

## МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В АТМОСФЕРЕ С ПОМОЩЬЮ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Я. А. Виролайнен

УДК 543.42:551.51:542.74

Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия; e-mail: yana.virolainen@spbu.ru

(Поступила 5 февраля 2018)

Постоянный контроль за состоянием наземных спектроскопических систем обеспечивает высокую точность мониторинга газового состава атмосферы и возможность их применения для валидации спутниковых измерений и результатов расчетов численных моделей атмосферы. Средние концентрации углекислого газа ( $XCO_2$ ) в силу стабильности его содержания в атмосфере могут быть использованы для оценки качества спектроскопических измерений. Из ИК спектров, измеренных фурье-спектрометром Bruker 125HR на станции Петергоф (Санкт-Петербург, Россия), определены величины  $XCO_2$  за период 2009—2017 гг. Полная погрешность измерения общего содержания  $CO_2$   $4.18 \pm 0.02$  %, ее систематическая составляющая  $4.16 \pm 0.02$  %, случайная  $0.36 \pm 0.06$  %. Полученные данные сопоставлены с модельными расчетами, основанными на многолетних наблюдениях на станции Мауна Лоа. Проанализированы различные схемы решения обратной задачи, проведено их сопоставление между собой, получены оценки эмпирических случайных погрешностей определения  $XCO_2$ . Для повышения точности измерений  $XCO_2$  рекомендовано определять одновременно с атмосферными газами ошибку фазы фурье-спектрометра и наклон нулевой линии спектра, учитывающий различные континуальные источники погрешностей.

**Ключевые слова:** атмосферная ИК-фурье-спектрометрия, газовый состав атмосферы, средние отношения смеси углекислого газа, обратные задачи атмосферной оптики.

Monitoring the state of ground-based spectroscopic systems ensures high accuracy of atmospheric gas measurements and the possibility of using measurement data for validating satellite measurements and numerical models. Column-averaged carbon dioxide mixing ratios ( $XCO_2$ ) can be used to assess the quality of spectroscopic measurements because its content is stable in the atmosphere. We retrieved the  $XCO_2$  values from spectra measured by Fourier transform IR spectrometer Bruker 125HR (FTIR) between 2009 and 2017 at the Peterhof station (St. Petersburg, Russia). The total error of the FTIR  $CO_2$  columns retrieval is  $4.18 \pm 0.02\%$  with  $0.36 \pm 0.06\%$  and  $4.16 \pm 0.02\%$  for random and systematic errors, respectively. The data obtained are compared with model calculations based on long-term observations at the Mauna Loa station. Various schemes for the inverse problem solving are analyzed, their comparison is made among themselves, and estimates of empirical random errors in the determination of  $XCO_2$  are obtained. To improve the accuracy of  $XCO_2$  measurements, it is recommended simultaneously with the atmospheric gases measurements to determine the error of the Fourier-spectrometer phase and the slope of the zero line of the spectrum, taking into account various continuum sources of errors.

**Keywords:** atmospheric FTIR spectrometry, atmospheric gaseous composition, column-averaged carbon dioxide mixing ratio, inverse problems of atmospheric optics.

**Введение.** Спектроскопические методы широко применяются в различных областях физики и химии атмосферы. ИК-фурье-спектрометры (ФС) [1] активно используются для мониторинга газового состава атмосферы с различных наземных, самолетных и спутниковых платформ [2—5]. Так как тре-

---

## METHODICAL ASPECTS OF THE CARBON DIOXIDE DETERMINING IN THE ATMOSPHERE BY USING OF FTIR SPECTROSCOPY

Ya. A. Virolainen (Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Emb., Saint Petersburg, 199034, Russia; e-mail: yana.virolainen@spbu.ru)

бования к точности определения количественных характеристик атмосферных параметров постоянно возрастают [6], во всех системах дистанционного зондирования атмосферы необходим контроль за качеством измерений. Для ФС высокого спектрального разрешения типа Bruker 125HR одним из методов контроля являются регулярные лабораторные измерения с помощью кювет, наполненных газом с известными характеристиками, позволяющими определять аппаратную функцию (АФ) и другие параметры приборов и дающими информацию о качестве юстировки спектроскопических комплексов [7, 8].

Измерения долгоживущих хорошо перемешанных атмосферных газов также могут применяться для оценки качества спектроскопических измерений. В работе [9] предприняты попытки использовать измерения атмосферных концентраций  $N_2$  для этих целей, однако из-за различных сложностей не удалось достичь приемлемой точности измерений и их интерпретации. На станциях наземной измерительной сети TCCON (Total Carbon Column Observing Network) [5] оценка качества спектров проводится на основе измерения концентрации  $O_2$  [10] в ближней ИК области спектра. На станциях сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) [11], ФС которой регистрируют излучение в средней ИК области, используют измеренные содержания  $CO_2$  для определения стабильности спектроскопической аппаратуры и, соответственно, качества получаемых данных по другим атмосферным газам [12].

