

4. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов : пер. с англ. М., 1975. С. 12.
5. Богданов К. П., Димитров Д. Ц., Луцкая О. Ф., Таиров Ю. М. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова // ФТП. 1998. Т. 32, № 10. С. 1158–1160.
6. Godinho K. G., Walsh A., Watson G. W. Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂ // J. Phys. Chemistry C. 2009. Vol. 113. P. 439–448.
7. Громов В. Ф., Герасимов Г. Н., Бельшева Т. В., Трахтенберг Л. И. Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2008. Т. LII, № 5. С. 80–87.
8. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. 2005. Vol. 79. P. 54.
9. Bansal S., Pandya D. K., Kashyap S. C. Charge transport mechanism in high conductivity undoped tin oxide thin films deposited by reactive sputtering // Thin Solid Films. 2012. Vol. 524. P. 30–34.
10. Рябцев С. В., Чувенкова О. А., Попов А. Е., Чернышов Ф. М., Рябцева Н. С., Домашевская Э. П. Механизмы окисления тонких металлических пленок олова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 3. С. 328–333.
11. Васильев Р. Б., Дорофеев С. Г., Румянцева М. Н., Рябова Л. И., Гаськов А. М. Импеданс-спектроскопия ультрадисперской керамики с варьируемым размером кристаллитов // ФТП. 2006. Т. 40, № 1. С. 108–111.
12. Fleig J. The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances // Solid State Ionics. 2000. Vol. 131. P. 117–127.
13. Буянова Е. С., Емельянова Ю. В. Импедансная спектроскопия электролитических материалов : учеб.-метод. комплекс [Электронный ресурс]. Электрон. дан. (8,23 Мб). Екатеринбург, 2008. С. 42–44. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
14. Kaushal A., Olhero S. M., Singh B., Fagg D. P., Bdikin I., Ferreira M. F. Impedance analysis of 0,5Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O₃–0,5(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO₃ ceramics consolidated from micro-granules // Ceramics International. 2014. Vol. 40, iss. 7, part B. P. 10593–10600.
15. Васильев Р. Б., Румянцева М. Н., Рябова Л. И., Гаськов А. М. Проводимость ультрадисперской керамики SnO₂ в сильных электрических полях // ФТП. 2009. Т. 43, вып. 2. С 167–169.

Поступила в редакцию 10.04.2015.

Дмитрий Вячеславович Адамчук – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ. Научный руководитель – В. К. Ксеневич.

Виталий Казимирович Ксеневич – кандидат физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией физико-электронных материалов кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ.

Николай Иванович Горбачук – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета БГУ.

УДК 53.082

И. И. БРУЧКОВСКИЙ, А. Н. КРАСОВСКИЙ, В. С. ДЕМИН

ЗЕРКАЛЬНО-ЛИНЗОВЫЙ ПРИБОР MAX-DOAS: РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖДУНАРОДНЫХ СРАВНЕНИЙ MAD-CAT 2013

Исследованы функциональные особенности созданного в БГУ многоосевого регистратора спектров MARS-B (Multi Axis Recorder of Spectra). Проведен сравнительный анализ результатов измерений, полученных при помощи MARS-B и зарубежных аналогов в ходе международной кампании сравнений, которая проходила в Институте химии им. Макса Планка (г. Майнц, Германия) летом 2013 г.

Итогом измерений стали дифференциальные наклонные содержания двуокиси азота (DSCD NO₂). Для определения функциональных возможностей прибора по итогам сравнений был проведен выборочный анализ рядов измерений MARS-B и трех приборов – участников сравнений, которые имели одинаковый диапазон длин волн. Для выбранных приборов были рассчитаны средние разности и средние отклонения от условного эталона. Погрешность метода DOAS по восстановлению DSCD NO₂ для MARS-B составила 6,5 %, что находится на уровне представленных образцов.

Конструктивные особенности MARS-B позволяют упростить эксплуатацию прибора и проводить измерения при более низких углах солнца, что дает возможность эффективнее использовать его в полярных широтах. В ходе сравнений продолжительность измерений MARS-B в течение светового дня оказалась примерно на 2 ч больше в сравнении с зарубежными аналогами.

