

УДК 52-852

Метод експресної обробки даних моніторингу хімічного складу атмосфери

О. А. Велесь, О. В. Мороженко, А. В. Шавріна

Головна астрономічна обсерваторія Національної академії наук України, Київ

Надійшла до редакції 27.10.98

Приведена методика експрес-аналізу газових складових земної атмосфери в ІЧ-ділянці спектру. Оцінені похибки визначення концентрації основних забруднюючих газів на прикладі спостережуваних та модельних спектрів, побудованих за допомогою бази даних HITRAN96. Запропонований метод може бути використаний як в глобальному, так і в локальному моніторингу для приблизних оцінок вмісту газових складових земної атмосфери.

ВСТУП

У вивченні забруднення атмосфери важливе місце займає метод дистанційного моніторингу в ІЧ- та видимій ділянках спектру з космічної платформи або шляхом спостереження з поверхні Землі. При цьому головною метою є визначення хімічного складу атмосфери, особливо тих її складових, які екологічно шкідливі або впливають на клімат.

Для екологічного моніторингу доцільно використовувати малогабаритні вібродіодні фур'є-спектрометри (див., наприклад, [4]). Такі прилади можуть працювати в стаціонарних та польових умовах, в тому числі й на борту ШСЗ. При дистанційному моніторингу за допомогою ШСЗ можна використовувати системи з двох-трьох таких фур'є-спектрометрів, які працювали б у різних вікнах прозорості. Для експрес-обробки спостережень з метою визначення концентрацій шкідливих речовин необхідне створення комп'ютерних програм, діючих в режимі реального часу.

В процесі спостережень за допомогою Фур'є-спектрометра ми отримуємо інформацію про поглинання в молекулярних смугах різних газів. Характерною властивістю молекулярних смуг поглинання є те, що вони формуються при зміні електронної, коливальної та обертової енергії молекули. В

залежності від типу молекули і смуги поглинання структура цих смуг буде різною (від повної ізоляції окремих ліній до майже повного їх злиття). Прямий розрахунок функцій поглинання чи пропускання для газів вимагає точної інформації для кожної лінії кожного газу, і його можна здійснити тільки чисельно навіть для однорідного середовища. Врахування ж неоднорідності траси променя виконується з застосуванням потужних обчислювальних машин.

На сьогодні існує декілька фундаментальних банків даних з розрахованими параметрами ліній для багатьох молекул. Це насамперед база даних HITRAN [9], яка в останній редакції містить понад 1 мільйон ліній для 38 газів. Відмітимо також банки даних Куруца [7], SAO92 [5] та GEISA [6].

Обернена задача з визначення хімічного складу поглинаючого шару на основі аналізу експериментальних даних потребує багаторазового визначення функції поглинання з послідовним наближенням до найкращого узгодження з експериментом [11]. Аналіз досить широких ділянок спектру дуже важко здійснити без участі людини, яка коригувала б процес визначення концентрацій. Короткий огляд різних підходів до інтерпретації наземних вимірів прямої сонячної радіації в ІЧ-ділянці спектру та застосування методу статистичної регуляризації

для аналізу вмісту одного-двох газів у вузькій ділянці спектру міститься в роботі [3].

У деяких випадках, наприклад для пересувних лабораторій, необхідне створення простого та швидкого алгоритму для персонального комп'ютера, який працював би в широких ділянках спектру для декількох газів. Нижче ми пропонуємо саме такий алгоритм, який визначає концентрації газів за допомогою методу найменших квадратів для однорідної атмосфери.

ОПИС АЛГОРИТМУ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ ДЛЯ ЕКСПРЕС-АНАЛІЗУ FITFAST1

Вираз для вимірюваного сумарного світлового потоку в інтервалі частот $\Delta\nu$ можна записати у вигляді

$$f_{\Delta\nu} = \int_{\Delta\nu} \int_{\Delta x} \Phi(\nu - x) \exp(-\tau_\nu) d\nu dx, \quad (1)$$

де $\Phi(\nu - x)$ — апаратна функція спектрального приладу,

$$\tau_\nu = \int_0^L \alpha_\nu(l) dl$$

— оптична товщина, $\alpha_\nu(l)$ — коефіцієнт поглинання вздовж траси товщиною L .