Необходимо отметить, что приземные концентрации  $CO_2$  претерпевают значительные изменения в зависимости от сезона, времени суток и широты, в то время как средние концентрации  $CO_2$  ( $XCO_2$ ) в столбе атмосферы изменяются значительно меньше. В [13] для станций TCCON показано, что после исключения сезонного хода среднегодовые значения  $XCO_2$  для северного и южного полушария отличаются не более чем на 2—3 ppmV, что свидетельствует о возможности глобального использования измерений  $XCO_2$  для проверки стабильности работы спектроскопической аппаратуры независимо от источников и стоков  $CO_2$  и их интенсивности. В [12] измерения  $XCO_2$  на станциях NDACC и TCCON сопоставлены с данными эмпирической модели, основанной на длительных измерениях на станции Mauna Loa [13], модифицированной для станций NDACC, и показано, что это позволяет оценить постоянство работы спектроскопической аппаратуры.

В ноябре 2016 г. станция атмосферного мониторинга Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) в Петергофе (г. Санкт-Петербург) вместе со спектральным комплексом на основе ФС Bruker 125HR была принята в группу IRWG (InfraRed Working Group) [11] международной сети NDACC. В настоящей работе рассматриваются различные методические аспекты и оптимизируется схема решения обратной задачи по определению  $XCO_2$  в Петергофе.

**Измерения содержания  $CO_2$ .** ФС Bruker 125HR осуществляет регулярные наземные измерения спектров прямого солнечного ИК излучения в Петергофе (59.88° с.ш, 29.82° в.д.) с апреля 2009 г. [14]. Интерпретация ИК измерений проведена с помощью программного комплекса (ПК) PROFFIT [15], использующегося на ряде станций международной сети NDACC. В течение дня количество измерений ФС составляет от 1 до 18. Для получения каждого спектра накапливаются интерферограммы (до 10 шт.) за 12 мин, которые затем усредняются и преобразовываются в спектр. Измерения выполняются с разностью хода 180 см, для обращения используются неаподизированные спектры, что дает спектральное разрешение  $0.005\text{ см}^{-1}$ .

При обработке спектров для каждого дня задаются профили давления и температуры NCEP (National Center for Environmental Prediction), основанные на спутниковых и радиозондовых измерениях [16]. Априорная информация о профилях содержания различных газов, влияющих на перенос излучения в спектральных интервалах поглощения  $CO_2$ , задается по данным численной модели WACCM v.5 (The Whole Atmosphere Community Climate Model) [17]. Для уменьшения влияния спектральной интерференции линий поглощения  $CO_2$  с линиями поглощения водяного пара, сильно меняющегося в атмосфере, предварительно решается обратная задача по определению и уточнению профилей влагосодержания в атмосфере по той же области спектра, в которой проводится определение общего содержания  $CO_2$  [18].

ПК PROFFIT [15] позволяет варьировать начальное приближение атмосферных параметров, метод регуляризации при решении обратной задачи, априорную информацию об атмосфере, ряде параметров прибора и условий наблюдения, а также фиксировать или уточнять дополнительные параметры атмосферы и ФС, задавать различную информацию о параметрах тонкой структуры полос поглощения, выбирать те или иные спектральные каналы для определения газов. В стандартном случае, принятом на станциях сети NDACC [12] для оценки качества измеренных спектров, одновременно

решается обратная задача по определению профилей отношения смеси CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> простым сдвигом априорного профиля, т. е. в качестве искомым параметров выступают множители, на которые умножаются априорные профили. Кроме того, определяются сдвиг шкалы волновых чисел, наклон и кривизна нулевой линии спектра и ошибка фазы ФС [7, 8].

