МЕТОД ВЫСОКОТОЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛЫХ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ГИПЕРСПЕКТРАЛНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОМЕТРОВ

А.Алиева, Национальное аэрокосмическое агентство Азербайджана (НАКА), Баку

Антропогенная деятельность, а также различные природные процессы вызывают загрязнение тропосферы различными чрезвычайно вредными для живых организмов малыми газами (NO, NO_2, SO_2 и т.д.). Проанализирован противофазный характер основных показателей оптической толщины NO_2 и O_3. Предложен метод высокоточного измерения концентрации малых газов, обладающих противофазными свойствами основных показателей.

Часто динамика изменений конценраций малых составляющих атмосферных газов взаимосвязана. Например, как указывается в [1], анализ суточного хода концентраций O_3 показывает, что минимум содержания озона в приземном слое атмосферы совпадает с максимумом концентраций NO и NO_2, а в ночное время (с 23 до 7 ч.), когда концентрация окислов азота минимальна, уровень содержания озона достигает максимума (рис. 1).

Временная диаграмма концентрации окислов азота и O_3 указывает на то, что в атмосфере города интенсивно протекают фотохимические процессы. При этом суточный ход одержания диоксида азота NO_2 во многом определяется динамикой NO и уровнем содержания озона в воздухе. Таким образом, в течение дня концентрация озона невелика, а ночью возрастает в 2–3 раза. Это вызвано его оседанием из вышележащих слоев воздуха в приземный слой атмосферы, когда уровни содержания в нем окислов азота ввиду отсутствия на дорогах автотранспорта минимальны. Это вполне соответствует имеющимся представлениям о протекании фотохимических процессов в загрязненной атмосфере [1].

Согласно результатам работы [2], взаимосвязь среднемесячных концентраций озона и диоксида азота почти одинакова во всех городах Европы (рис.2). Из графика, представленного на рис. 2 видно,

METHOD OF HIGH ACCURACY MEASUREMENT OF TRACE GASES CONCENTRATION USING HYPERSPECTRAL SUN PHOTOMETERS

A.Aliyeva, National Aerospace Agency (NASA), Baku

Anthropogenic activities and various natural processes cause the pollution of troposphere with different trace gases (NO, NO_2, SO_2 etc.) – extremely hazardous for living organisms. Having analyzed the antiphase character of the main parameters of optical thickness of NO_2 and O_3, the method of high accuracy measurement of trace gases which have antiphase properties of main parameters is suggested.

Dynamics of changes of these small components of atmosphere is often interconnected. For example, as it is specified in [1] the analysis of daily variation of O_3 concentrations shows that minimum ozone content in the surface layer of atmosphere coincides with the maximum concentrations of NO and NO_2, and during the night time (from 11 pm to 7 am) when the concentrations of nitrogen oxides are minimal, the level of ozone content reaches maximum value (Fig. 1).

The time diagram of nitrogen oxides and O_3 indicates that photochemical processes proceed intensively in the city atmosphere. And daily variation of nitrogen dioxide NO_2 is mainly determined by the dynamics of NO and level of ozone content in air. Thus, during the day ozone concentration is low and at night it grows by 2–3 times. It is stipulated by its settlement from air upper layers to the atmosphere surface layer, when the levels of nitrogen oxide content in it are minimal due to the absence of motor transport on roads and it fully corresponds to the existing conceptions on photochemical processes in the polluted atmosphere [1].

According to the paper [2], interconnection of average monthly concentrations of ozone and nitrogen dioxide is almost identical in all cities of Europe (Fig. 2). As it is seen from the graph shown in Fig. 2, the increase of NO_2 concentration is

что увеличение концентрации NO_2 сопровождается уменьшением концентрации O_3 и наоборот, что указывает на основную роль механизма образования NO_2 по реакции:

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2.$$

Следует отметить, что противофазный характер поведения концентрации атмосферных газов также свойственен коэффициентам поглощения изучаемых малых газов. На рис.3 показаны графики сечения поглощений ряда малых газов атмосферы. Как видно из графиков, представленных на рис.3 сечения поглощения NO_2 и O_3 в диапазоне длин волн 250–650 нм имеют явно противофазный характер, т.е. рост одного из двух компонентов сопровождается уменьшением другого [3].

