

## 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 основных видов деятельности ВМО была учреждена Программа Глобальной службы атмосферы (ГСА) в ответ на растущую озабоченность, связанную с воздействием человека на состав атмосферы и связью состава атмосферы с погодой и климатом. Основные задачи ГСА сосредоточены на систематических глобальных наблюдениях за химическим составом и сопутствующими физическими характеристиками атмосферы, комплексном анализе этих наблюдений и развитии прогностического потенциала для прогнозирования будущих изменений состава атмосферы (WMO, 2017a).

Наблюдения и анализ химического состава атмосферы необходимы для углубления научного понимания последствий возрастающего влияния на глобальную атмосферу деятельности человека, о чем свидетельствуют насущные социальные проблемы, такие как: изменения погоды и климата, связанные с воздействием человека на состав атмосферы, в частности на парниковые газы (ПГ), озон и аэрозоли; воздействие загрязнения воздуха на здоровье человека, а также на экосистемы и проблемы, связанные с переносом и осаждением загрязняющих веществ на большие расстояния; изменения в ультрафиолетовом излучении как следствие изменений количества атмосферного озона и климата и последующего воздействия этих изменений на здоровье человека и экосистемы.

Для более детального ознакомления с деятельностью в области проведения таких измерений смотрите отчеты ГСА и другие справочные материалы, перечисленные в конце настоящей главы.

Наблюдения ГСА сосредоточены на шести классах 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 ( $\text{CO}_2$ , включая  $\Delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в  $\text{CO}_2$ , соотношение кислорода/азота ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )), метан  $\text{CH}_4$  (включая  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta\text{D}$  в  $\text{CH}_4$ ), закись азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ) и галозамещенные соединения ( $\text{SF}_6$ );
- c) химически активные газы: приземный и тропосферный озон ( $\text{O}_3$ ), монооксид углерода ( $\text{CO}$ ), летучие органические соединения (ЛОС), оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ), двуокись серы ( $\text{SO}_2$ ), молекулярный водород ( $\text{H}_2$ ) и аммиак ( $\text{NH}_3$ );<sup>1</sup>
- d) общая<sup>2</sup> атмосферная аккумуляция влаги (сосредоточенная в основном на больших ионах в группе влажного осаждения);
- e) УФ-излучение;
- f) аэрозоли (включая приповерхностные физические, оптические и химические свойства *in situ*, общие интегрированные свойства в столбе атмосферы и профилирование).

<sup>1</sup> Аммиак был определен в качестве одного из ключевых веществ, необходимых для решения проблемы азотного цикла, но рекомендации, касающиеся руководящих принципов измерения, пока отсутствуют.

<sup>2</sup> Методы измерения сухого осаждения пока не рекомендованы.

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.

Атмосферный водяной пар был предварительно включен в ГСА в 2015 году по решению Научного руководящего комитета по проблемам загрязнения окружающей среды и химии атмосферы (ВМО, 2015a), но инфраструктура еще не определена.

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 (ОК) проведения наблюдений за составом атмосферы в рамках ГСА приводятся в 16.1.4.

План реализации Программы ГСА основывается на концепции «наука в интересах обслуживания» и охватывает множество областей применения, в которых используются наблюдения за химическим составом атмосферы. Необходимость улучшения знаний об изменениях качества воздуха, например, в городских масштабах, наряду с текущим техническим развитием, привела к появлению в сообществе новых методов измерения, а именно сравнительно дешевых датчиков измерения состояния окружающей среды. Низкозатратные датчики контроля загрязнения воздуха могут предоставлять новую информацию, но они также подвержены ряду недостатков. Возможность применения таких датчиков в долгосрочной перспективе еще не доказана, и требуется постоянная, более широкая оценка различных сенсорных технологий и требований к качеству данных и калибровке для конкретных видов применений. Поскольку это быстро изменяющаяся область, может потребоваться непрерывная переоценка, включая новые разработки и изменения в эксплуатационных характеристиках. Группа экспертов под эгидой Комиссии по атмосферным наукам разработала всеобъемлющее заявление об использовании низкозатратной сенсорной технологии (WMO et al., 2018).

### 16.1.1 Определения и описания

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

**Точечные измерения.** Это относится к результатам (непрерывных или дискретных) измерений количества отдельного компонента в определенном месте в пространстве (либо в атмосферном слое толщиной в несколько десятков метров над поверхностью в конкретном месте на поверхности Земли, либо в любом месте тропосферы, стратосферы или любого другого атмосферного слоя). Серия точечных измерений на нескольких высотах над заданным местоположением представляет собой измерение вертикального профиля (например, измерения с самолета или воздушных шаров/зондов, ракет и т. п.). Точечные измерения также могут выполняться по определенным горизонтальным маршрутам с использованием мобильных платформ (например, корабль, поезд, дорожное транспортное средство). Результаты точечных

измерений обычно приводятся в единицах парциального давления, концентрации, коэффициента смешивания или мольной доли с поправкой на условия стандартных температуры и давления (СТД) 273,15 К и 101,325 кПа соответственно, когда измерения выполняются над уровнем моря. Настоятельно не рекомендуется использовать единицы, не входящие в Международную систему единиц (СИ).

**Комплексные измерения.** Это относится к совокупному или средневзвешенному количеству конкретного вещества, содержащегося в атмосфере вдоль траектории наблюдения. Это может быть вертикальный суммарный столб, простирающийся от земной поверхности до верхней границы атмосферы. Обычно используемыми единицами измерения общего содержания озона являются: а) эквивалентная толщина слоя молекул озона в столбе атмосферы в условиях стандартных температуры и давления (273,15 К и 101,325 кПа); и б) 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  $\text{NO}_x$  в тропосферном столбе. В этом случае тропосферный столб, который интегрирован, простирается от поверхности Земли до тропопаузы. Приборы дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС) также позволяют измерять среднее количество вещества вдоль горизонтальных путей распространения.

Наблюдения за составом атмосферы включают в себя газовый состав, аэрозоли и суммарное количество выпадения из атмосферы осадков. Характеристики химического состава осадков (влажное осаждение) приводятся в 16.5. Переменные величины, описывающие аэрозоли (физические и химические характеристики), перечислены в 16.6.

### 16.1.2 Единицы и шкалы

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

**Число молекул на единицу площади.** Это представляет собой относительное содержание в столбе атмосферы малых газовых 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.

**Концентрация по массе.** Это представляет собой массу конкретного компонента вещества в единице объема атмосферного воздуха (например, микрограмм на  $\text{м}^3$ ).

**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 ( $\text{H}_2\text{O}$ )):

- Мкмоль  $\cdot \text{моль}^{-1} = 10^{-6}$  молей малых составляющих веществ на каждую молю сухого воздуха
- Наномоль  $\cdot \text{моль}^{-1} = 10^{-9}$  молей малых составляющих веществ на каждую молю сухого воздуха
- Пкмоль  $\cdot \text{моль}^{-1} = 10^{-12}$  молей малых составляющих веществ на каждую молю сухого воздуха

Сухая мольная доля требует либо сушки проб воздуха перед измерением, либо корректировки измерения на содержание водяного пара. Когда сушка невозможна или коррекция добавила бы существенную неопределенность к измерению, вместо этого можно сообщить о влажных мольных долях. Это должно быть четко указано в метаданных записи наблюдений.

Соответствующей единицей для выражения количества вещества является мольная доля сухого воздуха, передаваемая как частиц на миллион (ppm, т. е. мкмоль · моль<sup>-1</sup>), ppb (частиц на миллиард, т. е. нмоль · моль<sup>-1</sup>) и ppt (частиц на триллион, т. е. пкмоль · моль<sup>-1</sup>). 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<sub>2</sub>), 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.

**Изотопное или молекулярное соотношения.** Атмосферные молекулы могут присутствовать в различных изотопических конфигурациях<sup>3</sup>. 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  $\delta$  выражаются кратными 1 000 (‰ или на мил).

Международной эталонной шкалой (иными словами 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, воздух-O<sub>2</sub> (de Laeter et al., 2003)).

Обозначение дельта-функции также используется для выражения колебаний относительного соотношения O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (и соотношения аргона/азота (Ar/N<sub>2</sub>)) 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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Скриппсовского института океанографии, основанная на комплекте баллонов, заполненных на Скриппсовском пирсе, является наиболее широко используемой шкалой.

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

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

- a) измерения pH выражаются в единицах кислотности, определяемых по формуле:  $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$ , где  $[\text{H}^+]$  выражается в молях на л<sup>-1</sup>;
- b) электропроводность выражается в мкСм · см<sup>-1</sup> (микросименс на сантиметр), единице, обычно используемой для измерения электрической проводимости;

<sup>3</sup> Например, CO<sub>2</sub> состоит в основном из <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O, в то время как относительно меньшее содержание изотопологов с более высокой массой от 45 до 49 (<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O, <sup>14</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O или <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O соответствуют родственному элементу <sup>17</sup>O и смешанным изотопным веществам) и также присутствует в атмосфере.

- c) кислотность/щелочность выражается в  $\mu\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (микромоль на литр);
- d) 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 ( $\text{см}^{-3}$ ), площадной концентрации ( $\text{м}^2\cdot\text{м}^{-3}$  или  $\text{м}^{-1}$ ) или концентрации по массе ( $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ ). Оптическая плотность аэрозоля (ОПА) является безразмерной величиной. Коэффициенты поглощения и рассеяния выражены в  $\text{м}^{-1}$ .

### 16.1.3 Принципы и методы измерений

Существующие методы измерений химического состава атмосферы можно разделить на три основные группы: пассивный отбор проб, активный отбор проб и методы дистанционного зондирования, которые сами по себе могут быть как активными (например, лидарные системы с собственными источниками света), так и пассивными (спектрометры, использующие, например, солнечный свет). По большому счету, активные методы отбора проб используют всасывание насосом пробы воздуха через детектор или пробоотборник, тогда как пассивные методы отбора проб используют распыление воздуха на пробоотборник. В методах 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 отбора проб измерения могут быть выполнены либо непрерывно (или, по крайней мере, почти непрерывно с коротким временем интегрирования)<sup>4</sup>, 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. Сбор дискретных проб влечет за собой хранение этих проб. За время хранения свойства сосуда могут влиять на состав пробы из-за химических или поверхностных воздействий или проникновения через герметизирующие полимеры. Это требует тщательных испытаний контейнеров для отбора проб.

Аналитические методы, наиболее широко используемые (и рекомендованные в Программе ГСА) для обнаружения и количественной оценки 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,

<sup>4</sup> Этот метод, например, широко распространен при измерениях газовым хроматографом.

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 вещества, определяемого при анализе.

- с) *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 генерирования заряженных молекул или фрагментов молекул и затем измерения их отношения массы к заряду. В ряде приборов масс-спектрометрия может использоваться в качестве детекторного метода для газовой хроматографии.

Некоторые другие аналитические методы могут быть использованы на станциях ГСА, где количество анализируемого вещества определяется посредством его химической реакции с реагентом (например, электрохимический метод или методы, основанные на хемилюминесценции).

Методы обнаружения газов и аэрозолей различаются и основаны 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, наблюдаемых в рамках Программы ГСА, кратко описаны в этой главе, в то время как подробные рекомендации в отношении проведения измерений можно найти в специализированных отчетах ГСА, на которые даются ссылки в отдельных разделах. В тех случаях, когда методические рекомендации ГСА по проведению измерений или стандартные оперативные процедуры (СОП) отсутствуют, приводятся ссылки на информацию, необходимую для проведения соответствующих измерений.