На рис. 1 приведены измеренные и полученные в ходе решения обратной задачи сигналы в каналах, в которых проводилось определение CO<sub>2</sub>: 2620.550—2621.100, 2626.400—2626.850, 2627.100—2627.600 и 2629.275—2629.950 см<sup>-1</sup>, а также невязка, которая на несколько порядков меньше самого сигнала. Для приведенного примера отношение сигнал/шум, полученное по невязкам во всех каналах, составило в среднем 1700. В табл. 1 перечислены основные источники погрешностей определения общего содержания CO<sub>2</sub>, их относительный вклад в случайную и систематическую погрешности, а также средние погрешности в отдельности для каждого источника и все вместе. Случайная погрешность измерения общего содержания CO<sub>2</sub> в равной степени определяется погрешностями задания нулевой линии спектра, температурного профиля, а также шумом измерений. В систематическую погрешность, которая в основном влияет на полную погрешность, наиболее значительный вклад вносит погрешность задания спектроскопической информации. В целом по ансамблю (2009—2017 гг.) полная погрешность составила  $4.18 \pm 0.02$  %, ее систематическая составляющая  $4.16 \pm 0.02$  %, случайная  $0.36 \pm 0.06$  %. Представленные в табл. 1 случайные погрешности меньше полученных в работах [19, 20] оценок (~1 %) для единичного измерения общего содержания CO<sub>2</sub> в Петергофе за 2009—2011 гг. Ранее для определения содержания CO<sub>2</sub> использовался только один относительно широкий спектральный канал 2626.3—2627.0 см<sup>-1</sup>. Отношение сигнал/шум в 2009—2011 гг. (период отладки и настройки спектроскопического комплекса) в этом канале, определенное по “темновой дорожке”, составляло 160—550, невязка 0.2—0.4 % [20]. В настоящей работе при использовании четырех каналов средняя невязка по ансамблю 2012—2017 гг. составляет  $0.09 \pm 0.02$  %, что соответствует среднему остаточному отношению сигнал/шум ~1100. Кроме того, в 2012 г. на станции Петергоф начались регулярные юветные измерения для контроля ФС [8], что позволило отладить схему и повысить точность спектральных измерений.

**Т а б л и ц а 1. Средние погрешности, вносимые основными источниками ошибок измерения общего содержания CO<sub>2</sub>**

Источник	Величина	$\Psi_{\text{сист}}$	$\Psi_{\text{случ}}$	$ \sigma_{\text{сист}} $ , %	$\sigma_{\text{случ}}$ , %	$\Sigma$ , %
Нулевая линия спектра (сдвиг/channeling)	0.1/0.02 %	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2
Температурный профиль	2—5 К	0.3	0.7	0.1	0.2	0.2
Спектроскопия (интенсивность/полуширина)	2/5 %	1.0	0.0	4.0	—	4.0
Шум измерений	Из невязки	0.0	1.0	—	0.2	0.2
Вклад всех ошибок				4.1	0.4	4.2

Примечание.  $\Psi_{\text{сист}}$  и  $\Psi_{\text{случ}}$  — веса систематической и случайной компонент погрешности,  $\sigma_{\text{сист}}$  и  $\sigma_{\text{случ}}$  — систематическая и случайная погрешности,  $\Sigma$  — полная погрешность.

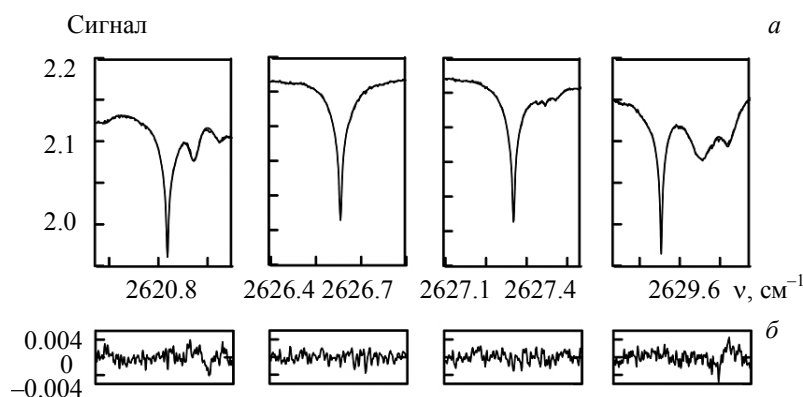


Рис. 1. Спектральные каналы, используемые для определения содержания CO<sub>2</sub> в атмосфере: а — спектр, б — невязка; пример типичных спектральных измерений — 19.08.2015, 13:24 UTC, зенитный угол Солнца 47.33°

**Результаты и их обсуждение.** За период 2009—2017 гг. измерены более 4000 спектров за 679 дней, которые можно использовать для определения содержания  $\text{CO}_2$ . Для них рассчитаны профили, а также общее содержание  $\text{CO}_2$ . Для уменьшения влияния приземного давления на вариации общего содержания  $\text{CO}_2$  мы перешли к средним объемным концентрациям  $X_{\text{CO}_2}$  в столбе сухой атмосферы:

$$X_{\text{CO}_2}[\text{ppmV}] = TC_{\text{CO}_2}[\text{см}^{-2}]/TC_{\text{возд}}[\text{см}^{-2}] - TC_{\text{H}_2\text{O}}[\text{см}^{-2}], \quad (1)$$

