

ДИСТАНЦИОННОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ, ГИДРОСФЕРЫ И ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

УДК 551.510.413.2, 551.510.412

Анализ информативности наземного ИК спектроскопического метода определения вертикальной структуры содержания HNO_3 в атмосфере

Я.А. Виролайнен[✉], Ю.М. Тимофеев, А.В. Поберовский, А.В. Поляков*

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 4.07.2022 г.;
после доработки 3.08.2022 г.;
принята к печати 16.09.2022 г.

Азотная кислота играет важную роль в химии атмосферы, поэтому в настоящее время ее содержание активно измеряется различными методами и приборами. Наземный метод (измерения солнечного ИК-излучения Фурье-спектрометрами высокого спектрального разрешения Bruker Optics IFS 125HR) позволяет определять не только общее содержание HNO_3 , но и ее содержание в отдельных атмосферных слоях. Анализ рядов содержания HNO_3 на станции NDACC St. Petersburg за 2009–2021 гг. показал, что в среднем в рассматриваемых спектроскопических измерениях содержится около трех независимых параметров, что позволяет получать информацию о содержании HNO_3 в нескольких слоях атмосферы. Средняя случайная погрешность определения содержания HNO_3 составляет 3,9; 14 и 1,6% для всей толщи атмосферы, тропосферы (ниже 15 км) и стратосферы (выше 15 км) соответственно. Таким образом, данный метод более чувствителен к изменениям стратосферного, чем тропосферного содержания HNO_3 . Поглощение солнечного излучения азотной кислотой в измеряемых спектрах перекрывается с поглощением водяным паром, поэтому информативность и точность измерений HNO_3 максимальны в зимнее время и минимальны в летнее: зимой измерения проходят преимущественно при низком Солнце и низком влагосодержании в атмосфере, летом – наоборот.

Ключевые слова: азотная кислота в атмосфере, информативность и точность измерений, вертикальное разрешение, дистанционная ИК-спектроскопия; atmospheric nitric acid, information content and accuracy of measurements, vertical resolution, FTIR ground-based measurements.

Введение

Пары азотной кислоты (HNO_3) в земной атмосфере играют важную роль в химии стратосферного озона, участвуя в озоноразрушающих каталитических циклах и гетерогенных реакциях на поверхности аэрозолей [1, 2]. Так, например, в полярных широтах наличие или отсутствие денитрификации стратосферы во многом определяет глубину весенних озоновых аномалий [3]. Кроме того, по уровню токсичности пары HNO_3 относятся к умеренно опасным веществам. В связи с этим содержание HNO_3 регулярно измеряется различными наземными и спутниковыми методами. Одной из систем измерений HNO_3 является сеть наблюдений за изменениями в составе атмосферы NDACC (Network for the De-

tection of Atmospheric Composition Change) [4], где содержание HNO_3 определяется на основе интерпретации измерений прямого солнечного ИК-излучения Фурье-спектрометрами (ФС) высокого спектрального разрешения [5–7]. Аналогичные измерения общего содержания (ОС) азотной кислоты с помощью ФС Bruker Optics IFS 125HR (далее по тексту – ИК-измерения) регулярно осуществляются и на станции St. Petersburg (NDACC), расположенной в Петергофе [8, 9]. Измерения спектров солнечного ИК-излучения высокого разрешения, как известно (см., например, [10]), несут информацию о вертикальном профиле содержания ряда газов. В работах [11–13] были рассмотрены возможности получения информации о таких профилях. Чтобы оценить вклад азотной кислоты в формирование современной озоносферы, необходима информация об элементах вертикальной структуры ее содержания [14, 15].

Цель настоящей работы – оценить информативность ИК-метода измерения содержания HNO_3 в атмосфере.

* Яна Акселевна Виролайнен (yana.virolainen@spbu.ru); Юрий Михайлович Тимофеев (y.timofeev@spbu.ru); Анатолий Васильевич Поберовский (avpob@troll.phys.spbu.ru); Александр Викторович Поляков (a.v.polyakov@spbu.ru).

Методика исследований

Мы оцениваем информативность ИК-метода путем вычисления числа степеней свободы полезного сигнала DOFS (degree of freedom for signal). Величины DOFS для различных газов, которые могут быть определены из ИК-измерений, указаны, например, на сайте рабочей группы IRWG NDACC [4].

Информативность спектроскопических измерений содержания атмосферных газов зависит от спектрального разрешения ФС, погрешностей измерений, используемых спектральных интервалов, характеристик самих газов (коэффициентов поглощения излучения) и др. Физической основой наземного ИК-метода является специфическая высотная зависимость коэффициентов поглощения в центрах и крыльях лоренцовских линий [10]. В центрах линий коэффициент поглощения растет, а в крыльях линий уменьшается как функция высоты в атмосфере.

Для численного анализа точности, потенциальной информативности и вертикального разрешения ИК-метода рассмотрим матрицу ошибок дистанционного метода

$$\mathbf{S} = (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K})^{-1} \quad (1)$$

и матрицу усредняющих ядер (УЯ)

$$\mathbf{A} = (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K} = \mathbf{S} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K}, \quad (2)$$

где \mathbf{S}_a — априорная матрица изменчивости искомого вектора состояния атмосферы; \mathbf{K} — матрица вариационных производных излучения по атмосферным параметрам; \mathbf{S}_e — матрица некоррелированных ошибок измерения излучения. Матрица \mathbf{S} позволяет проанализировать погрешности восстановления профиля HNO_3 , а матрица \mathbf{A} — вертикальное разрешение дистанционных измерений. УЯ являются сглаживающими функциями, показывающими, на каких высотах изменения истинного профиля приводят к изменениям восстановленного профиля. Также мы проанализировали величину DOFS, определяемую как след матрицы УЯ.

Погрешность измерения содержания HNO_3 определяется следующими типами погрешностей (см. подробнее табл. 2 в [15]):

- приборные: случайный шум измерений (из невязки), погрешности задания аппаратной функции (эффективность модуляции — 1%, фазовая ошибка — 0,01 рад) и положения нулевого уровня сигнала (0,5%), точность наведения следящей системы;

- методические (качество спектроскопической информации о различных газах, точность задания амплитуды и привязки солнечных линий);

- неопределенность задания условий измерений, в частности, задания вертикального профиля температуры, которая составила 1 К для высот меньше 9 км, 2 К для высот 9–35 км и 5 К для высот больше 35 км.

Численные расчеты, в частности, показали, что систематическая погрешность измерения ОС HNO_3 обусловлена в основном погрешностями задания

спектроскопической информации (полуширин и интенсивностей линий HNO_3). Для расчетов коэффициентов поглощения газов использовалась база данных HITRAN2008 [16]. Неопределенность задания интенсивностей линий HNO_3 составила 10%, полуширин — 5%. Случайная погрешность во многом определяется приборным шумом спектральных измерений, а также (наряду с систематической) погрешностями задания температурного профиля, что согласуется с оценками, полученными для измерений HNO_3 на других станциях [15].

Для интерпретации ИК-измерений на ст. St. Petersburg в Петергофе (59,88° с.ш., 29,82° в.д., 20 м н.у.м.) применялся программный комплекс PROFFIT96, использующийся также на ряде других станций NDACC [17]. Спектры, измеренные с разрешением 0,005 см⁻¹, анализировались в трех интервалах: 867–870; 872,25–875,20 и 867,0–875,2 см⁻¹. Выбор перекрывающихся каналов обусловлен тем, что более широкий интервал используется для уточнения содержания других поглощающих («мешающих») газов, в частности водяного пара, более узкие — для определения содержания HNO_3 (рис. 1, а). Обратная задача по определению содержания азотной кислоты решается итерационным методом, в котором минимизируется невязка — разность между измеренным и рассчитанным спектрами. Для уменьшения влияния водяного пара на погрешности измерения содержания HNO_3 центр линии водяного пара в интервале 867,0–875,2 см⁻¹ исключается из процесса минимизации невязки.

В качестве априорной информации о профилях содержания атмосферных газов была взята модель WACCM V.6 [18], профили температуры и давления — из данных реанализа NCEP для каждого дня измерений. Выбор области спектра априорной и метеорологической информации, а также спектроскопической базы данных является стандартом при определении содержания HNO_3 на станциях сети NDACC [4].

Анализ результатов

За 2009–2021 гг. в течение 800 дней были измерены более 5000 спектров, которые можно использовать для определения содержания HNO_3 . Все спектры были обработаны с помощью программного комплекса PROFFIT, в результате были получены профили и ОС азотной кислоты. После решения обратной задачи был проведен первичный отбор данных на основе вычисленных значений отношения сигнал/шум (спектральной невязки) и рассчитанной величины DOFS. Из дальнейшего рассмотрения были исключены спектры, для которых отношение сигнал/шум в спектральных микроокнах, используемых для определения содержания HNO_3 , меньше 100, а также результаты восстановления, для которых DOFS < 2,5. Таким образом, мы отобрали только те измерения, из которых заведомо возможно получить информацию о вертикальной структуре содержания азотной кислоты, например содержание в тропосфере и стратосфере. В результате отбора

по упомянутым выше критериям в рассмотрении остались 4409 измерений, полученных за 728 дней.

На рис. 1, б приведен пример типичного восстановленного профиля HNO_3 , а также априорный профиль для решения обратной задачи. Видно, что, во-первых, профиль азотной кислоты имеет два максимума, что говорит о наличии независимых источников и стоков HNO_3 в тропосфере и стратосфере, т.е. тропосферное и стратосферное содержание HNO_3 можно исследовать по отдельности. Во-вторых, стратосферный максимум измеренного профиля отношения смеси азотной кислоты заметно отличается от априорного.

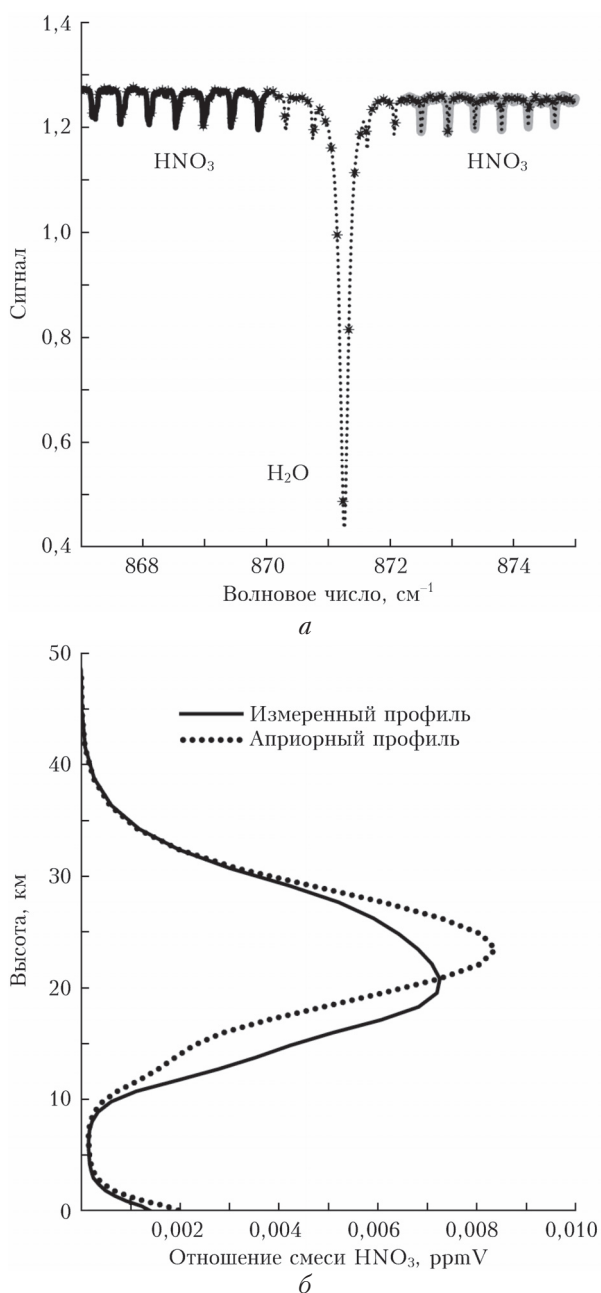


Рис. 1. Типичный измеренный спектр (а) и восстановленный профиль азотной кислоты (б). Станция St. Petersburg, 23.03.2016 г., 08:22 UTC, зенитный угол Солнца – 62,06°

В таблице приведены статистические характеристики ансамбля измерений ОС HNO_3 во всей атмосфере, а также в двух слоях – «условной тропосфере» (0–15 км) и «условной стратосфере» (15–50 км). Деление на слои нами было выбрано для последующего сопоставления с данными спутниковых измерений, которые предоставляют достоверную информацию о профилях азотной кислоты лишь выше 15 км (например, ACE [19], MLS [20]). Также дана оценка линейного тренда за 2009–2021 гг. по методике, описанной в работе [21] (5-й столбец таблицы). Согласно оценке не наблюдается статистически значимых линейных трендов ОС HNO_3 и ее содержания в тропосфере и стратосфере в районе Санкт-Петербурга за период 2009–2021 гг.

Статистические характеристики ансамбля измерений содержания HNO_3 , погрешности измерений и оценки тренда

Слой, км	$\bar{x} \pm \sigma, \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$\epsilon_{\text{случ}}, \%$	$\epsilon_{\text{сист}}, \%$	Тренд, %
0–50	$2,19 \pm 0,56$	$3,9 \pm 1,9$	$9,1 \pm 1,6$	$-0,11 \pm 0,38$
0–15	$0,67 \pm 0,35$	14 ± 6	15 ± 6	$-0,82 \pm 0,86$
15–50	$1,52 \pm 0,30$	$1,6 \pm 0,3$	$13,0 \pm 2,6$	$0,21 \pm 0,26$

Примечание. \bar{x} – среднее значение содержания, σ – его изменчивость, $\epsilon_{\text{случ}}$ и $\epsilon_{\text{сист}}$ – средняя случайная и систематическая погрешности.

Отметим, что в слое 0–15 км содержится около 30% от общего содержания HNO_3 , в слое выше 15 км – все остальное. Изменчивость содержания азотной кислоты в тропосфере превышает 50%, в стратосфере составляет ~20%, а во всей толще атмосферы – ~25%. Большая изменчивость тропосферного содержания HNO_3 может быть частично связана с большими погрешностями ее определения, а также с тем, что в ряде случаев, учитывая вертикальное разрешение ИК-метода (см. рис. 4 и анализ ниже) и в зависимости от высоты тропопаузы, слой 0–15 км может включать в себя также нижнюю стратосферу. Средняя случайная погрешность определения содержания HNO_3 составляет 3,9; 14 и 1,6% для ОС, в тропосфере и стратосфере. Отметим, что случайные погрешности максимальны летом и минимальны зимой, что связано, по всей видимости, с сезонным ходом содержания «мешающего» газа – водяного пара. Средняя систематическая погрешность составляет 13–15% для содержания азотной кислоты в отдельных слоях и 9% – для ОС. Все это говорит о том, что рассматриваемый ИК-метод наиболее информативен именно при определении содержания HNO_3 в стратосфере.

На рис. 2, б приведены временные вариации параметра DOFS в 2009–2021 гг., которые в зависимости от качества спектров, условий измерений и содержания HNO_3 и других газов находятся в диапазоне от 2,5 до 4,3. Для всего ансамбля средняя величина DOFS и ее стандартное отклонение – $3,1 \pm 0,4$. Наибольшие величины DOFS наблюдались в 2012–2014 гг., наименьшие в 2020–2021 гг., что может быть связано с возникшими проблемами в работе солнечной следящей системы в этот период.

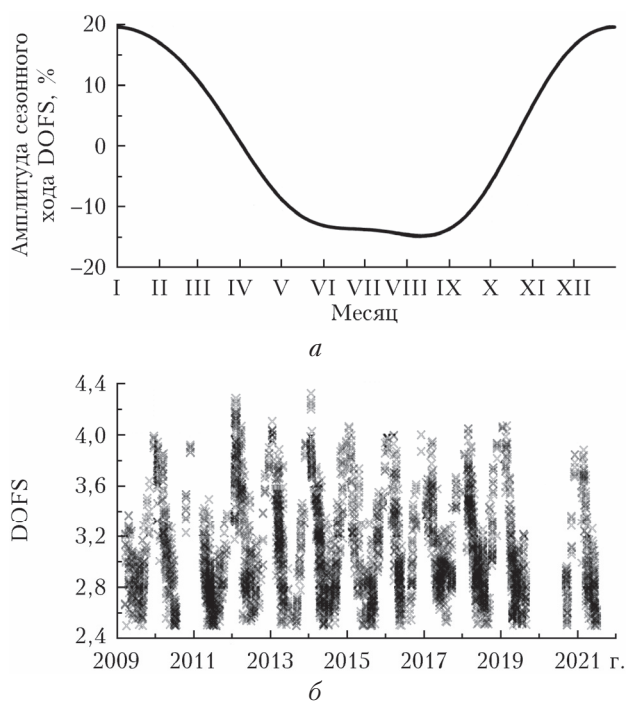


Рис. 2. Сезонный ход DOFS HNO_3 для ИК-измерений на ст. St. Petersburg

На рис. 2, *a* также приведена амплитуда сезонного хода величины DOFS за 2009–2022 гг., рассчитанная в соответствии с алгоритмом из работы [21], позволяющим анализировать временные ряды при наличии больших пробелов в измерениях. Максимум DOFS приходится на зиму – с середины ноября по конец февраля ($> 10\%$), минимум – на лето, с начала мая до середины сентября ($< 10\%$). Такой сезонный ход DOFS, по всей видимости, связан с тем, что в холодное время года, во-первых, измерения проводятся при низком Солнце, т.е. регистрируемое излучение проходит большие трассы в атмосфере, в частности в тропосфере, во-вторых, влагосодержание атмосферы значительно меньше. Например, зимой в Петергофе среднее значение общего влагосодержания более чем в шесть раз превышает летнее (2,7 против 17,7 мм) [22].

На рис. 3, *a* приведена зависимость величины DOFS от влагосодержания атмосферы, близкая к обратной логарифмической. $\text{DOFS} > 3,5$ наблюдается только при влагосодержании < 1 см, т.е. фактически при достаточно сухой атмосфере. На рис. 3, *б* приведена зависимость DOFS от высоты солнца над горизонтом. Здесь связь между параметрами уже ближе к обратной линейной; $\text{DOFS} > 4$ наблюдается в условиях, когда солнце не поднимается выше $10\text{--}15^\circ$ над горизонтом.

Вертикальное разрешение наземных дистанционных измерений содержания HNO_3 может быть охарактеризовано с помощью УЯ для различных высот в тропосфере и стратосфере (рис. 4). Полуширины УЯ для тропосферы составляют $10\text{--}15$ км, т.е. возможно определить содержание азотной ки-

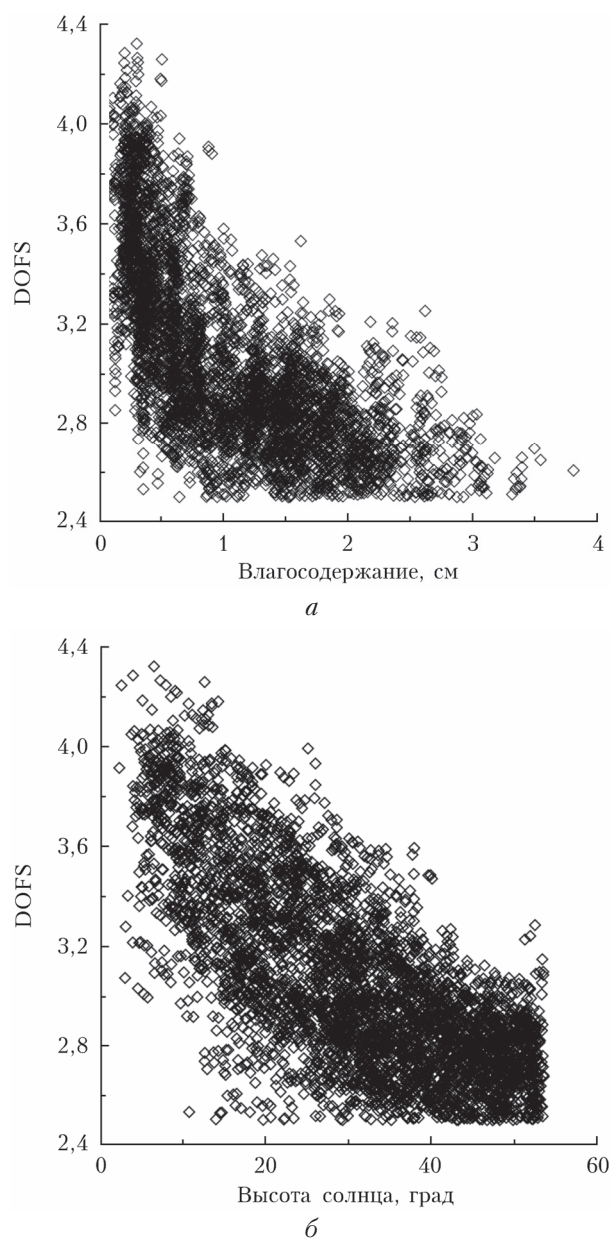


Рис. 3. Зависимость величины DOFS от влагосодержания атмосферы (*a*) и высоты солнца над горизонтом (*б*)

слоты во всей толще тропосферы. В стратосфере полуширины составляют $15\text{--}25$ км. С высотой вертикальное разрешение наземного ИК-метода снижается. На рис. 4 пунктирной кривой обозначена функция чувствительности, показывающая относительный вклад каждой высоты в ОС HNO_3 . Если чувствительность ОС отлична от 1, то наблюдается переоценка или недооценка вклада в ОС определенного слоя атмосферы. Так, например, метод малочувствителен к вариациям содержания HNO_3 в пограничном слое атмосферы ($0\text{--}2$ км), и вклад этого слоя в ОС азотной кислоты компенсируется увеличенным вкладом с высот $8\text{--}12$ км. Поэтому даже небольшое изменение содержания азотной кислоты на этих высотах будет отражаться в изменении

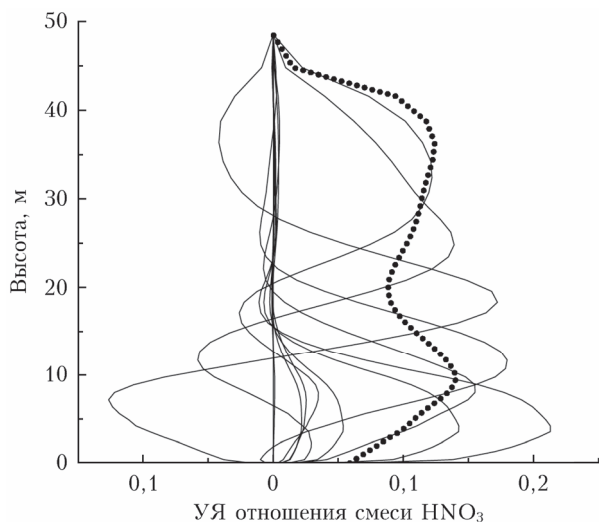


Рис. 4. Типичные УЯ отношения смеси азотной кислоты, а также чувствительность ОС, деленная на 10 (пунктирная линия). Измерения на ст. St. Petersburg 23.03.2016 г., 08:22 UTC, зенитный угол Солнца – 62,06°; DOFS = 3,36

ее ОС, в отличие от изменений содержания HNO_3 в пограничном слое атмосферы.

Заключение

Результаты, полученные в ходе исследований, позволяют сделать следующие выводы:

1. Вертикальное разрешение наземных дистанционных ИК-измерений содержания HNO_3 с использованием ФС Bruker Optics IFS 125HR для тропосферы составляет 10–15 км, для стратосферы – 15–25 км. Для всего ансамбля измерений за 2009–2021 гг. средняя величина числа степеней свободы DOFS в отношении HNO_3 и ее стандартное отклонение составляют 3,1 и 0,4. Таким образом, из рассматриваемых спектроскопических измерений возможно получать информацию о содержании HNO_3 в нескольких слоях атмосферы.

2. Временные вариации DOFS в зависимости от качества спектров, условий измерений и содержания HNO_3 и мешающих газов находятся в диапазоне от 2,5 до 4,3 с максимумом в зимний период и минимумом в летний. Сезонный ход DOFS во многом определяется влагосодержанием атмосферы и высотой Солнца над горизонтом при проведении измерений.

3. Разработанная оптимизированная схема интерпретации спектроскопических измерений на основе программного комплекса PROFFIT96 позволяет получать данные по ОС HNO_3 , ее содержанию в тропосфере (0–15 км) и стратосфере (15–50 км) со средними случайными погрешностями 3,9; 14 и 1,6% соответственно. Погрешности максимальны летом и минимальны зимой, что связано с сезонным ходом влагосодержания атмосферы.

Финансирование. Измеренные спектры получены с использованием научного оборудования ресурсного центра СПбГУ «Геомодель». Обработка спектральных данных выполнена при финансовой

поддержке Министерства образования и науки РФ (мегагрант № 075-15-2021-583). Анализ вертикального разрешения ИК-метода выполнен при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-05-00627).

Список литературы

1. Solomon S. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history // *Rev. Geophys.* 1999. V. 37, N 3. P. 275–316.
2. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project. Rep. N 47. Geneva: WMO, UNEP, 2003. 485 p.
3. Смышляев С.П., Галин В.Я., Шаарийбуу Г., Моцаков М.А. Моделирование изменчивости газовых и аэрозольных составляющих в стратосфере полярных районов // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2010. Т. 46, № 3. С. 291–306.
4. NCAR. Atmospheric chemistry observation & modeling. URL: <https://www2.acom.ucar.edu/irwg> (last access: 3.07.2022).
5. Wood S.W., Batchelor R.L., Goldman A., Rinsland C.P., Connor B.J., Murcray F.J., Stephen T.M., Heuff D.N. Ground-based nitric acid measurements at Arrival heights, Antarctica, using solar and lunar Fourier transform infrared observations // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2004. V. 109. D18307.
6. Ronsmans G., Langerock B., Wespes C., Hannigan J.W., Hase F., Kerzenmacher T., Mahieu E., Schneider M., Smale D., Hurtmans D., De Mazière M., Clerbaux C., Coheur P.-F. First characterization and validation of FORLI- HNO_3 vertical profiles retrieved from IASI/Metop // *Atmos. Meas. Tech.* 2016. V. 9, N 9. P. 4783–4801.
7. Nakajima H., Murata I., Nagahama Y., Akiyoshi H., Saeki K., Kinase T., Takeda M., Tomikawa Y., Dupuy E., Jones N.B. Chlorine partitioning near the polar vortex edge observed with ground-based FTIR and satellites at Syowa Station, Antarctica, in 2007 and 2011 // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20, N 2. P. 1043–1074.
8. Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Ионов Д.В., Курнер О., Поберовский А.В., Имхасин Х. Сопоставление наземных измерений общего содержания O_3 , HNO_3 , HCl и NO_2 с данными численного моделирования // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2016. Т. 52, № 1. С. 64–73.
9. Виролайнен Я.А., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М. Анализ изменчивости стратосферных газов по данным наземных спектроскопических наблюдений в районе Санкт-Петербурга // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2021. Т. 57, № 2. С. 163–174.
10. Rodgers C.D. Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice. Singapore: World Scientific Publishing, 2000. 243 p.
11. Connor B.J., Sherlock V., Toon G., Wunch D., Wennber P.O. GFIT2: an experimental algorithm for vertical profile retrieval from near-IR spectra // *Atmos. Meas. Tech.* 2016. V. 9, N 8. P. 3513–3525.
12. Schneider M., Blumenstock T., Chipperfield M.T., Hase F., Kouker W., Reddmann T., Ruhnke R., Cuevas E., Fischer H. Subtropical trace gas profiles determined by ground-based FTIR spectroscopy at Izana (28° N, 16° W): Five-year record, error analysis, and comparison with 3-D CTMs // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5, N 1. P. 153–167.
13. Senten C., De Mazière M., Vanhaelewyn G., Vigouroux C. Information operator approach applied to the retrieval of the vertical distribution of atmospheric con-

- stituents from ground-based high-resolution FTIR measurements // *Atmos. Meas. Tech.* 2012. V. 5, N 1. P. 161–180.
14. Vigouroux C., De Mazière M., Errera Q., Chabrilat S., Mahieu E., Duchatelet P., Wood S., Smale D., Mikuteit S., Blumenstock T., Hase F., Jones N. Comparisons between ground-based FTIR and MIPAS N₂O and HNO₃ profiles before and after assimilation in BASCOE // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7, N 2. P. 377–396.
 15. Shan C., Zhang H., Wang W., Liu C., Xie Y., Hu Q., Jones N. Retrieval of stratospheric HNO₃ and HCl based on ground-based high-resolution Fourier transform spectroscopy // *Remote Sens.* 2021. V. 13, N 11. P. 2159.
 16. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Falty S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Šimečková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN2008 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
 17. Hase H., Hannigan J.W., Coffey M.T., Goldman A., Hoepfner M., Jones N.B., Rinsland C.P., Wood S.W. Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2004. V. 87, N 1. P. 25–52.
 18. Park M., Randel W.J., Kinnison D.E., Emmons L.K., Bernath P.F., Walker K.A., Boone C.D., Livesey M.J. Hydrocarbons in the upper troposphere and lower stratosphere observed from ACE-FTS and comparisons with WACCM // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2013. V. 118, N 4. P. 1964–1980.
 19. Bernath P.F., Crouse J., Hughes R.C., Boone C.D. The Atmospheric Chemistry Experiment Fourier transform spectrometer (ACE-FTS) version 4.1 retrievals: Trends and seasonal distributions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 259. P. 107409.
 20. Aura MLS // Jet Propulsion Laboratory. URL: <https://mls.jpl.nasa.gov/eos-aura-mls/data-products/hno3> (last access: 3.07.2022).
 21. Polyakov A., Poberovsky A., Makarova M., Virolainen Y., Timofeyev Y., Nikulina A. Measurements of CFC-11, CFC-12, and HCFC-22 total columns in the atmosphere at the St. Petersburg site in 2009–2019 // *Atmos. Meas. Tech.* 2021. V. 14, N 8. P. 5349–5368.
 22. Virolainen Y., Timofeyev Y., Berezin I., Poberovsky A., Polyakov A., Zaitsev N., Imhasin H. Atmospheric integrated water vapour measured by IR and MW techniques at the Peterhof site (Saint Petersburg, Russia) // *Intern. J. Rem. Sens.* 2016. V. 37, N 16. P. 3771–3785.

Ya.A. Virolainen, Yu.M. Timofeyev, A.V. Poberovsky, A.V. Polyakov. **Information content of ground-based FTIR method for atmospheric HNO₃ vertical structure retrieval.**

Nitric acid plays an important role in atmospheric chemistry; therefore, it is currently monitored by various methods and instruments. Ground-based FTIR method based on spectral measurements of solar radiation by Bruker Optics IFS 125HR spectrometers allows one to retrieve not only the total column HNO₃, but also its content in several atmospheric layers. We analyze time series of HNO₃ measurements at St. Petersburg NDACC site between 2009 and 2021. We demonstrate that FTIR measurements can provide information on HNO₃ content in at least two atmospheric layers; the degrees of freedom for signal in average totals 3.1. The mean random error of HNO₃ measurements amount to 3.9, 14 and 1.6% for total atmospheric, tropospheric (up to 15 km), and stratospheric (above 15 km) content, respectively. Thus, the FTIR-method considered is more sensitive to changes in the stratospheric HNO₃ content. The absorption of solar radiation by nitric acid in the measured spectra overlaps with the absorption by water vapor; therefore, the information content and accuracy of HNO₃ measurements are maximal in winter and minimal in summer: in winter, measurements are carried out mainly at low sun and low humidity, and in summer, vice versa.