

УДК 53.082.53

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ПО МЕТОДУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**И. И. БРУЧКОВСКИЙ¹⁾, А. Г. СВЕТАШЕВ¹⁾, В. С. ДЕМИН¹⁾,
С. К. БОРОДКО¹⁾, П. П. АНИКИН²⁾, А. Н. КРАСОВСКИЙ¹⁾**

¹⁾ Учреждение БГУ «Национальный научно-исследовательский центр
мониторинга озоносферы», ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

²⁾ Институт физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН,
пер. Пыжевский, 3, 119017, г. Москва, Россия

Исследованы возможности повышения точности метода DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) путем использования методики сравнительной калибровки по эталонному прибору применительно к созданному в БГУ многоосевому регистратору спектров MARS-B (Multi Axis Recorder of Spectra). Проведен сравнительный анализ измерений, полученных при помощи MARS-B в ходе международной кампании сравнений CINDI-2 (Second Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments), проходившей в 2016 г. в г. Кабау (Нидерланды). Результатами измерений являлись дифференциальные наклонные содержания малых газовых составляющих атмосферы: двуокиси азота, озона, молекул воды, азотистой кислоты, формальдегида и димера кислорода. Для исследования возможностей повышения точности методики DOAS проведен анализ рядов измерений

Образец цитирования:

Бручковский И. И., Светашев А. Г., Демин В. С., Бородко С. К., Аникин П. П., Красовский А. Н. Предварительная обработка спектров для анализа по методу дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2018. № 2. С. 86–96.

For citation:

Bruchkouski I. I., Svetashev A. G., Demin V. S., Barodka S. K., Anikin P. P., Krasouski A. N. Preliminary processing of spectra for analysis by method of differential optical absorption spectroscopy. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2018. No. 2. P. 86–96 (in Russ.).

Авторы:

Илья Игоревич Бручковский – научный сотрудник.
Александр Георгиевич Светашев – научный сотрудник.
Виктор Сергеевич Демин – научный сотрудник.
Сергей Константинович Бородко – научный сотрудник.
Петр Павлович Аникин – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник.
Александр Николаевич Красовский – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник.

Authors:

Ilya I. Bruchkouski, researcher.
bruchkovsky2010@yandex.ru
Alexander G. Svetashev, researcher.
asvetashev@tut.by
Victar S. Demin, researcher.
victordm@tut.by
Siarhei K. Barodka, researcher.
skbarodka@gmail.com
Petr P. Anikin, PhD (physics and mathematics); senior researcher.
petr.anikin@gmail.com
Alexander N. Krasouski, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher.
a.n.krasouski@gmail.com

спектров яркости участков небесной сферы в диапазоне длин волн 335–373 нм, зарегистрированных прибором MARS-B и параллельно приборами других участников процедуры сравнения. Предложен способ снижения ошибки восстановления дифференциальных наклонных содержаний малых газовых примесей путем применения цифрового фильтра низких частот на этапе предварительной обработки спектров.

Ключевые слова: дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия; азотистая кислота; предварительная обработка спектров.

Благодарность. Авторы выражают благодарность профессору Томасу Вагнеру (Институт химии общества Макса Планка) за приглашение для участия в кампании сравнений CINDI-2 и финансовую поддержку, Каролин Файт и Мишелю ван Розендалю (Бельгийский королевский институт космической аэронавтики) за разработку и распространение программного продукта *Q-DOAS*, а также Денису Поелеру (Институт физики окружающей среды университета Хейдельберга) за его ценные замечания по поводу оптической части прибора.

PRELIMINARY PROCESSING OF SPECTRA FOR ANALYSIS BY METHOD OF DIFFERENTIAL OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY

**I. I. BRUCHKOUSKI^a, A. G. SVETASHEV^a, V. S. DEMIN^a,
S. K. BARODKA^a, P. P. ANIKIN^b, A. N. KRASOUSKI^a**

^aNational Ozone Monitoring Research and Education Centre, Belarusian State University,
7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus

^bA. M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences,
3 Pyževski Alley, Moscow 119017, Russia

Corresponding author: I. I. Bruchkouski (bruchkovsky2010@yandex.ru)

That work is dedicated to investigation of the possibilities for the DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) method accuracy improvement by the comparative calibration procedure using a reference instrument that has been applied to the Multi Axis Recorder of Spectra (MARS-B) instrument. The instrument has been developed at the Belarusian State University. A comparative analysis of the measurements obtained by MARS-B during the international inter-comparison campaign CINDI-2 (Second Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments, Cabauw, Netherlands, 2016) has been carried out. As a result of MARS-B measurements, the differential slant column densities of trace gases have been obtained for nitrogen dioxide, ozone, water, HONO, HCHO, and oxygen dimer. To investigate the possibilities for the DOAS method accuracy improvement, analysis of the sky radiance spectra series over the wavelength range 335–373 nm has been carried out. The analyzed spectra have been recorded simultaneously by the MARS-B instrument and by the instruments of other CINDI-2 participants. A method to reduce the error of the differential slant column densities retrieval by applying a digital low-pass filter in the preliminary processing of the spectra has been presented.

Key words: DOAS; HONO; preliminary processing of spectra.