где  $X_{\text{CO}_2}$  — искомая средняя концентрация;  $TC$  — общее содержание газа или воздуха в столбе атмосферы:  $TC_{\text{возд}}[\text{см}^{-2}] = 10^3 P_S[\text{мбар}] N_A[\text{молек./моль}]/g_{\text{ф}}[\text{см/с}^2] \mu_{\text{возд}}[\text{г/моль}]$ . Здесь  $g_{\text{ф}}$  — ускорение свободного падения (для Петергофа  $981.91 \text{ см/с}^2$ ),  $N_A$  — число Авогадро ( $6.022 \cdot 10^{23}$  молек./моль),  $P_S$  — приземное давление,  $\mu_{\text{возд}}$  — молярная масса воздуха ( $28.964 \text{ г/моль}$ ). В качестве приземного давления взяты данные реанализа NCEP в полдень каждого дня [16].

В работе [12] для 10 станций NDACC, находящихся на различных широтах разных полушарий, получен коэффициент пересчета данных эмпирической модели Mauna Loa [13] к данным наземных измерений  $X_{\text{CO}_2}$ , который в среднем равен 1.025, т. е. данные измерений  $X_{\text{CO}_2}$  по спектральной схеме NDACC на 2.5 % превышают данные модели, а также данные измерений на станции TCCON. Это расхождение связано с разными спектральными областями, используемыми для определения  $\text{CO}_2$ , т. е. с различиями в задаваемых интенсивностях спектральных линий  $\text{CO}_2$  и их неопределенностях [21]. Чтобы сопоставить с моделью данные измерений на станции Петергоф, мы умножили смоделированные величины  $X_{\text{CO}_2}$  на 1.025, исключив систематическое рассогласование между измерениями и моделью. Авторами работы [12] также рекомендовано для отбора качественных спектров использовать только те измерения, для которых полученная величина  $X_{\text{CO}_2}$  отличается от модельной не более чем на 2 %. Эта разница заведомо превышает естественную изменчивость  $X_{\text{CO}_2}$ , связанную с локальными источниками и стоками углекислого газа в естественных условиях. Исключение составляют, например, выбросы промышленных предприятий или местные пожары, но мы не рассматриваем эти случаи, поскольку они известны и за период 2009—2017 гг. таких явлений вблизи станции Петергоф не наблюдалось. Поэтому “модельный” критерий выбран для первоначального отбора наземных измерений  $X_{\text{CO}_2}$ .

На рис. 2 приведен временной ход измеренных величин  $X_{\text{CO}_2}$  на станции Петергоф, отобранных согласно “модельному” критерию, а также данных моделирования, адаптированных к широте и высоте станции. Отметим, что по этому критерию отсеялось ~2 % всех измерений, основная часть которых пришлась на период 2009—2011 гг. (~6 %), когда спектроскопический комплекс находился в стадии отладки и пробных измерений в различных режимах и условиях. За последующий период отсеялось <0.5 % всех спектров, что свидетельствует о высоком качестве юстировки ФС [8], начиная с 2012 г.

На следующем этапе работы мы попытались подобрать наилучшую с точки зрения точности измерения величин  $X_{\text{CO}_2}$  схему решения обратной задачи. Поскольку систематическая погрешность измерений  $\text{CO}_2$ , как показано в табл. 1, определяется в основном погрешностями задания спектро-

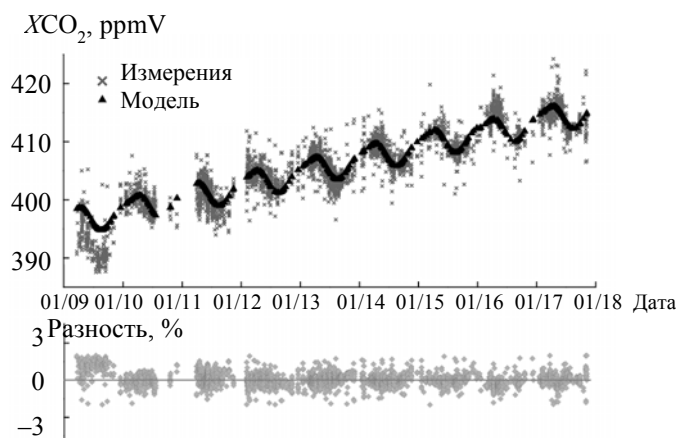


Рис. 2. Временной ход  $X_{\text{CO}_2}$ , полученный по данным ИК измерений и моделирования для станции Петергоф