Упомянутые ниже методы спутникового дистанционного зондирования веществ, содержащихся в атмосфере, рассматриваются отдельно в томе IV, глава 5 настоящего Руководства.

#### 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 (WMO, 2017a) к любой измеряемой переменной величине и включают в себя следующее:

- а) полная поддержка Принципов мониторинга климата ГСНК;
- б) использование на всей сети только одного эталонного стандарта или первичной шкалы (первичного эталона). Как следствие только одно учреждение отвечает за этот эталон;

- c) полная прослеживаемость до первичного стандарта всех измерений, выполняемых глобальными, региональными и локальными станциями ГСА, и сетевых стандартов участвующих сетей, в которых установлены такие стандарты;
- d) определение целей в области качества данных;
- e) разработка руководящих принципов, связанных с достижением этих целевых показателей качества, то есть согласованных методов измерений, опубликованных в качестве руководящих принципов измерений и СОП и внедренных на станциях;
- f) использование подробных учетных журналов для каждого параметра, содержащих комплексные метаданные, относящиеся к измерениям, техническому обслуживанию и «внутренние» калибровкам;
- g) регулярные независимые оценки (аудиты системы и эффективности);
- h) своевременное представление данных и связанных с ними метаданных в ответственный мировой центр данных или участвующий центр данных сети, в качестве средства проведения независимого обзора данных более широким сообществом пользователей;
- i) регулярный статистический и научный анализ данных в архивах данных ГСА для обеспечения точности, долгосрочной согласованности и сопоставимости архивированных данных измерений.

Кроме того, принципы мониторинга, используемые ГСНК (WMO, 2016a), также применяются к наблюдениям в рамках ГСА. Среди них наиболее важными принципами для измерения состава атмосферы являются:

- 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 с самого начала непрерывную работу станций 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, которые хранят у себя первичные эталоны и шкалы;
- b) мировые/региональные калибровочные центры, которые координируют проведение взаимных сравнений приборов, оказывают помощь в калибровке приборов и проводят аудиторские проверки станций/лабораторий;
- c) центры обеспечения качества/активной научной деятельности, которые предоставляют техническую и научную поддержку и координируют сотрудничество между центральными учреждениями и станциями ГСА;

- d) мировые центры данных, которые в основном обеспечивают распространение данных ГСА и свободный доступ к ним, а также безопасность данных путем их надлежащей архивации.

Характер потока данных и распределение обязанностей по осуществлению обеспечения качества/контроля качества (ОК/КК) между центральными учреждениями и местами наблюдений зависят от каждой переменной. Работа этих центральных учреждений по обеспечению качества наблюдений в ГСА поддерживается соответствующими научно-консультативными группами, в задачи которых входит оказание помощи в разработке процедур и руководящих принципов измерений и методических руководств, целей в области качества данных и, где это применимо, СОП, а также рассмотрение новых методик измерений и подготовка рекомендаций по их применению для осуществления наблюдений в рамках ГСА. Более подробную информацию и круг ведения центральных учреждений и научно-консультативных групп см. в Плане осуществления ГСА на 2016—2023 годы (WMO, 2017a). Важной проблемой является недавнее создание в Европе инфраструктур атмосферных исследований, таких как Интегрированная система наблюдений за выбросами углерода (<https://www.icos-ri.eu>) и Инфраструктура исследований аэрозолей, облаков и следовых газов (ACTRIS, <https://www.actris.eu>), которые внедряют центральные средства для контроля качества и анализа качества в поддержку стратегий осуществления ГСА для обеспечения ОК/КК.

Учитывая различия в уровнях развития систем измерений и КК/ОК в рамках ГСА, особенно важно, чтобы все данные измерений сообщались вместе с соответствующей неопределенностью измерения (ISO/IEC, 2008).

## 16.2 ИЗМЕРЕНИЯ (СТРАТОСФЕРНОГО) ОЗОНА

### 16.2.1 Общее содержание озона

Общее содержание озона может быть измерено только с помощью пассивных методов дистанционного зондирования. Наиболее точную информацию об общем содержании озона и его изменениях на отдельных участках можно получить путем измерений 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 обычных систематических наблюдений за общим содержанием озона, обеспечивая, таким образом, работу двух независимых сетей.

Подробное описание проведения измерений общего содержания озона с помощью спектрофотометра Добсона и обеспечения качества измерений приводится в издании ВМО (WMO, 2008a). Наблюдения за общим содержанием озона проводятся этим прибором путем измерения относительной интенсивности определенных пар длин волн в УФ-диапазоне, называемых длинами волн А, В\*, С, С' и D, излучаемых солнцем, луной или небом в зените. Например, пара длин волн А 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 А, 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 в единицах толщины эквивалентного слоя чистого озона при STD.

Принцип измерения спектрофотометром 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 на сайте: [http://woudc.org/archive/Documentation/SOP\\_Documents/brewerspectrophotometer\\_sop-june2008.pdf](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 спектрофотометра Брюера для измерения озона и УФ-излучения, по калибровке и обработке данных (например, см. WMO, 2008b, 2015b, 2015c, 2015b).

Приборы сетей Брюера и Добсона мирового (первичного) эталона, калибруются по методу диаграмм Лэнгли в обсерватории Мауна-Лоа на Гавайях (каждые 2–4 года); эталоны, используемые региональными калибровочными центрами для распространения прослеживаемости, калибруются по первичному эталону каждые 2–3 года; и стационарные приборы калибруются путем параллельного сравнения с эталонными приборами каждые 6 лет для спектрофотометров Добсона и 2 года для спектрофотометров Брюера. Кроме того, успешное проведение калибровочных кампаний по методу диаграмм Лэнгли в Изанской атмосферной лаборатории на острове 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 оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС), которые также позволяют обнаружить различные второстепенные незначительные газовые примеси (например, NO<sub>2</sub> и BrO). Французский прибор называется *Système d'Analyse par Observations Zénithales* (SAOZ), но он основан на таком же принципе, что и ДОАС. Эти приборы являются частью измерительного комплекса в рамках сети станций для обнаружения изменения состава атмосферы (СОИСА) (<https://ndacc.larc.nasa.gov/instruments>). По сравнению с более основательной сетью приборов Брюера/Добсона процедуры измерения и анализа для приборов типа ДОАС 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 ДОАС/SAOZ) не используются в рамках одной программы ОК/КК в отличие от приборов Добсона и Брюера. Они не калибруются самостоятельно, но связаны либо с прибором Добсона, либо с прибором Брюера. Например, российские фильтрующие приборы, полевые озонметры М-124, калибруются в среднем каждые два года путем прямого сопоставления со спектрофотометром Добсона D108 в Главной геофизической обсерватории им. А.И.Воейкова (ГГО) в Санкт-Петербурге. Приборы на станциях каждые два года заменяются недавно откалиброванными озонόμεтрами и доставляются на место калибровки в ГГО, где они одновременно снимают показания прямого солнца со спектрофотометра Добсона D108. Коэффициенты калибровки фильтрующего прибора определяются в зависимости от зенитного угла Солнца и общего содержания озона на основе измерений спектрофотометра Добсона. Затем откалиброванные приборы возвращаются на соответствующие полевые участки. Таким образом, сеть озонόμεтров М-124 поддерживается в калибровочной шкале Мирового первичного спектрофотометра Добсона D083. Хотя спектрофотометр D108 калибруется с точностью около 1 % каждые четыре года, точность передачи калибровочной шкалы в сеть озонόμεтров М-124 оценивается примерно в 3 %.

Качество данных по всем отдельным рядам данных об общем содержании озона, хранящихся в Мировом центре данных по озону и ультрафиолетовому излучению, должно быть задокументировано для пользователей.

Определение количества озона методом ДОАС основывается на точном знании поперечного сечения поглощения, определенного в лаборатории. Однако поперечные сечения поглощения зависят как от температуры, так и от давления, и поэтому не являются постоянными в атмосфере. Следует позаботиться о выборе соответствующей версии поперечных сечений и использовать самые последние данные (WMO, 2015d).

## 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

Спектрофотометры Добсона и Брюера могут быть использованы для измерения вертикального распределения озона с помощью Умкер-метода (WMO, 2008c; Jaroslowski, 2013). 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  $S_1$  и  $S_2$ , 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 ниже примерно 20 градусов, или начинаются после полудня, когда зенитный угол солнца составляет не менее 20 градусов, и продолжаются до их завершения вскоре 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 соединения, содержащегося в атмосферном столбе на 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. Такой 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: <https://gml.noaa.gov/ozwv/umkehr>.

### 16.2.2.2 Измерения с помощью озонозондов

Измерение озона с помощью шаров-зондов (озонозондов) является активным методом измерения вертикального распределения озона в атмосфере. Другие активные методы для измерения мольных долей озона (используемые на самолетных платформах) описаны в разделе, посвященном реактивным газам (см. 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. В настоящее

время используются два основных типа озонозондов – зонд Брюера-Маста и зонд с ячейкой электрохимического концентрирования. Каждый из этих зондов имеет свою специфическую конструкцию.

Полетный вес прибора обычно не превышает примерно 1 кг, и он может лететь на небольшом метеорологическом шаре-зонде. Обычно данные передаются во время подъема шара при вертикальной скорости подъема приблизительно 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 (van der A et al., 2010).

### 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 MOZIC (измерения озона, водяного пара, монооксида углерода и оксидов азота на борту рейсовых самолетов Эйрбас), CARIBIC (гражданские воздушные суда для регулярного изучения атмосферы с помощью контейнеров с приборами, [www.caribic-atmospheric.com](http://www.caribic-atmospheric.com)) и проект IAGOS (эксплуатируемые воздушные суда для Глобальной системы наблюдений, <https://www.iagos.org/>).

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 сухой мольной доле по самым последним шкалам (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/cc/>). Шкалы пересматриваются каждые два года на совещаниях ВМО/Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) по двуокиси углерода, другим парниковым газам и соответствующим методам измерений (WMO, 2016с). Первичный эталон для парниковых газов представляет собой комплект баллонов с природным воздухом, для которого известно количество мольных долей содержащихся в нем исследуемых газов. Первичные шкалы переносятся на станционные рабочие эталоны через вторичные и третичные газовые эталоны в баллонах высокого давления.

#### 16.3.1 Диоксид углерода (включая $\Delta^{14}\text{C}$ , $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в $\text{CO}_2$ , и соотношения $\text{O}_2/\text{N}_2$ )

Диоксид углерода обычно измеряется активными методами в пограничном слое атмосферы.

Исторически сложилось так, что большинство измерений фоновой концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере производилось с помощью недисперсионных инфракрасных газоанализаторов (НДИР), но в нескольких программах использовался метод газовой хроматографии (ГХ). Работа приборов НДИР основана на том же самом физическом принципе, благодаря которому  $\text{CO}_2$  является парниковым газом: его способность поглощать ИК-излучение. Эти приборы измеряют интенсивность ИК-излучения, проходящего сквозь исследуемую ячейку, относительно излучения, проходящего сквозь эталонную ячейку. Нет необходимости знать мольные доли  $\text{CO}_2$  в газе в эталонной ячейке. Проба воздуха закачивается воздухозаборником, установленным на значительном расстоянии от здания, где проводится измерение, в пробоотборную ячейку, и в течение определенного периода времени проводятся измерения. Потом проба отделяется и заменяется эталонным или стандартным газом, и снова проводятся дальнейшие измерения. Концентрация  $\text{CO}_2$  в пробах определяется путем сравнения соотношения с эталонными и/или стандартными газами. Газохроматографический метод требует отделения  $\text{CO}_2$  от других газов в пробе воздуха путем восстановления  $\text{CO}_2$  на катализаторе с  $\text{H}_2$  до  $\text{CH}_4$ . Улавливание  $\text{CH}_4$ , полученного из  $\text{CO}_2$ , достигается с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Хроматографический пиковый отклик от пробы сравнивается с откликами от эталонов с известными мольными долями  $\text{CO}_2$  для расчета мольной доли  $\text{CO}_2$  в пробе. Методы работы на газовом хроматографе не позволяют проводить измерения чаще, чем один раз каждые несколько минут.

