

文章编号: 0253-2239(2007)09-1537-6

被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究^{*}

李 昂¹ 谢品华¹ 刘文清¹ 刘建国¹ 虞 统² 窦 科¹ 林艺辉¹
(¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)
(² 北京市环境保护监测中心, 北京 100044)

摘要: 研究了一种测量污染源污染气体(如 SO₂、NO₂)排放总量的光学遥测方法,即采用被动差分光学吸收光谱(DOAS)系统在移动平台(如汽车)上对污染源排放烟羽进行扫描测量,利用被动差分光学吸收光谱处理方法对系统采集的天顶太阳散射光谱进行处理获取柱密度,在结合测量时段的气象(风场)信息后获得污染气体的排放通量,最终得到排放总量。着重描述了获得烟羽垂直柱密度的差分光学吸收光谱方法以及污染气体排放通量的计算方法,并利用车载被动差分光学吸收光谱系统对某一热电厂 SO₂ 排放进行了外场测量,实验结果与在线设备的对比表明:这种基于被动差分光学吸收光谱光学遥测方法能够用于污染源排放总量的快速测量。

关键词: 大气光学; 污染源排放遥测; 差分吸收光谱技术; 二氧化硫

中图分类号: O433.5⁺1 文献标识码: A

Monitoring of Total Emission Volume from Pollution Sources Based on Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy

Li Ang¹ Xie Pinhua¹ Liu Wenqing¹ Liu Jianguo¹ Yu Tong² Dou Ke¹ Lin Yihui¹

(¹ Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)
(² Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044)

Abstract: An optical remote sensing method for determination of total volume of air pollutants (such as SO₂, NO₂) emitted from sources is studied, by use of a passive differential optical absorption spectroscopic (DOAS) instrument to scan the plume from pollution source on a mobile platform (such as a car). The column density of air pollutant is retrieved from processing of the scattered sun light spectra in the zenith sky collected by the instrument by means of the spectral analysis method of passive DOAS. Combination with the meteorological (wind field) information during the measurement, the average flux value of air pollutant during the measurement can be estimated then the total emission value can be derived. DOAS method used to obtain the vertical column density the plume and the method used to derive emission flux are described in detail. The passive DOAS instrument was carried by a car to scan the plume from a thermo-power plant in a field measurement. The measurement results and the comparison with the total volume from an on-line monitoring instrument indicate this method based on passive DOAS can be used for rapid remote sensing of the total emission volume from pollution sources.

Key words: atmospheric optics; remote sensing of source emission; differential optical absorption spectroscopy (DOAS); SO₂

1 引 言

人工或自然释放的 SO₂ 和 NO₂ 在大气中将被转化成气态和液态的硫酸、硝酸(主要是通过和 OH

的化学反应),在它们随着降雨落到地面的过程中会对生态系统造成严重的破坏。在人工排放中由发电厂等工业污染源所产生的 SO₂ 和 NO₂ 占绝大部分。

^{*} 国家 863 计划(2005AA641010)和中科院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-SW-H08)资助课题。

作者简介: 李 昂(1980—),男,安徽蚌埠人,博士研究生,主要从事被动差分吸收光谱技术方面的研究。

E-mail: angli@aiofm.ac.cn

导师简介: 谢品华(1968—),女,安徽屯溪人,研究员,博士生导师,主要从事有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2006-11-28; 收到修改稿日期: 2007-02-09

在通过采用各种技术减少污染的同时,环境管理部门需要掌握这些污染源排放信息,这对于掌握环境状况或总量控制都很重要。

许多现有的技术,例如紫外荧光和电化学分析仪通常被用于电厂 SO_2 和 NO_2 排放的检测。光学遥感技术,例如傅里叶变换光谱法(FTIR),激光雷达(LIDAR)等也已经被采用。然而,这些测试技术需要贵重的设备,不利于普及与快速机动测量。基于人工光源的主动式差分光学吸收光谱技术(Differential optical absorption spectroscopy, DOAS)^[1,2],已经成功用于空气质量监测和烟气在线监测^[3~5]以及气溶胶光学厚度和大气能见度的研究^[6]。相对主动差分光学吸收光谱法,20世纪70年代初发展起来的被动差分光学吸收光谱技术^[7,8],将天顶太阳散射光作为光源,通过测量天顶紫外/可见吸收光谱来研究整层大气中痕量气体的垂直柱密度和空间分布情况^[9],近年来出现了被动差分光学吸收光谱技术监测火山排放 SO_2 、 NO_2 等的研究^[10,11]。与主动系统相比,被动差分光学吸收光谱光学结构简单、体积小,便于实时机动测量污染源排放信息。2004年我们尝试性地将该方法用于污染

