

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ТРИХЛОРФТОРМЕТАНА В АТМОСФЕРЕ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ОСАДКА АМОРФНОГО ВОДНОГО ЛЬДА НА ПРИЕМНИКЕ СПЕКТРОМЕТРА

А. В. Поляков<sup>1\*</sup>, А. Л. Никулина<sup>1</sup>, А. В. Поберовский<sup>1</sup>,  
Д. А. Козлов<sup>2</sup>, М. В. Макарова<sup>1</sup>, Я. А. Виролайнен<sup>1</sup>

УДК 535.34:551.51

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-74-79>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия;  
e-mail: a.v.polyakov@spbu.ru

<sup>2</sup> Исследовательский центр имени М. В. Келдыша, Москва, Россия

(Поступила 10 октября 2022)

Рассмотрен наземный спектроскопический метод определения содержания трихлорфторметана ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) из измерений ИК-спектров солнечного излучения с использованием Фурье-спектрометра IFS-125HR (FTIR-метод). Приемник на основе ртути-кадмия-теллура ( $\text{HgCaTe}$ ), применяемый при измерениях в спектральной области поглощения  $\text{CCl}_3\text{F}$ , охлаждается жидким азотом. При постепенном ухудшении вакуума в металлическом сосуде Дьюара приемника при охлаждении происходит нарастание на кристалле приемника пленки аморфного льда. Спектральная полоса поглощения аморфного льда при температурах жидкого азота перекрывает полосу поглощения  $\text{CCl}_3\text{F}$ , а изменчивость толщины пленки льда вносит дополнительную неопределенность в получаемые оценки атмосферного содержания  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Для исключения этой неопределенности разработана методика оценки толщины пленки льда и учета его спектрального поглощения в алгоритме решения обратной задачи. Методика применена при измерении атмосферной концентрации  $\text{CCl}_3\text{F}$  в период 2017—2019 гг. над станцией NDACC St.Petersburg. Результаты сопоставлены с полученными ранее по методике, в которой толщина ледяной пленки принята неизвестным параметром, уточняемым в процессе решения обратной задачи. Полученные ранее атмосферные содержания  $\text{CCl}_3\text{F}$  уточнены с использованием предлагаемой методики, различие достигает 10 %.

**Ключевые слова:** трихлорфторметан, наземная ИК-Фурье-спектроскопия, лед на приемнике ИК-излучения, криоосадок.

A ground-based spectroscopic method for determining  $\text{CCl}_3\text{F}$  content from measurements of IR-spectra of solar radiation using an IFS-125HR Fourier Spectrometer (FTIR method) is considered. The detector based on mercury-cadmium-tellurium ( $\text{HgCaTe}$ ), which is used for measurements in the  $\text{CCl}_3\text{F}$  absorption spectral region, is cooled by liquid nitrogen. When the vacuum gradually deteriorates in the metal Dewar vessel of the receiver during cooling, the amorphous ice film grows on the detector. The spectral absorption band of amorphous ice at liquid nitrogen temperatures overlaps the  $\text{CCl}_3\text{F}$  absorption band, and the ice film thickness variability adds additional uncertainty to the estimates of the  $\text{CCl}_3\text{F}$  atmospheric content. To eliminate this uncertainty, a technique has been developed to estimate the thickness of the ice film and to account for its spectral absorption in the algorithm of solving the reverse problem. The technique has been applied when measuring the atmospheric concentration of  $\text{CCl}_3\text{F}$  in 2017—2019 over the NDACC station, St.Petersburg. The results have been compared with ones obtained earlier using a technique in which the

## DETERMINATION OF TOTAL COLUMN OF TRICHLOROFLUOROMETHANE IN THE ATMOSPHERE TAKING ACCOUNT THE EFFECT OF AMORPHOUS WATER ICE SEDIMENT ON THE SPECTROMETER DETECTOR

A. V. Polyakov<sup>1\*</sup>, A. L. Nikulina<sup>1</sup>, A. V. Poberovsky<sup>1</sup>, D. A. Kozlov<sup>2</sup>, M. V. Makarova<sup>1</sup>, Ya. A. Virolainen<sup>1</sup> (<sup>1</sup> St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia; e-mail: a.v.polyakov@spbu.ru; <sup>2</sup> JSC “Keldysh Research Center”, Moscow, Russia)