Большинство новейших методов измерения  $\text{CO}_2$  работают на основе методов оптической спектроскопии на основе лазера, подобно ИК-спектроскопии поглощения с Фурье-преобразованием (ИКФП) или высокоточной спектроскопии поглощения резонатора, которая включает в себя нисходящую спектроскопию внутри кольцевого резонатора (НСКР) и внеосевую интегрированную спектроскопию выходного сигнала резонатора (ОА-ICOS). Среди преимуществ этих методов – снижение требований к калибровке за счет лучшей линейности и стабильности.

Относительное содержание диоксида углерода выражается в мольных долях в сухом воздухе,  $\text{мкмоль/моль}^{-1}$ , сокращенно ppm, по шкале ВМО мольных долей  $\text{CO}_2$  (шкала ВМО  $\text{CO}_2$  X2007, по состоянию на 2018 г.). Водяной пар влияет на измерение  $\text{CO}_2$  двояко: а)  $\text{H}_2\text{O}$  также поглощает ИК-излучение и может влиять на измерение  $\text{CO}_2$ ; б)  $\text{H}_2\text{O}$  занимает определенный объем в исследуемой ячейке с пробой, в то время как эталоны сухие. В теплых и влажных местах в пробе может содержаться  $\text{H}_2\text{O}$  в объеме 3 % от общего объема воздуха. Поэтому необходимо учитывать влияние водяного пара на измерение  $\text{CO}_2$ . Для устранения влияния достаточно высушить воздух до точки росы  $-50$  °С. Принципиально новые методы оптической спектроскопии позволяют одновременно определять содержание водяного пара, что позволяет корректировать разбавление за счет  $\text{H}_2\text{O}$  и спектроскопических эффектов. Текущая передовая практика (см. WMO, 2016с) рекомендует либо удалять водяной пар из потока пробного газа, либо тщательно определять его влияние на определение мольной доли для каждого отдельного прибора.

Другим методом измерения  $\text{CO}_2$ , 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 мольная доля  $\text{CO}_2$  с применением НДИР, ГХ или других методов. Этот метод используется тогда, когда достаточно редко проводится отбор проб (например, один раз в неделю) для определения пространственно-временных градиентов содержания  $\text{CO}_2$ , и когда необходимо провести сравнение с измерениями *in situ* для контроля качества данных. Эта стратегия отбора проб имеет то преимущество, что многие вещества могут быть определены из одной и той же пробы.

Измерение соотношений  $\text{O}_2/\text{N}_2$  и стабильных изотопов  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) помогает распределить между океаном и биосферой источники эмиссии и поглощения углерода. Изотопные измерения часто производятся из тех же самых дискретных проб, которые используются для измерения мольной доли содержания  $\text{CO}_2$ . Изотопных эталонов, прослеживаемых до СИ, не существует, но МАГАТЭ поддерживает общепринятые эталонные материалы. Измерения выполняются в рамках сети ГСА по наблюдению за  $\text{CO}_2$ .

Методом измерения для определения стабильных изотопов является масс-спектрометрия соотношения стабильных изотопов, 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](http://www.bgc-jena.mpg.de/service/iso_gas_lab/pmwiki/pmwiki.php/IsoLab/Co2InAir)). В последние годы оптические анализаторы, позволяющие получать 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  $\text{CO}_2$  и быть очень полезными для непрерывных измерений. В отличие от методов масс-спектрометрии, значения  $\delta$ , 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 стандартных образцов материалов. Какие-либо поправки, применяемые в методах масс-спектрометрии, например для изотопа  $^{17}\text{O}$  или  $\text{N}_2\text{O}$ , вносить не требуется, но другие поправки, например на влияние других компонентов атмосферы и флуктуацию прибора, могут потребоваться, в зависимости от используемого метода расчета значений  $\delta$ -изотопа по величине индивидуальных мольных долей. Важно знать совместимость между методами до того, как результаты измерений будут доведены до сведения широкой общественности.

Измерения изменений в соотношении  $\text{O}_2/\text{N}_2$  в атмосфере полезно для определения источников и поглотителей  $\text{CO}_2$  и проверки биогеохимических моделей для суши и океана. Относительная изменчивость в соотношении  $\text{O}_2/\text{N}_2$  очень незначительная, но теперь она может наблюдаться с помощью, по крайней мере, шести аналитических методов. Эти методы можно сгруппировать в две категории: а) методы прямого измерения соотношения  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (масс-спектрометрия и газовая хроматография) и б) методы эффективного измерения мольной доли  $\text{O}_2$  в сухом воздухе (интерференционный, парамагнитный, топливно-элементный, УФ-вакуумный, фотометрический). Появилось правило преобразования необработанных измерительных сигналов, независимо от метода измерения, в эквивалентные изменения мольного соотношения  $\text{O}_2$  к  $\text{N}_2$ . Для типа измерений мольных долей требуется учитывать разбавление из-за изменчивости содержания  $\text{CO}_2$  и возможно других газов. Если используется искусственный воздух в качестве эталонного материала, могут потребоваться поправки на различное соотношение  $\text{Ar}/\text{N}_2$ . В настоящее время во всем мире существует около 10 лабораторий, измеряющих соотношение  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . Как правило, эталон  $\text{O}_2/\text{N}_2$  связан с атмосферным воздухом, поступающим из газовых баллонов высокого давления. Поскольку отсутствует один общий источник эталонного материала, каждая лаборатория использует свой собственный эталон. В настоящее время нет центральной калибровочной лаборатории для  $\text{O}_2/\text{N}_2$ . 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, чтобы свести 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 на мегабайт или выше.

Измерения содержания  $^{14}CO_2$  в атмосфере обычно записываются обозначением  $\Delta^{14}C$ , означающим промилевое 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 этот показатель немного превышает 2‰. Рекомендации по калибровке представлены в публикации ВМО (WMO, 2016с).

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, 2016с) может быть использован в качестве последнего справочного материала в отношении калибровки и контроля качества измерений.

### 16.3.2 Метан

До недавнего времени измерения  $CH_4$  проводились почти исключительно с применением пламенно-ионизационного детектора (ГХ-ПИД), и рекомендации относительно использования этих систем можно найти в Руководящих указаниях ГСА/ВМО по измерениям (WMO, 2009). В то же время доступные в продаже приборы, основанные на спектроскопических методах, таких как нисходящая спектроскопия внутри кольцевого резонатора (НСКР), внеосевая интегрированная спектроскопия выходного сигнала резонатора (ОА-ICOS) и ИК-спектроскопия поглощения с Фурье-преобразованием (ИКФП), стали широкодоступными и по средствам также. Было показано, что спектроскопические методы имеют ряд преимуществ по сравнению с методом ГХ-ПИД, что приведет к повышению точности измерений  $CH_4$  в атмосфере (Zellweger et al., 2016). Однако эти методы также требуют калибровки (WMO, 2016с), и современная передовая практика рекомендует либо удалять водяной пар из потока пробного газа, либо тщательно определять его влияние на определение мольной доли для каждого отдельного прибора (Rella et al., 2013).

Альтернативным методом измерения  $CH_4$  является отбор проб из фляги с последующим лабораторным анализом, весьма подобным подходу, описанному в 16.3.1 для  $CO_2$ .

### 16.3.3 Закись азота

За последние несколько десятилетий измерения закиси азота ( $N_2O$ ) в атмосфере в основном проводились с использованием газовых хроматографов с детекторами электронного захвата (ГХ-ДЭЗ). Однако этот метод является крайне сложным для обнаружения небольших концентраций  $N_2O$  в тропосфере. ГХ-ДЭЗ являются сильно нелинейными и требуют значительного объема технического обслуживания.

Рекомендации в отношении измерений  $N_2O$  с использованием ГХ-ДЭЗ приведены в публикации по измерениям ГСА/ВМО (WMO, 2009), а рекомендации по калибровке и контролю качества приведены в публикации ВМО (2016с).

В последнее время для измерений  $N_2O$  стали коммерчески доступными спектроскопические анализаторы, включая высокоточные полостные абсорбционные спектрометры с лазерными источниками ближнего ИК-диапазона, ИКФП-анализаторы и анализаторы OA-ICOS с лазерными источниками излучения среднего ИК-диапазона. Эти методы обычно превосходят производительность систем ГХ-ДЭЗ, но достижение целей в области качества данных (WMO, 2016с) остается сложной задачей. Несколько полевых и лабораторных исследований (Lebeque et al., 2016; Vardag et al., 2014) показывают превосходные результаты и демонстрируют потенциал для замены методов ГХ. Однако необходимы дальнейшие исследования для оценки их долгосрочной применимости и определения оптимальных стратегий калибровки.

Сбор дискретных проб окружающего воздуха во флаги является альтернативным методом мониторинга  $N_2O$ . Флаги должны быть возвращены в центральную лабораторию для лабораторного анализа. Типичные частоты отбора проб – еженедельная или двухнедельная.

#### 16.3.4 Галогенуглероды и $SF_6$

Галогенуглероды и  $SF_6$  обычно измеряются почти непрерывно или активными методами дискретного пробоотбора воздуха. Руководящие материалы для измерения этих веществ еще формально не оформлены в рамках Программы ГСА, хотя некоторые рекомендации по калибровке предоставлены Всемирным центром калибровки для  $SF_6$  (WMO, 2018).

$SF_6$  чаще всего измеряется с помощью методов ГХ-ЭЗД на том же самом канале, что и для  $N_2O$ . Аналитические методы описаны в публикации ВМО (WMO, 2015e).

Глобальные измерения галогенуглеродов в настоящее время проводятся НУОА и в рамках Расширенного эксперимента по глобальным атмосферным газам (AGAGE). История этих измерений, проводимых НУОА США 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); галоидметилы,  $NF_3$  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 США 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/>. Эталонные газы поддерживаются как Группой AGAGE, так и НУОА США, а индивидуальные шкалы регулярно сравниваются.

#### 16.3.5 Дистанционное зондирование парниковых газов

Существует несколько методик, используемых для дистанционного зондирования парниковых газов (ПГ). Сеть наблюдений за содержанием углерода в вертикальном столбе атмосферы (<https://tcccon-wiki.caltech.edu/>) является наземной сетью спектрометров с Фурье-преобразованием, регистрирующих спектральные характеристики прямой солнечной радиации в ближнем ИК 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 ИК спектральном диапазоне (сеть ССОИСА, <https://www2.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 тропосферный озон, монооксид углерода, летучие органические соединения (ЛОС), 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. Глобальный охват с точки зрения наблюдений совершенно неудовлетворителен для большинства из них, за единственным исключением в отношении измерения приземного озона и CO (Schultz et al., 2015).