源的测量,取得了较好的效果^[12]。

在这些工作的基础上,本文将被动差分光学吸收光谱技术应用于污染源特别是点源的排放总量测量,研究了被动差分光学吸收光谱测量 SO_2 、 NO_2 的原理,以及结合风速信息获得污染源排放量的方法,并构建了完整的实验装置围绕某热电厂进行扫描测量并对 SO_2 结果进行了讨论,从而说明了被动差分光学吸收光谱技术作为光学遥测手段,为污染源特别是点源污染气体排放提供了一种可行而有效的测量方法。

2 测量方法

2.1 被动差分光学吸收光谱简介

根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,入射的光强与透射光强间的关系式可以写为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-\sigma(\lambda) \int c(l) dl], \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 为入射光的强度, $I(\lambda)$ 为透射光强, $\sigma(\lambda)$ 为吸收体在波长 λ 处的吸收截面, $c(l)$ 为吸收体浓度。在实际大气测量中,考虑到存在多种气体吸收还有散射的影响,将(1)式写为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-\int \left\{ \sum_i [\sigma_i(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)] c_i(l) + \epsilon_R(\lambda) c_R(l) + \epsilon_M(\lambda) c_M(l) \right\} dl\right\}, \quad (2)$$

式中 $\sigma_i(\lambda)$ 代表第 i 种气体分子吸收截面的快变化部分, $\sigma'_i(\lambda)$ 代表第 i 种气体分子吸收截面的慢变化部分, $\epsilon_R(\lambda)$ 、 $\epsilon_M(\lambda)$ 分别为随波长作慢变化的瑞利散射系数和米散射系数。对(2)式进行变换并滤除慢变化后可得

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp\left[-\sum_i \sigma_i(\lambda) d_{\text{SCD}}\right] \cdot A, \quad (3)$$

其中 $A = \exp\left\{-\int \left[\sum_i \sigma'_i(\lambda) c_i(l) + \epsilon_R(\lambda) c_R(l) + \epsilon_M(\lambda) c_M(l) \right] dl\right\}$,

代表了随波长作慢变化的部分; $d_{\text{SCD}} = \int c_i(l) dl$ 定义为斜柱密度(Slant column density, SCD)。(3)式经过数值滤波去除 I_0 的慢变化部分和 A 项后,再取对数可得

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sum_i \sigma_i(\lambda) d_{\text{SCD}}, \quad (4)$$

其中 $\ln(I/I_0)$ 也叫做差分光学密度;差分光学吸收光谱最终利用差分光学密度与分子吸收截面的快变化部分通过最小二乘拟合可以获得各气体的斜柱密度。被动差分光学吸收光谱测量污染源时(如图1)污染源排放的污染气体主要是分布在边界层下部(L1层),这样散射过程主要发生在烟羽以上(L2层)而且仪器是垂直观测,所以根据(4)式测量谱和

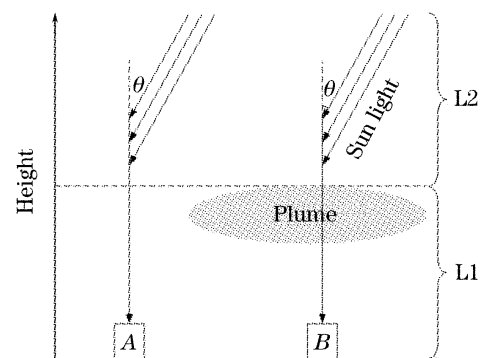


图1 被动式差分光学吸收光谱技术污染源测量示意图
Fig.1 Schematic diagram of measurement of pollution source by passive differential optical absorption spectroscopy (DOAS)

