第16章 臭氧的测量

16.1 概述

臭氧在大气中的混合比超过 0.5ppm,这种气体对大气辐射能量平衡有重要的作用,是一种调节 地球表面得到的净辐射的重要因素。大部分臭氧都在平流层。由于臭氧的存在导致平流层逆温现象, 并且使温度在平流层顶达到最高。除此之外,臭氧还与很多其它微量气体发生光化学反应,这些微量 气体中,有一些起源于人类的活动。通过大气动力和光化学的复杂相互作用,决定了臭氧在大气中沿 经线及垂直方向的分布。

监测近地面层的臭氧是因为它是工业和城市污染的产物。观测对流层和平流层的臭氧的自然状况 用于证实模式大气层,它模拟了实际大气中的光化学和大气环流。臭氧观测也用于确定是否人为产生 的气体,像光化学理论及模式研究所预言的那样干扰了平流层的臭氧层。

16.1.1 定义

由全球臭氧观测系统的测站常规测量和报告的大气臭氧的三个基本特征是:(1)地面臭氧,(2) 臭氧总量和(3)臭氧的垂直分布廓线。

地面臭氧(Surface ozone)表示地球上某一个特定点的地面以上数米(3~10m)内臭氧的浓度。地面臭氧的测量通常以分压或混合比(与质量或体积相比)为单位来表示。

臭氧总量(Total ozone)指的是地面上一个垂直大气柱所包含的臭氧的总量。臭氧总量所用的单位通常为标准温度、标准大气压(STP)时的气柱厚度和垂直柱密度。

臭氧垂直分布廓线(The Vertical profile of ozone)表示臭氧浓度是高度或环境气压的函数。在大气层 某一高度或气压下,臭氧含量通常以分压、混合比(与质量或体积相比)或局地浓度为单位来表示。 从地面到大气层顶对臭氧分布廓线进行积分就得出臭氧总量。

本章中频繁使用的其它与臭氧有关术语的定义还有:

气溶胶(Aerosols):一种悬浮体,固体颗粒、液体颗粒或固体和液体的混合颗粒悬浮在气相介质中, 其下落速度几乎可以忽略。

大气质量(Air mass):太阳辐射穿过大气层的路径与垂直路径的比率。

陶普生单位 (Dobson unit, DU): 在标准大气的温度、气压下所测得的 10⁻⁵ 米厚度纯臭氧的臭氧 总量。(常用的臭氧总量的单位,但不是国际单位制的单位)

毫大气厘米: (matm cm): 在标准大气的温度、气压下所测得的 10^{-3} 厘米厚度纯臭氧的臭氧总量。(1matm cm 等于 1 陶普生单位)

臭氧(O₃):氧气的一种不稳定的蓝色同素异型体,并且是一种强烈的氧化剂,它吸收太阳光谱中 0.1—0.34 µ m 和 0.40—0.65 µ m 波段以及 4.7、9.6、10.5 和 14.1 µ m 红外辐射的能量。

分光光度计(Spectrophotometer):用来进行分光光谱并测量在选择波长上的辐射的仪器。

总臭氧量:假设大气中所有臭氧都转换成标准大气中时的纯臭氧层的厚度。

紫外线 (Ultraviolet, UV): 波长在 100—400nm 的电磁辐射,可分成紫外线 A (315—400nm)、 紫外线 B (280—315nm)、紫外线 C (200—280nm)。

逆转效应 (Umkehr): 利用光学效应, 从一系列天顶辐射中对各种紫外线波长进行测量,以推断出

垂直臭氧分布的方法。这种地基测量方法是使用分光光度计在距太阳天顶 60°至 90°内进行的。

16.1.2 单位和标尺

在附录 16.A 中给出了完整的单位描述,下表给出一个主要的摘录:

局地臭氧	单位	柱臭氧	单位
分压	纳巴 [*] (nb) 毫帕(mPa)	总臭氧量	Matm cm 标准大气中 10 ⁻³ 厘米臭氧 陶普生单位(DU)
质量混合比 体积混合比	µgg ⁻¹ ppmv		
局地浓度	分子数 cm ⁻³ 分子数 m ⁻³	柱密度	Matm cm km ⁻¹
局地密度	$g m^{-3}$ $\mu g cm^{-3}$		

注:为了纪念 G.M.B.Dobson 的开拓性工作,垂直气柱臭氧的单位毫大气厘米也可以称为陶普生。

1 陶普生定义为当气温 0 ° C , 气压为 101325Pa 时 , 垂直气柱臭氧总量将占 10 ⁵m 的厚度。因而 , 我们得出:1 陶 普生单位=1DU=1 matm cm=2.1414 μ g cm $^{-1}$ =2.687 $\cdot 10^{16}$ 分子数 cm $^{-2}$

16.1.3 测量方法

测量大气中的臭氧有遥感测量和直接现场观测两种方法。直接现场观测,分析样本空气,通过光 学、化学或电化学等技术测定空气中的臭氧浓度。遥感测量方法是利用差分吸收技术完成的。臭氧对 于波长短于 340nm 的紫外线辐射有强烈而可变的吸收光谱,在中心位于可见光 600nm 处有一个较弱 的宽的吸收峰值,有很多吸收和热辐射线都位于红外(IR)和微波波长。通过测量从自然光(日、月 光)或人造光源发出的并经过大气中臭氧的光谱辐照度,能测得光学路径中的臭氧总量。也可以测量 大气中的臭氧发射的热辐射,并用来推断臭氧含量。

臭氧吸收光谱的误差可能影响到各种日常臭氧测量的准确度。方程(16.1)中的臭氧吸收系数 ()(见 16.2.2 节),是对所有地面总臭氧观测的一个基本的绝对校准。所有的地基总臭氧观测都依赖 于方程(16.2)中的臭氧吸收系数()(见 16.3.2.1 节)。用于臭氧垂直分布廓线测量的逆转效应和臭氧 探空仪是对几乎同步的地基臭氧总量探测的标准化方法。臭氧吸收系数用于激光雷达(LIDAR)和卫 星测量臭氧总量和臭氧分布廓线的反演算法中。

一些研究小组在实验室里对测量臭氧吸收光谱作出了巨大的贡献。这些测量跨越了很宽的温度范 围,因为吸收有很强的温度依赖性。经国际臭氧委员会推荐,由WMO采纳,决定由Bass和Paur(1985) 提供的标准臭氧吸收光谱于1992年1月1日生效。标准臭氧吸收光谱的绝对准确度估计在3%—5% 之中,这种不确定性对于各种臭氧观测的影响是相同的。据估计,标准臭氧吸收光谱的准确度约为 1%。当一台仪器使用一系列波长同另一台使用不同波长的仪器相比较时,这种不确定性会产生一个 偏斜误差。

臭氧测量中还有很多种其它误差源,它们取决于要测量什么和测量所使用的方法,这将在下面讨论。

16.2 地面臭氧的测量

16.2.1 地面臭氧测量仪器

^{*}巴(bar)早已废除,故可不列——校注

地面臭氧的日常测量是通过臭氧分析仪测量近地面空气中的臭氧浓度来进行的。最常用于测量地 面臭氧的仪器是紫外线光度臭氧分析仪和 Dasibi 型臭氧监测仪。这些仪器通过确定 UV 在一个很窄波 段内(约0.5——1nm)的吸收光度来测量臭氧,并且是在测量大气环境臭氧中最常使用的仪器。