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 или другой матрицей с известной мольной долей газа (например, CO<sub>2</sub>, неметановыми гидроуглеродами и терпенами), в то время как для других (например, озон) 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:

- a) методы УФ-поглощения;
- b) хемилюминесцентные методы;
- c) электрохимические методы;
- d) нисходящая спектроскопия внутри кольцевого резонатора (НСКР) с титрованием NO;
- e) дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (ДОАС);
- f) многоосная дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (МоДОАС);
- g) Лидарное измерение тропосферного озона.

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.

Обзор методов измерений, наряду с информацией об их применимости для использования на станциях ГСА, представлен в публикации ВМО (WMO, 2013). Обратите внимание, что только методы с (а) по (d) (проводимые на месте) могут быть прослежены с помощью цепочки калибровок до основного эталона, как рекомендовано ГСА.

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 (Platt and Stutz, 2008).

Многоосная дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (МоДОАС) 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 (Hönninger et al., 2004).

Лидарный 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 (Kuang et al., 2013). 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 CO представлены в публикации ВМО (WMO, 2010). Шкала калибровки CO пересчитывается каждые два года вместе со шкалами основных парниковых газов (WMO, 2016c). Самую последнюю калибровочную шкалу можно найти на веб-странице Центральной калибровочной лаборатории (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccl/>).

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 (НДИР) основана на спектральной абсорбции на волне 4,7 мкм. Она часто используется для мониторинга загрязнения воздуха, а иногда и для непрерывных измерений в удаленных местах; однако дрейф нуля прибора, ограниченная точность измерений и длительное время усреднения являются факторами, ограничивающими достижимое качество данных. Газовая хроматография (ГХ) в паре с рядом различных детекторов (таких как 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 CH<sub>4</sub>. Для уверенности в результатах необходимо определять на регулярной основе эффективность каталитической конверсии, что затрудняет надлежащее техническое обслуживание, калибровку приборов и обеспечения точных измерений. Измерения методом ГХ по своей природе являются квазинепрерывными и поэтому этим методом нельзя определять быстрые изменения мольных долей, которые могут быть зафиксированы с помощью высокочастотных измерений.

В последние годы появилось много альтернативных методов. К ним относятся резонансная флуоресценция CO (индуцируемая высокочастотным разрядом) в вакуумном УФ-диапазоне; спектроскопические методы, основанные на НСКР, спектроскопия квантового каскадного лазера (ККЛ) и спектроскопия поглощения ИКФП. Метод НСКР работает с использованием лазеров в ближнем ИК-диапазоне и ранее в основном использовался для измерений диоксида углерода, метана и аммиака. Метод ККЛ измеряет в среднем ИК-диапазоне, и доступны коммерческие приборы, которые могут определять как CO, так и N<sub>2</sub>O с помощью одного лазера. Обзор эффективности большинства аналитических методов можно найти в Zellweger et al. (2009, 2012).

Дистанционное зондирование столба CO с земли осуществляется Сетью наблюдений за полным углеродным столбом (<http://www.tcon.caltech.edu/>) с использованием спектрометров с преобразованием Фурье на поверхности в ближней ИК-области спектра (Wunch et al., 2010).

#### 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. Стандартные оперативные процедуры (СОП) отбора проб воздуха в канистру из нержавеющей стали описаны в публикации ВМО (ВМО, 2012). Рекомендации общего характера по измерениям ЛОС приводятся в публикации ВМО (ВМО, 2007). На регулярно проводимых семинарах ГСА по ЛОС рассматривается состояние дел с измерением ЛОС в Программе ГСА и вырабатываются дальнейшие 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 $10^6 \text{ см}^{-3}$ )	Важность для ГСА	Стальная фляга <sup>a</sup>	Стеклоянная фляга	Метод анализа <sup>b</sup>
1. Этан	1,5 месяца	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Трассер выбросов ископаемого топлива</li> <li>- Природные источники</li> <li>- Сжигание биомассы</li> <li>- Ископаемое топливо</li> <li>- Тенденция в размере сезонного цикла</li> <li>- Индикатор химии галогенов</li> </ul>	✓	✓	ГХ-ПИД
2. Пропан	11 суток	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Трассер выбросов ископаемого топлива-Сжигание биомассы</li> </ul>	✓	✓	ГХ-ПИД
3. Ацетилен	15 суток	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Трассер выбросов автомобиля</li> <li>- Трассер сжигания биомассы</li> <li>- Соотношения с другими углеводородами</li> </ul>	✓	✓	ГХ-ПИД
4. Изопрен	3 часа	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Продукт биосферы</li> <li>- Чувствителен к температуре/суше</li> <li>- Используется для изменения климата</li> <li>- Прекурсор <math>\text{O}_3</math></li> <li>- Окислительная способность</li> <li>- Прекурсор формальдегида</li> </ul>	?	?	ГХ-ПИД РПП-МС
5. Формальдегид	1 сутки	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Индикатор окисления изопрена</li> <li>- Сжигание биомассы</li> <li>- Сравнение со спутниковыми данными</li> </ul>	-	-	ДОАС
6. Терпены	1–5 часов	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Прекурсоры органических аэрозолей</li> </ul>	-	-	ГХ-МС РПП-МС
7. Ацетонитрил	0,5–1 год	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Индикатор сжигания биомассы</li> <li>- Индикатор сжигания биотоплива</li> </ul>	-	?	ГХ-МС РПП-МС
8. Метанол	12 суток	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Источники в биосфере (окисление метана)</li> <li>- Распространенные продукты окисления</li> </ul>	-	?	ГХ-ПИД РПП-МС
9. Этанол	4 суток	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Трассер использования альтернативного топлива</li> </ul>	-	?	ГХ-ПИД РПП-МС
10. Ацетон	1,7 месяцев	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Распространенные продукты окисления</li> <li>- Источник свободных радикалов в верхних слоях тропосферы</li> </ul>	?	?	ГХ-ПИД РПП-МС
11. Демитилсульфид	2 суток	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Главный природный источник серы</li> <li>- Прекурсор сульфатного аэрозоля</li> <li>- Трассер морской биопродуктивности</li> </ul>	?	?	ГХ-ПИД РПП-МС

Молекула	Время жизни (при условии, что концентрация ОН составляет $10^6 \text{ см}^{-3}$ )	Важность для ГСА	Стальная фляга <sup>a</sup>	Стеклоанная фляга	Метод анализа <sup>b</sup>
12. Бензин	10 суток	- Трассер окисления в результате горения - Индикатор сжигания биомассы	✓	?	ГХ-ПИД ГХ-МС
13. Тoluол	2 суток	- Соотношение с бензином, используемым для определения возраста воздушной массы - Прекурсор взвешенных микрочастиц	-	?	ГХ-ПИД ГХ-МС
14. Изо/нормальный бутан	5 суток	- Индикатор химической обработки - Время жизни/производство озона	✓	✓	ГХ-ПИД ГХ-МС
15. Изо/нормальный пентан	3 суток	- Соотношение обеспечивает воздействие химических свойств $\text{NO}_3$ и источников нефти и природного газа	✓	✓	ГХ-ПИД ГХ-МС
<p>Примечания:</p> <p>a «✓» указывает на состояние современной практики, «-» означает, что не измеряется во флягах (только измерения в режиме онлайн), в то время как «?» означает, что стабильность во флягах не очень хорошо известна</p> <p>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 реакции переноса протонов</p>					

Измерения низкомолекулярных алифатических и ароматических углеводородов (C<sub>2</sub>–C<sub>9</sub>) 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 реакции переноса протонов (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<sub>2</sub>H<sup>+</sup> 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 (НСНО) не остается стабильным во фляге, поэтому его необходимо измерять в полевых условиях. Методы анализа включают в себя флюорометрический метод Ганча (жидкие реактивы) (Nash, 1953) или ДОАС. 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 содержание 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 НСНО 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 НСНО 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 флаги 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 (ГХ) 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, 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 флагах, поэтому вполне возможно его измерение как компонента в рамках сети, использующей отбор проб во флаги. Желательно также проводить измерения ДМС в полевых условиях, по крайней мере, на начальной стадии работы сети, использующей отбор проб во флаги, для того чтобы обеспечить совместимость методов.

#### 16.4.4 Оксид азота

Сочетание оксида азота ( $\text{NO}$ ) и двуокиси азота ( $\text{NO}_2$ ) традиционно называется  $\text{NO}_x$ . Сочетание всех оксидов азота со степенью окисления больше 1 называется  $\text{NO}_y$ . Их измерение в глобальной атмосфере имеет большое значение, поскольку  $\text{NO}$  оказывает воздействие как на озон, так и на гидроксильный радикал ( $\text{OH}$ ).  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_y$  содержатся в атмосфере. Воздействие выпадения этого запаса на биосферу недостаточно изучено в настоящее время, но оно может быть значительным.

Измерения оксида азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  можно проводить с помощью пассивного, активного и дистанционного методов. Активные методы можно разделить на методы с интегрированием по времени и методы измерений на месте: методы с интегрированием по времени состоят из этапа отбора проб, обычно включающего сбор жидкофазных проб, и последующий автономный анализ, в то время как полевые (непрерывные) измерения непосредственно анализируют пробу воздуха. Пассивные методы всегда являются интегрирующими по времени. Активные интегрирующие методы состоят из метода Зальцмана и связанных с ним методов, подобных методу Гриса или йодид-натриевого 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  $\text{NO}_x$  невозможно использовать отбор проб во флаги.

Обусловленный озоном хемилюминесцентный детекторный анализ является самым распространенным полевым методом. Эти приборы обычно очень чувствительны к  $\text{NO}$ ; однако они не могут измерять  $\text{NO}_2$ . Таким образом,  $\text{NO}_2$  должен быть превращен в  $\text{NO}$  до начала измерения. Прибор делает измерения в режиме  $\text{NO}$  и затем в режиме  $\text{NO} + \text{NO}_2$ . Разница, после тщательного определения коэффициента преобразования, показывает соотношение компонентов смеси  $\text{NO}_2$ . Таким образом, во время проведения последовательных измерений  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_x$  рекомендуется добиваться высокого временного разрешения ( $< 10$  мин) для того, чтобы обеспечить отбор проб из одной и той же воздушной массы. Превращение  $\text{NO}_2$  в  $\text{NO}$  достигается фотолизом  $\text{NO}_2$  на длине волны  $320 < \lambda < 420$  нм с использованием фотолитической реакции преобразования (ФРП) под дуговой лампой или ультрафиолетовым преобразователем 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). В зависимости от выбранного светодиода эффективность преобразования может быть меньше или даже больше, чем при использовании фотолитического преобразователя. Тем не менее, необходимо учитывать и характеризовать спектральный диапазон новых преобразователей на основе LED и

температурные эффекты, чтобы предотвратить артефакты, вызванные азотистой кислотой и пероксиацетилнитратом. При тщательном выборе рекомендуется использовать УФ-светодиодные преобразователи для измерения  $\text{NO}_2$  на станциях ГСА.

Использование молибденовых преобразователей для превращения  $\text{NO}_2$  в  $\text{NO}$  определенно разочаровывает, поскольку этот метод преобразования не избирателен к  $\text{NO}_2$ , 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  $\text{NO}_{2+}$ .

Подробные методические указания по измерению химически активного азота в настоящее время разрабатываются в сотрудничестве с сетью ACTRIS. Основное внимание здесь уделяется точечным измерениям  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , поскольку их измерения в настоящее время являются более обширными и надежными и позволяют внедрить завершённую систему обеспечения качества (ОК). Рекомендации по измерениям  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  можно найти в публикации ВМО (WMO, 2017b).