*thickness of the ice film was adopted by an unknown parameter specified in the process of solving the inverse problem. The previously obtained  $\text{CCl}_3\text{F}$  atmospheric content has been refined using the proposed technique; the difference reaches 10%.*

**Keywords:** trichlorofluoromethane, ground-based FTIR, amorphous water ice, cryocontaminant.

**Введение.** Трихлорфторметан ( $\text{CCl}_3\text{F}$ , CFC-11) наряду с другими хлорфторуглеродами использовался как теплоноситель в климатической технике и как пропеллент начиная с первой трети XX в. Он инертен в тропосфере, однако, попадая в результате глобальной циркуляции атмосферы в экваториальной области в стратосферу и затем в полярные области, в результате ряда фотохимических реакций приводит к разрушению озона вплоть до образования озоновых дыр [1]. Как широко известно и многократно обсуждалось, разрушение озоносферы представляет глобальную угрозу для земной биосферы.

Использование  $\text{CCl}_3\text{F}$  запрещено Монреальским протоколом 1987 г., однако из-за большого срока жизни он остается одним из основных озоноразрушающих газов. В настоящее время наблюдается спад его содержания в атмосфере [2]. Этот факт, как и наблюдаемое в последнее десятилетие уменьшение скорости спада его содержания в атмосфере [3, 4], делают мониторинг содержания  $\text{CCl}_3\text{F}$  в атмосфере актуальной задачей. Время жизни  $\text{CCl}_3\text{F}$  52 года [5], поэтому следует ожидать продолжения его разрушающего воздействия на озоносферу еще на протяжении многих лет.

Для получения информации о содержании различных фреонов (группа фторсодержащих производных насыщенных углеводородов, к которым относится  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) в атмосфере наряду с контактными методами и методом отбора проб широко применяются различные дистанционные, в первую очередь пассивные, оптические методы. Хотя глобальный мониторинг может быть реализован только с использованием спутниковых наблюдений, применяемый для измерения большинства малых газовых составляющих (МГС) атмосферы орбитальный метод прозрачности по Солнцу не позволяет получать данные на высотах ниже 5–6 км и обладает низким горизонтальным разрешением не лучше нескольких сотен километров.

Наземный метод измерения прозрачности по Солнцу в ИК-области спектра с использованием Фурье-спектрометра (FTIR) позволяет измерять содержание газов во всей толще атмосферы, хотя эти измерения географически локальны. Тем не менее на 21 станции сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) [6] выполняются измерения FTIR-методом, и некоторые из этих станций, в том числе St.Petersburg, регулярно предоставляют в открытом доступе данные о содержании в атмосфере  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

На станции NDACC St.Petersburg с 2009 г. выполняются измерения солнечного излучения в ИК-области 2–14 мкм [7]. Спектры содержат область поглощения  $\text{CCl}_3\text{F}$ , что позволяет оценить его содержание. Информативность спектров относительно  $\text{CCl}_3\text{F}$  невелика, и его полоса поглощения перекрывается, помимо других мешающих поглотителей излучения, полосой поглощения аморфного льда [8], который образуется на фотоприемнике спектрометра, охлаждаемом жидким азотом. Толщина льда изменяется со временем, и игнорирование этого при решении обратной задачи определения общего содержания (ОС)  $\text{CCl}_3\text{F}$  в столбе атмосферы приводит к появлению дополнительной погрешности. Покажем, каким образом возникает эта погрешность.

При наземных FTIR-измерениях солнечного излучения в отличие от спутниковых измерений отсутствует возможность их калибровки по внеатмосферным спектрам и получения непосредственно спектров пропускания атмосферы. В данной работе для получения ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$  из спектров Солнца использован компьютерный код SFIT-4 [9, 10], а проблема отсутствия абсолютной калибровки решается следующим образом. Для определения содержания каждого газа используются заранее выделенные спектральные интервалы (для  $\text{CCl}_3\text{F}$  один), или микроокна (по терминологии SFIT-4), причем их ширина обычно составляет доли обратного сантиметра. В пределах каждого микроокна исходя из измеренного спектра определяется форма огибающей спектра, соответствующая отсутствию поглощения линиями атмосферных газов, в виде линейной функции или полинома второй степени от волнового числа. Форма огибающей определяется в процессе решения обратной задачи подгонкой модельного спектра под измеренный с использованием специфических методов решения обратных задач атмосферной оптики. Модельный спектр рассчитывается как произведение монохроматической функции пропускания атмосферных газов и значений этой огибающей, причем параметры огибающей, как и содержания атмосферных газов, уточняются в процессе подгонки. Для большинства атмо-

сферных газов огибающая спектра с хорошей точностью представляется прямой линией в пределах микроокон шириной доли обратного сантиметра.

