

Б.Д. Белан

Тропосферный озон. 2. Методы и средства измерения

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 10.07.2007 г.

Рассмотрены методы и средства измерения тропосферного озона, контактные методы: химические и электрохимические, хемилюминесцентный, оптический, колориметрический и некоторые другие. Описаны средства измерения озона с использованием полупроводниковых металлооксидных пленочных датчиков, пассивных заборников для определения дозы озона. Дистанционные методы измерения озона: оптическая абсорбционная спектроскопия; лазерные, спутниковые. Проанализированы способы определения вертикального распределения озона в тропосфере с помощью озонзондов, самолетного и лидарного зондирования. Приведены данные по сопоставлению различных приборов и систем. Даны сведения о генераторах озона.

Введение

При анализе пространственно-временной изменчивости тропосферного озона, выявлении его роли во взаимодействии с объектами окружающей среды немаловажное значение имеет информация о методах и средствах, с помощью которых получены данные о концентрации этого газа в атмосфере (временное и пространственное разрешение, погрешность и т.п.).

В данном обзоре будут рассматриваться не все методы, которые используются для измерения содержания озона в атмосфере. Основное внимание будет уделено тем методам и средствам, которые применяются для определения концентрации озона в тропосфере. Исключим также из рассмотрения методы, разработанные для определения его общего содержания. Они достаточно подробно освещены в [1–5].

К.Ф. Шонбейн, открывший озон в атмосфере, является разработчиком первого устройства для его измерения [6]. Им был предложен метод определения озона в воздухе по степени посинения бумаги, пропитанной раствором йодистого калия и крахмала. Концентрация озона измерялась визуально по условной шкале. С помощью такого метода было проведено достаточно много измерений в ряде мест Европы и даже в Африке, которые дали первые сведения о пространственно-временной изменчивости озона.

Затем химический метод был усовершенствован [5]. Он опирался на эффект окисления озоном $KAsO_3$ в $KAsO_4$ в присутствии KI. Этот метод дал первые количественные данные об озоне.

Длительное время не удавалось реализовать оптические методы для измерения озона, успешно применявшиеся для определения его общего содержания [1]. И только в 30-х гг. прошлого столетия началось их бурное развитие [5].

К настоящему времени разработаны десятки способов измерения концентрации озона в тропосфере. Существует несколько подходов к их классификации. В [7] предлагается условно разделить все методы на химические, физические и физико-химические или на абсолютные и относительные. При этом абсолютные позволяют непосредственно получать величину измеряемой концентрации. Относительные дают величину, которая является функцией концентрации озона и поэтому требует калибровки.

Авторы [2] предлагают все методы разделить на две группы: контактные и дистанционные. В первом случае прибор непосредственно анализирует окружающий его воздух, во втором — измерение происходит «на расстоянии» от прибора. Классификацию методов можно связать также с расположением измерительного устройства: спутниковые, ракетные, аэростатные (шарозондовые) и самолетные.

Близкая классификация предлагается и в [8]. Помимо контактных и дистанционных, авторы предлагают выделить в отдельный раздел и метод отбора проб воздуха (как с концентрированием малых газовых компонент, так и без него).

Воспользуемся частью этих предложений и дальнейшее описание построим следующим образом. Вначале рассмотрим контактные методы, опирающиеся на тот или иной физический или химический принцип, варианты их реализации, а затем перейдем к дистанционным.

1. Контактные методы измерения озона

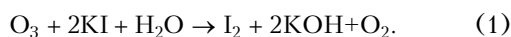
Каждый из многообразия современных анализаторов озона базируется на одном каком-то физическом принципе или химической реакции [9]. В первую очередь — это ультрафиолетовое поглощение

света, хемиллюминесценция, дифференциальная оптическая абсорбционная спектрометрия (ДОАС), электрохимия. Имеются, правда, отдельные приборы, в которых реализованы иные принципы. Но они, как правило, не нашли широкого применения.

Исторически первыми стали применяться химические методы, затем оптические разных модификаций. Параллельно развивались и другие методы. Поэтому анализ проведем, сохраняя некоторую историческую последовательность.

1.1. Химические и электрохимические методы измерения озона

По данным [2, 7], из химических методов наиболее часто употребляется йодометрический. При взаимодействии озона с йодистым калием, находящимся в водном растворе, выделяется свободный йод, который определяется титрованием раствора тиосульфатом известной концентрации:

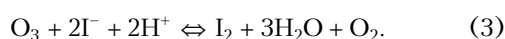


В [7] описана простая система анализа, на которой реализован этот метод. Она состоит из трех последовательно соединенных барботеров, насоса, или компрессора, и измерителя расхода газа. Водный раствор йодистого калия наливается во все три барботера, и прокачивается газ, содержащий озон. В первом барботере поглощается практически весь озон. Вторым является страховочным, по нему проверяется, не было ли проскока озона. Третий барботер является сравнительным. После добавления крахмала выдерживается период 2 мин, а затем производится измерение. Концентрация озона рассчитывается по следующей формуле:

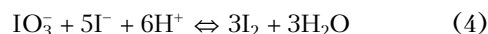
$$[\text{O}_3]_{(\% \text{об.})} = 100 \frac{22,41 P_0 v T N}{2 P T_0 1000 V} \cong 1,12 \frac{v N}{V}, \quad (2)$$

где P_0 и T_0 — давление и температура при нормальных условиях; P и T — давление и температура, при которых производятся измерения; v — количество миллиметров тиосульфата, израсходованного на титрование; N — нормальность раствора тиосульфата; V — объем газовой смеси, пропущенной через раствор, л. Коэффициент 2 в знаменателе показывает, что при нейтрализации одной молекулы йода расходуются две молекулы тиосульфата.

Этот метод детально изучался с точки зрения стехиометрии $\text{O}_3 : \text{I}_2$, которая в нейтральной среде оказалась близкой к единице [2] согласно уравнению



При этом оказалось, что в щелочной среде стехиометрический коэффициент может меняться в результате образования йодата IO_3^- . В этом случае определение йода (и озона) приводит к заниженным (иногда до 60%) значениям. Ошибки можно избежать, если перед измерением окислить раствор. Тогда по реакции



вновь образуется йод и общий стехиометрический коэффициент становится равным единице.

К достоинствам метода следует отнести его простоту и хорошую воспроизводимость результатов. Он не требует дорогостоящей аппаратуры. Чувствительность метода, по данным [7], составляет $1-2 \text{ млрд}^{-1}$, ошибка в диапазоне концентраций $\text{O}_3 \cdot 10^{-4} \dots 0,1\%$ не превышает $5-10\%$.

При использовании этого метода необходимо следить за проведением йодометрических лабораторных калибровок, а именно за составом воздуха, проходящего через барботер. Так, оксиданты, например NO_2 , вступают в реакцию, подобную (1). Восстановители (H_2S , SO_2 , NH_3) вызывают обратный эффект. В этой неизбирательности заключается один из главных недостатков метода при его использовании в тропосфере и особенно вблизи крупных промышленных центров. Существенным недостатком метода является длительность анализа; в результате получается усредненная, примерно за 1 ч, концентрация. Усложняют работу коагуляция крахмала, а также человеческий фактор — кропотливая, однообразная работа.

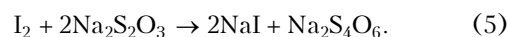
Тем не менее этот метод продолжительное время был основным на сети озонметрических станций и с его помощью получены обширные данные о пространственно-временной изменчивости тропосферного озона.

Анализируя взаимодействие озона с другими соединениями, С.Д. Разумовский и Г.Е. Зайков [10] пришли к выводу, что KI — не единственное соединение, которое может применяться в озонметрии. Они рекомендовали вместо KI использовать раствор метилолеата в уксусной кислоте либо раствор метилолеата в четыреххлористом углероде. Возможны и другие варианты.

Продолжительность и трудоемкость анализа, присущие химическим методам, потребовали их улучшения. В результате появились электрохимические методы, сыгравшие важную роль в озонметрии.

В [7] указывается, что для определения озона может быть использован вольтамперметрический (полярграфический) метод. Сущность полярграфии заключается в получении зависимости силы тока от напряжения при электролизе растворов веществ, способных к электрохимическому окислению или восстановлению [11].

В установке, где производился анализ, электролит состоит из водного раствора йодистого калия, к которому добавляется небольшое, точно известное количество тиосульфата натрия. Напряжение на электродах поддерживается постоянным и таким, чтобы ток в присутствии деполаризатора соответствовал предельному диффузионному току. Через раствор прокачивается воздух и при наличии озона протекает реакция (1) и



Пока в растворе присутствует тиосульфит натрия, свободного йода нет, и ток в цепи отсутствует.

Когда тиосульфит израсходуется, ток резко возрастает. Концентрация озона определяется по формуле (2). Здесь электрохимия заключается в точном определении конца процесса титрования.

Есть несколько модификаций этого метода. Но ничего кроме описания лабораторных экспериментальных установок, например [12], в литературе обнаружить не удалось.

Другой электрохимический метод — кулонометрический — был доведен до промышленных образцов.

В основе кулонометрического метода лежит закон Фарадея. В измерительной ячейке регистрируется полное количество электричества, необходимое для электролиза [7]. Это количество электричества связано с количеством определяемого вещества линейной зависимостью. При этом необходимо, чтобы весь ток расходовался на данную электрохимическую реакцию. Для озона, если он определяется по количеству выделенного йода, нужно, чтобы:

1) весь озон расходовался в реакции выделения йода, подобное разложение на стенках ячейки или в электролите в побочных реакциях должно быть пренебрежимо малым;

2) весь выделившийся йод участвовал в электродном процессе, восстанавливаясь на катоде до йодида



и окислялся на аноде до йода;

3) стехиометрия реакции озона с йодистым калием должна быть известна;

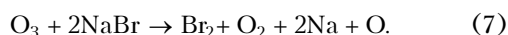
4) электролит постоянно обновлялся или имел систему регенерации.

Одной из удачных разработок по этому методу стала непроточная ячейка, сконструированная В.З. Альпериным [13], на базе которой создано несколько промышленных образцов приборов [14].

Газоанализаторы «Атмосфера-2», «Атмосфера-ИМ»

Разработчик и производитель — Смоленское ПО «Аналитприбор», сейчас ФГУП «СПО Аналитприбор». Газоанализатор предназначен для определения концентрации O_3 в воздухе, в котором содержание основных мешающих компонент не превышает: $SO_2 - 0,8$, $H_2S - 0,01$, $Cl_2 - 0,6$, $NO_2 - 0,1$ $мг/м^3$. Диапазоны измерений: $0-0,2$; $0-0,5$ $мг/м^3$, погрешность 25%.

Определение концентрации озона основано на измерении величины предельного тока, возникающего при восстановлении на платиновом электроде брома, который образуется при взаимодействии озона с бромидом натрия:



Реакция протекает в измерительной камере электрохимической ячейки. Опыт эксплуатации этих газоанализаторов показал, что фактически погрешность измерений оказывается значительно выше паспортной. Это не позволяет использовать

их для задач атмосферного мониторинга в качестве средства измерений. Поэтому приборы были переведены в категорию индикаторов. Начиная с 1990 г. производство газоанализатора «Атмосфера» было прекращено.

Газосигнализатор «Осока»

Этот прибор разрабатывается и производится ООО «НПТО Экоприбор» (г. Москва). Он работает на электрохимическом принципе и предназначен для оснащения персонала, помещений и рабочих мест предприятий, где может наблюдаться избыток озона. Прибор не имеет дисплея и обеспечивает непрерывный контроль за концентрацией озона. При превышении порога 1 $мг/м^3$ происходит подача звукового и оптического сигналов. При превышении второго порога, который устанавливается в диапазоне $1 \dots 214$ $мг/м^3$, прибор подает звуковой и оптический сигналы другого типа. Прибор «Осока» сертифицирован и зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений № 18388-99. Характеристик его эксплуатации в литературе обнаружить не удалось.

Стационарный газоанализатор «ГОЗОН»

Разработан и производится предприятием ЗАО «Хромдет-Экология» (г. Москва). Имеет электрохимический сенсор. Диапазон измерений $0-1000$ $мг/м^3$ предусматривает установку порога срабатывания сигнализации и выдачи управляющих релейных сигналов на вторичные исполнительные устройства. Прибор сертифицирован и зарегистрирован в Госреестре средств измерений № 18925-99.

Газоанализатор МГЛ-19М-5

Разработан и изготавливается ЗАО «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург). Прибор является аналогом «ГОЗОНа». Кроме контроля концентрации озона в модификации МГЛ-19,5, газоанализатор может применяться как портативный течеискатель. Прибор сертифицирован и зарегистрирован в Госреестре № 17541-98.

1.2. Хемилюминесцентный метод измерения озона

Это один из самых распространенных методов, используемых для измерения озона. Он применяется везде, где требуются высокая точность, быстрота, оперативность измерений. В силу удачной приборной реализации он использовался в лаборатории, на борту самолета, аэростата, ракеты, в приземном мониторинге озона.

Физико-химические основы хемилюминесцентного метода заключаются в том, что при взаимодействии озона с определенными веществами освобождающаяся энергия выделяется в виде излучения. В ограниченном интервале концентраций экспериментально доказана пропорциональность между концентрацией озона и интенсивностью излучения.

Для изготовления датчика прибора в зарубежных разработках используется пропитка подложки родамином В [15, 16], в отечественных — родамином С [2]. Могут также применяться люминол, феносафранин, эозин [7].

Выполненное в [17] фотометрирование свечения родамина С под взаимодействием озона показало, что оно лежит в спектральной области 0,56–0,7 мкм и может регистрироваться обычными ФЭУ.

Недостатками этого метода являются относительно быстрое расходование люминофора, которым пропитывается датчик прибора, и нарушение линейности в области высоких концентраций озона. Частично эту проблему удается решить путем введения в анализируемый воздух газообразного этилена [7].

В этом случае полностью опадает вопрос о стабильности свечения, поскольку озono-воздушно-этиленовая смесь постоянно обновляется. По данным [18], хемилюминесцентное определение озона по его реакции с этиленом существенно повышает селективность метода. При равном количестве озона и других малых примесей ошибка составляет для NO_2 — 0,5, H_2CO — 0,02, NO — 0,03, NO — 0,01, SO_2 — 0,006, акроелина — 0,05%.

Первый удачный опыт хемилюминесцентного измерения атмосферного озона относится, по видимому, к 1935 г., когда в условиях высокогорной экспедиции на Эльбрусе наблюдалось свечение акридина под воздействием озона [19]. Затем метод применялся на зондах, аэростатах, ракетах. Довольно подробный обзор применения этого метода имеется в [2].

Существует определенная точка зрения среди исследователей, что хемилюминесцентные методы с твердотельными датчиками не обладают серьезной перспективой их применения в задачах атмосферного мониторинга. Эта позиция в значительной степени спровоцирована сложностью описания механизма хемилюминесценции в гетерогенных условиях, малой изученностью процесса на уровне элементарных стадий для появления в системе электронно-возбужденных частиц с наперед заданными физико-химическими свойствами, позволяющих использовать такие датчики как средства для выполнения абсолютных измерений озона [14].

Напротив, другая группа исследователей подчеркивает, что хемилюминесцентные датчики способны быть надежной основой для построения средств измерения озона в воздухе рабочей зоны и в свободной атмосфере, особенно в условиях наличия других неопределяемых газовых компонентов органического и неорганического происхождения. Отработанные технологические решения по применению высокоточных встроенных генераторов озона, которые используются как внутренние эталоны озона, позволяют при операции последовательного компарирования хемилюминесцентного датчика обеспечить достоверное измерение озона в газовой смеси [14]. И здесь в полной мере проявляются основные преимущества метода: высокая

чувствительность и селективность к определению озона.

Рассмотрим примеры современных реализаций этого метода [14].

Газоанализатор озона Мод. 652ХЛ01, 652ХЛ04

Газоанализатор 652ХЛ01 был разработан и производился в г. Киеве во ВНИИАП (в настоящее время УкрНИИ «Аналитприбор»). В основу работы газоанализатора положен хемилюминесцентный метод измерения. Реакция этилена (C_2H_4) с озоном сопровождается люминесценцией. Регистрируя и измеряя излучение с помощью ФЭУ, определяют концентрацию озона в анализируемой газовой среде. Для получения максимальной чувствительности газоанализатора в камере, где происходит реакция взаимодействия анализируемого озона с этиленом, с помощью блока побудителя расхода создается оптимальное разрежение (около 0,2 атм).

Газоанализатор 652ХЛ01 выпускается в стационарном исполнении и состоит из пяти блоков: блок анализа, блок автоматического управления, блок электронный, блок побудителя расхода и установка газовая. Недостатком прибора является необходимость в баллоне с этиленом, получение и доставка которого к потребителю сопряжены с эксплуатационными трудностями. Ряд других недостатков — низкая надежность, значительная погрешность измерения и сложность обслуживания — заставили отказаться впоследствии от этого изделия. В настоящее время газоанализатор 652ХЛ04 снят с производства.

Газоанализаторы озона Мод. 3.02П-Р и 3.02П-А

Газоанализатор 3.02П-Р является переносным прибором, предназначенным для измерения микроконцентраций озона в нижней тропосфере (приземный слой) и в воздухе рабочих помещений. Газоанализатор 3.02П-Р может использоваться в составе передвижных лабораторий контроля загрязнений атмосферы, на станциях фонового мониторинга, в экспедиционных условиях. Прибор может быть использован как средство измерения озона для обеспечения безопасных условий работы в промышленном производстве и сельском хозяйстве. Блок-схема прибора приведена на рис. 1.

Разработка прибора выполнена в 1990 г., а с 1991 г. начато мелкосерийное производство Мод. 3-02П1 и 3-02ППУ (автомат) в ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург). С 2002 г. серийно производятся две новые перспективные модели автоматического цифрового хемилюминесцентного газоанализатора 3.02П-Р и 3.02П-А подобного типа. Анализаторы обладают лучшими параметрами по селективности, чувствительности и надежности. Отличительной особенностью этого газоанализатора является жесткая температурная стабилизация фотореактора калибратора озона, обеспечивающая необходимые метрологические характеристики при эксплуатации.