У випадку малих оптичних товщин можна обмежитися першими двома членами розкладу експоненти в ряд Тейлора. В цьому випадку коефіцієнт пропускання визначається за формулою

$$f_x = \int_{\Delta\nu} \Phi(\nu - x) (1 - \tau_\nu) d\nu, \quad (2)$$

де x — центр апаратної функції.

Для складних молекулярних спектрів внесок в коефіцієнт поглинання κ_ν дають багато ліній від кожного окремого газу. При припущенні однорідності поглинаючого шару оптична товщина визначається сумою

$$\tau_\nu = L \sum_1^{N_g} \sum_j^1 k_\nu^{ij} U_i, \quad (3)$$

де U_i — концентрація i -го газу, k_ν^{ij} — коефіцієнт поглинання j -ї лінії i -го газу в розрахунку на одну частинку, N_g — кількість газів, які складають поглинаючий шар, а N^i — кількість ліній i -го газу, які дають внесок в поглинання на даній частоті.

Враховавши нормованість апаратної функції приладу, із (2) отримаємо

$$f_x = 1 - L \sum_1^i q_x^i U_i, \quad (4)$$

де

$$q_x^i = \sum_j \int_{\Delta\nu} \Phi(\nu - x) k_\nu^{ij} d\nu. \quad (5)$$

Сукупність рівнянь (5) для різних x є системою лінійних алгебраїчних рівнянь відносно концентрацій газів. Знаючи протяжність поглинаючого шару L , беручи значення f_x з результатів вимірювань спектрометром та обраховуючи коефіцієнти q_x^i за допомогою бази даних HITRAN, можемо отримати абсолютні концентрації газів. У випадку, якщо L не відоме, можна отримати концентрації відносно деякого газу, склад якого вважається постійним (такими газами можуть бути N_2 , O_2 , CO_2 тощо).

Ліва частина в рівнянні (5) може змінюватися від 0 до 1, а права частина може бути менше 0, тому доцільніше використовувати рівняння виду

$$-\ln f_x = L \sum_1^i q_x^i U_i. \quad (6)$$

Це рівняння отримується заміною в (1) виразу $\int_{\Delta\nu} \Phi(\nu - x) \exp(-\tau_\nu) d\nu$ на $\exp[-\int_{\Delta\nu} \Phi(\nu - x) \tau_\nu d\nu]$. Ця заміна коректна не тільки коли $\tau_\nu \ll 1$, а й при малості дисперсії τ_ν на проміжку $\Delta\nu$. За умови $\tau_\nu \ll 1$ формула (2) автоматично переходить в (6).

Для основних оптично активних газових компонентів атмосфери, де переважає розширення тиском (до висот порядку 10–15 км) справедливий лоренцівський контур лінії. В такому випадку функція k_ν^{ij} з формули (3) має вигляд [1]

$$k_\nu^{ij} = \frac{S_{ij}(T)}{\pi \alpha_{ij}(P, T) \left[1 + \left(\frac{\nu_0^{ij} - \nu}{\alpha_{ij}(P, T)} \right)^2 \right]}, \quad (7)$$

де S_{ij} , a_{ij} , n_{ij} — відповідно інтенсивність, півширина і хвильове число переходу для j -ї лінії i -го газу.

У свою чергу залежність інтенсивності та півширини лінії від температури та тиску визначається наступними співвідношеннями [2, 9]:

$$\alpha_{ij}(P, T) = \alpha_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^z \frac{P}{P_0}, \quad (8)$$

$$S_{ij}(T) = S_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^y \exp \left[\left(E_{ij} \cdot 1.442 \frac{(T - T_0)}{TT_0} \right) \right], \quad (9)$$

де α_0 , S_0 — відповідно півширина та інтенсивність лінії при $T = T_0$ та $P = P_0$, E_{ij} — енергія нижнього рівня переходу, виражена в см^{-1} , z — степеневий коефіцієнт, індивідуальний для кожної лінії, y — коефіцієнт, рівний 1.5 для нелінійних молекул (H_2O , O_3 , CH_4 ...) та 1.0 для лінійних (CO_2 , CO ...). Ці параметри для кожної лінії містяться в базі даних HITRAN.