Из-за малой спектральной селективности для измерения поглощения  $\text{CCl}_3\text{F}$  необходимо использовать широкий спектральный интервал, обычно  $830\text{--}860\text{ см}^{-1}$  [8, 10]. Поэтому при определении огибающей спектра необходимо принять во внимание ряд факторов, не учитываемых для других атмосферных газов. На форму огибающей влияют функция спектрального пропускания (ФСП) прибора и континуальное поглощение атмосферными газами. Заметный вклад в изгиб огибающей спектра, не определяемый независимыми способами, может вносить поглощение аморфным льдом на приемнике. Соответствующий поглощению излучения льдом изгиб огибающей задается в работе [8] свободным коэффициентом, что вносит дополнительную неопределенность в результат измерения ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

В настоящей работе предложена и применена методика оценки толщины пленки льда на охлаждаемом приемнике и учета его спектрального поглощения в алгоритме определения ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

**Методика и расчеты.** Для определения ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$  на станции NDACC St.Petersburg зарегистрированы спектры солнечного излучения с помощью прибора Bruker IFS125HR с разрешением  $0.005\text{ см}^{-1}$  в области  $700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . Для решения обратной задачи определения ОС исследуемого газа выделен спектральный интервал (микроокно)  $830\text{--}860\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 1 показан пример поглощения атмосферными газами и факторов, влияющих на нелинейность огибающей спектра, в указанном микроокне. В работе [11] описана методика решения обратной задачи определения содержания фреона с исключением влияния мешающих газов, поглощение которыми показано на рис. 1, на основе использования программы SFIT-4. Видно, что помимо поглощения отдельными линиями атмосферных газов на форму огибающей спектра, которая используется как опорная кривая для вычисления поглощения отдельными газами, влияют ФСП, континуальное поглощение водяным паром и поглощение пленкой льда. Первые два компонента могут быть определены (ФСП можно измерить, континуальное поглощение рассчитать), а поглощение пленкой льда остается неизвестной величиной.

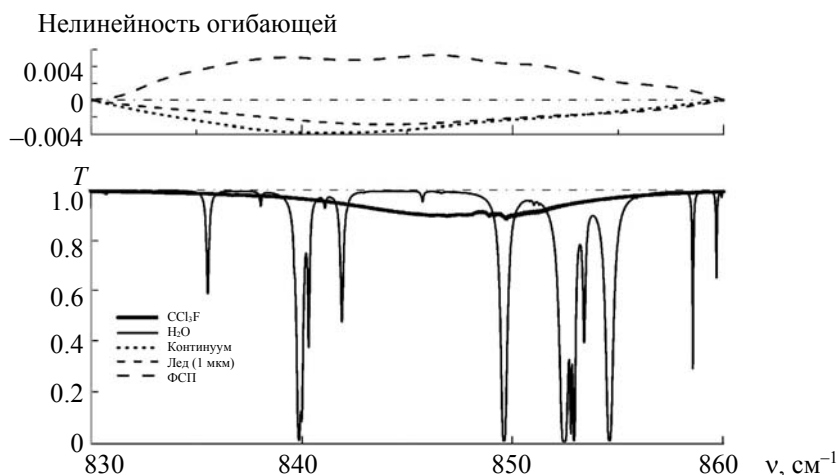


Рис. 1. Пример поглощения различными газами вблизи полосы поглощения  $\text{CCl}_3\text{F}$  (2017/11/07, 12 ч 57 мин, высота Солнца  $14^\circ$ ) и отклонение от линейности составляющих огибающей спектра

Рассмотрим обратную задачу определения толщины льда из ИК-спектров солнечного излучения. Регистрируемый спектр представим в виде

$$I(\nu) = I_{\text{sun}}(\nu)P_{\text{atm}}(\nu)F_{\text{instr}}(\nu)P_{\text{ice}}(\nu), \quad (1)$$