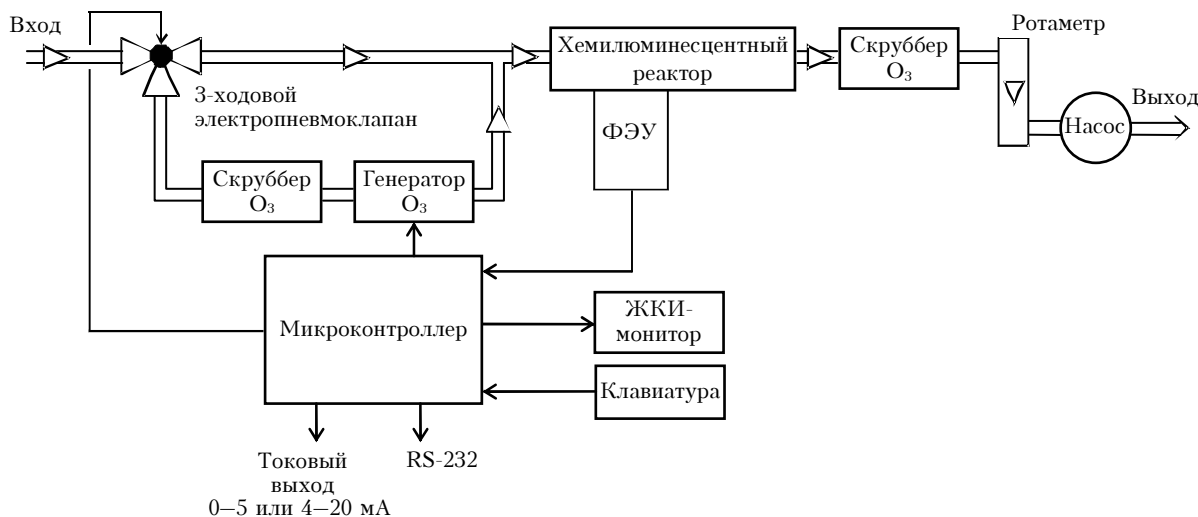


Рис. 1. Блок-схема хемилюминесцентного газоанализатора 3.02П-Р/3.02П-А

При динамическом диапазоне измеряемых концентраций озона $15\text{--}500\text{ мкг/м}^3$ основная приведенная погрешность измерения не превышает 20% для диапазона $0\text{--}100\text{ мкг/м}^3$, основная относительная погрешность не превышает 20% для диапазона $100\text{--}500\text{ мкг/м}^3$. Минимальный уровень регистрируемых концентраций озона составляет 1 мкг/м^3 . Приборы имеют перенастраиваемые аналоговые выходные сигналы $0\text{--}5$ или $4\text{--}20\text{ мА}$ и цифровой выход RS-232.

Газоанализатор 3.02П-Р предназначен, главным образом, для измерения концентрации озона в атмосфере рабочей зоны в промышленности. Тем не менее он с успехом применяется и для натуральных измерений концентрации озона. Специализированный газоанализатор, модель ХГО-02А (выполненный также на базе 3.02П-Р), имеет двухступенчатый блок температурной стабилизации, который обеспечивает работоспособность прибора при температуре окружающего воздуха $-20\text{...}+20\text{ }^\circ\text{C}$, и блок циклового программного управления работой газоанализатора в автоматическом режиме.

Модель 3.02П-А в настоящее время является базовым сетевым прибором, используемым Роскомгидрометом в составе автоматических станций контроля загрязнения атмосферного воздуха.

Для обеспечения необходимых метрологических характеристик предприятием выпускаются источники — поверочные газовые смеси (ПГС) — генераторы микроконцентраций озона первого разряда и две модели второго разряда — ГС-024-1 и ГС-024-21/ГС-024-25 соответственно.

Газоанализатор АНКAT-7601

Хемилюминесцентный газоанализатор микроконцентраций озона разработан и производится Смоленским ФГУП «АНАЛИТПРИБОР» с 1991 г. По техническим данным изделие предназначено для непрерывного автоматического измерения концентрации озона в атмосфере и в воздухе производственных помещений. Диапазон работы прибора

составляет $0\text{--}1000\text{ мкг/м}^3$, с разбивкой по поддиапазнам $0\text{--}100$ и $0\text{--}1000\text{ мкг/м}^3$. Производитель гарантирует основную приведенную погрешность измерения на уровне ПДК в заявленном диапазоне эксплуатационных температур: $0\text{...}+45\text{ }^\circ\text{C}$. Однако используемые схемотехнические решения в конструкции газоанализатора (побудитель расхода газа с невысоким ресурсом работы, отсутствие активной системы термостабилизации встроенного калибратора озона, применяемая конструкция пневмосистемы прибора) ставят под сомнение заявленную точность измерения озона. Прибор сертифицирован и производится по ТУ25-7407.039-90.

1.3. Оптические методы измерения озона

Эти методы основаны на законе Ламберта—Бэра:

$$J_\lambda = J_{0\lambda} \exp[-\sigma_\lambda(\text{O}_3)l], \quad (8)$$

где J_0 и J — интенсивность света на длине волны λ на входе и выходе из измерительной кюветы, в которой находится поглощающий газ (озон); $\sigma_\lambda(\text{O}_3)$ — сечение поглощения молекулы озона на длине волны λ ; l — длина оптического пути поглощающей смеси.

Озон имеет широкие полосы поглощения в разных участках спектра. Теоретически можно использовать любую. На практике чаще всего используется полоса Хартли. Поэтому обычно работают в максимуме поглощения полосы. При слишком большом поглощении переходят на более короткие кюветы.

Существует большое количество различных модификаций одно- и двухлучевой схем анализаторов озона. Рассмотрим характеристики таких анализаторов и некоторые принципы их работы [14, 20].

Концентрация озона в газовой пробе определяется в результате измерения интенсивности света с длиной волны $0,254\text{ мкм}$, которая поглощается анализируемой пробой при протекании через оптическую кювету-ячейку поглощения. Поскольку

эффективное сечение поглощения озона на указанной длине волны достаточно точно измеряется в оптической лаборатории, необходимость в иной калибровке (калибровка по скорости прокачки пробы через кювету, калибровка по температуре газовой пробы и пр.) отпадает. Более того, сам метод УФ-поглощения не является источником загрязнения атмосферы и не искажает физико-химические характеристики анализируемой среды. Это позволяет одновременно проводить сличения с другими методами измерения озона и при этом повышается достоверность полученных экспериментально данных. Как правило, схема фотометра состоит из трех функциональных узлов:

– источника ультрафиолетового излучения высокой стабильности и яркости;

– одной или нескольких оптических проточных камер (камер поглощения света) с соответствующей пневмосистемой (подводящие патрубки, насосы, пневмоклапаны, фильтры, деструкторы озона, стабилизаторы расхода газа, датчики давления и потока);

– «солнечно-слепые» карбидокремниевые фотоприемники (по одному на каждую оптическую камеру) с соответствующими электронными схемами.

Лампа испускает излучение длиной волны 0,254 мкм, которое направляется по оси измерительных камер на фотоприемники. Поскольку озон сильно поглощает излучение указанной длины волны, изменения концентрации озона в любой из камер будут приводить к изменению интенсивности светового потока на соответствующем фотоприемнике. Воздух, содержащий озон, пропускают через деструктор озона и направляют в оптические камеры. Эти коммутации газовых потоков осуществляются посредством четырехходового клапана. Воздух, очищенный от озона, попеременно направляется то в одну, то в другую камеру. По измеренным интенсивностям излучения на фотоприемниках можно вычислить концентрацию озона в пробе.

Конструкция фотоприемников, их температурная стабилизация, конструкция электронных блоков должны обеспечить высокие параметры по чувствительности и стабильности работы, что позволяет обеспечить технологический компромисс – короткая оптическая камера поглощения света, минимальная масса оптических кювет, минимальные градиенты температуры по оси оптических кювет (и как следствие, исключения явления оптической рефракции пучка света), минимальное время нахождения газовой пробы в кювете при продувке для исключения турбулентного режима продувки камер газом (и как следствие, снижение фактора гетерогенной гибели молекул озона на стенках газовых магистралей и оптических кювет).

В условиях выполнения прецизионных измерений температурной стабилизации должны быть подвергнуты не только сами фотоприемники, но и все входные паяные соединения между операционными усилителями и фотодиодами. Опыт показывает, что отсутствие изоляции спаев от тепловых изменений приводит к появлению паразитных на-

водок на вход прецизионных усилителей. Сами спаи начинают работать как термопары – источники ЭДС.

Экспериментально выявлены следующие основные причины возникновения погрешностей при выполнении измерений УФ-фотометром:

1) ошибки в определении длины пути оптического поглощения фотометра, возникающие в результате переотражения оптического пучка света от боковых внутренних стенок оптической кюветы. Это приводит к несоответствию геометрической длины поглощения и эффективной длины поглощения молекулами озона в оптической кювете;

2) многократное отражение пучка света от окошек, расположенных на торцах кюветы;

3) неточности в определении заданного эффективного сечения поглощения молекулы озона;

4) потери озона в гетерогенных реакциях на стенках пневмотрактов прибора;

5) влияние температуры и давления газовой смеси по длине оптических кювет;

6) вклад слабых линий ртути кварцевой лампы низкого давления в области 0,254 мкм, регистрируемых с различной эффективностью карбидокремниевым (или иным типом) фотодиодом (0,27528; 0,28936; 0,29673; 0,29675; 0,31257; 0,31315 и 0,31318 мкм);

7) ошибки, возникающие при анализе озоносодержащих газовых смесей, когда встроенные генераторы чистого воздуха не обеспечивают селективного удаления (скруббирования) неизмеряемых компонентов газовой смеси, например сернистого ангидрида, оксидов азота или ароматических углеводородов. Эти ошибки весьма характерны при работе УФ-фотометров в естественной атмосфере промышленных городов с высоким уровнем антропогенных выбросов;

8) применение источника излучения с расходящимся пучком света.

В УФ-фотометрах, разрабатываемых в настоящее время, перспективным следует признать применение оптических квантовых генераторов с удвоением длины волны в качестве источника излучения. Оптимальным источником следует признать аргоновый ОКГ с удвоением частоты до 0,2572 мкм (рис. 2).

Такой источник обладает рядом превосходных характеристик.

Пучок света хорошо коллимирован.

Применение источника на основе ОКГ позволяет говорить о точном измерении длины оптического пути поглощения (точность лучше, чем 0,001 мкм).

Известна длина волны (определена на уровне 0,001 мкм).

Нет необходимости применения дополнительных специальных диспергирующих элементов (монокроматоров, интерференционных фильтров), поскольку излучение наблюдается только на одной длине волны.

Высокая мощность излучения, что обеспечивает существенно лучшее отношение сигнал-шум.

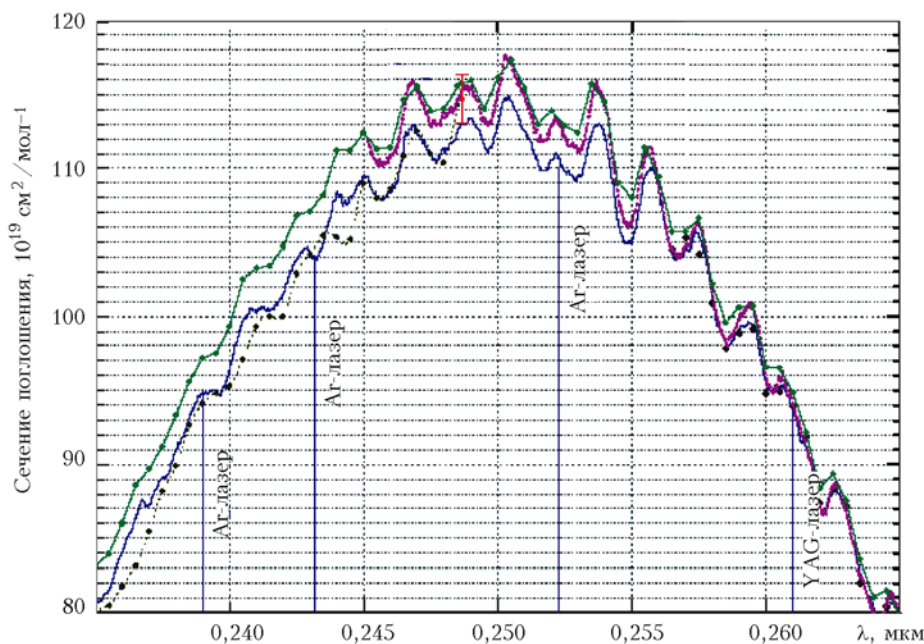


Рис. 2. Расположение длин волн излучения аргонового лазера после удвоения частоты в полосе Хартли поглощения озона [14]

Возможность применения технологий многоходовых матричных оптических систем, обеспечивающих протяженный путь оптического поглощения в кюветах.

Таким образом, УФ-фотометры – газоанализаторы озона эквивалентного типа, построенные по классической схеме с использованием полихроматического источника излучения, позволяют применять их для различных аналитических задач в лабораториях, промышленности и научных исследованиях. Погрешность выполнения измерений озона такими средствами определяется выявленными системными неопределенностями.

Использование ОКГ позволяет построить лазерный УФ-фотометр озона, обладающий лучшими метрологическими характеристиками. Применение лазерного УФ-фотометра озона позволит исключить большую часть рассматриваемых неопределенностей. Лазерный УФ-фотометр озона можно рассматривать как образцовое СИ уровня национального эталона.

Приведем характеристики некоторых газоанализаторов [14].

Измерители концентрации озона ИКО-1 и ИКО-2

Измеритель концентрации озона типа ИКО-Х предназначен для непрерывного контроля содержания озона в газовой смеси, поступающей от генератора озона к потребителю. Измеритель разработан компанией АОЗТ «МЭЛП» (г. Санкт-Петербург) и позволяет измерять концентрации озона в диапазоне 1–30 и 5–150 $\text{г}/\text{м}^3$ с основной относительной погрешностью не более 15%. Приборы имеют цифровой жидкокристаллический дисплей, дискретность отсчета значений 0,1 $\text{г}/\text{м}^3$. Предусмотрена возможность подключения измерителя к компьютеру через интерфейс RS-232. В Государственном

реестре средств измерений РФ (Указатель 2003 г.) данный прибор отсутствует.

Под одноименным названием ИКО-1 в г. Харькове на базе предприятия «Медозонс» производится измеритель концентрации озона в газе. Прибор, построенный также по принципу оптического УФ-поглощения, измеряет в диапазоне 1–150 $\text{г}/\text{м}^3$ с основной относительной погрешностью не более 10%. Данный прибор относится к категории приборов полуавтоматического типа, поскольку перед процедурой выполнения измерения озона требует ручной установки нуля прибора. Данных о сертификации этого прибора не имеется.

Газоанализатор «ОЗОН-ПДК»

Оптический УФ-анализатор озона «ОЗОН-ПДК» разработан и серийно производится в ОАО «Ангарское ОКБА». Прибор обладает опцией автоматической коррекции дрейфа нуля и является полностью автоматическим прибором. Применение в приборе компонентов отечественного производства позволило получить сравнительно скромные метрологические характеристики при диапазоне измерения 25... 500 $\text{мкг}/\text{м}^3$. Основная абсолютная погрешность составляет $\pm 25 \text{ мкг}/\text{м}^3$. Прибор построен по двухлучевой оптической схеме. Главное применение указанного газоанализатора – контроль воздуха в рабочей зоне. Прибор сертифицирован и занесен в Государственный реестр средств измерений РФ.

Газоанализаторы УФ-поглощения серии ОЗОН-5

«Ангарским ОКБА» разработан и серийно производится оптический газоанализатор ОЗОН-5. Под этим названием выпускаются четыре типа приборов, различающихся диапазоном измеряемых концентраций озона. ОЗОН-5-1 – диапазон 0–1,

0–2 или 0–5 г/м³; ОЗОН-5-25 – диапазон 0–25, 0–50 или 0–100 г/м³; ОЗОН-5-200 – диапазон 0–50, 0–100 или 0–200 г/м³.

Газоанализатор озона типа ОЗОН-5 предназначен для измерения массовой концентрации озона в озонородных, озонкислородных и озонотных газовых смесях и может использоваться для контроля озона в газовых смесях на выходах озонаторов, после барботажных колонн, а также для исследовательских целей. Анализ конструкции построения данного типа прибора позволяет говорить о его перспективности применения в промышленности, особенно в области больших значений концентраций озона. Обладает унифицированным токовым выходом: 0–5 мА и выходным дискретным сигналом типа «сухой контакт». Прибор ОЗОН-5 относится к автоматическим средствам измерений и позволяет его использовать в управляющих технологических процессах комплексах и системах. Прибор сертифицирован и занесен в Государственный реестр средств измерений РФ.

Оптический газоанализатор Циклон-5

Под указанным названием предприятием ОПТЭК производится шесть версий газоанализаторов озона, которые различаются по диапазонам

измерения концентрации озона (табл. 1). Все приборы указанного типа Циклон-5 построены по одноканальной оптической схеме.

Приборы предназначены для измерения массовых концентраций озона в технологических газовых средах. Газоанализатор обладает высокой стабильностью показаний и большим ресурсом работы. В качестве высокостабильного источника УФ-излучения в конструкции используется высокочастотная малогабаритная безэлектродная лампа с парами ртути и аргона при строго фиксированной температуре плазмы. Конструкция корпуса прибора позволяет применять газоанализаторы в зонах с повышенным уровнем промышленных помех. Приборы имеют программно-перестраиваемый аналоговый выходной сигнал 0–5 мА (или 4–20 мА), а также цифровой выход RS-232. Условия эксплуатации газоанализаторов: 10 ... 35 °С, влажность до 98% без конденсации влаги. Приборы сертифицированы.

Оптический анализатор озона Модель Ф-105

Оптический УФ-газоанализатор – фотометр Ф-105 разработан и серийно производится приборостроительным предприятием ОПТЭК с 2002 г. (рис. 3).

Таблица 1

Тип	Диапазон измерения концентрации		Погрешность	
	1-й	2-й	абсолютная	относительная
			1-й диапазон	2-й диапазон
Циклон-5.11	0–1,0 г/м ³	1–99,9 г/м ³	±0,2 г/м ³	±10%
Циклон-5.21	0–0,5 г/м ³	0,5–50 г/м ³	±0,1 г/м ³	±10%
Циклон-5.31	0–0,05 г/м ³	0,05–5 г/м ³	±1 мг/м ³	±10%
Циклон-5.41	0–0,02 г/м ³	0,02–1 г/м ³	±2 мг/м ³	±10%
Циклон-5.51	0–10 мг/м ³	10–100 мг/м ³	±1,0 мг/м ³	±10%
Циклон-5.51М	0–2 мг/м ³	2–10 мг/м ³	±0,2 мг/м ³	±10%

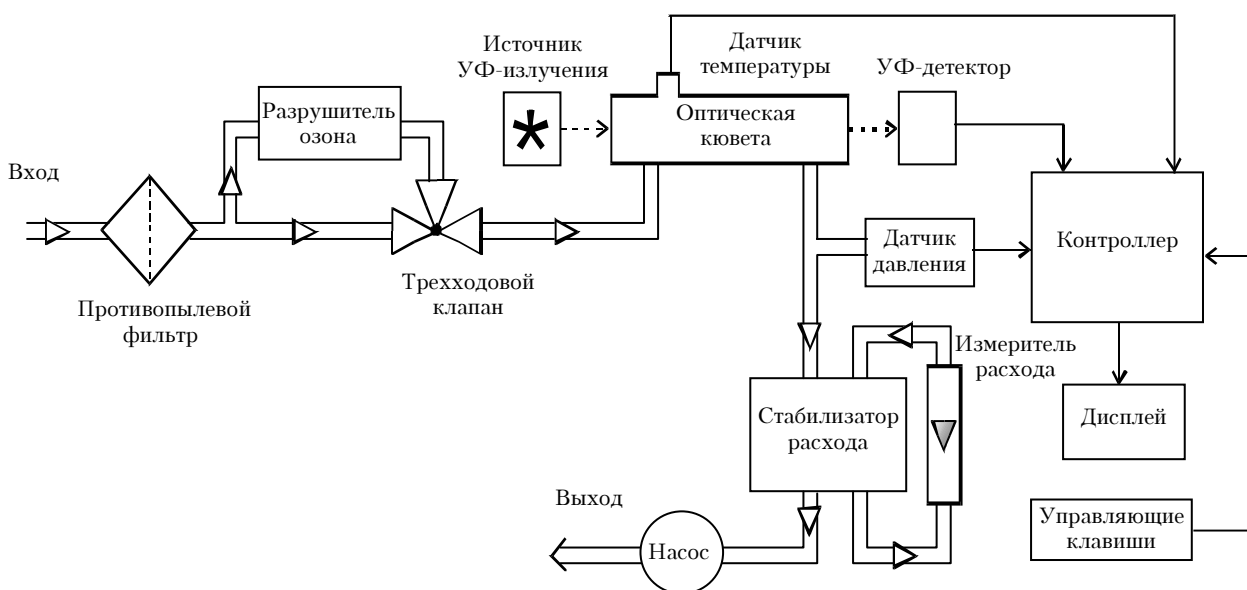


Рис. 3. Блок-схема оптического газоанализатора Модель Ф-105

В настоящее время этот газоанализатор обладает наилучшими эксплуатационными характеристиками (точностью, стабильностью работы, чувствительностью, широким диапазоном измеряемых значений концентраций) из приборов-анализаторов озона до уровня 10 мкг/м^3 , производимых в России. Параметры Ф-105 не уступают лучшим зарубежным образцам анализаторов озона аналогичного назначения: 1003 АН, 1008-РС компании DASIBI (США); 9810В и 9811В компании Monitor Labs (США) и компании Monitor Europe (UK), фирм PPM-Systems (Финляндия), SERES (Франция).

