

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ГЛАВА 16. ИЗМЕРЕНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ	563
16.1 Общие сведения	563
16.1.1 Определения/описания	564
16.1.2 Единицы и шкалы	565
16.1.3 Принципы и методы измерений	566
16.1.4 Обеспечение качества	568
16.2 Измерения (стратосферного) озона	569
16.2.1 Общее содержание озона	569
16.2.2 Измерения вертикального распределения озона	571
16.2.2.1 Умкер-метод	571
16.2.2.2 Измерения с помощью озонозондов	571
16.2.2.3 Другие методы измерений	572
16.2.3 Наблюдения с помощью самолетов и спутников	572
16.3 Парниковые газы	573
16.3.1 Диоксид углерода (включая $\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в CO_2 , и соотношения O_2/N_2)	573
16.3.2 Метан	575
16.3.3 Закись азота	576
16.3.4 Галогенуглероды и SF_6	576
16.3.5 Дистанционное зондирование парниковых газов	577
16.4 Химически активные газы	577
16.4.1 Тропосферный (приземный) озон	577
16.4.1.1 Методы наблюдений <i>in situ</i>	578
16.4.1.2 Методы дистанционного зондирования	579
16.4.2 Моноксид углерода	580
16.4.3 Летучие органические соединения	581
16.4.4 Оксид азота	584
16.4.5 Двоокись серы	586
16.4.6 Молекулярный водород	587
16.5 Атмосферные влажные выпадения	587
16.5.1 Отбор проб	588
16.5.2 Химический анализ	589
16.6 Аэрозоли	593
16.6.1 Измерения химического состава аэрозолей	594
16.6.2 Измерения <i>in situ</i> аэрозольных радиационных характеристик	598
16.6.3 Численная концентрация частиц и фракционный состав	600
16.6.4 Облачные ядра конденсации	601
16.6.5 Оптическая плотность аэрозоля	601
16.6.6 Лидарные наблюдения за аэрозолями на станциях ГСА	602
16.7 Естественная радиоактивность	608
ПРИЛОЖЕНИЕ. ЦЕНТРАЛЬНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ ГСА	609
СПРАВОЧНАЯ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА	612

ГЛАВА 16. ИЗМЕРЕНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ

16.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Основной целью настоящей главы является ознакомление читателей (в особенности тех, кто является новичком в проведении таких измерений) с методами и специализированными техническими средствами, применяемыми для измерения различных компонентов газового состава атмосферы и ряда соответствующих физических параметров. Такие измерения часто сопровождаются измерением основных метеорологических переменных величин, о чем уже рассказывалось в предыдущих главах. В рамках деятельности ВМО была учреждена Глобальная служба атмосферы (ГСА) для осуществления координации измерений состава атмосферы и сопутствующих физических переменных величин, проводимых Членами ВМО. Для более детального ознакомления с деятельностью в области проведения таких измерений смотрите отчеты ГСА и другие справочные материалы, перечисленные в конце настоящей главы.

Необходимость понимания и определения научно обоснованных измерений для осуществления контроля за все возрастающим влиянием деятельности человека на глобальную атмосферу составляет основу Программы ГСА (WMO, 2007b). К важнейшим задачам, решаемым ГСА, относятся исследования:

- a) разрушения озонового слоя и увеличения ультрафиолетового (УФ) излучения на поверхности Земли;
- b) изменений в метеорологических и климатических режимах, связанных с воздействием человека на состав атмосферы, особенно на парниковые газы, а также с влиянием природных процессов на озон и аэрозоли;
- c) уменьшения опасности загрязнения атмосферы для здоровья человека и вопросов, связанных с переносом загрязняющих веществ на большие расстояния с их последующим выпадением.

Кроме того, измерение состава атмосферы является очень важным для понимания радиационного баланса атмосферы и улучшения численного прогнозирования погоды.

Система мониторинга ГСА основывается на наблюдениях за шестью классами переменных:

- a) озон: содержание озона в столбе атмосферы (общее содержание озона) и вертикальный профиль озона, особенно в стратосфере и верхнем слое тропосферы;
- b) парниковые газы: двуокись углерода CO_2 (включая $\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в CO_2 , соотношение кислорода/азота (O_2/N_2)), метан CH_4 (включая $\delta^{13}\text{C}$ и δD в CH_4), закись азота (N_2O) и галозамещенные соединения (SF_6);
- c) химически активные газы: приземный и тропосферный озон (O_3), монооксид углерода (CO), летучие органические соединения (ЛОСы), оксиды азота (NO_x), двуокись серы (SO_2) и молекулярный водород (H_2);
- d) атмосферная аккумуляция влаги (в основном на больших ионах);
- e) ультрафиолетовая радиация;
- f) аэрозоли (включая физические параметры, распределение по размеру и химическому составу).

На станциях ГСА рекомендуется измерять ряд дополнительных параметров:

- a) солнечную радиацию;
- b) главные метеорологические параметры;
- c) естественную фоновую радиоактивность, включая криптон-85, радон и некоторые другие радионуклиды.

Из-за низкого коэффициента турбулентного перемешивания малых концентраций газов в атмосфере приборы и методы, используемые для количественного и качественного определения состава атмосферы, весьма сложны, и работа с ними иногда вызывает затруднения. Небольшие ошибки, например, в спектральных характеристиках, или перекрестная чувствительность к другим химическим соединениям, могут легко понизить точность измерений состава атмосферы. Поэтому для обеспечения получения точных и надежных данных измерений чрезвычайно важно помимо правильной эксплуатации регулярно проводить калибровку оборудования, аудит станций, участвовать в проведении взаимных сравнений и обеспечивать подготовку персонала. Получение надежных и высококачественных результатов по большинству видов измерений, описанных в настоящем Руководстве, невозможно без активного привлечения квалифицированного персонала на профессиональной основе. Основные принципы обеспечения качества проведения наблюдений за составом атмосферы в рамках ГСА приводятся в разделе 16.1.4.

16.1.1 **Определения/описания**

В зависимости от принципа измерения и особенностей платформы наблюдений, выполняются три типа измерений, данные которых сообщаются на регулярной основе, а именно:

- a) содержания газов в приповерхностном слое атмосферы (данные от мониторинговых станций или мобильных платформ, таких как суда, автомобили или поезда);
- b) общего содержания газов в атмосферном столбе (данные дистанционного зондирования, проводимого с поверхности Земли или со спутников, расположенных на орбите Земли);
- c) вертикальных профилей концентрации газов (данные, полученные с самолетов, воздушных шаров, ракет, с помощью дистанционного зондирования, проводимого с поверхности Земли или со спутника).

Содержание в приземном слое атмосферы представляет собой результат (непрерывных или дискретных) измерений количества отдельного компонента в атмосферном слое толщиной в несколько десятков метров над поверхностью в конкретном месте на поверхности Земли. Результаты приземных измерений обычно выражаются в единицах парциального давления, концентрации, соотношения компонентов смеси или мольной доли вещества. Настоятельно рекомендуется не использовать единицы, не входящие в Международную систему единиц (СИ).

Общее содержание в атмосферном столбе отражает общее количество конкретного вещества, содержащегося в вертикальном столбе атмосферы над поверхностью, протяженностью от земной поверхности до верхней границы атмосферы. Обычно используются такие единицы общего содержания озона, как i) толщина слоя молекул озона в столбе атмосферы при стандартных условиях и соответствующих значениях температуры 273,15 К и давления 101,325 кПа и ii) плотность атмосферного столба (общее количество молекул на единицу площади в атмосферном столбе). Для других составных частей атмосферы используется плотность атмосферного столба или относительное осредненное содержание вещества в атмосферном столбе. Обычно также сообщается о

парциальном содержании вещества в атмосферном столбе, например содержание NO_x в тропосферном столбе. В этом случае тропосферный столб простирается от поверхности Земли до тропопаузы.

Вертикальный профиль концентрации отражает изменение содержания очень малых составляющих атмосферы (выражается в тех же единицах измерения, что и для содержания в приземном слое атмосферы, а именно в единицах парциального давления, концентрации, соотношения компонентов смеси или мольной доли вещества) как функция высоты или атмосферного давления.

Наблюдения за составом атмосферы включают в себя наблюдения за газообразными веществами, аэрозолями и химическим составом осадков. Характеристики химического состава осадков приводятся в разделе 16.5. Переменные величины, описывающие аэрозоли (физические и химические характеристики), перечислены в разделе 16.6.

16.1.2 Единицы и шкалы

Для выражения результатов наблюдений за малыми составляющими атмосферы используются следующие единицы:

Число молекул на единицу площади: представляет собой относительное содержание в столбе атмосферы следовых составляющих атмосферы. До сих пор широко используется единица Добсона (Д. Е.), которая обозначает число молекул озона, необходимое для образования слоя чистого озона толщиной 10^{-5} м при стандартной температуре и давлении (СТД). Иными словами, 1 Д. Е. представлен в столбе воздуха, содержащего около $2,6868 \cdot 10^{16}$ молекул озона на каждый квадратный сантиметр площади в основании столба воздуха.

Миллиатмосантиметр (м-атм-см): мера общего содержания озона, равная 10^{-3} см чистого озона при СТД (1 м-атм-см эквивалентен 1 Д. Е.).

Мольная доля вещества в сухом воздухе (сухой воздух включает в себя все газообразные вещества, за исключением водяного пара (H_2O)):

мкмоль/моль = 10^{-6} молей малых составляющих веществ на каждую моль сухого воздуха

наномоль/моль = 10^{-9} молей малых составляющих веществ на каждую моль сухого воздуха

пкмоль/моль = 10^{-12} молей малых составляющих веществ на каждую моль сухого воздуха

Для сухой мольной доли требуется либо высушить взятую воздушную пробу перед проведением измерений, либо ввести поправку измерения на водяной пар. Можно проводить измерения влажной мольной доли, когда высушить невозможно, либо когда поправка добавит существенно неопределенности в результат измерения. Это должно быть ясно отражено в метаданных к полученным данным наблюдений.

Соответствующей единицей для выражения количества вещества является мольная доля сухого воздуха, передаваемая как ppm (частиц на миллион, т. е. мкмоль/моль), ppb (частиц на миллиард, т. е. наномоль/моль) и ppt (частиц на триллион, т. е. пкмоль/моль). Часто к этим единицам добавляется «v» для обозначения объемного соотношения компонентов смеси. Когда говорится о мольной доле вещества, выраженной объемным соотношением компонентов смеси, подразумевается, что атмосфера является идеальным газом. В рамках условий для ГСА отклонения от идеала могут быть значительными (например для CO_2), таким образом использование мольной доли значительно предпочтительнее, поскольку она не требует безусловного допущения состояния идеальности для газа и, что более важно, из-за того, что она также применима для веществ в конденсированной фазе. В целом же, настоятельно рекомендуется использовать единицы СИ.

Изотопные или молекулярные соотношения:

Атмосферные молекулы могут присутствовать в различных изотопических конфигурациях¹. Данные об изотопном соотношении выражаются отклонением от эталонного стандарта с использованием условного обозначения дельта-функции:

$$\delta = \left(R_{\text{sample}} / R_{\text{reference}} - 1 \right), \text{ with } R = [\text{heavy isotope}] / [\text{light isotope}] \quad (16.1)$$

Значения δ выражаются кратными 1 000 (‰ или на мил).

Международной эталонной шкалой (например первичной шкалой) для $\delta^{13}\text{C}$ служит Венский Пи Ди Белемнит (ВПДБ). NBS 19 и LSVEC (Coplen et al., 2006) являются первичными международными эталонными материалами для определения шкалы ВПДБ. Для $\delta^{18}\text{O}$ используются кратные шкалы (ВПДБ, Венский стандарт усредненной природной воды (ВСУПВ), воздух- O_2).

Обозначение дельта-функции также используется для выражения колебаний относительного соотношения O_2/N_2 (и соотношения аргона/азота (Ar/N_2)) в воздухе:

$$\delta(\text{O}_2/\text{N}_2) = \left(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} - 1 \right), \text{ with } R = \text{O}_2/\text{N}_2 \quad (16.2)$$

Соответствующий международный стандарт для атмосферного воздуха еще не учрежден. Локальная шкала O_2/N_2 Скриппсовского института океанографии (СИО), основанная на комплекте баллонов, заполненных на Скриппсовском пирсе, является наиболее широко используемой шкалой.

Значения $\delta(\text{O}_2/\text{N}_2)$ выражаются кратными 10^6 или на мег.

Наблюдения за химическим составом осадков включают в себя измерения нескольких параметров, которые описываются более подробно в разделе 16.5. Используются следующие единицы:

- измерения pH выражаются в единицах кислотности, определяемых по формуле: $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ выражается в молях на л^{-1} ;
- электропроводность выражается в $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (микросименс на сантиметр), единице, обычно используемой для измерения электрической проводимости;
- кислотность/щелочность выражается в $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (микромоль на литр);
- содержание больших ионов выражается в $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (миллиграмм на литр).

Результаты наблюдений за аэрозолями в объемно-метрических величинах, т. е. количества вещества в объеме воздуха, фиксируются для условий STD. Они могут относиться к числовой концентрации частиц (см^{-3}), площадной концентрации ($\text{м}^2 \cdot \text{м}^{-3}$ или м^{-1}) или концентрации по массе ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$). Оптическая плотность аэрозоля является безразмерной величиной.

16.1.3 Принципы и методы измерений

Существующие методы измерений химического состава атмосферы можно разделить на три основные группы: пассивный пробоотбор, активный пробоотбор и метод дистанционного зондирования. По большому счету, активный метод использует всасывание насосом пробы воздуха через детектор или пробоотборник, тогда как пассивный метод использует распыление воздуха на пробоотборник. При методе

¹ Например, CO_2 состоит в основном из $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, в то время как относительно меньшее содержание изотопологов с более высокой массой от 45 до 49 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ или $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ соответствуют родственному элементу ^{17}O и смешанным изотопным веществам) и также присутствует в атмосфере.

дистанционного зондирования анализируемый объем воздуха и детектор находятся в разных местах. Измерения общего или частичного содержания вещества в столбе воздуха возможны только методом дистанционного зондирования.

В случае активного пробоотбора измерения можно проводить либо непрерывно (или, по крайней мере, почти непрерывно с коротким временем интегрирования)², либо пробы могут отбираться или специально подготавливаться (в баллонах из стекла или нержавеющей стали, на сорбентную подложку или фильтры) и анализироваться позднее в специальных лабораториях. Коллекция дискретных проб подразумевает наличие хранилища проб. За время хранения свойства сосуда могут повлиять на состав пробы вследствие химических взаимодействий на внутренней поверхности сосуда или проницаемости полимера прокладки. Эти факторы должны учитываться при тестировании контейнеров для проб.

Аналитические методы, наиболее широко используемые (и рекомендованные в Программе ГСА) для определения и количественного описания малых концентраций газов в атмосфере можно кратко описать следующим образом:

- a) *Спектроскопический метод* заключается в измерении изменений интенсивности радиационного излучения в результате поглощения, эмиссии, фотоэлектрической проводимости, комбинационного (рамановского) рассеяния молекулой или аэрозольной частицей, определяемых в зависимости от длины волны. Спектральные измерения можно проводить в различных частях спектра, в зависимости от компонента, который необходимо измерить, или на нескольких конкретных длинах волн. Поскольку линии поглощения для разных молекул с различным изотопическим составом отличаются друг от друга, а форма линии зависит от суммарного химического состава газа, нужно соблюдать осторожность для обеспечения сопоставимости и уверенности в том, что эталонный газ имеет схожие свойства с анализируемым атмосферным воздухом.
- b) *Газовая хроматография (ГХ)* представляет собой физический метод разделения, которым распределяются компоненты для разделения между двумя фазами, одна стационарная (стационарная фаза), другая (мобильная фаза) находится в движении в определенном направлении. Существует множество хроматографических методик и соответствующих приборов. Для того чтобы быть подвергнутым ГХ анализу, вещество должно иметь достаточную летучесть и термическую стабильность. В газовой хроматографии анализируемая проба выпаривается и вводится в начало хроматографической колонки. Проба переносится по колонке потоком инертной, газообразной подвижной фазы. Сама колонка содержит жидкую стационарную фазу, которая абсорбируется на поверхности инертной минеральной частицы. Хроматографический детектор представляет собой устройство, используемое для визуализации компонентов смеси, элюируемых из хроматографической колонки. Есть два основных типа детектора: деструктивный и недеструктивный. Деструктивные детекторы, например пламенно-ионизационный детектор (ПИД), осуществляют непрерывную трансформацию элюируемого компонента колонки (сжигание, испарение или смешивание с реагентами) с последовательным измерением определенных физических параметров готового материала (плазма, аэрозоль или реакционная смесь). Недеструктивные детекторы, например детектор электронного захвата (ДЭЗ), напрямую измеряют определенные параметры элюируемого компонента колонки (например УФ-поглощение) и, таким образом, позволяют в дальнейшем получать восстановление аналита.
- c) *Масс-спектрометрия (МС)* представляет собой аналитический метод, который позволяет получить спектры масс молекул, из которых состоит образец материала. Спектры используются для определения элементного (химического) состава образца, масс частиц и молекул, для проведения исследований химических структур молекул. Масс-спектрометрия использует ионизацию химических веществ с целью

² Этот метод, например, широко распространен при измерениях газовым хроматографом.

генерирования заряженных молекул или фрагментов молекул и затем измерения их отношения массы к заряду. Рядом приборов масс-спектрометрия может использоваться в качестве метода детектора для газовой хроматографии.

Методы обнаружения газов и аэрозолей могут различаться и быть основанными на различных физических явлениях. Подробное описание методов обнаружения, применяемых для различных газов и параметров аэрозолей, кратко изложены ниже в соответствующих разделах.

Методики измерения основных веществ, наблюдение за которыми ведется в рамках Программы ГСА, кратко описаны в настоящей главе, вместе с тем подробные указания в отношении проведения измерений можно найти в специальных отчетах ГСА, на которые даются ссылки в отдельных разделах. В тех случаях, когда методические рекомендации ГСА по проведению измерений или стандартные рабочие процедуры отсутствуют, приводятся ссылки на информацию, необходимую для проведения соответствующих измерений. Справочная информация для проведения измерений отдельных компонентов может быть найдена в Стратегическом плане Глобальной службы атмосферы (ГСА) ВМО: 2008–2015 гг. (WMO, 2007b) и дополнении к нему (WMO, 2011b).

Упомянутые ниже методы спутникового дистанционного зондирования веществ, содержащихся в атмосфере, рассматриваются отдельно в части III, глава 5.

16.1.4 Обеспечение качества

Цели системы обеспечения качества (ОК) ГСА заключаются в том, чтобы данные, передаваемые со станций, были согласованными, достоверными и надлежащего качества, поддерживались исчерпывающими метаданными и были репрезентативными с учетом их регионального или глобального пространственно-временного распределения.

Принципы системы ОК ГСА применимы к любой измеряемой переменной величине и включают в себя следующее:

- a) Заданные цели в отношении качества данных (включая допустимые уровни неопределенностей в требованиях к данным, их полноте, сопоставимости и т. д.);
- b) принятие гармонизированных рекомендаций по методикам проведения измерений и процедурам контроля качества (КК) для достижения целей в отношении качества данных (руководящие документы по измерениям и стандартным оперативным процедурам);
- c) использование на всей сети только одного эталонного стандарта или первичной шкалы (первичного эталона), как следствие имеется только одно учреждение, отвечающее за этот эталон;
- d) единообразие всех измерений на станциях ГСА и их связь с первичными эталонами;
- e) использование подробных учетных журналов для каждого параметра, содержащих комплексные метаданные, относящиеся к измерениям, техническому обслуживанию и действиям по обеспечению контроля качества;
- f) регулярные независимые оценки (в том числе аудит и проведение сравнений);
- g) своевременное представление данных и связанных с ними метаданных в ответственный мировой центр данных как средство проведения независимого обзора данных широким сообществом пользователей.

Принципы мониторинга, используемые Глобальной системой наблюдений за климатом (ГСНК), применимы также к наблюдениям в рамках ГСА, а именно:

- a) Перед началом работы следует оценить воздействие новых систем или изменения в существующих системах;
- b) необходим адекватный период параллельной работы старых и новых систем наблюдений;
- c) следует поддерживать непрерывную работу станции и систем наблюдений.

Система ОК ГСА рекомендует также принять и использовать признанные на международном уровне методы и терминологию, описывающую неопределенности в измерениях.