где  $I(\nu)$  — регистрируемый сигнал;  $I_{\text{sun}}(\nu)$  — интенсивность излучения Солнца (предполагается известной);  $P_{\text{atm}}(\nu)$  — функция пропускания атмосферы;  $F_{\text{instr}}(\nu)$  — ФСП (измерена с использованием искусственного источника света);  $P_{\text{ice}}(\nu)$  — функция пропускания пленки аморфного льда;  $\nu$  — волновое число. Функция пропускания атмосферы:

$$P_{\text{atm}}(\nu) = P_{\text{sel}}(\nu)P_{\text{cont}}(\nu), \quad (2)$$

где  $P_{\text{sel}}(\nu)$  — селективное пропускание излучения атмосферными газами (рис. 1);  $P_{\text{cont}}(\nu)$  — континуальное поглощение, обусловленное в основном водяным паром, вычисляется на основе алгоритма [12] и данных о профиле отношения смеси водяного пара, полученных из тех же спектральных измерений [13].

Для оценки толщины пленки льда  $l$  выделим в спектре микроокна в прозрачных участках вблизи центра полосы поглощения льдом ( $C$ ) и у ее границы ( $W$ ) и воспользуемся соотношением:

$$l = -\ln \left( \frac{P_{\text{ice}}^C(l)}{P_{\text{ice}}^W(l)} \right) / \left( \tau_{\text{ice}}^{C,0} - \tau_{\text{ice}}^{W,0} \right), \quad (3)$$

где  $P_{\text{ice}}^C(l)$  и  $P_{\text{ice}}^W(l)$  — средние по спектрам функции пропускания в микроокнах  $C$  и  $W$ ;  $\tau_{\text{ice}}^{C,0}$  и  $\tau_{\text{ice}}^{W,0}$  — коэффициенты поглощения льда [14]. Рассчитаем и покажем на рис. 2 функции пропускания аморфного льда при температуре жидкого азота.

В ИК-области наиболее сильное поглощение наблюдается при  $3300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), следующая по интенсивности область перекрывается с микроокном, используемым для определения ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$  (рис. 2, б в крупном масштабе). Отметим, что измерения вблизи  $3300 \text{ см}^{-1}$  также выполняются на станции NDACC St.Petersburg, однако технически они не могут быть выполнены одновременно с измерениями  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Оценка возможности использования области спектра вблизи  $3300 \text{ см}^{-1}$  для определения толщины льда показала, что сильное поглощение атмосферными газами, в первую очередь водяным паром, делает эту область неинформативной относительно толщины льда.

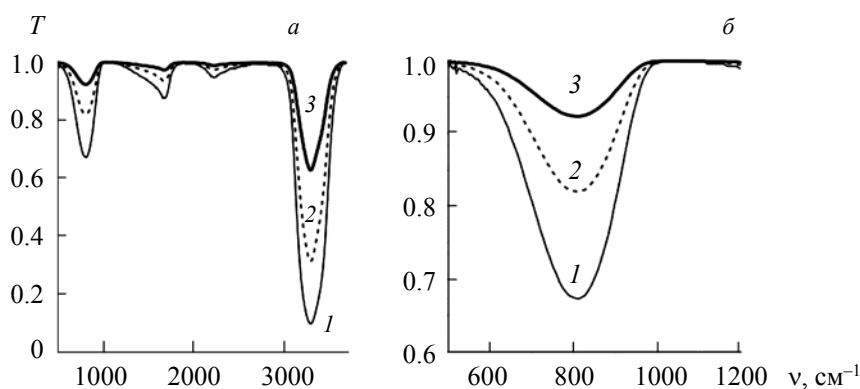


Рис. 2. Функция пропускания льда для пленок толщиной 1.0 (1), 0.5 (2) и 0.2 мкм (3) в широком спектральном интервале (а) и в интервале  $500\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$  (б)

В области полосы поглощения льда вблизи  $800 \text{ см}^{-1}$  можно выделить микроокна, в которых поглощение атмосферными газами мало и позволяет наблюдать поглощение льдом. В результате анализа спектров в области малого поглощения льдом выбраны интервалы  $956.5\text{—}957.5$  и  $958.7\text{—}960 \text{ см}^{-1}$ , а в области максимального поглощения  $830\text{—}834 \text{ см}^{-1}$ . В указанных микроокнах спектр поглощения льда неселективен (рис. 2), поэтому используются средние по спектральным интервалам коэффициенты поглощения.