在日常业务中使用干化学分析仪——应用化学荧光反应方法和湿化学分析仪,但这类仪器的使用 已减少,因为这些方法不如紫外吸收法可靠。关于环境臭氧监测仪方面的技术信息由 Paur 和 McElroy(1979)给出。地面臭氧仪器之间的相互比对均已做过(Attmannspacher 和 Hartmannsgruber, 1982)。

16.2.2 地面臭氧测量方法

通过臭氧分析仪对近地面的臭氧进行采样,用现场测量方法进行日常测量。最常使用的方法是紫 外线光度法,空气被吸入一个吸收池,池内的紫外线吸收由水银蒸气灯产生的在 254nm 处的辐射引 起。当存在臭氧时,臭氧对这个波长的强烈吸收是可以测得的,空气中的其它气体则不会产生这种强 吸收。

吸收池轮流地对从大气中直接取来的近地面空气进行采样。近地面层空气被导入一个二氧化锰滤 气器,将臭氧催化转为氧气,并保持其它痕量气体维持原样。可以测得近地面空气中有、无臭氧时的 紫外线辐照度。当有臭氧时辐照度 I 与没有臭氧时辐照度 I₀之间的关系表达如下:

$$I=I_0 exp(-CL)$$
 (16.1)

其中 是臭氧在 254nm 的吸收截面(cm²), C 是吸收池中臭氧浓度(分子数 cm⁻³), L 是吸收池的长度 (cm)。

通过比较两种辐照度信号,如果吸收池的长度和臭氧的吸收截面是已知的,则池中的臭氧浓度可以推断,臭氧测量结果以百万分之一容积(ppmv)或分压来表示。探测范围可从 0.001ppmv 到 1ppmv。

外场使用的还有其它测量方法,包括湿化学法、化学荧光反应法、电化学法和气体滴定法。这些 方法之较少使用是因为它们缺乏实用性,并且不如紫外线光度法准确,因此这里就不再叙述。

16.2.3 地面臭氧仪器的安置

直接测量地面臭氧的仪器常在实验室中操作。近地面空气通过一根特氟隆管抽入分析仪中。常用 的进气口呈喇叭型,使采样空气具有周围空气的代表性。入口应放在离地面至少 3m 的高度(通常放 在屋顶上),并采用漏斗状逆流保护装置以免吸入雨水。应避免所有可能潜在的干扰采样点周围大气 组分的因素(如公路、烟囱、通风扇等)。在进口处应装有一个微粒过滤器,以防止大颗粒物和灰尘 进入并弄脏传输管,而且应当在需要时更换(一般一周一次,依据大气状况而定)。入口导管须保持 清洁并尽可能地短,以确保臭氧在测量前不会遭到破坏。在进气口高度及短导气管之间通常的协调办 法是使用一 3——5m 长的导管。

如果测量背景(没有被污染)的地面臭氧值,则选择的地点应远离主要污染源(城市)。观测站 应符合区域和/或全球大气监视的设站标准,WMO(1998)(对此标准)进行详细说明,并于 1992 年7月召开的第44届执委会上批准(WMO,1993)。

16.2.4 地面臭氧测量中的误差

所有的现场臭氧分析仪测量地面臭氧的主要误差源,在于沿进气管漏失的臭氧,确保导管干净、

干燥能使误差尽可能缩小。

在测量臭氧吸收的 254nm 波长处,一些其它的痕量气体也吸收辐射。对比周围空气中有臭氧和 没有臭氧时的差分方法避免了其它气体吸收(辐射)的问题,因为他们在两次检测中都存在。然而, 在有臭氧的大气和没有臭氧的大气的采集期间,其它气体的浓度会发生变化,这样会给臭氧测量带来 误差。

总的说来,用紫外线光度法测量臭氧是非常稳定的,因为它是一种相对测量(在池中有臭氧存在 与无臭氧存在时的对比)。水银灯输出和探测器灵敏度可能会产生漂移,但不影响臭氧吸收测量。其 它臭氧分析仪(化学荧光反应、湿化学法)也有漂移,因此,需要定期检验。

16.2.5 地面臭氧仪器的比对、校准和维护

紫外线光度仪被确认为标准仪器。紫外线光度分析仪的绝对校准取决于臭氧在 254nm 波长的吸 收截面的准确度。这种测量是通过测量一个池中容纳的已知含量臭氧的吸收率,池中一定含量的气体 必须经由化学或物理方法检测得出其臭氧的分子数,这种绝对浓度测量法包括将臭氧通过碘化钾溶 液,用一氧化氮滴定臭氧,当氧气转化成臭氧时测量气压的变化。据估计臭氧的吸收截面可准确到± 5%以内。

紫外线光度测量法作为一种可靠的方法,可将此一级校准传递至外场,外场仪器的校准可通过既 使用野外仪器也使用标准仪器来测量同一个臭氧样本(通常采自实验室,或者采自环境空气)来实施。

16.3 臭氧总量测量

16.3.1 臭氧总量测量仪器

臭氧总量的常规测量由地基遥感仪器,通过测量紫外线或可见光在臭氧吸收波谱波长的强度来进行。全球臭氧观测系统中最常使用的仪器是陶普生(Dobson, 1957, WMO, 1980)和布鲁尔(Evans等, 1987)臭氧分光光度计,以及M-83(Gushchin, 1963)和M-124臭氧仪(Gushchin, Sokolenko 和 Kovalyev, 1985)。近期还研制了其它的紫外线、可见光地基臭氧总量测量仪器,但是它们的作用仅限于在实验室的特殊条件下的应用,而并不用于业务监测和数据报送。

16.3.2 臭氧总量测量方法

业务上,把遥感技术应用于地基和卫星仪器,通过测量臭氧在其 300 和 340nm 之间吸收光谱的 辐照度来测量臭氧总量。在此光谱范围内,随波长每增加 5nm 则臭氧吸收率降低 2 倍。从地面上直 接对准日光、月光、天顶天空的办法测量臭氧总量,卫星通过测量由地球大气散射回空中的太阳紫外 线辐射来测量臭氧总量。

16.3.2.1 直接对准太阳光测量

在地面测量从 305 至 330nm 紫外线波段的直接太阳辐射是最准确、最确定的方法。在只有臭氧的最简单的大气模型中,该方法包括对一种波长在一天中不同时刻的测量,测得的辐照度读数 I 可由下式给出:

$$I = I_0 \exp(-X \mu)$$
 (16.2)

式中 I_0 是一个设定的常量,表示当仪器在假想大气层上方时的读数(球外常量), 是在实验室 里测得的指定波长(nm)的臭氧吸收系数,X 是在标准大气时的总臭氧量的米(m)数, μ 是穿过大 气层的路径与垂直路径的比率。

上述表达式中有两个未知数, I_0 和总臭氧量 X。在一天中做几次测量以确定 μ 值的范围很有必要, 并且假设臭氧的量是不变的, I_0 和总臭氧量 X 都可用最小二乘法确定,在确定了 I_0 的值后,只需对 I 的一次测量即足以得出空气柱中的总臭氧量。

实际上,仅使用一个波长可能得出不准确的结果。因为其它大气成分,如气溶胶,会影响紫外线的测量,而且也因为仪器本身是不稳定的。如果用不同的臭氧吸收系数在两个或更多个波长上测量紫外线的相对辐照度,以上这些影响将大大降低。在附录 16.B 中给出了一份全面的关于多波长直接对 准太阳的测量和用于校准仪器的地球大气圈外常数的方法。