Диапазон измерения концентраций озона составляет $0\text{--}10\ 000 \text{ мкг/м}^3$. Основная абсолютная погрешность в диапазоне $0\text{--}100 \text{ мкг/м}^3$ составляет $\pm 20 \text{ мкг/м}^3$, в диапазоне $100\text{--}1000 \text{ мкг/м}^3$ — $(\pm 14 + 0,06)C_x$. Относительная погрешность в диапазоне $1000\text{--}10000 \text{ мкг/м}^3$ — $\pm 7\%$. Метрологические параметры реализуются при температуре окружающего воздуха $10 \dots 35 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосферном давлении $630 \dots 800 \text{ мм рт. ст.}$ и относительной влажности воздуха до 95% без конденсации влаги. В приборе заложен ряд перспективных технологических решений: цифровая фильтрация оптического сигнала, система выравнивания температурного поля по длине оптической кюветы для исключения явления рефракции оптического пучка, применение специальных катализаторов, селективно убирающих из анализируемой смеси газов озон для формирования «базовой» линии, применение высококачественных оптических элементов, применение специальных конструкционных материалов для исключения гетерогенной гибели озона на стенках и многое другое. Анализатор Ф-105 сертифицирован в РФ.

Приведем кратко характеристики газоанализаторов, выпускаемых зарубежными фирмами (табл. 2). Данные взяты из их информационных материалов.

Таблица 2

Модель	Фирма-производитель	Диапазон	Погрешность
1008-PC; 1008-RS	DASIBI	$0 \dots 1000 \text{ млрд}^{-1}$	$\pm 1 \text{ млрд}^{-1}$
ML-9811 TE-49C	Monitor Labs Thermo Environmental	$0 \dots 400 \text{ мкг/м}^3$	$\pm 1,3\%$
Оз41М	Instruments Inc. ANSYCO	$0 \dots 1000 \text{ млрд}^{-1}$ $0 \dots 200 \text{ млрд}^{-1}$	$< 2\%$ $< 6\%$
АРОА-360	HORIBA	$0 \dots 200 \text{ млрд}^{-1}$	$< 5\%$
MLU	MLU	$0 \dots 900 \text{ млрд}^{-1}$	$< 2,4\%$

1.4. Средства измерения озона с использованием полупроводниковых металлооксидных пленочных датчиков

Датчики такого типа позволяют преобразовывать величину адсорбции на их поверхности химически активных молекул, атомов и радикалов, электронно-возбужденных и колебательно-возбужденных частиц непосредственно в электрический сигнал [14]. Этот сигнал соответствует скорости адсорбции (хемосорбции) молекул и пропорционален концентрации частиц в окружающей детектор атмосфере.

Возможность такого преобразования величины адсорбции в электрический сигнал (изменение работы выхода электрона, изменение электропроводности или изменение холловских характеристик тонких полупроводниковых оксидных пленок) послужила стимулом к развитию нового направления в аналитической химии и созданию нового поколения газоанализаторов.

Принцип действия большинства из используемых в настоящее время полупроводниковых детекторов основан на явлении изменения проводимости спеченных образцов оксидов металлов в результате адсорбции активных частиц. Общими требованиями к полупроводникам всех форм, используемым в качестве рабочих элементов сенсоров, являются следующие: полупроводники должны иметь достаточную химическую стойкость, не должны образовывать устойчивых химических соединений с адсорбированными частицами, должны обладать достаточной механической и термической прочностью. Наибольшей чувствительностью к адсорбции должны обладать широкозонные примесные полупроводники, что связано с практически полным отсутствием в них собственных носителей заряда и поэтому огромной чувствительностью их электропроводности к легированию любого типа. Поэтому, наиболее широкое применение в настоящее время получили сенсоры на основе металлоксидных полупроводников, таких как SnO_2 , ZnO , NiO , CdO , In_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 .

В [14] выполнен обширный патентный поиск и приведены характеристики многих подобных сенсоров. Чтобы не перегружать работу техническими деталями, приведем лишь общие выводы из этой работы.

Полупроводниковые сенсоры различаются по своему химическому составу и по конструктивному исполнению. Все полупроводниковые сенсоры работают при повышенных температурах, и это во многом определяет их конструкцию. Все сенсоры имеют в своем составе изолирующую подложку, на которую наносятся остальные элементы, электроды, нагреватель, чувствительный элемент, в некоторых случаях терморезистор, в качестве изолирующей подложки используются преимущественно кремний или сапфир, а также изолирующие мембраны. Элементы сенсора могут быть расположены как с одной, так и с обеих сторон подложки. Чувствительный элемент сенсора может включать в себя не только полупроводниковый слой, но и другие элементы. Электроды могут быть как узкоцелевого назначения, так и исполнять разные функции, например нагревательный элемент, выполненный в виде незамкнутого кольца, является одновременно внешним измерительным электродом.

1.5. Пассивные заборники для определения дозы озона

Прошло почти сто лет с момента организации сети из 300 станций мониторинга, оснащенных пассивными датчиками контроля озона и других

загрязнителей воздуха [21]. В течение последних двух десятилетий интерес исследователей вернулся к этому методу контроля озона [22–24]. В настоящее время он широко применяется при мониторинге качества воздуха на рабочих местах, в жилых помещениях, в загрязненных городах, для определения дозового воздействия на растительность.

Типичная схема пассивного заборника приведена на рис. 4.

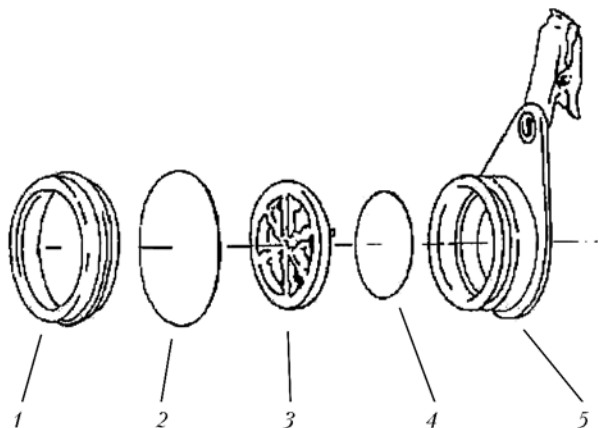


Рис. 4. Схема пассивного заборника: 1 – входная крышка; 2 – диффузионная мембрана; 3 – ламинатор; 4 – фильтр-накопитель; 5 – крепеж

Принцип работы пассивного заборника заключается в накоплении загрязнителя в теле фильтра путем химической или физической абсорбции. Таким образом, он дает интегральное содержание конкретного газа за весь промежуток отбора. Сейчас имеется достаточно много конструкций подобных заборников. Значительная часть из них описана в [21, 25].

В качестве поглотителя для озона чаще всего используются: 1,2-ди(4-пиридил)этилен [26], индиго [27], индигокармин [22], различные металлы [28], нитриты [29], йодистый калий [30], каучук [31].

Теория метода достаточно проста [21]. Для заборника, работающего по принципу абсорбции, поток газа, исследуемого через газ-носитель, записывается с помощью уравнения Фика

$$F_1 = -D_{12} \frac{dN_1}{dz}, \quad (9)$$

где F_1 – поток газа, моль · см⁻² · с⁻¹; D_{12} – коэффициент диффузии одного газа в другом газе, см² · с⁻¹; N_1 – концентрация одного газа в другом газе, моль · см⁻³; z – путь смешения. Количество газа Q_1 (моль), прошедшего за время t (с), для цилиндра радиуса r записывается выражением

$$Q_1 = F_1(\pi r^2)t. \quad (10)$$

Следовательно:

$$Q_1 = -D_{12}(N_1 - N_0)(\pi r^2)t/z, \quad (11)$$

где N_0 – концентрация, определенная опытным путем на поверхности абсорбента; $(N_1 - N_0)/z$ – градиент

концентрации вдоль цилиндра длиной z в случае, если эффективность абсорбента больше нуля.

Для заборника, работающего по принципу адсорбции, соотношения еще проще [32]:

$$N = \frac{M}{v_a t}, \quad (12)$$

где M – масса, поглощенная адсорбером, мг; v_a – скорость адсорбции, мг/(мин⁻¹ · мин); t – время экспозиции, мин. Скорость адсорбции в (12) рассчитывается как

$$v = (DA)/L, \quad (13)$$

где D – коэффициент диффузии в воздухе, см² · с⁻¹; A – площадь сечения, в котором происходит диффузия газа, см²; L – длина пути, в котором происходит диффузия, см.

Помимо определения дозы озона, пассивные заборники позволяют проанализировать продукты реакций, которые происходят в теле адсорбента или накапливаются в адсорбенте. Для анализа используются обычные аналитические методы: колориметрия, отражательная спектроскопия, спектрофотометрия, ионная хроматография, отражательная спектроскопия, спектрофотометрия, ионная хроматография, флуориметрия [21].

К достоинствам метода можно отнести простоту, низкую себестоимость, относительно высокую чувствительность. К недостаткам – невозможность определения текущих концентраций озона, относительно большую погрешность.

1.6. Колориметрический метод

Этот метод базируется на эффекте, который заключается в том, что при попадании активных частиц на поверхность твердого тела происходят их рекомбинация и выделение тепла. Проволочка-датчик колориметра включается в плечо моста постоянного тока. По изменению сопротивления проволоки при нагревании можно измерить концентрацию частиц. По данным [7], чувствительность метода составляет 0,1 ... 1 млн⁻¹, и ее не удастся существенно повысить термостабилизацией прибора и стабилизацией расхода воздуха. Кроме требования высокой стабилизации характеристик прибора, у метода имеется еще один существенный недостаток. Чувствительность катализатора при комнатной температуре начинает падать. Как показано в [33], время функционирования прибора зависит от массы нанесенного катализатора и количества разложившегося озона. Для небольших концентраций озона реальное время работы прибора составляет 10–20 ч без потери чувствительности.

Указанные трудности снимаются, если работать с каталитическим датчиком, находящимся при повышенной температуре. Таким образом, авторам [7] удалось измерять продолжительное время высокие концентрации озона (0,01 ... 10%).

В настоящее время колориметрический метод определения озона применяется редко. Это обусловлено тем, что при прохождении химических

процессов на поверхности тела поверхность стареет, «отравляется» и т.д. Поэтому теряется воспроизводимость результатов.

1.7. Прочие контактные методы

Кроме рассмотренных выше, имеются и другие методы измерения озона, которые также применяются на практике. Их описание можно найти в [10, 34].

Метод индикаторных трубок

Один из вариантов метода основан на гашении озоном флуоресценции люминала. После пропускания через трубку заданного количества газовой смеси ее освещают ртутной лампой и по длине погашенного участка трубки определяют концентрацию озона.

В других вариантах используется эффект изменения цвета реагента при пропускании через него воздуха, обогащенного озоном. По длине изменившегося участка трубки определяется концентрация озона. Метод наиболее часто используется при экспресс-анализе воздуха рабочей зоны.

Метод радиоактивной сетки

Осушенный воздух с озоном продувается через радиоактивный слой из соединений хинальных групп и радиоактивных атомов Kr^{85} . Реакция



приводит к освобождению атомов криптона, которые регистрирует счетчик. Метод радиоактивной сетки — один из самых чувствительных. Предел обнаружения [1] составляет 10^{-4} млн $^{-1}$. Недостатком метода является плохая избирательность.

Метод деструкции резины

В методе используется свойство озона оказывать окисляющее действие на сырую или вулканизированную естественную резину, в результате чего она теряет свои свойства. Определение результатов воздействия осуществляется простым способом — испытанием на разрыв. Метод достаточно старый. Первые результаты опубликованы в 1951 г. [35]. Тем не менее, несмотря на его простоту, с его помощью достигнута точность $\sim 10\%$ [36].

Таким образом, химические и электрохимические контактные методы обладают хорошей чувствительностью и простотой. Вместе с тем они не являются достаточно избирательными. Хемилюминесцентные и оптические озонметры имеют хорошую избирательность, чувствительность, стабильность, инерционность. Поэтому они наиболее часто используются в атмосферном мониторинге.

2. Дистанционные методы измерения озона

В последние годы эти методы очень активно развиваются, что обусловлено целым рядом их достоинств: высокие избирательность, чувствитель-

ность и точность, а также отсутствие в большинстве случаев влияния на исследуемый объект. Важным моментом их широкого использования является возможность установки соответствующей аппаратуры на различные платформы: автомобиль, поезд, самолет, ракету, спутник. Это позволяет получать данные о пространственно-временных вариациях концентрации озона от поверхности земли до верхней атмосферы по всему земному шару с достаточной периодичностью.

Дистанционные методы по способу их реализации можно разделить на две большие группы: 1) пассивные (методы прозрачности, теплового излучения, рассеянной и отраженной радиации) и 2) активные, основанные на использовании лазерного излучения. По сравнению с контактными методами пассивные дистанционные методы не оказывают никакого влияния на характеристики исследуемого объема атмосферы. В основном это справедливо и для активных (лазерных) методов, если мощность используемого излучения не превышает определенного критического значения [37, 38].

Обширные сведения по применению оптических дистанционных методов для измерения озона имеются в [9, 39]. Их можно сгруппировать по трем направлениям: дистанционная оптическая абсорбционная спектроскопия, лазерное зондирование и несколько разновидностей методов спутникового зондирования.

2.1. Дистанционная оптическая абсорбционная спектроскопия

Анализ ДОАС можно найти в работе [40]. В широком смысле под дифференциальными методами в спектроскопии понимаются любые измерения, основанные на сравнении спектральных характеристик для двух или нескольких длин волн. При регистрации спектра в высокоточных измерениях методом ДОАС важно исключить любые вариации сигнала, не связанные со спектром поглощения измеряемых газов. Поэтому используются либо быстрое сканирование спектра с помощью движущихся щелей, либо одновременная регистрация всех спектральных компонент выбранного диапазона с помощью многоканального детектора.

Метод ДОАС базируется на законе Ламберта—Бэра [41]:

$$J_\lambda = J_{0\lambda} \exp\left\{-\left[\sum n_i \sigma_i(\lambda) + K_R(\lambda) + K_M(\lambda)\right]l\right\}, \quad (15)$$

где $J_{0\lambda}$ — интенсивность излучения лампы; n_i и σ_i — концентрация и сечение поглощения i -й компоненты; $K_R(\lambda)$ — коэффициент молекулярного рассеяния; $K_M(\lambda)$ — коэффициент аэрозольного рассеяния; l — оптический путь.

Как минимум в методе используются две длины волны, одна λ_1 из которых выбирается в центре интенсивной линии поглощения i -го газа, вторая λ_2 вблизи этой длины волны, но вне контура поглощения. Тогда

$$\ln\left(\frac{J_{0\lambda}}{J_\lambda}\right) = \sum n_i \sigma_{diff,i}(\lambda) l, \quad (16)$$

где $\sigma_{diff,i}$ — различия коэффициентов поглощения на длинах волн λ_1 и λ_2 .

Наиболее часто приборы, основанные на методе ДООС, работают, как правило, в диапазоне длин волн 0,2–0,46 мкм, в котором имеются линии поглощения многих загрязняющих воздух газов [42–45]. К настоящему времени порог обнаружения по отдельным газам колеблется от 0,1 до 1,0 млрд⁻¹.

По сравнению с обычными контактными методами ДООС обладает рядом преимуществ. Не требуется отбора проб и использования расходных материалов, одновременно и в автоматическом режиме может измеряться несколько газовых компонентов, причем время одного измерения обычно составляет 2–3 мин. И метод продолжает совершенствоваться [46–48]. Причем в [48] применен нестандартный подход к измерению вертикальных профилей озона и других примесей. Для этого зондирующая аппаратура была размещена на мачте, а отражатели — на различном удалении от мачты у поверхности земли.

2.2. Лазерный метод измерения озона

Идея метода лазерного зондирования атмосферы довольно проста [49]. Распространяясь в атмосфере, импульс лазерного излучения взаимодействует с последней, оставляя за собой след или в виде света, рассеянного по определенному закону во все стороны молекулами, частицами, неоднородностями, или в виде потерянной энергии вследствие ее поглощения, или в виде поглощенной атомами и молекулами и тут же обратно излученной ими световой энергии, или в виде измененной частоты излучения (в одном случае за счет известного эффекта Доплера, в другом случае вследствие эффекта комбинационного рассеяния света). Кроме того, при взаимодействии света со средой могут изменяться формы импульса и состояние его поляризации при распространении в молекулярной и аэрозольной атмосфере. Вопросы лазерного зондирования атмосферы обсуждались в целом ряде монографий [49–55].

Для измерения озона наиболее часто применяется метод дифференциального поглощения (DIAL). Этот метод основан на явлении резонансного поглощения в пределах контура селективной линии поглощения атмосферного газа. В таком узком спектральном интервале коэффициент молекулярного резонансного поглощения в зависимости от спектральной частоты испытывает максимальные изменения, а коэффициент ослабления за счет нерезонансного рассеяния и поглощения практически не меняется. Это позволяет при сравнении данных лазерного зондирования атмосферы на двух близких спектральных длинах волн, одна из которых, λ_0 , расположена в центре линии поглощения атмосферного газа, а вторая, λ_1 , на ее крыле, выделить в чистом виде зависимость отношения данных зон-

дирования только от резонансного поглощения по трассе зондирования. Расчетная формула для определения концентрации имеет вид [50]:

$$N(\Delta z) = \frac{1}{2\Delta\sigma(\Delta\nu, \Delta z)\Delta z} \ln\left[\frac{Q(\lambda_1, \Delta z)Q_0(\lambda_0)}{Q_0(\lambda_1)Q_0(\lambda_0, \Delta z)}\right]. \quad (17)$$

Эта формула отражает основную идею метода дифференциального поглощения на длинных трассах, согласно которой по отношению данных зондирования в линии (λ_0) и вне линии (λ_1) поглощения атмосферного газа восстанавливается его концентрация, усредненная по всей, иногда весьма протяженной, трассе зондирования Δz .