Метод люминол-ХМД (Kelly et al., 1990) измеряет  $\text{NO}_2$  непосредственно, а  $\text{NO}$  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 обнаружения  $\text{NO}_2$  с помощью методов оптического поглощения, включая перестраиваемую спектроскопию с адаптивным диодным лазером, дифференциальную оптическую абсорбционную спектроскопию (ДОАС), лазерно-индуцированную флуоресценцию, абсорбционную спектроскопию (ИКФП) и нисходящую спектроскопию внутри кольцевого резонатора (НСКР). Все они позволяют измерять  $\text{NO}_2$  напрямую. Последние разработки в области ИКФП для измерения  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  как  $\text{NO}_2$  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 (ККЛ) исследовательского типа для непрерывных и прямых измерений  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . В будущем этот метод может стать альтернативным стандартным методом.

Не так давно также стали коммерчески доступными мониторы с резонатором ослабленного фазного смещения. Проведенный эксперимент по взаимному сравнению на сети ACTRIS показал превосходные результаты. Однако текущий нижний предел обнаружения в несколько десятков ppt делает этот метод подходящим как для измерений в сельской местности, так и для участков, подверженных антропогенному воздействию (Ge et al., 2013), но не полностью подходящим для удаленных мест с обычной мольной долей  $\text{NO}_2$  ниже 50 ppt. Кроме того, калибровка специальных детекторов  $\text{NO}_2$  остается сложной задачей, поскольку известно, что эталонные газы с содержанием  $\text{NO}_2$  в окружающей среде в баллонах высокого давления подвержены нестабильности.

В настоящее время не существует зрелой методики точечных измерений, которая могла бы конкурировать с хемилюминесцентным обнаружением  $\text{NO}$ , вызванным озоном, в удаленных местах. Пассивные и активные методы с интегрированием по времени не применяются в Программе ГСА из-за их слабой избирательности и временного разрешения.

Более подробную информацию о процедурах стандартных операций можно найти по адресу: <http://actris.nilu.no/Content/?pageid=68159644c2c04d648ce41536297f5b93>.

В настоящее время развиваются методы наземного дистанционного зондирования для  $\text{NO}_2$  в целях более оперативного использования и четкого определения неопределенностей в рамках ACTRIS. Приборы MaxDOAS все чаще используются для измерений вертикального профиля, ИКФП и в УФ- и видимой областях спектра также для получения информации о содержании  $\text{NO}_2$  в вертикальном столбе атмосферы.

#### 16.4.5 Двуокись серы

Методические указания по измерению  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  (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  $\text{SO}_2$  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 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  $\text{SO}_2$  с тетрахлормеркуратом) и методы импульсной флуоресценции. Методы ТСМ имеют высокую точность, но и высокий нижний предел обнаружения, а работа с ртутью в лаборатории может быть вредной. Несмотря на то, что реакция датчика импульсной флуоресценции медленнее, его простота калибровки, функциональная надежность, точность и специфичность  $\text{SO}_2$  делают его предпочтительным. Имеются также более чувствительные методы газовой хроматографии (ГХ). Однако они требуют значительных специальных технических знаний и постоянного внимания. Для повышения чувствительности некоторые флуоресцентные анализаторы оснащены более избирательными фильтрами возбуждения. Например, последовательно соединяются два зеркальных узла и применяются специально подобранные ФМТ. Могут вноситься численные поправки на интерферирующие вещества, однако в сельских или удаленных районах в этом нет необходимости. Типичный нижний предел обнаружения, который может быть достигнут с помощью этих положений, составляет около 50 ppt. Дальнейшее повышение чувствительности может быть возможно с помощью второго канала, в котором удаляется только  $\text{SO}_2$ , что приводит к крайне специфическому считыванию после субтракции обоих каналов.

Поскольку  $\text{SO}_2$  имеет короткое время жизни в атмосфере, понимание цикла серы требует знаний о характеристиках источников выброса и поглощения. Это условие лучше всего выполняется при дискретизации отбора проб воздуха менее 1 часа. Поэтому лучшим методом для долгосрочного мониторинга  $\text{SO}_2$  на сегодняшний день является комбинация из импульсного флуоресцентного анализатора и отбора проб с фильтра. Пробы воздуха для анализа с помощью фильтров должны отбираться через определенные интервалы времени, однако достаточно часто, 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 измерения молекулярного водорода в настоящее время не существуют в Программе ГСА.

Результаты измерений молекулярного водорода выражаются в сухой мольной доле по самой последней шкале (WMO, 2016c). Измерения  $\text{H}_2$  можно проводить как *in situ*, так и с отбором проб во фляги и последующим анализом в лаборатории. Пример установки измерительной системы на глобальных станциях ГСА приведен в работе Гранта (Grant et al., 2010).

Измерения молекулярного водорода производятся с помощью газовой хроматографии с последующим обнаружением горячего восстановления оксида ртути/поглощения УФ-излучения. Альтернативная установка газовой хроматографии с детекторами импульсного разряда имеет более линейный отклик детектора и обеспечивает лучшую повторяемость измерений молекулярного водорода (Novelli et al., 2009).

Часто возникали проблемы с нестабильностью  $H_2$  в эталонных газах (Jordan and Steinberg, 2011). Поэтому следует сверяться с рекомендациями по калибровке и обеспечению качества, изложенными в публикации ВМО (WMO, 2016c).

## 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 или непосредственными либо 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 веществам в следовых количествах, входящим во влажные выпадения, относятся морская соль, биогенные вещества, химические вещества из частичек почвы, токсичные органические и неорганические химические вещества, органические кислоты и тому подобное. Исследования показали, что некоторые химические вещества во влажных выпадениях могут стимулировать производство морских биотических веществ, потенциально связывая атмосферные влажные выпадения с углеродным циклом и изменением климата.

Измерение химического состава осадков говорит нам о том, какие микропримеси присутствуют во влажном выпадении и в каких количествах. Эта информация может быть использована для оценки качества воздуха, а также для выявления и отслеживания изменений в выбросах газов и твердых частиц в атмосферу. Иными словами, измерения химического состава осадков предоставляют информацию об обмене веществами в следовых количествах между атмосферой и суши/океанами и, следовательно, важны для углубления нашего понимания химических циклов этих веществ, особенно тех, которые могут привести к нанесению ущерба наземным и водным системам или повлиять на наш 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, 2004a).

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 вещества в следовых количествах оказываются в пробах только благодаря выпадению осадков. Следовые материалы от пыли, мелких частиц или газов, оседающих в сухую погоду, исключаются. Это позволяет изучать химический состав осадков без загрязнения в результате сухого осаждения. Что еще более важно, оборудование и методы для сбора репрезентативных проб влажных выпадений не подходят для сбора репрезентативных проб сухого осаждения. Физические и химические процессы, влияющие на влажные и сухие выпадения, существенно различаются.

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 сбора проб. 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 условиями погоды и как следствие, ручной отбор проб является весьма трудоемким.

В дополнение к отбору проб только влажных выпадений Программа ГСА по химии осадков требует на каждой станции измерять количество выпавших осадков, используя стандартный осадкомер, одобренный к использованию НМГС или эквивалентным ей органом (см. настоящий том, глава 6). 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 в журнале наблюдений это должно быть задокументировано соответствующей записью.

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, 2004a). 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 ежесуточного отбора проб с меньшей долей вероятности может пострадать не только чистота пробы, но и полученные данные также имеют большую ценность. Анализ траекторий штормов и модели источник-рецептор значительно менее сложные, когда осадки вероятнее всего выпали в результате 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, 2004a) 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. Анализ 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 поэтому они должны храниться в холодильнике до момента их анализа, после того как они нагреются до комнатной температуры. Измерения рН должны проводиться в течение одних суток после доставки пробы в лабораторию.

Измерители рН, которые можно купить, имеют разные индивидуальные характеристики и возможности. Измеритель рН должен иметь как отсекаемую, так и наклонную настройку и должен проводить измерения с точностью  $\pm 0,01$  единицы рН. 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 рН. 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

**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<sup>a</sup></i>
pH	Обязательный	Стеклянный электрод
Электропроводность	Обязательный	Ячейка проводимости
Щелочность	По усмотрению	Титрование
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Обязательный	IC
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Обязательный	IC, AC
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Обязательный	IC, ICP, AAS/AES
Органические кислоты <sup>b</sup>	По усмотрению	IEC, IC
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	По усмотрению	IC
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	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.

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:

- измерителя электропроводности (с рабочим диапазоном от 0,1 до 1000  $\text{мкм} \cdot \text{см}^{-1}$ ; или лучше, от 0,01 до 1000  $\text{мкм} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Точность должна быть в пределах 0,5 % диапазона и погрешность 1 % диапазона;
- ячейки для измерения электропроводности (если ожидается, что значения в пробах осадков будут в основном очень низкие ( $< 20 \text{ мкм} \cdot \text{см}^{-1}$ ), то используется специальная ячейка для измерения электропроводности с низкой емкостью сосуда;
- термометра (от 0 °C до 40 °C/0,1 °C);
- водяного термостата при 25 °C;
- сосуда из полиэтилена или стекла соответствующего диаметру используемой ячейки.

В последние годы широко используется ионная хроматография 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  $H^+$ . 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 в более узком диапазоне  $мкм \cdot л^{-1}$ .

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  $NO_2^-$ , он элюирует сразу после  $Cl^-$ , который может стать причиной пика асимметрии. В редких случаях, когда концентрация  $Cl^-$  очень высокая по сравнению с  $NO_3^-$ , он может также влиять на определение  $NO_3^-$ . 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 ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ) определяются с помощью использования элюента и двухвалентных катионов ( $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ) 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 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. АЭС является предпочтительным режимом для измерения натрия.

При использовании ААС 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 ( $\text{HCOOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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 ежедневно или для каждого отдельного явления выпадения осадков и без промедления сохраняться путем добавления в них биоцидов, например хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ). Чаще всего 250 мл аликвота пробы (или меньше для явлений с низким уровнем осадков) смешивают с 0,5 мл  $\text{CHCl}_3$ . Пробы тщательно закупориваются и хранятся в холодильнике до проведения анализа.

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

Для проведения анализа методом ион-эксклюзионной хроматографии пробы добавляются в элюент соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ), который затем пропускают через колонку сепаратора, колонку подавитель 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ , эффективно выводятся и рано совместно элюируют в хроматограмме; анионы более слабых кислот, таких как  $\text{HCOOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , элюируют в хроматограмме позже. Колонка-подавитель включает в свой состав катионообменную смолу с серебром, добавленным к центру обмена;  $\text{H}^+$  обменивается с серебром; высвобожденное серебро последовательно вступает в реакцию с  $\text{Cl}^-$  в элюенте и образуется хлористое серебро ( $\text{AgCl}$ ), 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, 2016d; WMO, 2011).

### 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, доступным для определения химического состава аэрозолей, несмотря на хорошо документированные артефакты. Артефакты очень часто связаны с присутствием полувolatile веществ, которые могут либо конденсироваться в процессе отбора пробы (позитивный артефакт) или испаряться с фильтра после отбора пробы (негативный артефакт). Для учета этих артефактов был предложен ряд методов, но ни один из них не удовлетворяет условиям применения ко всем химическим веществам, присутствующим в аэрозоле (Cavalli et al., 2010).