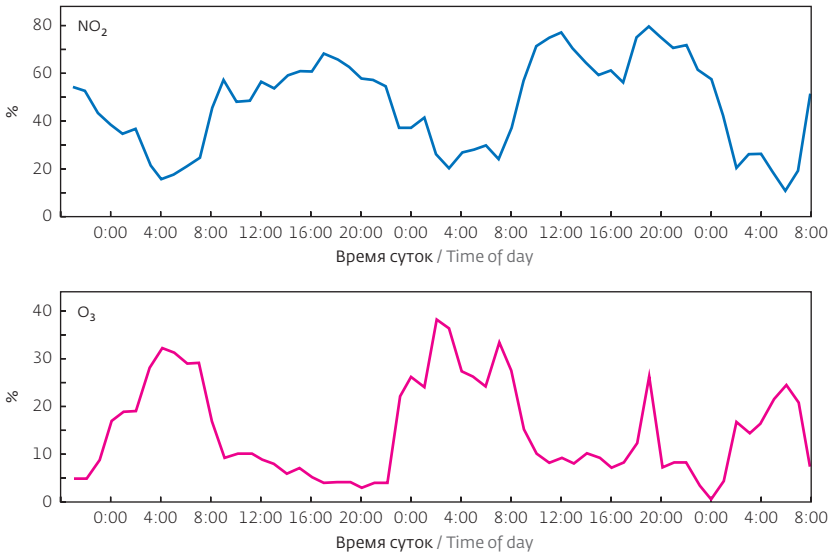

Рис.1. *Суточная динамика изменения концентрации загрязнителей NO_2 и O_3 [1]*
Fig. 1. *Daily dynamics of concentration variation of pollutants NO_2 and O_3 [1]*

Вышеуказанные свойства концентраций и сечений поглощения O_3 и NO_2 дают все основания полагать, что оптические толщины этих газов также обладают свойством противофазности. Это обстоятельство позволяет нам предложить новый высокоточный метод совокупного измерения концентраций, или количества этих газов в атмосфере. Предлагаемый метод поясним на примере иллюстрации оптических толщин газов (рис.4).

Допустим, что на длинах волн λ_1 и λ_2 осуществляются спектральные измерения концентрации O_3 и NO_2. Считаем, что концентрации других малых газов, влияющих на результат измерений на длинах волн λ_1 и λ_2, известны и могут быть учтены при обработке данных измерений. В общем случае, на основании закона Бугера-Бера имеем

$$I(\lambda_1) = I_0(\lambda_1) \cdot e^{-m\left[\tau_{oz}(\lambda_1) + \tau_{NO_2}(\lambda_1) + \tau_q(\lambda_1)\right]}, \quad (1)$$

$$I(\lambda_2) = I_0(\lambda_2) \cdot e^{-m\left[\tau_{oz}(\lambda_2) + \tau_{NO_2}(\lambda_2) + \tau_q(\lambda_2)\right]}, \quad (2)$$

где $I(\lambda_i)$ – сигнал на выходе спектрометра; $I_0(\lambda_i)$ – интенсивность внеатмосферного излучения; m – оптическая воздушная масса; $i = (1,2)$; $\tau_q(\lambda_i)$ – суммарная оптическая толщина остальных газов. Для упрощения математических выкладок считаем, что аппаратная функция прибора равна единице.

Выражения (1) и (2) легко могут быть приведены к следующему виду:

accompanied by the decrease of O_3 concentration and vice versa, which indicates the major role of the mechanism of NO_2 formation on the basis of the reaction:

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2.$$

It should be noted that antiphase character of above mentioned parameters is also attributable to the absorption coefficients of the specified trace gases. In Fig. 3 the graphs of absorption cross-section of several atmosphere trace gases are shown. As it is seen from the graphs shown in Fig.

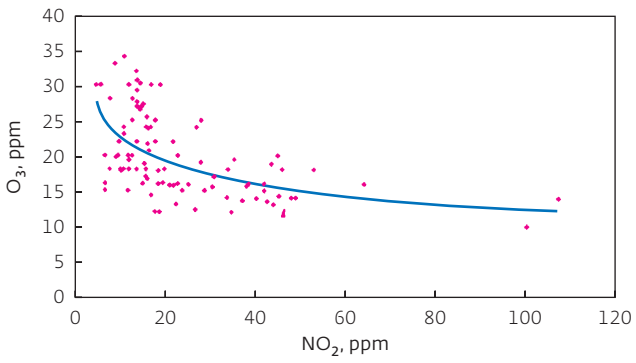

Рис.2. *Взаимосвязь среднемесячных концентраций озона и диоксида азота*
Fig. 2. *Interconnection of average monthly concentrations of ozone and nitrogen dioxide*