Метод может реализовываться по трем схемам: на горизонтальной трассе с контротражателем и по топографической цели и локационной схеме, которая может обеспечить определение озона во всей полусфере.

Некоторые лидары работают уже несколько десятилетий, обеспечивая мониторинг вертикального распределения озона [56–59], и продолжают создаваться новые [60].

По своим возможностям лидарная техника сопоставима с другими системами, что будет рассмотрено позже.

2.3. Спутниковые методы измерения озона

В основном это пассивные дистанционные методы. Они широко применяются в самолетных, аэростатных и спутниковых экспериментах при использовании различных схем измерений. На рис. 5 изображено несколько схем реализации пассивных дистанционных методов на искусственных спутниках Земли [8, 61].

При использовании метода прозрачности на ИСЗ осуществляются измерения прошедшей радиации по касательной трассе.

В методах теплового излучения и рассеянной радиации возможно использование двух типов геометрии:

а) надирные измерения, при которых фиксируется уходящее излучение в вертикальном или близком к нему направлении;

б) измерение на горизонт планеты (лимб или касательные трассы).

В методе прозрачности исходными для извлечения информации о составе воздуха являются измерения прошедшей через слой атмосферы радиации, приходящей от внешних естественных источников излучения (Солнце, Луна, звезды и т.д.). Этот метод применяется в очень широком диапазоне длин волн: от ультрафиолетовой области до радиодиапазона.

Метод рассеяния использует угловые и спектральные измерения рассеянного (и отраженного) солнечного излучения в диапазоне от ультрафиолетового до среднего (3–4 мкм) инфракрасного диапазона.

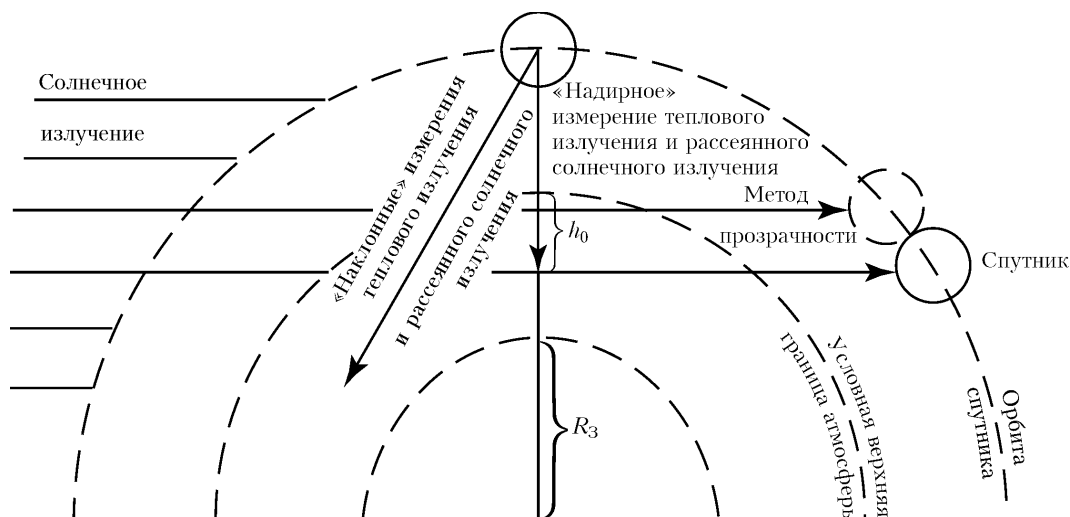


Рис. 5. Геометрия измерений с космических аппаратов (h_0 и R_3 — прицельная высота измерений на касательной трассе и радиус Земли)

Метод теплового излучения позволяет получать информацию в течение полных суток и изучать внутрисуточные вариации состава атмосферы. Измерения с помощью этого метода осуществляются в спектральной области от 4 мкм до радиодиапазона.

Из всего многообразия спутниковых методов измерения наиболее часто на практике применяются для контроля озона [2]: наблюдения обратного ультрафиолетового рассеяния Солнца и наблюдения собственного излучения озона в полосе 9,6 мкм (обратное ультрафиолетовое рассеяние (ОУФР) и ИК-методы).

Идея использования рассеянной радиации для определения профиля озона со спутника впервые была изложена в [62], а ее экспериментальные результаты в [8]. Первые же измерения озона были проведены на спутниках типа «Космос» в 1965–1966 гг. [64, 65].

Общее содержание молекул озона N_0 между прибором и некоторой высотой при наблюдении в надир определяется формулой [66]:

$$N_0 = \int_z^{\infty} N_3 dz \approx \frac{1}{(K_{\lambda 1} - K_{\lambda 2}) \sec Z} \ln \frac{A_{\lambda 1}}{A_{\lambda 2}}, \quad (18)$$

где Z — зенитный угол Солнца; $K_{\lambda 1}$, $K_{\lambda 2}$ — коэффициенты поглощения озона при различных λ ; A_{λ} — некоторая функция, определяемая отношением прямой и рассеянной радиации, которое, в свою очередь, зависит от Z , λ , Q и N_0 ; Π — часть пикселя, занятая облаками или снегом, альбедо которых считается максимальным.

Решение задачи о восстановлении вертикального профиля озона опирается на интегральное соотношение

$$J(\lambda, Z) = F_0(\lambda) \frac{3\beta_{\lambda}}{16\pi} (1 + \cos^2 Z) \times \int_0^1 \exp[-(1 + \sec Z)(\alpha_{\lambda} X_p + \beta_{\lambda} P)] dp, \quad (19)$$

где $F_0(\lambda)$ — солнечная радиация за пределами атмосферы, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$; $J(\lambda, Z)$ — атмосферная радиация, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$; X_p — количество озона в атмосфере выше уровня с давлением P , $\text{атм} \cdot \text{см}$. Коэффициенты рассеяния β_{λ} и поглощения α_{λ} , см^{-1} , измеряются соответственно в атм^{-1} и $\text{атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Используется модель с однократным рассеянием.

В основе метода определения профиля озона лежит идея зондирования различных толщ атмосферы излучением той или иной волны, так что каждому эффективному рассеивающему слою соответствует своя длина волны, зависящая от содержания озона и угла Солнца. На рис. 6 иллюстрируется такой подход (по расчетам [67]).

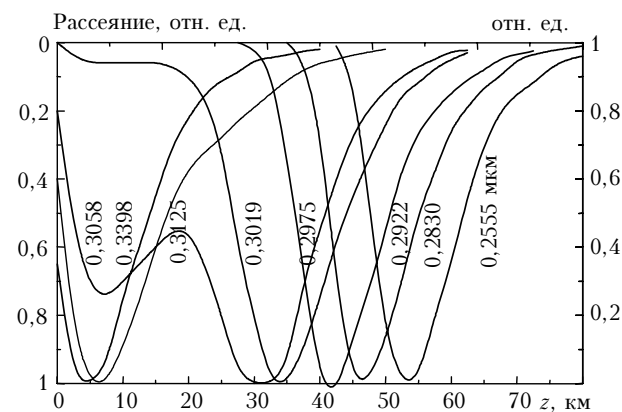


Рис. 6. Эффективные слои для солнечной радиации, рассеянной от направления надира при зенитном угле Солнца 60° и общем содержании озона 336 е.д.

Метод ОУФР имеет ряд недостатков, обусловленных влиянием аэрозоля и необходимостью введения поправок на альбедо тропосферы и подстилающей поверхности [68–71]. Принципиальным ограничением метода является невозможность получения информации с участков атмосферы, не освещенных Солнцем. Этого ограничения лишен

инфракрасный метод. Он технически более прост и позволяет производить ночные и дневные измерения в любом географическом районе. При интерпретации результатов можно пренебречь процессами рассеяния и влиянием прямой солнечной радиации.

В основу выделения полезной информации из полученных спутником сигналов положено уравнение переноса излучения, введенное ранее в астрофизике [72]. Методологическое обеспечение решения уравнения и самого метода зондирования обосновано в [73, 74].

Возможны два варианта наблюдений со спутника: в надири и по лимбу.

В первом случае приемник воспринимает излучение $J_{\Delta\nu}$ в спектральном интервале $\Delta\nu$ от системы «Земля–атмосфера»:

$$J_{\Delta\nu} = B_\nu[T(P_0)]\tau_{\Delta\nu}(P_0) + \int_{P_0}^0 B_\nu[T(P)]d\tau_{\Delta\nu}(P), \quad (20)$$

где $\tau_{\Delta\nu}(P)$ – функция пропускания слоя атмосферы от уровня с давлением P до верхней условной границы; P_0 – приземное давление; $B_\nu[T(P)]$ – функция Планка излучения абсолютно черного тела.

Во втором случае для лимбовых наблюдений

$$J_{\Delta\nu}(h) = \int_{x_2(h)}^{x_1(h)} B_\nu[T(x)]d\tau_{\Delta\nu}(x). \quad (21)$$

Здесь интегрирование производится вдоль направления x с граничными точками x_2 и x_1 линии визирования, соответствующими прицельным высотам интегрирования h (см. рис. 5).

Решение уравнений (20) и (21) относится к классическим методам обратных задач и является неустойчивым. Поэтому А.Н. Тихоновым были разработаны методы регуляризации решения подобных задач [75]. Их применение к проблемам атмосферной оптики развито в [76].

Глобальные измерения озона описанными методами начались на спутниках «Космос-65», «Космос-121», ОГО-4, «Нимбус-3», «Нимбус-4», Эксплорер-Е [77–80]. Затем измерения продолжились с помощью различных приборов, установленных на спутниках TOVS, ERS-2, ADEOS, TERRA, Envisat, AQUA, AURA, Metop. Более подробно об инструментах и полученных результатах можно узнать из работ [81–109]. Ниже рассмотрим сравнение данных, полученных со спутников, с результатами измерений другими типами инструментов.

3. Определение вертикального распределения озона в тропосфере

Попытки определения вертикального распределения озона по данным измерений его общего содержания начали предприниматься достаточно давно. Так, Ф. Гётцем [110] по измерениям на Шпицбергене было выявлено, что при увеличении зенит-

ных углов Солнца наблюдается эффект «обращения» в рассеянной радиации. Оказалось, что отношение $J_{\lambda_1}/J_{\lambda_2}$ (J_{λ_1} – интенсивность более коротковолновой радиации, убывающая по мере приближения Солнца к горизонту) с некоторого момента начинает расти. Гётц сделал вывод, что эффект «обращения» обусловлен вертикальным распределением озона. Позже Гётц и Добсон [4] предложили два метода для определения вертикального распределения озона на основе метода «обращения». Простой метод заключается в вычислении средней концентрации озона в слоях 20–35 и 35–50 км по двум наблюдаемым отношениям $J_{\lambda_1}/J_{\lambda_2}$ при двух зенитных углах Z_1 и Z_2 . Более сложный метод позволяет оценить концентрацию озона в восьми слоях так, чтобы лучшим способом обеспечить определение $J_{\lambda_1}/J_{\lambda_2}$ при большом числе возрастающих зенитных углов Солнца. Этот метод дал первые представления о вертикальном распределении озона.

Более точную и разнообразную информацию дали подъемы дистанционных и контактных средств на аэростатах, ракетах, самолетах. Затем наступила эпоха дистанционных методов: появились спутники и лазерные локаторы (лидары).

3.1. Озонозонды

Озонозонд – комплекс, состоящий из измерительного прибора и подъемного средства, в качестве которого выступает резиновая или полиэтиленовая оболочка, наполненная водородом или гелием. Получаемые данные он передает по радиоканалу.

Первый опыт наблюдения озона выше приземного слоя сделали братья Э. и В. Регенеры в 1934 г., поднявшие на баллоне спектрограф [1]. Предшественником озонозондов можно считать оптический прибор, описанный в [111]. В нем были применены сменные стеклянные светофильтры для области спектра 0,29–0,325 мкм и кадмиевый фотоэлемент.

Дальнейшее развитие техники привело к появлению других типов озонозондов. Их многообразие можно разделить на две большие группы: оптические и химические.

Оптические озонозонды

Одним из первых был описан озонозонд, сконструированный А. Васси [112]. Как и другие оптические зонды, он измеряет общее количество озона, находящегося в данный момент над прибором, достигшим высоты z . Плотность озона $\rho_3(z)$ может быть вычислена для конкретной высоты путем численного дифференцирования по z .

В этом озонозонде солнечный луч падает на капсулу, сделанную из кварца, с матированной с обеих сторон поверхностью. Капсула предназначена для исключения вариаций принимаемого солнечного излучения при раскачивании прибора. Рассеянный капсулой свет проходит через постоянный стеклянный фильтр с максимумом пропускания при $\lambda = 0,33$ мкм. Свет воспринимается вакуумным сурьмяным фотоэлементом. В тропосфере этот озо-

нозонд практически не работает, поскольку в ней изменения ультрафиолетового излучения незначительны.

В озонозонде Кульке и Петцольда [113] приемником света служит пустотелый кварцевый шар радиусом 2 см, напыленный внутри оксидом магния. Вследствие этого принимаемый поток солнечного излучения почти не зависит от угла падения. Светофильтр имеет такие же характеристики, как и в зонде Васси. В нем применяется еще один, дополнительный, фильтр при $\lambda_{\max} = 0,311$ мкм. Вторая, поочередно включаемая комбинация фильтров, имеет острый максимум пропускания при $\lambda = 0,37$ мкм. Приемником служит фотоэлемент с приемной поверхностью около 3 см^2 .

В 1963–1965 гг. был разработан отечественный оптический озонозонд [114]. В нем применялся узкополосный светофильтр при $\lambda_{\max} = 0,310$ мкм. По переменной с ним включалась также комбинация из стеклянных светофильтров при $\lambda = 0,34 \div 0,375$ мкм. Приемником радиации служил фотоумножитель ФЭУ-39А. Озонозонд подключался к отечественному радиозонду РКЗ.

В этот же период был разработан японский озонозонд [11].

Несмотря на то что оптические озонозонды с фильтрами почти не дают информации, полезной для исследования тропосферного озона, их разработка продолжается. Укажем несколько из них [115–120].

Более информативными для тропосферы оказались хемилюминесцентные озонозонды. Сам метод описан выше. Одним из наиболее удачных и долго эксплуатирующихся был озонозонд, описанный Регенером [121, 122]. Выпуски этих озонозондов начались в 1962 г. и осуществлялись до 1965 г. в Северной и Центральной Америке, на Гренландии, Гавайских островах, а затем и в Южной Америке.

Малая инерционность хемилюминесцентного датчика способствовала тому, что они нашли широкое применение в ракетном зондировании. Поскольку высотный диапазон ракетного зондирования лежит выше области наших интересов, дадим лишь несколько ссылок [123–127].

Химические озонозонды

Этим типом озонозондов выполняется в настоящее время основная часть измерений вертикального распределения озона.

В электрохимическом озонозонде используется жидкостная кулонометрическая ячейка, в которой барботирование воздушной пробы осуществляется с помощью поршневого насоса. В растворе йодистого калия (или другого реагента) происходит его реакция с озоном и выделяется свободный йод, который у катода образует отрицательные ионы. Под действием электрического поля между электродами ионы I движутся к аноду, где восстанавливаются, а нейтральные молекулы I_2 реагируют с серебром и больше в раствор не возвращаются.

В настоящее время мировое сообщество эксплуатирует несколько типов электрохимических озонозондов, которые работают по вышеописанному принципу и отличаются лишь конструктивно, например: озонозонд, запатентованный А. Брюером и выпускаемый фирмой (Mast Keystone Corporation) [128]; электрохимическая ячейка, предложенная В. Комхиром [129]; японский озонозонд (KC79) [130]; индийский электрохимический озонозонд [131] и недавно разработанный в Китае электрохимический озонозонд GPS03 [132]. Ранее электрохимическая приставка к советскому радиозонду выпускалась в бывшей ГДР [133].

Для сопоставимости данных, получаемых озонозондами различных систем, проводятся международные интеркалибровочные эксперименты [134–137].

Несмотря на тот факт, что озонозондовый метод уже давно применяется, ученые постоянно ищут способы его улучшения. Для этого достаточно рассмотреть последние работы в этом направлении [138–141].

Необходимо отметить, что электрохимические озонозонды хотя и дают основную в настоящее время информацию о вертикальном распределении озона, однако имеют весьма существенный недостаток — высокую инерционность. Это приводит к сглаживанию профилей. С другой стороны, как показано в [142], в тропосфере электрохимические зонды, помимо пропуска тонких слоев, регистрируют меньшие концентрации озона. Одной из причин этого может быть присутствие других оксидантов, кроме озона, которые влияют на электрохимическую ячейку и не влияют на хемилюминесцентный датчик.

3.2. Самолетное зондирование

Самолетный метод исследования атмосферы выгодно отличается от других тем, что оснащенный приборами носитель может не только измерять вертикальное или горизонтальное распределение состава воздуха, но и сопровождать интересующее исследователя атмосферное явление на многие сотни километров. На современных самолетах-лабораториях используются почти все перечисленные выше методы измерения озона: контактные, дистанционные — пассивные и активные. Подробный обзор по оснащению самолетов-лабораторий имеется в [143]. Там же описаны применяемые методы и приборы.

Поскольку большинство самолетов-лабораторий для комплексного исследования атмосферы оснащены подобным образом, то в качестве примера можно привести самолет-лабораторию ИОА СО РАН АН-30 «Оптик-Э», который с 1988 г. по настоящее время используется для зондирования атмосферы. Поскольку данные о нем приведены в [144], то повторять их в настоящем обзоре нецелесообразно.

В отличие от самолетов-лабораторий, работающих по определенным программам, имеется разновидность самолетного зондирования, дающая

большой объем информации о тропосферном озоне. Она получила название MOZAIC [145, 146] и опирается на организацию измерений с помощью приборов, установленных на гражданских рейсовых самолетах. Получаемая информация, поскольку приборы контактные, содержит сведения об озоне и других компонентах воздуха [147] на взлете и посадке, а также на маршруте полета.

3.3. Лидарное зондирование

Лидарные методы начинают занимать прочное положение в системе мониторинга озона. Выше уже упоминалось, что некоторые из них работают не одно десятилетие [56–59].

Достигнутый к настоящему времени прогресс позволяет ученым перейти к созданию объединенных сетей, подобно работающей метеорологической сети под эгидой ВМО. Таковой, например, является GIS-LINET – сеть лидаров, созданная на территории бывшего СССР [148], и азиатская лидарная сеть [149, 150]. Наличие других лидаров в разных точках земного шара делает эту задачу вполне выполнимой.

К настоящему времени создано большое семейство лидаров, которые позволяют измерять вертикальные профили многих малых газовых примесей атмосферы, включая озон, а также метеорологические величины, что очень важно при интерпретации результатов [151–157]. Достаточно полный обзор по данному направлению имеется в [158].

4. Сопоставление различных приборов и систем

4.1. Контактные средства измерения

В современных системах мониторинга для измерения концентрации озона в атмосферном воздухе наиболее широкое применение нашли приборы, основанные на хемилюминесценции и поглощении УФ-излучения озоном. При этом в научной литературе периодически возникает дискуссия о целесообразности использования того или иного метода. Причем сторонники ультрафиолетового и хемилюминесцентного методов составляют примерно равные группы. Эта дискуссия имеет достаточно принципиальный характер, так как в атмосферном воздухе одновременно с озоном могут присутствовать и другие газовые примеси, аэрозольные частицы различного размера, которые могут вносить свой вклад в показания приборов. Следовательно, от избирательности каждого из методов будут зависеть корректность или точность измерений, а соответственно и сопоставимость результатов.