**Результаты и их обсуждение.** Для периода измерений 2017—2019 гг. проведена обработка спектров для оценки толщины льда и рассчитаны ее средние значения. Некоторые из полученных значений существенно отличаются от типичных. Анализ данных визуальных наблюдений облачности во время измерения спектров показал, что аномальным значениям соответствуют измерения, которые проводились в разрывах облачности. Следовательно, используемый метод определения толщины пленки льда обладает повышенной чувствительностью к качеству спектров, на которое может влиять наличие малозаметной облачности в направлении Солнца, более вероятной в описанных условиях. На рис. 3 показаны весь набор полученных значений и отдельно результаты, полученные при полностью чистом небе, на примере данных за 2018 г. Как видно, исключение измерений в разрывах облачности позволяет получить существенно более устойчивые оценки толщины льда по сравнению со всем массивом измерений, поэтому рассматриваются только измерения при полностью чистом небе.

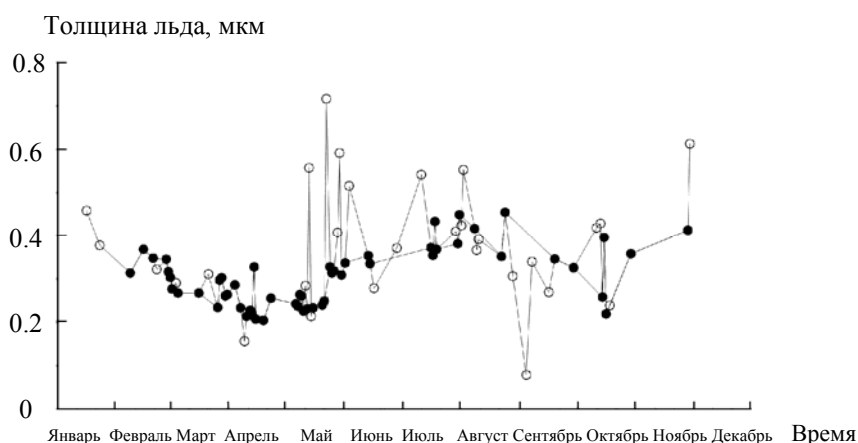


Рис. 3. Результат отбора измерений толщины льда в присутствии облачности за 2018 г.: весь набор полученных значений (о) и результаты, полученные при полностью чистом небе (•)

В работах [8, 10] для учета кривизны огибающей спектра, вызванной изменчивостью поглощения льдом, использован неопределенный коэффициент при второй степени волнового числа. Информация о коэффициенте подбиралась исходя из минимизации изменчивости ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Таким образом в результат вносилась дополнительная неопределенность, вызванная отсутствием информации о поглощении излучения льдом. Получаемые оценки толщины льда позволили скорректировать огибающую спектра на функцию поглощения льдом и тем самым исключить неопределенный коэффициент.

На рис. 4 показано ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$  за 2017–2019 гг., полученное с определением толщины пленки льда и с заменой учета поглощения льдом полиномом второй степени с неопределенным старшим коэффициентом, а также разность ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$ , полученных этими двумя методами учета спектрального поглощения льдом. Видно, что разность ОС  $\text{CCl}_3\text{F}$  может достигать  $0.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (10 %), при этом средние разности 4 %, стандартное отклонение 3 %.

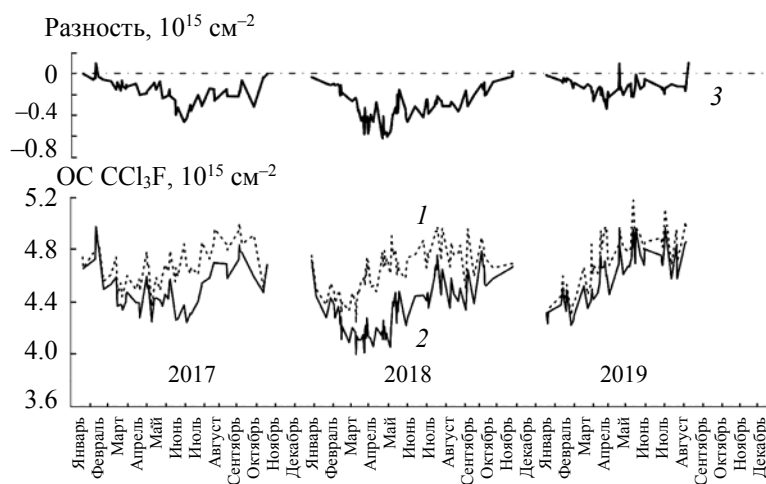


Рис. 4. Общее содержание  $\text{CCl}_3\text{F}$  за 2017–2019 гг., полученное двумя методами: со свободным коэффициентом (1) и с оценкой толщины льда (2); 3 — разность результатов