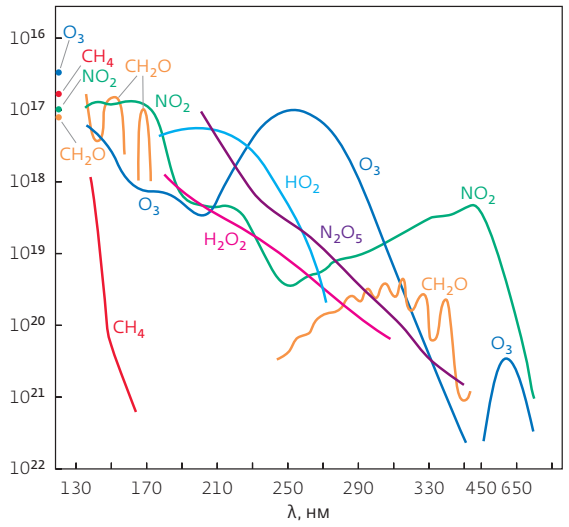

Рис.3. *Сечения поглощения ряда малых газов в атмосфере [3]*
Fig. 3. *Absorption cross-sections of several trace gases in atmosphere [3]*

$$\tau_{oz}(\lambda_1)+\tau_{NO_2}(\lambda_1)=A_1, \quad (3)$$

$$\tau_{oz}(\lambda_2)+\tau_{NO_2}(\lambda_2)=A_2, \quad (4)$$

где $A_1, A_2 = \text{const}$.

Оптические толщины малых газов в общем случае могут быть определены как

$$\tau=\alpha(\lambda)\cdot M, \quad (5)$$

где $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения малого газа; M – суммарное (колонное) количество исследуемого атмосферного газа.

С учетом выражения (5) уравнения (3) и (4) могут быть записаны следующим образом:

$$M_{O_3}\alpha_{O_3}(\lambda_1)+M_{NO_2}\alpha_{NO_2}(\lambda_1)=A_1, \quad (6)$$

$$M_{O_3}\alpha_{O_3}(\lambda_2)+M_{NO_2}\alpha_{NO_2}(\lambda_2)=A_2. \quad (7)$$

Решение системы уравнений (6), (7) позволяет определить параметры M_{O_3} и M_{NO_2}.

Вместе с тем очевидно, что результаты проведенных измерений не освобождены от погрешностей. Из анализа источников погрешности, свойственных атмосферным спектрометрическим измерениям, вносящих основной вклад в суммарную погрешность, ясно, что это:

- Шумы, появляющиеся из-за влияния флуктуаций атмосферного аэрозоля;
- Шумы опто-электронного тракта спектрометра.

3, absorption cross-sections of NO_2 and O_3 within the range of wavelengths 250–650 nm have clearly antiphase character, in other words the growth of one of them is accompanied by the decrease of the other one [3].

Above mentioned properties of concentrations and absorption cross-sections of O_3 and NO_2 suggest that the optical thicknesses of these gases also have the property of antiphasicity. This circumstance allows us to offer the new high accuracy method of aggregate measurement of concentrations or quantity of these gases in atmosphere. Let us explain the suggested method at the example of the illustration of gas optical thicknesses (Fig. 4).

Let us assume that at the wavelengths λ_1 and λ_2 the spectral measurements of O_3 and NO_2 are accomplished. We think that the concentrations of other trace gases influencing on the measurement results at the wavelengths λ_1 and λ_2 are known and can be taken into account during the processing of these measurements. In general case, on the basis of Bouguer-Beer law we will obtain the following

$$I(\lambda_1)=I_0(\lambda_1)\cdot e^{-m\left[\tau_{oz}(\lambda_1)+\tau_{NO_2}(\lambda_1)+\tau_q(\lambda_1)\right]}, \quad (1)$$

$$I(\lambda_2)=I_0(\lambda_2)\cdot e^{-m\left[\tau_{oz}(\lambda_2)+\tau_{NO_2}(\lambda_2)+\tau_q(\lambda_2)\right]}, \quad (2)$$