С июля 1997 г. ИОА СО РАН совместно с Институтом исследования окружающей среды (г. Цукуба, Япония) начал самолетный мониторинг парниковых газов, в число которых был включен и тропосферный озон. В ИОА СО РАН для измерения озона используется хемилюминесцентный озонметр 3-02П, разработанный и изготовленный

в ЗАО «ОПТЭК» (Санкт-Петербург, Россия). Японская сторона остановила свой выбор на ультрафиолетовом озонметре Модель-49 Thermo Environment Inc. (США). Уже в первых полетах выяснилось, что между получаемыми синхронно обоими приборами данными наблюдаются достаточно большие расхождения, превышающие коридоры погрешностей приборов. Эти расхождения не имеют какого-то систематического характера. Поэтому авторами [159] была предпринята попытка провести лабораторные и натурные испытания приборов для выяснения причин появления различий в их показаниях. Кратко остановимся на полученных результатах.

Вначале приборы были протестированы с помощью образцового генератора ГС-2, который изготовлен в ЗАО «ОПТЭК» и аттестован как поверочное средство во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Оба озонметра подключались через тройник. Генератор на входе имеет фильтр, хорошо очищающий воздух, поэтому обогащенная озоном смесь, поступающая затем синхронно в озонметры, не содержит никаких дополнительных примесей. Оказалось, что при подаче на оба прибора эталонной смеси их показания совпадают в пределах коридоров ошибок. Относительная погрешность 3-02П не превышает 15%, Модель-49 – 10%. Следовательно, при работе от образцового генератора оба прибора дают почти идентичные результаты.

Затем оба прибора были включены в состав ТОР-станции [160], с помощью которой осуществляется круглосуточный и круглогодичный мониторинг состава воздуха в районе Томского академгородка. Данные синхронных измерений показали, что ультрафиолетовый озонметр Модель-49 дает значения концентрации в 2–3 раза выше, чем хемилюминесцентный 3-02П. И лишь в отдельные периоды их показания отличаются всего в 1,2–1,5 раза. При этом оба прибора хорошо отражают суточный ход концентрации озона, его синоптические и мезомасштабные вариации. Отмеченные различия в показаниях приборов наблюдались в течение нескольких месяцев измерений. Причем приборы периодически проверялись от генератора ГС-2.

Можно было предположить, что какой-то прибор вышел из строя, но замена одного прибора на другой того же типа не дала ответа на вопрос о расхождении показаний. Стало ясно, что либо озонметр Модель-49 завывает концентрации озона при измерении в реальной атмосфере путем регистрации еще какой-то дополнительной примеси воздуха, либо озонметр 3-02П занижает концентрацию за счет гашения люминесценции датчика также какой-то малой компонентой воздуха. Анализ различий в показаниях за несколько месяцев измерений привел к выводу, что амплитуда расхождений, как правило, увеличивалась днем и уменьшалась ночью. Однако ответа на вопрос, какой из приборов фиксирует концентрацию озона недостоверно, это не дало.

В один из дней измерений в пункт, где располагались оба озонметра, поступила воздушная

масса, обогащенная дымом от лесных пожаров. В этом случае, как правило, концентрация озона падает до нуля, так как он быстро расходуется в реакциях с аэрозольными частицами [161]. Озонометр 3-02П отреагировал на поступление дыма адекватно: его показания уменьшились до нуля. Ультрафиолетовый – Модель-49, наоборот, начал показывать очень высокие концентрации озона (300–400 млрд⁻¹), чего по физическим законам не должно быть. Это стало поводом для тестирования Модели-49 дымовым аэрозолем.

Для проверки того, как озонометры реагируют на дым, использовался ДСА – диффузионный спектрометр аэрозоля конструкции ИХКГ СО РАН. Установка размещалась в аэрозольной камере. В качестве аэрозоля использовался дым от сигарет и папирос. Эксперимент выявил, что озонометр Модель-49, когда в камере нет озона, а есть аэрозоль, начал фиксировать псевдоозон. Причем чем выше была концентрация аэрозольных частиц, тем выше показания прибора. Озонометр 3-02П, независимо от концентрации, устойчиво давал нулевые значения. При этом оказалось, что отклик озонометра Модель-49 зависит от типа дыма. Сигаретный дым приводит к существенно большему завышению показаний, чем папиросный. Поскольку сигаретный и папиросный дымы образуются при различной температуре сжигания табака (700 и 500 °С соответственно), то у них должен быть и различный дисперсный состав [162].

Таким образом, проведенное аэрозольное тестирование привело к выводу, что озонометр Модель-49 помимо озона регистрирует еще и микродисперсную фракцию аэрозоля. Это, по-видимому, происходит из-за недостатков входного фильтра прибора, который не улавливает частицы размером менее 0,2 мкм по диаметру. Когда в аэрозольной камере к прибору Модель-49 на вход присоединялся фильтр от генератора ГС-2, показания его уменьшались до нуля.

Стало ясным, почему различия в показаниях приборов в реальной атмосфере днем увеличиваются. По полученным ранее данным [163] генерация микродисперсной фракции аэрозоля происходит в основном в дневное время. Следовательно, и добавка в показаниях озонометра Модель-49 будет в это же время возрастать.

Таким образом, чтобы использовать озонометр Модель-49 в реальной атмосфере, необходимо либо улучшить входной аэрозольный фильтр, либо корректировать показания пропорционально счетной концентрации микродисперсной фракции аэрозоля. По результатам тестирования озонометра Модель-49 в аэрозольной камере была получена эмпирическая формула, позволяющая рассчитать отклик озонометра на изменение концентрации микродисперсной фракции аэрозоля:

$$N_{O_3} = 2,5 \cdot 10^{-2} 2r N_a^{1/2}, \quad (22)$$

где $2r$ – среднегеометрический диаметр моды аэрозольных частиц, мкм; N_a – их счетная концентрация, см⁻³.

Следует подчеркнуть, что наша группа не единственная, которая обратила внимание на завышение концентрации озона у приборов, работающих на принципе УФ-поглощения. Так, в работе [164] отмечается влияние аэрозоля на показания озонометра этого типа. В ряде работ искажение результатов показаний УФ-озонометров связывается с наличием в воздухе ароматических углеводородов [165–167]. Авторы [168] считают, что на показаниях таких приборов может сказаться наличие в воздухе паров ртути.

Все вышеизложенное послужило поводом для проведения комплексного эксперимента по определению основного типа инструмента для сети контроля воздуха в США [169]. По итогам достаточно сложного эксперимента оказалось, что ароматические соединения и ртуть не оказывают заметного влияния на показания УФ-озонометров. Аэрозоль же рекомендуется учитывать.

Надо отметить, что в большинстве ситуаций влияние аэрозоля на показания УФ-озонометров не очень существенно. Это было проверено нами в ходе следующего эксперимента. С начала 90-х гг. в России осуществляется эксперимент «Тройка» – исследование состава воздуха с помощью вагона-лаборатории вдоль Транссибирской магистрали от Москвы до Хабаровска [170]. В один из экспериментов было проведено сопоставление данных измерений УФ-озонометрами, установленными в вагоне-лаборатории, и хемилюминесцентными приборами из комплекта мобильной станции ИОА СО РАН [171]. Станция и вагон-лаборатория двигались параллельно на участке трассы, который показан на рис. 7.

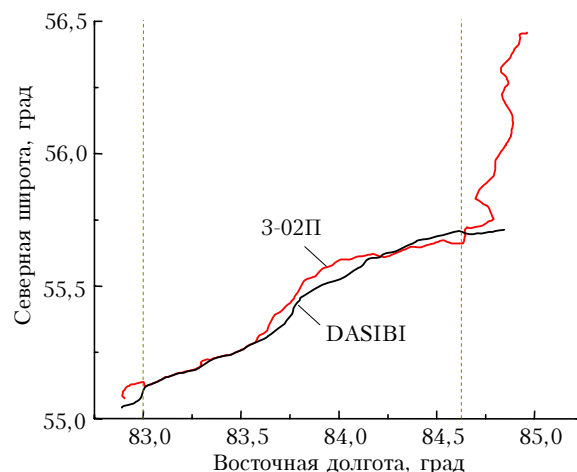


Рис. 7. Маршруты движения мобильной станции АКВ-2 (трасса М53) и вагона-лаборатории 21 марта 2004 г.

Из рис. 7 видно, что на участке от Новосибирска до ст. Болотной (120 км, расстояние между пунктирными линиями) маршруты движения обеих измерительных платформ были близки между собой.

Полученные в ходе эксперимента данные приведены на рис. 8. Видно, что результаты измерений практически не различаются между собой. По

крайней мере, они не выходят за коридоры паспортных погрешностей приборов.

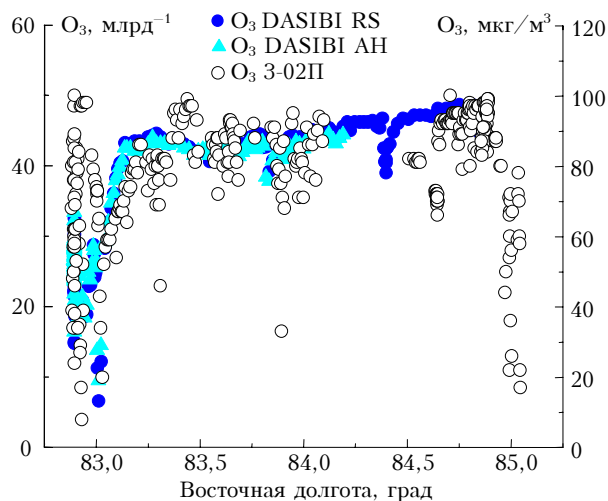


Рис. 8. Данные измерений озона УФ-озонотрами (DASIBI RS и AH) и хемиллюминесцентным озонотром 3-02П

На основании вышеизложенного отметим, что при использовании УФ-озонотромов для измерений озона в реальной атмосфере, по-видимому, необходимы постоянный контроль микродисперсной фракции аэрозоля либо применение дополнительных фильтров, которые не должны при этом уничтожать озон.

В то же время, когда сравниваются контактные приборы, работающие по одному методу, результаты совпадают, как правило, в пределах коридора ошибок. Таких сравнений выполнено достаточно много, например в [172].

4.2. Сопоставление дистанционных средств

В отличие от контактных средств, дистанционные трудно откалибровать в контролируемых лабораторных условиях. Поэтому признание той или иной новой измерительной системы, пригодной для атмосферных наблюдений, осуществляется через процесс интеркалибровок с уже действующими.

Начиная с 1998 г. в течение нескольких лет в рамках проекта SHADOZ (Southern Hemisphere ADditional OZonesondes) было сопоставлено общее содержание озона, измеряемое электрохимическими озонотрами и датчиком TOMS, установленным

на спутниках серии «Нимбус» [173]. Оказалось, что каждый из инструментов дает погрешность порядка 5%. Среднее различие между показаниями двух систем лежит в пределах 2–7% и варьирует от 0 до 11%.

В [174] в рамках того же эксперимента SHADOZ сравнивались вертикальные профили озона, измеренные озонотрами, диодным спектрометром ZAOZ, поднимаемым на баллоне, спутниковым датчиком UARS (Upper Atmosphere Research Satellite), запущенным в рамках эксперимента HALOE (HALogen Occultation Experiment), и датчиком, используемым в SAGE II (Stratospheric Aerosols and Gas Experiment II). Несмотря на то что каждый из приборов измерял концентрацию озона не хуже 3,5% в стратосфере и 5–6% в тропосфере, различия в показаниях достигали 12% в стратосфере и 25% в тропосфере. Кроме того, зафиксированы систематические расхождения в высоте слоев озона до 400 м. Эти же авторы в дальнейшем расширили список спутниковых датчиков для сопоставления с ZAOZ и SHADOZ. Полученные ими результаты представлены в табл. 3, заимствованной из [175].

В [176] тестируются еще два спутниковых прибора SBUV (Solar Backscattered Ultra Violet), SAGE II, метод обращения и озонотрады. Показано, что в северных средних широтах неопределенность составляет 8% в слое 0–10 км (для интегрального озона), хотя озонотрады дают лучшее разрешение по высоте. В слое 20–28 км неопределенность снижается до 4–6%. Подобные оценки для стратосферы получены и в [177].

В данной статье изложены в основном результаты, полученные в последние годы. Более ранние сопоставления можно найти в [178–180].

Имеется цикл работ по сопоставлению данных, полученных с помощью лидаров, со спутниковыми данными. При этом сами лидары калибруются по контактным средствам [9, 181, 182].

В [183] приведены результаты сопоставления лазерного зондирования и измерений датчиком GOME 1. Авторами выявлено, что в слое 20–40 км расхождения между данными составляют в среднем 8%. При этом ими зафиксирован любопытный факт, который пока не находит объяснения. Летом данные GOME 1 на 6,4% ниже, чем лидарные. Зимой (октябрь–март), наоборот, концентрация озона, измеренная лидаром, выше на 11,7%, чем измеренная со спутника. Близкие результаты получены и в [184].

Таблица 3

Прибор	Регистрация высоты, м	Погрешность стратосферы, %	Неопределенность стратосферы, %	Погрешность тропосферы, %	Неопределенность тропосферы, %
Озонотрады	+400/600	65	–1 ... +5	10	?
HALOE	±100	<3	4±1	н/о	н/о
SAGE II	±100	<3	3±2,6	40	–60
SMR	±100	20	7±10	н/о	н/о
OSIRIS	–300	15	0±3	н/о	н/о
GOMOS	±100	7	2±1,5	н/о	н/о
MIRAS	±10	11	1±5	н/о	н/о

Примечание: н/о – не определено.

В Кируне во время полевых экспериментов SOLVE-2 и VINTERSOL сравнивалось несколько инструментов [185]: установленного на борту DC-8 (НАСА) рамановского лидара AROTAL (Airborne Raman Ozone, Temperature, and Aerosol Lidar) и лидара дифференциального поглощения POAM-3 (Polar Ozone and Aerosol Measurement 3). В слое 18–24 км показания AROTAL и DIAL совпадали в пределах $0,25 \text{ млн}^{-1}$ или лучше чем на 10%, хотя были выше, чем показания POAM-3 и озонзондов. Ниже 18 км расхождения превышали 20%. В этом слое валидация спутниковых данных проводилась с помощью самолетов.

Вообще самолетный метод, по-видимому, наиболее эффективный способ верификации спутникового оборудования. В подтверждение этого предположения приведем табл. 4, в которой собраны данные о таких экспериментах.

Из табл. 4 видно, что для верификации спутниковых данных используются самые разные самолеты. Те, которые летают только в тропосфере – Falcon, DC-8, и высотные зондировщики: ER-2, M-55 «Геофизика», поднимающиеся до высоты 20–22 км.

Значительный объем сопоставлений выполнен для спутниковых приборов дистанционными средствами, установленными на земле. Часть результатов изложена в [201–211]. Поскольку в них в основном речь идет либо об интегральном содержании, либо о профилях с не очень хорошим разрешением, то останавливаться подробно на них не будем.

В настоящее время на работающих спутниках имеется несколько приборов, измеряющих вертикальные профили озона разными методами, поэтому возникает потребность сопоставления получаемых данных. И такие работы уже выполняются.

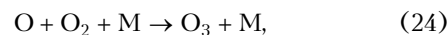
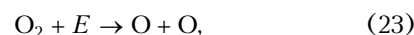
В [212] показано, что различия в показаниях составляют: ASUR – SCIMACHY в среднем $\pm 15\%$; ASUR – MIPAS $0...+6\%$; ASUR – OSIRIS до 17% ;

ASUR – SMR $-6...+17\%$. По данным [213], различия между тестируемыми приборами дают величину до $\pm 15\%$. Еще одно сравнение дало величину различий от 4 до 15% в [214].

5. Генераторы озона

Для калибровки контактных средств, а также для многочисленных приложений в промышленности и медицине необходимо не только измерять концентрацию озона, но и его генерировать. При этом концентрация на выходе генератора должна быть известна. Наиболее полно теория озона при применении электроразрядных и фотолизных генераторов озона изложена в [7, 10, 215, 216].

Озон можно получить в газообразной среде, которая содержит молекулярный кислород, если его подвергнуть целенаправленному физико-химическому воздействию с целью диссоциации на атомы:



где E – определенный вид воздействия на исходную молекулу кислорода; M – молекула нейтрального газа, снимающая избыточную энергию.

Побудителем реакции могут быть тепловое воздействие, электрический разряд (тлеющий, искровой, коронный, барьерный, поверхностный и т.д.), поток квантов света длиной волны менее $0,24 \text{ мкм}$, а также другие виды высокоэнергетического электромагнитного излучения. В жидкой среде озон получают электролизом.

Методы генерации озона достаточно разнообразны. Наиболее распространен в промышленности электроразрядный. Он позволяет получить большое количество озона в высоких концентрациях при относительно невысоких затратах энергии. Фотохимические методы генерации имеют свои достоинства, поскольку обеспечивают получение особо чистых,

Таблица 4

Инструмент	Самолет	Компонент	Контрольный метод	Ссылка
ATMOS	ER-2	N_2O , O_3 , NO_y , H_2O , CH_4 , CO	<i>In situ</i>	[186, 187]
GOME	Falcon	NO_2	<i>In situ</i>	[188]
	Falcon	NO_2 , H_2CO	<i>In situ</i>	[189]
HALOE	ER-2	H_2O , CH_4	<i>In situ</i>	[190]
ILAS	Falcon	O_3	<i>In situ</i> , ДИК	[191]
	ER-2	H_2O , CH_4	<i>In situ</i>	[182]
MAHRSI	Falcon	ОН	ДИК	[193]
MIPAS	M-55 «Геофизика»	N_2O , O_3 , HNO_3 , H_2O , CH_4	<i>In situ</i> , ДИК, СИК	[194]
	Falcon	H_2O	лидар	[195]
SCIMACHY	Falcon	H_2O , O_3 , NO_2 , N_2O , BrO , OCIO	<i>In situ</i> , лидар	[195]
MOPITT	DC-8	CO	<i>In situ</i>	[196]
	Falcon	CO	<i>In situ</i>	[197]
POAM-3	DC-8	O_3	<i>In situ</i> , лидар	[198, 199]
	MOZAIC	H_2O , O_3	<i>In situ</i>	[200]

изотропных озоновоздушных и озонкислородных смесей. В них нет других примесей, которые неизбежно возникают при электрическом разряде с его меньшей химической селективностью. Поэтому фотохимические озонаторы более востребованы при лабораторных исследованиях, в медицинской практике, метрологии, химии.

Подробный перечень патентов по генераторам озона и различным установкам с использованием озона имеется в [14]. Некоторые промышленные генераторы и их тактико-технические характеристики приведены в [174–219].

За период, пока обзор находился в редакции в стадии подготовки к печати, вышли новые публикации по его теме. Поскольку они принципиально не изменяют концепцию обзора, но могут привлечь внимание читателя, интересующегося данной проблемой, приведем их список [220–239].

