

# 臭氧探空仪电化学反应池检测设备研制与应用

张金强<sup>1</sup> 宣越健<sup>1</sup> 刘明远<sup>1</sup> 孙竹玲<sup>1</sup> 庞黎<sup>2</sup>

(1 中国科学院大气物理研究所中层大气和全球环境探测重点实验室, 北京 100029; 2 江苏省无线电科学研究所有限公司, 无锡 214000)

**摘要** 臭氧探空仪作为获取地面至上平流层区域内大气臭氧垂直结构的有效手段之一, 施放之前需要进行地基检测, 评估其探测性能, 保证其施放之后可以获得高质量观测数据。首次介绍了国内自主研发的测试臭氧探空仪电化学反应池探测性能的地基检测系统, 系统包括检测仪、数据采集模块和处理软件, 主要用于检测电化学反应池的背景电流和响应时间两个指标参数。检测仪可以控制输出测试电化学反应池所需的具有不同臭氧含量的空气, 测试结果通过数据采集模块传送至计算机, 处理软件实现数据自动存储和处理, 并提取出响应时间和背景电流。应用结果表明, 该系统检测精度高, 性能稳定, 可用于未来国内臭氧探空业务化的地基检测工作。

**关键词** 臭氧探空仪 电化学反应池 检测系统

## 引言

臭氧可以吸收太阳紫外短波辐射, 是大气能量收支中的重要物质成分之一<sup>[1-2]</sup>。要认知臭氧总量减少的物理化学过程和对流层臭氧变化的原因, 需要准确掌握大气臭氧的长期变化趋势和短期变化特征<sup>[3-4]</sup>。臭氧及其相关变化对气候、环境等的影响是大气科学的前沿研究之一<sup>[5-7]</sup>。臭氧浓度会直接影响到达对流层低层的紫外线强度, 从而会影响平流层和对流层的温度<sup>[8]</sup>。上对流层/下平流层区域的大气过程控制该区域内的臭氧收支, 进而可能对区域一直到地面的化学过程产生重要影响<sup>[9-10]</sup>。臭氧是平流层的一个热源, 其含量会影响平流层温度结构和地-气系统的辐射收支, 从而影响全球气候<sup>[11]</sup>。臭氧探空是能够提供 35 km 以下高度范围内臭氧垂直分布信息的有效手段之一, 其观测结果被广泛用于验证卫星遥感观测资料和模式结果。目前为止, 国际上应用较为广泛的臭氧探空仪有 ECC<sup>[12]</sup>、BM<sup>[13]</sup> 和 KC<sup>[14]</sup>, 三者均基于电化学原理研制。含有阴极和阳极两个反应池的 ECC 臭氧探空仪在国际上应用最为广泛<sup>[15-16]</sup>, 单池结构的 BM 型臭氧探空仪在臭氧垂直廓线监测中具有重要历史地

位<sup>[17]</sup>, 日本的 KC 型臭氧探空仪在东亚地区长期数据积累中做出了重要贡献<sup>[18]</sup>。20 世纪 80 年代, 国内科研人员研制出了单池结构的臭氧探空仪<sup>[19-21]</sup>, 最近又研制出了双池结构的臭氧探空仪(此后称之为 IAP 臭氧探空仪)。

臭氧探空仪随着探空气球施放, 测量大气中的臭氧含量垂直廓线。空气中的臭氧与探空仪阴极电化学反应池内的溶液接触, 发生化学反应产生自由电子转移, 电子转移量与参加反应的臭氧含量成正比, 在外部电路中测量传导电流的大小可以计算出抽入反应池内空气中的臭氧含量。臭氧探空仪施放之前需要地基检测电化学反应池的背景电流和响应时间, 保证其施放之后可以在大气中进行正常观测。该测试过程包含两个步骤, 时间分别为施放前 3~7 天和施放当天。施放前 3~7 天准备工作主要有两项内容: ① 通入高臭氧, 让臭氧探空仪的各个部件充分吸收臭氧至饱和; ② 加入 KI 溶液在 ECC 的阴极(低浓度)和阳极(过饱和)反应池, 充分浸泡离子桥, 并初步测试电化学反应池的背景电流。臭氧探空仪施放当天需更换反应溶液, 同时测量传感器的背景电流值、响应时间和气泵流速。ECC 臭氧探空仪电化学反应池常用的两种检测仪器型号为 TSC 和

<http://www.qxkj.net.cn> 气象科技

公益性行业(气象)科研专项(GYHY201106041)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05020503)资助