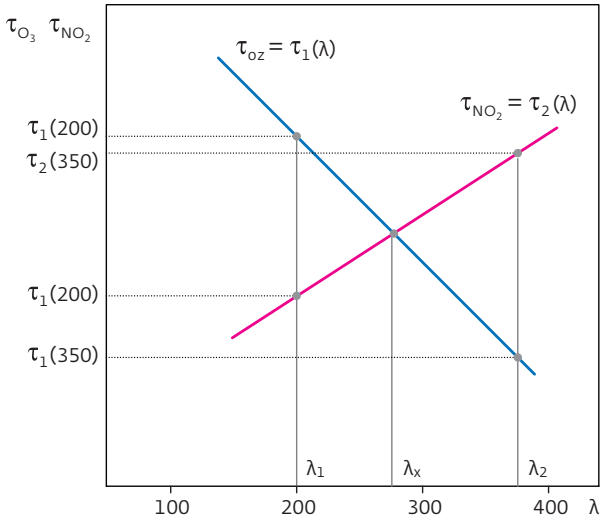

Рис.4. *Схематическая иллюстрация изменения оптических толщин τ_{oz} и τ_{NO_2} по длине волны*
Fig. 4. *Schematic illustration of variation of the optical thicknesses τ_{oz} and τ_{NO_2} by wavelength*

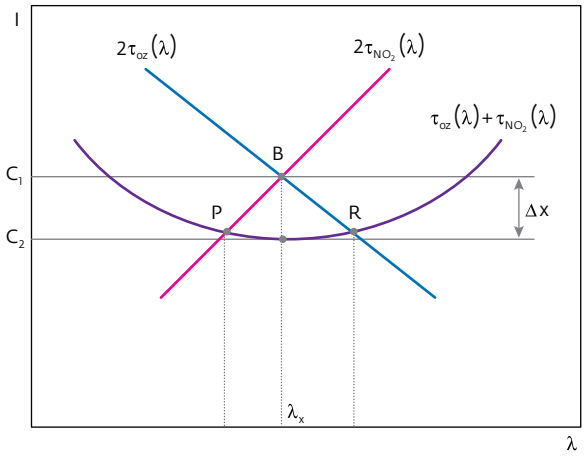

Рис.5. *Графическое представление метода определения* λ_x
Fig. 5. *Graphic representation of determination method of* λ_x

Покажем, что характер изменения M_{O_3} и M_{NO_2} во времени и варьирование коэффициентов их поглощения в зависимости от длины волны позволяет в предлагаемом методе измерений частично уменьшить аэрозольную погрешность. Алгоритм проведения измерений согласно предлагаемому методу состоит из нескольких процедур:

1. Проведение двухволновых спектральных измерений на длинах волн λ_1 и λ_2. Определение M_{O_3} и M_{NO_2} с погрешностью $\Delta(O_3)$ и $\Delta(NO_2)$ соответственно; где

$$\Delta(O_3)=\Delta_1(O_3)+\Delta_2(O_3), \quad (8)$$

$$\Delta(NO_2)=\Delta_1(NO_2)+\Delta_2(NO_2). \quad (9)$$

Здесь цифровые индексы $i(i=1,2)$, указывают на аэрозольное или аппаратурное происхождение.

2. Так как в точке λ_x (рис. 4) имеем $\tau_{oz}(\lambda_x)=\tau_{NO_2}(\lambda_x)$, то суммарную оптическую толщину измеряемых газов τ_Σ в точке λ_x определим как

$$\tau_\Sigma(\lambda_x)=2\tau_{oz}(\lambda_x)=2\tau_{NO_2}(\lambda_x). \quad (10)$$

3. Построение расчетных графиков $2\tau_{oz}(\lambda)$ и $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ сопровождается постоянным сличением с результатами непрерывных спектральных измерений на длинах волн λ_1 и λ_2 (рис. 5).
4. Определяем точку B пересечения графиков $2\tau_{oz}(\lambda)$ и $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ (абсциссу точки пересечения обозначаем как λ_x).
5. Разница между ординатой точки B и ординатой точки P пересечения функции $\tau_{oz}(\lambda)+\tau_{NO_2}(\lambda)$

where $I(\lambda_i)$ is the signal at spectrometer exit; $I_0(\lambda_i)$ is the intensity of extraterrestrial radiation; m is the optical air mass; $i=(1,2)$; $\tau_q(\lambda_i)$ is the total optical thickness of the rest of gases. In order to simplify the mathematical calculations, we assume that the instrument function is equal to one.

Expressions (1) and (2) can be easily formulated as follows:

$$\tau_{oz}(\lambda_1)+\tau_{NO_2}(\lambda_1)=A_1, \quad (3)$$

$$\tau_{oz}(\lambda_2)+\tau_{NO_2}(\lambda_2)=A_2, \quad (4)$$

where $A_1, A_2 = \text{const}$.