Члены ВМО обеспечивают работу пяти типов центральных учреждений (см. приложение), выделенных для шести групп измеряемых переменных величин (см. раздел 16.1); эти учреждения формируют основу обеспечения качества и системы архивации данных. Они включают в себя:

- a) центральные калибровочные лаборатории (ЦКЛ), которые хранят у себя первичные эталоны и шкалы;
- b) мировые/региональные калибровочные центры (МКЦ/РКЦ), которые координируют проведение взаимных сравнений приборов, помогают с калибровкой приборов и проводят аудит станций/лабораторий;
- c) центры обеспечения качества/активной научной деятельности (ЦОК/АНД), которые предоставляют техническую и научную поддержку и координируют сотрудничество между центральными учреждениями и станциями ГСА;
- d) мировые центры данных (МЦД), которые в основном обеспечивают распространение данных ГСА и свободный доступ к ним, а также безопасность данных путем их надлежащей архивации.

Работа этих центральнообразующих учреждений по обеспечению качества наблюдений в ГСА поддерживается соответствующими научными консультационными группами, в задачи которых входит оказание помощи для разработки процедур измерений и методических руководств, целей для обеспечения качества данных и, где это необходимо, стандартных рабочих процедур, рассмотрение новых методик измерений и подготовка рекомендаций по их применению для осуществления наблюдений в рамках ГСА.

16.2 ИЗМЕРЕНИЯ (СТРАТОСФЕРНОГО) ОЗОНА

16.2.1 Общее содержание озона

Измерение общего содержания озона возможно только с помощью методов дистанционного зондирования. Самая точная информация об общем содержании озона и его изменениях в отдельных местах может быть получена путем измерения с поверхности земли, например, методом солнечной спектроскопии в диапазоне длин волн 300–340 нм. В рамках Программы ГСА используются спектрофотометры Добсона (сконструированные для ручного управления прибором) и спектрофотометры Брюера (сконструированные для автоматического управления прибором) в качестве приборов для стандартных наблюдений за общим содержанием озона, таким образом обеспечивается работа двух независимых сетей.

Подробное описание проведения измерений общего содержания озона с помощью спектрометра Добсона и обеспечения качества измерений приводится в издании ВМО

(WMO, 2008c). Наблюдения за общим содержанием озона проводятся этим прибором путем измерения относительной интенсивности определенных пар длин волн в ультрафиолетовом диапазоне, называемых длинами волн A, B*, C, C' и D, излучаемых солнцем, луной или небом в зените. Например, пара длин волн A состоит из длины волны 3 055 Å (единица измерения ангстрем, 1 Å = 0,1 нм), которая почти полностью поглощается озоном, и более интенсивной длины волны 3 254 Å, которая почти не взаимодействует с молекулой озона. За пределами атмосферы Земли относительная интенсивность этих двух волн разной длины остается практически постоянной. Однако при прохождении сквозь атмосферу на пути к прибору обе длины волны теряют в своей интенсивности из-за рассеяния света молекулами воздуха и частицами пыли; кроме того, волна длиной 3 055 Å сильно ослабляется при прохождении сквозь озоновый слой, в то время как ослабление волны длиной 3 254 Å относительно слабое. Поэтому относительная интенсивность пары длин волн A, как видно по прибору, меняется в зависимости от количества озона, присутствующего в атмосфере, поскольку при увеличении количества озона наблюдаемая интенсивность волны длиной 3 055 Å уменьшается, в то время как интенсивность волны длиной 3 254 Å остается практически неизменной. Таким образом, измеряя относительную интенсивность определенных пар волн разной длины с помощью прибора Добсона, можно определить, как много озона имеется в столбе воздуха протяженностью от поверхности земли до верхней границы атмосферы вблизи прибора. Результат измерения выражается по показателю толщины слоя чистого озона при STD.

Принцип измерения спектрометром Брюера такой же, что и у прибора Добсона. Рабочие процедуры предоставляются компанией — производителем этого прибора на сайте: <http://www.kippzonen.com/?productgroup/26142/Brewer+Spectrophotometer.aspx>. Рекомендации для сети ГСА предоставлены Мировым центром данных по озону и ультрафиолетовой радиации (МЦДОУФ) на сайте: http://woudc.org/archive/Documentation/SOP_Documents/brewerspectrophotometer_sop-june2008.pdf.

Результаты сравнений приборов Брюера и Добсона, а также рекомендации по работе с приборами Брюера представлены в отчетах о проводящихся раз в два года консультациях по применению спектрометра Брюера для измерения озона и УФ-излучения, по калибровке и обработке данных (например, см. WMO, 2008a).

Приборы сетей Брюера и Добсона мирового (первичного) эталона, калибруются по методу диаграмм Лэнгли в обсерватории Мауна-Лоа на Гавайях (каждые 2–4 года); региональные эталоны калибруются по первичному эталону каждые 2–3 года; стационарные приборы калибруются путем сравнительных параллельных отсчетов с эталонными приборами каждые 4 года. Вопрос о продлении этих калибровочных циклов до 5–6 лет для стационарных приборов сейчас находится на стадии согласования и внедрения. Кроме того, успешное проведение калибровочных кампаний по методу диаграмм Лэнгли в Изанской атмосферной лаборатории на Тенерифе с использованием приборов Добсона первичного и регионального эталонов доказали пригодность этого места и имеющегося там оборудования для использования метода абсолютной калибровки.

Дополнительные измерения общего содержания озона проводятся с помощью спектрометров УФ/видимой области спектра, использующих принцип дифференциальной спектроскопии оптического поглощения (ДСОП), которые также позволяют обнаружить различные второстепенные незначительные газовые примеси (например, NO₂ и BrO). Французский прибор называется *Système d'Analyse par Observations Zénithales (SAOZ)*, но он основан на таком же принципе, что и ДСОП. Эти приборы являются частью измерительного комплекса в рамках сети станций для обнаружения изменения состава атмосферы (СОИСА, <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/instr/>). По сравнению с более основательной сетью приборов Брюера/Добсона процедуры измерения и анализа для приборов типа ДСОП менее стандартизированы, но для них регулярно проводятся кампании по проведению сравнений. Другие приборы для измерения общего содержания озона с поверхности земли (российские фильтровые приборы или приборы типа ДСОП/SAOZ) не используются в рамках одной программы ОК/КК в отличие от приборов Добсона и Брюера. Российские и другие фильтровые приборы не калибруются самостоятельно,

но связаны либо с прибором Добсона, либо с прибором Брюера. Необходимо документировать для пользователей информацию о качестве данных по всем отдельным рядам данных об общем содержании озона.

16.2.2 Измерения вертикального распределения озона

Измерения вертикального распределения озона можно проводить как активными методами, так и методами дистанционного зондирования.

16.2.2.1 Умкер-метод

Спектрометры Добсона и Брюера могут быть использованы для измерения вертикального распределения озона с помощью Умкер-метода (WMO, 2008с). Приведение измерения по Умкер-методу к получению профиля озона требует комплексного алгоритма, который включает в себя знания радиационных параметров реальной атмосферы. Поскольку эти знания меняются, алгоритм будет меняться. Стандартное наблюдение по Умкер-методу состоит из серий измерений пары длин волн С, проводимых при ясном небе в зените утром или после полудня. Измерения начинаются за несколько минут до восхода солнца и продолжаются до достижения зенитного угла солнца не менее 20 градусов, или начинаются после полудня, когда зенитный угол солнца составляет не менее 20 градусов, и продолжаются до их завершения сразу после захода солнца. Небо в зените должно быть ясным, т.е. без облаков в течение периода от 30 мин до 1 ч до/после восхода или заката. Это особенно актуально для станций, расположенных в низких широтах, где солнце восходит или садится очень быстро. В другое время желательно, чтобы небо в зените было безоблачным, но допустимо периодическое появление на небе облаков, когда измерения не производятся. Наблюдения по Умкер-методу не могут проводиться на полярных станциях или на станциях в высоких широтах во время полярного лета, когда солнце на небе не заходит за горизонт.

Для расчета вертикального распределения озона необходимо знать общее количество озона, содержащегося в атмосферном столбе в момент наблюдения. Поэтому в течение утра или после полудня обязательно необходимо сделать несколько измерений общего содержания озона, особенно если количество озона изменяется довольно быстро.

Полученный в результате профиль озона, рассчитываемый из соответствующего приведения имеющихся измерений, весьма зависим от используемого алгоритма. Анализ данных по Умкер-методу первоначально был разработан в работе Götz et al. (1934). Позже этот метод был усовершенствован в трудах Ramanathan and Dave (1957), Mateer and Dütsch (1964) и Mateer and DeLuisi (1992). Умкер-алгоритм описан в работе Petropavlovskikh et al. (2005), обновленная информация доступна на сайте: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ozwv/umkehr/>.

16.2.2.2 Измерения с помощью озонозондов

Измерение озона с помощью легких шаров (озонозондов) является активным методом измерения вертикального распределения озона в атмосфере. Другие активные методы для измерения мольных долей озона (которые используются на самолетных платформах) описаны в разделе, посвященном реактивным газам (см. раздел 16.4.1).

Озонозонды представляют собой небольшие, легкие по весу и компактные, прикрепленные к воздушному шару приборы, предназначенные для измерения вертикального распределения атмосферного озона до высоты около 30–35 км. Измерительный преобразователь подсоединен к стандартному метеорологическому радиозонду для обеспечения передачи данных на наземную станцию и может лететь вместе с радиозондом на небольшом латексном шаре. В настоящее время используются

три основных типа озонозондов: зонд Брюера-Маста, зонд с ячейкой электрохимического обогащения и зонд с ячейкой из углерода и йода. Каждый из этих зондов имеет свою специфическую конструкцию.

Полетный вес прибора обычно не превышает 1 кг, и он может лететь на небольшом метеорологическом шаре-зонде. Обычно данные передаются во время подъема шара со скоростью около $5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ до высоты разрыва оболочки шара на 30–35 км. Свойственная озонозону инертность прибора равна 20–30 с, таким образом эффективная разрешающая способность по высоте измеряемого профиля озона обычно составляет 100–150 м.

Принципы работы озонозондов и обзор различных аспектов обеспечения качества и контроля качества измерений с помощью озонозондов в рамках ГСА подробно рассмотрены в публикации ВМО (WMO, 2014).

16.2.2.3 *Другие методы измерений*

Измерения профиля озона могут также проводиться с помощью других приборов, используемых в рамках работы СОИСА. Измерения с помощью лидара и микроволновых приборов входят в программу измерительных комплексов СОИСА и дают ценную информацию для оценки трендов озона в верхней стратосфере и для валидации спутниковых измерений в верхних слоях атмосферы. Слабым местом микроволновых измерений озона является довольно плохое вертикальное разрешение, но они имеют потенциал для измерения до высот мезопаузы. Сочетание данных приземных наблюдений, полученных с помощью зондов, Умкер-метода, лидара и микроволновых приборов, имеет большое значение для оценки качества спутниковых измерений профиля озона.

16.2.3 **Наблюдения с помощью самолетов и спутников**

Озон в атмосфере измеряется также с помощью приборов, размещенных на самолетах и спутниках. Наблюдения с воздуха обычно проводятся полевыми фотометрами, анализирующими воздух в тропосфере и нижних слоях стратосферы во время полета. Измерения проводятся в основном во время исследовательских экспериментов по атмосферной химии, но проводились и долгосрочные проекты с использованием коммерческих самолетов, например МОЗАИК (измерения озона, водяного пара, монооксида углерода и оксидов азота на борту рейсовых самолетов Эйрбас), КАРИБИК (гражданские воздушные суда для регулярного изучения атмосферы с помощью контейнеров с приборами, www.caribic-atmospheric.com) и недавний проект ИАГОС (эксплуатируемые воздушные суда для Глобальной системы наблюдений).

Широкомасштабный мониторинг атмосферного озона проводится со спутников с помощью приборов дистанционного зондирования. Эти программы могут быть разделены по продолжительности их осуществления: долгосрочные системы оперативного мониторинга, которые позволяют получить большие (глобальные) ряды данных, используемых для анализа трендов и для оперативного нанесения на карту распределения озона, а также временные экспериментальные спутников.

Спутниковые наблюдения можно сгруппировать по принципу используемой прибором технологии для обнаружения радиации и схемы извлечения информации для определения плотности содержания озона в атмосферном столбе или концентрации, полученной по измеренной лучистости. В то время как приборы наблюдений со спутников, находящихся в надире, используются, главным образом, для наблюдений за содержанием озона в атмосферном столбе и получения приблизительного вертикального профиля, приборы лимбового зондирования могут измерять вертикальное распределение озона с высоким высотным разрешением во время солнечного, лунного или звездного экранирования или наблюдения лимбового рассеяния и эмиссии через атмосферный лимб (Tegtmeier et al., 2013; Sofieva et al., 2013).

16.3 ПАРНИКОВЫЕ ГАЗЫ

Все парниковые газы определяются в сухих мольных долях по самым последним шкалам, обобщенным в публикации ВМО (WMO, 2012b) (по состоянию на 2013 г.) и пересматриваемым каждые два года на совещаниях ВМО/МАГАТЭ по двуокиси углерода, другим парниковым газам и соответствующим методам измерений (ПГМИ). Первичный эталон для парниковых газов представляет собой комплект баллонов с природным воздухом, для которого известно количество мольных долей содержащегося в нем анализируемого газа. Первичная шкала переносится на стационарные рабочие эталоны через вторичные и третичные газовые эталоны в баллонах.

16.3.1 Диоксид углерода (включая $\Delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в CO_2 , и соотношения O_2/N_2)

Диоксид углерода обычно измеряется активными методами в пограничном слое атмосферы.

Большая часть исторических данных измерений фоновой концентрации в атмосфере CO_2 сделана с помощью недисперсионных инфракрасных газоанализаторов (НДИР), но в нескольких программах использовался метод газовой хроматографии (ГХ). Метод ГХ требует отделения CO_2 от других газов в пробе воздуха, восстановления этого CO_2 на катализаторе с H_2 до CH_4 и улавливания CO_2 — полученного из CH_4 с помощью пламенно-ионизационного детектора. Хроматографический пиковый отклик от пробы сравнивается с откликами от эталонов с известной мольной долей CO_2 для расчета мольной доли CO_2 в пробе. Методы работы на газовом хроматографе не позволяют проводить измерения чаще, чем один раз каждые несколько минут. Работа недисперсионных инфракрасных приборов основана на том же самом физическом принципе, благодаря которому CO_2 является парниковым газом: его способности поглощать инфракрасное излучение. Эти приборы измеряют интенсивность инфракрасного излучения, проходящего сквозь исследуемую ячейку, относительно излучения, проходящего сквозь эталонную ячейку. Нет необходимости знать мольные доли CO_2 в газе в эталонной ячейке. Проба воздуха, отобранная воздухозаборником, установленным далеко от здания, где проводится измерение, и эталонный газ попеременно проходят через исследуемую ячейку. Разница в концентрации CO_2 между пробой и эталонным газом (или стандартным и эталонным газами), содержащимися в двух ячейках, генерирует электрическое напряжение (разность потенциалов), которое фиксируется системой усвоения данных.

Большинство новых установок осуществляют измерения CO_2 с помощью методов оптической спектроскопии на основе лазера, подобно спектроскопии инфракрасного поглощения с Фурье-преобразованием (ИКФП) или спектроскопии поглощения с высокочастотным резонатором, которая включает в себя нисходящую спектроскопию внутри кольцевого резонатора (НСВКР) и эксцентричную спектроскопию интегрального внутрирезонаторного выхода (СИВВ). Преимущественные характеристики этих методов измерения уменьшают требования к калибровке благодаря лучшей линейности и стабильности отклика детектора.

Относительное содержание диоксида углерода выражается в мольных долях в сухом воздухе, мкмоль/моль⁻¹, сокращенно ppm, по шкале ВМО мольных долей CO_2 (шкала ВМО CO_2 X2007, по состоянию на 2013 г.). Водяной пар влияет на измерение CO_2 двояко: i) H_2O также поглощает инфракрасное излучение и может мешать измерению CO_2 ; ii) H_2O занимает определенный объем в исследуемой ячейке с пробой, в то время как эталоны сухие. В теплых и влажных местах в пробе может содержаться H_2O в объеме 3 % от общего объема воздуха. Поэтому необходимо учитывать влияние водяного пара на измерение CO_2 . Для устранения влияния достаточно высушить воздух до точки росы -50 °С. Принципиально новые методы оптической спектроскопии часто позволяют одновременно определять содержание водяного пара H_2O , делая в принципе возможным внесение поправки на разжижение водой H_2O и спектроскопические эффекты. Тем не менее, современная передовая практика измерений (см. WMO, 2012b) все еще

рекомендует высушивать пробу, в то время как в настоящее время обсуждается вопрос о возможности определения мольной доли в сухом воздухе без высушивания пробы и внесения последующей поправки.

Другим методом измерения CO_2 , который в основном применим для многих других малых газовых составляющих атмосферы, является отбор проб воздуха в герметичные вакуум-непроницаемые фляги. Эти фляги доставляются в центральную лабораторию, где определяется содержание CO_2 с помощью НДИР, ГХ или другого прибора. Этот метод используется тогда, когда достаточно редко проводится отбор проб (например, один раз в неделю) для определения пространственно-временных градиентов содержания CO_2 , и когда необходимо провести сравнение с измерениями *in situ* для контроля качества данных. Этот подход имеет преимущество, поскольку по одной пробе можно определить множество веществ.

Измерение соотношений O_2/N_2 и стабильных изотопов CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) помогает распределить между океаном и биосферой источники эмиссии и поглощения углерода. Изотопные измерения часто проводятся на тех же самых дискретных пробах, используемых для измерения мольной доли содержания CO_2 . Изотопные эталоны поддерживаются Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ), но станции для проведения измерений входят в сеть ГСА по наблюдению за CO_2 .

Метод измерения для определения стабильных изотопов относится к масс-спектрометрии соотношений стабильных изотопов (МСССИ), специальному разделу масс-спектрометрии, в котором методы масс-спектрометрии используются для измерения относительного содержания изотопов в исследуемой пробе. Комплект измерительного оборудования описан Центральной калибровочной лабораторией (ЦКЛ) ГСА для стабильных изотопов при Институте биогеохимии имени Макса Планка в Йене, Германия (http://www.bgc-jena.mpg.de/service/iso_gas_lab/pmwiki/pmwiki.php/IsoLab/Co2InAir). В последние годы оптические анализаторы, позволяющие получить данные об отдельных изотопологах, стали значительно доступнее и используются в наши дни в повседневной работе. Многие из этих приборов могут обеспечивать получение изотопологических соотношений с воспроизводимостью около 0,05 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного CO_2 и быть очень полезными для непрерывных измерений. В отличие от метода масс-спектрометрии, значения δ , полученные по таким приборам, зачастую рассчитываются по данным о соотношении индивидуально измеренных мольных долей с использованием табличных данных о величине линий поглощения, а не в результате прямых измерений образцовых материалов. Контрольное значение относительного содержания изотопа обычно берется из базы данных о спектральных параметрах (как правило, из базы данных о молекулярном поглощении, пропускаемом с высоким разрешением), которая используется в анализе, и она не представляет собой общую шкалу, такую как VPDB или Йенский комплект эталонного воздуха (ЙКЭВ). Какие-либо поправки, применяемые в методах масс-спектрометрии, например для изотопа ^{17}O или N_2O , вносить не требуется, но другие поправки, например на влияние других компонентов атмосферы и флуктуацию прибора, могут потребоваться, в зависимости от используемого метода расчета значений δ -изотопа по величине индивидуальных мольных долей. Важно осознавать сопоставимость методов, прежде чем результаты измерений станут доступны всем желающим.