参考谱相除后获得的斜柱密度可看作污染气体的垂

直柱密度 (Vertical column density, VCD)。

为了通过差分光学吸收光谱方法精确获得污染气体的垂直柱密度, 需要注意以下两方面因素的影响:

1) (2) 式中 I_0 的正确选择, 对于反演结果而言很重要。由于在紫外/可见波段, 太阳夫琅禾费线比地球大气中痕量气体的吸收线要强的多, 因此在处理中必须仔细地去除夫琅禾费线, 才能反演大气中的吸收结构较弱的痕量气体成分。在本文涉及的被动差分光学吸收光谱计算中, 取较小的太阳天顶角 (Solar zenith angle, SZA) 并且相对“干净”的测量光谱作为 (2) 式中的 I_0 , 也称作夫琅禾费参考谱 (Fraunhofer reference spectrum, FRS)。在对污染源测量的过程中, 由于测量都选择在中午进行, 并且所需时间较少 (约 30 min 或更短) 可以近似认为阳天顶变化不大, 所以测量谱和夫琅禾费参考谱相除可以较好的去除夫琅禾费结构。

2) Ring 效应的校正。Grainger 和 Ring (1961)^[13] 发现夫琅禾费谱线的光学密度依赖于光在大气中的路径, 在较大太阳天顶角下测得的夫琅和费线要比在较小太阳天顶角下测得的弱, 这就是所谓得 Ring 效应, 目前科学界普遍认为旋转拉曼散射最有可能是 Ring 效应产生的原因^[14]。虽然 Ring 效应引起的光学密度变化只有百分之几的量级, 但却影响了被动差分光学吸收光谱测量。为此在被动差分光学吸收光谱计算中, 我们将 Ring 结构光谱引入处理过程从而起到校正 Ring 效应的作用^[9]。

这样 (4) 式可以改写为

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = - \left[\sum_i \sigma_i(\lambda) d_{\text{VCD}} + \sigma_{\text{Ring}}(\lambda) d_{\text{VCD Ring}} \right], \quad (5)$$

(5) 式中 $\sigma_{\text{Ring}}(\lambda)$ 为 Ring 效应的截面, 可以通过测量或计算得到^[9]。

2.2 污染源排放的测量方法

实际测量中仪器置于运动平台上 (如汽车), 选取烟羽外相对“干净”的 A 位置测得的光谱作为夫琅禾费参考谱, 这样就可以获取污染气体的垂直柱密度。图 2 示意了如何实现对烟羽排放通量的测量。车载被动差分光学吸收光谱系统对烟羽剖面进行扫描测量, 假设在每条测量谱的积分时间 (采样点) Δt 内, 仪器运动了 Δx 距离, 而烟羽随风移动了 Δy 距离, 此时测量过程中采样点的气体的垂直柱密度反映的是立方体内的平均柱密度 (单位 $\mu\text{g}/\text{m}^2$), 也就是图 2(b) 浓度曲线上的一点。假设烟羽运动

方向 (即风向) 与观测面 (车行方向) BCGF 成 α 角, 因此 Δt 内垂直通过面 BCGF 的通量可以写作:

$$F_{i,j} = \frac{d_{\text{VCD } i,j} \Delta x \Delta y \sin \alpha}{\Delta t}, \quad (6)$$

式中 $F_{i,j}$ 代表第 i 种气体在第 j 个 Δt 内在 BCFG 面上的通量, d_{VCD} 代表垂直柱密度, α 代表风向与运动方向的夹角。

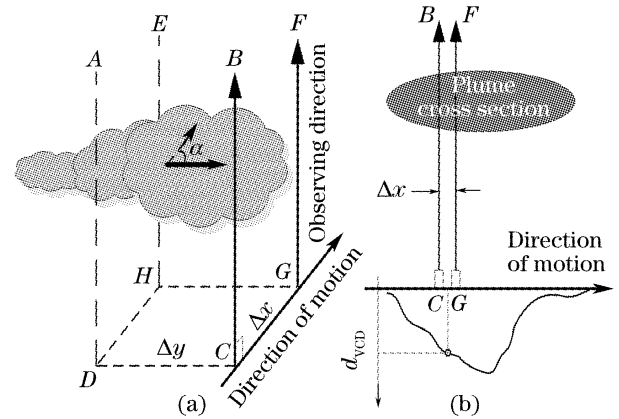


图 2 通量计算示意图

Fig. 2 Calculation of plume flux

如果已知风速与车速, 则 (5) 式可写作

$$F_{i,j} = d_{\text{VCD } i,j} V_{\text{car}, j} V_{\text{wind}, \perp, j} \Delta t, \quad (7)$$