Оптимальное множество для исследования химических свойств аэрозолей состояло бы из ряда разлагателей для удаления способных конденсироваться веществ, присутствующих в газовой фазе (ограничивающие позитивные артефакты) и фильтрующего элемента,

**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 (ОПА)	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 (ОЯК) при различной степени перенасыщения	Постоянно
Вертикальное распределение обратного рассеяния и угасания аэрозолей	Постоянно
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 (2016d)

собирающего как твердые частицы, так и способные конденсироваться вещества, переизлученные с первого фильтра (что является причиной негативных артефактов). Созданы фильтрующие элементы, состоящие из пакета последовательно соединенных фильтров и наполнителей различного типа для отбора проб аэрозолей и избирательного улавливания газов и аэрозольных улетучивающихся 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. Оптимальная схема для отбора проб ОС/ЕС описана в публикации EN-16909 (CEN, 2017) и в работе (Cavalli et al., 2010).

Очевидно, что методы ограничения артефактов усложняют измерения по сравнению с обычными фильтрами. 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 полувolatile 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 (то есть, 2,5 мкм аэродинамический диаметр при относительной влажности окружающего воздуха). 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 дешевле, 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 являются лимитирующим фактором, приоритетами для отбора проб на фильтры являются: а) тефлоновые фильтры для гравиметрических и ионных анализов; б) фильтры с кварцевой нитью для анализа углеродсодержащих аэрозолей с линиями, оборудованными разлагателями углерода; в) тефлоновые фильтры для элементных 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 только недавно стали коммерчески доступными.

Нет никаких рекомендаций по определению времени отбора проб, поскольку это будет сильно зависеть от месторасположения 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. Следует регулярно выполнять холостые пробы для контроля на предмет загрязнения. В идеале такие холостые пробы готовятся путем установки фильтров в блок отбора проб при выключенном насосе. Рекомендуется выполнять одну холостую пробу на каждые 10 проб.

Для каждой станции ГСА, ведущей наблюдения за аэрозолями, настоятельно рекомендуется составлять перечень измерений основных химических составляющих аэрозоля: а) масса; б) главные ионные соединения; в) углеродсодержащие компоненты; г) пылевые аэрозоли.

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

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. Рекомендуется использовать ТЕОМ наряду с корректировками системы измерения динамики фильтра для учета потерь полупелетучих компонентов аэрозолей и влажности.

Различные типы прибора для непрерывного измерения массы,  $\beta$ -дозиметры, также поступили в продажу. Они работают на принципе ослабления  $\beta$ -лучей слоем аэрозолей. Источником  $\beta$ -лучей обычно служит распад изотопов  $^{14}\text{C}$  или  $^{85}\text{Kr}$ , и ослабление излучения может быть откалибровано с известной массой. Отбор проб может проводиться на отдельные фильтры или ленты из фильтра, и  $\beta$ -лучи, проходящие сквозь фильтр, непрерывно отслеживаются.  $\beta$ -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 ВМ-1020) представлены в публикации ВМО (WMO, 2011).

*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 ионной хроматографии 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 ионная хроматография настроена должным образом, 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 ионной хроматографии, где бы они ни использовались. Калибровка приборов ионной хроматографии является составной частью стандартных оперативных процедур (СОП) для каждой лаборатории, и каждая лаборатория обязана применять процедуры контроля качества (КК), которые гарантируют точность калибровки. Рекомендации для ГСА те же самые, что приводятся в публикации ВМО (WMO, 2004a) для определения химического состава атмосферных осадков. Кроме того, следует тщательно вести протоколы по извлечению фильтров.

Появляются приборы, которые могут выполнять непрерывные и почти непрерывные измерения сульфатов, нитратов и органического углерода (ОУ) 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. В настоящее время в продаже существуют более простые версии МСА, которые могут обеспечивать данные об установленных по химическим свойствам нагрузках по массе и масс-спектрах аэрозолей с временным разрешением в один час. Пока еще не существуют стандартные рабочие процедуры, одобренные ГСА/ВМО, хотя ACTRIS управляет центральным объектом, ориентированным на МСА, который предоставляет рекомендации для обеспечения долгосрочного мониторинга

*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, ОУ и третья фракция неоднозначно называемая в научной литературе элементарным углеродом (ЭУ), черным углеродом (ЧУ), сажей 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 ОУ. Пробоотбор аэрозольных углеродсодержащих материалов рекомендуется осуществлять с использованием кварцевых фильтров, предварительно обожженных при температуре от 350 °C до 400 °C 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 ОКУ получается термальным окислением углерода, обычно при 750 °C 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 НДИР (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 катализируемое окисление до  $\text{CO}_2$  и обнаружение с помощью НДИР или в некоторых приборах, дальнейшее катализируемое восстановление  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$  и окончательное обнаружение с использованием ПИД. Используются различные программы терморегуляции. В настоящее время ГСА рекомендует использовать одну из трех термооптических методик: 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. Считается, что протоколы IMPROVE и EUSAAR-2 лучше всего подходят для фоновых станций, находящихся не в городской местности, в то время как NIOSH применяется для анализа проб с городских объектов Агентством по охране окружающей среды США. Поэтому использование протоколов IMPROVE (Watson et al., 2009) или EUSAAR-2 может быть предпочтительнее, чем NIOSH, для глобальных станций ГСА, расположенных в удаленных местах. 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.

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 ЧУ на основании измерений световой абсорбции: а) черный углерод является единственным соединением, отвечающим за световую абсорбцию аэрозоля; б) ЧУ 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 ЧУ по измерениям световой абсорбции.

Использование газокалильных методов (ламп накаливания), таких как одностичные сажевые фотометры или методы, основанные на летучести, такие как сканирующий измеритель летучих мобильных частиц, 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 основных элемента земной коры: 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; инструментальный нейтронно-активационный анализ; рентгеновская флюоресценция; 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 ( $\sigma_{ep}$ ) и его два компонента (рассеяние и абсорбция);
- b) оптическая плотность аэрозоля ( $\sigma$ , см. 16.6.5), определяемая как интеграл по вертикальному столбу коэффициента аэрозольного ослабления света;
- c) альbedo однократного аэрозольного рассеяния ( $\omega_0$ ), определяемое как  $\sigma_{sp}/(\sigma_{ap} + \sigma_{sp})$ , значение которого 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 ЧУ) 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 ( $\beta$ ); 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  $i$ , ( $\alpha_{ai}$ ) 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 ( $\sigma_{sp}$ ) 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  $i$ , ( $\alpha_{ai}$ ) 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 ( $\sigma_{ap}$ ), 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 ( $\sigma_{ep}$ ,  $\sigma_{sp}$ ,  $\sigma_{ap}$ ) 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 США Мауна-Лоа в 1974 г. В настоящее время на всем земном шаре имеется около четырех десятков станций мониторинга  $\sigma_{sp}$  на постоянной основе, входящих в глобальную сеть ГСА. Некоторые из них используют в эксплуатации одноволновые приборы, но большинство измеряют  $\sigma_{sp}$  на трех длинах волн. Многоволновый интегрирующий нефелометр TSI модели 3563 работает на длинах волн 450, 550 и 700 нм и имеет возможность дополнительно измерять  $\sigma_{sp}$  в двух угловых диапазонах: общее рассеяние ( $7-170^\circ$ ) и полусферическое обратное рассеяние ( $90-170^\circ$ , обозначаемое  $\sigma_{bsp}$ ). Интегрирующий нефелометр Аврора 3000, производимый компанией Ecotech, дает сопоставимые результаты измерения. Пока не существуют приборы для прямого определения  $g$  или  $\beta$ ,

можно использовать соотношение  $b = \sigma_{bsp} / \sigma_{sp}$  для оценки каждого из этих параметров (обновленные методические указания приводятся в публикации ВМО (WMO, 2011)). 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 ЧУ 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  $\sigma_{ap}$  является абсорбционный сажевый фотометр (АСФ), который измеряет лабораторные аэрозоли с различными значениями однократно рассеивающего альбедо, используя тарировочный эталон на основе разницы между  $\sigma_{ep}$ , измеренным с помощью ячейки ослабления с большим расстоянием, и  $\sigma_{sp}$ , измеренным с помощью интегрирующего нефелометра. Обновленные методические указания для приборов абсорбционных сажевых фотометров приведены в публикации ВМО (WMO, 2011).

Еще одним прибором на основе фильтра является многоугольный абсорбционный фотометр. Этот прибор использует другую оптическую конфигурацию, отличную от аэталометра и абсорбционный сажевый фотометр 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. Многоугольный абсорбционный фотометр работает на длине волны 670 нм; обновленные методические указания для этих приборов приведены в публикации ВМО (WMO, 2011).

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

Счетчики ядер конденсации, также известные как счетчики конденсированных частиц (СКЧ), используются для измерения концентрации частиц диаметром всего в несколько нанометров. Технология хорошо зарекомендовала себя и доступна в продаже у разных производителей. Ядра конденсации можно определить после конденсации воды или

другого конденсируемого пара (часто это спирт, например бутанол) из переохлажденного атмосферного воздуха на частицу. Перенасыщение в СКЧ, как правило, довольно высокое, около 150 %. СКЧ надежны и рассчитаны на длительные сроки эксплуатации. Тем не менее, приборы нуждаются в регулярных проверках контроля качества на местах, особенно в плане чистки сатуратора и оптики. Кроме того, требуется ежегодная калибровка СКЧ по эталонным приборам. Если производительность прибора не контролируется, со временем может произойти смещение, что приведет к незаметным отклонениям в показаниях до нескольких десятков процентов. Измерения численного фракционного состава частиц дополняют счетчики ядер конденсации. Многие серийно выпускаемые измерительные приборы теперь доступны как для мелкодисперсных, так и для крупнодисперсных частиц. 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. Спектрометры размера подвижных частиц (СРПЧ) измеряют распределение размеров частиц в субмикронном диапазоне примерно от 10 до 800 нм. Технология хорошо зарекомендовала себя и доступна в продаже, но существуют также специально разработанные измерительные системы. СРПЧ надежны и предназначены для длительных сроков эксплуатации, хотя они требуют регулярных проверок контроля качества на местах. Кроме того, требуется ежегодная или двухгодичная калибровка как СРПЧ, так и СКЧ по эталонным инструментам. Если производительность прибора СРПЧ не контролируется, со временем может произойти смещение, вызывающее незаметные отклонения в показаниях как в размерах частиц, так и в концентрациях количеств веществ до нескольких десятков процентов.

Для диапазонов размеров верхнего уровня накопления и крупнодисперсных частиц используются оптические и аэродинамические спектрометры размеров частиц (ОСРЧ и АСРЧ). Технология АСРЧ хорошо зарекомендовала себя и доступна в продаже. С результатами сравнений этих приборов можно ознакомиться в Отчете семинара по АСРЧ-2014. АСРЧ надежны и рассчитаны на длительные сроки эксплуатации. На рынке существуют несколько различных ОСРЧ, из которых некоторые могли бы использоваться для долгосрочных измерений. ОСРЧ включают в себя ряд относительно небольших, недорогих приборов, использующих лазерные диоды, с которыми необходимо работать осторожно, с тем чтобы обеспечить надежные количественные измерения. Как АСРЧ, так и ОСРЧ нуждаются в регулярных проверках контроля качества на местах. Кроме того, требуется ежегодная или двухгодичная калибровка по отслеживаемым стандартам и эталонным приборам. Если производительность ОСРЧ или АСРЧ не контролируется, со временем может произойти смещение в обоих типах приборов, вызывающее незаметные отклонения показаний до нескольких десятков процентов.