скопической информации, взяты данные о тонкой структуре полос поглощения из разных версий базы HITRAN [21] 2004, 2008 и 2012 гг. Однако это не повлияло на результаты расчетов XCO<sub>2</sub>, различия между ними ≤0.1 %. Выбор спектральных каналов оптимизирован в работе [12], выбор других каналов из той же спектральной области не влияет на систематические погрешности определения CO<sub>2</sub>. Систематическая погрешность, вызванная одним источником ошибок, как правило, имеет один знак, т. е. систематическое рассогласование может быть учтено корректировкой данных с помощью независимых измерений с известной точностью. Более принципиальной является задача уменьшения случайных погрешностей измерений. Случайные погрешности измерения CO<sub>2</sub> (см. табл. 1) в равной мере зависят от неопределенности задания температурного профиля, погрешности задания нулевой линии спектра и случайного шума спектроскопических измерений. Шум измерений можно уменьшить, усредняя данные за несколько измерений, например используя для анализа средние значения CO<sub>2</sub>. Уменьшить неопределенность первых двух параметров можно, уточняя их при решении обратной задачи. Поскольку задание некорректной АФ спектрометра может привести к рассогласованию измеренных и рассчитанных величин сигнала, для повышения точности расчетов можно также определять фазовую ошибку (ФО) и эффективность модуляции (ЭМ) ФС [8]. Отметим, что ФО приводят к асимметрии АФ, потери модуляции — к уширению АФ. Обе величины являются функциями оптической разности хода ФС.

Перебрав более десятка возможных вариантов задания входных параметров ПК, мы остановились на четырех схемах, в которых варьируются дополнительное определение температуры, число точек, по которым подбирались нулевая линия, ЭМ и ФО (табл. 2). В схеме I одновременно с другими параметрами подбирались нулевая линия спектра по двум точкам (2T — наклон) и ФО, в схеме II в дополнение определялась ЭМ спектрометра, в схемах III и IV нулевая линия подбиралась по трем точкам (3T — наклон и кривизна), но в схеме III дополнительно определялась ЭМ, а в схеме IV — температурный профиль. Коррекция нулевой линии спектра учитывает не только погрешности, связанные с оптической и электронной схемами прибора, но и другие факторы, приводящие к континуальному рассогласованию между рассчитанными и измеренными величинами сигнала, например некорректный учет крыльев линий поглощения различных газов или аэрозоля. Другие входные и определяемые параметры во всех схемах идентичны.

**Т а б л и ц а 2. Статистические характеристики сопоставления модельных и экспериментальных данных по XCO<sub>2</sub>**

Период		2009—2017 гг.		2009—2011 гг.		2012—2017 гг.	
Схема	Параметр	Δ, %	КК, %	Δ, %	КК, %	Δ, %	КК, %
I	2T, ФО	0.0±0.6	0.930±0.006	0.0±0.7	0.74±0.02	-0.1±0.5	0.89±0.01
II	2T, ЭМ+ФО	-0.1±0.7	0.86±0.01	-0.6±0.7	0.52±0.03	0.1±0.6	0.87±0.01
III	3T, ЭМ	0.2±0.7	0.84±0.01	-0.5±0.7	0.38±0.03	0.5±0.5	0.92±0.01
IV	3T, T	0.0±0.5	0.944±0.005	0.2±0.6	0.81±0.02	0.0±0.5	0.91±0.01

П р и м е ч а н и е. Δ — разность модель – измерения; КК — коэффициент корреляции.

Сопоставив полученные значения XCO<sub>2</sub> с данными моделирования, мы отобрали, согласно “модельному” критерию, только качественные спектры. В разных схемах число отбракованных спектров различное: наименьшее количество для схем I и IV (1 и 2 % за весь период, 4.5 и 6 % за 2009—2011 гг.), для схемы II — 3 и 9 %, схемы III — 4 и 12 % за 2009—2017 и 2009—2011 гг. Исходя из приведенных цифр, коррекция эффективности модуляции для периода начальных измерений (2009—2011 гг.) не является оптимальной. В табл. 2 приведены рассогласования (Δ) и коэффициенты корреляции (КК) между данными моделирования и измерений для четырех отобранных схем. Во всех случаях за реперное значение взяты данные моделирования.