式中 $V_{\text{wind}, \perp, j} = V_{\text{wind}, j} \sin \alpha$, 表示风向垂直运动方向的分量。

为了获得某个污染源污染气体排放总量, 通常的方法是采用围绕污染源一周连续进行测量的方法, 根据风向、风速, 通过进、出通量的差获得净通量 (即 $F_{\text{net}} = \sum F_{\text{out}} - \sum F_{\text{in}}$), 特别是在周围无其它源干扰、风场稳定的情况下, 可以近似在烟羽下风向横穿测量。最终通过测量路径所包围污染源的排放总量可由净排放通量与时间的乘积获得。但是目前这样的总量估算方法仍需要一定假设, 也即假设工厂的排放一直都是稳定不变的。

3 实验装置及外场实验

3.1 实验装置

被动差分光学吸收光谱测量污染源排放的仪器 (如图 3): 望远镜置于汽车车窗外垂直指向天顶, 入射光经过单透镜望远镜 (焦距 136.5 mm, 直径 30 mm) 汇聚后通过光纤耦合到小型 CCD 光谱仪 (1800 line 紫外全息光栅, 100 μm 狭缝, 分辨力约 0.58 nm), 分光后成像在 CCD 面上 (2048 line CCD 阵列), 再经过模数转换送入计算机进行处理。在运行中光谱仪波段固定在 290 ~ 420 nm (光谱范围 130 nm) 这个波段有较强的 SO_2 吸收结构。实验中

配合使用了吸顶式全球定位系统(GPS)接收机,能够提供实时车速以及仪器位置信息,为通量计算提供了必要信息。

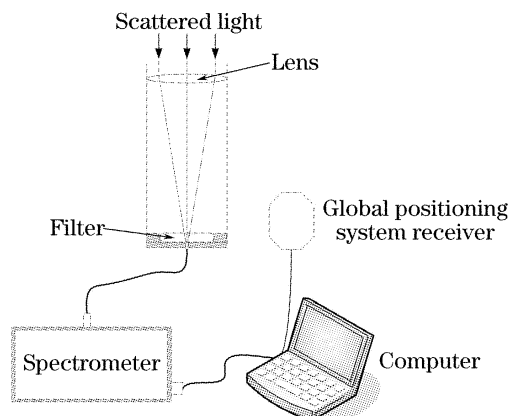


图 3 实验装置图

Fig. 3 Schematic of experimental setup

3.2 外场实验

2006年9月1日我们使用车载被动差分光学吸收光谱装置将某一热电厂作为源进行了外场测量(路线如图4所示),为了对比我们使用两套仪器PDOAS-A和PDOAS-B一起工作。该电厂装备了四套发电机组,并且有一套装有插入式烟气在线监测设备,可以用于结果对比。该日午后一段时间内风场相对稳定,且没有其它干扰源,所以选择系统在该电厂下风向上A、B之间路段来回横穿测量。所有光谱以及各种信息都存贮在便携式计算机中。

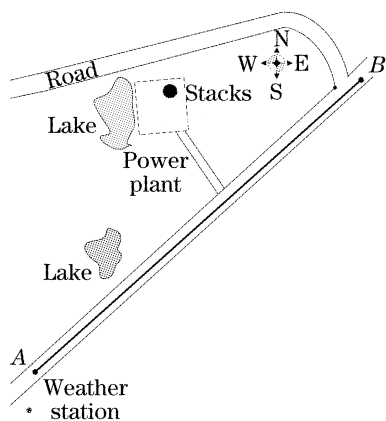


图 4 电厂位置图以及被动差分光学吸收光谱系统运行路径

Fig. 4 Map of the area surrounding the power plant and the route of the passive DOAS system