Ключевые слова: многоосевая дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия; дистанционный мониторинг двуокиси азота; двуокись азота; наклонное содержание двуокиси азота; мониторинг качества воздуха.

The work is dedicated to the study of functional features of Multi Axis Recorder of Spectra (MARS-B) which has been originated at BSU. For this purpose, a comparative analysis of the differential slant column densities of nitrogen dioxide (DSCD NO₂) obtained using the MARS-B and other instruments during international inter-comparison campaign has been performed; the MAD-CAT campaign took place in the Max Planck Institute for Chemistry (Mainz, Germany) in the summer of 2013. Selective analysis of measurement series obtained by MARS-B and three other instruments has been performed. Error of DSCD NO₂ retrieval for MARS-B instrument by DOAS method was 6,5 %, which has same level with the presented instruments. Design features of MARS-B instrument allow simplifying operation and performing measurements at lower SZA, which allows more efficient measurements at polar latitudes.

Key words: multi-axis differential optical absorption spectroscopy; MAX-DOAS; remote sensing of nitrogen dioxide; nitrogen dioxide; slant column density of nitrogen dioxide; air quality monitoring.

DOAS (differential optical absorption spectroscopy) – пассивный метод дистанционного зондирования [1], который широко используется для наземного мониторинга малых газовых составляющих атмосферы, в том числе и двуокиси азота.

Для мониторинга атмосферных микропримесей в БГУ был разработан зеркально-линзовый прибор MARS-B, являющийся многоосевым регистратором спектров [2], собранный на базе спектрографа изображения Oriel MS257 [3] и отличающийся тем, что в качестве второго элемента телескопа используется первое зеркало спектрографа. При этом фокусирующая линза фороптики – часть оптической схемы спектрального прибора. Такая конструкция является альтернативой конструкциям, использующим оптические световоды. Спектрограф Oriel MS257 построен по схеме Черни – Тернера, датчиком выступает двумерная ПЗС-матрица (Andor Technology DV420-OE, 1024×256 пк), охлаждаемая элементами Пельтье. В целях уменьшения теплового шума матрица охлаждалась до -50°C .

В настоящей работе функциональные возможности прибора MARS-B анализируются на основании результатов восстановления DSCD NO_2 из зарегистрированных спектров яркости различных участков небесной сферы.

Двуокись азота (NO_2) является значимой малой газовой составляющей, которая участвует в циклах образования и разрушения озона, а также одним из загрязнителей атмосферы. Химические преобразования NO_2 в верхней атмосфере – важный фактор ее динамики и процессов переноса энергии. NO_2 имеет хорошо выраженные полосы поглощения с сечением порядка $1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ в области 390–470 нм, что при наличии даже незначительных концентраций позволяет уверенно восстанавливать концентрации NO_2 методом DOAS.

Для корректного измерения общего содержания NO_2 в атмосфере (как и других газовых микропримесей) необходимо убедиться в соответствии средства измерения необходимым требованиям, а также в корректности решения прямой задачи восстановления дифференциальных наклонных содержаний DSCD NO_2 из зарегистрированных спектров яркости. В этих целях периодически организуются международные кампании сравнений, в одной из которых MARS-B принимал непосредственное участие.

Особенности методики сравнений

Летом 2013 г. в Институте химии им. Макса Планка (далее – Институт химии) под руководством профессора Томаса Вагнера была проведена международная кампания сравнений MAD-CAT 2013 [4]. Целью данной кампании была оценка качества и стабильности работы участвующих в сравнениях приборов MAX-DOAS, анализ получаемых с их помощью данных, а также определение пространственных градиентов атмосферных микропримесей в окрестности Института химии. Измерения выполнялись как в одном азимутальном направлении (основное направление), так и в нескольких дополнительных. Наблюдаемая пространственная изменчивость также сравнивалась с мобильными MAX-DOAS-измерениями, которые проводились в окрестности Института химии.