Acknowledgements. The authors are grateful to professor Thomas Wagner (Max Planck Institute for Chemistry) for invitation to CINDI-2 and financial support, Caroline Fayt and Michel van Roozendaal (Royal Belgian Institute for Space Aeronomy) for developing and distributing *Q-DOAS* software. Also the authors are grateful to Dr. Denis Pöhler (Institute of Environmental Physics University of Heidelberg) for his valuable suggestions about instrument's optical design.

Введение

Для мониторинга малых газовых составляющих атмосферы по методу DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) в БГУ был разработан зеркально-линзовый прибор MARS-B, представляющий собой многоосевой регистратор спектров (Multi Axis Recorder of Spectra) рассеянного солнечного света [1], собранный на базе спектрографа изображения ORIEL MS257^{*}, отличающийся тем, что в качестве второго элемента телескопа используется первое зеркало спектрографа [2].

Метод DOAS является пассивным методом дистанционного зондирования [3, с. 102], который использует спектры рассеянного солнечного излучения различных участков небесной сферы в видимом и ультрафиолетовом диапазонах длин волн. В настоящее время различные варианты методики DOAS широко применяются для наземного мониторинга малых газовых составляющих атмосферы.

^{*}Oriel MS257TM 1/4 m Monochromator and Imaging Spectrograph [Electronic resource] // Newport Corporation 1996–2015. URL: https://www.newport.com/f/ms257-1_4-m-imaging-spectrograph (date of access: 19.04.2018).

Методы DOAS отличаются высокой чувствительностью, однако на практике требуют высокой долговременной стабильности оптических характеристик спектрального прибора и высококачественного детектирования спектров. Это обусловлено тем, что малые газовые составляющие, например формальдегид и азотистая кислота, содержатся в атмосфере в количествах порядка единиц ppb и имеют слабые сечения поглощения, что в совокупности ставит их на порог обнаружения, недоступный для большинства дистанционных методов.

Несмотря на относительное совершенство измерительной аппаратуры, уровень шума современных DOAS-систем не позволяет уверенно, с необходимой точностью восстанавливать ряд малых газовых составляющих, таких как BrO, HONO, HCHO. При этом для регистрации быстрых изменений их концентрации важную роль играет способность регистрировать качественный спектр за короткое время, что иногда является проблемой.

Математическое преобразование, связанное с предварительной подготовкой спектров и методом решения обратной задачи восстановления наклонных содержаний, является одним из важнейших этапов обработки экспериментальных данных, поэтому некорректное проведение математического преобразования может существенно влиять на окончательный результат. При этом важно иметь в виду, что никакими методами обработки нельзя увеличить объем получаемой информации.

С 25 августа по 7 октября 2016 г. в г. Кабау (Cabauw, Нидерланды) прошла международная кампания сравнений и калибровки CINDI-2^{**} (Second Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments), организованная под эгидой Метеорологического института Королевства Нидерландов (Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut, KNMI) при участии Института химии общества Макса Планка (Max Planck Institute for Chemistry – Otto Hahn Institut, MPIC), Бельгийского королевского института космической аэронавтики (BIRA-IASB) и ряда других исследовательских центров.

В ходе кампании CINDI-2 были проведены сравнения измерительных DOAS-систем, разработанных различными научными группами, для восстановления таких малых газовых составляющих, как двуокись азота, димер кислорода, озон и формальдегид. Данные, полученные в результате сравнений, обрабатывались по «полуслепой» методике. Белорусский прибор MARS-B успешно принимал участие в этой кампании сравнений.

В настоящее время некоторые научные центры, включая Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы (ННИЦ МО) БГУ, начали свои собственные исследования на основании доступного массива данных. Так, например, группа из MPIC под руководством Янг Ванга организовала исследование, посвященное особенностям восстановления азотистой кислоты методом DOAS: участникам было предложено использовать уточненные сечения поглощения для ринг-эффекта и двуокиси азота в целях уменьшения спектрального шума.

В работе предлагается уменьшить спектральный шум путем применения цифрового фильтра нижних частот к натурным спектрам, полученным прибором MARS-B в ходе международной кампании сравнений CINDI-2. Также были использованы данные, любезно предоставленные другими участниками кампании сравнения, что позволило сопоставить полученный результат с результатами обработки данных аналогичных приборов.

Материалы и методы исследований

Результаты исследований 10 институтов – участников проекта – были обработаны и обобщены в виде графического материала для различных углов возвышения. На рис. 1 представлен ряд данных, который используется для дальнейшего анализа в настоящей работе. Выбор именно такого ряда обусловлен наличием дневной изменчивости HONO, что позволит наиболее полно проанализировать корректность предлагаемой методики обработки.

Данные прибора MARS-B, полученные в настоящей работе, используются параллельно с данными, предоставленными группой Янг Ванга, для поиска способов уменьшения высокочастотного шума без ущерба для информативности конечного результата. С этой целью предложено использовать цифровой фильтр низких частот для предварительной обработки исходных экспериментальных спектров.

Основная идея состоит в том, что уменьшение высокочастотного шума в исходных спектрах приведет к снижению ошибки при выполнении процедуры DOAS-анализа.

В качестве критерия удовлетворительного подбора параметров фильтра предложено использовать сумму квадратов отклонений значений дифференциальных наклонных толщ HONO от соответствующих средних значений, полученных независимо 9 научными группами с использованием 10 аналогичных приборов.