#### 16.6.4 **Облачные ядра конденсации**

Измерения облачных ядер конденсации (ОЯК) проводятся для определения концентрации и выявления климатологического значения тех частиц, которые потенциально могут образовывать продуцирование облачных мелких капель при перенасыщении, типичном для природных облаков, которое составляет величину менее 1 %. 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 предполагают другой подход, в настоящее время имеют устоявшуюся технологию и доступны на рынке, и становятся рекомендуемым техническим подходом на растущем числе станций ГСА. Счетчик ОЯК предназначен для длительной эксплуатации. Тем не менее, приборы нуждаются в регулярной шестимесячной калибровке для контроля качества с использованием эталонного аэрозоля на местах. Кроме того, требуются ежегодные или раз в два года калибровки счетчика ОЯК по эталонному прибору. Если производительность счетчика ОЯК не контролируется, поток может изменяться со временем, вызывая плохо определяемое перенасыщение в приборе и смещение в концентрации измеряемого числа. Из-за сложности измерения рекомендуется проводить определения ОЯК на станциях ГСА с более развитыми программами измерений аэрозолей.

### 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  $\delta$  — 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  $\delta$  при заданной длине волны состоит из нескольких компонентов, таких как рассеяние молекулами газа  $\delta_R$  (рассеяние Релея); ослабление, вызванное частицами аэрозоля  $\delta_A$ ; абсорбция малыми газовыми составляющими  $\delta_G$  (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  $\delta_A = \delta - \delta_R - \delta_G$ .

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  $\text{NO}_x$ ) и сильного поглощения озоном, рекомендуются в публикации WMO (WMO, 2003). 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  $500 \pm 3$  нм и  $865 \pm 5$  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, альbedo 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 приборов<sup>1</sup> 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, Латиноамериканская лидарная сеть, Лидарная сеть Содружества Независимых Государств, Европейская лидарная сеть по исследованию аэрозолей, Микроимпульсная лидарная сеть, Сеть определения изменения состава атмосферы и Кооперативная лидарная научно-техническая сеть НУОА дистанционного зондирования. Деятельность этих сетей координируется в рамках Сети ГСА лидарных наблюдений за аэрозолями (WMO, 2008a).

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

#### 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.

#### Деполяризационный лидар

Это перестраиваемые лидары обратного рассеяния, снабженные каналами для детектирования двух параллельных и кросс-поляризованных составляющих отраженной рассеянной радиации. Они предоставляют количественную информацию

<sup>1</sup> Для дополнительной информации см. вебсайт Всемирного центра исследований и калибровки оптической плотности (ВЦИКОП) (<http://www.pmodwrc.ch/worcc/index.html>).

о форме частицы, имеющей большое значение для определения типа аэрозоля, а также об идентификации тонких облаков, загрязняющих полученные профили. Деполяризационный канал позволяет опознать вулканический пепел и другие аэрозольные частицы. Обычно рабочая частота составляет 355 и 532 нм. Системы деполяризационных 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, также обеспечивает 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 деполяризационным каналом, предоставляющим данные о линейном деполяризационном 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 ОПА, 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 ИК-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 могут быть 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, достигая до 25–30 км для систем высокой мощности. Сложно давать общие оценки точности различных лидарных данных, поскольку они зависят от конкретной измерительной системы и преобладающих 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 ( $\beta_a$ ), коэффициент аэрозольного ослабления ( $\alpha_a$ );
  - ii) интенсивные оптические параметры: лидарное соотношение, линейное деполяризационное соотношение частиц ( $\delta_a$ ), экспонента, относящаяся к обратному рассеянию с дискретностью в ангстремах ( $\dot{A}_p$ ), экспонента, относящаяся к ослаблению с дискретностью в ангстремах ( $\dot{A}_\alpha$ );
- c) оптические характеристики в обнаруженном слое:
  - i) интегрированное обратное рассеяние, ОПА;
  - 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	$\beta_a$	$\alpha_a$	Лидарное соотношение <sup>a</sup>	ОПА	$\dot{A}_p$	$\dot{A}_\alpha$	$T_{up}^b$	Микрофизические характеристики
Облакомер <sup>c</sup>	✓	✓ <sup>d</sup>							
Облакомер + солнечный фотометр	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>		✓(d)				
Облакомер + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>		✓(d)			✓ (ограниченный)	
1-волновый (1-λ) лидар обратного рассеяния	✓	✓							
1-λ лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>		✓(d)				
1-λ лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>		✓(d)			✓(d) (ограниченный)	
Многоволновый (m-λ) <sup>f</sup> лидар обратного рассеяния	✓	✓					✓		
M-λ <sup>f</sup> лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>		✓(d)	✓(d) <sup>e</sup>	✓		✓(d) <sup>e</sup>
M-λ <sup>f</sup> лидар обратного рассеяния + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>		✓(d)	✓(d) <sup>e</sup>	✓	✓	✓(d) <sup>e</sup>
1-λ рамановский лидар/ЛВСП	✓	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>			✓ <sup>g</sup> (ограниченный)	
1-λ рамановский лидар/ЛВСП + солнечный фотометр	✓	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓(d) <sup>e</sup>	✓(d) <sup>e</sup>	✓ (ограниченный)	✓(d) <sup>e</sup>
1-λ рамановский лидар/ЛВСП + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓(d) <sup>e</sup>	✓(d) <sup>e</sup>	✓	✓(d) <sup>e</sup>
M-λ <sup>f</sup> рамановский лидар	✓	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>

<i>Методы измерения с использованием наземных лидаров</i>	<i>Геометрические характеристики</i>	$\beta_a$	$\alpha_a$	<i>Лидарное соотношение<sup>a</sup></i>	<i>ОПА</i>	$\dot{A}_\beta$	$\dot{A}_\alpha$	$T_{un}^b$	<i>Микрофизические характеристики</i>
М- $\lambda^f$ рамановский лидар + солнечный фотометр	✓	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓	✓	✓ <sup>g</sup>
М- $\lambda^f$ рамановский лидар + солнечный фотометр + деполяризационный лидар	✓	✓	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓ <sup>g</sup>	✓	✓	✓ <sup>g</sup>
Примечания: <sup>a</sup> По двум независимым измерениям. <sup>b</sup> Определение типа рассеяния (аэрозольные частицы, дождевые капли, ледяные кристаллы, информация о некоторых типах аэрозолей). <sup>c</sup> Облакомер одноволновый, лидар малой мощности, с низким соотношением сигнал-помеха. <sup>d</sup> Если калиброванный. <sup>e</sup> Только оценочные. <sup>f</sup> $m > 2$ . <sup>g</sup> 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 в дневное время; ЛВСП не зависит от времени суток.									

## 16.7 ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ

Глобальное распределение источников/стоков естественных радионуклидов ( $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{222}\text{Rn}$ ) и антропогенных радионуклидов ( $^{85}\text{Kr}$ ) достаточно хорошо изучено.  $^7\text{Be}$  и  $^{10}\text{Be}$  являются продуктами взаимодействия космических лучей в верхних слоях тропосферы и слоях нижней стратосферы.  $^{222}\text{Rn}$  выделяется из почвы на поверхности Земли в результате распада урана в почве.  $^{210}\text{Pb}$  является продуктом распада  $^{222}\text{Rn}$  в нижних слоях тропосферы. Большинство  $^{85}\text{Kr}$  в атмосфере высвобождается в процессе переработки ядерного топлива. Атомы  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  и  $^{210}\text{Pb}$  прикрепляются к аэрозольным частицам размером менее микрона и поэтому выступают в роли переносимых аэрозолем изотопных маркеров в атмосфере.  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{85}\text{Kr}$ , 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; 2004b).

---

## ПРИЛОЖЕНИЕ. ЦЕНТРАЛЬНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ ГСА

Перечень центральных учреждений ГСА и организаций, принимающих их в своих странах (как указано в публикации ВМО (WMO, 2017a); мировые центральные учреждения приняли на себя глобальную ответственность, если не указано иное.

<i>Переменная величина</i>	<i>Центр обеспечения качества/научной деятельности</i>	<i>Центральная калибровочная лаборатория</i>	<i>Мировой калибровочный центр</i>	<i>Региональный калибровочный центр</i>	<i>Мировой центр данных</i>
CO <sub>2</sub>	JMA (Азия, Юго-западная часть Тихого океана)	NOAA-ESRL	NOAA-ESRL (межлабораторный контроль) Epra (аудит)		JMA
Изотопы CO <sub>2</sub>		MPI-BGC			JMA
CH <sub>4</sub>	Epra (Америки, Европа/Африка) JMA (Азия/юго-западная часть Тихого океана)	NOAA-ESRL	Epra (Америки, Европа, Африка) JMA (Азия, юго-западная часть Тихого океана)		JMA
N <sub>2</sub> O	UBA	NOAA-ESRL	KIT/IMK-IFU		JMA
					JMA
SF <sub>6</sub>		NOAA-ESRL	KMA		JMA
ХФУ, ГХФУ, ГФУ					JMA
Приземный озон	Epra	NIST	Epra	ОСВА (Южная Америка)	NILU
СО	Epra	NOAA-ESRL	Epra		JMA
ЛОС	UBA	NIST (этан, пропан, н-бутан, н-пентан, ацетилен, толуол, бензол, изопрен) NIST (монотерпены)	KIT/IMK-IFU		NILU
NO <sub>x</sub>	UBA	NPL (NO)	IEK-8 (NO)	FZJ (IEK-8) (NO)	NILU
SO <sub>2</sub>					NILU
H <sub>2</sub>		MPI-BGC			JMA
Химия осадков/ влажное осаждение	NOAA-ARL (Америки)	ISWS	ISWS		NOAA-ARL

<i>Переменная величина</i>	<i>Центр обеспечения качества/научной деятельности</i>	<i>Центральная калибровочная лаборатория</i>	<i>Мировой калибровочный центр</i>	<i>Региональный калибровочный центр</i>	<i>Мировой центр данных</i>
Общее содержание озона	JMA (Азия, юго-западная часть Тихого океана)	NOAA-ESRL (спектрофотометры Добсона) EC (спектрофотометры Брюера)	NOAA-ESRL (спектрофотометры Добсона) EC (спектрофотометры Брюера)	Спектрофотометры Добсона: ВоМ (Австралия и Океания), NOAA-ESRL, JMA (Азия), MOHP (Европа), CHMI-SOO-HK (Европа), ОСВА (Южная Америка), SAWS (Африка) Спектрофотометры Брюера: IARC-AEMET (Европа) Фильтровые приборы: ГГО	EC (наземные наблюдения) DLR (наблюдения из космоса)
Профиль распределения озона	FZJ (IEK-8)	FZJ (IEK-8)	FZJ (IEK-8)		EC
УФ-излучение			PMOD/WRC	NOAA-ESRL (Америки)	EC
Физические характеристики аэрозоля	UBA		IfT		NILU (наземные наблюдения) DLR (наблюдения из космоса)
ОПА		PMOD/WRC (Прецизионные фильтрующие радиометры)	PMOD/WRC		NILU (наземные наблюдения) DLR (наблюдения из космоса)
Химические характеристики аэрозоля					NILU
Солнечная радиация		PMOD/WRC	PMOD/WRC		ГГО