Всего в кампании MAD-CAT 2013 принимали участие 11 международных групп, на измерительной площадке Института химии ($50^{\circ} 0' 0''$ с. ш., $8^{\circ} 16' 16''$ в. д.) было установлено 15 приборов MAX-DOAS. Кампания проходила с начала июня до конца сентября 2013 г. Наиболее интенсивная фаза кампании пришлась на период с 7 июня по 5 июля. Все приборы, кроме MARS-B, разработанного в БГУ, содержали волоконно-оптические элементы.

Проверка установок горизонта системы ввода излучения проводилась перед началом работы для всех приборов по методике, разработанной U. Frieb. Суть этой методики состоит в том, что на расстоянии 4–5 м от входного окна системы ввода излучения, на уровне середины входного окна, помещается ртутная лампа с узкой горизонтальной прорезью. Центр входного зрачка прибора и прорезь лампы находятся на одной горизонтали, что контролируется при помощи лазерного нивелира. Поворачивая телескоп из нижнего положения (в нашем случае -3°) с малым угловым шагом (например, $0,1^{\circ}$), можно зарегистрировать изменение интенсивности ртутной линии в зависимости от угла поворота телескопа. Максимум интенсивности соответствует положению лампы, т. е. уровню горизонта. Проведение вышеописанной процедуры усложняется тем, что для ее реализации необходимы условия затемнения и безветрия. Вышеописанный способ также пригоден для определения полного поля зрения по углу возвышения (FOV), которое для MARS-B составило $1,4^{\circ}$. На рис. 1 приведена угловая характеристика объектива MARS-B после процедуры горизонтизации, подтверждающая правильность установок горизонта телескопа.

Процедура международного сравнения заключалась в том, что в течение светового дня участвующие в сравнениях приборы регистрировали серию спектров яркости в области 409–493 нм из 12 углов возвышения ($0^{\circ}, 1^{\circ}, 2^{\circ}, 3^{\circ}, 4^{\circ}, 5^{\circ}, 6^{\circ}, 8^{\circ}, 10^{\circ}, 15^{\circ}, 30^{\circ}, 90^{\circ}$), время экспозиции выбиралось с учетом областей линейности датчиков приборов. В табл. 1 представлены приборы, принимавшие участие в кампании сравнений.

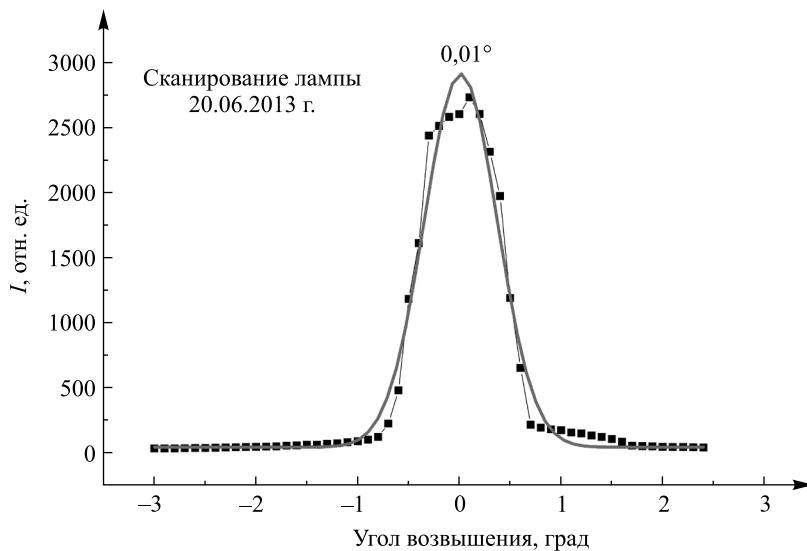


Рис. 1. Результат сканирования горизонтально установленной узкой ртутной лампы, подтверждающей корректность установки уровня горизонта телескопа MARS-B:

—■— линия 200, пиксель 318; — аппроксимация функцией Гаусса

Таблица 1

Приборы MAX-DOAS, участвовавшие в сравнениях MAD-CAT 2013

Организация	Тип прибора	Ссылка (описание)
БГУ, Минск	MARS-B	[2]
IISER, Mohali	Mini-MAX-DOAS	Hoffmann GmbH, Germany
CAS, Hefei	Rapid 2D-DOAS	[5]
University Boulder	2D-DOAS	[6]
CAMS Beijing	Mini-MAX-DOAS	Hoffmann GmbH, Germany
«Dunarea de Jos» University of Galati	Car-MAX-DOAS	Hoffmann GmbH, Germany
University Heidelberg	EUSAAR-DOAS	[7]
	Polarstern-DOAS	[8]
University Bremen	2D-MAX-DOAS	[9]
BIRA/IASB, Brussels	MAX-DOAS suntracker	[10]
	Car-MAX-DOAS	Установленный на автомобиле серийный прибор, выпускаемый Hoffmann GmbH, Germany
NUST, Islamabad	Mini-MAX-DOAS	Hoffmann GmbH, Germany
MPIC, Mainz	4-azimuth MAX-DOAS	[11]
	Car-MAX-DOAS	Установленный на автомобиле серийный прибор, выпускаемый Hoffmann GmbH, Germany
	Mini-MAX-DOAS	Hoffmann GmbH, Germany

Для восстановления наклонных содержаний газовых микропримесей всеми группами – участниками MAD-CAT 2013 использовался программный пакет WinDOAS [12] и следующие сечения поглощения: NO₂ – Vandaele, 298 K (применялась I_0 -коррекция с учетом наклонного содержания в $1 \cdot 10^{17}$ молекул/см²); O₃ – Bogumil, 223 K; O₄ – Hermans et al.; H₂O – HITEMP (Rothman et al., 2010, Ted Koenig); сечение ринг-эффекта – Ring_NDSC2003.

Анализ результатов сравнений

По окончании процедуры сравнений в Институте химии была сделана предварительная оценка качества данных о DSCD NO₂, восстановленных из спектров MARS-B: отмечено хорошее согласие с измерениями других приборов, а также высокая скорость регистрации спектров.

В целях определения функциональных возможностей прибора MARS-B был выбран ясный день 08.07.2013 г. (облачность 0–1 балл), чтобы исключить влияние облачности на результаты сравнений; проводился анализ рядов измерений MARS-B и трех приборов – участников сравнений, имеющих одинаковый рабочий диапазон длин волн и ряд непрерывных измерений за 08.07.2013 г. В работе анализируются результаты сравнений восстановленных DSCD NO₂ по данным четырех приборов: 2D-DOAS (г. Боулдер, США, [6]), EUSAAR-DOAS (г. Гейдельберг, Германия, [7]), 4-azimuth MAX-DOAS (г. Майнц, Германия, [11]), MARS-B (г. Минск, Беларусь, [2]). Поскольку в настоящее время не существует эталонного прибора для измерения DSCD NO₂, то в работе используется условный эталон, представляющий собой среднее значение восстановленных DSCD NO₂, по данным четырех приборов, линейно интерполированное на временную сетку. Шаг сетки был выбран с учетом частоты проведенных измерений.

Для оценки согласованности измерений, выполненных одним из приборов, с измерениями условного эталона использовался описательный метод Блэнда – Алтмана. Суть его состоит в следующем: для каждой пары измерений данного прибора и условного эталона определяется их разность, после чего вычисляются средняя разность и стандартное отклонение разности. Средняя разность характеризует систематическое расхождение, а стандартное отклонение – степень разброса результатов измерения.

В качестве примера на рис. 2 приведены восстановленные DSCD NO₂ для угла возвышения 3°. Статистические параметры для каждого прибора, рассчитанные по методу Блэнда – Алтмана, в зависимости от угла возвышения телескопа представлены на рис. 3.