^{**}CINDI-2 (Second Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments) [Electronic resource] / A. Apituley. 2016. URL: <http://www.tropomi.eu/data-products/cindi-2> (date of access: 19.04.2018).

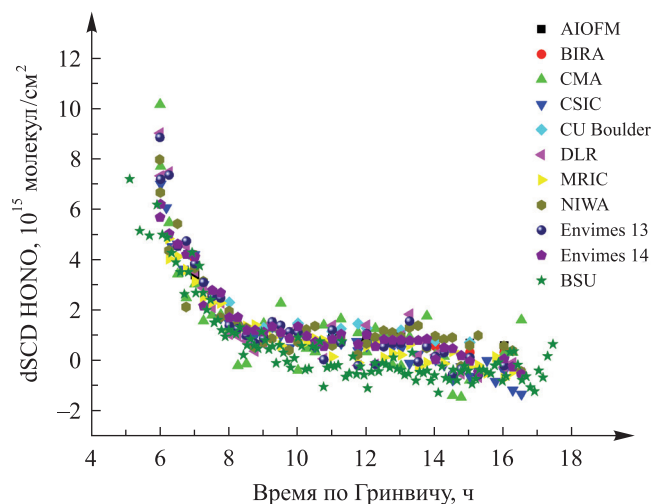


Рис. 1. Пример результата восстановления
дифференциальных наклонных толщ азотистой кислоты:
угол возвышения 2°; BSU – ряд данных белорусского прибора

Fig. 1. Example of dSCD HONO: retrieval at elevation 2°;
BSU is the data series of the Belarusian instrument

Таким образом, предполагается реализовать существующую теоретическую возможность выбора оптимальных параметров цифрового фильтра для прибора MARS-B в его рабочем спектральном интервале. При этом в данном частном случае предпринимается попытка решить важную общую проблему – оптимизации методики интеркалибровки приборов с различающимися оптическими характеристиками по единому эталону.

Применяемый в настоящей работе цифровой фильтр Кайзера [4] представляет собой полосовой фильтр с нелинейной характеристикой частотного подавления. Характеристики фильтра определяются тремя параметрами: частотой среза, полосой пропускания, характеристикой ослабления. В настоящей работе крутизна характеристики ослабления фильтра была зафиксирована на уровне 70 дБ и не изменялась.

Зарегистрированные прибором MARS-B экспериментальные спектры подвергались предварительной фильтрации с различными комбинациями параметров (частота среза и полоса пропускания), после чего происходила стандартная процедура обработки по методу DOAS.

В результате были получены значения наклонных толщ малых газовых составляющих, которые затем преобразовывались в дифференциальные наклонные толщи по формуле

$$\text{dSCD}_{2^\circ} = \text{DSCD}_{2^\circ} - 0,5 \cdot (\text{last DSCD}_{90^\circ} + \text{DSCD}_{90^\circ}),$$

где dSCD_{2° – дифференциальная наклонная толщина для угла визирования 2°; DSCD_{2° – наклонная толщина для угла визирования 2°; $\text{last DSCD}_{90^\circ}$ – наклонная толщина для зенитного направления, полученная в предыдущей серии измерений; DSCD_{90° – наклонная толщина для зенитного направления, установленная в той же серии измерений, где была определена DSCD_{2° .

Рассчитанные по приведенной выше формуле значения dSCD обычно используются для восстановления вертикального распределения исследуемой малой газовой составляющей [5].

Направление визирования 2° выбрано для анализа по той причине, что dSCD, полученные с направления 2°, имеют наиболее сильное влияние на параметры получаемого в итоге профиля измеряемой малой газовой составляющей, так как усредняющие ядра при решении обратной задачи для направлений визирования 1–5° имеют характерную особенность [6, с. 20]. При этом на измерения в направлении визирования 1° в гораздо большей степени, чем для направления визирования 2°, влияют неточности механического происхождения, связанные с позиционированием входных телескопов ввиду все той же особенности [6, с. 20].

Расчет значений dSCD азотистой кислоты без применения фильтра назван первоначальным расчетом, и его результаты использовались как отправная точка проведенного анализа.

Далее, были рассчитаны соответствующие значения dSCD с применением фильтра Кайзера при использовании различных комбинаций параметров (частота среза и полоса пропускания). Всего таким образом было проведено 336 вариантов обработки 998 спектров, зарегистрированных в течение одного выбранного дня.

Каждый из полученных вариантов интерполировался на одинаковую временную сетку при помощи кубического сплайна, после чего для каждого момента времени из этой сетки рассчитывался квадрат отклонения от первоначального расчета. Сумма квадратов отклонений за выбранный день являлась критерием результативности варианта обработки, а также показателем идентичности вариантов обработки с различными комбинациями параметров (рис. 2).

Для применения фильтра Кайзера характерно, что область обрабатываемого частотного спектра от начальной (нулевой) частоты до частоты среза остается неизменной, а далее в области полосы фильтра происходит подавление спектра в соответствии с характеристикой ослабления фильтра.