直接对准太阳测量局限在白天的数小时中,此时至少要有二至三分钟直射阳光没有被云层遮挡, 视太阳天顶距必须小于 75°。

16.3.2.2 直接对准月光测量

臭氧总量也可以通过直接对准月光法测量,在这里月球取代太阳成为紫外线的来源。这种方法在 原理上与直接对准太阳法相似,但不太准确,因为可获得的紫外线的量的减少和测量的困难。测量时 期局限在满月的5天内,所以全部地覆盖每天是不可能的。而且,来自月球的光柱必须无云,视天顶 距必须小于75°。在极地夜间,直接对准月光测量法是非常有用的,否则地基测量就得不到任何信 息。

16.3.2.3 天顶测量

当太阳被云遮住时为了满足能测得每天的臭氧总量的愿望,提出了用于白天的天顶测量法。经验 证据表明,从天顶散射至地球表面的紫外线所含信息足以提供一个合理的臭氧总量测量。在一对波长 上紫外线的相当测量值不仅依赖于总臭氧量,而且也依赖于µ值。很多次近于同步观测天顶和直接对 准太阳的观测结果用于制作经验天空图,这些图以图解的或函数的方式表述臭氧总量决定于天顶测量 和µ值的关系。模拟多次散射大气的计算机模式,已可用于证实和改进此经验结果。

天顶观测只局限于白天当太阳处在视天顶距小于 80°的小时数内。而且其准确度低于对准太阳 测量。因为光线穿过大气层臭氧的路径依赖于其它变量,诸如臭氧的垂直分布及出现的云。比较天顶 观测与直接对准太阳观测的研究后认为,碧空测量的不确定度为±1.5%,并随云量增加而变差。为了 保持连续的臭氧记录,包括晴天或有云时的天顶臭氧总量观测是必不可少的,尤其是冬季在中、高纬 度地区的国家。因此,每个站都应该准备适用于本站的天空图。

16.3.2.4 后向散射紫外辐射的测量

由大气层散射到太空的太阳紫外辐射光谱中,含有足够的信息来获得对大气臭氧的测量。返回空间的后向散射太阳紫外辐射,由沿着入射光路径至散射高度和返回空间路径上的大气臭氧吸收,因臭氧吸收而衰减的紫外辐射再次被散射到宇宙空间中由卫星探测到。比较这两个测量值就可以确定大气臭氧的总量。

地球大气层外的太阳紫外辐照度每天测定一次,可通过测量太阳紫外线在一个正对直接太阳光束 的漫射板上的入射量来决定。但必须对散射板进行校准,以确定作为波长应变量的漫射特征。

测量是在 312 与 380nm 之间的 5 个波长上完成的,在最长波长上的辐射不被臭氧吸收,而用作

测量地面或云的反射率。在其它 4 个波长上臭氧的吸收量是不同的,吸收量取决于当地太阳天顶角、 仪器视角、有效的散射高度、臭氧吸收系数以及大气中的臭氧总量。多重散射模式大气的结果要求研 发合适的算法来确定大气臭氧总量,这些反演算法也结合了大量的地基直接跟踪太阳测量的互相比较 的结果,目前,针对不同季节及不同纬度已研发了不同的算法。

臭氧总量的测量限制在白天太阳天顶角不大于 88°,也就是说,高纬度地区在极夜期间不能用 此法观测臭氧。

臭氧总量测绘分光仪(TOMS)是安装在 NIMSUB-7 卫星上此类仪器的一个例子,该卫星是 1978 年晚些时候发射的极轨卫星,臭氧总量测绘分光仪可在冬季提供一个除高纬度地区以外的全球各地区 日臭氧总量测绘图。这个仪器的视角可以对卫星下面与卫星运动方向垂直的大气进行扫描。臭氧总量 以水平分辨率从天底 50km 到非天底的 250km 的极限值进行测量。每天至少对太阳高度角不低于 2° 的全球范围进行一次测量。

太阳后向散射紫外线仪器(SBUV)也安装在 NIMBUS-7 卫星上,而且使用与臭氧总量测绘分光 (义(TOMS)相似的分光仪,然而它本来的目的却是测量臭氧的垂直廓线。臭氧总量也在卫星下面 200km 的路径上测量,其数据的算法与臭氧总量测绘分光仪(TOMS)使用的一样。水平覆盖不如臭氧总量 测绘分光仪(TOMS)那样宽广,但在星下点臭氧总量探测的冗余对检验仪器性能是非常有用的。国 家海洋大气局(NOAA)的泰罗斯卫星业务垂直探测器(TOVS)试验也提供全球臭氧总量数据(Planet 等,1984)。

16.3.3 臭氧总量观测仪器的安置

用于测量平流层臭氧的地基遥感仪器根据其观测需要必须在室外进行。通常,在观测站点必须有 清晰的视界,能看清太阳、月球和天顶天空。观测站应远离局地污染源或能影响局地大气光学特性, 特别是其变化率的其它污染物。

陶普生, M-83 和 M-124 仪器保存在室内, 在采用阳光、天顶天光进行观测时必须移置室外。在一些观测站为避免移动仪器到户外, 采用可开合的屋顶或观测拱顶进行测量。

全自动 Brewer 观测仪可长期固定安装在室外,其设置站点要求全年整天在仰角大于 15°对太阳和月球有良好的视野。对仪器进行水平调整并使其定位固定指向太阳以便自动跟踪太阳和月球。

激光雷达(LIDAR)以及微波仪器在室内操作,通常在天顶通过屋顶或观测拱顶进行测量。在一些情况下,LIDAR 通过激光束和探测器指向进行其它方向上的测量。之所以要求 LIDAR 安装在这种环境下是为了避免其它紫外线源的干扰,而微波测量仪器也要避免来自微波和无线电发射机的干扰。 16.3.4 臭氧总量测量的误差

附录 16.B 中的方程 (16.B.4) 是直接对准太阳臭氧总量测量方法的基本物理基础。采用直接对准 太阳法所测臭氧总量的有些误差,已证实是由该式中各单项的不确定性引起的。

仪器的球外常数(方程(16.B.4)中的 F₀)是仪器自动显示的读数,表示地球大气外所经光路中 没有臭氧的太阳辐射。此值不是直接测量所得,通常通过若干大气质量外推测量或用已知 F₀的标准 校准仪器所测得。F₀的误差可来自初始的校准不确定性或仪器光学特征的改变(渐进的或突然的漂 移)。初始校准的不确定性通常导致小于 0.5%的测量误差,但是由于随时间而引起光学特性变化的误 差可导致高达 20%的测量误差。太阳发射辐射光谱的变化也可引起 F₀的误差。据估计由于太阳变化 所引起的误差小于 0.25%。

仪器自动显示的读数还有误差(方程(16.B.4)中的 F)。一个潜在的误差来源是仪器对其所测变 量的非线性响应。对于陶普生仪器来说,产生一个不可避免的非线性误差是因为光"锲"的无规律性。 Brewer 观测仪的非线性误差来源于光子计数系统的死区时间。所有这些影响可通过线性校准测量来修 正,但是,陶普生仪器的非线性问题可能由于光"锲"的变化而随时间变化。通常这类误差对 Brewer 观测仪来讲小于 0.3%,陶普生仪器小于 0.5%(WMO, 1982)。测量值 F 还有来自所测信号的随机(噪 声)不确定性引起的误差。对 Brewer 和陶普生两种仪器来说,典型的太阳直接测量的误差一般少于 0.3%。F 的另一个误差是由测量到错误波长的辐照度引起的。对大气质量(μ)小于 3.5 时这种误差 小于 0.5%。