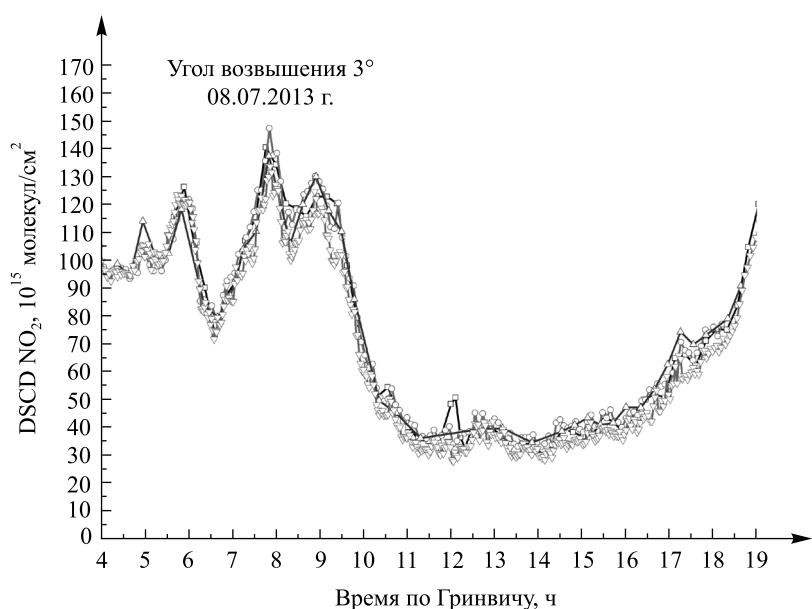


Рис. 2. Восстановленные DSCD NO₂ для угла возвышения 3°:
—□— 2D-DOAS; —○— 4-azimuth MAX-DOAS;
—△— EUSAAR-DOAS; —▽— MARS-B

Количественные параметры приборов, характеризующие их функциональные возможности, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Количественные параметры приборов за световой день 08.07.2013 г.

Наименование параметра	2D-DOAS, г. Боулдер, США	4-azimuth MAX- DOAS, г. Майнц, Германия	EUSAAR-DOAS, г. Гейдельберг, Германия	MARS-B, г. Минск, Беларусь
Общее количество измерений за световой день	1474	1774	383	5554

Наименование параметра	2D-DOAS, г. Боулдер, США	4-azimuth MAX- DOAS, г. Майнц, Германия	EUSAAR-DOAS, г. Гейдельберг, Германия	MARS-B, г. Минск, Беларусь
Количество азимутальных направлений	15	1	9	1
Количество измерений в одном направлении	60	162	38	463
Продолжительность измерений, ч	14,141	14,47	14,67	16,9
Диапазон зенитных углов солнца	72,51–91,76°	88,21–79,68°	84,85–84,98°	100,3–85,31°

Наибольшую чувствительность метод MAX-DOAS демонстрирует на нижних углах возвышения [13, 14], так как функции чувствительности зависят от градиентов оптической плотности, что объясняет расхождения в средних разностях на нижних углах возвышения. В то же время зенитное направление отличается тем, что изменение направления визирования в пределах нескольких градусов практически не приводит к различиям в измеряемой величине DSCD NO₂.

Анализируя зависимости, представленные на рис. 3, можно сделать вывод о том, что разброс результатов восстановления DSCD NO₂ не зависит от применяемой оптической схемы прибора и определяется погрешностью метода DOAS (около 6,5 %).