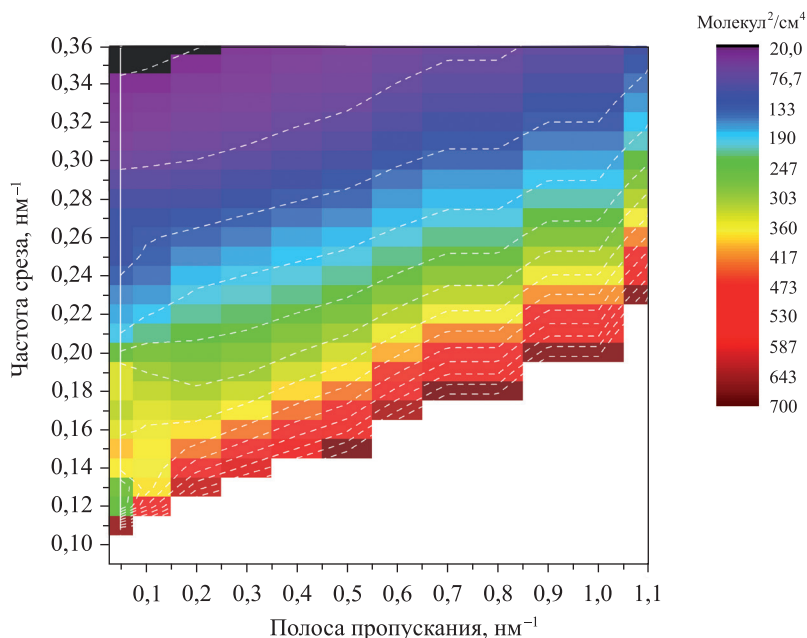


Рис. 2. Сумма квадратов отклонений дифференциальных наклонных толщ азотистой кислоты от первоначального расчета (молекул²/см⁴) за день измерений, полученная в ходе применения различных параметров фильтра (частота среза и полоса пропускания) к обрабатываемым спектрам. Штрихами обозначены линии одинаковой суммы квадратов отклонений

Fig. 2. Sum of squares of deviations relative to the initial retrieval (mol²/cm⁴) during the day of the measurements for different filter parameters (cut-off frequency and pass band (nm⁻¹)), which have been applied to spectra before DOAS fit. Dashed lines illustrate lines of the equal sum of deviations squares from the initial measurements

Процедура фильтрации представляет собой применение быстрого фурье-преобразования к спектральному распределению, удаление высоких частот и обратное преобразование. При этом под частотой в настоящей работе следует понимать аналог частоты, которая используется для описания фурье-разложения временного ряда, в том случае, когда по оси ординат откладывается длина волны. Тогда в качестве единиц измерения частоты среза и полосы пропускания выступают nm⁻¹.

Результаты исследований и их обсуждение

Данные рис. 2 можно интерпретировать следующим образом: при увеличении частоты среза в спектре остается большее количество особенностей, которые содержат в том числе информацию об исследуемой малой газовой составляющей. В связи с этим при увеличении частоты среза dSCD отфильтрованных спектров очень похожи на соответствующие dSCD первоначального расчета. Полоса пропускания при этом перестает играть существенную роль.

Общую ошибку восстановления наклонных толщ методом DOAS в настоящее время принято характеризовать среднеквадратичным отклонением остаточного спектра (RMS), который определяется как разница между экспериментальным и модельным спектрами.

Усредненные значения RMS за весь день измерений при направлении визирования 2° для 336 вариантов предварительной обработки спектров представлены на рис. 3.

Интересно отметить, что среднее дневное значение RMS без применения фильтров составляет $1,67 \cdot 10^{-3}$ о. т.

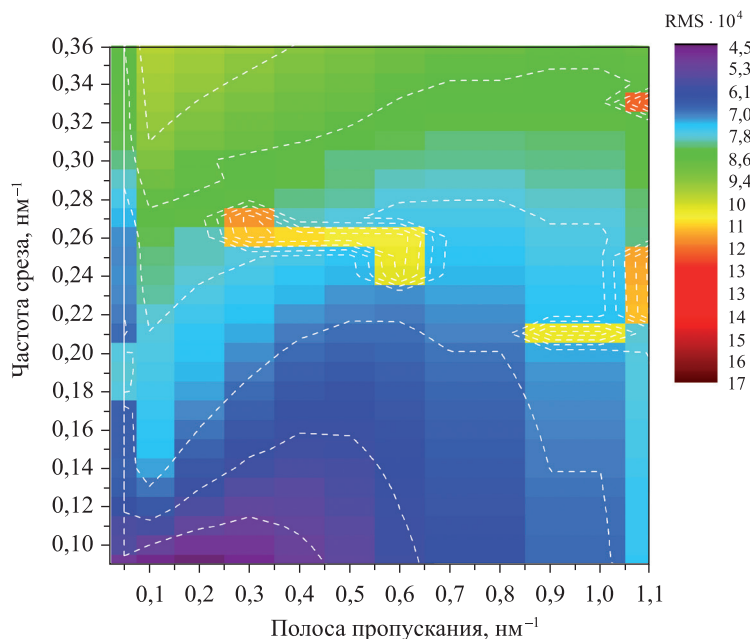


Рис. 3. Зависимость RMS при различных параметрах фильтра.

Штрихами обозначены линии одинакового RMS.

Единица измерения RMS – оптическая толщина (о. т.)

