

大气臭氧垂直分布的电化学测量

孔琴心 王庚辰 刘广仁 顾志芳
万小伟 白 颖

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

提 要

用球载电化学 O_3 探空仪于 1990 年 6 月 20 日测量了 0—32 km 高度范围内大气臭氧的垂直分布。结果表明, 大气臭氧的垂直分布具有多层次结构, 在 25 km 附近臭氧分压达最大值。从臭氧廓线推算出大气柱臭氧总含量为 327.8 D.U.。

关键词: 大气臭氧; 电化学方法; 臭氧探空仪; 垂直分布。

一、引 言

臭氧是大气中的一种微量成分, 但它对地球生物及气候有极其重要的影响。众所周知, 由于大气臭氧层几乎吸收了全部波长小于 300nm 的太阳紫外辐射, 方使地球上包括人类在内的所有生命免遭过量紫外辐射之祸; 由于臭氧的紫外和红外光谱吸收特性, 使平流层光化过程、辐射过程和动力过程之间产生复杂的耦合关系。值得注意的是, 人们广泛使用有机化合物、氮肥及超音速飞机在平流层飞行, 致使地球上某些地区大气臭氧总量出现减少趋势, 近年来在南极上空发现了臭氧空洞, 引起了各国科学家和政界人士的极大关注。人们担心, 如果不及时阻止人类活动对臭氧层的破坏, 很可能会使地球气候和生态环境产生灾难性的变化。评价臭氧减少产生的生物和气候效应, 首先需要弄清大气中臭氧的垂直分布及其总量的长期变化事实。因此, 采用直接探测手段, 精确测量大气臭氧的变化是一项十分重要的工作, 是整个臭氧研究工作的基本环节。近二三十年来, 许多学者进行了大量有意义的工作, 其中, 电化学方法是很活跃的一个分支^[1-3]。我们在研制简便臭氧探空仪的基础上, 利用气球携带 IAP-1 型电化学 O_3 探空仪, 首次在我国对大气臭氧垂直分布进行了直接探测, 获得了 0—32 km 大气范围内的臭氧垂直分布资料, 并推算出了探测期间该地区大气柱臭氧总含量。

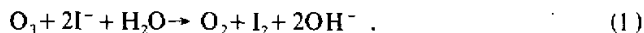
二、测量原理及臭氧探空仪

电化学测量臭氧的原理是基于臭氧对碘化钾溶液的反应。在反应中, 释放出自由碘, 释放的碘量用库仑法进行测量。

1991 年 1 月 14 日收到, 6 月 15 日收到修改稿。

本工作属中国科学院重大项目和国家自然科学基金支持课题。

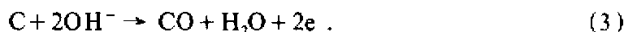
当含有臭氧的空气注入电化学池时，空气中的 O_3 便与池中碘化钾溶液起化学反应，并释放出自由碘：



自由碘与池中阴极（铂金网）相遇，在阴极产生还原反应，自由碘转换成碘离子：



一个小的碳阳极置于池的底部，在这里进行氧化反应：



这样，连接外电路便可获得电流。

如果反应完全按照上述(1)—(3)式进行，那么，一个 O_3 分子将产生二个电子，传导电流 I 由下式给出：

$$I (\mu A) = 2 \times 1.602 \times 10^{-13} N \quad (4)$$

这里， N 是每秒进入溶液的臭氧分子数。

由此可见，传导电流与空气中 O_3 浓度和进入溶液的气流速率成正比，代入浓度及流率，经单位换算得到：

$$\rho_{O_3} = 2.487 \times I \times t \quad (5)$$

式中， ρ_{O_3} 是大气中的臭氧浓度 ($\mu g/m^3$)， I 是电化学池的传导电流 (μA)， t 是每泵入 100 mL 空气所需的时间 (s)，已知电流 I 和时间 t 便可计算出 O_3 的浓度。

电化学池结构见图 1。其池体用聚四氟乙烯制成，池内注入中性碘化钾缓冲溶液 4 mL 左右，该碘化钾溶液浓度为 1%，pH 值接近 7。阴极铂金网（50 目/英寸）面积约 10 cm^2 。活性炭粒用溴代萘混合成糊状，经模压制成阳极。空气样品由一个小型聚四氟乙烯泵泵入池内，流率为 312 mL/min ，溶液不断冒泡，使空气样品中的 O_3 分子得以与溶液充分地进行化学反应。为了防止溶液在高空中冻结，整个 O_3 探空仪用厚层泡沫塑料包裹，小泵电源采用注水电池，借助其发热使探空仪内温度在整个飞行过程中始终保持在零摄氏度以上。