作者简介:张金强,男,1981生,博士,助理研究员,主要从事大气探测研究,Email:zjq@mail.iap.ac.cn

收稿日期:2013年5月23日;定稿日期:2014年3月7日

KTU。参考两种检测仪(TSC 和 KTU)的设计原理和工作功能,笔者研制了 IAP 臭氧探空仪的电化学反应池检测仪(后称 IAP 检测仪),并设计了数据采集传输模块和处理软件,实现了数据自动存储、处理、提取指标参数等功能。本文详细介绍了该套检测系统,具体框架结构如下:首先介绍整套检测系统的构成,包括 IAP 检测仪的工作原理、结构组成、工作方式以及配套的数据采集软件等,然后为该套检测系统的检测应用结果。

## 1 电化学反应池检测系统

### 1.1 IAP 检测仪工作原理、结构组成和工作方式

臭氧探空仪电化学反应池的地面检测过程需要多种不同浓度的臭氧气体,包括零气、低浓度和高浓度臭氧。其中,零气为经过活性炭过滤的不含臭氧的空气,用以对电化学反应池进行本底电流校准;低浓度臭氧用于对电化学反应池进行标定和性能测试;高浓度臭氧用于老化臭氧探空仪的抽气泵和管路,使其吸附臭氧达到饱和状态,否则空气中的低浓度臭氧会吸附在抽气泵和管路上,使得臭氧探空仪测量的臭氧浓度的不确定度比较大,特别是在低浓度臭氧时。在转换输出上述不同浓度臭氧时,可以获取电化学反应池的地基检测指标,包括背景电流和响应时间,进而可以评估电化学反应池的探测性能。参照 ECC 电化学反应池的检测流程,响应时间和背景电流分别定义如下:控制输出臭氧浓度使得电化学反应池的电流输出值为  $5 \mu\text{A}$ ,保持 5 min 后关闭臭氧输出,记录电流值从  $4 \mu\text{A}$  下降至  $1.5 \mu\text{A}$  所需的时间即为响应时间;而后继续向电化学反应池通入 10 min 零气后,测得的电流值为背景电流。背景电流可能源于空气中的气体杂质与阴极溶液发生化学反应,臭氧探空仪施放过程中测量的电流值减去背景电流即为臭氧转化产生的电流。在臭氧浓度比较低的热带海洋地区的近地面边界层和对流层上层强对流发生的区域、以及春季极地地区臭氧损耗的区域,背景电流会对臭氧含量的测量结果产生较大影响<sup>[22]</sup>。ECC 臭氧探空仪的响应时间基本在 25~30 s,印度 BM 和日本 KC96 臭氧探空仪的响应时间约为 40 s<sup>[23]</sup>。探空气球升速约为 5 m/s,因此, ECC 臭氧探空仪的垂直分辨率约为 125~150 m,印度 BM 和日本 KC96 臭氧探空仪的垂直分辨率约为 200 m。相比于真实廓线,臭氧探空仪测

量结果能够反映出臭氧垂直分布,但是廓线结构会稍有错位。在数据处理过程中,一般不进行响应时间的延迟订正。

IAP 检测仪(图 1)可以控制输出所需不同臭氧含量,该仪器主要由气体调整单元、臭氧气体产生单元和气体输出单元组成。气体调整单元由进气泵、流量调节器、气体过滤器组成;臭氧气体产生单元由紫外灯管、石英管和浓度调节拉杆等组成;气体输出单元由零气、低浓度臭氧输出和高浓度臭氧输出组成。



图 1 IAP 检测仪外观

IAP 检测仪具体工作方式如结构框图 2 所示。进气泵抽取空气进入流量调节器,对空气进行流速控制后送入含有活性炭的气体过滤器内,产生不含臭氧气体的零气,供后续臭氧气体产生单元处理以输出所需的臭氧浓度的检测气体。臭氧气体产生单元内部设有石英管和紫外灯管。紫外灯管为 185 nm 笔型低压汞灯,外部套有浓度调节拉杆,可以来回移动调节紫外灯管照射石英管的面积,进而产生不同浓度( $0 \sim 500 \times 10^{-9}$ )的臭氧气体,用以检测臭氧探空仪性能。紫外灯管关闭时,浓度调节拉杆全部推入,完全遮挡紫外灯管,使得紫外灯管照射石英管的面积为零,此时臭氧出气口输出气体为零气。低浓度臭氧和零气均由低浓度臭氧出气口输出,而后输送至臭氧探空仪的电化学反应池内,继而实现对电化学反应池的检测。当需要高浓度臭氧时,关闭进气泵,空气由空气自由入口进入臭氧气体产生单元内;将紫外灯管打开,浓度调节拉杆全部拉出,紫外灯管的照射面积达到最大,此时臭氧浓度最高。使用臭氧探空仪气泵(抽气速率为 200 ml/min)抽取检测仪输出的含有最大臭氧浓度的气体,并同时使用另一气泵(抽气速率为 800 ml/min)抽取零气,将两种气体充分混合后通入 Thermo Environmental 49PS 测量其臭氧浓度,而后计算得出