Автор благодарит В.П. Челибанова за предоставление большого объема данных по контактному методу и приборам измерения озона, что существенно помогло в работе над обзором.

Работа выполнена при поддержке программы № 16 Президиума РАН, программ № 9 и 11 Отделения наук о Земле РАН, грантов РФФИ № 07-05-00645 и 08-05-10033, проекта МНТЦ № 3032.

1. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1973. 292 с.
2. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1980. 288 с.
3. Гуцин Г.П., Виноградова Н.Н. Суммарный озон в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 240 с.
4. Dobson G.M.B. Forty years research on atmospheric ozone at Oxford: a History // *Appl. Opt.* 1968. V. 7. N 3. P. 387–405.
5. Megie G. Ozone et proprietes oxydantes de la troposphere // *Meteorol. Ser.* 8. 1996. N 13. P. 11–28.
6. Schönbein C.F. Über die Erzeugung des Ozons auf Chemischen Wege. Basel, 1944. 328 S.
7. Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 480 с.
8. Кароль И.Л., Розанов В.В., Тимофеев Ю.М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 192 с.
9. Parrish D.D., Fehsenfeld F.C. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 1921–1957.
10. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974. 322 с.
11. Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 328 с.
12. Автоматические газоанализаторы. М.: НИИЭХТ, 1961. 38 с.
13. Альперин В.З. Кулонометрическое определение микроконцентраций озона с помощью непроточной ячейки // *Автоматизация химического производства.* 1969. Вып. 5. С. 98–103.
14. Казаков С.А., Лукомский Н.Г., Туренко А.А., Челибанов В.П. Методы и средства измерения концентрации озона // *Озон и другие экологически чистые окислители.* Наука и технология. М.: Университет и школа, 2003. С. 104–151.

15. Regener V.H. On a sensitive method for the recording of atmospheric ozone // *J. Geophys. Res.* 1960. V. 65. N 12. P. 3975–3977.
16. Regener V.H. Measurement of atmospheric ozone with chemiluminescent method // *J. Geophys. Res.* 1964. V. 69. N 18. P. 3795–3800.
17. Большакова Л.Г., Васильева В.А. О хемиллюминесценции родамина С // *Проблемы физики атмосферы.* 1968. Вып. 6. С. 78–86.
18. Дмитриев М.Т. О специфических анализах малых концентраций озона // *Гигиена и санитария.* 1974. № 10. С. 59–64.
19. Константинова-Шлезингер М.А. Флюоресцентный метод определения содержания озона в воздухе // *Тр. Эльбрусской экспедиции АН СССР и ВИЭМ.* М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 49–60.
20. Viallon J. Towards a UV laser based primary photometer at the BIRM // *Workshop CCQM-P28.* Trans. 7–8 April 2005.
21. Krupa S.V., Legge A.H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective // *Environ. Pollut.* 2000. V. 107. N 1. P. 31–45.
22. Grosjen D., Williams E.L.II., Grojen E. Monitoring ambient ozone with a network of passive samplers: a feasibility study // *Environ. Pollut.* 1995. V. 88. N 3. P. 267–273.
23. Namiesnik J., Gorecki J., Kozlowski E., Torres L., Mathien J. Passive dosimeters – an approach to atmospheric pollutants analysis // *The Science of the Total Environ.* 1984. V. 38. N 3. P. 225–258.
24. Cao X.L., Hewitt C.N. Application of passive samplers to the monitoring of low concentrations of volatile organic compounds in indoor and ambient air: a review // *Environ. Sci. and Technol.* 1991. N 12. P. 1055–1062.
25. Cox R.M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies // *Environ Pollut.* 2003. V. 126. N 3. P. 301–311.
26. Hauser T.R., Bradley D.W. Specific spectrophotometric determination of ozone in the atmosphere using ½-Di-(4-pyridyl)ethylene // *Anal. chem.* 1966. V. 38. P. 1529–1532.
27. Cox R.M., Malcolm J.W. Passive ozone monitoring for forest health assessment // *Water, Air, and Soil Pollut.* 1999. V. 116. N 1–2. P. 334–339.
28. Goton T. Estimation of pollutant concentrations in the atmosphere by measuring corrosion rates of several metals. 1. Correlation between reflectance of each exposed metal and elongation of exposed rubber up to the break point // *Atmos. Environ.* 1993. V. 27A. N 5. P. 565–571.
29. Teing H., Lau T. A new all season passive sampling system for monitoring ozone in air // *Environ. Monit. and Assess.* 2000. V. 65. N 1. P. 129–137.
30. Kanno S., Yanagisawa Y. Passive ozone/oxidant sampler with coulometric determination using I₂/nylon-6 charge-transfer complex // *Environ. Sci. and Technol.* 1992. V. 26. N 4. P. 744–749.
31. Serrano E., Castro M. In improved direct method of rubber cracking analysis for estimated 24-hour ozone levels // *Atmos. Environ.* 1993. V. 27A. N 4. P. 431–442.
32. Cao X.L., Hewitt C.N. Build-up of artifacts on adsorbents during storage and its effects on passive sampling and gas chromatography-flame ionization detection of low concentrations of volatile organic compounds in air // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 688. P. 368–374.

33. *Сабитова Л.В.* Разложение озона на катализаторах окисного типа и некоторых природных материалах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987. 21 с.
34. *Vacu A.* Атмосферный озон. М.: Мир, 1965. 85 с.
35. *Bradley C.E., Haagen-Smit A.J.* The application of rubber in the quantitative determination of ozone // *Rubber Chem. Technol.* 1951. V. 24. N 7. P. 750–755.
36. *Renzetti N.* Ozone in Los Angeles atmosphere // *Ozone chemistry and Technology.* Washington, 1959. P. 230–262.
37. *Зуев В.Е.* Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 288 с.
38. *Зуев В.Е., Копытин Ю.Д., Кузиковский А.В.* Нелинейные оптические эффекты в аэрозолях. Новосибирск: Наука, 1980. 184 с.
39. *WMO.* 1989. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989. Global Ozone Research and Monitoring Project Report. N 20. Geneva, Switzerland: WMO 30 p.
40. *Platt U.* Differential optical absorption Spectroscopy (DOAS) // *Air Monitoring by Spectrosc. Techn. Chem. Anal. Series.* 1994. V. 127. N 1. P. 27–84.
41. *Vandaele E.C., Tsouli A., Carleer M., Colin R.* UV Fourier transform measurements of tropospheric O₃, NO₂, SO₂, benzene, and toluene // *Environ. Pollut.* 2002. V. 116. N 2. P. 193–201.
42. *Stevens P.S., Mather J.H., Brune W.H., Eisele F., Tanner D., Jefferson A., Cantrell C., Shetter R., Sewall S., Fried A., Henry B., Williams E., Baumann K., Goldan P., Kuster W.* HO₂/OH and RO₂/HO₂ ratios during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment: measurement and theory // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. N 5. P. 6379–6391.
43. *Harder J.W., Fried A., Sewell S., Henry B.* Comparison of tunable diode laser and long-path ultraviolet/visible spectroscopic measurements of ambient formaldehyde concentrations during the 1993 OH Photochemistry experiment // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. N 5. P. 6267–6282.
44. *Хмелевцов С.С., Коршунов В.А., Вдовенков А.М.* Ультрафиолетовый трассовый газоанализатор ДОАС-4Р // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 11. С. 998–1003.
45. *Коршунов В.А., Хмелевцов С.С., Бусыгина Д.И., Хмелевцов В.С.* Непрерывные синхронные измерения концентрации диоксида серы, формальдегида, диоксида азота и озона с помощью трассового газоанализатора «ДОАС-4Р» в г. Обнинск летом 2002 // *Метеорол. и гидрол.* 2004. № 11. С. 97–106.
46. *Wunch D., Taylor J.R., Fu D., Bernath P., Drummond J.R., Midwinter C., Strong K., Walker K.A.* Simultaneous ground-based observations of O₃, HCl, N₂O and CH₄ over Toronto, Canada by three Fourier transform spectrometers with different resolutions // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 5. P. 1275–1292.
47. *Виролайнен Я.А., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М.* Дистанционное зондирование температуры и газового состава атмосферы с использованием наземных тепловых ИК Фурье-спектрометров // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20. № 3. С. 253–257.
48. *Wang S., Ackermann R., Stutz J.* Vertical profiles of O₃ and NO_x chemistry in the polluted nocturnal boundary layer in Phoenix, AZ: 1. Field observations by long-path DOAS // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 9. P. 2671–2693.
49. *Зуев В.Е.* Лазер-метеоролог. Л.: Гидрометеониздат, 1974. 180 с.
50. *Зуев В.Е., Зуев В.В.* Дистанционное оптическое зондирование атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1992. 232 с.
51. *Самохвалов И.В., Копытин Ю.Д., Ипполитов И.И., Балин Ю.С., Зуев В.В., Клишкин В.М., Лазарев С.В., Матвиенко Г.Г., Митченков В.М., Соcнин А.В., Хмельницкий Г.С., Шаманаев В.С., Дудельзак А.Э.* Лазерное зондирование тропосферы и подстилающей поверхности. Новосибирск: Наука, 1987. 262 с.
52. *Назаров И.М., Николаев А.Н., Фридман Ш.Д.* Основы дистанционных методов мониторинга загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 280 с.
53. *Захаров В.М., Костко О.К.* Метеорологическая лазерная локация. Л.: Гидрометеониздат, 1977. 221 с.
54. *Хинкли Е.Д.* Лазерный контроль атмосферы. М.: Мир, 1979. 416 с.
55. *Межерис Р.* Дистанционное зондирование атмосферы. М.: Мир, 1987. 550 с.
56. *Zuev V.V.* Siberian lidar station // *Proc. of Int. Workshop ISTC «Baikal-2006».* Tomsk: V-Spektr, 2006. P. 27–30.
57. *Pelon J., Megie G.* Ozone monitoring in the troposphere and lower stratosphere: Evaluation and operation of a ground-based station // *J. Geophys. Res. D.* 1982. V. 87. N 3. P. 4947–4985.
58. *Godin S., Megie G., Pelon J.* Systematic lidar measurements of the stratospheric ozone vertical distribution // *Geophys. Res. Lett.* 1989. V. 16. N 17. P. 547–550.
59. *Nakane H., Park C.B., Sugimoto N., Matsui I., Nagahama T., Mizuno A., Fukui Y., Morihira A., Fujinuma Y.* Lidar and Millimeter-wave observations // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece, 2004. P. 47–48.
60. *Simeonov V., Ristori P., Balin I., Calpini B., van den Bergh H.* New DIAL based on a N₂ // *The ESCOMPTE Campaign Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece, 2004. P. 109–110.
61. *Martin R., Burrows J.P.* Introduction // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 2–7.
62. *Singer S.E., Wentworth R.C.* A method for the vertical ozone distribution from a satellite // *J. Geophys. Res.* 1957. V. 62. N 2. P. 299–308.
63. *Львова А.А., Микиров А.Е., Полосков С.М.* Ракетные исследования распределения озона с высотой во время полного солнечного затмения // *Геомagnetизм и аэрон.* 1964. Т. 4. № 6. С. 1082–1088.
64. *Иозенас В.А., Краснополский В.А., Кузнецов А.П., Лебединский А.И.* Исследование озоносферы Земли со спутников // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1969. Т. 5. № 2. С. 149–159.
65. *Иозенас В.А., Краснополский В.А., Кузнецов А.П., Лебединский А.И.* Исследование планетарного распределения озона по ультрафиолетовым спектрам, измеренным на спутниках // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1969. Т. 5. № 4. С. 395–403.
66. *Краснополский В.А.* Ультрафиолетовый спектр отраженного земной поверхностью излучения и его использование для определения общего содержания вертикального распределения атмосферного озона // *Геомagnetизм и аэрон.* 1966. Т. 6. № 2. С. 298–306.
67. *Clarmann T.V., Glatthor N., Koukouli M.E., Stiller G.P., Funke B., Grabowski U., Höpfner M., Kellmann S., Linden A., Milz M., Steck T., Fischer H.* MIPAS measurements of upper tropospheric C₂H₆ and O₃ during the southern hemispheric biomass burning season in 2003 // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 22. P. 5861–5872.

68. Torres O., Bhartia P.K. Impact of tropospheric aerosol absorption on ozone retrieval from backscattered ultraviolet measurements // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104. N 17. P. 21569–21577.
69. Coldewey-Egbers M., Weler M., Lamsal L.N. Total ozone retrieval from GOME UV spectral data using the weighting function DOAS approach // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2004. V. 4. N 4. P. 4915–4944.
70. Laine V., Heikinheimo M. Estimation of surface albedo from NOAA AVHRR data in high latitude // *Tellus. A.* 1996. V. 48. N 3. P. 424–441.
71. Bender F.A.-M., Rodhe H., Charlson R.J., Ekman A.M.L., Loeb N. 22 views of the global albedo – comparison between 20 GCMs and two satellites // *Tellus. A.* 2006. V. 58. N 3. P. 320–330.
72. Соболев В.В. Курс теоретической астрофизики. М.: Наука, 1967. 528 с.
73. Кондратьев К.Я., Тимофеев Ю.М. Термическое зондирование атмосферы со спутников. Л.: Гидрометеопиздат, 1970. 410 с.
74. Кондратьев К.Я., Тимофеев Ю.М. Метеорологическое зондирование атмосферы из космоса. Л.: Гидрометеопиздат, 1978. 280 с.
75. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. 203 с.
76. Зуев В.Е., Наац И.Э. Обратные задачи лазерного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1982. 242 с.
77. Ghazi A., Ebel A., Heath D.F. A study of satellite observations of ozone and stratospheric temperatures during 1970–1971 // *J. Geophys. Res.* 1976. V. 81. N 30. P. 5365–5373.
78. Frederick J.E., Hays P.B., Guenther D.F., Heath D.F. Ozone abundances in the lower mesosphere deduced from backscattered solar radiances // *J. Atmos. Sci.* 1977. V. 34. N 12. P. 1987–1994.
79. Prabhakara C., Rodgers E.B., Salomonson V.V. Remote sensing of the global distribution of total ozone and inferred upper-tropospheric, circulation from Nimbus IRIS experiments // *Pure. and Appl. Geophys.* 1973. V. 106–108. N 5–7. P. 1226–1237.
80. Heath D.F., Krueger A.J., Mateer C.L. The Nimbus-4 backscatter ultraviolet (BUV) atmospheric ozone experiment. Two years of operation // *Pure. and Appl. Geophys.* 1973. V. 106–108. N 5–7. P. 1238–1253.
81. Heath D.F., Krueger A.J., Roeder H.A., Henderson B.H. The Solar Backscatter Ultraviolet and Total ozone Mapping Spectrometer (SBUV/TOMS) for Nimbus-G // *Opt. Eng.* 1975. V. 14. N 4. P. 323–331.
82. Clerbaux C., Hadji-Lazaro J., Turquety S., M'egie G., Coheur P.-F. Trace gas measurements from infrared satellite for chemistry and climate applications // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2003. V. 3. N 2. P. 2027–2058.
83. De Land M.T., Huang L.K., Taylor S.L., McKay C.A., Cebula R.P., Bhartia P.K., McPeters R.D. Long-Term SBUV-2 Instrument Calibration for Version 8 Ozone Data // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 321–322.
84. Wild J.D., Miller A.J., Nagatani R.N., Flynn L., McCormick M.P., Froidevaux L., De la Noë J., Godin-Beekman S., Kämpfer N., McDermid I.S., Nakane H., Parrish A., Steinbrecht W., Swart D. A Combined Time Series of Ozone Profiles from SBUV b SBUV/2 // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 641–642.
85. Koopman R.M., Attema E., Dehn A., De Laurentis M., Frerick J., Laur H., Lecomte P., Mantovani R., Saavedra de Miguel L., Snoeij P. The Envisat Atmospheric Chemistry Mission: Status and Performance // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 567–568.
86. Dinelli B.M., Magnani L., Carlotti M., Ridolfi M., Dudhia A. GEO-MTR: D2-Dimensional Multi-Target Retrieval system for MIRAS/ENVISAT observations // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 97–98.
87. Bracher A., Eichmann K.-U., von Savigny C., Weber M., Burrows J.P. Ozone distributions in the Arctic winter/spring 2002/2003 as measured by the three atmospheric ENVISAT instruments GOMOS, MIRAS, and SCIMACHY // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 57–58.
88. Khosrawi F., Müller R., Proffitt M.H., Makajima N. Monthly averages of nitrous oxide and ozone for the Northern and Southern Hemisphere high latitudes: A «1-year climatology» derived from ILAS/ILAS-II observations // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D11S11. doi: 1029/2005 JD006384.
89. Urban J., Le Flochmoen E., Lautie N., Jiménez C., Eriksson P., de La Noë J., Dupuy E., Ekström M., El Amraoui L., Frisk U., Murtagh D., Olberg M., Ricaud P. Odin/SMR limb observations of stratospheric trace gases: Level 2 processing of ClO, N₂O, HNO₃, and O₃ // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D14307. doi: 10.1029/2004 JD005741.
90. Pitts M.C., Thomason L.W., Zawodny J.V., Wenny B.N., Livingston J.M., Russell P.B., Yee J.-H., Swartz W.H., Shetter R.E. Ozone observations by the Gas and Aerosol Measurement Sensor during SOLVE 11 // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 9. P. 2695–2709.
91. Geer A.J., Lahoza W.A., Bekki S., Bormann N., Errera Q., Eskes H.J., Fonteyn D., Jackson D.R., Juckes M.N., Massart S., Peuch V.-H., Rharmili S., Segers A. The ASSET intercomparison of ozone analyses: method and first results // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 5445–5474.
92. Liu X., Chance K., Kurosu T.P. Improved ozone profile from GOME data with degradation correction in reflectance // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 6. P. 1575–1583.
93. Lichtenberg G., Kleipool Q., Krijger J.M. SCIMACHY Level 1 data: calibration concept and in-flight calibration // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 5347–5367.
94. Stolarski R.S., Frith S.M. Search for evidence of trend slow-down in the long-term TOMS/SBUV total ozone data record: the importance of instrument drift uncertainty // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 4057–4065.
95. McPeters R., Cohen R. TOMS/Nimbus 7, TOMS/ADEOS, and TOMS/ Earth Probe // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 8–9.
96. Burrows J.P. GOME-1/ERS-2 // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 9–13.
97. Clerbaux C., Turquety S., Hadji-Lazaro J. IMG/ADEOS // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 13–15.
98. Drummond J.R., Edwards D.P. MOPITT/Terra // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 15–18.
99. Kahn R. MISR/Terra // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 18–21.
100. Remer L. MODIS/Terra & Aqua // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 21–22.
101. Burrows J.P. SCIMACHY/ENVISAT // *IGActiv. Newslett.* 2007. N 35. P. 23–26.