Fig. 3. RMS dependence for different filter parameters.

Dashed lines are associated with equal RMS. The RMS unit is optical depth (O. D.)

Данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что значение RMS уменьшается относительно соответствующего значения для первоначального расчета при применении любой комбинации параметров фильтра из числа исследованных.

Это можно объяснить наличием в измеренных спектрах высокочастотной компоненты, которая вносит значимый вклад в формирование остаточного спектра. Любой фильтр низких частот будет уменьшать эту компоненту, что автоматически приведет к снижению RMS.

При этом можно заметить наличие минимальных значений RMS, которые при определенной комбинации параметров фильтра (например, частота среза составляет 0,1 и полоса пропускания – 0,4) оказываются в 3,4 раза меньше, чем для первоначального расчета. Здесь возможны и другие комбинации параметров фильтра (штриховые линии на рис. 3).

Однако важно отметить, что наименьшее значение RMS не обязательно является наилучшим, так как на данном этапе исследования остается неизвестным то количество полезной информации, которое, возможно, было исключено из рассмотрения при использовании такого фильтра. Ниже будет показано, что, применяя те параметры фильтра, которые минимизируют RMS, можно получить значительное расхождение получаемых данных с эталонным измерением.

Данные о значениях dSCD азотистой кислоты, полученные при помощи 10 независимых приборов (их названия приведены на легенде рис. 1), были интерполированы на одинаковую временную сетку и усреднены с одинаковыми весами. Получившееся таким образом усредненное измерение в настоящей работе названо эталонным и используется как измерение абстрактного эталонного прибора. Для каждого момента времени временной сетки определялся квадрат отклонения одного из предварительно рассчитанных 336 вариантов обработки от эталонного измерения.

Сумма квадратов отклонений получаемого результата от эталонного измерения за выбранный день являлась критерием степени идентичности вариантов обработки и близости их результата к эталонному измерению (рис. 4).

Как видно из рис. 4, сумма квадратов отклонений первоначального расчета от эталона составила 623 ед. Участки, обозначенные на рис. 4 белым цветом, соответствуют большим отклонениям dSCD от эталона, чем это наблюдается для первоначального расчета.

Таким образом, на примере измерений наклонных содержаний конкретной малой газовой составляющей азотистой кислоты показана возможность корректировки получаемых результирующих значений dSCD путем подбора оптимальных параметров фильтра низких частот для предварительной обработки экспериментальных спектров.

Конечный результат процедуры такой корректировки представлен на рис. 5.

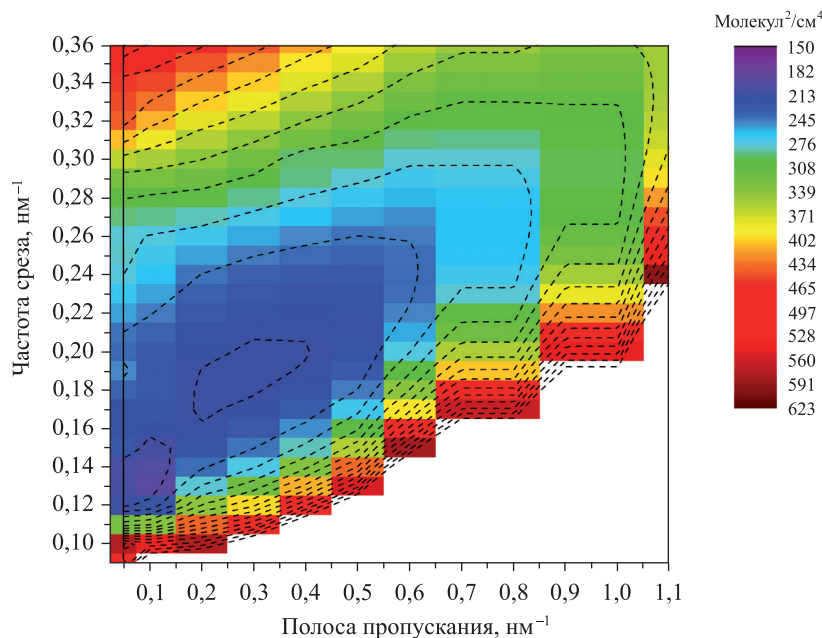


Рис. 4. Сумма квадратов отклонений дифференциальных наклонных толщ азотистой кислоты от эталонного измерения (молекул/см⁴) за весь день измерений, полученная в ходе применения различных параметров фильтра (частота среза и полоса пропускания) к обрабатываемым спектрам. Штриховыми линиями обозначены уровни одинаковой суммы квадратов отклонений

Fig. 4. Sum of squares of deviations relative to the reference instrument during the day of measurements for different filter parameters (cut-off frequency (nm⁻¹) and pass band (nm⁻¹)), which have been applied to spectra before DOAS fit. Dashed lines give equal sum of squared deviations from the reference instrument measurements