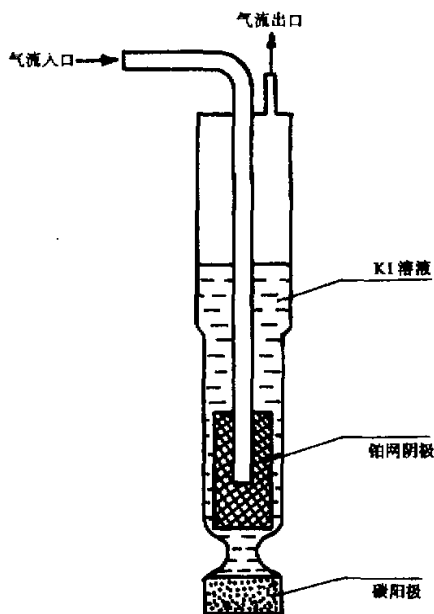


图 1 电化学池结构图

三、气球放飞测量

气球放飞场在河北省香河县大气物理研究所高空科学气球基地 ($116^{\circ} 59.7' E$, $39^{\circ} 45.2' N$, 北京东南约 70 km)。运载观测仪器的气球体积为 30000 m^3 ，连同气溶胶

测量、温度脉动测量等仪器及电源,吊篮总重量为 244 kg. 电化学臭氧探空仪重为 1.5 kg, 置于吊篮中下部. 观测于 1990 年 6 月 20 日傍晚进行, 当时天气晴朗, 静风.

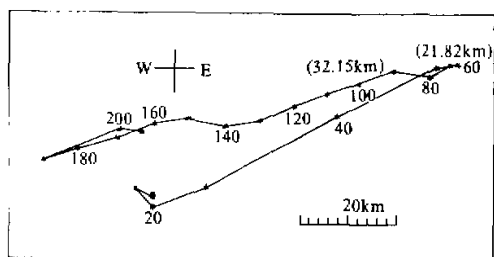


图 2 气球飞行轨迹(1990 年 6 月 20 日)

总飞行时间 210 分钟. 图 2 是气球飞行的轨迹, 图中 ⊙ 表示气球施放点位置, * 表示施放后每 10 分钟气球的位置, 数字表示飞行时间, 括弧中的数字表示该位置气球的高度. 气球放飞后先向东北方向飞行, 约 60 分钟到达 21.8 km 高度, 然后进入东风带, 气球由东向西几乎沿原路径返回. 飞行 100 分钟时, 气球到达最大高度, 随后开始平飞, 在 23 时 27 分按照地面指令吊篮与气球分离, 23 分钟后降落在离发放站西北约 13 km 处.

四、结果和讨论

1. 臭氧的垂直分布

电化学法测量 O_3 是一种绝对测量方法, 但在实际测量中, 由于 O_3 与溶液反应效率和电极搜集电子效率不是百分之百, 气泵的抽气效率随气压亦有变化, 因此, 在放飞前利用紫外光度臭氧分析仪对臭氧探空仪进行标定, 同时, 分别测量电流效率和泵效率, 获得相应的订正因子. 代入这些订正因子, 扣除本底电流, 设反应池内温度为 T_i , 环境空气温度为 T_a , 则式(5)可修正成:

$$\rho_{o_3} = \frac{2.487 \times (I' - I_0) \times t}{\eta \times F} \cdot \frac{T_i}{T_a}, \quad (6)$$

式中, I_0 是本底电流, I' 是实测电流, η 是电流效率, F 是泵效率.

在 O_3 垂直分布的探测中, 常用 O_3 分压绘制 O_3 高度剖面. 利用理想气体方程, 式(6)改写成:

$$P_{o_3} = 4.307 \times 10^{-3} \times I \times t \times T_i, \quad (7)$$

式中, P_{o_3} 是被采样空气中的 O_3 分压, $I = I' - I_0$. 臭氧体积混合比 r 是:

$$r(\text{ppm}) = P_{o_3} (10^{-4} \text{ Pa}) / P (\text{hPa}). \quad (8)$$

式中, P 是环境大气压.

6 月 20 日测得的大气温度、湿度及臭氧的垂直分布数据分别绘成图 3、图 4. 分析图 3、图 4, 我们可以得到以下结果:

(1) 臭氧层顶的位置在 16.13 km. 在该高度以下, $r \leq 0.2$, 并且随高度缓慢上升; 在该高度以上, r 值迅速上升. 臭氧层顶位于对流层顶之下约 0.38 km.