102. Bernath P. ACE-FTS/SCISAT-1 // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 27–28.
103. Froidevaux L. MLS/Aura // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 28–30.
104. Levelt P.F., Bhartia P.K., Noordhoek R., Tamminen J. OMI/Aura // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 30–33.
105. Taure D., Liferman A. PARASOL/PARASOL // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 35–37.
106. Winker D. CALIOP/CALIPSO // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 37–39.
107. Eisinger M. GOME-2/MetOp // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 40–41.
108. Clerbaux C., Camy-Peyret C., Schluessel P., Phulpin T. IASI/MetOp // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 41–43.
109. Crisp D. OCO/OCO // IGACTiv. Newslett. 2007. N 35. P. 43–45.
110. Götz F.W.P. Zum Strahlungsklima des Spitzbergen-sommers. Strahlungs und Ozonmessungen in der Königsbucht, 1929 // Gerl. Beitr. Geophys. 1931. Bd 31. S. 119–154.
111. Coblenz W.W., Stair R. Distribution of ozone in the stratosphere // J. Research. 1939. V. 22. P. 295–373.
112. Vassy A. Radiosonde Special pour la mesure de la repartition vertieede de l'ozone atmosferique // J. Sci. Meteorol. 1958. V. 10. N 1. P. 63–69.
113. Paetzold H.K. Messungen des atmospherischen Ozons // Hesse W. Handbuch die Aerologie. Berlin, 1961. P. 458–531.
114. Брутаев А.С., Иоженас В.А. Озонное радиозондирование атмосферы // Тр. ЦАО. 1968. Вып. 70. С. 58–65.
115. Wolff M., Ruhe W., Hoops J., Herber A., Schrems O. New Balloon-borne Optical sensor for stratospheric ozone-measurements // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Kos, Greece, 2004. P. 645–646.
116. Murata I., Sato K., Yamagami T., Okano S., Tsutsumi M., Noguchi K., Fukunishi H. Development of a balloon-borne Optical Ozone Sensor with GPS receiver // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Kos, Greece, 2004. P. 587–588.
117. Weidner F., Bosch H., Butz A., Dorf M., von Friedeburg C., Pfeilsticker K., Camy-Peyret C. New Light-Weight Balloon-borne DOAS-Instrument for In-Situ Limb Studies // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Kos, Greece, 2004. P. 508–509.
118. Weidner F., Bosch H., Bovensmann H., Burrows J.P., Butz A., Camy-Peyret C., Dorf M., Gerilowski K., Gurlit W., Platt U., von Friedeburg C., Wagner T., Pfeilsticker K. Balloon-borne limb profiling of UV/Vis skylight radiances, O₃, NO₂, and BrO: technical set-up and validation of the method // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 5. P. 1409–1442.
119. Borch F., Pommereau J.-P., Garnier A., Pinhanda M. Evaluation of SHADOZ sondes, HALOE and SAGE II ozone profiles at the tropics from SAOZ UV-Vis remote measurements onboard long duration balloons // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 5. P. 1381–1397.
120. Горбачев С.Ф., Демидова Л.Г., Колесников В.Н., Матафонов А.П., Охрий А.И., Павлычева Н.К., Парамонов А.В., Пластичи Ю.А., Поляниченко А.В., Райкунов Г.Г., Рахимов З.В., Фуников А.М., Южакова И.П. Компактный УФ-спектрометр для зондовых исследований верхних слоев атмосферы // Оптич. ж. 2000. Т. 67. № 3. С. 74–79.
121. Regener V.H. On a sensitive method for the recording of atmospheric ozone // J. Geoph. Res. 1960. V. 65. N 12. P. 3975–3977.
122. Regener V.H. Measurement of atmospheric ozone with chemi-luminescent method // J. Geoph. Res. 1964. V. 69. N 18. P. 3795–3800.
123. Brezgin N.I., Chizkov A.F., Kuznetsov G.I., Shtirkov O.V. Rocket observation of atmospheric ozone and aerosol // Proc. Joint Symp. of Atmos. Ozone. Berlin, 1977. V. 2. P. 47–52.
124. Konkov V.I., Perov S.P. Some preliminary results of chemiluminescent measurements of atmospheric ozone by meteorological rocket // Proc. Joint Symp. of Atmos. Ozone. Berlin, 1976. V. 2. P. 43–46.
125. Perov S.P., Tishin S.V. A rocket gas cheluminescent technique for measurement of atomic oxygen and ozone concentration in the 15–95 km region, in Atmospheric ozone // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Haldikidiki Greek, 1985. P. 527–531.
126. Hilsenrath E., Seiden L., Goodman P. An ozone measurement in the mesosphere and stratosphere by means of a rocket sonde // J. Geophys. Res. 1969. V. 74. N 28. P. 6873–6880.
127. Randhawa J.S. Ozone sonde for rocket flight // Nature (Gr. Brit.). 1967. V. 213. N 5071. P. 53–54.
128. Brewer A.W., Milford K.R. The Oxford-Kew ozonsonde // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1960. V. 256. P. 470.
129. Komhyr W.D. Electrochemical concentration cells for gas analysis // Ann. Geophys. 1969. V. 25. N 2. P. 203–210.
130. Kobayashi J., Toyama Y. On various methods of measuring the vertical distribution of atmospheric ozone (III) – Carbon iodine type chemical ozonsonde // Pap. Meteorol. Geophys. 1966. V. 17. N 1. P. 113–126.
131. Sreedharan C.R. An Indian electrochemical ozonsonde // J. Sci. Instr. Ser. 2. 1968. V. 1. P. 995–997.
132. Gengehen W., Qinxin K., Yujian X., Xiaowei W., Hongbin C., Shuqing M. Development and intercomparison of ozonsonde system in China // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Kos, Greece. 2004. P. 633–634.
133. Rönnebeck K., Sonntag D. Eine weiterentwickelte elektrochemische Ozonradiosonde // Z. Meteorol. 1976. Bd 26. H. 1. S. 15–20.
134. Smit H.G.J., Kby D. Julich Ozone Sonde Intercomparison Experiment (JOSIE) // WMO. 1996. N 130. 41 p.
135. Smit H.G.J., Strater W. Performance of ECC Ozone Sondes of SPC-6A and ENSCI-Z Type // WMO. 1998. N 157. 38 p.
136. Smit H.G.J., Strater W. Julich Ozone Sonde Intercomparison Experiment 2000 // WMO. 2004. N 158. 40 p.
137. Kerr J.B., Fast H., Me Elroy C.T. The 1991 WMO International Ozone Sonde Intercomparison at Vanscoy, Canada // Atmosphere–Ocean. 1994. V. 32. N 4. P. 685–716.
138. Komhyr W.D., Barnes R.A., Brothers J.A. et al. Electrochemical concentration cell ozone sonde performance evaluation during STOIC // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 5. P. 9231–9244.
139. Fujimoto T., Sato T., Nagai K. Further evaluation and improvements of Japanese KS-Ozone sonde through JOSIE-2000 // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Kos, Greece. 2004. P. 540–541.
140. Stubi R., Levrat G., Viatte P., Calpini B. Study of the ECC ozone sondes Sensitivity to cathode solution

- concentration in-flight and laboratory conditions // Proc. Quadrennial Ozone Symposium Kos, Greece. 2004. P. 610–611.
141. *Johnson B.J., Oltmans S.J., Vömel H.* Electrochemical concentration cell (ECC) ozone sonde pump buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 19. 4393. doi: 10.1029/2001JD000557.
 142. *Большакова Л.Г.* О хемилюминесцентном методе измерения вертикального распределения озона в атмосфере // *Проблемы физики атмосферы.* 1969. Вып. 7. С. 113–125.
 143. *Белан Б.Д.* Самолеты-лаборатории для оптико-метеорологического и экологического зондирования // *Оптика атмосф. и океана.* 1993. Т. 6. № 1. С. 5–32.
 144. *Зуев В.Е., Белан Б.Д., Кабанов Д.М., Ковалевский В.К., Лукьянов О.Ю., Мележкин В.Е., Микущев М.К., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Покровский Е.В., Сакерин С.М., Тертугова С.А., Толмачев Г.Н., Тумаков А.Г., Шаманаев В.С., Шербаков А.И.* Самолет-лаборатория АН-30 «Оптик-Э» для экологических исследований // *Оптика атмосф. и океана.* 1992. Т. 5. № 10. С. 1012–1021.
 145. *Law K.S., Plantevin P.-H., Thouret V., Marengo A., Asman W.A.H., Lawrence M., Crutzen P.J., Müller J.-F., Hauglustaine D.A., Kanakidou M.* Comparison between Global Chemistry Transport Model Results and Measurement of Ozone and Water Vapour by Airbus In-Service Aircraft (MOZAIC) Data // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105. N 1. P. 1503–1525.
 146. *Marengo A., Thouret V., Nedelec P., Smit H., Helten M., Kley D., Karcher F., Simon P., Law K., Pyle J., Poschmann G., Von Wrede R., Hume C., Cook T.* Measurements of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, an overview // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 19. P. 25631–25642.
 147. *Patz H.-W., Volz-Thomas A., Hegglin M.I., Brunner D., Fischer H., Schmidt U.* In situ comparison of the NO_y instruments flown in MOZAIC and SPURT // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 9. P. 2401–2410.
 148. *Chaikovskiy A., Ivanov A., Balin Yu.* Monitoring aerosol and ozone in CIS regions in the frame of CIS-LINET // *Proc. of Int. Workshop ISTS «Baikal-2006».* Irkutsk, Russia. 2006. P. 25–27.
 149. *Man-Hal Kim, Soon-Chang Yoon, Sang-Woo Kim.* Comparison of vertical extinction profiles obtained from 2 ground-based Mie-scattering lidars at Gosan, Korea during ABC-EAREX 2005 // *Proc. of Int. Workshop ISTS «Baikal-2006».* Irkutsk, Russia. 2006. P. 19–22.
 150. *Jun Zhou, Dong Liu, Xinlian Xue.* Asian dust and cirrus from lidar measurements over Hefei, China // *Proc. of Int. Workshop ISTS «Baikal-2006».* Irkutsk, Russia. 2006. P. 22–24.
 151. *Chanin M.L., Garnier A., Hauchecorne A., Parteneuve J.A.* A Doppler LIDAR for measuring winds in the middle atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* 1989. V. 16. N 11. P. 1273–1276.
 152. *Flesia C., Korb L.C.* Theory of the double-edge molecular technique for Doppler lidar wind measurement // *Appl. Opt.* 1999. V. 38. N 3. P. 432–440.
 153. *Зуев В.В.* Сибирская лидарная станция – уникальный экспериментальный комплекс для дистанционных исследований атмосферы // *Оптика атмосф. и океана.* 2000. Т. 13. № 1. С. 94–99.
 154. *Ansmann A., Riebesell M., Wandinger U., Weitkamp C., Voss E., Lahmann W., Mischealis W.* Combined Raman elastic-backscatter lidar for vertical profiling of moisture, aerosol extinction and lidar ratio // *Appl. Phys. B.* 1992. V. 55. P. 18–28.
 155. *Fenn M.A., Browell E.V., Grant W.B.* Airborne lidar measurement of ozone and aerosols during the Pacific exploratory mission-tropics A // *Abstracts of Paper of XIX ILRC.* Hampton, 1998. P. 269–271.
 156. *McCormick E.* Third international lidar researchers directory. Hampton, NASA, 1993. 136 p.
 157. *Stefanutti L., Castagnoli F., DelGuasta M.* The Antarctic ozone LIDAR system // *Appl. Phys. B.* 1992. V. 55. P. 3–12.
 158. *Зуев В.В., Ельников А.В., Бурлаков В.Д.* Лазерное зондирование средней атмосферы. Томск: РАСКО, 2002. 352 с.
 159. *Аришинов М.Ю., Белан Б.Д., Краснов О.А., Ковалевский В.К., Пирогов В.А., Плотников А.П., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В.* Сравнение ультрафиолетового и хемилюминесцентного озонметров // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 8. С. 723–726.
 160. *Аришинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Покровский Е.В., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н.* Автоматический пост для мониторинга малых газовых составляющих атмосферного воздуха // *Метеорол. и гидрол.* 1999. № 3. С. 110–118.
 161. *Enhalt D.* Photooxidation of trace gases in troposphere // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. N 2–4. P. 5401–5408.
 162. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 351 с.
 163. *Аришинов М.Ю., Белан Б.Д.* Суточный ход микродисперсной фракции аэрозоля // *Оптика атмосф. океана.* 2000. Т. 13. № 11. С. 983–990.
 164. *Leston A.R., Ollison W.M., Spicer C.W., Satola J.* Potential interference bias in ozone standard compliance monitoring // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2005. V. 55. P. 1464–1472.
 165. *Grosjean D., Harrison J.* Response of chemiluminescent NO_x analyzers and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutants // *Environ. Sci. Technol.* 1985. V. 19. N 9. P. 862–872.
 166. *Hudgens E.E., Kleindienst T.E., McElroy F.F., Ollison W.M.* A study of interferences in ozone UV and chemiluminescence monitors measurement of toxic and related air pollutants // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1994. V. 44. P. 405–416.
 167. *Kleindienst T.E., Hudgens E.E., Smith D.F.* Comparison of chemiluminescence and ultraviolet ozone monitor responses in the presence of humidity and photochemical pollutants // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1993. V. 43. P. 213–223.
 168. *Huntzicker J.J., Johnson R.L.* Investigation of an ambient interference in the measurement of ozone by ultraviolet absorption photometry // *Environ. Sci. Technol.* 1979. V. 13. N 11. P. 1414–1416.
 169. *Dunlea E.J., Herndon S.C., Nelson D.D., Volkamer R.M., Lamb B.K., Allwine E.J., Grutter M., Ramos Villegas C.R., Marquez C., Blanco S., Cardenas B., Kolb C.E., Molina L.T., Molina M.J.* Technical note: Evaluation of standard ultraviolet absorption ozone monitors in a polluted urban environment // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 10. P. 3163–3180.
 170. *Крутцен П.Й., Голицын Г.С., Еланский Н.Ф., Бренникмейр К.А.М., Шарффе Д., Беликов И.Б., Елохов А.С.* Наблюдения малых примесей в атмосфере над территорией России с использованием вагона-лаборатории // *Докл. РАН.* 1996. Т. 350. № 6. С. 819–823.

171. Аришинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Пестунов Д.А., Покровский Е.В., Симоненков Д.В., Ужегова Н.В., Фофанов А.В. Мобильная станция АКВ-2 и ее применение на примере г. Томска // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 8. С. 643–648.
172. Brough N., Reeves C.E., Penkett S.A., Stewart D.J., Dewey K., Kent J., Barjat H., Monks P.S., Ziereis H., Stock P., Huntrieser H., Schlager H. Intercomparison of aircraft instruments on board the C-130 and Falcon-20 over southern Germany during EXPORT 2000 // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 6. P. 2127–2138.
173. Witte J.C., Thompson A.M., Schmidlin F.J., Oltmans S.J., Smit H.G. Accuracy and Precision in the Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) Dataset in Light of the JOSIE02000 Results // Proc. Quadrennial Ozone Symposium Kos, Greece, 2004. P. 643–644.
174. Borchi F., Pommereau J.-P., Garnier A., Pinharranda M. Evaluation of SHADOZ sondes, HALOE and SAGE II ozone profiles at the tropics from SAOZ UKVis remote measurements onboard long duration balloons // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2004. V. 4. N 5. P. 4945–4997.
175. Borchi F., Pommereau J.P. Relative Precision, accuracy, and altitude registration of ozonesondes, HALOE, SAGE II, ODIN and ENVISAT ozone profiles at the Tropics compared to SAOZ solar occultation measurements from long duration Infra-Red Montgolfier balloons // Proc. Quadrennial Ozone Symposium. Kos, Greece, 2004. P. 520–521.
176. Fioletov V.E., Tarasik D.W., Petropavlovskikh I. Estimating ozone variability and instruments: Short-term variations // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D02305. doi: 10.1029/2005JD006340.
177. Liu X., Chance K., Sioris Ch.E., Kurosu T.P., Newchurch M.J. Intercomparison of GOME< ozonesonde, and SAGE II measurements of ozone: Demonstration of the need to homogenize available ozonesonde data sets // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D14305. doi: 10.1029/2005JD006718.
178. Cunnold D.M., Chu W.P., Barnes R.A., McCormick M.P., Veiga R.E. Validation of SAGE II ozone measurements // J. Geophys. Res. D. 1989. V. 94. N 4. P. 8447–8460.
179. Randall C.E., Rusch D.W., Bevilacqua R.M., Hopfel K.W. Validation of POAM III ozone: Comparison With ozonesonde and satellite data // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. 12. doi: 10.1029/2002JD002944.
180. Thompson A.M., Witte J.C., Mc Peters R.D., Schmidlin F.J., Logan J.A., Fujiwara M., Kirchhoff W.J.H., Posny F., Coetzee G.J.R., Hoegger B., Kawakami S., Ogawa T., Fortuin F., Kelder H.M. Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology. 1. Comparison with TOMS and Ground-based Measurements // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D2.8241. doi: 10.1029/2002JD002241.
181. Аришинов М.Ю., Белан Б.Д., Бобровников С.М., Красненко Н.П., Разенков И.А., Фурсов Г.М. Возможности комплексного исследования пограничного слоя атмосферы дистанционными методами // Оптика атмосф. 1989. Т. 2. № 9. С. 963–968.
182. Белан Б.Д., Матвиенко Г.Г., Гришин А.И., Ковалевский В.К., Мелешкин В.Е. Сравнение лазерного и радиозондового методов зондирования скорости и направления ветра // Оптика атмосф. 1991. Т. 4. № 10. С. 1070–1076.
183. Kins L., Claude H., Steibrecht W. EUMETSAT O3M-SAF: Prototype GAME Ozone Profile Validation by Lidar and Microwave Radiometers // Proc. Quadrennial Ozone Symposium Kos, Greece. 2004. P. 561–562.
184. Jegou F., de La Noë, Drouin A., Ricaud P., Urban J., Schneider N., Le Flochman E., Dupuy E., El Amraoui L., Planchais Y., Murtagh D.P., Lautié N., Eriksson P., Jimenez C., Brohede S., Stegman J., Llewellyn E.J., Petelina S., Degenstein D.A., Gattinger R.L., Lloyd N.D., Haley C.S., von Savigny C., McDade I., Godin-Beekman S., Goutail F., Bazureau A., Pommereau J.-P., Strong K., Davies J., McElroy C.T. Comparison of ozone profiles measured by the Odin satellite instruments and ground-based lidars, MANTRA airborne experiment // Proc. Quadrennial Ozone Symposium Kos, Greece. 2004. P. 119–120.
185. Lait U.R., Newman P.A., Schoenberl M.R., McGee T., Twigg L., Browell E.V., Fenn M. A., Grant W.B., Butler C.F., Bevilacqua R., Davies J., DeBacker H., Andersen S.B., Kyrö E., Kivi R., von der Gathen P., Claude R.H., Benesova A., Skrivankova P., Dorokhov V., Zaitcev I., Braathen G., Gil M., Litynska Z., Moore D., Gerding M. Non-coincident inter-instrument comparisons of ozone measurements using quasi-conservative coordinates // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 9. P. 2345–2352.
186. Chang A.Y., Salawich R.J., Michelson H.A. A comparison of measurements from ATMOS and instruments aboard the ER-2 aircraft: Halogenated gases // Geophys. Res. Lett. 1966. V. 23. N 17. P. 2389–2392.
187. Chang A.Y., Salawich R.J., Michelson H.A. A comparison of measurements from ATMOS and instruments aboard the ER-2 aircraft: Tracers of atmospheric transport // Geophys. Res. Lett. 1966. V. 23. N 17. P. 2393–2396.
188. Heland J., Schlager H., Richter A., Burrows J.P. First Comparison of tropospheric NO₂ column densities retrieved from GOME measurements and in situ aircraft measurements // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 20. P. 441–444.
189. Ladstatter-Wei Benmayer A., Heland J., Kormann R., von Kuhlmann R., Lawrence M. G., Meyer-Arnek J., Richter A., Wittrock F., Ziereis H., Burrows J.P. Transport and buildup of tropospheric gases during the MINOS-MPIC-data // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 5. P. 1887–1902.
190. Tuck A., Hovde S., Kelly K., Russell J.M.III, Webster C.R., May R.D. Intercomparison of HALOE and ER-2 aircraft H₂O and CH₄ observations collected during the second airborne arctic stratospheric experiment (AASE-II) // Geophys. Res. Lett. 1993. V. 20. N 12. P. 1243–1246.
191. Sugita T., Yokota T., Nakajima H., Kanzawa H., Nakane H., Gernandt H., Yushkov V., Shibasaki K., Deshler T., Kondo Y., Godin S., Goutail F., Pommereau J.-P., Camy-Peyret C., Payan S., Jeseck P., Renard J.-B., Bösch H., Fitzenberger R., Pfeilsticker K., von König M., Bremer H., Küllmann H., Schlager H., Margitan J.J., Stachnik B., Toon G.C., Jucks K., Traub W.A., Johnson D.G., Murata I., Fukunishi H., Sasano Y. Validation of ozone measurements from the Improved Limb Atmospheric Spectrometer // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 24. doi: 10.1029/2001JD000602.
192. Kanzawa H., Sugita T., Nakajima H., Bodeker G.E., Oelhaf H., Stowasser M., Wetzell G., Engel A., Schmidt U., Levin I., Toon G.C., Sen B., Blavier J.-F., Aoki S., Nakazawa T., Jucks K.W., Johnson D.G.,