Измерения изменений в соотношении O_2/N_2 в атмосфере полезно для наложения ограничений в отношении источников и поглотителей CO_2 и проверки биогеохимических моделей для суши и океана. Относительная изменчивость в соотношении O_2/N_2 очень незначительная, но теперь она может наблюдаться с помощью, по крайней мере, шести аналитических методов. Эти методы можно сгруппировать в две категории: i) методы прямого измерения соотношения O_2/N_2 (масс-спектрометрия и газовая хроматография) и ii) методы эффективного измерения мольной доли O_2 в сухом воздухе (интерференционный, парамагнитный, топливно-элементный, ультрафиолетовый вакуумный, фотометрический). Появилось правило преобразования необработанных измерительных сигналов, независимо от метода измерения, в эквивалентные изменения мольного соотношения O_2 к N_2 . Для типа измерений мольных долей требуется учитывать разбавление из-за изменчивости содержания CO_2 и возможно других газов. Если используется искусственный воздух в качестве эталонного материала, могут

потребуется поправки на различное соотношение Ar/N_2 . В настоящее время существует около 10 лабораторий, измеряющих соотношение O_2/N_2 . Как правило, эталон O_2/N_2 связан с атмосферным воздухом, поступающим из газовых баллонов высокого давления. Поскольку отсутствует один источник эталонного материала, каждая лаборатория использует свой собственный эталон. В настоящее время нет ЦКЛ для O_2/N_2 . В связи с этим не вызывает затруднений регистрировать значения по общей шкале, но несколько лабораторий фиксируют результаты измерений по локальной Скриппсовской шкале. Еще не придумали название этим вариантам.

Практика базирования измерений O_2/N_2 на атмосферном воздухе, который хранится в баллонах высокого давления, оказалась, как представляется, приемлемой для измерения изменений в фоновом воздухе, при условии, что баллоны хранятся в соответствии с определенными правилами, включая ориентирование баллонов горизонтально для сведения к минимуму вероятности разделения содержимого на фракции в результате термического или гравитационного воздействия. Тем не менее, важной потребностью научного сообщества является более глубокое понимание источника изменчивости измеренных соотношений O_2/N_2 , полученных в результате анализа проб из баллонов высокого давления. Отдельной потребностью является разработка абсолютных эталонов для калибровочных шкал O_2/N_2 до уровня 5 мег или лучше.

Измерения содержания $^{14}CO_2$ в атмосфере обычно записываются обозначением $\Delta^{14}C$, означающим промилльное отклонение от эталонного стандарта радиоактивного изотопа с поправкой на разделение на изотопные фракции углерода и на радиоактивный распад, произошедшие с момента отбора пробы. Для измерения $\Delta^{14}C$ в атмосферном CO_2 используются два основных метода отбора пробы: абсорбция большого объема CO_2 в основной раствор или молекулярным ситом и отбор пробы воздуха во флягу (обычно фляги бывают объемом 1,5–5 л). Используются два метода анализа: обычные радиоактивные измерения и ускорительная масс-спектрометрия. Современный уровень неопределенности измерений для $\Delta^{14}C$ в CO_2 составляет 2‰–5‰ и только в нескольких лабораториях он немного лучше 2‰. Рекомендации относительно тарировки представлены в публикации ВМО (WMO, 2012b).

Рекомендации по обеспечению качества измерений CO_2 (включая $\Delta^{14}C$, $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в CO_2 и соотношения O_2/N_2) пересматриваются каждые два года на совещаниях ВМО/МАГАТЭ по двуокиси углерода, другим парниковым газам и соответствующим методам измерений. Отчет (WMO, 2012b) может быть использован в качестве последнего справочного материала в отношении тарировки и контроля качества измерений.

16.3.2 Метан

Метан обычно измеряется почти непрерывно или активным методом дискретных проб в атмосфере. Рекомендации по измерениям CH_4 приводятся в публикации ВМО (WMO, 2009a).

Для измерений CH_4 на станциях ГСА чаще всего используются ГХ-ПИД. Аналитическая установка может различаться значительно, в зависимости от особенностей, таких как тип (производитель) ГХ, используемая схема хроматографического разделения, газ-носитель (например N_2 или гелий (He)), усвоение данных, аппаратное и программное обеспечение для управления системой и система интегрирования пика. Соответственно процедуры работы для отдельных систем будут различаться.

Новые анализаторы для атмосферных измерений CH_4 , основанные на оптических методах, дают лучшую воспроизводимость, чем ГХ методы, но их долгосрочная надежность все еще оценивается. Также их трудно ремонтировать в полевых условиях, и зачастую их необходимо возвращать производителю для ремонта. Хотя эти приборы, измеряющие также водяной пар, часто рекламируются как не требующие тарировки или сушки пробы, участники тринадцатого совещания экспертов по CO_2 (WMO, 2006) настоятельно рекомендовали калибровать эти анализаторы обычным образом и высушивать пробы воздуха до точки росы ≤ -40 °C.

16.3.3 Закись азота

Закись азота обычно измеряется активными методами в пограничном слое атмосферы. Рекомендации по измерениям N_2O приводятся в публикации ВМО (WMO, 2009a).

Газожидкостные хроматографы, оснащенные детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД), широко применяются для выделения и регистрации N_2O в атмосферном воздухе. Этот метод позволяет получить хорошую воспроизводимость, но его трудно реализовать на практике. Время жизни N_2O довольно продолжительное, а его вертикальные потоки малы, поэтому определение его количественных характеристик требует очень точных измерений. Оцифрованный сигнал ЭЗД регистрируется и интегрируется для определения количественных характеристик пиковых высот и областей. Отбор дискретных проб воздуха во флаги является альтернативным методом проведения мониторинга N_2O . Фляги следует доставлять в центральную лабораторию для проведения анализа на газовом хроматографе. Как правило, отбор проб производится один раз в неделю или в две недели.

Обновленные рекомендации относительно калибровки и контроля качества представлены в публикации ВМО (WMO, 2012b).

Совсем недавно оптические анализаторы, включая абсорбционные спектрометры с высокодобротным резонатором и источником излучения в виде лазера ближнего инфракрасного диапазона, ИКФП-анализаторы и эксцентричные СИВВ-анализаторы с источником излучения в виде лазера средней инфракрасной области спектра, стали серийно производиться для продажи и доступны для мониторинга N_2O . Они превышают точность газовой хроматографии и должны достичь целей в отношении качества данных. Первые эксперименты в основном показывают превосходные результаты; однако пока рано давать рекомендации, поскольку все еще изучается вопрос об их долгосрочной применимости.

16.3.4 Галогенуглероды и SF_6

Галогенуглероды и SF_6 обычно измеряются почти непрерывно или активным методом дискретного пробоотбора воздуха в пограничном слое атмосферы. Руководящие материалы для измерения этих веществ еще формально не оформлены в рамках Программы ГСА.

SF_6 чаще всего измеряется с помощью методов ГХ-ЭЗД на том же самом канале, что и для N_2O .

Глобальные измерения галогенуглеродов в настоящее время проводятся Национальным управлением по исследованию океанов и атмосферы (НУОА) и в рамках Расширенного эксперимента по глобальным атмосферным газам (AGAGE). История этих измерений, проводимых НУОА и в рамках AGAGE, началась в конце 1970-х годов. Обе группы исследователей измеряют галогенуглероды с использованием методов ГХ-ЭЗД и газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Измерение галогенуглеродов включает в себя измерение хлорфторуглеродов (ХФУ); гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ); хлорсодержащих растворителей, таких как CCl_4 и CH_2Cl_2 ; галонов; гидрофторуглеродов (ГФУ); галоидметилов и SF_6 . Для многих галогенуглеродов для измерения мольной доли в тропосфере требуется предварительное концентрирование. Группа AGAGE эксплуатирует сеть систем наблюдений *in situ*, в то время как НУОА работает в области систем наблюдений *in situ* (для ограниченного числа газов) и программы на основе отбора проб во флаги. Для дополнительной информации о приборах и местах отбора проб см.: <http://agage.eas.gatech.edu>, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/>.

16.3.5 Дистанционное зондирование парниковых газов

Существует несколько методик, используемых для дистанционного зондирования парниковых газов. Сеть наблюдений за содержанием углерода в вертикальном столбе атмосферы (ТКОН, <https://tcon-wiki.caltech.edu/>) является наземной сетью спектрометров с Фурье-преобразованием, регистрирующих спектральные характеристики прямой солнечной радиации в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне. По этим спектральным характеристикам находятся осредненные по вертикальному столбу атмосферы значения относительного содержания CO_2 , CH_4 , N_2O , HF , CO , H_2O и HDO . Наблюдения в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне (в сети ССОЙСА, <http://www.acom.ucar.edu/irwg/>) позволяют проводить с высокой точностью измерения осредненного относительного содержания в столбе воздуха CH_4 , N_2O и CO .

16.4 ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГАЗЫ

Химически активные газы, изучаемые в рамках Программы ГСА, включают в себя приземный и тропосферный озон, монооксид углерода, летучие органические соединения, окисленные азотсодержащие соединения и двуокись серы. Все эти соединения играют большую роль в химическом составе атмосферы и сами по себе активно участвуют во взаимодействиях между химическими процессами в атмосфере и климатическими условиями либо через регулирование озона и потенциала окисления атмосферы, либо образование аэрозолей. Глобальная база для измерения большинства из них совершенно неудовлетворительная, за единственным исключением в отношении измерения приземного озона и монооксида углерода.

В группе химически активных газов используются различные методы измерения и аналитические стандарты. Для более стабильных газов эталонный материал может быть подготовлен в баллоне, заполненном воздухом/другой матрицей с известной мольной долей газа (например, CO_2 , неметановыми гидроуглеродами и терпенами), в то время как для других (например, озон или окисленные азотсодержащие соединения) можно использовать только эталонные методы/приборы.

16.4.1 Тропосферный (приземный) озон

Подробные методические указания по измерению тропосферного озона (приземный озон является частью тропосферного озона, измеряемого на поверхности Земли) приводятся в публикации ВМО (WMO, 2013).

Мольная доля, наиболее подходящая для химической и физической интерпретации измерений озона, соответствует мольной доле озона в сухом воздухе. Однако измерения озона обычно проводятся без сушки пробы воздуха, поскольку еще не разработана эффективная система для сушки воздуха при сохранении в воздухе содержания озона без изменений. Рекомендуется, чтобы измерения озона сопровождалось измерениями мольной доли водяного пара с достаточной точностью для того, чтобы измерения озона могли быть преобразованы в мольные доли в сухом воздухе без потери точности.

Для измерения озона в фоновой атмосфере используется несколько методов. Они включают в себя:

- методы ультрафиолетового поглощения;
- хемилюминесцентные методы;
- электрохимические методы;
- нисходящая спектроскопия внутри кольцевого резонатора (НСКР) с титрованием NO ;
- дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (ДОАС);

многоосная дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (МоДАОС);
Лидарное измерение тропосферного озона.

Обзор каждого из этих методов с информацией об их применимости для использования на станциях ГСА приведены в публикации ВМО (WMO, 2013). Обратите внимание, что только первые четыре из этих методов (т. е. которые используются в полевых условиях) могут быть пригодны для анализа через цепочку калибровки вплоть до первоначального эталона, как это рекомендуется ГСА.

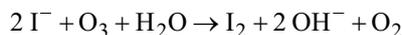
16.4.1.1 **Методы наблюдений *in situ***

Главный принцип УФ-метода основан на поглощении света в УФ-диапазоне молекулой озона. Широкий УФ-спектр озона показывает максимум в районе 254 нм. Этой длине волны соответствует линия самой сильной эмиссии ртутной лампы и наивысшая спектральная чувствительность УФ-детектора, который представляет собой цезиево-теллуристый вакуумный УФ-диод или чувствительную к УФ трубку фотоумножителя (ТФУ). Прибор измеряет относительное ослабление света между пробой воздуха, которая остается неизменной (т. е. содержащей озон), и пробой, из которой озон был удален. Мольная доля озона рассчитывается по закону Ламберта-Бера. Хотя УФ-поглощение является абсолютным измерительным методом, тарировка необходима, по крайней мере, для определения эффективности газопоглощения. Подробно этот метод измерения описывается в публикации ВМО (WMO, 2013).

Из-за своей высокой безошибочности и точности, низкого порога чувствительности, достаточного временного разрешения и легкости в работе (почти нет расходных материалов), метод УФ-поглощения рекомендован к использованию для стандартных измерений приземного озона на всех станциях ГСА.

Преимущества использования хемилюминесцентных методов (или хемилюминесцентного детектирования — ХЛД) для измерения озона заключаются в низкой инерционности (быстром отклике) прибора и его высокой чувствительности по сравнению с УФ-методом. Это делает хемилюминесцентный прибор подходящим для измерений в окружающем воздухе, что требует высокого временного разрешения (например, измерения с воздушной платформы). Поскольку ХЛД не является абсолютным методом, необходимо делать калибровку. Хемилюминесцентный метод из-за своей относительной сложности не рекомендован к применению для стандартных измерений приземного озона на станциях ГСА. Однако хемилюминесцентный метод подходит для проведения экспериментов по изучению озона на станциях ГСА по расширенным программам, в качестве дублирующих измерений или для ОК/КК, поскольку оба прибора продуцируют различные артефакты.

Все хемилюминесцентные методы используют окисление йодистой соли молекулой O_3 до йода:



В зависимости от подхода, образовавшийся йод стабилизируется предшествующими реакциями или восстанавливается на поверхности катода, на котором измеряется электрическое напряжение. Подобно УФ-поглощению, это в принципе абсолютный измерительный метод. Тем не менее, из-за некоторых источников ошибок, таких как перегрузка по напряжению или нулевое напряжение, необходимо делать калибровку.

Нисходящая спектроскопия внутри кольцевого резонатора (НСКР) с титрованием NO является экспериментальным методом с большим будущим, и его следует включать в экспериментальные исследования измерений озона на выборочных станциях ГСА, где это возможно.

16.4.1.2 Методы дистанционного зондирования

Методы дистанционного зондирования (ДОАС, МоДОАС, лидарные) обычно требуют такой же цепочки сопоставимости измерений, что и контактные методы измерений, которую теоретически возможно осуществить, зная поперечные сечения абсорбции озона на конкретных длинах волн, используемых в приборе. Этот вопрос в настоящее время рассматривается в Комитете по вопросам поперечных сечений абсорбции озона (ACSO).

Дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (ДОАС) представляет собой метод наземного дистанционного зондирования, который подходит для наблюдений за несколькими веществами, присутствующими в атмосфере в очень малых количествах. Прибор состоит из источника света, оптического тракта в открытой окружающей атмосфере длиной обычно от 100 м до нескольких км, лазерного отражателя и спектрометра с телескопом, которые размещены в одном корпусе вместе с источником света. Спектрометр осуществляет наблюдение за источником света через лазерный отражатель. Система ДОАС использует закон Бирса для определения концентрации озона (осредненное значение по оптическому тракту). В принципе ДОАС должен быть прецизионным методом, но это не совсем так из-за неспособности этой системы правильно измерять точное нулевое значение и определять вклад других газов и аэрозолей, абсорбирующих УФ-излучение, в наблюдаемый сигнал. ДОАС можно использовать в качестве экспериментального метода.

Многоосная дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия также представляет собой метод наземного дистанционного зондирования, который подходит для наблюдений за несколькими веществами, присутствующими в атмосфере в очень малых количествах. Наряду с тем, что этот метод подходит для стратосферного мониторинга, он также применим для измерений профиля малых газовых составляющих атмосферы в верхних и нижних слоях тропосферы. Однако из-за процедур восстановления и возможной тропосферной интерференции, более сложных в нижних слоях атмосферы, этот метод требует очень опытного персонала для расчета мольных долей соответствующих малых газовых составляющих атмосферы на основе извлечения информации из разнообразных спектральных характеристик. Измерения методом МоДОАС озона, диоксида азота, формальдегида, монооксида брома (BrO) и других веществ рекомендовано особенно для обеспечения связи между наземными и спутниковыми измерениями на выборочных станциях ГСА с расширенными программами исследований.

Лидарный (лазерный локатор) метод представляет собой наземное дистанционное зондирование для наблюдений за несколькими веществами, присутствующими в атмосфере в очень малых количествах. Для измерений тропосферного озона лидар чаще всего использует две длины волны или более в диапазоне между 266 нм и 295 нм. Выбранные длины волн короче, чем волны, используемые для обнаружения стратосферного озона (в основном, между 308 и 353 нм). По сравнению с измерениями в стратосфере, в тропосфере необходимо иметь более высокую эффективность абсорбции озона для того, чтобы получить достаточную чувствительность при более низком коэффициенте смешения озона в тропосфере. Слишком сильная абсорбция означает, что большая часть световой энергии будет поглощена на низких высотах, что существенно затруднит получение измерительных сигналов, поступающих с больших высот. Главной технической проблемой является экстремальный динамический диапазон сигнала обратного рассеяния в тропосфере (несколько десятков на несколько километров высоты). Лидарные измерения тропосферного озона рекомендованы особенно для обеспечения связи между наземными и спутниковыми измерениями на выборочных станциях ГСА с расширенными программами исследований.

16.4.2 **Моноксид углерода**

Подробные методические указания по измерениям монооксида углерода представлены в публикации ВМО (WMO, 2010). Шкала монооксида углерода пересчитывается каждые два года вместе со шкалами основных парниковых газов. Для получения информации о последней шкале, пожалуйста, обратитесь к публикации ВМО (WMO, 2012b).

Измерения CO можно проводить как в полевых условиях, так и с отбором проб воздуха во флаги с последующим анализом в лаборатории. Непрерывные измерения *in situ* предоставляют информацию об изменчивости CO во временном масштабе от секунд до одного часа, в зависимости от метода измерения. В отличие от отбора проб во флаги, непрерывные измерения позволяют поставлять данные почти в реальном времени.

Наблюдения *in situ* можно проводить с использованием большого разнообразия аналитических методов. Недисперсионная инфракрасная радиометрия основана на спектральной абсорбции на волне 4,7 мкм. Она часто используется для непрерывных наблюдений в отдаленных местах; однако дрейф нуля прибора, ограниченная точность измерений и большой период времени осреднения являются факторами, ограничивающими достижимое качество данных. Газовая хроматография в паре с рядом различных детекторов (таких как пламенно-ионизационный детектор (ГХ-ПИД) или детектор горячего восстановления оксида ртути/УФ-абсорбции (ГХ-HgO)) может обеспечить высокоточные и адекватные пределы детектирования. Детектор на основе восстановления HgO имеет свойство стремиться к нелинейному отклику атмосферного CO и требует тщательной, многократной и многоточечной характеристики отклика детектора. Метод ГХ-ПИД требует каталитической конверсии CO в CH₄. Для уверенности в полученном результате необходимо определять на регулярной основе выход реакции каталитической конверсии. Этот вопрос увеличивает трудозатраты для проведения надлежащей тарировки прибора и обеспечения точных измерений. Измерения методом газовой хроматографии по своей природе квазинепрерывные и поэтому этим методом нельзя определять быстрые изменения мольных долей, что могут обеспечить частые измерения.

Несколько новых методов измерения стали доступными в последнее время. Наиболее признанный метод основан на резонансной флюоресценции CO (индуцируемой высокочастотным разрядом) в условиях вакуумного УФ-излучения (ВАРФ). Этот метод обеспечивает низкие пределы детектирования с отличной точностью в диапазоне атмосферного турбулентного перемешивания. Имеющиеся в продаже приборы, основанные на ВАРФ, используются в нескольких исследовательских лабораториях, в полевых условиях и на других платформах, например в проекте КАРИБИК.

Стали доступными спектроскопические методы, основанные на НСКР, и спектроскопия с квантово-каскадным лазером (ККЛ) с усиленным резонатором. Метод НСКР работает с использованием лазеров в близком к инфракрасному рабочем диапазоне и прежде в основном использовался для измерения диоксида углерода, метана и аммиака. Метод с использованием ККЛ измеряет в средней инфракрасной области спектра, и сейчас имеются в продаже приборы, которые могут определять как CO, так и N₂O с помощью одномодового лазера. Оба метода, как НСКР, так и ККЛ, обеспечивают измерения CO с низкими пределами детектирования и превосходной воспроизводимостью. Все еще продолжаются испытания долгосрочной применимости этих приборов на станциях ГСА. Недавно появился в продаже еще один альтернативный прибор с похожими рабочими характеристиками, использующий инфракрасную абсорбционную спектроскопию с Фурье-преобразованием.

Дистанционное зондирование CO в столбе воздуха с земли проводится на сети ТККОН с использованием наземного спектрометра с Фурье-преобразованием, работающим в близком к инфракрасному рабочем диапазоне.

16.4.3 Летучие органические соединения

Измерение ЛОС является сложной задачей из-за присутствия в атмосфере множества различных молекул. В то время как систематические исследования многих этих веществ важны для изучения качества воздуха, низкие концентрации ЛОС вдали от источника их выброса приводят к тому, что только несколько молекул может быть обнаружено при измерении в фоновой атмосфере. В таблице 16.1 представлен базовый набор молекул, рекомендованных для измерения в Программе ГСА с использованием предложенных методов измерения.