Апаратна функція фур'є-спектрометра ГАО НАН України, виміри якого використовувалися, є дуже добрим наближенням до трикутної з півшириною $w = 2 \text{ см}^{-1}$ [4]. При цьому вираз (5) зводиться до

Таблиця 1. Похибки визначення вмісту Z газів для трас 200 м та 2 км

Газ (2400—2900 см ⁻¹)	Середня концентрація ρ , мг·м ⁻³	Z, мг·м ⁻³ (L = 2 км)	ΔZ , %		Z, мг·м ⁻³ (L = 200 м)	ΔZ , %	
			При середніх концентраціях	При перевищенні в 10 разів		При середніх концентраціях	При перевищенні в 10 разів
H ₂ O	5000	10 ⁹	10		10 ⁸	6	
CO ₂	750	1.2·10 ⁸	12	5	1.2·10 ⁷	7	3
N ₂ O	0.5	10 ⁵	3	2	10 ⁴	2	4
CH ₄	1.235	2.5·10 ⁵	4	4	2.5·10 ⁴	4	4
SO ₂	0.05	10 ⁴	84	31	10 ³	187	27
HCl	0.005	10 ³	250	17	10 ²	205	3
H ₂ CO	0.003	600	54	30	60	210	30

вигляду

$$q_x^{ij}(w, S_{ij}, \alpha_{ij}, x_0) = \frac{S_{ij}\alpha_{ij}}{\pi w^2} \int_{-w}^w \frac{(w - |v|)dv}{\alpha_{ij} + (x_0 - v)^2}, \quad (10)$$

де x_0 — відстань між центром лінії та центром апаратної функції. У такому випадку інтеграл в (10) можна взяти аналітично, що спрощує розрахунки. Основними вхідними даними є теоретичні характеристики молекулярних ліній з бази даних HITRAN та експериментальні коефіцієнти поглинання (або пропускання) для земної атмосфери в ІЧ-ділянці спектру.

Визначення елементів матриці даних q , кількість стовпців якої дорівнює кількості відібраних газів, а рядків — кількості експериментальних точок спектру, здійснюється методом накопичення внеску всіх ліній. Для всіх цих точок обраховуються функції типу (10) з відповідними x_0 . Набір отриманих значень додається до відповідних величин матриці q згідно з тим газом, до якого належить дана лінія.

Оскільки кількість експериментальних точок набагато більша за кількість газів, а число рівнянь (6) більше за кількість невідомих, то для розв'язку використовувався метод найменших квадратів (МНК). При цьому мінімізувався вираз

$$\sum \left[\ln f_x + l \sum_i q_x^i \cdot U_i \right]^2, \quad (11)$$

де сумування ведеться по всіх експериментальних точках.

Система рівнянь (10) приводилася до нормальної і розв'язувалася методом Гаусса. В результаті отримувалися концентрації газів.

**ТЕСТУВАННЯ ПРОГРАМИ
ЗА ДОПОМОГОЮ МОДЕЛЬНИХ СПЕКТРІВ**

Для тестування програми було використано дві ділянки спектру, розраховані за допомогою програми FLUX-G для трас 200 м, 2 км та 20 км. Дана

програма слугує для прямого розрахунку з урахуванням тонкої структури спектру густини потоку (інтенсивності) власного випромінювання та поглинання атмосфери на однорідному оптичному шляху з постійною температурою і тиском вздовж траси довільної довжини, а також з постійною концентрацією всіх атмосферних газових складових. Ми виявили можливість аналізу за допомогою даної програми для визначення концентрацій газів H₂O, CO₂, N₂O, CH₄, SO₂, HCl, H₂CO для ділянки 2400—2900 см⁻¹, та молекул H₂O, N₂O, CH₄, HF для ділянки 4000—4500 см⁻¹.