臭氧总量观测的另外一个误差源是方程(16.B.4)中的大气质量(μ)值,它由仪器的观测时间 和所在地理位置(纬度和经度)计算得到。1°的纬度或经度误差或10s的时间偏差都会带来0.1%的 μ值误差。另外,μ的计算中还假设臭氧的光学厚度中心位于测站上空22km。如果在假定高度上有 2km的偏差就会产生0.25%的μ值误差。

特定仪器吸收系数(方程(16.B.4)中的)的不确定性源于窄缝透射函数的不确定性。陶普生 仪器的不确定性典型值为 2%, Brewer 观测仪为 0.5%。臭氧吸收系数的误差还受温度的影响。例如, 如果计算中的臭氧层实际温度低于假定的温度约 10, 即–55, 那么陶普生仪器的有效吸收系数在 AD 波段约 1.2%, 在 CD 波段约 3%,都比确定的温度–45 所对应的有效吸收系数小。这种温度效应 还会带来附加误差。AD、CD 是在计算臭氧总量中经常使用的两个不同波长,具体值如下(单位 nm):

A: 305.5/325.4

C: 311.4/332.4

D: 317.6/339.8

大气中其它一些吸收气体(如 SO₂、NO₂)也会给观测带来误差,对于陶普生仪器,误差低于 3%, Brewer 观测仪误差低于 2%。

霾、气溶胶以及薄云也对观测有影响。当使用 Brewer 和陶普生仪器进行直接太阳观测时误差小于 0.5%,而当使用 M-83、M-124 仪器进行天顶观测和直接太阳观测时,混浊度带来的影响就相当大了。

厚的云层会给天顶观测带来高达 10%的误差,同时会给臭氧总量测绘分光仪(TOMS)和太阳后 向散射紫外线仪(SBUV)卫星测量结果造成 3%的误差。

臭氧层高度变化对天顶和卫星臭氧总量测量结果可造成 5%的误差。

用太阳后向散射方法测量臭氧总量不如地基直接太阳观测方法那样有准确的物理定义。反演是建 立在计算模式大气和几个假设的基础上的,要求考虑臭氧垂直廓线随季节和纬度的变化关系。对流层 臭氧的观测十分不准确的原因是由于这种较低高度臭氧的吸收信号隐藏在平流层臭氧强大的吸收信 号之中。来自地面的反射或来自对流层云的反射也会影响此测量值。用于决定入射的太阳辐射的漫射 板的反射率漂移是应用 TOMS 和 SBUV 进行臭氧总量观测的严重的误差源。

16.3.5 臭氧总量观测仪器的比对、校准和维护

16.3.5.1 一级标准仪器的校准

外场仪器的校准须最终地追踪至一个参考基准。WMO 认可的陶普生仪器的一级标准仪器为 Dobson No. 83,它保存在美国国家海洋大气局(NOAA),科罗拉多州,博尔德。Brewer 标准(3件 一套一级标准仪器)保存在加拿大多伦多的大气环境中心。所有的 M-83 和 M-124 臭氧仪器都有各自 追踪的区域基准标准仪器,它们都保存放在俄罗斯的圣彼得堡。

为了确定有绝对根据且只有小的不确定性的臭氧总量,必须使用物理定义明确的直接太阳观测方 法。此方法由附录16.B中的方程(16.2)来概括并加以说明。表示臭氧总量的方程(16.2)可改写为:

$$X = \frac{1}{\mu a} \cdot \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{16.3}$$

上述方程(16.3)中的所有变量的准确度会直接影响臭氧总量测量的绝对准确度。大气质量 µ 由测站 的地理、太阳高度角以及观测结果的高度所决定,它的不确定性低于±0.2%。影响臭氧观测准确度的 仪器性能包括:

(a) 仪器对绝对或相对辐照度(I) 的(线性) 响应

(b) 臭氧有效吸收系数()) 对仪器的可应用性

(c) 仪器设定的大气顶常数 (I_0)

具有非线性响应的仪器对臭氧观测产生非线性的随机误差。吸收系数值中的误差会对臭氧的绝对测量值产生反演误差。大气顶常数的误差则会使臭氧总量产生虚假的日变化和年变化。

另一个影响臭氧总量准确度的重要方面是仪器本身谱的纯净度,即仪器是否能够检测出分离波长上的辐照度而剔除所有其它波长的辐照度。来自这些不需要波长的辐照度会影响到方程(16.3)中的 I,I₀以及 的值。例如,谱纯净度不高会影响臭氧仪器校准的绝对值,因为在臭氧吸收谱中尖峰梯度 通过带通滤波对 来说,使它不能在臭氧浓度测量范围内保持常数。

陶普生仪器的线性响应,取决于光楔的校准。校准光楔要按照不同的长短波段辐照度信号比率的 对数进行光楔机械设置的标度。标度时采用两盏具有同样光源输出的灯泡,然后分别在打开每盏灯和 2 盏灯一起打开的情况下测得平衡的光楔位置。这种测量还给出了所需的光楔的增量设置,以便在光 楔的每一位置上减少一倍的辐照度。对于所有4个波段对要有约50个光楔。这样的校准每4年进行 一次,当怀疑其它原因造成光楔中的光学属性下降时,要增加对光楔校准的次数。

Brewer 仪器除了在很高的辐照度以外,响应基本上都为线性。所以,在仪器运行时,辐照度有偏差要进行修正,小的修正应准确地应用以维持其准确性,而较大的偏差要采用中等密度的滤波器减少测量的辐照度予以避免。

Bass 和 Paur (1985)在实验室-46.3°C(代表平流层温度)下,对美国国家标准局的一级标准仪器的波长透射率特征进行了测量。利用此结果,已计算出陶普生仪器的吸收系数。经国际臭氧委员会(IOC)推荐,世界气象组织于1992年1月1日通过,把AD双对波长的吸收系数作为所有陶普生仪器的标准。

一级 Brewer 标准仪器的吸收系数的确定是通过测量仪器的波长透射函数和应用-46.3°C 下臭氧

的吸收谱得到的。通过观测发现, Brewer 仪器在波长透射函数方面的差别很小, 每台仪器均有惟一的 一组吸收系数值, 不同仪器之间的差别约1%。

陶普生和 Brewer 标准仪器天顶常数的确定是通过已在附录 16.B.中概括的大气质量外推法得到的。许多测量应在臭氧稳定的晴天进行,最好的地点是在经常出现理想晴日的夏威夷 Mauna Loa。通常,理想的天顶常数可由几天内取得的资料外推确定。每两到三年要对基准仪器 Dobson No. 83 进行例行校准。