**Заключение.** Разработана методика оценки толщины осадка аморфного льда на приемнике спектрометра на основе анализа спектров солнечного излучения. Определение толщины пленки льда по данным спектральных измерений за 2017–2019 гг. с использованием разработанной методики показало ее повышенную чувствительность к качеству спектров, на которое может влиять малозаметная облачность в направлении на Солнце. При сравнении данных общего содержания трихлорфторметана, полученных с использованием новой методики учета спектрального поглощения льдом и при

применении свободного коэффициента изгиба огибающей спектра для ясных дней 2017—2019 гг., показано, что их максимальная разность может достигать 10 %, средняя разность 4 %, стандартное отклонение разности 3 %.

Авторы выражают благодарность сотрудникам СПбГУ **С. И. Осипову** и Х. Х. Имхасину за проведение измерений спектров.

Работа выполнена в лаборатории исследований озонового слоя и верхней атмосферы СПбГУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-583) с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”.

- [1] **M. Molina, F. Rowland.** *Nature*, **249** (1974) 810—812, <https://doi.org/10.1038/249810a0>
- [2] WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion, Global Ozone Research and Monitoring, Geneva, Switzerland, Project–Report, N 58 (2018) 588
- [3] **S. A. Montzka, G. S. Dutton, P. Yu, E. Ray, R. W. Portmann, J. S. Daniel, L. Kuijpers, B. D. Hall, D. Mondeel, C. Siso, J. D. Nance, M. Rigby, A. J. Manning, L. Hu, F. Moore, B. R. Miller, J. W. Elkins.** *Nature*, **557** (2018) 413—417, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0106-2>
- [4] **P. F. Bernath, J. Steffen, J. Crouse, C. D. Boone.** *J.Q.S.R.T.*, **253** (2020) 107178, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107178>
- [5] **M. Ko, P. Newman, S. Reimann, S. Strahan, R. Plumb, R. Stolarski, J. Burkholder, W. Mellouki, A. Engel, E. Atlas.** SPARC Rep., N 6 (2013) WCRP-15/2013
- [6] <http://www.ndaccdemo.org/>
- [7] **Yu. Timofeyev, Ya. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin.** *J. Mol. Spectr.*, **323** (2016) 2—14
- [8] **A. Polyakov, A. Poberovsky, M. Makarova, Y. Virolainen, Y. Timofeyev, A. Nikulina.** *Atm. Measur. Tech.*, **14** (2021) 5349—5368, <https://doi.org/10.5194/amt-14-5349-2021>
- [9] **F. Hase, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, A. Goldman, M. Höpfner, N. B. Jones, C. P. Rinsland, S. W. Wood.** *J.Q.S.R.T.*, **87**, N 1 (2004) 25—52, doi: 10.1016/j.jqsrt.2003.12.008
- [10] **M. Zhou, C. Vigouroux, B. Langerock, P. Wang, G. Dutton, C. Hermans, N. Kumps, J.-M. Metzger, G. Toon, M. De Mazière.** *Atm. Measur. Tech.*, **9** (2016) 5621—5636, <https://doi.org/10.5194/amt-9-5621-2016>
- [11] **А. В. Поляков, А. В. Поберовский, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова.** *Журн. прикл. спектр.*, **87**, № 1 (2020) 108—115 [**A. V. Polyakov, A. V. Poberovsky, Y. A. Virolainen, M. V. Makarova.** *J. Appl. Spectr.*, **87**, N 1 (2020) 92—98], <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00968-6>
- [12] **E. J. Mlawer, V. H. Payne, J. L. Moncet, J. S. Delamere, M. J. Alvarado, D. D. Tobin.** *Philos. T. r. soc. A*, **370** (2012) 1—37, <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0295>
- [13] **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. Measur. Tech.*, **10** (2017) 4521—4536, <https://doi.org/10.5194/amt-10-4521-2017>
- [14] **D. M. Hudgins, S. A. Sandford, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens.** *Astrophys. J. Suppl. S*, **86** (1993) 713—870, doi: 10.1086/191796