Методические указания по измерениям ЛОС в настоящее время разрабатываются в сотрудничестве с сетью ACTRIS (научно-исследовательская инфраструктура для изучения аэрозолей, облачности и малых газовых составляющих) (<http://www.actris.eu>). Стандартные рабочие процедуры отбора проб воздуха в канистру из нержавеющей стали описаны в публикации ВМО (WMO, 2012a). Рекомендации общего характера по измерениям ЛОС приводятся в публикации ВМО (WMO, 2007a). На регулярно проводимых семинарах ГСА по ЛОС рассматривается состояние дел с измерением ЛОС в Программе ГСА (http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/4VOC_expert_meeting2012.html) и вырабатываются дополнительные методические указания по методике измерений, обеспечению качества и газовым эталонам.

Таблица 16.1. Перечень приоритетных ЛОС в Программе ГСА

Молекула	Время жизни (при условии, что концентрация ОН составляет 10^6 см^{-3})	Важность для ГСА	Стальная фляга ^a	Стеклянная фляга	Метод анализа ^b
1. Этан	1,5 месяца	<ul style="list-style-type: none"> - Источник метана - Природные источники - Сжигание биомассы - Ископаемое топливо - Продуктивность океана (южное полушарие) - Тенденция в размере сезонного цикла - Индикатор химии галогенов 	✓	✓	ГХ-ПИД
2. Пропан	11 дней	<ul style="list-style-type: none"> - Источник метана - Природные источники - Сжигание биомассы - Ископаемое топливо - Продуктивность океаном (южное полушарие) 	✓	✓	ГХ-ПИД
3. Ацетилен	15 дней	<ul style="list-style-type: none"> - Трассер выбросов автомобиля - Трассер сжигания биомассы - Соотношения с другими углеводородами - Тренды 	✓	✓	ГХ-ПИД

Молекула	Время жизни (при условии, что концентрация ОН составляет 10^6 см^{-3})	Важность для ГСА	Стальная фляга ^a	Стеклоянная фляга	Метод анализа ^b
4. Изопрен	3 часа	<ul style="list-style-type: none"> - Продукт биосферы - Чувствителен к температуре/суше - Используется для изменения климата - Прекурсор O_3 - Окислительная способность - Прекурсор формальдегида 	?	?	ГХ-ПИД РПП- МС
5. Формальдегид	1 день	<ul style="list-style-type: none"> - Индикатор окисления изопрена - Сжигание биомассы - Сравнение со спутниковыми данными - Тренды 	-	-	ДОАС
6. Терпены	1–5 часов	<ul style="list-style-type: none"> - Прекурсоры органических аэрозолей 	-	-	ГХ-МС РПП- МС
7. Ацетонитрил	0,5–1 год	<ul style="list-style-type: none"> - Индикатор сжигания биомассы - Индикатор сжигания биотоплива 	-	?	ГХ-МС РПП- МС
8. Метанол	12 дней	<ul style="list-style-type: none"> - Источники в биосфере (окисление метана) - Распространенные продукты окисления 	-	?	ГХ-ПИД РПП- МС
9. Этанол	4 дня	<ul style="list-style-type: none"> - Трассер использования альтернативного топлива 	-	?	ГХ-ПИД РПП- МС
10. Ацетон	1,7 месяцев	<ul style="list-style-type: none"> - Распространенные продукты окисления - Источник свободных радикалов в верхних слоях атмосферы 	?	?	ГХ-ПИД РПП- МС
11. Демитилсульфид	2 дня	<ul style="list-style-type: none"> - Главный природный источник серы - Прекурсор сульфатного аэрозоля - Трассер морской биопродуктивности 	?	?	ГХ-ПИД РПП- МС
12. Бензин	10 дней	<ul style="list-style-type: none"> - Трассер окисления в результате горения - Индикатор сжигания биомассы 	✓	?	ГХ-ПИД ГХ-МС

Молекула	Время жизни (при условии, что концентрация ОН составляет 10^6 см^{-3})	Важность для ГСА	Стальная фляга ^a	Стеклянная фляга	Метод анализа ^b
13. Толуол	2 дня	– Соотношение с бензином, используемым для определения возраста воздушной массы – Прекурсор взвешенных микрочастиц	–	?	ГХ-ПИД ГХ-МС
14. Изо/ нормальный бутан	5 дней	– Индикатор химической обработки – Время жизни/ продуцирование озона	✓	✓	ГХ-ПИД ГХ-МС
15. Изо/ нормальный пентан	3 дня	– Соотношение обеспечивает воздействие химических свойств NO_3	✓	✓	ГХ-ПИД ГХ-МС

Примечания:

a ✓ показывает состояние современной практики

b ГХ-ПИД = газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором; ГХ-МС = газовая хроматография с масс-спектрометрией; ДООС = дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия; РПП-МС = масс-спектрометрия с реакцией с переносом протона

Измерения низкомолекулярных алифатических и ароматических углеводородов (C2–C9) проводятся успешно в течение многих лет, преимущественно в краткосрочных региональных экспериментах. ГХ-ПИД является предпочтительным аналитическим методом для этих веществ, которые включают в себя молекулы 1–4 и 12–15 из таблицы 16.1. Пробы воздуха, взятые из фляг или в полевых условиях, обычно предварительно выпаривают с использованием криогенного метода или твердых адсорбентов. Другим методом является ГХ-МС. Хотя потенциально ГХ-МС метод более чувствительный, он, как правило, больше подвержен аналитическим неопределенностям (изменение со временем характеристик прибора, регистрация одинаковых фрагментов с небольшой массой). Тем не менее, ГХ-МС может быть успешно использован для регистрации определенных углеводородов в очень удаленных местах, где фоновые уровни могут быть ниже предела детектирования обычного ГХ-МС.

ГХ-МС является рекомендованным аналитическим методом для монотерпенов. Хотя некоторые терпены можно измерять с помощью ПИД, сложность проведения хроматографического анализа (совместно элюированные пики, особенно с ароматическими соединениями) делает затруднительным идентификацию пика и получение количественных характеристик. ГХ-МС метод дает лучшую чувствительность.

Окисленные углеводороды, включающие в себя целевые компоненты 8–10 (таблица 16.1), могут измеряться с использованием ГХ-ПИД или ГХ-МС. Следует уделять особое внимание подготовке пробы (включая удаление воды), и впускные системы должны быть сконструированы таким образом, чтобы минимизировать потери артефактов и компонентов, с которыми обычно сталкиваются при окислительном анализе. Ацетон и метанол также можно измерять с помощью масс-спектрометрии с реакцией с переносом протона (РПП-МС). Преимуществом РПП-МС метода является то, что это интерактивный метод, который не требует предварительного выпаривания пробы. Однако он менее чувствителен, чем ГХ методы, и существуют потенциальные интерференции

от изобарических составляющих атмосферы, таких как O_2H^+ и метанол. Поскольку стабильность окисленных ЛОС в выборочных пробах (фляги из нержавеющей стали или стекла) остается весьма неопределенной, предлагается измерять эти вещества, главным образом, интерактивным методом на выборочных станциях наземных измерений. Сообщалось об успешном хранении ацетона в определенных флягах, поэтому следует изучить возможности проведения анализа этого вещества на сети, использующей фляги из нержавеющей стали или стекла.

Формальдегид ($HCHO$) не остается стабильным во фляге, поэтому его необходимо измерять в полевых условиях. Методы анализа включают в себя флюорометрический метод Ганча (жидкие реактивы) или ДООС. Оба метода относительно сложные и требуют обучения специалистами потенциальных операторов приборов. Поэтому маловероятна возможность проведения измерений более, чем на нескольких наземных станциях. Формальдегид обычно регистрируется спутниками. Спутниковые данные позволяют получить общее количество вещества в вертикальном столбе атмосферы, и важной задачей Программы ГСА является обеспечение периодических приземных измерений в выборочных местах для целей проведения сравнений/калибровки (наземной привязки).

Осуществимость измерений $HCHO$ с помощью РПП-МС (Wisthaler et al., 2008; Warneke et al., 2011) и квантово-каскадного лазера (ККЛ=QCL) (Herndon et al., 2007) была показана во время ограниченного числа экспериментальных измерений. Их применимость для измерений $HCHO$ на долгосрочной основе еще не была протестирована.

Ацетонитрил предпочтительно измерять с помощью ГХ-МС, потому что это вещество относительно нечувствительно к ПИД-детектированию. Измерения ацетонитрила также проводились с использованием различных детекторов на основе восстановленного газа и точно определенного азота. Многие недавние результаты атмосферных измерений ацетонитрила были получены с помощью РПП-МС или масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении (АД-МСХИ). Стабильность ацетонитрила в отобранных пробах весьма неопределенная, поэтому отбор проб во фляги неприемлем в рамках ГСА, и проведение измерений может быть ограничено несколькими станциями, на которых проводятся комплексные измерения.

Диметилсульфид (ДМС) может быть измерен с помощью ГХ-ПИД, газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором (ГХ-ПФД), ГХ-МС и РПП-МС. Тем не менее, поскольку концентрации ДМС можно измерять по стандартной методике в рамках проведения стандартного анализа неметановых углеводородов (НМУВ), ГХ-ПИД-анализ всего объема пробы воздуха мог бы быть самым простым выбором в рамках стратегии измерений. В научной литературе отмечены случаи, когда ДМС оставался стабильным в определенных флягах, поэтому вполне возможно его измерение как компонента в рамках сети, использующей отбор проб во фляги. Желательно также проводить измерения ДМС в полевых условиях, по крайней мере, на начальной стадии работы сети, использующей отбор проб во фляги, для того чтобы обеспечить совместимость методов.

16.4.4 Оксид азота

Сочетание оксида азота (NO) и двуокиси азота (NO_2) традиционно называется NO_x . Сочетание всех оксидов азота со степенью окисления больше 1 называется NO_y . Их измерение в глобальной атмосфере имеет большое значение, поскольку NO оказывает воздействие как на озон, так и на гидроксильный радикал (OH). NO_2 сейчас измеряется со спутников в глобальном масштабе, и эти измерения показывают, что существенные концентрации этого газа присутствуют над большинством континентов. Огромные запасы связанного азота в виде NO_y содержатся в атмосфере. Воздействие выпадения этого запаса на биосферу недостаточно изучено в настоящее время, но оно может быть значительным. Существуют эффективные методы измерения в полевых условиях NO и NO_2 , при этом все еще необходимо повысить надежность метода измерения NO_y . Широко

используемый метод измерения с помощью хемилюминесцентных детекторов (ХМД) с молибденовыми (Mo) конвертерами дает сигнал между NO_2 и $\text{NO}_{y,r}$, и его следует называть $\text{NO}_{2(\text{Mo})}$ или NO_{2+} (см. ниже).

Подробные методические указания по измерению химически активного азота в настоящее время разрабатываются в сотрудничестве с сетью АКТРИС. Основное внимание уделяется NO и NO_2 , потому что измерения этих оксидов азота сейчас проводятся широко и динамично, что создает возможности для осуществления завершенной системы обеспечения качества. Рекомендации по измерению NO и NO_2 можно найти в публикации ВМО (WMO, 2011a).

Измерения оксида азота NO и NO_2 можно проводить с помощью пассивного, активного и дистанционного методов. Активные методы можно разделить на интегрирующие и методы измерений *in situ*: интегрирующие методы включают в себя этап отбора проб, обычно отбор пробы в жидкой фазе, и последующий автономный анализ пробы, в то время как полевые (непрерывные) измерения непосредственно анализируют пробу воздуха. Пассивные методы всегда являются интегрирующими. Активные интегрирующие методы состоят из метода Зальцмана и связанных с ним методов, подобных методу Гриса или йодид-натриевому методу. Последний метод используется, например, на сети станций Совместной программы мониторинга и оценки переноса загрязняющих воздух веществ на большие расстояния в Европе (ЕМЕП, <http://www.emep.int>). Из-за высокой химической активности и нестабильности NO_x невозможно использовать отбор проб во флаги.

Обусловленный озоном хемилюминесцентный детекторный анализ является самым распространенным полевым методом. Эти приборы обычно очень чувствительны к NO ; однако они не могут измерять NO_2 . Таким образом, NO_2 должен быть превращен в NO до начала измерения. Прибор делает измерения в режиме NO и затем в режиме $\text{NO} + \text{NO}_2$. Разница, после тщательного определения коэффициента преобразования, показывает соотношение компонентов смеси NO_2 . Таким образом, во время проведения последовательных измерений NO и NO_x рекомендуется добиваться высокого временного разрешения (< 10 мин) для того, чтобы обеспечить отбор проб из одной и той же воздушной массы. Превращение NO_2 в NO достигается фотолизом NO_2 на длине волны $320 < \lambda < 420$ нм с использованием фотолитической реакции преобразования (ФРП) под дуговой лампой или ультрафиолетовым преобразователем (УФП) со светоизлучающими диодами (LED). К преимуществам LED относятся их существенно более продолжительное время жизни и почти постоянная эффективность преобразования, механическая простота и простые эксплуатационные (вкл./выкл.) характеристики светодиодов (нет дополнительных клапанов/мертвых объемов). Недостатком является невысокая эффективность преобразования. Тем не менее, новые преобразователи на основе LED обеспечивают эффективность, равную или даже превосходящую эффективность традиционных систем с дуговой лампой. Таким образом, рекомендуется использовать УФ-LED преобразователи для измерения NO_2 на станциях ГСА.

Использование молибденовых преобразователей для превращения NO_2 в NO определенно разочаровывает, поскольку этот метод преобразования не избирателен к NO_2 , а преобразует также другие оксиды азота в различных количествах. Уже имеющиеся результаты измерений с использованием молибденовых (Mo) преобразователей следует помечать обозначением $\text{NO}_{2(\text{Mo})}$ или NO_{2+} .

Люминол-ХМД методом NO_2 измеряется напрямую, а NO опосредованно после окисления. Поскольку чувствительность сильно зависит от качества раствора люминола, которое снижается в процессе использования и старения (окисления), необходимо часто проводить повторную калибровку.

В дополнение к этим методам были разработаны методики детектирования NO_2 с помощью метода оптической абсорбции, включая спектроскопию с адаптивным диодным лазером (СПДЛ), дифференциальную оптическую абсорбционную спектроскопию, лазерно-индуцированную флуоресценцию (ЛИФ), спектроскопию ИК-поглощения с Фурье-преобразованием и нисходящую спектроскопию внутри кольцевого резонатора

(СРДС). Все они позволяют измерять NO_2 напрямую. Последние разработки в области СРДС для измерения NO_2 и NO как NO_2 после окисления озоном показывают неплохие результаты, но измерения все еще допускают неопределенности на нулевом уровне.

Недавно была продемонстрирована (Tuzson et al., 2013) приемлемость применения квантово-каскадного лазера исследовательского типа для непрерывных и прямых измерений NO и NO_2 . В будущем этот метод может стать альтернативным стандартным методом.

Не так давно также стало возможным купить монитор с резонатором ослабленного фазного смещения (КАПС). Проведенный эксперимент по взаимному сравнению на сети АКТРИС показал превосходные результаты. Однако пониженный предел детектирования (ППД) составляет около 50 ppt. Поэтому этот прибор очень хорошо подходит для измерений в сельской местности и местах, подверженных антропогенному воздействию, и не подходит для удаленных мест с обычной мольной долей NO_2 ниже 50 ppt.

В настоящее время не существует устоявшихся и проверенных временем методов, которые могут составить конкуренцию измерению в удаленных местах NO с помощью обусловленного озоном хемилюминесцентного детекторного анализа. Пассивные и активные интегрирующие методы не применяются в Программе ГСА из-за их слабой избирательности и временного разрешения.

16.4.5 Двоокись серы

Методические указания по измерению SO_2 пока не существуют в Программе ГСА. Общие рекомендации приведены в публикации ВМО (WMO, 2001). Однако Научно-консультативная группа ГСА по химически активным газам планирует создать такую же систему обеспечения качества для SO_2 (включая методические указания по измерениям и центральным учреждениям), какую она собирается создать в настоящее время для оксидов азота, после того, как этот вопрос будет решен.

Существуют различные методы определения содержания SO_2 в атмосфере. ЕМЕП использует интегрирующие методы, такие как импрегнированный щелочью фильтр (пакет) или нанесенный на поверхность кольцевой разлагатель; оба метода используют ионную хроматографию в центральной лаборатории. Эти методы потенциально обеспечивают более точные результаты, но с меньшим временным разрешением — обычно одна проба в день, что типично для интегрирующих методов. Кроме того, они требуют постоянного внимания, и расходы на персонал для анализа фильтров довольно высокие.

В группе измерений *in situ* широко используются методы ТСМ (фотометрия после реакции SO_2 с тетрахлормеркуратом) и импульсные флюоресцентные методы. Первый имеет высокую точность, но и высокий предел детектирования (ПД), а работа с ртутью в лаборатории может быть токсичной. Хотя отклик импульсного флюоресцентного детектора ниже, его простая тарировка, функциональная надежность, точность и специфическое состояние SO_2 делают его предпочтительным. Имеются также более чувствительные методы газовой хроматографии. Однако они требуют значительных специальных технических знаний и постоянного внимания. Для того чтобы повысить чувствительность, некоторые флюоресцентные анализаторы оборудованы фильтрами с более избирательным возбуждением. Например, два зеркальных узла соединяются в ряд и применяются специально отобранные ФМТ. Могут вноситься численные поправки на интерферирующие вещества, однако это не обязательно делать в сельских или удаленных районах. Типичный предел детектирования, который может быть достигнут с этими возможностями, составляет около 50 ppt. Можно дополнительно повысить чувствительность с помощью второго канала, в котором удаляется только SO_2 , что приводит к крайне специфическому считыванию после субтракции обоих каналов.

Поскольку SO_2 имеет короткое время жизни в атмосфере, понимание серного цикла требует знаний о характеристиках источников выброса и поглощения. Это условие

лучше всего выполняется при частоте отбора проб воздуха менее 1 часа. Поэтому лучшим методом для долгосрочного мониторинга SO_2 сегодня является комбинация из импульсного флуоресцентного анализатора и отбора проб на фильтр. Пробы воздуха для анализа с помощью фильтров должны отбираться через определенные интервалы времени, однако достаточно часто, для того чтобы служить средством контроля качества для постоянно действующего анализатора.

Более подробные рекомендации можно найти в публикации ЕМЕП (ЕМЕР, 2014), размещенной на сайте: <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>.

16.4.6 Молекулярный водород

Подробные методические указания для молекулярного водорода в настоящее время не существуют в Программе ГСА.

Результаты измерений молекулярного водорода выражаются в сухой мольной доле по самой последней шкале (ВМО, 2012b). Измерения H_2 можно проводить как *in situ*, так и с отбором проб во фляги и последующим анализом в лаборатории. Пример установки измерительной системы на глобальной станции ГСА приведен в работе Grant et al. (2010).

Измерения молекулярного водорода проводятся с помощью газовой хроматографии с последующим горячим восстановлением окиси ртути/УФ абсорбционным детектированием. Другая ГХ установка с импульсно-разрядными детекторами (ИРД) имеет более линейный отклик детектора и обеспечивает лучшую воспроизводимость для измерения молекулярного водорода.

Часто отмечались проблемы с нестабильностью H_2 в эталонных газах. Поэтому следует сверяться с рекомендациями по калибровке и обеспечению качества, изложенными в публикации ВМО (ВМО, 2012b).

16.5 АТМОСФЕРНЫЕ ВЛАЖНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ

Атмосферные влажные выпадения относятся к газам и частицам, выпадающим вместе с осадками на поверхность Земли. Эти газы и частицы имеют очень разнообразные источники и состав и, в основном, представлены в следовом количестве в атмосфере и осадках. Эти следовые вещества захватываются осадками в процессе их формирования в атмосфере и последующего выпадения на земную поверхность. Выпавшие вещества формируют важный вклад в массовый баланс загрязняющих веществ, связанных с переносом на большие расстояния. Эти вещества не только влияют на химический состав осадков, но также оказывают влияние на химический состав наземных и водных поверхностей, на которые они выпадают. Воздействия могут быть вредными или благоприятными, и они могут быть непосредственными и опосредованными. Например, кислотные влажные выпадения являются экологической проблемой, возникающей в результате сжигания ископаемого топлива. Это происходит, когда окислы серы и азота, выброшенные в процессе горения, трансформируются в атмосфере и превращаются в осадках в кислотообразующие сульфаты и нитраты. К другим следовым веществам, входящим во влажные выпадения, относятся морская соль, биогенные вещества, химические вещества из частичек почвы, токсичные органические и неорганические химические вещества, органические кислоты и др. Исследования показали, что некоторые химические вещества во влажных выпадениях могут стимулировать морскую биотическую жизнедеятельность, потенциально связывая атмосферные влажные выпадения с углеродным циклом и изменением климата.