Оскільки алгоритм програми FITFAST1 припускає малість оптичної товщини в спектрі досліджуваного газу, то точність визначених концентрацій для кожної смуги кожного газу залежить від концентрації і заданої довжини траси. В табл. 1 і 2 ми приводимо величину похибки визначення вмісту газів для двох вибраних спектральних діапазонів при різних модельних трасах. Під похибкою визначення ми розуміємо відношення абсолютної різниці кількості отриманого та заданого в моделі значення до заданого. Приведені також похибки визначення при перевищенні концентрацій в 10 разів над середніми для деяких шкідливих складових на трасі 200 м та 2 км, які можна очікувати при викидах промислових підприємств. З табл. 1 видно, що для реєстрації SO₂, HCl, H₂CO в діапазоні 2400—2900 см⁻¹ можна використовувати довгі траси при нормальних концентраціях або малі траси при потужних викидах цих речовин, тоді як для CH₄ добрі результати отримуються на коротких трасах. В діапазоні 4000—4500 см⁻¹ доцільні спостереження на ще коротших трасах (в декілька сот метрів) для N₂O, CH₄, HF. Фрагмент модельного спектру для траси 2 км показаний на рис. 1. Суцільна лінія — модельний спектр, розрахований програмою FLUX-G (імітація спостережного), точки — модельний спектр з концентраціями, підібраними програмою FITFAST (табл. 1). Систематичний зсув між модельним та підібраним спектром зумовлений вико-

Таблиця 2. Похибки визначення вмісту газів для спостережного та модельного спектрів для траси 20 км

Газ (2500–2750 cm^{-1})	Спостереження		Модель			
	Z, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{cm}$	ΔZ , %	Z		ΔZ , %	
			середня концентрація, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	на трасі 20 км, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{cm}$	при середніх концентраціях	при перевищенні в 2 рази
H ₂ O	$3.2 \cdot 10^9$	9	1600	$3.2 \cdot 10^9$	20	
N ₂ O	$1.36 \cdot 10^6$	17	0.68	$1.36 \cdot 10^6$	1.5	4
CH ₄	$2.47 \cdot 10^6$		1.235	$2.47 \cdot 10^6$	0.3	7
SO ₂	$< 10^6$		0.05	10^5		8