16.3.5.2 校准的传递和维护

对一级基准确定的绝对校准必须传递至所有外场仪器,而且这种校准必须精心地维护。

一级陶普生标准的校准传递至外场仪器常用两种方法:运送标准灯(光源)的方法和同步直接对 准太阳观测法。对标准灯方法,先用一级标准陶普生仪器测量经完善调整的光源的4个波长所发出的 相对辐照度。此光源运送到外场站点后用那里的陶普生仪器测量光源的输出,通过对光源的多次测量 调整好天顶常数。用标准灯方法传递的校准准确度,并不能覆盖整个仪器光楔的范围,因此这种方法 的应用受到限制。

同步直接对准太阳观测方法,要求标准仪器和外场仪器在同一地点同步进行一系列的臭氧总量观 测。为保证观测条件适宜并有足够的µ值变化,观测时间至少为半天。外场仪器的大气上界常数经过 调整后,配合基准仪器进行臭氧总量观测获得最佳拟合值。不可能把所有的外场仪器都集中到一个地 方同基准仪器进行例行观测。因此采用了8个区域的二级标准来代替一级标准传递至外场仪器。因为 几台二级标准周期性地同一级标准进行比对,所以二级标准就可用于校准外场仪器。

校准常数传递至外场 Brewer 仪器是通过直接和在多伦多的一级基准仪器进行相互比对或在外场 站点使用二级标准。标准仪器和外场仪器要全天同步在适宜的天气、足够µ值变化范围条件下,进行 直接跟踪太阳的臭氧观测。外场仪器的吸收系数及天顶常数,根据外场仪器和标准仪器对臭氧测量资 料的拟合值进行确定。二级传递标准在去外场之前和返回时都要在多伦多进行校准,以确保校准在运 输中不产生变化。

每台 M-83 或 M-124 外场臭氧仪器每两年就要通过和陶普生仪器比对进行校准。外场仪器由新校 准的仪器替代后就送到校准地点和陶普生仪器一起进行同步直接太阳读数校准。该读数是太阳天顶 角、所测臭氧总量(由陶普生仪器测定)的函数。校准好的仪器再送回到各自外场测站。

为保持所有的基准仪器、外场仪器的校准,要求进行日常的检查和测试。日常检查能保证仪器正 常运行,若不正常,则应提醒操作人员其问题所在或可能出现的问题。检查结果可修正仪器的校准, 决定是否需要重新进行校准。

每两个月要对陶普生仪器进行一次检测,检测其波长设定,相对辐照度信号的响应以及光楔校准 是否正确等。波长设定的测量和调整,通过测量水银蒸气灯发出的光谱谱线来确定。仪器对4个波长 相对辐照度的响应的检测,通过测定一个标准石英卤灯进行。若有必要,该测量还可应用于调整仪器 的大气上界常数。光楔的校准是通过使用装有标准灯的镀铑的石英盘进行测量的,这样可确保沿光楔 的多个位置进行测量。

对 Brewer 仪器要在每天检测其波长设定对不同辐照度水平的响应和死区时间。使用水银蒸气灯

的谱线进行波长校准和设定。用一盏石英卤灯来校准仪器对辐照度的响应并在需要时调整其大气上界 常数。通过对死区时间的测量来监测仪器的线性度。

16.4 臭氧垂直廓线的测量

16.4.1 臭氧垂直廓线的测量仪器

臭氧垂直廓线是用臭氧探空仪进行测量的,它由臭氧分析器和无线电探空仪组成。臭氧探空仪随 气球上升到 30~40km 的过程中不断对环境空气采样,测量臭氧浓度随高度的变化。常规臭氧探空仪 使用 Brewer-Mast 和电化学浓度气囊(ECC)探空仪(Komhyr,1986),或此类仪器的改型进行观测。

在日常基点的地基臭氧廓线观测使用遥感技术。采用陶普生或 Brewer 臭氧分光光度计,在曙暮 光时,测量来自天顶的太阳的紫外散射光,应用逆转效应(Umkehr)反演方法可得到臭氧廓线。紫 外激光雷达(LIDAR)系统最近研制成功,并已在一些测站应用。

臭氧廓线的日常测量还可通过卫星设备。太阳后向散射紫外仪(SBUV)利用来自天底的太阳后 向散射紫外光来确定臭氧廓线。平流层气溶胶和气体试验(SAGE)通过掩日法来测量臭氧廓线。另 外,有一些卫星设备使用红外和微波发射技术获取臭氧廓线,但这些仪器的运行寿命相对较短。

16.4.2 臭氧垂直廓线的测量

固定点的臭氧廓线采用球载臭氧探空仪得到。地面可使用逆转效应和激光雷达等遥感技术,高空 可使用太阳后向散射紫外光以及掩日法得到臭氧垂直廓线。

16.4.2.1 臭氧探空仪测量方法

日常臭氧垂直廓线的测量是通过球载臭氧分析器和球载无线电探空仪一起运作进行测量的。大容 量探空气球把它们送到 30~40km 的高空。无线电探空仪把臭氧分析器的讯号通过无线电遥测传输到 地面的接收站。在气球上升过程中,采样器不断地取样,分析获得从地面至上升顶之间的臭氧垂直廓 线,其垂直分辨率为 200m。另外也可以通过系于降落伞的下投式臭氧探空仪在下降时进行臭氧观测 (De Muer 和 Malcorps, 1984),但对其是非曲直尚有争议。

Brewer-Mast 和电化学浓度传感器(ECC)分析仪,利用臭氧和碘化钾反应生成自由碘的原理进 行探测。实际上,每个臭氧分子进入传感器后产生两个电子。通过一个小电泵把环境空气抽入进行化 学反应,输出的臭氧信号和当时空气样本中的臭氧分子数目有一定比例关系。经过相应的转换,就可 得出以分压或混合比为单位的臭氧值。

因为保持臭氧分析器的准确度非常困难,所以需要使用一个臭氧总量的修正因子对臭氧探空仪的 廓线进行修正,使得修正后的廓线同代表性的地基探测结果整体上相一致,误差接近±5%。探空仪 应探测到 15hPa 以上的高度,对超过测量廓线顶以上高度的臭氧分布还需作一些假设(例如混合比不 变)。

16.4.2.2 逆转效应(Umkehr)测量

通过 Umkehr 技术,在地面可遥测出臭氧垂直廓线。这种方法的原理是:当太阳紫外线从天顶通 过臭氧层然后散射到地面的过程中,由于能够吸收紫外线两个波长的不同吸收率决定于臭氧的垂直分 布。当太阳接近地平线时,这种关系更加明显。当太阳高度角在 60°和 90°之间时,测量两个紫外 波段对应的天顶晴空辐射之比。此比值的对数点绘成高度角的函数;其曲线斜率在特定的天顶角时改 变符号。这条曲线叫做 Umkehr 曲线 (来自德语,是"逆转"的意思)。

分析 Dobson 分光光度计测量值的标准逆转技术已经发展多年并早已投入业务应用,在太阳天顶 角 60°~90°之间,把对天顶碧空的多次观测值和多次散射辐射模式的结果进行比较。假设垂直臭氧 廓线在观测期间水平均匀、并保持常数。把有代表性的臭氧总量观测作为资料输入部分。相应的分析 建立在气候学初估值和能达到迭代解的基础上。最终的廓线以如下9个气压层相应的平均的分压值:

云数		
1	500~250	
2	250~125	
3	125~62.5	
4	62.5~31.2	
5	31.2~15.6	
6	15.6~7.8	
7	7.8~3.9	
8	3.9~1.96	
9	1.96~0.98	