IAP 检测仪输出的最大臭氧浓度约为  $10 \times 10^{-6}$ 。臭氧气体产生单元的高浓度臭氧通过高浓度臭氧出气口输出,由臭氧探空仪的气泵将高浓度臭氧吸入,臭氧探空仪吸入的流量约为 200 ml/min。

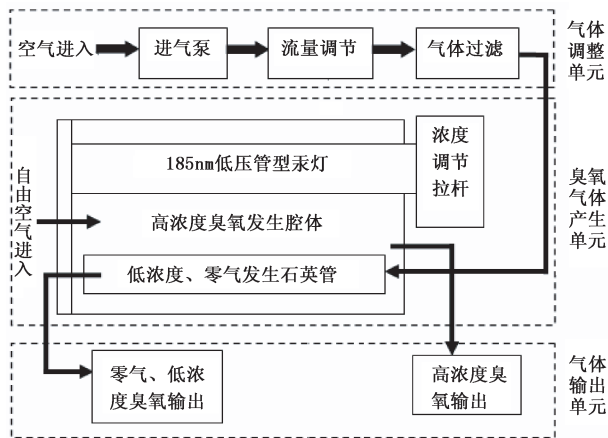


图 2 IAP 检测仪结构框图

### 1.2 检测仪性能指标

IAP 检测仪的具体性能指标如下:① 200 ml/min 流量时,具备长时间高浓度臭氧(约  $10 \times 10^{-6}$ )气体输出能力;②具备长时间可调低浓度( $0 \sim 500 \times 10^{-9}$ )臭氧输出能力;③零气与低浓度臭氧为同一个开放式输出口;④输出 12V/500mA 直流电源,并数字显示电压和电流;⑤直接数字检测电化学反应池输出信号( $0 \sim 20 \mu A$ )。

### 1.3 数据采集传输模块和处理软件

IAP 检测仪获取的电化学反应池测试结果通过数据采集传输模块传送至计算机,处理软件实现数据自动存储和处理,并提取出响应时间和背景电流等指标参数进行界面显示。具体工作流程如图 3 所示,共包含 3 种采集模式,分别为 10 min 零气模式,5 min 臭氧模式及连续采集模式。通过控制串口通信及时钟响应,获取实时采样结果,同时对采集时间进行计时,分别获得 10 min 零气对应电流值、通入 5 min 低浓度臭氧对应电流值等各种实验数据,并对数据进行存储。处理软件在计算机内的显示界面如图 4 所示,电流值采样时间间隔可设置为 0.1 s 甚至更小;此外,软件还设有自动提示功能,会在各测试步骤完成时自动发出后续操作指示。