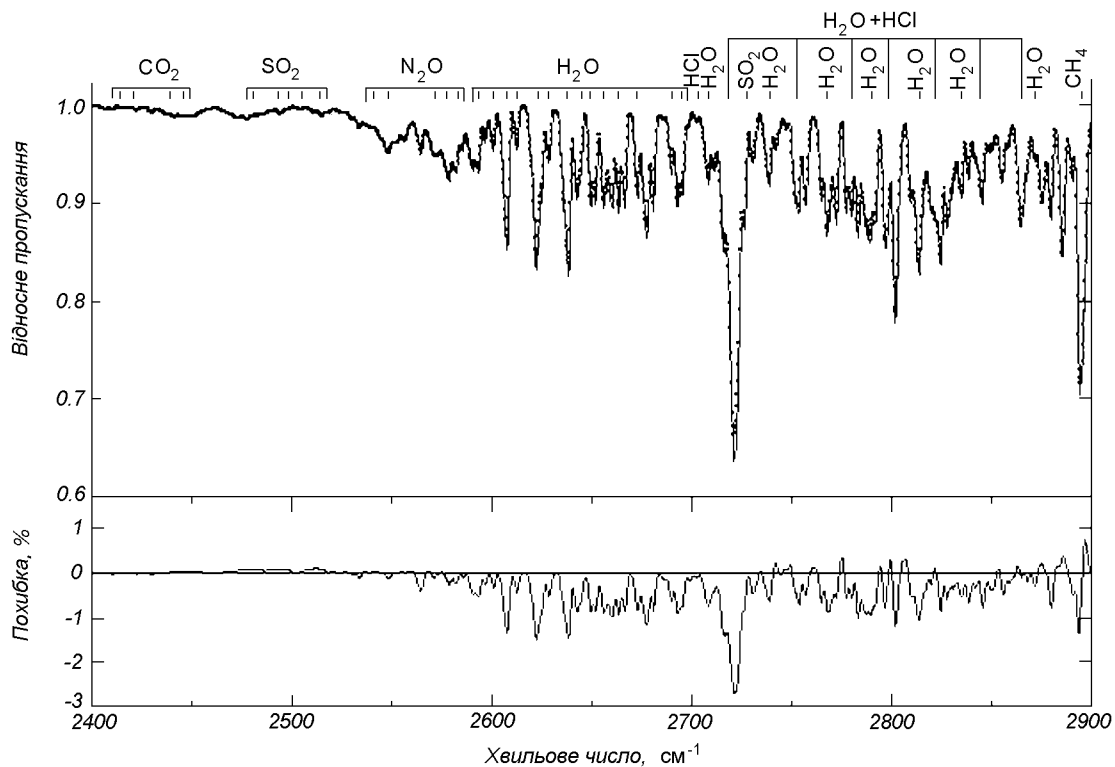


Рис. 1. Фрагмент модельного спектру для траси 2 км. Суцільна лінія — модельний спектр, розрахований програмою FLUX-G (імітація спостережного), точки — модельний спектр з концентраціями, підібраними програмою FITFAST (табл. 1)

ристанням лінійного наближення в алгоритмі визначення концентрацій (2).

ЗАСТОСУВАННЯ ПРОГРАМИ FITFAST1 ДЛЯ РЕАЛЬНИХ СПОСТЕРЕЖЕНЬ

Ми обрали ділянку спостережуваного спектру в діапазоні частот 2550–2750 cm^{-1} . В цій ділянці база даних HITRAN містить близько 15000 ліній дев'яти газів. П'ять з цих газів мають дуже слабкі лінії поглинання, тому в процесі аналізу вони були

виключені з подальшої роботи. В результаті обробки програмою FITFAST1 було визначено вміст вздовж траси для 4 газів: H₂O, N₂O, CH₄, SO₂, причому водяна пара мала найпотужніші лінії майже на всій ділянці, внаслідок чого для двоокису сірки SO₂ визначена лише верхня межа вмісту. Для визначення середньої концентрації була виконана оцінка довжини траси за допомогою спектру молекули CO₂, вміст якої можна припустити постійним. З отриманими значеннями близько 20 км був побудований модельний спектр пропускання за допомогою програми FLUX-G. Результати порівняння