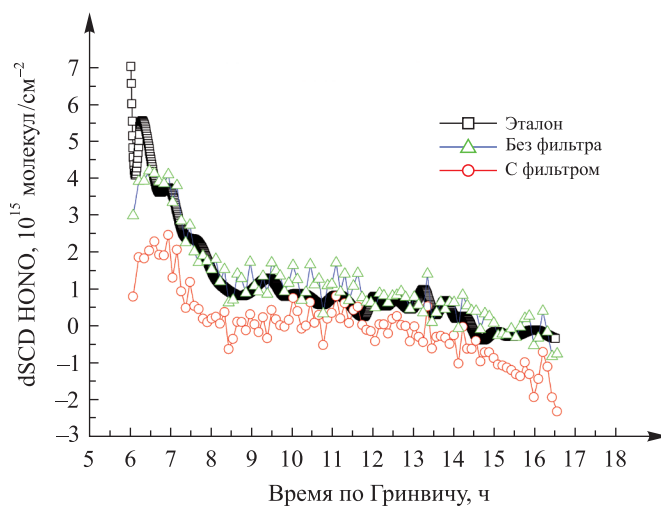


Рис. 5. Сравнение значений dSCD азотистой кислоты, полученных с использованием фильтра и без его применения, с интерполированными эталонными значениями. Угол возвышения составляет 2°

Fig. 5. Comparison of dSCD HONO obtained after employing the filter, without filter, and from the reference instrument for elevation angle 2°

В рассмотренном случае с азотистой кислотой для прибора MARS-B в диапазоне длин волн 335–373 нм оптимальные параметры фильтра Кайзера при фиксированной крутизне ослабления 70 дБ составили: частота среза – 0,13 и полоса пропускания – 0,1.

При использовании таких параметров среднее значение квадрата амплитуды остаточного спектра после проведения процедуры DOAS-анализа уменьшилось с $1,67 \cdot 10^{-3}$ до $6,94 \cdot 10^{-4}$ о. т. (почти в 2,4 раза).

Усредненное измерение искусственно определенного нами эталонного прибора представляет собой суперпозицию измерений разных приборов, при помощи каждого из которых с большей или меньшей степенью достоверности происходит восстановление величины наклонной толщи исследуемой малой газовой составляющей. При этом заранее неизвестно, какое из измерений наилучшим образом соответствует реальной физической величине. Такой вид усреднения неизбежно включает в общую ошибку усредненные систематические погрешности отдельных приборов.

Наклонная толщина малой газовой составляющей получена расчетным способом из измеренных экспериментальных спектров при помощи DOAS-методики со стандартными настройками (список сечений поглощения, степень полинома, количество исследуемых примесей, рабочий спектральный интервал, выбор опорного спектра), причем их использование было одним из обязательных условий кампании сравнений.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что (без учета человеческого фактора) при проведении подобных измерений по описанному выше принципу ключевую роль при вычислении наклонных толщ играют качество регистрируемых спектров и их предварительная обработка.

На качество регистрируемых спектров влияет совокупность факторов:

- оптическая схема прибора (определяет уровень рассеянного излучения, спектральную разрешающую способность, освещенность детектора). Оперативно изменять оптическую схему прибора в процессе проведения измерений не представляется возможным;

- характеристики детектора: разрядность, чувствительность, режимы накопления сигнала, время считывания, область линейности, отношение сигнал/шум и др. Некоторые характеристики детектора могут быть оперативно изменены во время проведения измерений, остальные нет.

Так, например, использованный в приборе MARS-B детектор DV420-OE (Andor Technology) позволяет менять скорость считывания, устанавливать температуру фоточувствительного кристалла и выбирать режим регистрации.

Общепринятый подход, рекомендованный производителем данного типа детекторов для регистрации спектров наилучшего качества, при прочих равных условиях состоит в одновременном выполнении следующих требований: наименьшей скорости считывания, нахождения уровня сигнала в области линейности, наименьшей температуры фоточувствительного кристалла ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже).

Такие настройки детектора применялись в ходе кампании сравнений, так как их изменение заведомо ухудшает отношение сигнал/шум (например, увеличение скорости считывания приведет к увеличению шума считывания и т. д.).

Предварительная обработка спектров может включать в себя такие процедуры, как вычитание темнового сигнала, усреднение нескольких спектров во времени, поиск и исключение горячих пикселей, фильтрация и т. п.

Применение того или иного подхода к обработке спектров перед проведением процедуры DOAS-анализа обусловлено электрическими и оптическими особенностями каждого конкретного прибора.

При обработке спектров по методу DOAS и проведении фурье-анализа остаточных спектров нами было замечено, что спектр мощности не зависит от времени дня и геометрии наблюдений, следовательно, остаточный спектр в большей степени определяется особенностями преобразования оптического сигнала в электрический внутри спектрального прибора.

В настоящей работе для выяснения конкретных причин возникновения шумовых компонент в остаточном спектре проводился дополнительный эксперимент, в ходе которого изменялись оптимальные параметры работы детектора – скорость считывания (4 градации) и температура детектора (от -40 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Для каждого набора параметров регистрировался спектр с одинаковым временем экспозиции, составившим 3 с, так как за это время накапливается необходимый уровень сигнала, находящийся в области линейности детектора.

Для иллюстрации наличия информационной компоненты, которая присутствует в остаточном спектре, на график (рис. 6) нанесены результаты быстрого фурье-преобразования всех 16 комбинаций полученных остаточных спектров.