4 实验数据及分析

4.1 光谱处理及垂直柱体密度的获得

图5(a)所示的是9月1日测量的到一条光谱(11:47),夫琅禾费参考谱选择的是12:18测得的天顶谱。根据上面介绍的差分光学吸收光谱处理方法,通过扣除过偏置和暗电流的测量谱和傅里叶变

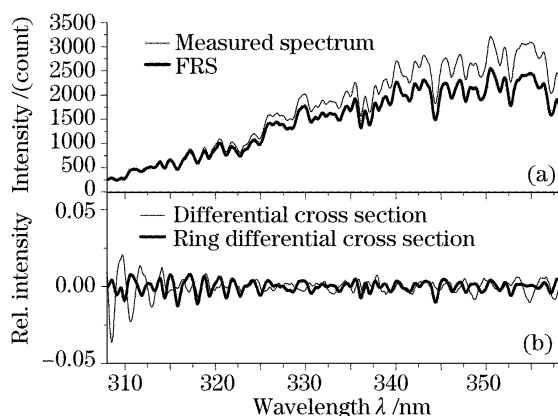


图 5 (a)测量谱与夫琅禾费参考谱;(b)处理后获得的差分结构,可以看出差分结构中存在着 Ring 结构

Fig. 5 (a) measured spectrum and Fraunhofer reference spectrum, (b) differential structure after spectrum processing, where an obvious Ring structure can be seen. FRS: Fraunhofer reference spectrum

换光谱法相除后取对数,随后进行数值滤波后得到图5(b)中差分光学密度(细实线),可以看出明显的 Ring 结构。通过式(4)获取各种气体的垂直柱体密度,可以看到还需要知道各分子的差分吸收截面。由于采用的色散器件和光电接收器件等不同,所以文献中的高分辨力参考截面需要与本文实验使用的被动差分光学吸收光谱仪器的仪器函数做卷积运算,并经过与上述测量谱相同的数据处理后得到气体分子的差分吸收截面,用于最小二乘拟合获得气体的柱密度。实验中通过在 308~315 nm 波段反

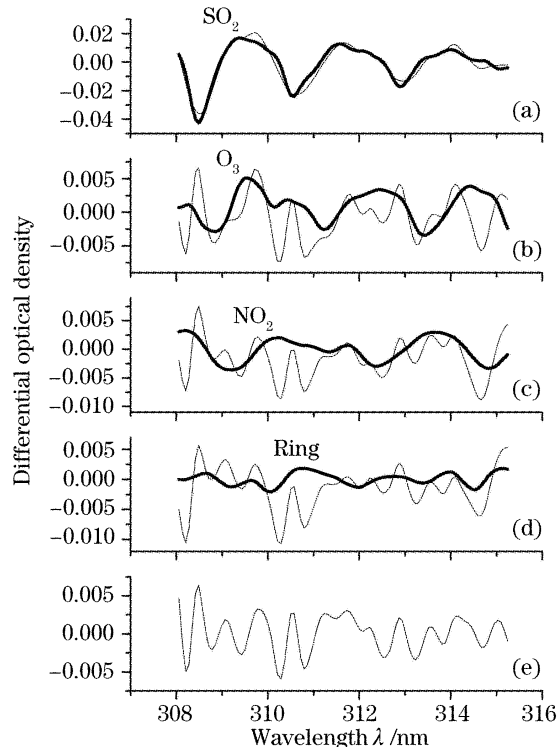


图 6 SO₂ 的拟合过程示意图

Fig. 6 Example for SO₂ fitting

演 SO_2 。图 6 示意了 SO_2 的拟合过程,参与差分光学吸收光谱反演的气体 O_3 、 NO_2 及 Ring 结构。

图 6(a)显示的是测量谱经过处理后的差分吸收截面(细线)和拟合得到的 $d_{\text{VCD}} = 1.99 \times 10^{17}$ molecule/cm²的 SO_2 差分吸收结构(粗线)的叠加;图 6(b)中显示扣除 SO_2 吸收后的差分吸收结构(细线)与拟合得到的 O_3 差分吸收结构(粗线)的叠加;图 6(c)显示了扣除 SO_2 、 O_3 的吸收后的结构(细线)与 NO_2 差分吸收结构(粗线)的叠加;图 6(d)为扣除 SO_2 、 O_3 和 NO_2 的吸收后的结构(细线)与 Ring 效应的差分吸收结构(粗线)的又珈;图 6(e)为最终拟合后的剩余结构(细线),峰-峰值约为 1.22×10^{-2} ,主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪声。