## 2 检测应用结果

分别使用 IAP 和 TSC 检测仪对同一 ECC 和同

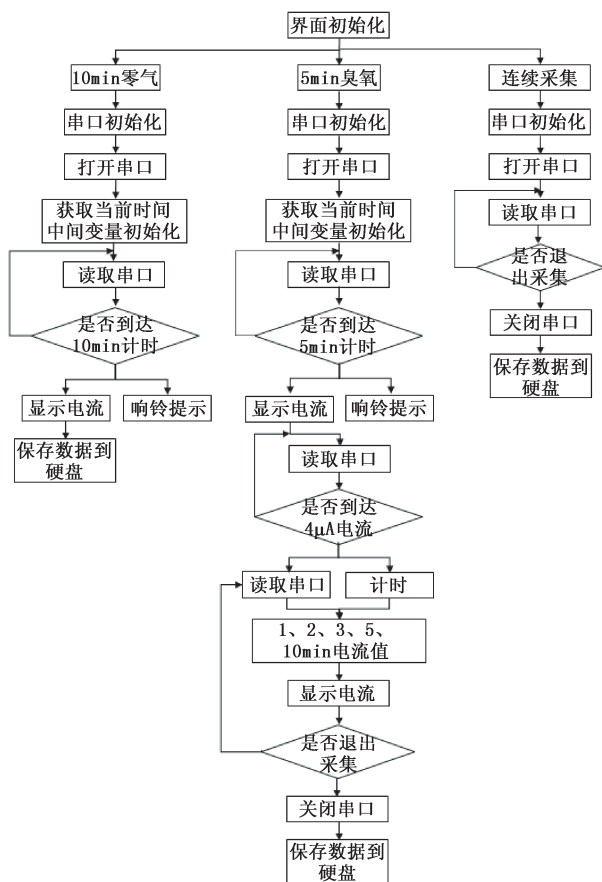


图 3 检测系统软件设计流程图



图 4 检测软件界面显示

一 IAP 臭氧探空仪的电化学反应池进行检测,结果如表 1 所示。可以看出,两套检测仪获得的同一电化学反应池的背景电流和响应时间都很接近,表明 IAP 检测仪具有良好的工作性能。此外,作者还使用两种检测仪对同一类型的臭氧探空仪的电化学反应池进行了多组测试,结果均表明:两种检测仪的检

测性能相当。

表 1 IAP 和 TSC 检测仪结果比较

探空仪	检测仪	背景电流/ $\mu\text{A}$	响应时间/s
ECC	IAP	0.05	26.8
	TSC	0.06	26.4
IAP	IAP	0.07	28.7
	TSC	0.08	28.1

图 5 所示为使用 IAP 检测仪获取的 ECC 和 IAP 臭氧探空仪电化学反应池的曲线变化,两者均测试了 4 组数据。其中,图 5a 和图 5b 为 10 min 内曲线变化;为了更清楚的显示两者差别,图 5c 和图 5d 分别对图 5a 和图 5b 进行了局部放大,只显示其在前 5 min 内的曲线变化。整体来说,两种臭氧探空仪电化学反应池的测试结果非常接近,平均响应时间和背景电流分别为约 27 s 和约 0.1  $\mu\text{A}$ 。

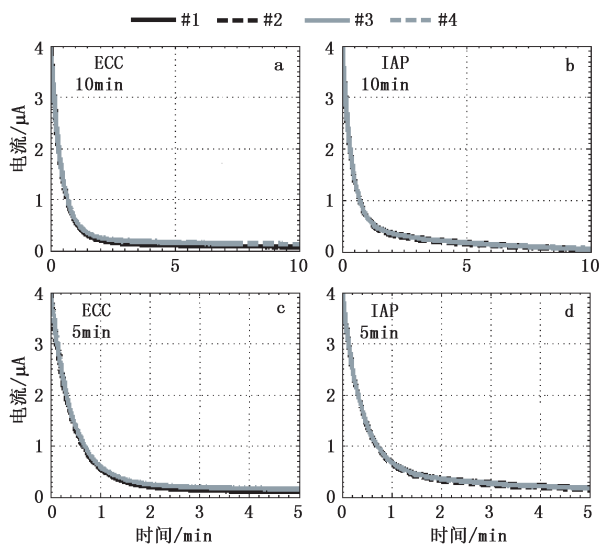


图 5 IAP 检测仪获取的 ECC 和 IAP 臭氧探空仪电化学反应池的曲线变化

### 3 小结

本文首次介绍了国内自主研发的 IAP 臭氧探空仪电化学反应池的检测系统,包括检测仪、数据采集传输模块和处理软件。检测仪主要由气体调整单元、臭氧气体产生单元和气体输出单元组成,具备长时间输出电化学反应池检测所需不同浓度臭氧气体的能力。气体调整单元由进气泵、流量调节器、气体过滤器组成;臭氧气体产生单元由紫外灯管、石英管和浓度调节拉杆等组成;气体输出单元由零气、低浓

度臭氧输出和高浓度臭氧输出组成。检测仪获取的电化学反应池测试结果通过数据采集传输模块传送至计算机;处理软件实现了数据自动存储和处理,并能提取出响应时间和背景电流等指标参数进行界面显示。IAP 和 TSC 检测仪对比结果表明:IAP 检测仪性能稳定,检测精度高,可用于未来国内臭氧探空业务化的地基检测工作。