Для периода 2009—2011 гг. корреляции между измеренными и смоделированными значениями XCO<sub>2</sub> значительно меньше в схемах с определением ЭМ (КК = 0.52 и 0.38 для схем II и III). Кроме того, в этих случаях наблюдается превышение (на 0.5—0.6 %) измеренных XCO<sub>2</sub>. Схема IV дает наибольший КК (0.81), но систематически меньше, чем модельные, величины XCO<sub>2</sub> (на 0.2 %). Схема I дает немного меньший КК (0.74), но отсутствуют систематические различия между моделью и измерениями. Для периода 2012—2017 гг. для всех схем КК ~ 0.9, при этом только для схемы III наблю-

дается систематическое занижение (0.5 %) измеренных результатов, хотя КК максимален. Для всего периода измерений 2009—2017 гг. КК максимален для схем I и IV (0.93—0.94), для этих же схем отсутствуют систематические различия между экспериментальными и модельными ансамблями. Для схем II и III КК несколько меньше (0.84—0.86) и наблюдается небольшая систематика в сравнении с данными моделирования (0.1—0.2 %).

Для выбора оптимальной схемы измерения  $\text{CO}_2$  проведено сопоставление ансамблей измерений  $\text{XCO}_2$  с целью определения случайных погрешностей отдельных схем, причем сопоставлялся как весь период измерений, так и периоды 2009—2011 гг. и 2012—2017 гг. На рис. 3 приведены попарно для разных схем решения обратной задачи измеренные величины  $\text{XCO}_2$  за 2012—2017 гг. (период стабильных наблюдений). Больше всего коррелируют между собой величины  $\text{XCO}_2$ , полученные по схемам I и II (КК = 0.98), а также I и IV (КК = 0.96); меньше — II и IV (КК = 0.91), I и III (КК = 0.92). Схема III дает меньшие значения  $\text{XCO}_2$ , чем другие схемы (на 0.4—0.6 %). В целом результаты восстановления  $\text{XCO}_2$  по всем схемам хорошо согласуются.

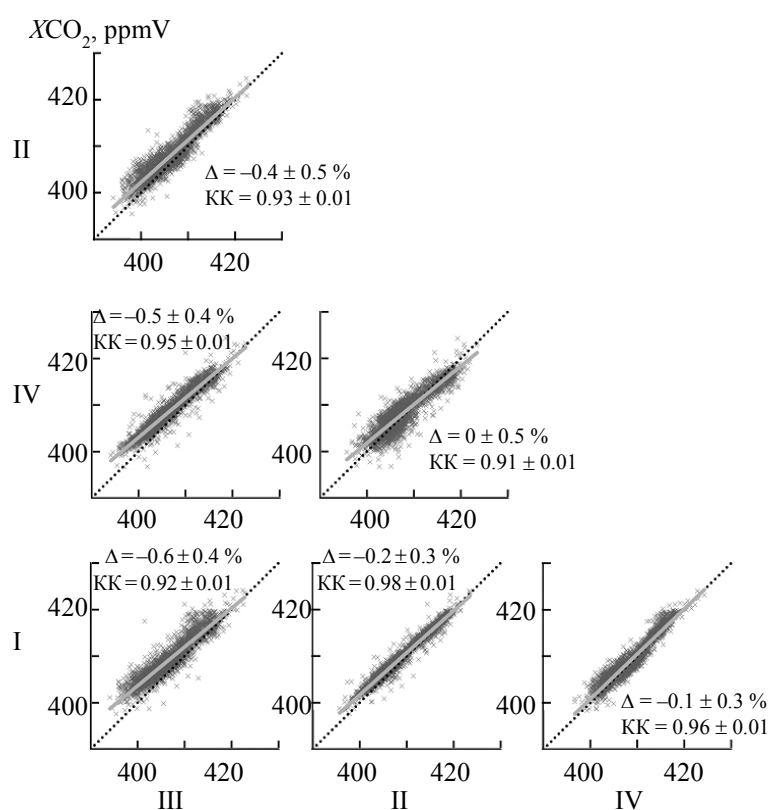


Рис. 3. Попарное сопоставление значений  $\text{XCO}_2$ , полученных по разным схемам решения обратной задачи (2012—2017 гг.)

Используем результаты рассогласования попарных ансамблей для решения обратной задачи по определению случайных погрешностей измерений  $\text{XCO}_2$  в каждой из схем. В работах [22, 23] подобная задача решалась для получения эмпирических погрешностей определения содержания озона и водяного пара различными приборами. В настоящей работе прибор и спектры одни и те же, таким образом, отсутствует влияние на получаемые погрешности пространственного и временного рассогласования. Стандартное отклонение средней разности  $\sigma^{A-B}$ , приведенное для каждой пары данных на рис. 3, при условии некоррелированности отдельных случайных ошибок и в предположении равенства нулю средних случайных погрешностей, может быть записано в виде  $(\sigma^{A-B})^2 = (\sigma^A)^2 + (\sigma^B)^2$ , где  $(\sigma^A)^2$  и  $(\sigma^B)^2$  — средние квадраты случайных ошибок измерений каждого ансамбля. Подставляя стандартное отклонение для каждой сопоставляемой пары, получаем систему из 10 линейных уравнений. Псевдорешением переопределенной системы линейных уравнений  $Ax = B$  является столбец  $x$ , обес-