Результаты измерений химического состава осадков говорят нам о том, какие следовые вещества и в каких количествах присутствуют во влажных выпадениях. Эта информация может быть использована для оценки качества воздуха, определения направления переноса (и его изменения) газовых составляющих и частиц, выброшенных в атмосферу.

Иными словами, измерения химического состава осадков предоставляют информацию об обмене следовыми веществами между атмосферой и сушей/океанами и поэтому имеют большое значение для нашего дальнейшего понимания химических циклов этих веществ, особенно тех, что приводят к нанесению ущерба наземным и водным системам или воздействуют на климат.

Необходимо проявлять особую осторожность при планировании измерений химического состава осадков для того, чтобы обеспечить их репрезентативность. Хотя измерения проводятся в определенном месте, в среднем они должны представлять измерения, сделанные в прилегающих районах. В целом, место отбора проб должно отражать особенности землепользования в этом районе. Например, место отбора проб в районе, где преобладает сельскохозяйственная деятельность, должно иметь сельскохозяйственную окружающую обстановку. Это качество пространственной репрезентативности должно простирается на все сезоны и даже на годы вперед. В идеале место должно быть репрезентативным в отношении и пространства, и времени. Загрязнение локального характера от источников сельскохозяйственной, промышленной или другой человеческой деятельности должно быть исключено также, как и локальное воздействие природных источников, например, океанических берегов, вулканов или фумарол. Отбор проб не должен подвергаться воздействию деревьев или другой растительности, а топография места отбора проб должна соответствовать уровню и экспозиции, относительно не подверженным влиянию преобладающих ветров, которые могут привести к нерепрезентативным результатам сбора дождевых осадков и снега. Следует также избегать контакта человека с пробами или контакта с чем бы то ни было, что могло бы изменить химический состав взятой пробы. Обеспечение репрезентативных измерений химического состава осадков подразумевает строгое выполнение требований, предъявляемых к месту отбора проб, условиям на этой площадке, установке приборов и оборудования, рабочим протоколам и к поддержанию площадки в рабочем состоянии. Эти требования перечислены в публикации ВМО (WMO, 2004b).

Мониторинг химического состава атмосферных осадков можно разделить на деятельность по отбору проб и проведению химического анализа.

16.5.1 Отбор проб

Главной задачей Программы ГСА по химическому составу осадков является отбор проб только влажных выпадений. Это означает, что пробы берутся только во время осадков, и следовые вещества оказываются в пробах только благодаря осадкам. Следовые вещества от пыли или высокодисперсных частиц или газов выпадают в то время, когда сухая погода исключена. Это делает возможным изучать химический состав осадков без загрязнения проб сухими выпадениями. Гораздо более важно, что установки и методы отбора репрезентативных проб влажных выпадений не подходят для сбора репрезентативных проб сухих выпадений. Физические и химические процессы, оказывающие влияние на влажные и сухие выпадения, совершенно разные.

Лучший способ обеспечить сбор только влажных проб заключается в использовании автоматического пробоотборника, который открывается только во время выпадения осадков. Типичный автоматический пробоотборник только для влажных выпадений имеет следующие компоненты: контейнер для проб осадков (воронка-сосуд, ведро и др.); крышка, которая открывается и закрывается над приемным отверстием контейнера; датчик осадков; электроприводной механизм с соответствующим электронным управлением и конструкция, поддерживающая корпус прибора с размещенными в нем компонентами. Контейнеры должны иметь достаточный объем для накопления всех осадков, собранных в течение периода пробоотбора. Рекомендованы системы, которые могут быть вручную активированы для тестирования, чистки и повседневного обслуживания прибора. Модульная конструкция, позволяющая удалять отдельные компоненты, например датчик, облегчает быстрый ремонт с минимальными средствами и специализированными знаниями. Альтернативой использованию автоматического пробоотборника является отбор проб вручную путем открытия контейнера для проб в

самом начале выпадения осадков и его закрытия, как только осадки прекратились. Это требует неустанного круглосуточного дежурства наблюдателя за погодными условиями и как следствие, ручной отбор проб является очень трудоемким.

В дополнение к отбору проб только влажных выпадений Программа ГСА по химическому составу осадков требует на каждой станции измерять количество выпавших осадков, используя стандартный осадкомер, одобренный к использованию национальной гидрометеорологической службой или эквивалентным ей органом (см. часть I, глава 6 настоящего Руководства). Предпочтительнее использовать ручные осадкомеры. Величина выпавших осадков используется для расчета массы химического вещества, выпавшего с осадками на определенную площадь поверхности земли (называется поток или нагрузка влажных выпадений). Стандартные осадкомеры призваны быть самыми точными и репрезентативными средствами измерения количества выпавших осадков. Таким образом, каждая станция должна проводить наблюдения с помощью осадкомера параллельно со своим пробоотборником для химического состава осадков. Объемы пробоотборников для химического состава осадков используются для расчета потоков влажных выпадений только, когда стандартный осадкомер сломался или временно не обслуживается для измерений. В таких случаях это необходимо отразить в записи результатов измерений.

Наивысшим приоритетом Программы ГСА по химическому составу осадков является отбор проб только влажных выпадений ежедневно (24 ч) с отбором проб в установленное время каждодневно, предпочтительно в 09:00 по местному времени. В случае если не хватает ресурсов для отбора и анализа ежедневных проб, периоды пробоотбора раз в несколько дней с дискретностью до одной недели являются следующим наивысшим приоритетом. Альтернативные протоколы пробоотбора описаны в публикации ВМО (WMO, 2004b). Ежедневный отбор проб сокращает потенциальные возможности для деградации неустойчивых химических веществ и для других физических и химических изменений в пробе, пока она содержится в полевом пробоотборнике. От протокола ежедневного отбора проб с меньшей долей вероятности может пострадать не только чистота пробы, но и полученные данные также имеют большую ценность. Анализы траекторий штормов и модели источник-рецептор значительно менее сложные, когда осадки вероятнее всего пришли от одного явления или шторма. Значительно более вероятно, что многодневные или еженедельные пробы содержат осадки от нескольких штормов, каждый из которых развивается в различных метеорологических условиях. К тому же, суточные данные могут быть математически интегрированы для определения средних значений за неделю или за более продолжительный период, но еженедельные данные не могут быть дифференцированы в суточные компоненты без существенных ограничений.

Контейнеры, используемые для сбора, хранения и перевозки проб, должны быть небьющимися и герметичными, чтобы не допустить утечку жидкости или газов. Рекомендуется использовать контейнеры из полиэтилена высокой плотности. Все контейнеры для проб должны быть промыты дистиллированной водой известного и гарантированного качества. В отчете (WMO, 2004b) содержится подробное описание процедур очистки контейнеров и обеспечения поддержания стандартов чистоты во время сбора, хранения и перевозки проб.

16.5.2 Химический анализ

Рекомендуются следующие химические параметры для анализа проб осадков в рамках ГСА: рН, электропроводность, сульфаты, нитраты, хлориды, аммоний, натрий, калий, магний и кальций. Анализы на формиаты и ацетаты рекомендованы для районов, в пробах из которых подозревается высокое содержание органической кислоты. Концентрации нитритов, фосфатов и фторидов также могут быть важны в определенных районах, хотя на сети ГСА их анализы делать не обязательно. Предпочтительные аналитические методы приведены в таблице 16.2.

Прошлый опыт работы региональных сетей и проведения лабораторных взаимных сравнений показал, что измерять рН в осадках трудно, главным образом, из-за малой ионной силы пробы. Пробы также могут разлагаться из-за биологической активности и

Таблица 16.2. Химические параметры, обязательные для анализа в Программе ГСА по химическому составу осадков наряду с рекомендованными аналитическими методами

<i>Аналит-вещество</i>	<i>Статус</i>	<i>Предпочтительные методы^a</i>
pH	Обязательный	Стеклянный электрод
Электропроводность	Обязательный	Ячейка проводимости
Щелочность	По усмотрению	Титрование
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Обязательный	IC
NH ₄ ⁺	Обязательный	IC, AC
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Обязательный	IC, ICP, AAS/AES
Органические кислоты ^b	По усмотрению	IEC, IC
NO ₂ ⁻ , F ⁻	По усмотрению	IC
PO ₄ ³⁻	По усмотрению	IC, AC

Примечания:

- a IC = ионная хроматография; AC = автоматизированная цветометрия; ICP = спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; IEC = ионо-эксклюзионная хроматография; AAS = атомно-абсорбционная спектрометрия; AES = атомно-эмиссионная спектрометрия.
- b Для районов с пробами, содержащими высокие концентрации органических кислот, рекомендованы анализы на формиаты и ацетаты.

поэтому они должны храниться в холодильнике до момента их анализа, после того как они нагреются до комнатной температуры. Измерения pH должны проводиться в течение двух дней после доставки пробы в лабораторию.

Измерители pH, которые можно купить, имеют разные индивидуальные характеристики и возможности. Измеритель pH должен иметь как отсекаемую, так и наклонную настройку и должен проводить измерения с точностью $\pm 0,01$ единицы pH. Во многих случаях предпочтительнее приборы с комбинированными электродами, имеющими и измерительную и эталонную функции, поскольку они требуют меньшего количества пробы, но набор из двух электродов может также использоваться с измерителем pH. Измерительный стеклянный электрод чувствителен к ионам водорода, и эталонным электродом может быть каломель (хлорид ртути) или серебро/хлористое серебро. Сейчас имеются в продаже электроды с малой ионной силой. Другие эталонные электроды также могут использоваться до тех пор, пока они имеют постоянный потенциал. При выборе электрода проверьте его способность измерять растворы с малой ионной силой путем измерения сертифицированного эталонного материала. Время отклика должно быть меньше 1 мин и при этом не должен требоваться дополнительный хлорид калия (KCl).

Электропроводность раствора является обратным значением ее удельного сопротивления и может быть напрямую измерена с помощью мостика для измерения электропроводности с измерительной ячейкой. Электропроводность изменяется с изменением температуры раствора, и она пропорциональна концентрации и разновидности свободных ионов, присутствующих в растворе. Поскольку электропроводность также зависит от поверхности электрода и расстояния до него, измерительная аппаратура должна тарироваться для достижения емкости сосуда или для регулировки прибора. Раствор KCl известной концентрации и электропроводности используется для тарировки. Электропроводность измеряется и выражается в единицах микросименсах на сантиметр ($\text{мкм} \cdot \text{см}^{-1}$), приведенных к 25 °C. Диапазон электропроводности проб осадков колеблется от 5 до 1 000 $\text{мкм} \cdot \text{см}^{-1}$. В случае малого объема пробы, аликвота, которая используется для измерения электропроводности, может использоваться для определения pH. Если так и делается, то сначала необходимо измерить электропроводность, чтобы избежать возможной ошибки из-за солевого загрязнения от pH электрода.

Аппаратура для измерения электропроводности состоит из:

- a) измерителя электропроводности (с рабочим диапазоном от 0,1 до 1 000 мкм·см⁻¹; или лучше, от 0,01 до 1 000 мкм·см⁻¹). Точность должна быть в пределах 0,5 % диапазона и погрешность 1 % диапазона;
- b) ячейки для измерения электропроводности (если ожидается, что значения в пробах осадков будут в основном очень низкие (< 20 мкм·см⁻¹), то используется специальная ячейка для измерения электропроводности с низкой емкостью сосуда;
- c) термометра (от 0 °С до 40 °С/0,1 °С);
- d) водяного термостата при 25 °С;
- e) сосуда из полиэтилена или стекла соответствующего диаметру используемой ячейки.

В последние годы широко используется ионная хроматография (ИХ) для анализа главных анионов и катионов в осадках, в основном в сочетании с электрохимическим детектированием.

Сульфаты, нитраты, хлориды, а также другие анионы в осадках сепарируются на ионообменной колонке вследствие их различных свойств с обменным материалом. Обычно для сепарирования анионов используется материал полимер с активным участком, покрытым четвертичным аммонием. После сепарирования анионы проходят через фильтр, который меняет все катионы на ионы Н⁺. Вместо сильнокислотной катионообменной колонки сегодня применяют микромембраны и самогенерирующиеся подавители с химической или электрохимической регенерацией. В результате реакции подавления соответствующие кислоты элюентных ионов и хлоридов, нитратов и сульфатов достигают детектора электропроводности. Пониженная базовая электропроводность и более сильные аналитические сигналы теперь позволяют обнаруживать анионы даже в более узком диапазоне мкм·л⁻¹.

В продаже сейчас существует несколько анионных обменников с различными свойствами. Время, затраченное для проведения одного анализа, и качество сепарирования одиночных сигналов зависят от типа колонки и элюента, а также от концентрации и скорости потока элюента.

Любые анионы с периодом удержания, похожим на время удержания главных анионов в растворе, могут стать причиной интерференции. Например, когда присутствует NO₂⁻, он элюирует сразу после Cl⁻, который может стать причиной пика асимметрии. В редких случаях, когда концентрация Cl⁻ очень высокая по сравнению с NO₃⁻, он может также влиять на определение NO₃⁻. Следует сверяться с наставлением на предмет получения информации о том, как различные интеграционные программы решают эту проблему.

На одной и той же колонке для сепарирования анионов при аккуратном использовании можно выполнить до нескольких тысяч анализов. Наиболее эффективным методом защиты сепараторной колонки является использование перед основной колонкой колонки предварительной сепарации. Подробности предоставляются производителями колонок в руководстве для их использования.

Принцип измерения катионов тот же самый, что и для определения анионов, за исключением того, что используются другие материалы в колонке, и во многих случаях не нужна подавительная колонка. Материалом для сепарирования катионов обычно служит катионообменная смола с группами активной поверхности. Ионы натрия, аммония, калия, кальция и магния определяются детектором электропроводности без замены элюента, когда используются определенные колонки. В других колонках моновалентные катионы (Na⁺, NH₄⁺, K⁺) определяются с помощью использования элюента и двухвалентных катионов (Mg²⁺ и Ca²⁺) с другим элюентом (вследствие их более высокого сходства со смолой).

Любой катион с периодом удержания, похожим на тот, что используется для главных катионов, может стать причиной интерференции. Например, в пробах с высокой концентрацией Na^+ , пик NH_4^+ , становится асимметричным и зачастую является причиной значительных ошибок. В этом случае измерение с использованием более ослабленного элюента может улучшить выделение пиков.

Натрий, калий, магний и кальций в осадках часто анализируются методом атомной спектроскопии. Можно использовать методы, основанные на пламенной (атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС)), и на плазме (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Для этих ионов ионная хроматография не имеет особых преимуществ в отношении чувствительности, точности и погрешности измерений перед спектроскопическими методами, хотя анализ всех ионов по одной пробе за один раз невозможен с использованием пламенной ААС или АЭС (одноэлементные методы).

Ионы в растворе с пробой трансформируются в нейтральные атомы в пламени смеси воздуха/ацетилена. Свет от полого катода или безэлектродной разрядной лампы (ЭРЛ) проходит сквозь пламя. В режиме ААС абсорбция света атомами в пламени измеряется детектором после монохроматора, установленного на нужную длину волны. Абсорбция света пропорциональна концентрации ионов в пробе. В режиме АЭС измеряется свет, испускаемый атомами, возбужденными в пламени. Большинство продаваемых приборов можно эксплуатировать в обоих режимах. Атомно-эмиссионная спектрометрия является предпочтительным режимом для измерения натрия.

При использовании атомно-абсорбционной спектрометрии может отмечаться как ионизация, так и химическая интерференция. Эти интерференции вызваны другими ионами в пробе, которые уменьшают число нейтральных атомов в пламени. Ионизационной интерференции можно избежать путем добавления в пробы и тарировочные растворы относительно большого количества легко ионизирующихся элементов. Для определения натрия и калия добавляется цезий. Для устранения химической интерференции от алюминия и фосфата можно добавлять в пробы и тарировочные растворы лантан для определения кальция и магния.

Муравьиная и уксусная кислоты (HCOOH и CH_3COOH соответственно) являются основными химическими веществами атмосферных осадков как в континентальных, так и морских регионах. Имеющиеся свидетельства позволяют говорить о том, что эти вещества происходят в основном от природных источников биогенной деятельности; оба источника и непосредственная эмиссия этих веществ (над континентами) и эмиссия веществ-предшественников (прекурсоров), очевидно, играют важную роль. Сжигание биомассы и ископаемого топлива также приводит к эмиссии в атмосферу карбоновых кислот и/или их прекурсоров.

Карбоновые кислоты в осадках очень нестабильны и быстро исчезают из пробы без предохранительных мер. Для получения надежных данных пробы атмосферных осадков должны отбираться ежесуточно или для каждого отдельного явления выпадения осадков и без промедления сохраняться путем добавления в них биоцидов, например хлороформа (CHCl_3). Чаще всего 250 мл аликвота пробы (или меньше для явлений с низким уровнем осадков) смешивают с 0,5 мл CHCl_3 . Пробы тщательно закупориваются и хранятся в холодильнике до проведения анализа.

Карбоновые вещества можно анализировать как на ИХ (используя ослабленный элюент), так и с помощью ион-эксклюзионной хроматографии (ИЭХ). Тем не менее, ацетат и пропионат, как правило, элюируют совместно, когда анализируются на ИХ, а значит невозможно при анализе определить количественно. Метод ИЭХ демонстрирует меньшую интерференцию, связанную с совместно элюирующими веществами, и, таким образом, он предпочтительнее для анализа проб осадков.

Для проведения анализа на ИЭХ пробы добавляются в элюент соляной кислоты (HCl), который затем пропускают через колонку сепаратора, колонку подаватель и детектор.

Смола в колонке сепаратора отделяет анионы, используя принцип исключения Доннана; анионы удерживаются и последовательно сепарируются на основе их соответствующего pK_a и ван-дер-ваальсовского взаимодействия со смолой. Анионы более сильных кислот с меньшим pK_a , таким как у H_2SO_4 , HNO_3 и HCl , эффективно выводятся и рано совместно элюируют в хроматограмме; анионы более слабых кислот, таких как $HCOOH$ и CH_3COOH , элюируют в хроматограмме позже. Колонка-подавитель включает в свой состав катионообменную смолу с серебром, добавленным к центру обмена; H^+ обменивается с серебром; высвобожденное серебро последовательно вступает в реакцию с Cl^- в элюенте и образуется хлористое серебро ($AgCl$), которое осаждается в колонке. Кислый аналит выходит из подавителя с потоком дистиллированной воды. Регистрация осуществляется по электропроводности.

16.6 АЭРОЗОЛИ

Атмосферные аэрозоли очень важны для широкого круга вопросов, включая глобальное изменение климата, закисление, качество воздуха в региональном и локальном масштабах и здоровье человека. Воздействие на климат аэрозолей является следствием радиационных воздействий и их косвенных воздействий на характеристики облачности. Региональные проблемы включают в себя потенциальное воздействие на здоровье человека и смертность, а также воздействие на окружающую среду, такое как ухудшение видимости. Главные источники аэрозолей включают в себя городскую/промышленную эмиссию, смог от сжигания биомассы, вторичное образование от газообразных аэрозольных прекурсоров, морскую соль и пыль. Проблемные вопросы включают в себя определение природных источников аэрозолей и органических фракций.

В таблице 16.3 представлен перечень параметров аэрозолей, рекомендованных для измерения по Программе ГСА. Методические указания по комплексным измерениям аэрозолей представлены в публикациях ВМО (WMO, 2003b; WMO, 2011c), которые в настоящее время пересматриваются.³

Таблица 16.3. Перечень комплексных переменных факторов аэрозолей, рекомендованных для долгосрочного измерения в глобальной сети

<i>Переменная величина</i>	<i>Регулярность наблюдений</i>
Многоволновая оптическая плотность аэрозоля	Постоянно
Суммарная концентрация твердых частиц в двух размерах фракций (мелкодисперсный, крупнодисперсный)	Постоянно
Суммарная концентрация главных химических компонентов в двух размерах фракций	Постоянно
Коэффициент абсорбции света на различных длинах волн	Постоянно
Рассеяние света и полусферный коэффициент обратного рассеяния на различных длинах волн	Постоянно
Численная концентрация аэрозолей	Постоянно
Распределение аэрозолей по размерам	Постоянно
Численная концентрация ядер конденсации облака при различной степени перенасыщения	Постоянно
Вертикальное распределение обратного рассеяния и угасания аэрозолей	Постоянно

³ Последние версии представлены в публикациях ГСА (доступны на <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw-reports.html>).