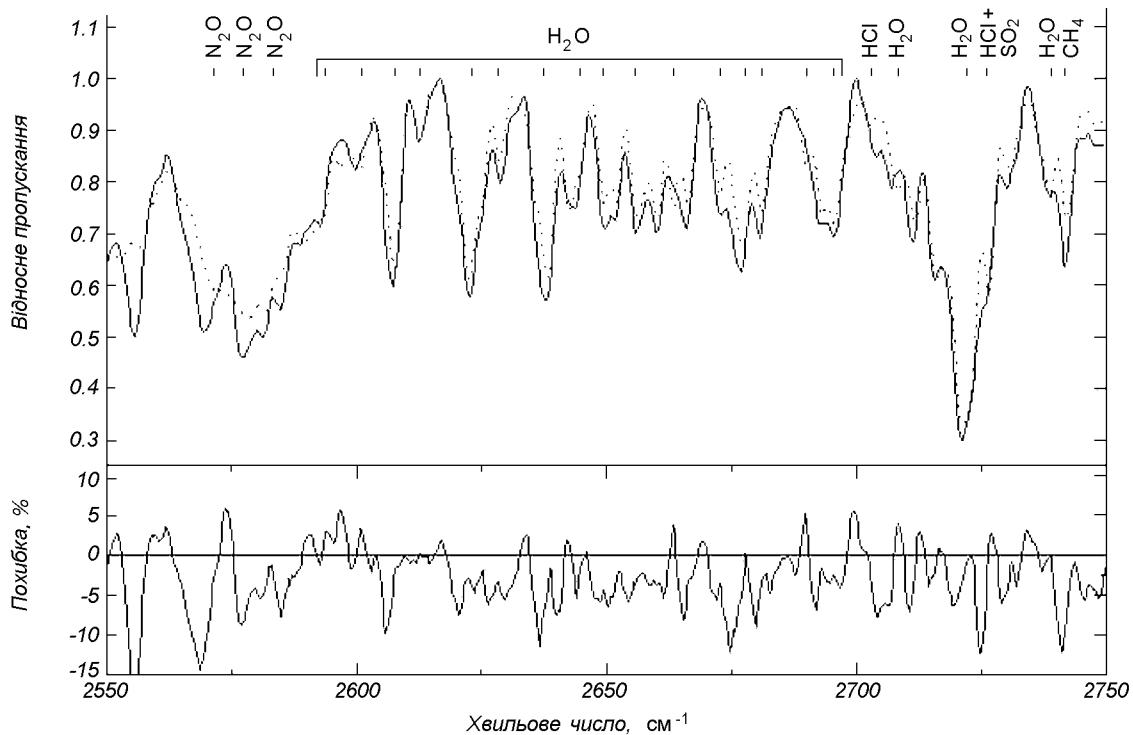


Рис. 2. Фрагмент спостережного та модельного спектрів для траси 20 км. Суцільна лінія — спостережний спектр, точки — модельний спектр, розрахований програмою FLUX-G з концентраціями, підібраними програмою FITFAST (табл. 2)

приведені на рис. 2, де суцільною лінією показано спостережний спектр поглинання, а точками — модельний спектр FLUX-G. Різниця цих графіків приведена в нижній частині рисунка.

Аналіз результатів свідчить про досить добре узгодження з експериментом на ділянці $2600\text{—}2750\text{ см}^{-1}$, де переважають лінії водяної пари. Похибка визначення концентрації H_2O складає близько 7 %. В діапазоні $2550\text{—}2600\text{ см}^{-1}$ розбіжності сягають 17 %. Таку відмінність можна пояснити неточністю приведення до сонячного континууму а також неточністю або неповнотою бази HITRAN. Тому для N_2O похибка становить 15—20 %.

З метою оцінки похибок алгоритму програми автоматичного визначення концентрацій було виконано аналіз модельного спектру з реальним вмістом цих газів для траси 20 км на тій же спектральній ділянці.

Припускаючи перевищення концентрацій забруднюючих газів в два рази внаслідок будь-яких викидів ми також оцінили похибки визначення вмісту.

Визначені відносні об'ємні концентрації для цих газів приведені в табл. 1 для спостережуваного і змодельованого спектру.

АНАЛІЗ ПОХИБОК

Досяжна точність визначення концентрації у загальному випадку залежить від числа зручних (вибраних) для аналізу спектральних ділянок. Для деяких газів точність тим вище, чим ширше використаний діапазон спектру, для інших точність збільшується, якщо ми відбираємо для аналізу вузькі діапазони, але з меншим блендуванням лініями інших газів. Похибки складаються з сумарних похибок спостережуваного спектру, неточності прийнятої моделі утворення спектру, а також неточності спектроскопічних даних. Сильне перекриття ліній різних газів і невраховане поглинання в деяких смугах не дозволяє коректно провести континуум в спостережуваному спектрі при використанні модельного синтетичного спектру.