печивающий минимум суммы квадратов разностей левых и правых частей уравнений. Решением задачи минимизации является псевдообратная матрица к матрице  $A$ :

$$x = (A^T A)^{-1} A^T B. \quad (2)$$

В результате решения (2) получены экспериментальные оценки случайной погрешности каждой из схем определения XCO<sub>2</sub> для трех периодов измерений (табл. 3). Погрешности, полученные в начальный период измерений (2009—2011 гг.), в 2—3 раза больше, чем для измерений с 2012 г. В период стабильной работы прибора (2012—2017 гг.) эмпирические случайные погрешности согласуются с их теоретическими оценками (табл. 1), т. е. любая из рассмотренных схем решения обратной задачи может быть использована для определения XCO<sub>2</sub>. При этом схема I позволяет уменьшить случайную погрешность измерений в два раза по сравнению с теоретической.

**Т а б л и ц а 3.** Случайные погрешности (%) различных схем определения XCO<sub>2</sub>, полученные эмпирическим методом

Схема	2009—2017 гг.	2009—2011 гг.	2012—2017 гг.
I	0.37	0.45	0.17
II	0.42	0.54	0.31
III	0.61	0.73	0.34
IV	0.52	0.66	0.29

**Заключение.** За период 2009—2017 гг. из ИК спектров, измеренных фурье-спектрометром Bruker 125HR, с помощью ПК PROFFIT определены общее содержание CO<sub>2</sub>, а также средние объемные концентрации XCO<sub>2</sub> на станции Петергоф. Проведен детальный анализ погрешностей определения CO<sub>2</sub> с использованием схемы измерений, принятой на станциях сети NDACC. С учетом того что фурье-спектрометр вышел на стабильный режим работы с регулярным контролем качества с помощью кюветных измерений в 2012 г., особое внимание уделено измерениям, полученным в период 2012—2017 гг. В целом по ансамблю (2009—2017 гг.) полная погрешность измерения CO<sub>2</sub> составила 4.18±0.02 %, ее систематическая составляющая 4.16±0.02 %, случайная 0.36±0.06 %.

В результате сопоставления полученных данных с эмпирической моделью, основанной на многолетних наблюдениях на станции Mauna Loa, проведен отбор “качественных” спектров и данных по XCO<sub>2</sub>. За весь период измерений отбраковано <2 % спектров, основная доля которых приходится на 2009—2011 гг. — период отладки и стабилизации параметров спектрометрического комплекса. Начиная с 2012 г. отсеялось ~0.3 % спектров, что свидетельствует о высоком качестве спектрометрических измерений в Петергофе.

Проанализированы различные схемы решения обратной задачи, проведено их сопоставление между собой, получены эмпирические случайные погрешности определения XCO<sub>2</sub>. Показано, что при условии стабильной работы прибора любой из вариантов заданных входных и искомым данным дает погрешности измерений, не превышающие теоретических погрешностей. В период отладки спектрометрического комплекса, а также для повышения точности измерений XCO<sub>2</sub> рекомендовано определять одновременно с атмосферными газами ошибку фазы фурье-спектрометра и наклон нулевой линии спектра, учитывающий различные континуальные источники погрешностей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №14-17-00096). Обсуждение методических аспектов использования ПК в Технологическом институте Карлсруэ профинансировано СПбГУ (НИР 11.42.690.2017). Представленные экспериментальные данные получены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”.

- [1] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, J. D. Winerfordner. Fourier Transform Infrared Spectrometry, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. (2007) 463—479
- [2] A. Fried, D. Richter. In “Analytical Techniques for Atmospheric Measurement”, Ed. D. E. Heard, Blackwell Publishing, Oxford, UK (2006) 72—146
- [3] Ю. М. Тимофеев. Исследования атмосферы Земли методом прозрачности, Санкт-Петербург, Наука (2017) 114—188, 212—288
- [4] Наблюдательная сеть NDACC: <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>