In general case optical thicknesses of trace gases can be determined as follows

$$\tau=\alpha(\lambda)\cdot M, \quad (5)$$

where $\alpha(\lambda)$ is the coefficient of trace gas absorption; M is the total (column) quantity of the tested atmosphere trace gases.

Taking into account the expressions (5), the equations (3) and (4) can be formulated in the following manner:

$$M_{O_3}\alpha_{O_3}(\lambda_1)+M_{NO_2}\alpha_{NO_2}(\lambda_1)=A_1, \quad (6)$$

$$M_{O_3}\alpha_{O_3}(\lambda_2)+M_{NO_2}\alpha_{NO_2}(\lambda_2)=A_2. \quad (7)$$

Solution of the combined equations (6), (7) allows determining the parameters M_{O_3} and M_{NO_2}.

In addition, it is obvious that the results of performed measurements will contain the following characteristic types of errors which are attributable to the atmospheric spectrometric measurements:

- Noises due to the influence of atmospheric aerosol;
- Noises of spectrometer optoelectronic tract.

It should be shown that the variation character of M_{O_3} and M_{NO_2} in time and absorption coefficients by the wavelength make it possible to decrease partially the aerosol error in the suggested measurement method. On the basis of algorithm, the main point of the suggested method can be set forth in the following manner:

1. Two-wavelength spectral measurements at the wavelengths λ_1 and λ_2. Determination of M_{O_3} and M_{NO_2} with the errors $\Delta(O_3)$ and $\Delta(NO_2)$ respectively where

$$\Delta(O_3)=\Delta_1(O_3)+\Delta_2(O_3), \quad (8)$$

и линией $B\lambda_x$ определяет суммарную погрешность $2\tau_{oz}(\lambda)$ и $2\tau_{NO_2}(\lambda)$, определяемую как $\Delta_x = \Delta_1 + \Delta_2$, где Δ_1 – аэрозольная погрешность в точке λ_1; Δ_2 – шумы оптико-электронного тракта.

6. Определение λ_x позволяет оценить результат совместимых измерений как

$$\tau_{oz}(\lambda_x) + \tau_{NO_2}(\lambda_x) = 2\tau_{oz}(\lambda_x) = C_0. \quad (11)$$

При этом погрешность определения C_0 вычисляется как $\Delta'_x = \Delta'_1 + \Delta'_2$, где Δ'_1 – аэрозольная погрешность в точке λ_x; Δ'_2 – шумы оптико-электронного тракта.

7. Снижение аэрозольной погрешности в точке λ_x определяется как

$$\Delta'' = \Delta_1 - \Delta'_1. \quad (12)$$

8. Оптические толщины τ_{oz} и τ_{NO_2} определяем из соотношения

$$\tau_{oz}(\lambda_x) = \tau_{NO_2}(\lambda_x) = \frac{C_0}{2}. \quad (13)$$

9. Колонные значения M_{oz} и M_{NO_2} определяем из закономерностей

$$M_{oz} = \frac{C_0}{2\cdot\alpha_{oz}(\lambda_x)}; \quad M_{NO_2} = \frac{C_0}{2\cdot\alpha_{NO_2}(\lambda_x)}. \quad (14)$$

В общем случае точки P и R. расположены симметрично относительно точки B. Вместе с тем, зависимость оптической толщины атмосферного аэрозоля согласно формуле Ангстрома $\tau = \beta\cdot\lambda^{-\alpha}$ носит нелинейный характер. Это приводит к тому, что доля аэрозольной погрешности в суммарной погрешности измерений будет расти с уменьшением длины волны, на которой ведут спектрвльные измерения. Таким образом, выбором спектрального диапазона измерений, можно значительно снизить погрешность измерений и повысить точность определения малых концентраций атмосферных газов.

Использование нелинейного характера зависимости влияния аэрозольных шумов от длины волны измерений позволяет повысить точность измерения, используя отсчеты в найденной точке λ_x взамен зашумленного отсчета на λ_1. При этом следует отметить, что аэрозольные шумы в точке λ_1 воздействуют на результаты вычисления (6) и (7) равным образом, и вычисленные значения $2\tau_{oz}(\lambda)$ и $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ оказываются в равной степени зашумленными.

$$\Delta(NO_2) = \Delta_1(NO_2) + \Delta_2(NO_2), \quad (9)$$

where the digital indices $i(i=1,2)$ indicate the aerosol or instrument origin.