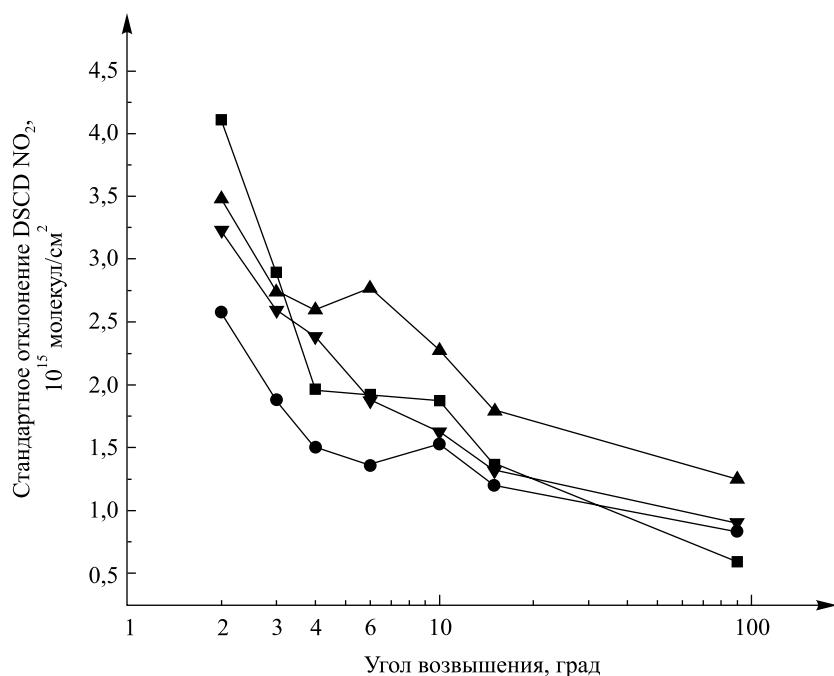


Рис. 3. Стандартные отклонения результатов восстановления DSCD NO₂ от условного эталона в зависимости от угла возвышения телескопа четырех приборов:

—■— 2D-DOAS; —●— 4-azimuth MAX-DOAS;
—▲— EUSAAR; —▼— MARS-B

На основании проведенного анализа можно выделить следующие особенности зеркально-линзовой оптической схемы MARS-B в сравнении с оптоволоконными системами ввода излучения.

- Согласование оптического световода и зеркальной оптики спектрометра связано с такими трудностями, как aberrационные искажения и потери чувствительности. Зеркально-линзовая схема в значительной степени лишена этих недостатков, что приводит к меньшему времени регистрации одного спектра, а также к возможности проводить измерения при больших зенитных углах солнца.

- Зеркально-линзовая схема позволяет использовать всю площадь детектора, чего нельзя добиться с применением ввода излучения в спектрограф при помощи оптического световода из-за наличия темных участков между отдельными волокнами световода.

- Зеркально-линзовая схема предоставляет возможность исследования излучения, приходящего из участка небесной сферы, соответствующего полю зрения, меньшему, чем полное поле зрения по углу возвышения. Желаемое поле зрения можно выделить путем выбора соответствующих линеек на ПЗС-матрице.

Используя данные восстановленных DSCD NO₂ из спектров яркости различных участков небесной сферы, предоставленные тремя исследовательскими группами (Колорадского университета в Боулдер, Гейдельбергского университета, Института химии) в рамках международной кампании сравнений MAD-CAT 2013, можно заключить, что MARS-B не уступает мировым аналогам, а по некоторым параметрам и превосходит их. Ниже приведены отличительные функциональные особенности прибора MARS-B.

1. Преимущество в простоте его эксплуатации (всепогодное исполнение позволяет устанавливать прибор в удаленных местах); в несколько раз превосходит аналогичные приборы в количестве измерений, сделанных за световой день в данном азимутальном направлении.

2. Продолжительность измерений за световой день при помощи MARS-B оказалась примерно на 2 ч больше в сравнении с зарубежными аналогами. Эта особенность имела важное значение при проведении измерений в высоких широтах, что подтвердилось в ходе 6-й сезонной белорусской антарктической экспедиции (станция «Прогресс», 69° 23' ю. ш., 76° 23' в. д.). Измерения проходили с 06.01.2014 по 28.02.2014 г. в диапазоне солнечных зенитных углов до 100°, что позволило провести 38 дней круглосуточных измерений [15].