近来研制成功了能用于陶普生和 Brewer 仪器的简短的逆转技术,已在一些站业务运行。和标准 逆转技术相比,简短逆转技术具有许多操作上的优点,因为观测时所要求的太阳高度角范围可缩小到 80°~90°。测量时间明显缩短,故获得观测无云的机会增大。对高纬地区,观测季节可延长,因为 一年中可以有更多白天的太阳高度角升起至 10°。而且臭氧变化的影响对较短观测时段很可能一样。 臭氧总量观测仍然要求作为初始资料输入。

16.4.2.3 激光雷达测量

地基臭氧垂直廓线可通过激光雷达(LIDAR)测量。激光雷达在紫外臭氧吸收光谱区向天顶发射 较短的激光脉冲,测量到的后向散射是脉冲发射后时间的函数。从返回时间可得出散射高度和辐射变 化,它们均作为时间的函数,然后得到臭氧的吸收的测量。经过适当校准,就能得出臭氧垂直廓线。

激光雷达测量限于在夜间云量较少时才能进行。要对 4 个小时左右多次激光发射进行积分才能得 到臭氧廓线。大气气溶胶也会干扰观测,当有气溶胶源出现在不同高度时,例如火山爆发,会使相应 高度上的测量可信度降低。

16.4.2.4 太阳紫外后向散射的测量方法

在外层空间是用 SBUV 卫星仪器来测量臭氧垂直廓线的。仪器可测出来自大气散射回太空的太阳 紫外辐射的几个波长 (位于 250~400nm 之间)。大气中的有效散射高度是根据高于散射高度以上的臭 氧量和臭氧吸收系数决定的。由于臭氧吸收系数在 250~340nm 波段有好几个量级的变化,所以有效 散射层是波长的函数。对几个波长进行测量才能够充分确定臭氧垂直廓线。臭氧廓线的确定是通过和 计算模式得出的散射大气测量相比较得到的。反演算法要求按季节和纬度的初估廓线,经反复迭代计 算求解。用 SBUV 方法得到廓线的垂直分辨率和使用 Umkehr 方法测量的结果相当。

16.4.2.5 掩日法测量

在太阳初升或降落出现日遮挡期间,可利用 SAGE II 卫星仪器进行日常基点的臭氧廓线观测。从

卫星上测出直接太阳辐照度和臭氧可见光吸收波段 600nm 的大气吸收。在日遮挡期间,太阳光束通 过大气升(降)速度很快。切线方向射来的光线通过最低层 1km 厚的气层要走 200km 以上的路程。 因此光线在切线层中臭氧的吸收就明显增大。

当假设水平分布是均匀的,测量到的吸收曲线可转化并得出垂直臭氧廓线。臭氧吸收可见光总量 是时间的函数;通过每层大气的光程已事先根据卫星轨道和几何学计算得出。

16.4.2.6 其它测量方法

还有一些方法可用于臭氧垂直廓线的测量。但这些具体方法并非基于日常资料,而是通过安装在 地面、气球、火箭或卫星上的仪器进行观测得到的。这些方法包括:

- (1) 微波热发射
- (2) 定点紫外吸收光度计
- (3) 差分太阳紫外吸收
- (4) 红外热发射
- (5) 红外吸收

在地面可使用微波热发射方法测出臭氧廓线。直接测量臭氧在 109.559 或 110.836GHz 的热发射线,从发射线的形状(它是气压的函数)就能确定臭氧的垂直廓线。

定点紫外吸收光度计常用来测量地面臭氧,现在经过改进可用在气球平台上测量臭氧,当仪器在 大气中上升或下降时,所测臭氧浓度是高度的函数。

差分太阳紫外吸收方法是在上升平台(气球或火箭)在其上升过程中测量臭氧总量的,臭氧总量 是高度的函数。臭氧廓线从臭氧总量作为高度函数的曲线的微分中得出。

臭氧发射的热红外和微波辐射可从气球或卫星上的仪器搜索地球临边时测得。辐射信号是视角的 函数,能够转换成臭氧的垂直分布。

红外吸收测量方法是从气球测量平台上探测日出或日落时的太阳辐射。 臭氧的垂直廓线可用测量 信号经反演而得到,该信号是通过气球下面的大气层的切向路径的函数。

16.4.3 臭氧垂直廓线观测仪器的比对、校准和维护

仪器安放地点和方向的选取,见16.3.3节。

16.4.4 测量臭氧垂直廓线的误差

臭氧探空仪测量臭氧廓线的误差源自多种。碘化钾溶液不纯会影响臭氧探空仪探测臭氧的灵敏度。采样泵产生气流的流量率误差会引起各个层次臭氧观测的系统误差。泵的特性还随高度发生变化。

臭氧探空仪得到的臭氧总量积分廓线的绝对准确度可由地基观测廓线的准确度确定。因为积分廓 线标准化为臭氧总量,估计误差大约在 3%~5%。测量的准确度随高度变化,是高度的函数。一般情 况下,对流层中的误差为±10%,平流层 10hPa 以下的误差为±5%。在 10hPa 高度以上,由于采样泵 效率和它产生气流流量率的不确定性,估计误差在 5hPa 的高度增加到 15%。

逆转反演方法也存在一些误差。当测量期间臭氧的水平分布不均匀、臭氧总量或垂直分布发生变 化时可产生误差。逆转测量方法可受到平流层气溶胶的影响,例如当火山喷发时即可出现明显影响。 初估廓线值的误差可导致最终的反演误差。逆转方法总体误差为:对流层(1和2层),±50%,平流 层低层(3~6层),±10%,平流层上层(7~9层),±20%。

激光雷达测量误差约 ± 3.0%。它是臭氧吸收系数绝对准确度不确定性的函数。30km 以下的随机 误差为 ± 2.0%,到达 45km 时增至 ± 18%。当存在霾或气溶胶时,测量不确定性加大。

SBUV 廓线测量方法也有一些误差源。它受到平流层气溶胶的影响。模式模拟和初估廓线值的不确定性可能引起误差;漫射盘光学属性不稳定可造成测量误差。SBUV 廓线测量的整体准确度在平流层低层同 Umkehr 方法相近,在平流层上层稍高于 Umkehr 方法。

16.4.5 臭氧垂直廓线仪器的比对、校准和维护

分光光度计和臭氧计校准程序见 16.3.5 节。臭氧探空仪作为一次性使用设备,升空后若不能回收, 就不能再次使用。所以没有必要对单个探空仪的校准长期维护,也没有用于校准其它探空仪的标准臭 氧探空仪。只规定了在单个臭氧探空仪准备施放前校准的标准。详细的准备程序对 ECC 探空仪由 Komhyr (1986 年)给出,对 Brewer-Mast 探空仪见 WMO (1992)。

16.5 臭氧测量的修正

从世界臭氧监测网的测站获取的臭氧资料,提交多伦多的世界臭氧及紫外辐射的数据中心 (WODC)。在那里,资料经归档、整编在双月出版一次的名为《世界臭氧资料》上发表。WODC由 加拿大大气环境中心和 WMO 合作管理运行。地面臭氧测量、臭氧总量(直接太阳、直接月球和天顶 观测方法)和臭氧垂直分布(逆转效应、臭氧探空仪、激光雷达测量方法)经呈送后即出版。