Наличие компоненты, которая приходится на область частот от 0 до 2,5 отн. ед., причем она повторяется для разных остаточных спектров, иллюстрирует рис. 6. Другими словами, эта часть остаточного спектра не обусловлена шумовыми процессами внутри прибора, за исключением первого пика. При внимательном рассмотрении первого пика оказывается, что его амплитуда увеличивается с ростом температуры кристалла детектора. Таким образом, из этого эксперимента следует, что спектр теплового шума детектора лежит в области самых низких частот. Частота измеряется в единицах, пропорциональных нанометрам в минус первой степени, так как быстрое фурье-преобразование применяется не к временному ряду, а к спектральному распределению.

Спектральная структурность в области частот от 0 до 2,5 отн. ед. может свидетельствовать о наличии некой малой газовой составляющей в остаточном спектре, тогда как амплитуда спектрального шума в области частот от 2,5 до 6,0 отн. ед. незначительно увеличивается с возрастанием скорости считывания.

Работу фильтра Кайзера с оптимальными для восстановления азотистой кислоты параметрами иллюстрирует рис. 7. Спектры регистрировались при скорости считывания 31,5 кГц и температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

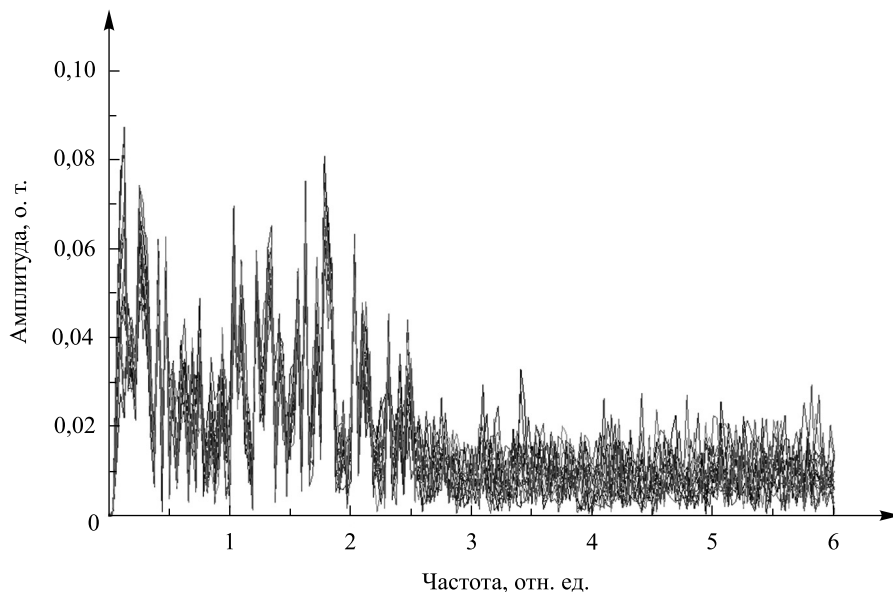


Рис. 6. Быстрое фурье-преобразование 16 остаточных спектров, зарегистрированных при разных температурах детектора и скоростях считывания

Fig. 6. Fast Fourier transform of 16 residual spectra registered at different temperatures and reading rates

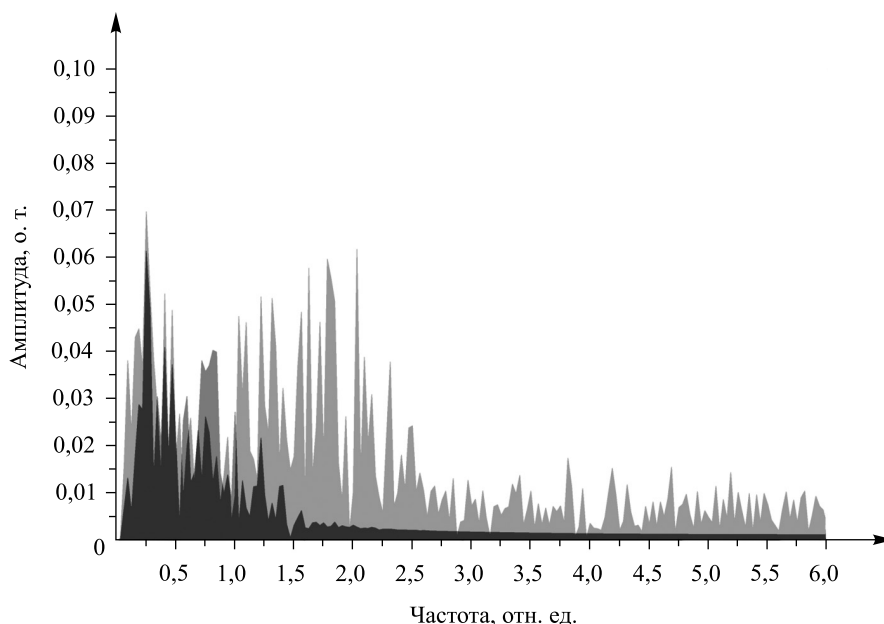


Рис. 7. Быстрое фурье-преобразование остаточного спектра: без применения фильтра – серый цвет; после применения фильтра к экспериментальному спектру – черный цвет

Fig. 7. Fast Fourier transform of a residual spectrum: without filter (grey) and with the filter (black)

Из рис. 7 видно, что фильтр частично убирает структурную область, однако, как показали исследования, это не влияет на получаемый дневной ход наклонных содержаний азотистой кислоты, следовательно, исключенная спектральная область отвечает либо за другие малые газовые составляющие, либо несет в себе иную информацию.