<i>Переменная величина</i>	<i>Регулярность наблюдений</i>
Химический состав с четко определенным разделением на фракции по размерам	Периодически
Зависимость переменных аэрозолей от относительной влажности, особенно распределения по размерам числа аэрозолей и коэффициента обратного рассеяния	Периодически

Источник: WMO (2011b)

16.6.1 Измерения химического состава аэрозолей

В настоящее время отбор на фильтр аэрозолей из воздуха с последующим лабораторным анализом все еще остается самым распространенным используемым экономичным методом определения химического состава аэрозолей, несмотря на хорошо документированные артефакты. Артефакты очень часто связаны с присутствием полуволетучих веществ, которые могут либо конденсироваться в процессе отбора пробы (позитивный артефакт) или испаряться с фильтра после отбора пробы (негативный артефакт). Ряд методов был предложен для ограничения этих артефактов, но ни один из них не удовлетворяет условиям применения ко всем химическим веществам, присутствующим в аэрозоле.

Оптимальное множество для исследования химических свойств аэрозолей состояло бы из ряда разлагателей для удаления способных конденсироваться веществ, присутствующих в газовой фазе (ограничивающий позитивный артефакт) и фильтрующего элемента, собирающего как твердые частицы, так и способные конденсироваться вещества, переизлученные с первого фильтра (что является причиной негативного артефакта). Созданы фильтрующие элементы, состоящие из пакета последовательно соединенных фильтров и наполнителей различного типа для сбора аэрозолей и избирательного улавливания газов и аэрозольных волетучивающихся продуктов. В идеале отбор проб для неорганических и углеродсодержащих соединений и неорганических соединений проводится по двум различным пробоотборным линиям, поскольку для анализа элементарного и органического углерода (ЭУ/ОУ) требуются разного вида разлагатели и наполнители фильтров. Третья линия могла бы быть задействована для отбора проб и анализа элементарного состава аэрозоля.

Ясно, что методы ограничения артефактов могут быть довольно непрактичными и относительно дорогостоящими. Для целей ГСА, учитывая удаленность и наличие ресурсов на ряде станций, использование разлагателей должно рассматриваться как простая рекомендация, а не требование. Однако это означает, что отбираемые в пробе артефакты действительно существуют для ряда полуволетучих соединений, особенно когда температура в пробоотборной системе превышает 20 °С. Это должно учитываться при передаче данных в Мировой центр данных по аэрозолям.

Для целей ГСА допускается линии отбора как высокообъемных, так и малообъемных проб. Для простоты предлагается использовать метод дифференцирования для отделения крупнодисперсной фракции от мелкодисперсной фракции. В частности, один фильтр должен располагаться за входным сечением 10 мкм аэродинамического диаметра. Параллельный фильтр следует расположить за входным отверстием, подходящим для мелкодисперсной фракции (например, 2,5 мкм аэродинамический диаметр при относительной влажности окружающего воздуха или 1,0 мкм в сухом воздухе). Одновременно второй фильтр дает мелкодисперсную фракцию, разница между двумя фильтрами будет давать крупнодисперсную фракцию. Для высокообъемных отборов проб использование раздвоенных пробоотборников представляет собой интересную альтернативу дифференциации на крупнодисперсные и мелкодисперсные фракции аэрозолей.

Низкообъемные пробоотборники легче использовать, чем высокообъемные пробоотборники. Для повседневных долгосрочных измерений аэрозолей на станциях ГСА рекомендуется на низкообъемных пробоотборниках использовать до трех фильтрующих элементов диаметром 47 мм, соединенных параллельно. Если финансовые ограничения не позволяют этого делать, следует учитывать следующие приоритеты для отбора проб на фильтры: i) тефлоновые фильтры для гравиметрических и ионных анализов; ii) фильтры с кварцевой нитью для анализа углеродсодержащих аэрозолей; iii) тефлоновые фильтры для элементарных анализов. Каждый комплект в идеале должен состоять из двух фильтров, один для общей массы частиц менее 10 мкм диаметром и один для мелкодисперсной фракции. Разделение будет достигнуто использованием фильтров за входными избирательными по размеру отверстиями. Высокообъемные пробоотборники обычно более дорогие, и поэтому параллельное использование более одного комплекта пробоотборников зачастую непрактично. По этой причине рекомендуется использовать высокообъемные пробоотборники с кварцевыми нитями для неорганических и ЭУ/ОУ анализов. Следует отметить, что разлагатели для высокообъемных пробоотборников отсутствуют в продаже.

Не существует рекомендаций для установленного времени отбора проб, поскольку время будет сильно зависеть от станции. Обычно пробоотбор за короткое время (от 24 до 48 ч) предоставляет информацию, которую легче использовать в моделях, и следует отдавать предпочтение пробоотбору за период более одной недели, даже если он не непрерывный. Фильтры следует вытащить из устройства для отбора проб сразу после завершения отбора пробы и хранить их при температуре от 0 °С до 5 °С, если анализы нельзя провести немедленно. Регулярно следует выполнять холостое определение для контроля загрязнения. В идеале холостые определения готовятся путем установки фильтров в устройство для отбора проб с откачкой воздуха. Мы рекомендуем выполнять одно холостое определение на каждые 10 проб.

Для каждой станции ГСА, ведущей наблюдения за аэрозолями, настоятельно рекомендуется составлять перечень измерений основных химических составляющих аэрозоля: i) масса; ii) главные ионные соединения; iii) углеродсодержащие компоненты; iv) пылевые аэрозоли.

Концентрация по массе атмосферных аэрозолей очевидно является важнейшим параметром в программе измерений ГСА. Рекомендуется делать это гравиметрически на тефлоновых фильтрах. Она выражается в единицах $\text{мкм} \cdot \text{м}^{-3}$, где объем приведен к STD. Обновленные методические указания по измерениям концентрации по массе с использованием гравиметрического анализа тефлоновых фильтров приводятся в публикации ВМО (WMO, 2011с).

Колебательные микровесы с постепенно затухающим элементом (ТЕОМ) широко используются для измерений аэрозолей по массе. Прибор обеспечивает непрерывное измерение и может выдавать данные с высоким временным разрешением. Обычный ТЕОМ имеет рекомендованную установленную температуру 50 °С. Имеются свидетельства того, что полуволетучие компоненты аэрозолей теряются при измерении прибором ТЕОМ при данной температуре. Наиболее вероятным объяснением является то, что полуволетучие органические вещества, нитраты и вода теряются из аэрозоля во время отбора пробы. В новых моделях ТЕОМ рабочая температура понижена до 30 °С для того, чтобы сократить потери полуволетучих компонентов. Кроме того, резкое изменение относительной влажности в окружающем воздухе может стать причиной отрицательных показаний массы, считываемых с прибора. Новые модификации прибора предусматривают высушивание аэрозольных частиц перед измерением с целью уменьшения воздействия относительной влажности воздуха.

Различные типы прибора для непрерывного измерения массы, β -дозиметры, также поступили в продажу. Они работают на принципе ослабления β -лучей слоем аэрозолей. Источником β -лучей обычно служит распад изотопов ^{14}C или ^{85}Kr , и ослабление излучения может быть откалибровано с известной массой. Отбор проб может проводиться на отдельные фильтры или ленты из фильтра, и β -лучи, проходящие сквозь фильтр, непрерывно отслеживаются. β -дозиметры имеют те же самые присущие им трудности с

улетучиванием, что и ТЕОМ. Однако по сравнению с гравиметрическими методами они дают обычно разумное решение проблемы. Обновленные методические указания по измерениям концентрации по массе на принципе бета-распада (с использованием модели Met One прибор BAM-1020) представлены в публикации ВМО (WMO, 2011с).

Концентрация важнейших неорганических соединений является одним из ключевых параметров, входящих в информацию, рекомендованную для станций ГСА. Основные ионные соединения включают в себя сульфаты, нитраты, хлориды, натрий, аммоний, калий, магний и кальций. Эта селекция соединений основана на том, что аналитические процедуры для этих соединений хорошо отработаны. Более важно, что для большинства атмосферных условий предполагается, что этот набор ионов отвечает за большую часть массы аэрозоля, и измерения в этой части являются важным шагом к замыканию массы аэрозолей. Как уже упоминалось выше, количественные измерения нитрата с использованием фильтрового метода остаются проблематичными и связаны с большими неопределенностями.

В Программе ГСА рекомендуется, чтобы анализы проводились с использованием ионной хроматографии с точки зрения сокращения расходов. Метод ИХ имеет преимущество по химическому составу и относительно низким расходам в расчете на один проведенный анализ, и он настолько отработан практически, что чувствительность к каждому ионному соединению, расходы и техническое обслуживание оборудования довольно хорошо известны. Если ИХ выставлен правильно, то все рекомендованные ионные соединения могут быть проанализированы за один единственный ввод пробы. Альтернативные аналитические методы существуют, но их использование может привести к систематическим разбросам в данных со станций ГСА. Частью обязанностей лаборатории каждой станции является документирование эквивалентности этих альтернативных методов, таких как ААС или МС-ИСП, методу ИХ, где бы они ни использовались. Калибровка прибора ИХ является составной частью стандартных рабочих процедур для каждой лаборатории, и каждая лаборатория обязана применять процедуры контроля качества, которые гарантируют точность калибровки. Рекомендации для ГСА те же самые, что приводятся в публикации ВМО (WMO, 2004b) для определения химического состава атмосферных осадков. Кроме того, следует тщательно вести протоколы по извлечению фильтров.

Появляются приборы, приспособленные для непрерывного и почти непрерывного измерения сульфатов, нитратов и органического углерода в аэрозолях. В частности, успехи в масс-спектрометрии аэрозолей (МСА) привели к созданию приборов, которые могут использоваться для мониторинга аэрозолей, предоставляя возможность измерять количественно общую массу и распределение по размерам нестойких химических компонентов в диапазоне размера аэрозоля меньше микрона. Например, мониторы химического состава аэрозолей (МХСА) являются упрощенной версией МСА, которые могут обеспечивать данные об установленных по химическим свойствам нагрузках по массе и масс-спектрах аэрозолей с временным разрешением в один час. Еще не существует стандартных процедур для МХСА или других приборов МСА, но приемлемость этого метода для долгосрочного мониторинга очевидна, и, несомненно, в будущем это приведет к пересмотру процедур определения химического состава аэрозолей.

Концентрация углеродсодержащих соединений (с элементарными и органическими фракциями) также является одним из ключевых параметров, входящих в информацию, рекомендованную для станций ГСА. Углеродсодержащие соединения все еще являются менее всего изученными и наиболее трудно поддающимися описанию из всех аэрозольных химических компонентов. Общая масса углеродного аэрозоля может быть разделена на три фракции: неорганические карбонаты, органический углерод (ОУ) и третья фракция неоднозначно называемая в научной литературе элементарным углеродом (ЭУ), черным углеродом (ЧУ), сажой или устойчивым углеродом с не совсем ясным определением этих терминов. Рекомендации для правильного использования терминологии, связанной с ЧУ, были предложены в работе Petzold et al. (2013) для прояснения терминов, используемых в атмосферных исследованиях; они рекомендуют использовать термин «черный углерод» только в качественном смысле и термины, относящиеся к методике измерения, использовать при сообщении о количественных

результатах. В соответствии с этой терминологией термооптические методы могут использоваться для получения данных об общем количестве углерода (ОКУ) и фракций ОУ/ЭУ в атмосферных аэрозольных фильтрах. При использовании оптических методов поглощающий свет компонент называется эквивалентным черным углеродом (ЭЧУ), даже при том, что оптические методы точно не определены для углерода.

В Программе ГСА рекомендуется измерять ОКУ, ОУ и ЭУ, оставляя без внимания относительно второстепенные и трудно определяемые неорганические углеродные компоненты и более сложные вопросы состава органического углерода. Пробоотбор аэрозольных углеродсодержащих материалов рекомендуется осуществлять с использованием кварцевых фильтров, предварительно обожженных при температуре от 350 °С до 400 °С в течение 2 часов, и с той же частотой отбора проб, что и для тефлоновых фильтров. Кварцевые фильтры можно анализировать на ОКУ, используя метод термального выделения. Концентрация по массе общего количества углерода получается термальным окислением углерода, обычно при 750 °С в присутствии катализатора, до поддающегося измерению диоксида углерода. Регистрация выделенного диоксида углерода осуществляется двумя способами: либо восстановлением до метана в присутствии катализатора и затем ПИД, или прямой регистрацией детекторами НИГА (недисперсионным инфракрасным газовым анализатором).

Измерение компонентов ОКУ — ОУ и ЭУ — является более трудной задачей, чем измерение ОКУ (Schmid et al., 2001). Различие между фракциями достигается терморегулируемым испарением/пиролизом. За этим следует каталитическое окисление CO₂ и регистрация с помощью НИГА или на некоторых приборах дальнейшее каталитическое восстановление CO₂ до CH₄ и заключительное детектирование ПИД. Используются различные программы терморегуляции. В настоящее время ГСА рекомендует использовать один из трех термооптических методов: протокол IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments = Межведомственная система мониторинга окружающей среды), (Chow et al., 1993; Chow et al., 2005); протокол NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health = Национальный институт профессиональной техники безопасности и охраны здоровья), (Birch and Cary, 1996) и протокол EUSAAR-2 (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research = Европейские суперсайты для исследований атмосферного аэрозоля), (Cavalli et al., 2010). Отмечается относительно хорошее согласование между протоколами IMPROVE, NIOSH и EUSAAR-2 для определения ОКУ, в то время как они очень сильно отличаются от определения ЭУ (Chow et al., 2001). В силу того, что ЭУ составляет относительно малую часть ОКУ, определение ОУ с помощью этих трех протоколов также сопоставимо. В Управлении по охране окружающей среды (EPA) США считается, что протоколы IMPROVE и EUSAAR-2 подходят больше всего для фоновых станций, находящихся не в городской местности, в то время как NIOSH применяется для анализа проб со станций в городах. Поэтому для глобальных станций ГСА, расположенных в удаленных местах, предпочтительнее использование протоколов EUSAAR-2 и IMPROVE. Использование протоколов EUSAAR-2 и IMPROVE для определения ЭУ может привести к различным результатам, но следует предпочесть эти методы любым другим альтернативным. Когда бы ни применялся альтернативный подход для измерений ОКУ, рекомендуется периодически проводить определение ОКУ с помощью одного из термооптических методов, для того чтобы можно было сопоставить полученные результаты. Это также верно для методик МСА, пока окончательно не будет принят стандартный протокол.

Использование оптических методов для оценки эквивалентного черного углерода (ЭЧУ) заключается в измерении изменения в значении оптического пропускания в отложенных частичках на фильтре (абсорбция) и применении конкретных для станции и типа прибора коэффициентов массовой абсорбции для получения значения ЭЧУ. Необходимо сделать два ключевых допущения для расчета массовой концентрации эквивалентного черного углерода на основании измерений световой абсорбции: i) черный углерод является единственным соединением, отвечающим за световую абсорбцию аэрозоля; ii) черный углерод в пробе имеет точно такой же коэффициент массовой абсорбции, как и эталоны, используемые в лаборатории для тарировки абсорбционных приборов. Эти допущения могут изменяться на основании экспериментальных определений коэффициента массовой абсорбции путем проведения одновременных измерений световой абсорбции

и измерений ЭУ, как это описано выше. На станциях, где измерение концентрации ЭУ на фильтрах с кварцевой нитью не входит в стандартную программу, можно использовать менее частый отбор проб для получения конкретных для станции и сезона значений коэффициента массовой абсорбции. Таким образом, для измерений ЭЧУ по Программе ГСА необходимо знать экспериментально полученные значения коэффициента массовой абсорбции на станции, когда оценивается массовая концентрация углерода по измерениям световой абсорбции.

Использование газокапельных методов (ламп накаливания), таких как одночастичные сажевые фотометры или методы, основанные на летучести, такие как сканирующий измеритель летучих мобильных частиц (SMPS), может предоставить информацию о тугоплавких материалах, присутствующих в аэрозоле, но их использование для целей мониторинга на станциях ГСА остается проблематичным, учитывая отсутствие стандартных протоколов и соответствующих взаимных сравнений с термооптическими методиками.

Пылевые аэрозоли могут отбираться в пробе относительно легко, без проблем, связанных, в большей степени, полулетучими компонентами аэрозоля, например, органическими веществами и азотно-кислым аммонием. На станциях ГСА рекомендуется использовать методологию многоэлементного анализа для определения компонентов минеральной пыли. Тефлоновые фильтры должны анализироваться, по крайней мере, на четыре главных корковых (земной коры) элемента: алюминий (Al), кремний (Si), железо (Fe), титан (Ti) и скандий (Sc), и связанные с ними элементы: натрий (Na), магний (Mg), калий (K) и кальций (Ca). Не существует рекомендаций относительно каких-то особых аналитических методов, поскольку имеются в наличии разнообразные методы анализа, включая рентгеновское излучение, индуцируемое потоком протонов (РИПП); инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА); рентгеновская флуоресценция (РФ); атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Эти методы обычно имеют высокую чувствительность к корковым элементам. Не все методы могут обеспечить анализ всех необходимых элементов, поэтому может понадобиться сочетание двух и более методов, в зависимости от их пригодности.

16.6.2 Измерения *in situ* аэрозольных радиационных характеристик

Для изучения климата необходимы следующие радиационные характеристики аэрозолей, все на множественных длинах волн по диапазону видимого спектра:

- a) коэффициент аэрозольного ослабления света (σ_{ep}) и его два компонента (рассеяние и абсорбция);
- b) оптическая плотность аэрозоля (σ , см. 16.6.5), определяемая как интеграл по вертикальному столбу коэффициента аэрозольного ослабления света;
- c) альbedo однократного аэрозольного рассеяния (ω_0), определяемое как $\sigma_{\text{sp}}/(\sigma_{\text{ap}} + \sigma_{\text{sp}})$, описывает относительный вклад рассеяния и абсорбции в общее ослабление света. Чисто рассеивающие аэрозоли (такие как серная кислота) имеют значения, равные 1, в то время как очень сильные абсорбенты (например черный углерод) имеют значения около 0,3;
- d) модели радиационного переноса обычно требуют одного или двух интегральных свойств углового распределения рассеянного света (фазовая функция): фактора асимметрии (g) или рассеянной к зениту фракции (β). Фактором асимметрии является косинус средневзвешенной фазовой функции, изменяющийся в диапазоне значений от -1 для полностью рассеянного света до $+1$ для полностью рассеянного вперед света. Рассеянная к зениту фракция представляет собой фракцию солнечного света, рассеянную в направлении вертикально вверх (обратно в космос), которая зависит от солнечного зенитного расстояния (угла), а также от распределения по размеру частиц и химического состава частиц. Она может быть оценена по значению фракции полусферического обратного рассеяния (b);

- e) эффективность рассеяния по массе для соединений i , (α_{ai}) используется в моделях химического переноса для оценки радиационного воздействия каждого химического соединения, прогнозируемого моделью. Она часто рассчитывается как наклон линейной регрессии, связанной с коэффициентом аэрозольного рассеяния света (σ_{sp}) и концентрацией по массе химических веществ (все же множественная линейная регрессия предпочтительнее для изучения ковариантности некоторых химических соединений). Этот параметр имеет единицу измерения $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$;
- f) эффективность абсорбции по массе для соединений i , (α_{ai}) используется в моделях химического переноса для оценки радиационного воздействия каждого химического соединения, прогнозируемого моделью. Она часто рассчитывается как наклон линейной регрессии, связанной с коэффициентом аэрозольной абсорбции света (σ_{ap}), и концентрацией по массе химических веществ (все же множественная линейная регрессия предпочтительнее для изучения ковариантности некоторых химических соединений). Этот параметр имеет единицу измерения $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$;
- g) функциональная зависимость компонентов коэффициента аэрозольного ослабления света (σ_{ep} , σ_{sp} , σ_{ap}) от относительной влажности, $f(\text{RH})$, выраженная как величина, кратная значению при низкой эталонной относительной влажности (обычно $< 40\%$).