仪器的特性会影响地面臭氧和臭氧总量的测量(例如仪器对温度的响应以及非线性度)。一般可 以通过在观测过程中或当由仪器读数确定臭氧值时加以修正。某些情况下,使用修正以后的臭氧总量 的直接太阳测量需对谱的不纯净度进行修正。目的是为了把测量延伸到大于空气质量值 3.5 的范围(空 气质量小于 3.5 造成的谱不纯净度可忽略)。这种情况应用于高纬度冬季。但这种修正方法是经验性 的,它是基于对比大气质量大(约6)的时段和小的时段(<3)内的观测值而得出的。

逆转效应方法得到的结果提交 WOUDC 并经过臭氧垂直廓线计算后,连同原始资料一并出版。 所有其它类型的资料在各个测站处理得到臭氧总量或臭氧廓线后也应提交。

臭氧探空仪的垂直廓线要依据地基臭氧总量的标准廓线进行修正。考虑大气中的臭氧总量对高于 探测高度的臭氧值必须作出假设。如果没有臭氧总量观测值,修正因子应为 1。

每个测站必须保证其资料的正确性。对有疑问的资料 WODC 作上标记后,各测站必须进行检查 纠正。WODC 对 Umkehr 资料要进行质量控制以后才能出版。每个测站要纠正原来资料的错误,并在 下一次提交资料时一起交上。纠正错误资料时,要根据仪器常数的新信息、发现的误差源或是资料修 正方法的改进再进行修正。经过修正的资料出版时仍然使用和其它资料相同的格式,但标明"已经修 正"的字样,在每年的资料汇编中对修正的资料也同样标明。

来自 TOMS/SBUV 和 SAGE 卫星仪器的资料经过美国国家航空航天局(NASA)处理后存档。若需要可向 NASA 索取。TOMS/SBUV 测量的反演算法和校准方法现已更新,新版的分析资料已可供使用。

314

参考文献

Atmospheric Environment Service of Canada/World Meteorological Organization. Ozone Data for the World, Downsview, Ontario.

Attmannspacher, W. and Hartmannsgruber, R.,1982:; Intercomparison of instruments measuring ozone near the ground at Hohenpeissenberg Observatory, 1 October 1978-30 April 1979 *Berichte des Deutschen Weiterdienstes*, No. 161, Offenbach am Main.

Bass, A. M. and Paur, R. J., 1985: The ultraviolet cross-sections of ozone, I: The measurements. In: Zerefos, C. S. and Ghazi, A. (Eds.) *Atmospheric Ozone* Reidel, Dordrecht, pp. 606-610.

De Muer, D. and Malcorps, H., 1984: The frequency response of an electrochemical ozone sonde and its application to deconvolution of ozone profiles. *Journal of Geophysical Research*, 89, pp. 1361-1372.

Dobson G. M. B., 1957: Obsrever's handbook for the ozone spectrophotometer. *Annals of the International Geophysical Year*, 5, pp. 46-114.

Evans, W. F. J., et al., 1987: Stratospheric Ozone Science in Canada: An Agenda for Research and Monitoring. International Report A R D-87-3, Atmospheric Processes Research Branch, Atmospheric Environment Service, Canada.

Gushchin, G. P., 1963: Studies of Atmospheric Ozone. Hydrometeorological Press, Leningrad.

Gushchin, G. P., Sokolenko, S. A. and Kovalyev. V. A., 1985: Total ozone measuring instruments at the USSR station network. In Zerefos, C. S. and Ghazi. A. (Eds), *Atmospheric Ozone* Reidel, Dordrecht, pp. 543-546.

Heath, D., Krueger, A. J. and Park, H. 1978: The solar backscatter ultraviolet (SBUV) and total ozone mapping spectrometer (TOMS) experiment. In: Madrid, C. R., *The NIMBUS 7 User's Guide*. NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland. PP. 175-211.

Komhyr, W. D., 1986: Operations Handbook — Ozone Measurements to 40-km Altitude with Model 4A Electrochemical Concentration Cell (E C C) Ozonesondes. NOAA Technical Memorandum ERL ARL – 149.

Paur, R. J. and McElroy, F. F., 1979: *Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors*. EPA-600/4-79-57.

Planet, W. G., *et al.*, 1984: Determination of total ozone amount from TIROS radiance measurements *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 23, pp. 308-316.

World Meteorological Organization, 1980: *Operations Handbook — Ozone Observations with a Dobson Spectrophotometer (W. D. Komhyr).* WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 6, Geneva.

World Meteorological Organization, 1982: *Review of the Dobson Spectrophotometer and its Accuracy* (R. E. Basher).WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Repot No. 13, Geneva.

World Meteorological Organization, 1988: Technical Regulations, volume I WMO-No. 49, Geneva.

World Meteorological Organization, 1992: *Measurement of Atmospheric Ozone Profiles using the Brewer/Mast Sonde: Preparation, Procedure, Evaluation* (H. Claude, R. Hartmannsgruber and U. Köhler_). Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 17, WMO/TD-No. 179, Geneva.

World Meteorological Organization, 1993: Forty-fourth Session of the Executive Council: Abridged Report with Resolutions. WMO-No. 780, Geneva.

附录 16A 臭氧总量和局地量的单位

在标准大气下的微米 1 μm at STP =0.1DU

陶普生单位 1DU

表 16.A.1 局地臭氧的量值, 国际单位制和垂直积分

	密度			相对于局地 (混		
量值	数密度	密度	相对于标准	-		方広 (Pa)
	$n(m^{-3})$	$\rho(kgm^{-3})$	大气 S/ [(STP)]	按质量/(m)	按体积/(v)	
数密度		$n \cdot \frac{\rho^{\circ}M}{L}$	$n \cdot \frac{1}{L}$	$n \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{T^*}{P^*}$	$n \cdot \frac{P^0}{L}T^*$	$n \cdot \frac{P^0}{L}T^*$
密度	$ \rho \frac{L}{\rho^{\circ}M} $		$ \rho \frac{1}{\rho^{\circ}M} $	$ ho \cdot rac{1}{ ho^0} \cdot rac{T^*}{P^*}$	$ ho \cdot rac{P^0}{ ho^0 M} \cdot T^*$	$ ho \cdot rac{P^0}{ ho^0 M} \cdot T^*$
相对标准 大气密度	$s \cdot L$	$s \cdot ho^{\circ} M$		$s \cdot M \cdot \frac{T^*}{P^*}$	$s \cdot P^0 \cdot T^*$	$s \cdot P^0 \cdot T^*$
质量混合 比	$m \cdot \frac{L}{M} \cdot \frac{P}{T^*}$	$m\cdot ho^0rac{P^*}{T^*}$	$m \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{P^*}{T^*}$		$m \cdot \frac{1}{M}$	$m\cdot rac{P^0}{M}\cdot p^*$
体积混合 比	$v \cdot L \cdot \frac{P^*}{T^*}$	$v ho^0M\cdot rac{P^*}{T^*}$	$v \cdot \frac{P^*}{T^*}$	$v \cdot M$		$v\cdot P^0\cdot p^*$
分压	$p \cdot \frac{L}{P^0} \cdot \frac{1}{T^*}$	$P \cdot \frac{\rho^0 M}{p^0} \cdot \frac{1}{T^*}$	$p \cdot \frac{1}{p^0} \cdot \frac{1}{T^*}$	$p \cdot \frac{M}{p^0} \cdot \frac{1}{\rho^*}$	$p \cdot \frac{1}{p^0} \cdot \frac{1}{p^*}$	
25km 处 典型浓度	$4.97 \cdot 10^{18}$	3.96 \cdot 10^{-7}	$1.85 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-6}$	$6.03 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$
垂直积分 (Z,m)	$\int n \cdot dz = L \cdot x$	$\int \rho \cdot dz = \rho^0 M \cdot x$	$\int s \cdot dz = x$	$\int m dp = -Mgx$	$\int v \cdot dp = -g \cdot x$	$\int p \cdot d(\ln p) = -g \cdot x$