- [5] Наблюдательная сеть TCCON: <https://tcccon-wiki.caltech.edu/>
- [6] Требования ВМО <https://www.wmo-sat.info/oscar/requirements>
- [7] F. Hase. *Atm. Meas. Technol.*, **5** (2012) 603—610
- [8] М. В. Макарова, А. В. Поберовский, Ф. Хазе, Ю. М. Тимофеев, Х. Х. Имхасин. *Журн. прикл. спект.*, **83**, № 3 (2016) 437—444 [M. V. Makarova, A. V. Poberovskii, F. Hase, Yu. M. Timofeyev, Kh. Kh. Imhasin. *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 429—436]
- [9] A. Goldman, R. H. Tipping, Q. Ma, C. D. Boone, P. F. Bernath, P. Demoulin, F. Hase, M. Schneider, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, C. P. Rinsland. *J. Quant. S. Radiat. Transfer*, **103** (2007) 168—174
- [10] D. Wunch, G. C. Toon, J.-F. L. Blavier, R. A. Washenfelder, J. Notholt, B. J. Connor, D. W. T. Griffith, V. Sherlock, P. O. Wennberg. *Philos. T. R. Soc. A*, **369** (2011) 2087—2112
- [11] Наблюдательная сеть IRWG/NDACC: <https://www2.acom.ucar.edu/irwg>
- [12] S. Barthlott, M. Schneider, F. Hase, A. Wiegeler, E. Christner, Y. González, T. Blumenstock, S. Dohe, O. E. García, E. Sepúlveda, K. Strong, J. Mendonca, D. Weaver, M. Palm, N. M. Deutscher, T. Warneke, J. Notholt, B. Lejeune, E. Mahieu, N. Jones, D. W. T. Griffith, V. A. Velasco, D. Smale, J. Robinson, R. Kivi, P. Heikkinen, U. Raffalski. *Atm. Meas. Technol.*, **8** (2015) 1555—1573
- [13] M. Reuter, M. Buchwitz, O. Schneising, F. Hase, J. Heymann, S. Guerlet, A. J. Cogan, H. Bovensmann, J. P. Burrows. *Atm. Meas. Technol.*, **5** (2012) 1349—1357
- [14] Y. Timofeyev, Y. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin. *J. Mol. Spectr.*, **323** (2016) 2—14
- [15] F. Hase, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, A. Goldman, M. Höpfner, N. B. Jones, C. P. Rinsland, S. W. Wood. *J. Quant. S. Radiat. Transfer*, **87** (2004) 25—52
- [16] [https://acdb-ext.gsfc.nasa.gov/Data\\_services/automailer/index.html](https://acdb-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/automailer/index.html)
- [17] M. Park, W. J. Randel, D. E. Kinnison, L. K. Emmons, P. F. Bernath, K. A. Walker, C. D. Boone, M. J. Livesey. *Geophys. Res.: Atm.*, **118**, N 4 (2013) 1964—1980
- [18] S. Barthlott, M. Schneider, F. Hase, T. Blumenstock, M. Kiel, D. Dubravica, O. E. García, E. Sepúlveda, G. Mengistu Tsidu, S. Takele Kenea, M. Grutter, E. F. Plaza, W. Stremme, K. Strong, D. Weaver, M. Palm, T. Warneke, J. Notholt, E. Mahieu, C. Servais, N. Jones, D. W. T. Griffith, D. Smale, J. Robinson. *Earth Syst. Sci. Data*, **9** (2017) 15—29
- [19] Y. Timofeyev, D. Ionov, M. Makarova, Y. Virolainen, A. Poberovsky, A. Polyakov, H. Imhasin, S. Osipov, A. Rakitin, M. Kshevetskaya. *Disposal of Dangerous Chemicals in Urban Areas and Mega Cities*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, **XV** (2013) 173—184
- [20] А. В. Ракитин, А. В. Поберовский, Ю. М. Тимофеев, М. В. Макарова, Т. Конвей. *Изв. РАН, ФАО*, **49**, № 3 (2013) 298—303
- [21] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, C. E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, M. Rotger, M. Šimečková, M. A. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, J. Vander Auwera. *J. Quant. S. Radiat. Transfer*, **110**, N 9-10 (2009) 25—52
- [22] Я. А. Виролайнен, Ю. М. Тимофеев, А. В. Поберовский, А. В. Поляков, А. М. Шаламянский. *Опт. атм. и океана*, **30**, № 2 (2017) 170—176
- [23] Y. A. Virolainen, Y. M. Timofeyev, V. S. Kostsov, D. V. Ionov, V. V. Kalinnikov, M. V. Makarova, A. V. Poberovsky, N. A. Zaitsev, H. H. Imhasin, A. V. Polyakov, M. Schneider, F. Hase, S. Barthlott, T. Blumenstock. *Atm. Meas. Technol.*, **10** (2017) 4521—4536