Заключение

В настоящей работе на примере азотистой кислоты впервые показана возможность калибровки получаемых в результате DOAS-анализа значений dSCD малых газовых составляющих с использованием предварительной обработки экспериментальных спектров фильтром низких частот. Предложен алгоритм калибровки.

В процессе реализации алгоритма калибровки применительно к прибору MARS-B (Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы БГУ) были выявлены следующие особенности.

1. При применении цифрового фильтра Кайзера низких частот для определенной частоты среза dSCD малой газовой составляющей, полученные из отфильтрованных спектров, минимально отличаются от dSCD, полученных без применения фильтра (см. рис. 2).

Указанный факт дает теоретическую возможность поставить в соответствие каждой малой газовой составляющей свою частоту среза (или величину частотного окна), что может обеспечить проведение избирательного DOAS-анализа как нового подхода к восстановлению малых газовых составляющих. Возможная сложность состоит в том, что частотные окна в фурье-пространстве некоторых малых газовых составляющих могут перекрываться.

2. Для данного типа детектора (Andor Technology DV420-OE) при его использовании в составе DOAS-прибора в измеренных спектрах характерно наличие высокочастотной компоненты, которая вносит значимый вклад в формирование остаточного спектра.

Любой фильтр низких частот способен уменьшать эту шумовую компоненту, что приведет к уменьшению RMS. Это, однако, не будет автоматически означать уменьшение ошибки измерений dSCD конкретной малой газовой составляющей, поскольку такая фильтрация может уничтожить полезную информацию в спектре. Другими словами, критерием правильности выбора параметров фильтра должна быть минимизация отклонений между восстанавливаемыми наклонными толщами и эталонным измерением, но не минимизация RMS. Следует отметить, что RMS для отфильтрованных спектров всегда меньше, чем для спектров без коррекции (см. рис. 3).

3. Высокочастотная компонента в остаточном спектре обусловлена шумами детектора, ее амплитуда незначительно возрастает при увеличении скорости считывания.

Тепловой шум имеет максимум в области низких частот, как раз там, где располагаются спектры сечений поглощений большинства малых газовых составляющих, поэтому увеличение температуры детектора значительно ухудшает качество расчета по методу DOAS.

4. Применение оптимальных параметров фильтра не нарушает структурность измеренной временной изменчивости dSCD азотистой кислоты в течение дня, а действует как фактор масштаба сдвига и растяжения, что позволяет максимально приблизить результат измерений к эталону.

По нашему мнению, полученные результаты можно без ограничения общности применять к измерению любой другой малой газовой составляющей, восстанавливаемой по методу DOAS.

Библиографические ссылки

1. Бручковский И. И., Боровский А. Н., Демин В. С. и др. Прибор для дистанционной регистрации двуокиси азота в атмосфере // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2013. № 1. С. 41–45.
2. Бручковский И. И., Красовский А. Н., Демин В. С. Зеркально-линзовый прибор MAX-DOAS: результаты международных сравнений MAD-CAT 2013 // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2015. № 3. С. 44–49.
3. Platt U., Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2008.
4. Kaiser J., Reed W. Data smoothing using low-pass digital filters // Rev. Sci. Instrum. 1977. Vol. 48, issue 11. P. 1447–1457. DOI: 10.1063/1.1134918.
5. Irie H., Kanaya Y., Akimoto H., et al. First retrieval of tropospheric aerosol profiles using MAX-DOAS and comparison with lidar and sky radiometer measurements // Atm. Chem. Phys. 2008. Vol. 8, issue 2. P. 341–350. DOI: 10.5194/acp-8-341-2008.
6. Rodgers Clive D. Inverse Methods for Atmospheric Sounding: theory and practice // Series on atmospheric, oceanic and planetary physics. Vol. 2. Oxford : Univ. of Oxford, 2000.

References

1. Bruchkouski I. I., Borovsky A. N., Demin V. S., et al. The instrument for remote nitrogen dioxide registration. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2013. No. 1. P. 41–45 (in Russ.).
2. Bruchkouski I. I., Krasouski A. N., Demin V. S. Catadioptrical MAX-DOAS instrument: results of international inter-comparison campaign MAD-CAT 2013. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2015. No. 3. P. 44–49 (in Russ.).
3. Platt U., Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2008.
4. Kaiser J., Reed W. Data smoothing using low-pass digital filters. *Rev. Sci. Instrum.* 1977. Vol. 48, issue 11. P. 1447–1457. DOI: 10.1063/1.1134918.
5. Irie H., Kanaya Y., Akimoto H., et al. First retrieval of tropospheric aerosol profiles using MAX-DOAS and comparison with lidar and sky radiometer measurements. *Atm. Chem. Phys.* 2008. Vol. 8, issue 2. P. 341–350. DOI: 10.5194/acp-8-341-2008.
6. Rodgers Clive D. Inverse Methods for Atmospheric Sounding: theory and practice. *Series on atmospheric, oceanic and planetary physics. Vol. 2.* Oxford : Univ. of Oxford, 2000.

Статья поступила в редколлегию 27.11.2017.
Received by editorial board 27.11.2017.