Коэффициент аэрозольного рассеяния света измеряется с помощью интегрирующего нефелометра. Интегрирующие нефелометры используются на станциях фонового мониторинга с момента установки четырехволнового прибора в обсерватории НУОА Мауна-Лоа в 1974 г. В настоящее время на всем земном шаре имеется около четырех десятков станций мониторинга σ_{sp} на постоянной основе, входящих в глобальную сеть ГСА. Некоторые из них используют в эксплуатации одноволновые приборы, но большинство измеряют σ_{sp} на трех длинах волн. Многоволновый интегрирующий нефелометр TSI модели 3563 работает на длинах волн 450, 550 и 700 нм и имеет возможность дополнительно измерять σ_{sp} в двух угловых диапазонах: общее рассеяние ($7\text{--}170^\circ$) и полусферическое обратное рассеяние ($90\text{--}170^\circ$, обозначаемое σ_{bsp}). Интегрирующий нефелометр Аврора 3000, производимый компанией Ecotech, дает сопоставимые результаты измерения. Пока не существуют приборы для прямого определения g или β , можно использовать соотношение $b = \sigma_{bsp}/\sigma_{sp}$ для оценки каждого из этих параметров (обновленные методические указания приводятся в публикации ВМО (WMO, 2011с)). Также в продаже имеются более простые, менее дорогие и менее чувствительные одноволновые приборы. Эти приборы могут обеспечить получение полезной информации о коэффициенте аэрозольного рассеяния света на региональных станциях, где аэрозольные нагрузки позволяют использовать менее чувствительные приборы.

Имеются в продаже приборы, способные определять с высоким временным разрешением коэффициент аэрозольной абсорбции света. Они основаны на скорости изменения пропускания света сквозь волоконный фильтр по мере того, как он заполняется осаждающимися на фильтр частицами. Тарировка этих методов, основанных на фильтрах, затруднительна, но необходима из-за того, что соотношение между изменением пропускания света и оптической толщиной аэрозольной абсорбции на фильтре зависит от многих факторов, включая особенности фильтрационного материала и характер рассеяния света частицами.

Широко используется прибор аэталометр. Изначально прибор использовался для тарировки по показателю эквивалентной массы черного углерода вместо определения фундаментального свойства, которое обеспечивает отклик прибора: аэрозольной абсорбции света. Ранние модели аэталометров имели отклик на широкий диапазон длин волн, между тем, как последние версии прибора могут измерять в более узком диапазоне длин волн на нескольких длинах волн.

Другим промышленно выпускаемым фильтровым прибором для определения σ_{ap} является абсорбционный сажевый фотометр (АСФ), который измеряет лабораторные аэрозоли с различными значениями однократно рассеивающего альбеда, используя тарировочный эталон на основе разницы между σ_{ep} , измеренным с помощью ячейки ослабления с

большим расстоянием, и σ_{sp} , измеренным с помощью интегрирующего нефелометра. Обновленные методические указания для приборов АСФ приведены в публикации ВМО (WMO, 2011c).

Еще одним прибором на основе фильтра является многоугольный абсорбционный фотометр (МУАФ). МУАФ использует другую оптическую конфигурацию, отличную от аэталометра и АСФ, с измерениями коэффициента отражения поверхности фильтра под двумя различными углами, помимо измерения пропускания света сквозь фильтр. Два измерения коэффициента отражения поверхности позволяют получить поправку на процесс многократного рассеяния с участием осажденных частиц и матрицы фильтра. Такой подход устраняет потребность в применении поправки на основе независимых измерений коэффициента аэрозольного рассеяния света. МУАФ работает на длине волны 670 нм. Обновленные методические указания для приборов МУАФ приведены в публикации ВМО (WMO, 2011c).

Недавние усовершенствования другого принципа определения коэффициента аэрозольного рассеяния света, называемого фотоакустической спектроскопией, предлагают многообещающую альтернативу методам на основе фильтра. Хотя фотоакустический метод не такой чувствительный, он позволяет определять коэффициент аэрозольного рассеяния света, когда частицы находятся в воздухе во взвешенном состоянии, исключая тем самым артефакты, появляющиеся при осаждении частиц на фильтр. Фотоакустический метод можно использовать в регионах, где уровни абсорбции света умеренно высокие, а также в качестве тарировочного эталона для приборов на основе фильтра.

16.6.3 Численная концентрация частиц и фракционный состав

Ядра конденсации (ЯК) можно определить после конденсации воды или другого конденсируемого пара (часто это спирт, например бутанол) из переохлажденного атмосферного воздуха на частицу. Перенасыщение в счетчике ядер конденсации (СЯК), который также называется счетчиком конденсированных частиц (СКЧ), обычно весьма значительное, около 150 %, что позволяет определять частицы размером всего в несколько нанометров в диаметре.

Оптические методы обычно используются для определения образующихся в результате конденсации мелких капель. Первые образцы счетчиков предполагали ручной подсчет капель либо *in situ*, либо после фотографирования. Счетчик Нолак-Поллака и его производные аналоги (например счетчик Гарднера) основаны на определении оптического ослабления образовавшегося облака. Фотометрические измерения рассеяния света мелкими каплями применяются в некоторых странах. Самым удовлетворительным методом является индивидуальный подсчет частиц, конденсированных в непрерывном потоке, какой применяется в линейке приборов СЯК, разработанной на основе конструкции, изложенной в работе Bricard et al. (1976). Эта процедура применяется в большинстве современных СЯК, имеющихся в продаже. Она имеет преимущество прямого определения концентрации ЯК до величин около 10^5 см^{-3} (хотя этот предел обычно не достигается более простыми и недорогими счетчиками).

Из-за сложности измерения численного фракционного состава частиц рекомендуется проводить определение численного фракционного состава только на станциях ГСА с хорошо разработанными аэрозольными программами. Для этого имеется множество приборов, доступных в продаже. Они используют разнообразные физические принципы для классификации частиц по размеру. Некоторые из хорошо известных принципов используют электрическую подвижность частиц, аэродинамический размер или оптический размер, определяемый по рассеянию света. Этот последний класс включает в себя ряд относительно небольших и недорогих приборов, использующих лазерные диоды. Несмотря на то, что любой из этих подходов имеет потенциал предоставления дополнительных полезных данных к общей программе ГСА по измерению аэрозолей,

подразумевается, что использующие такие приборы станции будут иметь самую полную программу измерений аэрозолей, которая включает в себя документирование, тарировку и меры по контролю качества.

16.6.4 Облачные ядра конденсации

Измерения облачных ядер конденсации (ОЯК) проводятся для определения концентрации и выявления климатологического значения этих частиц, имеющих потенциал продуцирования облачных мелких капель при перенасыщении, типичном для природных облаков, которое составляет величину менее 1 %. Из-за сложности измерения рекомендуется проводить определение ОЯК на станциях ГСА с самой полной программой измерений аэрозолей. В прошлом измерения ОЯК по Программе ГСА проводились преимущественно с использованием статических термо-градиентных камер, которые хорошо подходят для относительно нечастого отбора проб с низким разрешением (дифференциальным) определения спектра ОЯК. Приборы с использованием непрерывного потока предлагают другой подход, и в настоящее время технические измерительные приборы с таким принципом работы устанавливаются на станциях ГСА во все возрастающих масштабах. Отдается предпочтение методам измерения, имеющим период выращивания капель, сопоставимый с реальным в природном облаке.

16.6.5 Оптическая плотность аэрозоля

Оптическая плотность аэрозоля (ОПА) получается из данных наблюдений за атмосферным спектральным пропусканием. Солнечная спектральная освещенность I при заданной длине волны можно выразить в виде:

$$I = I_0 \exp(-m\delta) \quad (16.3)$$

где I_0 — внеатмосферная (на верхней границе атмосферы) освещенность солнца, m — оптическая воздушная масса и δ — общая оптическая плотность. Оптическая воздушная масса равна 1 для вертикального столба, проходящего сквозь атмосферу и примерно пропорциональна $1/\cos z$, где z есть зенитный угол солнца во время наблюдения. Общая оптическая плотность δ при заданной длине волны состоит из нескольких компонентов, таких как рассеяние молекулами газа δ_R (рассеяние Релея); ослабление, вызванное частицами аэрозоля δ_A ; абсорбция малыми газовыми составляющими δ_C (озон, двуокись азота и др.); и возможное загрязнение облака. Таким образом, ОПА может быть получена из общей оптической плотности путем вычитания смоделированных оценок других компонентов $\delta_A = \delta - \delta_R - \delta_C$.

Поскольку ОПА представляет собой, главным образом, разницу между двумя большими числами, она чувствительна к небольшим тарировочным ошибкам и, в меньшей степени, к методу, выбранному для моделирования других компонентов. При проведении измерений ОПА следует соблюдать регистрируемые тарировочные неопределенности до 1,5 %, соответствующие неопределенности величиной 0,015 оптической плотности на единицу оптической массы (WMO, 2005).

Длины волн и полоса пропускания частот, специальные для ОПА, которые в значительной степени свободны от различных приводящих к затуханию компонентов (водяной пар и NO_x) и сильного поглощения озоном, рекомендуются в публикации ВМО (WMO, 2003a). Опорная сеть для измерения приземной радиации (БСРН) и ПФР-ГСА (сеть наблюдений за оптической плотностью аэрозолей с использованием прецизионных радиометров с фильтром) использует четыре канала ОПА на длинах волн 368, 412, 500 и 862 нм. Несмотря на то, что некоторые другие сети имеют другие избранные длины волн, исходя из своих специфических потребностей (валидация спутниковых датчиков, задачи моделирования), измерения на 500 ± 3 нм и 865 ± 5 нм, как правило, проводятся на большинстве сетей.

Измерения солнечной спектральной освещенности обычно проводятся направленными на солнце радиометрами (солнечными фотометрами), установленными на двухкоординатный солнечный визир с частотой регистрации данных один раз в минуту для обеспечения

объективного контроля качества и алгоритма фильтрации влияния облачности. Контроль качества на однородность данных обеспечить труднее с помощью солнечных фотометров, управляемых вручную.

Радиометры с вращающимся фильтровым теневым кольцом измеряют глобальную и рассеянную спектральную освещенность на нескольких диапазонах длин волн. Прямая нормальная облученность, полученная как разница между глобальной и рассеянной радиацией, приведенной к зенитному углу солнца, может использоваться для расчета ОПА таким же способом, что и для солнечных фотометров.

Более сложные приборы, подобные сканирующим небо радиометрам, могут использоваться для получения представления о дополнительных оптических характеристиках аэрозолей в столбе атмосферного воздуха, в том числе о фракционном распределении, альбедо однократного рассеяния или угловой функции, путем осуществления сложных математических инверсионных моделей.

Солнечные фотометры и радиометры с теневым кольцом или сканирующие небо выпускаются несколькими производителями для продажи. Централизованная оценка данных и техническое обслуживание в области тарировки приборов⁴ предлагаются для калибровочных приборов глобальными сетями, например, Роботизированной аэрозольной сетью (АЭРОНЕТ), ГСА-ПФР или СКАЙНЕТ (WMO, 2005).

16.6.6 Лидарные наблюдения за аэрозолями на станциях ГСА

Основной принцип лидарных наблюдений заключается в следующем: лазерный импульс посылается в атмосферу, где он сталкивается с молекулами газа и частицами; небольшое количество энергии рассеивается обратно в направлении приемника, обычно это телескоп, и передается на фотодетектор, действующий как фотоэлектрический умножитель. Полученный электрический сигнал пропорционален полученной оптической силе, которая зависит от наличия, размера и концентрации атмосферных рассеятелей и абсорбентов, встреченных светом на пути сквозь объем атмосферного столба. Лидарные методы позволяют получить характеристики атмосферных аэрозолей в отношении вертикальных профилей коэффициентов ослабления или обратного рассеяния, лидарного соотношения, оптической плотности и микрофизических характеристик, таких как форма, коэффициент преломления и фракционное распределение, во временном масштабе до минут и вертикальном масштабе до нескольких метров.

Лидарные наблюдения имеют гораздо большую ценность, если используются на скоординированных сетях. Лидарные сети являются основополагающими для изучения аэрозолей в больших пространственных масштабах и для изучения переноса и явлений трансформации аэрозолей. Существует несколько исследовательских лидарных сетей, которые вносят вклад в ГСА: Сеть лидарных наблюдений за аэрозолями и выбросами пыли в Азии (АД-Нет), Латиноамериканская лидарная сеть (ЛАТИНЕТ или АЛИНЕ), Лидарная сеть Содружества Независимых Государств (СНГ-ЛИНЕТ), Европейская лидарная сеть по исследованию аэрозолей (ЕАРЛИНЕТ), Микроимпульсная лидарная сеть (МИЛНЕТ), Сеть определения изменения состава атмосферы (СОИСА) и Кооперативная лидарная научно-техническая сеть НУОА дистанционного зондирования (КРЕСТ). Деятельность этих сетей координируется в рамках Сети ГСА лидарных наблюдений за аэрозолями (ГАЛИОН), WMO (2008b).

Существует несколько методов лидарных наблюдений, зависящих от конкретной конструкции приборов и, в основном, от процесса рассеяния системы лазер-атмосфера.

⁴ Для дополнительной информации см. вебсайт Всемирного центра исследований и калибровки оптической плотности (ВЦИКОП) (<http://www.pmodwrc.ch/worcc/index.html>).

Адаптивный лидар обратного рассеяния

Это самый простой тип аэрозольного лидара: длина волны отраженного импульса идентична длине волны посылаемого импульса, и величина принимаемого сигнала в известном диапазоне зависит от поперечного сечения обратного рассеяния отражателями вдоль луча света на всю длину. Обычно рабочие длины волн составляют 355, 532 и 1 064 нм. Чаще всего с помощью лидара обратного рассеяния получают вертикальный профиль коэффициента обратного аэрозольного рассеяния, взятый исходя из лидарного соотношения, т. е. соотношения ослабление/обратное рассеяние, которое в основном является постоянной величиной по всему профилю, и обычно получается по имеющимся климатологическим данным, полученным с помощью измерений рамановским лидаром, описанным ниже. В этом смысле необходимо подчеркнуть, что без предварительных допущений в отношении лидарного соотношения этот тип лидарной системы не может обеспечить получение количественных данных об обратном аэрозольном рассеянии.

Деполаризационный лидар

Это перестраиваемые лидары обратного рассеяния, снабженные каналами для детектирования двух параллельных и кросс-поляризованных составляющих отраженной рассеянной радиации. Они предоставляют количественную информацию о форме частицы, имеющей большое значение для определения типа аэрозоля, а также об идентификации тонких облаков, загрязняющих полученные профили. Деполаризационный канал позволяет опознать вулканический пепел и другие аэрозольные частицы. Обычно рабочая частота составляет 355 и 532 нм. Системы деполаризационных лидаров требуют точной калибровки.

Рамановский лидар

Принцип работы рамановского лидара основан на измерении неадаптивного комбинационного (рамановского) рассеяния конкретным газом. Радиация рамановского обратного рассеяния молекулой азота (или кислорода) используется обычно для извлечения вертикального профиля коэффициента аэрозольного ослабления, который в паре с адаптивным рассеянием измеряется на той же длине волны излучения, обеспечивает также получение вертикального профиля коэффициента обратного аэрозольного рассеяния без допусков в отношении лидарного соотношения. Обычно рабочая частота составляет 355 и 532 нм. Большинство существующих рамановских лидаров также оснащены деполаризационным каналом, предоставляющим данные о линейном деполаризационном соотношении частиц. Усовершенствованный метод многоволнового рамановского аэрозольного лидара продемонстрировал свою уникальность для получения данных о микрофизических характеристиках аэрозолей, разложенные по диапазону. Кроме того, вращение систем рамановского лидара может помочь в оптимизации измерений ослабления в дневное время.

Лидар с высоким спектральным разрешением

Метод с использованием лидара с высоким спектральным разрешением (ЛВСР) обеспечивает откалиброванные измерения аэрозольной оптической плотности, ослабления и обратного рассеяния. Данные измерений рассчитываются по соотношениям между рассеянием частиц и измеренным молекулярным рассеянием. Это обеспечивает абсолютную калибровку и делает калибровку нечувствительной к загрязнению или атмосферным осадкам на выходе. Очень узкий угловой охват поля зрения сокращает загрязнение от ложных источников, таких как множественное рассеяние. Небольшое поле зрения в паре с узкой оптической полосой пропускания почти устраняет помехи, вызванные рассеянным солнечным светом, улучшая также соотношение сигнал-помехи во время измерений в дневное время.

Облакомеры

Облакомеры являются, по сути, адаптивными лидарами обратного рассеяния, которые используют диодный низкоэнергетический лазерный источник, излучающий энергию на длинах волн в инфракрасном диапазоне (обычно 905 или 1 064 нм), но с высокой частотой повторения импульсов (в единицах энергии микроджоуль за один импульс и при частоте повторения в кГц), и которые регистрируют радиацию адаптивного обратного рассеяния облаками и осадками. Облакомер является автономным, полностью готовым к работе наземным устройством для активного дистанционного зондирования, предназначенным для измерения нижней границы облачности и потенциальных сигналов обратного рассеяния аэрозолями. Облакомеры могут предоставить количественную информацию о вертикальном распределении аэрозолей. Как правило, устаревшие и обычно менее мощные приборы едва способны обнаруживать слои с аэрозолями в атмосфере, в то время как последние модели приборов вполне пригодны для обнаружения вулканического пепла/пыли и прослеживания следа распространения пепла/пыли.

Все эти лидарные методы могут обеспечить получение данных и продукции, пригодных для мониторинга пространственно-временного распределения аэрозолей до высоты верхней тропосферы/нижней стратосферы и могут характеризовать их с динамической и микрофизической точки зрения. Основная лидарная информация относится к наличию дождя, плотного тумана и большого слоя облачности (оптическая плотность больше 2–3 единиц), что не позволяет проводить мониторинг атмосферы в области, расположенной выше нижней границы облачности. Высотный диапазон, охватываемый лидарами, ограничен снизу высотой перекрытия зон (высота, на которой отмечается полное перекрытие между передатчиком и приемником), которая обычно составляет около 250–500 м над уровнем земли, но она может быть и до 2 км над поверхностью земли, в зависимости от особенностей конструкции прибора. Максимальный высотный диапазон сильно зависит от мощности лазера и оптической системы, но он может составлять до 25–30 км для систем высокой мощности. Сложно давать общие оценки точности различных лидарных данных, поскольку они сильно зависят от конкретной измерительной системы и метеорологических условий. В среднем, неопределенности для коэффициента ослабления и обратного рассеяния составляют порядка 20 % (в случае рамановского лидара или ЛВСП). Получение микрофизических характеристик возможно только в том случае, если оптические данные имеют неопределенности ниже 20–30 %.

Продукция, получаемая с помощью аэрозольных лидаров (см. таблицу 16.4 с более подробной информацией):

- a) геометрические характеристики:
 - i) обнаружение слоя (верхний и нижний уровни, центр массы);
- b) профили оптических характеристик:
 - i) расширенные оптические параметры: коэффициент обратного рассеяния аэрозоля (β_a), коэффициент аэрозольного ослабления (α_a);
 - ii) интенсивные оптические параметры: лидарное соотношение, линейное деполяризационное соотношение частиц (δ_a), экспонента, относящаяся к обратному рассеянию с дискретностью в ангстремах (\dot{A}_p), экспонента, относящаяся к ослаблению с дискретностью в ангстремах (\dot{A}_a);
- c) оптические характеристики в обнаруженном слое:
 - i) интегрированное обратное рассеяние, оптическая плотность аэрозоля;
 - ii) оптические параметры средней интенсивности (лидарное соотношение; линейное деполяризационное соотношение частиц; экспонента, относящаяся к обратному рассеянию с дискретностью в ангстремах; экспонента, относящаяся к ослаблению с дискретностью в ангстремах);

- d) классификация аэрозолей по их типу;
- e) оценка концентрации по массе;
- f) полученные микрофизические характеристики.