4.2 垂直柱体密度时间序列的获得以及估算排放总量

按照上面的处理过程我们对 9 月 1 日在电厂下风向公路上来回横穿后两套被动差分光学吸收光谱仪器获得的测量光谱序列逐条进行了处理,同时获得了 SO_2 的垂直柱体密度的时间分布如图 7 所示。其中图上半部分为仪器 PDOAS-A 的 SO_2 的垂直柱体密度时间序列;图下半部分为仪器 PDOAS-B 的 SO_2 的垂直柱体密度时间序列。PDOAS-A 完整捕获 7 个峰值,PDOAS-B 由于期间故障只完整捕获 4 个峰值。

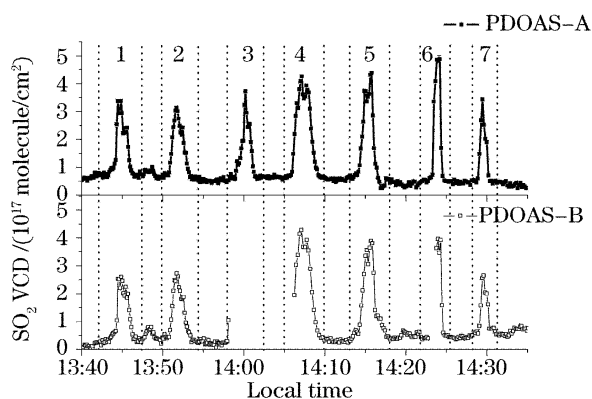


图 7 9 月 1 日两台仪器实验获得 SO_2 的垂直柱体密度的时间序列

Fig. 7 Time series of SO_2 vertical column density of two instruments in the experiment on Sept. 1. VCD: vertical column density

实验中通过附近的气象台获得了各个峰值时的地面风速、风向数据,再根据(6)式结合风的数据得到每次横穿获得的 SO_2 通量值(g/s),风的数据以及计算结果见表 1。

从表 1 可看出,如果假设在测量时间段中(13:30 到 14:40)该电厂排放基本稳定,则在 7 次测

量中 PDOAS-A 测得的通量结果为 0.32 ± 0.08 kg/s,相对不确定度(E)为 24%;在有效的 4 次测量中 PDOAS-B 的结果为 0.32 ± 0.08 kg/s, $E=24\%$ 。可以看到两套仪器获得的结果基本吻合。那么在假设该电厂排放基本稳定的前提下,可以估计在一个小时内该电厂将排放约为 1152 kg 的 SO_2 进入大气中。

表 1 风场数据和两台仪器通量计算结果

Table 1 Wind field data and flux results by two instruments

No.	Wind speed / (m/s)	Wind direction* / (°)	PDOAS-A / (g/s)	PDOAS-B / (g/s)
1	1.5	357	344.2	379.6
2	1.7	299	367.7	384.4
3	1.2	297	266.0	—
4	1.5	281	451.0	—
5	1.6	270	315.6	300.0
6	1.6	270	244.2	—
7	1.9	296	248.7	219.6

* 0°=North, 90°=East

4.3 与在线设备的对比及误差讨论

在实验测量期间,该电厂的插入式烟气在线监测设备记录了其中一台机组的 SO_2 排放数据。从该电厂获得的在线设备监测结果,我们计算得到一个小时内 1 台机组的 SO_2 排放总量为 406 kg,假设 4 套机组同时等量排放,那么一小时内该热电厂向大气中排放了总数为 1624 kg 的 SO_2 。由此可见在假设情况下,被动差分光学吸收光谱方法相比在线监测设备测量结果小约 29%。