### 参考文献

- [1] 周秀骥,罗超,李维亮,等. 中国地区臭氧总量变化与青藏高原低值中心[J]. 科学通报;1995,40(15):1396-1398.
- [2] Von Der Gathen P, Rex M, Harris N R P, et al. Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic winter 1991-92 [J]. Nature, 1995, 375: 131-134.
- [3] Kley D, Crutzen P J, Smit H G J, et al. Observations of near-zero ozone levels over the convective Pacific: Effects on air chemistry [J]. Science, 1996, 274: 230-233.
- [4] Zhou X, Luo C. Ozone valley over Tibetan Plateau [J]. Acta Meteorologica Sinica, 1994, 8(4): 505-506.
- [5] 吕达仁,陈洪滨. 平流层和中间层大气研究的进展[J]. 大气科学, 2003, 27(4): 750-769.
- [6] 蔡秀华,吕文忠. 臭氧洞的形成及防治[J]. 气象科技, 2000, 28(2): 59-64.
- [7] 郑昌玲,王春乙. 臭氧对作物影响的模型研究概述[J]. 气象科技, 2004, 32(3): 143-148.
- [8] 杨双艳,周顺武. 对流层顶研究回顾[J]. 气象科技, 2010, 38(2): 145-151.
- [9] 陈洪滨,卞建春,吕达仁. 上对流层-下平流层交换过程研究的进展与展望[J]. 大气科学, 2006, 30(5): 813-820.
- [10] 卞建春. 上对流层/下平流层大气垂直结构研究进展[J]. 地球科学进展, 2009, 24(3): 262-271.
- [11] 石广玉,白宇波,岩坂泰信,等. 拉萨上空大气臭氧垂直分布的高空气球探测[J]. 地球科学进展, 2000, 15(5): 522-524.
- [12] Komhyr W D. Electrochemical cells for gas analysis [J]. Annales Geophysicae, 1969, 25: 203-210.
- [13] Brewer A, Milford J. The Oxford Kew ozonesonde [C]//Proc R Soc. London, Ser. A, 1960, 256: 470-495.
- [14] Kobayashi J, Toyama Y. On various methods of measuring the vertical distribution of atmospheric ozone (III)—Carbon iodine type chemical ozonesonde [J]. Papers in Meteorology and Geophysics, 1966, 17: 113-126.
- [15] Smit H, Straeter W, Johnson B J, et al. 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]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112, D19306, doi: 10.1029/2006JD007308.
- [16] Deshler T, Mercer J, Smit H, et al. Atmospheric comparison

of electrochemical cell ozonesondes from different manufacturers, and with different cathode solution strengths: The Balloon Experiment on Standards for Ozonesondes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113, D04307, doi: 10.1029/2007JD008975.

[17] Stübi R, Levrat G, Hoegger B, et al. In-flight Comparison of Brewer-Mast and Electrochemical Concentration Cell Ozonesondes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113, D13302, doi: 10.1029/2007JD009091.

[18] Logan J. An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D13): 16115-16149.

[19] 王庚辰,孔琴心,宣越健,等. 中国大气臭氧探空仪的研制和应

用[J]. *地球科学进展*, 2003, 18(3): 471-475.

[20] 宣越健,马舒庆,陈洪滨,等. 国产 GPSO3 与芬兰 Vaisala 臭氧探空仪的比对试验[J]. *高原气象*, 2004, 23(3): 394-399.

[21] 郑向东,李伟. 国产臭氧探空仪观测数据质量分析[J]. *应用气象学报*, 2005, 16(5): 608-618.

[22] Vömel H, Diaz K. Ozone Sonde Cell Current Measurements and Implications for Observations of Near-Zero Ozone Concentrations in the Tropical Upper Troposphere [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(2): 495-505.

[23] Smit H, Kley D. The 1996 WMO International intercomparison of ozonesondes under quasi flight conditions in the environmental simulation chamber at Jülich [R]. WMO Global Atmos. Watch Rep, 130, WMO, Geneva, Switzerland, 1998.

## Development and Application of Test System for Electrochemical Concentration Cell of Ozonesonde

Zhang Jinqiang<sup>1</sup> Xuan Yuejian<sup>1</sup> Liu Mingyuan<sup>1</sup> Sun Zhuling<sup>1</sup> Pang Li<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Middle Atmosphere and Global Environment Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029; 2 Jiangsu Radio Scientific Institute Co. Ltd. Wuxi 214000)

**Abstract:** As one of important approaches to obtain the ozone concentration profile from the surface to the upper stratosphere, ozone sondes need to be tested before launching to evaluate its performance and to make sure that high-quality observational data can be obtained during the flight. The detailed information about the ground-based test system for electrochemical concentration cells of ozone sondes is described. The system is composed of the test unit, data collecting module, and software used for the data processing, which is used to test the background current and response time of the electrochemical concentration cells. The test unit can provide air containing different ozone concentrations deployed to test the detecting performance of a cell. The test results are transferred to a computer by the data collecting module. The software can store and process the collected data as well as extract the background current and response time automatically. The application results show that the test system has high accuracy and stable performance and thus can be used for the ground-based ozone sonde check for conventional observations in China in future.

**Key words:** Ozonesonde, electrochemical concentration cell, test system