**Принимающие учреждения**

АБМ	Австралийское бюро метеорологии, Мельбурн, Австралия
ЧГМИ-СОО-ГК	Чешский гидрометеорологический институт, Обсерватория изучения Солнца и озона в Градец-Кралове, Чехия
АЦГ	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (Германский аэрокосмический центр), Oberpfaffenhofen, Весслинг, Германия
МООСК	Министерство охраны окружающей среды Канады, Торонто, Канада
ЛИИМ	Швейцарская федеральная лаборатория по испытаниям и исследованиям материалов, Дюбендорф, Швейцария
FZJ (ИЭК-8)	Forschungszentrum Jülich, Институт исследований энергии и климата: тропосфера (ИЭК-8), Jülich, Germany
ЦАИИ-ГАИТ	Центр атмосферных исследований Исанья - La Agencia Estatal de Meteorología, Тенерифе, Испания
ИТИ	Институт тропосферных исследований, Лейпциг, Германия
ИГВС	Иллинойская государственная водная служба, Шампань, ИЛ, США
ЯМА	Японское метеорологическое агентство, Токио, Япония
ИМИК/ИТК-ИФУ	Институт технологии Карлсруэ (ИТК), Институт метеорологии и изучения климата — Исследования атмосферы и окружающей среды, Гармиш-Партенкирхен, Германия
КМА	Корейская метеорологическая администрация, Сеул, Республика Корея
ГГО	Главная геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова, Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, С.-Петербург, Российская Федерация
МОХ	Метеорологическая обсерватория Хохенпейсенберга, Хохенпейсенберг, Германия
МПИ-БГХ	Институт биогеохимии им. Макса Планка, Йена, Германия
НУОА-ЛВР	НУОА, Лаборатория воздушных ресурсов, Силвер спринг, МД, США
НУОА-ЕСРЛ	НУОА, Лаборатория по изучению системы Земля, Отдел глобального мониторинга, Боулдер, США
НИИВ	Норвежский институт изучения воздуха, Кьеллер, Норвегия
НИСТ	Национальный институт стандартов и технологий, Гейзенсбург, МД, США
НФЛ	Национальная физическая лаборатория, Теддингтон, Миддлсекс, Соединенное Королевство
ЦОБА	Центральная обсерватория Буэнос-Айреса, Буэнос-Айрес, Аргентина
МРЦ/ПМОД	Давосская физико-метеорологическая обсерватория/Мировой радиационный центр, Давос, Швейцария
ЮАМС	Южно-Африканская метеорологическая служба, Претория, ЮАР
УВА	Umweltbundesamt (Германское агентство по окружающей среде), 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.
- 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.
- 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.
- EMEP, 2014: *EMEP Manual for Sampling and Chemical Analysis*. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research, available from <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>.
- European Committee for Standardization (CEN), 2017: Ambient air - Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters. EN-16909:2017. Comité European de Normalisation.
- de Laeter, J.R., J.K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, J.K.R. Rosman and P.D. Taylor, 2003: Atomic weights of the elements: Review 2000. IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 75:683–800.
- Ge, B., Y. Sun, Y. Liu, H. Dong, D. Ji, Q. Jiang, J. Li and Z. Wang, 2013: Nitrogen dioxide measurements by cavity attenuated phase shift spectroscopy (CAPS) and implications in ozone production efficiency and nitrate formation in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118:9499–9509, doi:10.1002/jgrd.50757.
- 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>).
- 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).
- Hönninger, G., C. von Friedeburg and U. Platt, 2004: Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:231–254, <https://doi.org/10.5194/acp-4-231-2004>.
- 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).
- Jaroslawski, 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.
- Jordan, A. and B. Steinberg, 2011: Calibration of atmospheric hydrogen measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4:509–521.
- Kelly, T.J., C.W. Spicer and G.F. Ward, 1990: An assessment of the luminol chemiluminescence technique for measurement of  $\text{NO}_2$  in ambient air. *Atmospheric Environment*, 24A(9):2397–2403.
- Kuang, S., Newchurch M.J., Burris J. and Liu X., 2013: Ground-based lidar for atmospheric boundary layer ozone measurements. *Applied Optics*, 52(15):3557–3566, <http://dx.doi.org/10.1364/AO.52.003557>.

- Lebegue, B., M. Schmidt, M. Ramonet, B. Wastine, C. Yver Kwok, O. Laurent, S. Belviso, A. Guemri, C. Philippon, J. Smith and S. Conil, 2016: Comparison of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) analyzers for high-precision measurements of atmospheric mole fractions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9:1221–1238.
- 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.
- Nash, T., 1953: The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal*, 55(3):416–421, doi: 10.1042/bj0550416.
- Novelli, P., A.M. Croswell and B.D. Hall, 2009: Application of gas chromatography with a pulsed discharge helium ionization detector for measurements of molecular hydrogen in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 43(7):2431–2436, doi: 10.1021/es803180g.
- 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.
- Platt U. and J. Stutz, 2008: Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)—Principles and Applications. 10.1007/978-3-540-75776-4.
- 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.
- Rella, C. W., H. Chen, A.E. Andrews, A. Filges, C. Gerbig, J. Hatakka, A. Karion, N.L. Miles, S.J. Richardson, M. Steinbacher, C. Sweeney, B. Wastine and C. Zellweger, 2013: High accuracy measurements of dry mole fractions of carbon dioxide and methane in humid air. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6:837–860.
- 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-Sauntry and H. Puxbaum, 2001: Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35(12):2111–2121.
- Schultz, M.G., H. Akimoto, J. Bottenheim, B. Buchmann, I.E. Galbally, S. Gilge, D. Helmig, H. Koide, A.C. Lewis, P.C. Novelli, C. Plass-Dülmer, T.B. Ryerson, M. Steinbacher, R. Steinbrecher, O. Tarasova, K. Torseth, V. Thouret and C. Zellweger, 2015: The Global Atmosphere Watch reactive gases measurement network. *Elementa Science of the Anthropocene*, 3:1–23, <http://doi.org/10.12952/journal.elementa.000067>.
- Sofieva, V.F., N. Rappoe, 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. Toohey, 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, NO<sub>2</sub> and NO<sub>y</sub> 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.
- Vardag, S.N., S. Hammer, S. O'Doherty, T.G. Spain, B. Wastine, A. Jordan and I. Levin, 2014: Comparisons of continuous atmospheric CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O measurements – results from a travelling instrument campaign at Mace Head. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14:8403–8418.
- 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.
- , 2003: *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.
- , 2004a: *Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme a Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures* (M.A. Allan, ed.). Global Atmosphere Watch Report No. 160 (WMO/TD-No. 1251). Geneva.
- , 2004b: *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.
- , 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.
- , 2007: *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.
- , 2008a: *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.
- , 2008b: *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.
- , 2008c: *Operations Handbook – Ozone Observations with a Dobson Spectrophotometer* (W.D. Komhyr 1980; revised by R.D. Evans). Global Atmosphere Watch Report No. 183 (WMO/TD-No. 1469). Geneva.
- , 2009: *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.
- , 2011: *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.
- , 2012: *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.
- , 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.
- , 2015a: *Report of the Second Session of the CAS Environmental Pollution and Atmospheric Chemistry Scientific Steering Committee (EPAC SSC)* (Geneva, Switzerland, 18–20 February 2015). Global Atmosphere Watch Report No. 220. Geneva.
- , 2015b: *Eighth Intercomparison Campaign of the Regional Brewer Calibration Center for Europe (RBCC-E)*, (El Arenosillo Sounding Station, Heulva, Spain, 10–20 June 2013), Global Atmosphere Watch Report No. 223. Geneva.
- , 2015c: *Ninth Intercomparison Campaign of the Regional Brewer Calibration Center for Europe (RBCC-E)*, (Lichtklimatisches Observatorium, Arosa, Switzerland, 14–26 July 2014). Global Atmosphere Watch Report No. 224. Geneva.
- , 2015d: *Absorption Cross-Sections of Ozone (ACSO) Status Report as of December 2015*, Global Atmosphere Watch Report No. 218. Geneva.

- , 2015e: *Analytical Methods for Atmospheric SF<sub>6</sub> Using Gas Chromatography with micro Electron Capture Detector (GC- $\mu$ ECD)*, Global Atmosphere Watch Report No. 222 (KMA Technical Note CCMD 2015-3). Geneva.
- , 2016a: *The Global Observing System for Climate: Implementation Needs*, GCOS-200 (GOOS-214). Geneva.
- , 2016b: *WMO/UNEP Dobson Data Quality Workshop*, (Hradec Kralove, Czech Republic, 14-18 February 2011), Global Atmosphere Watch Report No. 225. Geneva.
- , 2016c: *18th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2015)*, (La Jolla, CA, USA, 13-17 September 2015), Global Atmosphere Watch Report No. 229. Geneva.
- , 2016d: *WMO/GAW Aerosol Measurement Procedures, Guidelines and Recommendations*, 2nd Edition, Global Atmosphere Watch Report No. 227 (WMO-No. 1177). Geneva.
- , 2017a: *WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Implementation Plan: 2016-2023*. Global Atmosphere Watch Report No. 228. Geneva.
- , 2017b: *Report of the WMO/GAW Expert Meeting on Nitrogen Oxides and International Workshop on the Nitrogen Cycle*, (York, United Kingdom, 12 - 14 April 2016), Global Atmosphere Watch Report No. 232. Geneva.
- , 2018: *WMO/GAW Calibration Methods of GC- $\mu$ ECD for Atmospheric SF<sub>6</sub> Measurements*, KMA Technical Note CCMD2016-6, Global Atmosphere Watch Report No. 239. Geneva.
- World Meteorological Organization, World Health Organization, UN Environment, International Global Atmospheric Chemistry and the European Monitoring and Evaluation Programme: *Low-cost Sensors for the Measurement of Atmospheric Composition: Overview of Topic and Future Applications* (A.C Lewis, E. von Schneidmesser and R.E. Peltier, eds) (WMO-No. 1215). Geneva.
- Wunch, D., G.C.Toon, P.O. Wennberg, S.C. Wofsy, B.B. Stephens, M.L. Fischer, O. Uchino, J.B. Abshire, P. Bernath, S.C. Biraud, J.-F.L.Blavier, C. Boone, K.P.,Bowman, E.V. Browell, T. Campos, B.J. Connor, B.C. Daube, N.M. Deutscher, M. Diao, J.W. Elkins, C. Gerbig, E. Gottlieb, D.W.T. Griffith, D.F. Hurst, R. Jiménez, G. Keppel-Aleks, E.A. Kort, R. Macatangay, T. Machida, H. Matsueda, F. Moore, I. Morino, S. Park, J. Robinson, C.M. Roehl, Y. Sawa, V. Sherlock, C. Sweeney, T. Tanaka and M.A. Zondlo, 2010: Calibration of the Total Carbon Column Observing Network using aircraft profile data. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:1351–1362, <https://doi.org/10.5194/amt-3-1351-2010>.
- Zellweger, C., C. Hüglin, J. Klausen, M. Steinbacher, M Vollmer and B. Buchmann, 2009: Inter-comparison of four different carbon monoxide measurement techniques and evaluation of the long-term carbon monoxide time series of Jungfraujoch. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:3491–3503.
- Zellweger, C., M. Steinbacher and B. Buchmann, 2012: Evaluation of new laser spectrometer techniques for in situ carbon monoxide measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 5:2555–2567.
- Zellweger, C., L. Emmenegger, M. Firdaus, J. Hatakka, M. Heimann, E. Kozlova, T.G. Spain, M. Steinbacher, M.V. van der Schoot and B. Buchmann, 2016: Assessment of recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon dioxide and methane observations. *Atmos. Meas. Tech.*, 9: 4737-4757, doi:10.5194/amt-9-4737-2016.
-