Таблица 16.4. Лидарная продукция, относящаяся к конкретным методам измерения с помощью наземных лидаров (при этом (d) = только дневное время)

Методы измерения с использованием наземных лидаров	Геометрические характеристики	β_a	α_a	Лидарное соотношение ^a	ОПА	\dot{A}_β	\dot{A}_α	T_{up}^b	Микрофизические характеристики
Облакомер ^c	✓	✓ ^d							
Облакомер + солнечный фотометр	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)				
Облакомер + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)			✓ (ограниченный)	
1-волновый (1- λ) лидар обратного рассеяния	✓	✓							
1- λ лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)				
1- λ лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)			✓(d) (ограниченный)	
Многоволновый (m- λ) ^e лидар обратного рассеяния	✓	✓					✓		
M- λ ^e лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)	✓(d) ^f	✓		✓(d) ^f
M- λ ^e лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓(d) ^f		✓(d)	✓(d) ^f	✓	✓	✓(d) ^f
1- λ рамановский лидар/ЛВСП	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g			✓ ^g (ограниченный)	
1- λ рамановский лидар/ЛВСП + солнечный фотометр	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓(d) ^f	✓(d) ^f	✓ (ограниченный)	✓(d) ^f

Методы измерения с использованием наземных лидаров	Геометрические характеристики	β_a	α_a	Лидарное соотношение ^a	ОПА	\dot{A}_β	\dot{A}_α	T_{lin}^b	Микрофизические характеристики
1- λ рамановский лидар/ЛВСП + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓(d) ^f	✓(d) ^f	✓	✓(d) ^f
M- λ^e рамановский лидар	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓	✓ ^g	✓ ^g
M- λ^e рамановский лидар + солнечный фотометр	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓	✓	✓ ^g
M- λ^e рамановский лидар + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓ ^g	✓	✓	✓ ^g

Примечания:

a По двум независимым измерениям.

b Определение типа рассеяния (аэрозольные частицы, дождевые капли, ледяные кристаллы, информация о некоторых типах аэрозолей).

c Облакомер одноволновый, лидар малой мощности, с низким соотношением сигнал-помеха.

d Если калиброванный.

e $m > 2$.

f Только оценочные.

g Большинство рамановских лидарных систем работают в ночное время. Существуют рамановские лидарные системы, работающие круглосуточно, и их работоспособность была доказана. Однако только несколько систем сегодня работают на рамановских каналах также и в дневное время; ЛВСП не зависит от времени суток.

16.7 ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ

Глобальное распределение источников/стоков естественных радионуклидов (^7Be , ^{10}Be , ^{210}Pb и ^{222}Rn) и антропогенных радионуклидов (^{85}Kr) достаточно хорошо изучено. ^7Be и ^{10}Be являются продуктами взаимодействия космических лучей в верхних слоях тропосферы и слоях нижней стратосферы. ^{222}Rn выделяется из почвы на поверхности Земли в результате распада урана в почве. ^{210}Pb является продуктом распада ^{222}Rn в нижних слоях тропосферы. Большинство ^{85}Kr в атмосфере высвобождается в процессе переработки ядерного топлива. Атомы ^7Be , ^{10}Be и ^{210}Pb прикрепляются к аэрозольным частицам размером менее микрона и поэтому выступают в роли переносимых аэрозолем изотопных маркеров в атмосфере. ^{222}Rn и ^{85}Kr , которые являются химически и физически инертными, ведут себя в атмосфере как инертные газы.

Измерения радионуклидов не являются приоритетной областью в Программе ГСА. Некоторые рекомендации общего характера приводятся в публикациях ВМО (WMO, 2001; 2004a).

ПРИЛОЖЕНИЕ. ЦЕНТРАЛЬНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ ГСА

Перечень центральных учреждений ГСА и организаций, принимающих их в своих странах по состоянию на сентябрь 2013 г.; всемирные центральные учреждения приняли на себя глобальную ответственность, если не указано иное.

Переменная величина	Центр обеспечения качества/научной деятельности	Центральная калибровочная лаборатория (хранит основной эталон)	Всемирный калибровочный центр	Региональный калибровочный центр	Всемирный центр данных
CO ₂	JMA (A/O) ^a	NOAA-ESRL	NOAA-ESRL (межлабораторный контроль) Empa (аудит)		JMA
Изотопы углерода		MPI-BGC			JMA
CH ₄	Empa (Am, E/A) ^a JMA (A/O) ^a	NOAA-ESRL	Empa (Am, E/A) ^a JMA (A/O) ^a		JMA
N ₂ O	UBA	NOAA-ESRL	IMK-IFU		JMA
CFCs, HCFCs, HFCs					JMA
SF ₆		NOAA-ESRL	KMA		JMA
H ₂		MPI-BGC			JMA
Общее содержание озона	JMA (A/O) ^a	NOAA-ESRL, ^b EC ^c	NOAA-ESRL, ^b EC ^c	BoM, ^b NOAA-ESRL, ^b IZO, ^c JMA, ^b MOHp, ^b MGO, ^d OCBA, ^b SAWS, ^b SOO-HK ^b	EC, ^f DLR ^g
Озонозонды	IEK-8	IEK-8	IEK-8		EC
Приземный озон	Empa	NIST	Empa	OCBA	JMA
Химический состав осадков	NOAA-ARL	ISWS	ISWS		NOAA-ARL
CO	Empa	NOAA-ESRL	Empa		JMA
VOCs	UBA	NPL, NIST	IMK-IFU		JMA
SO ₂					JMA
NO _x	UBA		IEK-8 (NO _x)		JMA
Аэрозоль	UBA (физические характеристики)		TROPOS (физические характеристики)		NILU, ^f DLR ^g
Оптическая плотность		PMOD/WRC ^e	PMOD/WRC		NILU
УФ-радиация			PMOD/WRC	NOAA-ESRL (Am), ^a EUVC/ PMOD (E) ^a	EC

<i>Переменная величина</i>	<i>Центр обеспечения качества/ научной деятельности</i>	<i>Центральная калибровочная лаборатория (хранит основной эталон)</i>	<i>Всемирный калибровочный центр</i>	<i>Региональный калибровочный центр</i>	<i>Всемирный центр данных</i>
Солнечная радиация		PMOD/WRC	PMOD/WRC		MGO

Примечания:

- a Ат = Америки; Е/А = Европа и Африка; А/О = Азия и юго-западная часть Тихого океана
- b Добсон
- c Брюер
- d Фильтровые приборы
- e Прецизионные фильтровые радиометры
- f Наземные измерения
- g Измерения из космоса

Принимающие учреждения

АБМ	Австралийское бюро метеорологии, Мельбурн, Австралия
БСРН	Опорная сеть для измерения приземной радиации, Федеральный институт технологии (ETH), Цюрих, Швейцария
АЦГ	Аэрокосмический центр Германии, Оберпфюфенхофен, Веслинг, Германия
МООСК	Министерство охраны окружающей среды Канады, Торонто, Канада
ЛИИМ	Швейцарская федеральная лаборатория по испытаниям и исследованиям материалов, Дюбендорф, Швейцария
ЕУВЦ	Европейский центр калибровки приборов для измерения ультрафиолетового излучения под управлением (см. МРЦ/ПМОД)
ИЭК-8	Институт исследований энергии и климата: тропосфера (ИЭК-8), научно-исследовательский центр г. Юлих, Германия
ТРИПОС	Институт тропосферных исследований, Лейпциг, Германия
ИТК-ИФУ	Институт технологии Карлсруэ (ИТК), Институт метеорологии и изучения климата — Исследования атмосферы и окружающей среды, Гармиш-Партенкирхен, Германия
ИГВС	Иллинойская государственная водная служба, Шампань, ИЛ, США
ИЗО	Обсерватория Изанья, Тенерифе, Испания
ЯМА	Японское метеорологическое агентство, Токио, Япония
КМА	Корейская метеорологическая администрация, Сеул, Республика Корея
ГГО	Главная геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова, Росгидромет, С.-Петербург, Российская Федерация
МПИ-БГХ	Институт биогеохимии им. Макса Планка, Йена, Германия
МОХ	Метеорологическая обсерватория Хохенпейсенберга, Германия

НУОА-ЛВР	Национальное управление по исследованию океанов и атмосферы (НУОА), Лаборатория воздушных ресурсов, Силвер спринг, МД, США
НУОА-ЕСРЛ	Национальное управление по исследованию океанов и атмосферы (НУОА), Лаборатория по изучению системы Земля, отдел глобального мониторинга, Боулдер, США
НИИВ	Норвежский институт изучения воздуха, Кьеллер, Норвегия
НИСТ	Национальный институт стандартов и технологий, Гейзенбург, МД, США
НФЛ	Национальная физическая лаборатория, Теддингтон, Миддлсекс, Соединенное Королевство
ЦОБА	Центральная обсерватория Буэнос-Айреса, Аргентина
МРЦ/ПМОД	Давосская физико-метеорологическая обсерватория/Мировой радиационный центр, Давос, Швейцария
ЮАМС	Южно-Африканская метеорологическая служба, Претория, ЮАР
SOO-НК	Обсерватория для изучения Солнца и озона в Градец Кралове, Чешская Республика
УВА	Германское агентство по охране окружающей среды, Берлин, Германия

СПРАВОЧНАЯ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Birch, M.E. and R.A. Cary, 1996: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25:221–241.
- Bricard, J., P. Delattre, G. Madelaine and M. Pourprix, 1976: Detection of ultra-fine particles by means of a continuous flux condensation nuclei counter. In: *Fine Particles* (B.Y.H. Liu, ed.), Academic Press, New York.
- Cavalli, F., M. Viana, K.E. Yttri, J. Genberg and J.-P. Putaud, 2010: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:79–89.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.-W.A. Chen, G. Paredes-Miranda, M.-C.O. Chang, D. Trimble, K.K. Fung, H. Zhang and J. Zhen Yu, 2005: Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:2961–2972.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D. Crow, D.H. Lowenthal and T. Merrifield, 2001: Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34:23–34.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier and R.G. Purcell, 1993: The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation, and applications in U.S. air quality studies. *Atmospheric Environment*, 27A(8):1185–1201.
- Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP), 2014: *EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis*, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller (available from <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>).
- Coplen, T.B., W.A. Brand, M. Gehre, M. Gröning, H.A.J. Meijer, B. Toman and R.M. Verkouteren, 2006: New Guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ Measurements. *Analytical Chemistry*, 78(7):2439–2441.
- Götz, F.W.P., A.R. Meetham and G.M.B. Dobson, 1934: The vertical distribution of ozone in the atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London*, A145(855):416–446.
- Grant, A., C.S. Witham, P.G. Simmonds, A.J. Manning and S. O'Doherty, 2010: A 15 year record of high-frequency, in situ measurements of hydrogen at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:1203–1214 (available from <http://www.atmos-chem-phys.net/10/1203/2010/acp-10-1203-2010.pdf>).
- Heath, D.F., A.J. Krueger and H. Park, 1978: The solar backscatter ultraviolet (SBUV) and total ozone mapping spectrometer (TOMS) experiment. In: *The NIMBUS-7 User's Guide* (C.R. Madrid, ed.), NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland.
- Herndon, S.C., M.S. Zahniser, D.D. Nelson Jr., J. Shorter, J.B. McManus, R. Jiménez, C. Warneke and J.A. de Gouw, 2007: Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 112(D10S03).
- International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission, 2008: *Uncertainty of Measurement – Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISO/IEC Guide 98-3:2008, Incl. Suppl. 1:2008/Cor 1:2009, Suppl. 1:2008, Suppl. 2:2011. Geneva. (equivalent to: Joint Committee for Guides in Metrology, 2008: *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, JCGM 100:2008, Corrected in 2010).
- Jaroslowski, J., 2013: Improvement of the Umkehr ozone profile by the neural network method: analysis of the Belsk (51.80°N, 20.80°E) Umkehr data. *International Journal of Remote Sensing*, 34(15):5541–5550.
- Mateer, C.L. and J.J. DeLuisi, 1992: A new Umkehr inversion algorithm. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 54(5):537–556.
- Mateer, C.L. and H.U. Dütsch, 1964: *Uniform Evaluation of Umkehr Observations from the World Ozone Network, Part I – Proposed Standard Evaluation Technique*, NCAR, Boulder, Colorado.
- National Institute for Occupational Safety and Health, 2014: Elemental Carbon (Diesel Particulate): Method 5040 (available from <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-6000.html>).
- Petropavlovskikh, I., P.K. Bhartia and J. DeLuisi, 2005: New Umkehr ozone profile retrieval algorithm optimized for climatological studies. *Geophysical Research Letters*, 32(L16808).
- Petzold, A., J.A. Ogren, M. Fiebig, P. Laj, S.-M. Li, U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, C. Wehrli, A. Wiedensohler and X.-Y. Zhang, 2013: Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13:8365–8379.
- Ramanathan, K.R. and J.V. Dave, 1957: The calculation of the vertical distribution of ozone by the Götz Umkehr Effect (method B). *Annals of the International Geophysical Year*, V(1):23–45.
- Schmid, H., L. Laskus, H.J. Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H.M. ten Brink, K.P. Giesen, R. Hitzenberger, C. Hueglin,

- W. Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J.-P. Putaud, D. Toom-Saunty and H. Puxbaum, 2001: Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35(12):2111–2121.
- Sofieva, V.F., N. Rappaport, J. Tamminen, E. Kyrölä, N. Kalakoski, M. Weber, A. Laeng, T. von Clarmann, G. Stiller, S. Lossow, D. Degenstein, A. Bourassa, C. Adams, C. Roth, N. Lloyd, P. Bernath, R.J. Hargreaves, J. Urban, D. Murtagh, A. Hauchecorne, M. van Roozendaal, N. Kalb and C. Zehner, 2013: Harmonized dataset of ozone profiles from satellite limb and occultation measurements. *Earth System Science Data Discussions*, 6:189–222.
- Tegtmeier, S., M.I. Hegglin, J. Anderson, A. Bourassa, S. Brohede, D. Degenstein, L. Froidevaux, R. Fuller, B. Funke, J. Gille, A. Jones, Y. Kasai, K. Krüger, E. Kyrölä, G. Lingenfeller, J. Lumpe, B. Nardi, J. Neu, D. Pendlebury, E. Remsberg, A. Rozanov, L. Smith, M. Toohy, J. Urban, T. von Clarmann, K.A. Walker, and R. Wang, 2013: SPARC Data Initiative: A comparison of ozone climatologies from international limb satellite sounders. *Journal of Geophysical Research*, 118:12229–12247.
- Tuzson, B., K. Zeyer, M. Steinbacher, J.B. McManus, D.D. Nelson, M.S. Zahniser and L. Emmenegger, 2013: Selective measurements of NO, NO₂ and NO_y in the free troposphere using quantum cascade laser spectroscopy. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6:927–936.
- Van der A, R. J., M.A.F. Allaart and H.J. Eskes, 2010: Multi sensor reanalysis of total ozone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:11277–11294.
- Warneke, C., P. Veres, J.S. Holloway, J. Stutz, C. Tsai, S. Alvarez, B. Rappenglueck, F.C. Fehsenfeld, M. Graus, J.B. Gilman and J.A. de Gouw, 2011: Airborne formaldehyde measurements using PTR-MS: calibration, humidity dependence, inter-comparison and initial results. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4:2345–2358.
- Watson, J.G., J.C. Chow, L.-W. A. Chen and N.H. Frank, 2009: Methods to assess carbonaceous aerosol sampling artifacts for IMPROVE and other long-term networks. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 59(8):898–911.
- Wisthaler, A., E.C. Apel, J. Bossmeyer, A. Hansel, W. Junkermann, R. Koppmann, R. Meier, K. Müller, S.J. Solomon, R. Steinbrecher, R. Tillmann and T. Brauers, 2008: Technical note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:2189–2200.
- World Meteorological Organization, 2001: *Global Atmosphere Watch Measurements Guide*. Global Atmosphere Watch Report No. 143 (WMO/TD-No. 1073). Geneva.
- , 2003a: *Quality Assurance in Monitoring Solar Ultraviolet Radiation: the State of the Art* (A.R. Webb). Global Atmosphere Watch Report No. 146 (WMO/TD-No. 1180). Geneva.
- , 2003b: *WMO/GAW Aerosol Measurement Procedures: Guidelines and Recommendations*. Global Atmosphere Watch Report No. 153 (WMO/TD-No. 1178). Geneva.
- , 2004a: *1st International Expert Meeting on Sources and Measurements of Natural Radionuclides Applied to Climate and Air Quality Studies* (Gif sur Yvette, France, 3–5 June 2003). Global Atmosphere Watch Report No. 155 (WMO/TD-No. 1201). Geneva.
- , 2004b: *Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme (Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures)* (M.A. Allan, ed.). Global Atmosphere Watch Report No. 160 (WMO/TD-No. 1251). Geneva.
- , 2005: *WMO/GAW Experts Workshop on a Global Surface-based Network for Long Term Observations of Column Aerosol Optical Properties* (U. Baltensperger, L. Barrie and C. Wehrli, eds.) (Davos, Switzerland, 8–10 March 2004). Global Atmosphere Watch Report No. 162 (WMO/TD-No. 1287). Geneva.
- , 2006: *13th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques* (J.B. Miller, ed.) (Boulder, Colorado, USA, 19–22 September 2005). Global Atmosphere Watch Report No. 168 (WMO/TD-No. 1359). Geneva.
- , 2007a: *A WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-Term Measurements of Volatile Organic Compounds (VOCs)* (Geneva, Switzerland, 30 January to 1 February 2006). Global Atmosphere Watch Report No. 171 (WMO/TD-No. 1373). Geneva.
- , 2007b: *WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan: 2008–2015*. Global Atmosphere Watch Report No. 172 (WMO/TD-No. 1384). Geneva.
- , 2008a: *The Tenth Biennial WMO Consultation on Brewer Ozone and UV Spectrophotometer Operation, Calibration and Data Reporting* (C.T. McElroy and E.W. Hare, eds.) (Northwich, United Kingdom, 4–8 June 2007). Global Atmosphere Watch Report No. 176 (WMO/TD-No. 1420). Geneva.
- , 2008b: *Plan for the Implementation of the GAW Aerosol Lidar Observation Network GALION* (J. Bösenberg and R. Hoff) (Hamburg, Germany, 27–29 March 2007). Global Atmosphere Watch Report No. 178 (WMO/TD-No. 1443). Geneva.

- , 2008c: *Operations Handbook – Ozone Observations with a Dobson Spectrophotometer* (R.D. Evans, rev.). Global Atmosphere Watch Report No. 183 (WMO/TD-No. 1469). Geneva.
- , 2009a: *Guidelines for the Measurement of Methane and Nitrous Oxide and their Quality Assurance*. Global Atmosphere Watch Report No. 185 (WMO/TD-No. 1478). Geneva.
- , 2010: *Guidelines for the Measurement of Atmospheric Carbon Monoxide*. Global Atmosphere Watch Report No. 192 (WMO/TD-No. 1551). Geneva.
- , 2011a: *WMO/GAW Expert Workshop on Global Long-term Measurements of Nitrogen Oxides and Recommendations for GAW Nitrogen Oxides Network* (S. Penkett, S. Gilge, C. Plass-Duelmer and I. Galbally) (Hohenpeißenberg, Germany, 8–9 October 2009). Global Atmosphere Watch Report No. 195 (WMO/TD-No. 1570). Geneva.
- , 2011b: *Addendum for the Period 2012–2015 to the WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan 2008–2015* (J. Klausen, ed.). Global Atmosphere Watch Report No. 197. Geneva.
- , 2011c: *WMO/GAW Standard Operating Procedures for In-situ Measurements of Aerosol Mass Concentration, Light Scattering and Light Absorption* (J.A. Ogren, ed.). Global Atmosphere Watch Report No. 200. Geneva.
- , 2012a: *Standard Operating Procedures (SOPs) for Air Sampling in Stainless Steel Canisters for Non-Methane Hydrocarbons Analysis* (R. Steinbrecher and E. Weiß). Global Atmosphere Watch Report No. 204. Geneva.
- , 2012b: *16th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (GGMT-2011)* (G. Brailsford, ed.) (Wellington, New Zealand, 25–28 October 2011). Global Atmosphere Watch Report No. 206. Geneva.
- , 2013: *Guidelines for Continuous Measurements of Ozone in the Troposphere* (I.E. Galbally and M.G. Schultz). Global Atmosphere Watch Report No. 209 (WMO-No. 1110). Geneva.
- , 2014: *Quality Assurance and Quality Control for Ozonesonde Measurements in GAW* (H.G.J. Smit and ASOPOS Panel). Global Atmosphere Watch Report No. 201. Geneva.
-