在排除污染源自身的不确定因素后,通过排放总量估算公式(6)计算排放总量的误差来源在于:首先被动差分光学吸收光谱拟合过程获得 SO_2 的垂直柱体密度过程中产生相对误差;其次是辅助仪器测量参量带来的误差,包括全球定位系统测量的车速、使用近地面风速估算烟羽高度风速带来的误差。尤其后一种近似对总误差的贡献最大。在接下来的改进工作中,使用多台仪器在不同地点同时开始测量以及更加精确地获得风场信息可以提高被动差分光学吸收光谱方法排放总量测量的精确度。

5 结 论

本文构建的被动差分光学吸收光谱系统利用天顶散射光在移动平台上对污染源排放 SO_2 的垂直柱密度进行扫描测量,进而可以获得某个时间段内的排放总量。使用两套被动差分光学吸收光谱装置

在不到一小时内连续对某热电厂排放烟羽进行了多次测量,对测量的天顶散射光谱反演同时获得各个位置 SO₂ 的垂直柱密度,通过计算获取了在仪器各次扫描运行中获得的排放通量,并估计得到该厂一个小时内 SO₂ 排放总量约为 1152 kg,与在线监测设备相比这个结果基本可以接受。同理在选取不同光谱波段,考虑不同的差分光学吸收光谱反演参量后,可以获取 NO₂ 排放的相关信息。总之,在目前车载被动差分光学吸收光谱估算还比较粗略的条件下,被动差分光学吸收光谱为污染源多种污染气体的排放总量估算提供了快速、非接触的测量手段。将来在结合详尽的小区域气象数据后,可以精确提供工业区的污染气体排放总量信息。

参 考 文 献

- 1 U. Platt, D. Perner, H. W. Patz. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption[J]. *J. Geophys. Res.*, 1979, **84**(C10): 6329~6335
- 2 U. Platt. Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases[J]. *Phys. Chem Chem Phys.*, 1999, **1**(24): 5409~5415
- 3 Xie Pinhua, Liu Wenqing, Zheng Zhaohui *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique applied to monitor sulfur dioxide in flue gas[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(3): 271~276 (in Chinese)
谢品华,刘文清,郑朝晖等. 差分光学吸收光谱(DOAS)技术在烟气 SO₂ 监测中的应用[J]. *光子学报*, 2000, **29**(3): 271~276
- 4 Qin Min, Xie Pinhua, Liu Jianguo *et al.*. Study on UV-visible DOAS system based on photodiode array (PDA) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(9): 1463~1467 (in Chinese)
秦敏,谢品华,刘建国等. 基于二极管阵列 PDA 的紫外-可见
- 差分吸收光谱(DOAS)系统的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(9): 1463~1467
- 5 J. Kleffmann, J. C. Lörzer, P *et al.*. Wiesen. Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO)[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 3640~3652
- 6 Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinhua *et al.*. Determination of aerosol optical thickness and atmospheric visibility by differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 961~964 (in Chinese)
司福祺,刘建国,谢品华等. 差分吸收光谱技术监测气溶胶光学厚度及大气能见度的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 961~964
- 7 A. W. Brewer, C. T. McElroy, J. B. Kerr. Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere [J]. *Nature*, 1973, **246**(5429): 129~133
- 8 J. F. Noxon. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption[J]. *Science*, 1975, **189**(4202): 547~549
- 9 S. Solomon, A. L. Schmeltekopf, R. W. Sanders. On the interpretation of zenith sky absorption measurements [J]. *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**(D7): 8311~8319
- 10 Bo Galle, Clive Oppenheimer, Andreas Geyer *et al.*. A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance [J]. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2002, **119**: 241~254
- 11 Tamar Elias, A. Jeff Sutton, Clive Oppenheimer *et al.*. Comparison of COSPEC and two miniature ultraviolet spectrometer systems for SO₂ measurements using scattered sunlight[J]. *Bulletin of Volcanology*, 2006, **68**(4): 313~322
- 12 Ang Li, Cheng Liu, Pinhua Xie *et al.*. Monitoring of SO₂ emissions from industry by passive DOAS [C]. *Proc. SPIE*, 2005, **5832**: 371~378
- 13 J. F. Grainger, J. Ring. Anomalous Fraunhofer line profiles[J]. *Nature*, 1962, **193**: 762
- 14 D. J. Fish, R. L. Jones. Rotational Raman scattering and the Ring effect in zenith-sky spectra[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, **22**(7): 811~814