Спектр, отриманий нами в процесі натурних досліджень перших іспитів фур'є-спектрометра з відношенням сигналу до шуму $S/N \geq 100$, може містити похибки вимірів до 10 %. Прийняття одношарової моделі для нахиленого шляху в атмосфері може давати похибки до 10—20 % для різних газів. Неточність бази даних HITRAN96 вміщує як помилки спектроскопічних констант, які беруть

участь в розрахунку положення та інтенсивності ліній, так і неповноту врахування ефектів тиску в суміші газів. Ці похибки можуть досягати 10 % і більше [8, 10].

Помилки спектральної бази відсутні при аналізі модельного спектру (для побудови спектру та його аналізу використовуються одні і ті ж дані для ліній), залишаються відмінності різних моделей утворення спектру двох програм FLUX-G та FITFAST1. При довгочасових спостереженнях є сенс розділити похибки на випадкові та систематичні. Так, помилки, які зумовлені неточністю бази даних та неточності прийнятої моделі можна віднести до систематичних. В такому випадку відносна точність змінних концентрацій газів буде вищою. Також можливе підвищення відносної точності при визначенні концентрації деякого газу по відношенню до іншого, вміст якого можна вважати постійним (наприклад CO₂).

На закінчення відмітимо, що цей метод може забезпечити визначення хімічного складу атмосфери з відносно низькою точністю (5—10 %). Його доцільно використовувати для експрес-обробки спостережень та при моніторингу у випадках активності вибраних джерел забруднень у польових умовах.

Робота підтримана грантом ДФФФ Міністерства з питань науки та технологій 6.4/49.

1. Гуди Р. М. Атмосферная радиация. — М.: Мир, 1966.— 522 с.
2. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. — М.: Сов. радио, 1970.—496 с.
3. Миرونенков А. В., Поберовский А. В., Тимофеев Ю. М. Методика интерпретации инфракрасных спектров прямой солнечной радиации для определения общего содержания атмосферных газов // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана.—1996.—32, № 2.—С. 207—215.
4. Мороженко О. В., Сосонкін М. Г., Шаврина А. В., Иванов Ю. С. Проблеми дистанційного моніторингу глобальних

змін газової складової земної атмосфери // Космічна наука і технологія.—1995.—1, № 2—6.—С. 3—17.

5. Chance K., Jucks K. W., Johnson D. G., Traub W. A. The Smithsonian Astrophysical Observatory Database SAO92 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.—1994.—52, N 3/4.—P. 447—457.
6. Jacquinet-Husson N., Scott N. A., Chedin A. et al. The GEISA system in 1996: towards an operational tool for the second generation vertical sounders radiance simulation // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.—1998.—59, N 3—5.—P. 511—527.
7. Kurucz R. L. The Kurucz atomic and molecular database.—1995.—6p // Prepr., Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, N 4080.
8. Rinsland C. P., Goldman A., Murcray F. J., et al. Infrared spectroscopic measurements of the ethane (C₂H₆) total column abundance above Mouna Loa, Hawaii—seasonal variations // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.—1994.—52, N 3/4.—P. 273—279.
9. Rothman L. S., et al. The HITRAN molecular database: edition of 1991 and 1992 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.—1992.—48, N 5/6.—P. 469—509.
10. Strow L., Tobin D. C., McMillan W. W., et al. Impact of a new water vapor continuum and line shape model on observed high resolution infrared radiances // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.—1998.—59, N 3/5.—P. 303—318.
11. Valenti J. A., Piskunov N. E. Spectroscopy made easy: A new tool for fitting observations with synthetic spectra // Astron. and Astrophys. Suppl. Ser.—1996.—118.—P. 595—603.

EXPRESS METHOD FOR THE TREATMENT OF THE ATMOSPHERE CHEMICAL COMPOSITION MONITORING DATA

A. A. Veles, O. V. Morozhenko, and A. V. Shavrina

We present an express method for the analysis of gas component in the Earth atmosphere in the infrared region for the thin optical layer approximation. The procedure of automatic fitting is checked using model as well as observed spectra. The accuracy of the method is estimated for the principal contaminating gases with the help of synthetic model spectra and Data Bank HITRAN 92. The method is shown to be promising in the global and local monitoring of gas pollutants in the Earth atmosphere.