2. Since in the point λ_x (Fig. 4) we obtain $\tau_{oz}(\lambda_x) = \tau_{NO_2}(\lambda_x)$, the total optical thickness of measured gases τ_Σ in the point λ_x can be determined as

$$\tau_\Sigma(\lambda_x) = 2\tau_{oz}(\lambda_x) = 2\tau_{NO_2}(\lambda_x). \quad (10)$$

3. The calculated graphs $2\tau_{oz}(\lambda)$ and $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ are plotted and the continuous special measurements within the range λ_1 and λ_2 are performed (Fig. 5).
4. The point B of intersection of the graphs $2\tau_{oz}(\lambda)$ and $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ is determined. Abscissa of this point is designated as λ_x.
5. Difference between the ordinate of the point B and ordinate of the point P of intersection of the function $\tau_{oz}(\lambda) + \tau_{NO_2}(\lambda)$ and line $B\lambda_x$ determines the total error $2\tau_{oz}(\lambda)$ and $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ which is determined as $\Delta_x = \Delta_1 + \Delta_2$, where Δ_1 is the aerosol error in the point λ_1; Δ_2 refer to the noises of optoelectronic tract.
6. Estimation of λ_x allows evaluating the result of compatible measurements as follows

$$\tau_{oz}(\lambda_x) + \tau_{NO_2}(\lambda_x) = 2\tau_{oz}(\lambda_x) = C_0. \quad (1)$$

Here, the error of determination of C_0 is calculated as $\Delta'_x = \Delta'_1 + \Delta'_2$, where Δ'_1 is the aerosol error in the point λ_x; Δ'_2 refer to the noises of optoelectronic tract.

7. Benefit in the decrease of aerosol error in the point λ_x is determined as

$$\Delta'' = \Delta_1 - \Delta'_1. \quad (12)$$

8. The optical thicknesses τ_{oz} and τ_{NO_2} are determined as

$$\tau_{oz}(\lambda_x) = \tau_{NO_2}(\lambda_x) = \frac{C_0}{2}. \quad (13)$$

9. Column values M_{oz} and M_{NO_2} are determined as

$$M_{oz} = \frac{C_0}{2\cdot\alpha_{oz}(\lambda_x)}; \quad M_{NO_2} = \frac{C_0}{2\cdot\alpha_{NO_2}(\lambda_x)}. \quad (14)$$

In the most general case, the point B is located symmetrically relative to the points P and R. In addition, the dependence of the optical thickness of atmospheric aerosol according to Angstrom formula $\tau = \beta\cdot\lambda^{-\alpha}$ is clearly linear. It results in the

В заключение сформулируем основные выводы положения проведенного исследования:

1. Проанализирован противофазный характер вклада основных показателей оптической толщины NO_2 и O_3.
2. Предложен метод высокоточного измерения концентраций малых атмосферных газов, параметры которых обладают противофазным проявлением свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Михайлюта С.В., Тасейко О.В.** Исследование процессов формирования уровней загрязнения приземной атмосферы Красноярска. – –Вычислительные системы, 2004, т. 9, с.115-123
2. **http://www.scert.ru/files/cites/pdfs/Mikhailuta/mihailuta.pdf**
3. **Безуглая Э.Ю., Смирнова И.В.** Проблема загрязнения воздуха в крупнейших города х России. – Инженерные системы, 2002, № 2.
4. http://www.sir35.ru/zakonomernost-svyazi-mejdu-koncentraciyami-ozona-i-oksidov-azota.
5. **Тимофеев Ю.М., Васильев А.В.** Основы теоретической атмосферной оптики. – С-Пб.:С--ПбГУ, 2007.

fact that with the decrease of wavelength the share of aerosol error of measurements in the total error grows. Thus, the significant nonlinearity of aerosol optical thickness by the wavelength is nonlinear and this fact stipulates the benefit in the accuracy of the suggested measurement method.

Depending on wavelength, the nonlinear character of aerosol noises allows increasing the measurement accuracy using the references in the detected point λ_x instead of the noisy value with the reference in λ_1. It should be noted here that aerosol noises in the point λ_1 influencing on the calculation results (6), (7) in equal manner and calculated values $2\tau_{oz}(\lambda)$ and $2\tau_{NO_2}(\lambda)$ turn out to be noisy in equal degree.

In summary we will formulate the main conclusions and provisions of performed studies:

1. The antiphase character of the main parameters of optical thickness of NO_2 and O_3 has been analyzed.
2. The method of high accuracy measurement of trace gases which have antiphase properties of the main parameters has been suggested.