 $P^*=P/P^0$, $T^*=T/T^0$ 标准化的局地气压和温度

\mathbf{P}^0 , \mathbf{T}^0	标准气压和温度(STP)	$1.01325 \cdot 10^{5} Pa$, 273.15 K
\mathbf{P}^0	在标准气压、温度下的空气密度	度 1.293 kgm ⁻³
L	罗斯密特数	2.687 $\cdot 10^{25} m^{-3}$
g	重力加速度	$9.807 ms^{-2}$
М	分子比:臭氧/空气	1.657
X	臭氧总量	单位 m (在标准气压、温度下)
P、T	局地的气压、温度	单位 Pa , K

并位	密度		混合比		(↓D→)	
1 単位	10^{11} molcm ⁻³	µ gm⁻³	Dukm ⁻¹	µ gg⁻¹	Ppmv	「正(nPa)
10^{11} molcm ⁻³ [10^{17} molm ⁻³]		7.97	0.371	$0.0229 \frac{T}{P}$	0.0138 $\frac{T}{P}$	0.0138T
1 µ gm ⁻³ [10 ⁻⁹ kgm ⁻³]	0.125		0.0467	$0.00287 \frac{T}{P}$	0.00173 $\frac{T}{P}$	0.00173T
1DUkm ⁻¹	2.69	21.4		$0.0614 \frac{T}{P}$	$0.0370 \ \frac{T}{P}$	0.0370T
1µgg ⁻¹ [10 ⁻⁶ 按质量]	43.7 $\frac{P}{T}$	348 $\frac{P}{T}$	$16.3 \frac{P}{T}$		0.603	0.603P
1ppmv[10 ⁻⁶ 按体积]	72.4 $\frac{P}{T}$	578 $\frac{P}{T}$	$27.0\frac{P}{T}$	1.657		Р
1hPa[10 ⁻² Pa]	$72.4\frac{1}{T}$	578 $\frac{1}{T}$	$27.0 \frac{P}{T}$	1.657 $\frac{1}{T}$	$\frac{1}{P}$	

表 16.A.2 局地臭氧的常用单位及其转换

注:气压(P)以单位 hPa,温度(T)单位 K,方括号中的数值为国际单位制的相应值。

附录:16.B 测量理论



用光谱分光仪测量臭氧总量

上述图像描述了太阳光穿过地球大气中的臭氧层的几何图形,地面测得的波长为 的太阳的辐照 度 I 为

 $\log (I_{\lambda}) = \log (I_{0\lambda}) - \alpha_{\lambda} X_{\mu} - \alpha' \lambda' X' \mu' - \beta_{\lambda} m - \delta_{\lambda} \sec (\theta)$ (16.B.1)

这里 I₀ 是(波长为 时)地球大气外的辐照度

是波长为 (nm)时臭氧的吸收系数

X 是大气中的臭氧总量(m,在 STP 条件下)

µ 是太阳路径穿过臭氧柱时的有效几何增量

 α'_{λ} 是二氧化硫对波长为 (nm)的吸收系数

X'是大气中二氧化硫的总量(m,在STP条件下)

 μ' 是太阳路径穿过二氧化硫气柱时的有效几何增量

m 是沿入射光线路径上的大气分子数

是波长为 时的微粒散射系数

是视太阳天顶角

实际上,通过在一个波长上测量辐射的方法不可能准确地测量臭氧,因为长时间保持一种仪器的 绝对灵敏度是非常困难的,而且由于霾或薄云造成的微粒散射严重地影响了传输的辐照度。 因此,需要在多个波长上测量辐照度,从差分吸收来测定臭氧。在 N 个波长上的辐照度测量值表 示为 N 个如同方程式(16.B.1)形式的方程分别具有不同的 I₀、、、 α'_{λ} 、、、值。这 N 个方 程式可以线性地联合在一起表示为:

$$\sum W_{\lambda} \log (I_{\lambda}) = \sum W_{\lambda} \log (I_{0}\lambda) - (\sum W_{\lambda}\alpha_{\lambda})X_{\mu} - (\sum W_{\lambda}\alpha_{\lambda})X'{\mu'} - (\sum W_{\lambda}\beta_{\lambda})m - (\sum W_{\lambda}\delta_{\lambda}) \sec (\theta)$$
(16.B.2)

这里 代表从 1 到 N 的求和, W 是一系列对应于每个波长的权重值。 每个波长对应的权重值用以减小其它大气成分的影响。陶普生 AD 测量权重值减少了霾的影响。在陶 普生臭氧测量中,二氧化硫的影响可被忽略,尽管在某些测站由于二氧化硫的存在而增加 1%—2%的 虚假的臭氧含量。Brewer 标准臭氧测量的权重值减小了霾和二氧化硫的影响。陶普生 AD 和 Brewer 标准臭氧测量的权重值与 W 的合理值在下表中给出。

用于陶普生和 Brewer 标准臭氧测量的波长和有效权重值

陶普生 4	AD 测量	Brewer 标准测量		
波长 () (nm)	权重值(w)	波长 ()(nm)	权重值(w)	
305.5 325.4 入对	1.0 -1.0	310.1 313.5	1.0 -0.5	
317.6 339.8 D 对	-1.0 1.0	316.8 320.0	-2.2 1.7	

假如二氧化硫和霾的影响忽略不计,则方程(16.B.2)就可以改写成以下形式:

 $F+\quad m=\!F_0\!-\!-\!-X\;\mu$

(16.B.3)

这里 $F= W \log(I)$,

 $F_0{=} \ W \ log(I_0$) ,

= W ,

= W

从方程(16.B.3)可以得出臭氧总量的值:

$$X = \frac{F - F_0 - \beta m}{\alpha \mu} \tag{16.B.4}$$

这里, F 项可以测出, F_0 是一个常量, 它等于地球大气以外的 F 值(仪器的大气顶球外常量)。 Bm 和 μ 是计算出的值。

为了确定臭氧总量,有必要知道 F_0 ,每一台仪器都有其独特的值。大部分外场仪器的这项常量是 通过直接与一级标准仪器陶普生 No.83 比对而得出的。一级标准仪器的大气顶常数通过零大气质量外 推技术来校准。从方程(16.B.3)可看出,很显然,在(F+ m)和大气质量 μ 之间有一种线性关系。 测量进行一整天并包含充量的大气质量范围,取(F+ m)对 μ 的回归。回归线的斜率是 X,截距 为大气顶常数 F_{00} 。在整个白天臭氧和其它大气成分必须假定维持不变。

实际上,零大气质量的外推测量,通常是在有好的观测条件的地方进行的,这种地方一般很多。 夏威夷的 Mauna Loa 观象台被认为是一个理想的观测地点,因为它有足够的高度来避开对流层气溶胶 并且经常天气晴朗,还有,它处于热带,那里臭氧在每天的变化是很小的。