Полученная в итоге проведенных расчетов величина разброса восстановленного DSCD NO₂ по результатам измерений четырех приборов (около ±6,5 %) может быть использована как оценка погрешности методики восстановления (методом DOAS) для последующих измерений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Platt U., Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications. Berlin ; Heidelberg, 2008.
2. Бручковский И. И., Боровский А. Н., Демин В. С., Красовский А. Н. Прибор для дистанционной регистрации двуокиси азота в атмосфере // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2013. № 1. С. 41–45.
3. Oriel MS257™ 1/4 m Monochromator and Imaging Spectrograph [Electronic resource] // Newport Corporation 1996–2015. URL: <http://www.newport.com/MS257153-1-4-m-Monochromator-and-Imaging-Spectrog/378367/1033/info.aspx> (date of access: 29.06.2015).
4. MAD-CAT Multi Axis Doas – Comparison campaign for Aerosols and Trace gases [Electronic resource] / T. Wagner. 2013. URL: http://joseba.mpch-mainz.mpg.de/mad_cat.htm (date of access: 29.06.2015).
5. Irie H., Kanaya Y., Akimoto H., Iwabuchi H., Shimizu A., Aoki K. First retrieval of tropospheric aerosol profiles using MAX-DOAS and comparison with lidar and sky radiometer measurements // Atmos. Chem. Phys. 2008. Vol. 8. P. 341–350.
6. Coburn S., Dix B., Sinreich R., Volkamer R. The CU ground MAX-DOAS instrument: characterization of RMS noise limitations and first measurements near Pensacola, FL of BrO, IO, and CHOCHO // Atmospheric Measurement Techn. 2011. Vol. 4. P. 2421–2439.
7. Philippin S., Laj P., Putaud J.-P., Wiedensohler A., de Leeuw G., Fjaeraa A., Platt U., Baltensperger U., Fiebig M. EUSAAR – An Unprecedented Network of Aerosol Observation in Europe // Earozoru Kenkyu. 2009. Vol. 24. P. 78–83.
8. Wagner T., Ibrahim O., Sinreich R., Frieß U., von Glasow R., Platt U. Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern // Atmos. Chem. Phys. 2007. Vol. 7. P. 3129–3142.
9. Aduko D. C. Characterisation of a MAX-DOAS instrument and application to satellite validation: phD thesis. Bremen, 2002.
10. Clemer K., van Roozendael M., Fayt C., Hendrick F., Hermans C., Pinardi G., Spurr R., Wang P., De Maziere M. Multiple wavelength retrieval of tropospheric aerosol optical properties from MAX-DOAS measurements in Beijing // Atmospheric Measurement Techn. 2010. Vol. 3. P. 863–878.
11. Remmers J., Beirle S., Krautwurst S., Mies K., Shaiganfar R., Wagner T. First results from novel 4-azimuth MAX-DOAS measurements in Mainz, Germany // European Geosciences Union (Vienna, 3–8 Apr. 2011) : geophys. research abstr. Vienna, 2011. Vol. 13. P. 14212.
12. Fayt C., van Roozendael M. WinDOAS 2.1 Software User Manual. Brussels, 2001.
13. Vlemmix T., Piters A. J. M., Berkhout A. J. C., Gast L. F. L., Wang P., Levelt P. F. Ability of the MAX-DOAS method to derive profile information for NO₂: can the boundary layer and free troposphere be separated? // Atmospheric Measurement Techn. 2011. Vol. 4. P. 2659–2684.
14. Bruchkouski I., Dziomin V., Krasouski A. Seasonal variability of the atmospheric trace constituents in Antarctica // Proc. IGARSS 2014 (Quebec, 13–18 July 2014). Quebec, 2014. P. 4098–4100.
15. Bruchkouski I., Dziomin V., Ortega I., Volkamer R., Krasouski A. Inter-comparison of nitrogen dioxide column densities retrieved by ground-based MAX-DOAS under different instrumental conditions over Mainz // Proc. American Geophysical Union, Fall Meeting 2013 (San Francisco, 9–13 Dec. 2013). San Francisco, 2013.

Поступила в редакцию 13.03.2015.

Илья Игоревич Бручковский – научный сотрудник учреждения БГУ «Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы».

Александр Николаевич Красовский – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общего землеведения и гидрометеорологии географического факультета БГУ.

Виктор Сергеевич Демин – научный сотрудник учреждения БГУ «Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы».