

文章编号: 0258-7025(2008)05-0739-05

拉曼差分法探测大气中的臭氧

汪少林^{1,2} 谢 军¹ 曹开法^{1,2} 苏 嘉^{1,2} 赵培涛^{1,2} 胡顺星¹ 魏合理¹ 胡欢陵¹

(¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气光学实验室, 安徽 合肥 230031; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 介绍了拉曼差分法测量对流层底部污染物 O₃ 的基本原理。计算和研究了 N₂, O₂ 的拉曼光谱强度分布特征, 利用 O₃ 对 N₂, O₂ 紫外波段拉曼散射光的不同吸收特性, 推导出 O₃ 浓度反演公式; 设计了拉曼差分激光雷达 (Raman-DIAL) 系统, 该系统采用双通道分别接收 N₂ 和 O₂ 对紫外 266 nm 激光的拉曼散射光, 通过拉曼差分法反演大气中 O₃ 浓度。分析了激光雷达系统噪声的来源, 对双通道滤光片提出了相应的要求; 分析了大气中污染物 SO₂, NO₂ 在紫外波段的吸收特性对拉曼差分法测量 O₃ 的影响及造成的相对误差; 利用差分激光雷达 AML-2 测得的 O₃ 数据模拟了拉曼差分激光雷达系统 N₂ 与 O₂ 的拉曼信号, 从而证实了该方法探测对流层底部大气臭氧含量垂直分布的可行性。

关键词 激光技术; 臭氧; 激光雷达; 拉曼差分法; 拉曼散射; 日盲区

中图分类号 TN 958.98 **文献标识码** A

Monitoring O₃ in Atmosphere by Raman-Differential Absorption Method

Wang Shaolin^{1,2} Xie Jun¹ Cao Kaifa^{1,2} Su Jia^{1,2}
Zhao Peitao^{1,2} Hu Shunxing¹ Wei Heli¹ Hu Huanlin¹

¹ Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institutes of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract Raman-differential absorption method was introduced for monitoring ozone concentration in the bottom of troposphere. The intensity of the Raman spectra of N₂ and O₂ was analyzed and calculated. The retrieving equation of ozone's concentration was presented based on the different absorption of ozone to the Raman spectra of N₂ and O₂ in ultraviolet (UV). A Raman-differential absorption lidar system was designed. The system collected Raman scattering signals of N₂ and O₂ by two channels, and concentration of ozone can be retrieved by these pairs of signals. The specifications of interference filters in two channels were presented by analyzing the sources of noises. The influences and relative errors of monitoring ozone in this method were analyzed, because SO₂ and NO₂ also absorb Raman scattering signals of N₂, O₂ in UV. Finally, vibrational Raman signals of N₂ and O₂ were simulated by the ozone data which monitored by AML-2 differential absorption lidar (made in Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences). The simulation results indicate that Raman-differential absorption method is feasible for monitoring ozone concentration in low atmosphere.

Key words laser technique; ozone (O₃); lidar; Raman-differential absorption method; Raman scattering; solar blind region

1 引 言

臭氧是大气污染中的主要污染物之一。目前测量空气中的臭氧常用方法有采样法、高层建筑、探空

气球、激光雷达等。前两种方法很难获得臭氧浓度的垂直分布, 探空气球监测成本较高, 且实时性较差。激光雷达基于探测范围大、精度高、实时快速与

收稿日期: 2007-09-05; 收到修改稿日期: 2007-11-07

基金项目: 国家 863 计划(2002AA135030)资助项目。

作者简介: 汪少林(1984—), 男, 安徽人, 博士研究生, 主要从事大气激光雷达探测方面的研究。

E-mail: wshaolin@yahoo.com.cn

导师简介: 魏合理(1965—), 男, 安徽人, 研究员, 博士生导师, 主要从事红外辐射大气传输、大气吸收光谱测量以及利用地面阳光光谱遥感大气成分等方面的研究。E-mail: hlwei@naol.hfcas.ac.cn

高时空分辨率等优点^[1],近年来已成为环境监测、大气探测的重要手段。目前国际上大多采用差分法对臭氧浓度的垂直分布进行监测,但由于较难采用同光路同时发射两波长的激光,几何因子制约着差分激光雷达近场探测能力及精度。本文重点介绍了拉曼差分法测量臭氧浓度的垂直分布。该方法采用单一的工作波长(266 nm),很大程度上削弱了几何因子的影响。由于大气背景辐射噪声在紫外波段 200~300 nm 几乎可以忽略,即所谓的日盲区^[2],所以该方法能很好地在白天监测 O₃ 浓度。

2 基本探测原理

拉曼差分激光雷达(Raman-DIAL)通过 266 nm 激光激发大气中 N₂ 和 O₂ 产生拉曼散射,并接收其后向散射信号,利用臭氧对 N₂,O₂ 的拉曼散射光的不同吸收特性从而反演臭氧的含量。图 1 给出了 N₂,O₂ 受激拉曼光谱及臭氧吸收截面^[3],O₂,N₂ 的拉曼中心波长分别为 277.5 nm 和 283.6 nm,中心波长左右伴随转动拉曼谱线。

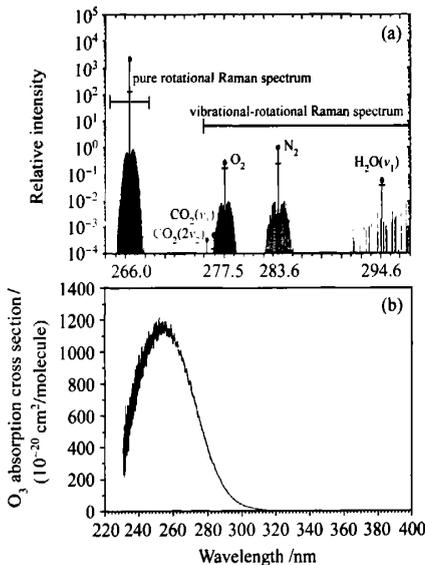


图 1 (a) N₂,O₂ 受激拉曼光谱;(b) O₃ 吸收截面曲线
Fig. 1 (a) Stimulated Raman spectra of N₂, O₂;
(b) absorption cross section of O₃

拉曼激光雷达接收的 N₂,O₂ 的拉曼散射信号分别为 P₁,P₂^[4,5]

$$P_1(z) = P_0 \eta_1 n_1(z) \beta_1 \xi_1(z) \Delta z (A/z^2) \times \exp\left\{-\int_0^z [\alpha(\lambda_1, z) + \alpha(\lambda_p, z)] dz\right\}, \quad (1)$$

$$P_2(z) = P_0 \eta_2 n_2(z) \beta_2 \xi_2(z) \Delta z (A/z^2) \times$$

$$\exp\left\{-\int_0^z [\alpha(\lambda_2, z) + \alpha(\lambda_p, z)] dz\right\}, \quad (2)$$

式中 P₀ 为激发光强度,η₁,η₂ 为激光雷达系统常数,n₁(z),n₂(z) 为 N₂,O₂ 的浓度.β₁,β₂ 为 N₂,O₂ 的拉曼后向散射系数,ξ₁(z),ξ₂(z) 为激光雷达几何因子,由于对 N₂,O₂ 拉曼信号采用相同接收系统,所以这里 ξ₁(z) = ξ₂(z),A 为光束截面积,Δz 为分辨距离.α(λ_p,z) 表示激发波长为 λ_p 的大气消光系数,α(λ₁,z),α(λ₂,z) 表示大气对 N₂,O₂ 的拉曼散射光的消光系数。

考虑 O₃ 对紫外光吸收作用对大气消光系数所做的贡献,大气消光系数可表示为

$$\alpha(\lambda, z) = \alpha_A(\lambda, z) + N_{O_3}(z) \sigma_{O_3}(\lambda, z), \quad (3)$$

式中 α_A(λ,z) 表示无臭氧吸收时的大气消光系数,N_{O₃}(z) 表示臭氧浓度,σ_{O₃}(λ,z) 为臭氧的吸收截面。将(3)式代入(1),(2)式可解得臭氧浓度^[6]

$$N_{O_3}(z) = \frac{1}{\Delta \sigma_{O_3}} \frac{d \ln [n_1(z) P_2(z) / n_2(z) P_1(z)]}{dz} - \frac{\alpha_A(\lambda_1, z) - \alpha_A(\lambda_2, z)}{\Delta \sigma_{O_3}}, \quad (4)$$

式中 Δσ_{O₃} = σ_{O₃}(λ₁,z) - σ_{O₃}(λ₂,z), 表示 O₃ 在 N₂,O₂ 拉曼散射中心波长 283.6 nm,277.5 nm 的吸收截面差。因为大气中 N₂ 和 O₂ 的含量比例很稳定,所以 n₁(z)/n₂(z) 为常数。N₂ 和 O₂ 的拉曼散射中心波长接近,无臭氧吸收时的大气对两波长消光系数近似相等,即 α_A(λ₁,z) ≈ α_A(λ₂,z),所以此时(4)式中的修正项 $\frac{\alpha_A(\lambda_1, z) - \alpha_A(\lambda_2, z)}{\Delta \sigma_{O_3}} \approx 0$ 。

这里也可保留修正项,可根据美国标准大气模式(532 nm)按照气溶胶消光系数及大气分子消光系数随波长变化关系间接求出大气对波长 λ₁,λ₂ 激光的消光系数^[7]

$$\alpha(\lambda, z) = \alpha_a(\lambda, z) + \alpha_m(\lambda, z), \quad (5)$$

$$\begin{cases} \beta_m(\lambda, z) = \beta_m(\lambda_{532}, z) (532/\lambda)^4 \\ \alpha_m(\lambda, z) = \beta_m(\lambda, z) \times (8\pi/3) \\ \beta_a(\lambda, z) = \beta_a(\lambda_{532}, z) (532/\lambda) \\ \alpha_a(\lambda, z) = \beta_a(\lambda, z) \times 50 \end{cases}, \quad (6)$$

下标 a,m 分别表示气溶胶和大气分子的贡献。

3 系统结构

拉曼差分激光雷达系统结构如图 2 所示,该系统采用同轴结构。

拉曼差分激光雷达发射系统主要包括激光器、倍频装置、扩束镜及发射镜。激光器采用法国生产

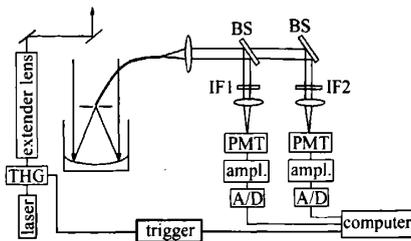


图2 拉曼差分激光雷达系统结构
Fig. 2 System of Raman-DIAL

的 Quantel Brilliant b 型 Nd:YAG 激光器。基波 1064 nm 经激光器内部倍频晶体及外部倍频晶体 BBO 两次二倍频 (THG) 后输出 266 nm 激光, 经扩束镜 (extender lens) 及导光镜后发射到大气中, 输出脉冲能量约 30 mJ, 重复频率 20 Hz。

接收系统包括接收望远镜及后继光电单元。接收望远镜是卡塞格伦望远镜, 望远镜接收孔径为 30 cm。望远镜接收 N₂ 和 O₂ 的拉曼后向散射光, 通过抛物面镜聚焦到小孔光阑中, 并通过光纤、分光镜 (BS)、干涉滤光片 (IF) 进入光电倍增管 (PMT) 转化为电信号, 然后, 通过放大器 (ampl.) 和数据采集卡 (A/D) 放大并采集。这里通过窄带干涉滤光片 IF1 获得 N₂ 拉曼信号, 通过窄带滤光片 IF2 获得 O₂ 拉曼信号。

拉曼差分激光雷达所接收的外来辐射噪声有两部分组成: 一部分来自大气背景辐射噪声, 另一部分来自激光照射大气时产生的米氏-瑞利 (Mie-Rayleigh) 散射光、大气纯转动拉曼散射光及其他气体产生的拉曼散射光。由于大气气体分子的拉曼后向散射截面比瑞利后向散射截面小 3~4 个量级, 比大气分子的纯转动拉曼散射截面小 2~3 个量级, 大气气溶胶米氏后向散射强度与大气分子的瑞利后向散射强度相当, 而 N₂ 和 O₂ 在空气中的粒子数分数约占 78%, 21%, 所以 N₂ 和 O₂ 的拉曼后向散射强度比米氏-瑞利后向散射强度弱 4 个量级左右。考虑到大气纯转动拉曼散射, 其他气体拉曼散射光及大气背景辐射的影响和发射激光中夹杂的 532 nm

表1 滤光片性能参数

Table 1 Parameters of interference filters		
Filters	IF1	IF2
Peak transmission /%	~60	~60
Centre wavelength /nm	283.58	277.48
FWHM /nm	1	1
OD /nm	5: 200~1100 6: 277.48	5: 200~1100 6: 283.58
	12: 266, 532	12: 266, 532

激光及其激发的 N₂, O₂ 拉曼散射光的影响, 对两块干涉滤光片的性能参数要求如表 1 所示, FWHM 表示半峰全宽, OD 为抑制比。

4 SO₂, NO₂ 的影响

图 3 是 SO₂, NO₂ 的吸收截面图, 可以看出 SO₂ 在紫外波段有着较强的吸收特性^[8], NO₂ 在紫外波段的吸收作用不明显。表 2 给出了 O₃, SO₂, NO₂ 在 N₂ 和 O₂ 拉曼散射中心波长的吸收截面。O₃ 在两波长吸收截面差很大, 其次是 SO₂, 而 NO₂ 在两波长的吸收截面差很小。由于臭氧的反演是利用

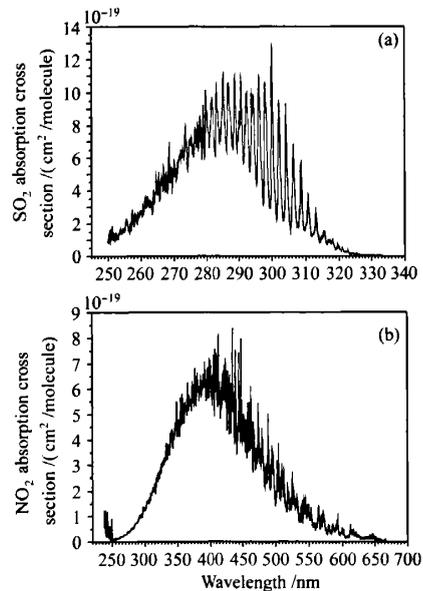


图3 SO₂, NO₂ 的吸收截面图

Fig. 3 Absorption cross sections of SO₂, NO₂

表2 O₃, SO₂, NO₂ 在 N₂ 和 O₂ 拉曼散射中心波长的吸收截面

Table 2 Absorption cross sections of O₃, SO₂, NO₂ in Raman scattering wavelengths of N₂ and O₂

Property	N ₂	O ₂
Vibrational Raman shift /cm ⁻¹	2331	1555
Corresponding Raman wavelength /nm	283.6	277.5
Raman differential scattering cross section (10 ⁻³⁰ cm ² /sr)	10.7	23.3
Ozone absorption cross section at λ _{Raman} (10 ⁻²⁰ cm ² /molecule)	296.3	490.6
SO ₂ absorption cross section at λ _{Raman} (10 ⁻²⁰ cm ² /molecule)	84.5	64.4
NO ₂ absorption cross section at λ _{Raman} (10 ⁻²⁰ cm ² /molecule)	6.30	4.82

O₃ 在这两个波长不同的吸收特性(即吸收截面差), 所以相同浓度下 NO₂ 对 O₃ 浓度的反演影响要远小于 SO₂。这里首先分析 SO₂ 对 O₃ 浓度反演的影响。

由于 SO₂ 在紫外波段的吸收特性, 大气消光系数(3)式可改写为

$$\alpha(\lambda, z) = \alpha_A(\lambda, z) + N_{O_3}(z)\sigma_{O_3}(\lambda, z) + N_{SO_2}(z)\sigma_{SO_2}(\lambda, z), \quad (7)$$

(7)式代入拉曼激光雷达方程, 可得 O₃ 实际浓度

$$N_{O_3}(z) = \frac{1}{\Delta\sigma_{O_3}} \left[\frac{d \ln \frac{n_1(z)P_2(z)}{n_2(z)P_1(z)}}{dz} - N_{SO_2} \Delta\sigma_{SO_2} \right] - \frac{\alpha_A(\lambda_1, z) - \alpha_A(\lambda_2, z)}{\Delta\sigma_{O_3}}, \quad (8)$$

式中 $\Delta\sigma_{SO_2} = \sigma_{SO_2}(\lambda_1, z) - \sigma_{SO_2}(\lambda_2, z)$, 表示 SO₂ 在 N₂, O₂ 拉曼散射中心波长 283.6 nm, 277.5 nm 的吸收截面差。代入表 2 中参数可以计算出(8)式大于(4)式, 即由于 SO₂ 的影响使得 O₃ 测量值小于其实际值。结合(4)式可以计算出由于 SO₂ 的影响造成的测量 O₃ 浓度相对误差

$$\Delta\xi = \left| -\frac{k\Delta\sigma_{SO_2}}{\Delta\sigma_{O_3} + k\Delta\sigma_{SO_2}} \right|, \quad (9)$$

式中 $k = \frac{N_{SO_2}(z)}{N_{O_3}(z)}$, 表示大气中 SO₂ 与 O₃ 的粒子浓度比。同理可以计算出 NO₂ 的影响也使得 O₃ 测量值小于其实际值。造成的相对误差: $\Delta\xi' = \left| -\frac{k'\Delta\sigma_{NO_2}}{\Delta\sigma_{O_3} + k'\Delta\sigma_{NO_2}} \right|$, 其中 $k' = \frac{N_{NO_2}(z)}{N_{O_3}(z)}$ 。

图 4(a), (b) 分别给出了 SO₂ 和 NO₂ 造成的相对误差随其与 O₃ 粒子浓度比的关系图。可以看出

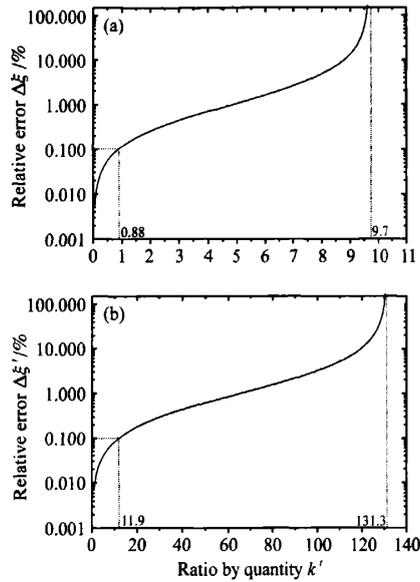


图 4 SO₂(a)和 NO₂(b)造成的相对误差

Fig. 4 Relative error caused by SO₂(a) and NO₂(b)

当 SO₂ 与 O₃ 的粒子浓度比 $k > 0.88$ 时, SO₂ 造成的相对误差大于 10%, 当 $k > 9.7$ 时, 即大气中 SO₂ 粒子浓度是 O₃ 10 倍以上时, SO₂ 造成的相对误差达到最大值(此时反演的 O₃ 浓度为负值)。而 NO₂ 与 O₃ 的粒子浓度比 $k' > 11.9$ 时造成的相对误差才会大于 10%, 当 $k' > 131.3$ 时, NO₂ 造成的相对误差达到最大值(此时反演的 O₃ 浓度为负值)。

显然, SO₂ 对拉曼差分法测 O₃ 的影响较为明显, 故在实时监测大气中 O₃ 浓度时要关注 SO₂ 浓度的变化, 尽量避免 SO₂ 造成的影响。通常对污染物监测时会同时监测 SO₂ 浓度分布, 从而可修正其

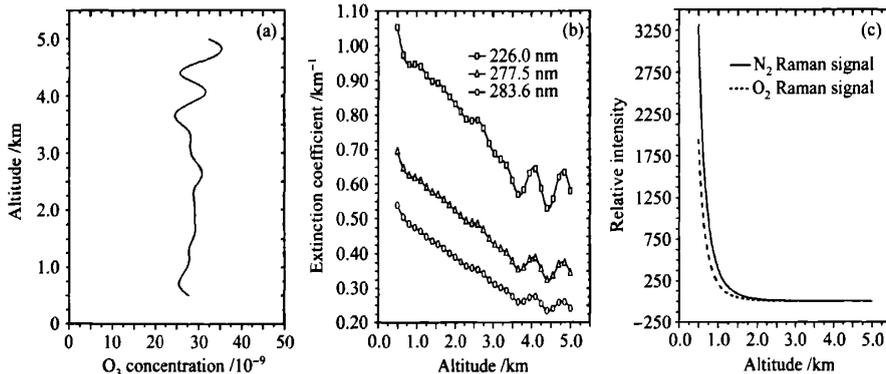


图 5 信号模拟。(a) AML-2 测得的 O₃ 浓度垂直分布; (b) 大气对 266 nm, 277.5 nm, 283.6 nm 激光消光系数; (c) N₂, O₂ 拉曼信号

Fig. 5 Simulation of the signal. (a) vertical profile of the concentration of O₃ detected by AML-2; (b) atmosphere extinction coefficient in 266 nm, 277.5 nm, 283.6 nm; (c) Raman signal of N₂ and O₂

对 O₃ 测量的影响,具体方法本文不作讨论。

5 信号模拟

图 5(a)给出了由中国科学院安徽光学精密机械研究所研制的差分激光雷达(DIAL)AML-2^[9]测得的合肥市西郊某时刻 O₃ 浓度垂直分布(0.5~5 km)。由于差分激光雷达 AML-2 自身几何因子作用距离为 0.5 km,难以获得近场(0~0.5 km)O₃ 数据。根据美国中纬度地区标准大气模式^[10]

$$\begin{cases} \beta_m(z) = 1.54 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-z}{7}\right) \\ \beta_s(z) = 2.47 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-z}{2}\right) + \\ \quad 5.13 \times 10^{-6} \exp\left[\frac{-(z-20)^2}{36}\right] \end{cases}, (10)$$

代入(5),(6)式,同时考虑 O₃ 的吸收作用,可获得大气对 266 nm, 277.5 nm, 283.6 nm 激光的消光系数,如图 5(b)所示。此时可假设拉曼差分激光雷达两通道激光雷达常数相等,且在远场可认为几何因子 $\xi_1(z) = \xi_2(z) = 1$, 利用拉曼激光雷达方程(1),(2)式可分别得到 N₂ 和 O₂ 的远场(0.5~5 km)拉曼信号,如图 5(c)所示,纵坐标表示回波能量相对强度。

6 结论

拉曼差分法测量大气中 O₃ 优点在于仅需要单一的工作波长(266 nm),很大程度上削弱了几何因子的影响;采用紫外工作波段有效地利用了日盲区,避免了大气背景辐射噪声的影响;采用双通道结构同时采集信号,简化了系统,有利于增加系统稳定性。大气中污染物 SO₂, NO₂ 对拉曼差分法测量 O₃ 有一定的影响,主要是 SO₂ 造成的影响,当大气中 SO₂ 粒子浓度是 O₃ 浓度的 0.88 倍时,造成的相对误差就可达到 10%,所以实时监测 O₃ 浓度分布时,应尽量避免 SO₂ 的影响或利用 SO₂ 浓度分布修正其对 O₃ 测量的影响。

参 考 文 献

- Hu Shunxing, Hu Huanling, Zhou Jun *et al.*. Dial lidar measurement for tropospheric ozone [J]. *Laser Technology*, 2001, 25(6):406~408
胡顺星,胡欢陵,周军等.差分吸收激光雷达测量对流层臭氧[J].激光技术,2001,25(6):406~408
- Yan Jixiang, Gong Shunsheng, Liu Zhishen. Lidar of Environmental Monitoring [M]. 1st ed.. Beijing: Science Press, 2001. 178
阎吉祥,龚顺生,刘智深.环境监测激光雷达[M].第一版.北京:科学出版社,2001.178
- Hu Shunxing. Studies of the differential absorption lidar based on Raman-shifted techniques analyzing its character of changing and variation analysis of ozone profiles measured at Hefei [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, 2003. 66~68
胡顺星.拉曼光源差分吸收激光雷达技术研究和合肥臭氧廓线的测量及其变化特征分析[D].合肥:中国科学院合肥物质科学研究院,2003.66~68
- Hong Guanglie, Zhang Yinchao, Zhao Yuefeng *et al.*. Raman lidar for profiling atmospheric CO₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(2):983~987
洪光烈,张寅超,赵曰峰等.探测大气中 CO₂ 的拉曼激光雷达[J].物理学报,2006,55(2):983~987
- Zhao Yuefeng, Zhang Yinchao, Hong Guanglie *et al.*. Scheme on acquisition and disposal for Raman lidar system [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, 33(6):734~738
赵曰峰,张寅超,洪光烈等.拉曼激光雷达信号采集及处理系统[J].中国激光,2006,33(6):734~738
- Benoit Lazzarotto, Max Frioud, Gilles Larcheveque *et al.*. Ozone and water-vapor measurements by Raman lidar in the planetary boundary layer: error sources and field measurements [J]. *Appl. Opt.*, 2001, 40(18):2985~2997
- Hong Guanglie. Methods and fundamental experiment of lidar for profiling atmospheric CO₂ [D]. Hefei: Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, 2005. 71
洪光烈.大气 CO₂ 的激光雷达探测方法和原理实验[D].合肥:中国科学院合肥物质科学研究院,2005.71
- Hu Shunxing, Hu Huanling, Zhang Yinchao *et al.*. Differential absorption lidar for environmental SO₂ measurements [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, 31(9):1121~1126
胡顺星,胡欢陵,张寅超等.差分吸收激光雷达测量环境 SO₂ [J].中国激光,2004,31(9):1121~1126
- Qu Kaifeng, Zhang Yinchao, Tao Zongming *et al.*. Measurement of surface ozone with mobile lidar system [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2006, 23(3):365~368
屈凯峰,张寅超,陶宗明等.车载测污激光雷达探测近地面层臭氧[J].量子电子学报,2006,23(3):365~368
- Liu Yuli, Zhang Yinchao, Su Jia *et al.*. Simulated signal calculation for rotational Raman lidar [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2006, 17(4):347~354
刘玉丽,张寅超,苏嘉等.转动拉曼激光雷达探测大气温度的系统设计与模拟计算[J].光散射学报,2006,17(4):347~354