- Traub W.A., Camy-Peyret C., Payan S., Jeseck P., Murata I., Fukunishi H., von König M., Bremer H., Küllmann H., Park J.H., Pan L.L., Yokota T., Suzuki M., Shiotani M., Sasano Y. Validation and data characteristics of nitrous oxide and methane profiles observed by the Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) and processed with the Version 5.20 algorithm // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. N 16. doi: 1029/2002JD002458.
193. Englert C.R., Schimpf B., Birk M., Schreier F., Krocka M., Nitsche R.G., Titz R.U., Summers M.E. The 2.5 THz heterodyne spectrometer THOMAS: Measurement of OH in the middle atmosphere and comparison with photochemical model results // *J. Geophys. Res.* D. 2000. V. 105. N 17. P. 22211–22223.
194. Blom C.E., Cortesi U., Redaelli G. ENVISAT validation: Introduction to the correlative measurements by the chemistry payload on board the M-55 Geophysika 16 ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research. St. Gallen, 2003. P. 503–508.
195. Fix A., Ehret G., Flentje H., Poberaj G., Gottwald M., Finkenzeller H., Bremer H., Bruns M., Burrows J.P., Kleinböhl A., Küllmann H., Kuttippurath J., Richter A., Wang P., Heue K.-P., Platt U., Pundt I., Wagner T. SCIMACHY validation by aircraft remote sensing: design, execution, and first measurement results of the SCIA-VALUE mission // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 5. P. 1273–1289.
196. Jacob D.J., Crawford J.H., Kleb M.M., Connors V.S., Bendura R.J., Raper J.L., Sachse J.C., Gille G.W., Emmons L., Heald C.L. Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) aircraft mission: Design, execution, and first results // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. N 20. doi: 1029/2002JD003276.
197. Emmons L.K., Deeter M.N., Gille J.C., Edwards D.P., Attié J.-L., Warner J., Ziskin D., Francis G., Khattatov B., Yudin V., Lamarque J.-F., Ho S.-P., Mao D., Chen J.S., Drummond J., Novelli P., Sachse G., Coffey M.T., Hammigan J.W., Gerbig C., Kawakami S., Kondo Y., Takegawa N., Schlager H., Baehr J., Ziereis H. Validation of Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) CO retrievals with aircraft in situ profiles // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D03309. doi: 1029/2003JD004101.
198. Lumpe J.D., Fromm M., Hoppel K., Bevilacqua R.M., Randall C.E., Browell E.V., Grant W.B., McGee T., Burris J., Twigg L., Richard E.C., Toon G.C., Margitan J.J., Sen B., Pfeilsticker K., Boesch H., Fitzenberger R., Goutail F., Pomereau J.-P. Comparison of POAM-3 ozone measurements with correlative aircraft and balloon data during SOLVE // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. N 5. 8316. doi: 1029/2001JD000472.
199. Schoeberl M.R., Newman P.A., Lait L.R., McGee T.J., Burris J.F., Browell E.V., Grant W.B., Richard E.C., von der Gathen P., Bevilacqua R., Mikkelsen I.S. An assessment of the ozone loss during the 1999–2000 SOLVE/THESEO 2000 Arctic campaign // *J. Geophys. Res.* D. 2002. V. 107. N 20. 8261. doi: 1029/2001JD000412.
200. Prados A.I., Nedobíha G.E., Bevilacqua R.M., Allen D.R., Hoppel K.W., Marengo A. POAM-3 ozone in the upper troposphere and lowermost stratosphere: Seasonal variability and comparisons to aircraft observations // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. N 7. 4218. doi: 1029/2002JD002819.
201. Meloni D., Sarra A., Herman J.R., Monteleone F., Piacentino S. Comparison of ground based and Total Ozone Mapping Spectrometer erythral UV doses at the island of Lampedusa in the period 1998–2003: Role of tropospheric aerosols // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D01202. doi: 1029/2004JD005283.
202. Weler M., Lamsal L.N., Coldewey-Egbers M., Bramstedt K., Burrows J.P. Pole-to-pole validation of GOME WEDOAS total ozone with groundbased data // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 5. P. 1341–1355.
203. Bramstedt K., Gleason J., Loyola D., Thomas W., Bracher A., Weber M., Burrows J.P. Comparison of total ozone from the satellite instruments GOME and TOMS with measurements from the Dobson network 1996–2000 // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2002. V. 2. N 4. P. 1131–1157.
204. Vanicek K. Differences between ground Dobson, Brewer and Satellite TOMS-8. GOME-WEDOAS total ozone observations at Hradec Kralove, Czech // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2006. V. 6. N 4. P. 5839–5865.
205. Palm M., Savigny C.V., Warneke T., Velasco V., Notholt J., Künzi K., Burrows J., Schrems O. Intercomparison of O₃ profiles observed by SCIMACHY and ground Based microwave instruments // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 8. P. 2091–2098.
206. Yamamori M., Kagawa A., Kasai Y., Mizutani K., Murayama Y., Sugita T., Irie H., Nakajima H. Validation of ILAS-2 version 1.4 O₃, HNO₃, and temperature data through comparison with ozonesonde, ground-based FTS, and lidar measurements in Alaska // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D11S08. doi: 10.1029/2005JD006438.
207. Griesfeller A.A., Griesfeller J., Hase F., Kramer I., Loës P., Mikuteit S., Raffalski U., Blumenstock T., Nakajima H. Comparison of ILAS-2 and ground-based FTIR measurements of O₃, HNO₃, N₂O and CH₄ over Kiruna, Sweden // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D11S07. doi: 10.1029/2005JD006451.
208. Rajewska-Wiecz B., Krzyscin J.W. Comparison of the Ozone Vertical Profile from Satellite (SBUV/2-SMOBA) and Ground-Based (Umkehr) observations // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 481–482.
209. Kireev S.V., Mc Cormick M.P., Flynn L.E., Petropavlovskikh I. Intercomparison of SBUV/2 and Dobson/Umkehr Ozone Measurements // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 490–491.
210. Labow G.J., Mc Peters R.D., Bhartia P.K. A Comparison of TOMS8. SBUV Version 8 Total Column Ozone Data with Data from Groundstations // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 123–124.
211. Taha G., Thomason L.W., Trepte Ch.R., Chu W.P. Validation of SAGE-3 Data Products Version 3.0 // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium.* Kos, Greece. 2004. P. 115–116.
212. Kuttippurath J., Bremer H., Burrows J., Kleinböhl A., Küllmann H., Künzi K., Notholt J., Sinnhuber M., von Savigny C., Lauti N., Murtagh D., Urban J., Milz M., Stiller G., Petelina S., de La Noë J., Le Flochman E., Ricaud P. Intercomparison of ozone profile measurements from ASUR, SCIAMACHY, MIPAS, OSIRIS and SMR // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D09311. doi: 10.1029/2006JD007830.
213. Barret B., Ricaud P., Santee M.L., Attie J.-L., Urban J., Le Flochman E., Berthet G., Murtagh D.,

- Friksson P., Jones A., de La Noë J., Dupuy E., Froidevaux L., Livesey N.J., Waters J.W., Filipiak M.J.* Intercomparison of trace gases profiles from the Odin/SMR and Aura/MLS limb sounders // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D21302. doi: 10.1029/2006JD007305.
214. *Nazaryan N., McCormick M.P., Russel III J.M.* Comparative analysis of SBUV/2 and HALOE ozone profiles and trends // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D10304. doi: 10.1029/2006JD007367.
215. *Филиппов Ю.А., Вобликова В.А., Пантелеев В.И.* Электросинтез озона. М., 1987.
216. *Баллюзек Ф.В., Ачба З.И., Челибанов В.П.* Озон в медицине. СПб.: Сезам-Принт, 2005. 176 с.
217. *Лаухтин М.В., Мехонин Е.В., Хмара В.Ф.* Промышленные озонаторы ОАО «Курганхиммаш» // Матер. 25-го Всерос. семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». М.: Университет и школа, 2003. С. 15–22.
218. *Данилин В.В., Кокуркин М.П., Остапенко Е.И.* Отечественные генераторы озона большой производительности с пластинчатыми электродами при работе на воздухе и кислороде (результаты испытаний) // Матер. 25-го Всерос. семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». М.: Университет и школа, 2003. С. 23–30.
219. *Коробцев С.В., Медведев Д.Д., Ширяевский В.Л.* Получение озона в коронном разряде на неосушенном воздухе // Матер. 25 Всерос. семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». М.: Университет и школа, 2003. С. 31–47.
220. *Quincey P., Butterfield D., D'Souza H., Henderson M.* Monitoring of ozone precursors in ambient air using pumped and diffusive sampling on the sorbent Carbo-pack X // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 36. P. 7865–7873.
221. *Brenninkmeijer C., Slemr F., Schuck T., Scharffe D., Koepfel C., Puppek M., Jockel P., Lelieveld J., Crutzen P., Rhee T.S., Hermann M., Weigelt A., Reichert M., Heintzenberg J., Zahn A., Sprung D., Fischer H., Ziereis H., Schlager H., Schumann U., Dix B., Friess U., Platt U., Ebinghaus R., Martinsson B., Nguyen N.N., Oram D., O'Sullivan D., Penkett S., van Velthoven P., Rockmann T., Pieterse G., Assonov S., Ramonet M., Xueref-Remy I., Ciais Ph., Reimann S., Vollmer M., Leuenberger M., Valentini F.L.* The CARIBIC aircraft system for detailed, long-term, global-scale measurement of trace gases and aerosol in a changing atmosphere // *IGACTiv. Newslett.* 2007. N 37. P. 2–9.
222. *Cammas J.-P., Volz-Thomas A.* The MOZAIC Program (1994–2007) // *IGACTiv. Newslett.* 2007. N 37. P. 10–17.
223. *Volz-Thomas A.* In-service Aircraft for Global Observations – the future // *IGACTiv. Newslett.* 2007. N 37. P. 18–22.
224. *Machida T., Matsueda H., Sawa Y.* A new JAL project: CONTRAIL Comprehensive Observation Network for Trace gases by AirLiner // *IGACTiv. Newslett.* 2007. N 37. P. 23–30.
225. *Elansky N.F.* Observations of the atmospheric composition over Russia using a mobile laboratory: the TROICA experiments // *IGACTiv. Newslett.* 2007. N 37. P. 31–36.
226. *Borch F., Pommereau J.-P.* Evaluation of ozonesondes, HALOE, SAGE 11 and 111. Odin-OSIRIS and – SMR, and ENVISAT-GOMOS, -SCIAMACHY and – MIPAS ozone profiles in the tropics from SAOZ long duration balloon measurements in 2003 and 2004 // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 10. P. 2671–2690.
227. *Cortesi U., Lambert J. C., De Clercq J., Bianchini G., Blumenstock T., Bracher A., Castelli E., Catoire V., Chance K.V., De Mazi'ere M., Demoulin P., Godin-Beekmann S., Jones N., Jucks K., Keim C., Kerzenmacher T., Kuellmann H., Kuttippurath J., Iarlori M., Liu G.Y., Liu Y., McDermid I.S., Meijer Y.J., Mencaraglia F., Mikuteit S., Oelhaf H., Piccolo C., Pirre M., Raspollini P., Ravegnani F., Reburn W.J., Redaelli G., Remedios J.J., Sembhi H., Smale D., Steck T., Taddei A., Varotsos C., Vigouroux C., Waterfall A., Wetzel G., Wood S.* Geophysical validation of MIPAS-ENVISAT operational ozone data // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 18. P. 4807–4867.
228. *Brenninkmeijer C.A.M., Crutzen P., Boumard F., Dauer T., Dix B., Ebinghaus R., Filippi D., Fischer H., Franke H., Frieß U., Heintzenberg J., Helleis F., Hermann M., Kock H.H., Koepfel C., Lelieveld J., Leuenberger M., Martinsson B.G., Miemczyk S., Moret H.P., Nguyen H.N., Nyfeler P., Oram D., O'Sullivan D., Penkett S., Platt U., Puppek M., Ramonet M., Randa B., Reichelt M., Rhee T.S., Rohwer J., Rosenfeld K., Scharffe D., Schlager H., Schumann U., Slemr F., Sprung D., Stock P., Thaler R., Valentino F., van Velthoven P., Waibel A., Wandel A., Waschitschek K., Wiedensohler A., Xueref-Remy I., Zahn A., Zech U., Ziereis H.* Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 18. P. 4953–4976.
229. *Fraser A., Bernath P.F., Blatherwick R.D., Drummond J.R., Fogal P.F., Fu D., Goutail F., Kerzenmacher T.E., McElroy C.T., Midwinter C., Olson J.R., Strong K., Walker K.A., Wunch D., Young I.J.* Intercomparison of ground-based ozone and NO₂ measurements during the MANTRA 2004 campaign // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 21. P. 5489–5499.
230. *Rault D., Taha G.* Validation of ozone profiles retrieved from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment 111 limb scatter measurements // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D13309. doi:10.1029/2006JD007679.
231. *Kerr J.B., Davis J.M.* New methodology applied to deriving total ozone and other atmospheric variables from global irradiance spectra // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D21301. doi:10.1029/2007JD008708.
232. *Mercer J.L., Kruger C., Nardi B., Johnson B.J., Chipperfield M.P., Wood S.W., Nichol S.E., Santee M.L., Deshler T.* Comparison of measured and modeled ozone above McMurdo Station, Antarctica, 1989–2003. during austral. winter/spring // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D19307. doi:10.1029/2006JD007982.
233. *Smit H.G.J., Straeter W., Johnson B.J., Oltmans S.J., Davies J., Tarasik D.W., Hoegger B., Stubi R., Schmidlin F.J., Northam T., Thompson A.M., Witte J.C., Boyd I., Posny F.* Assessment of the performance of ECC-ozonesondes under quasi-flight conditions in the environmental simulation chamber: Insights from the Juelich Ozone Sonde Intercomparison Experiment (JOSIE) // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D19306. doi:10.1029/2006JD007308.
234. *Boyd I.S., Parrish A.D., Froidevaux L., von Clarmann T., Kyrola E., Russell III J.M., Zawodny J.M.* Ground-based microwave ozone radiometer measurements compared with Aura-MLS v2.2 and other

- instruments at two Network for Detection of Atmospheric Composition Change sites // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D24S33. doi:10.1029/2007JD008720.
235. *Balis D., Kroon M., Koukoulis M.E., Brinkma E.J., Labow G., Veeffkind J.P., Mc Peters R.D.* Validation of Ozone Monitoring Instrument total ozone column measurements using Brewer and Dobson spectrophotometer ground-based observations // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D24S46. doi:10.1029/2007JD008796.
236. *Jiang Y.B., Froidevaux L., Lambert A., Livesey N.J., Read W.G., Waters J.W., Bojkov B., Leblanc T., McDermid I.S., Godin-Beekmann S., Filipiak M.J., Harwood R.S., Fuller R.A., Daffer W.H., Drouin B.J., Cofield R.E., Cuddy D.T., Jarnot R.F., Knosp B.W., Perun V.S., Schwartz M.J., Snyder W.V., Stek P.C., Thurstans R.P., Wagner P.A., Allaart M., Anderson S.B., Bodeker G., Calpini B., Claude H., Coetzee G., Davies J., De Backer H., Dier H., Fujiwara M., Johnson B., Kelder H., Leme N.P., König-Langlo G., Kyrö E., Laneve G., Fook L.S., Merrill J., Morris G., Newchurch M., Oltmans S., Parron dos M.C., Posny F., Schmidlin F., Skrivankova P., Stubi R., Tarasik D., Thompson A., Thouret V., Viatte P., Vomel H., von Der Gathen P., Yela M., Zablocki G.* Validation of Aura Microwave Limb Sounder Ozone by ozonesonde and lidar measurements // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D24S34. doi:10.1029/2007JD008776.
237. *Tanskanen A., Lindfors A., Maatta A., Herman J., Kaurola J., Koskela T., Lakkala K., Fioletov V., Bernhard G., McKenzie R., Kondo Y., O'Neill M., Slaper H., den Outer P., Bais A.F., Tamminen J.* Validation of daily erythemal doses from Ozone Monitoring Instrument with ground-based UV measurement data // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D24S44. doi:10.1029/2007JD008830.
238. *Torres O., Tanskanen A., Veihelmann B., Ahn C., Braak R., Bhartia P.K., Veeffkind P., Levelt P.* Aerosols and surface UV products from Ozone Monitoring Instrument observations: An overview // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D24S47. doi:10.1029/2007JD008809.
239. *Deshler T., Mercer J.L., Smit H.G.J., Stubi R., Levrat G., Johnson B.J., Oltmans S.J., Kivi R., Thompson A.M., Witte J., Davies J., Schmidlin F.J., Brothers G., Sasaki T.* Atmospheric comparison of electrochemical cell ozonesondes from different manufactures, and with different cathode solution strengths: The Ballon Experiment on Standards for Ozonesondes // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. D04307. doi:10.1029/2007JD008975.

B.D. Belan. Ozone in troposphere. 2. Instrumentation.

In this part, measurement techniques and equipment for tropospheric ozone are considered, including contact methods: chemical and electrochemical, chemiluminescent, optical, colorimetric, and some others. Measurement instrumentation with the use of semiconductor metal-oxide film gages and passive intakes for ozone dosage is described as well as remote-sensing techniques, i.e., optical absorption spectroscopy, laser, and satellite ones. Determination methods for ozone vertical distribution in troposphere with the use of ozone probes, airplanes and lidar sensing are analyzed. Different devices and systems are compared. Data on ozone generators are presented.