(2) 臭氧分压最大值 $P_{o_3}(\text{max})$ 为 149.14 (10^{-4} Pa), 其对应的高度为 $H_m = 25 \text{ km}$. 一般认为, 在温带, 春季的 H_m 较低, $P_{o_3}(\text{max})$ 较大, 秋季的 H_m 较高, $P_{o_3}(\text{max})$ 较小.

夏季则位于两者之间. 本次观测到的 O_3 垂直分布基本符合温带型结构.

(3) 臭氧的空间分布具有多层次结构. 尤其值得注意的是, 在 10km 高度附近, 存在一个次高臭氧层. 对照图 3 上的温度廓线, 我们发现, 在 10km 附近, 温度变化较小, 小的温度梯度使空气混合减慢, 阻止了臭氧的输送, 这可能是 10 km 附近出现第二个臭氧极值的原因.

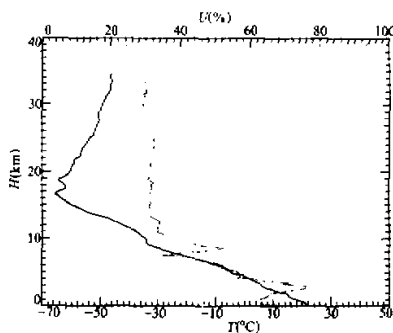


图3 大气温度和湿度廓线

——温度 T ; 湿度 U

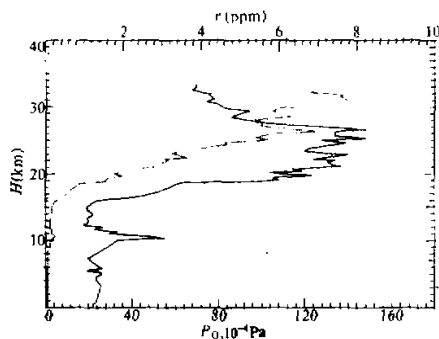


图4 大气臭氧垂直分布

——臭氧分压 P_{O_3} ; 臭氧混合比 r

2. 臭氧总量

已知各个高度臭氧密度 ρ_{O_3} , 便可以计算整层大气柱内的臭氧总量 X . 一般用在标准状态下的臭氧厚度来表示, $\tilde{\rho}_{O_3}$ 是标准气压和标准温度下臭氧的密度.

$$X = 1 / \rho_{O_3} \int_0^{\infty} \tilde{\rho}_{O_3}(Z) dZ. \quad (9)$$

考虑到气球飞行的有限高度 Z_1 和高度 Z_2 以上大气臭氧的变化特征, 假定整层大气柱内的臭氧总含量 X 系 Z_1 至 Z_2 高度范围内的臭氧量 X_1 和高度 Z_2 以上的臭氧量 X_2 两部分组成, 即

$$X = X_1 + X_2$$

式中

$$X_1 = 1 / \tilde{\rho}_{O_3} \int_{Z_1}^{Z_2} \rho_{O_3}(Z) dZ. \quad (10)$$

引入大气静力学方程, 并假定重力加速度为常数, 最后得到:

$$\begin{aligned} X_1(D.U.) &= 0.7890 \int_{P_2}^{P_1} P_{O_3}(10^{-4} Pa) d \ln P(hPa) \\ &= 0.7890 \int_{P_2}^{P_1} r(ppm) dP(hPa). \end{aligned} \quad (11)$$

式中, P_1 和 P_2 分别是高度 Z_1 和 Z_2 处的大气压值, 根据测量所得的资料按式 (11) 可计算得到 X_1 值 (本计算中取 Z_1 为地面高度值)。

假定高度 Z_2 以上的臭氧混合比为常数, 即, $r=r(P_2)$, 那么

$$X_2 = 0.7890 \times r(\text{ppm}) \times P_2(\text{hPa}) . \quad (12)$$

利用此次探空资料, 计算得到大气柱臭氧总量 $X=327.8 \text{ D.U.}$. 6 月 20 日香河站地面 Dobson 臭氧仪 (No 75) 测量日平均 O_3 总量值为 321 D.U. , 两者相当接近, 相差仅约 2%, 遗憾的是该日天空有云, 未能获得逆转法资料, 因此无法将 O_3 电化学探空资料与 Dobson 臭氧仪观测资料进行实时对比和订正。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, J. and Y. Toyama, 1966, On various methods of measuring the vertical distribution of atmospheric ozone (III), *Pap. Met. Geophys.*, **17**, 113—125.
- [2] Komhyr, W.D., 1969, Electrochemical concentration cells for gas analysis, *Ann. Geophys.*, **25**, 203—210.
- [3] Brewer, A. W. and Milford, J.R., 1960, The Oxford-Kew ozone sonde, *Proc. Roy. Soc.*, **A 256**, 470—495.
- [4] Amedieu P. et al., 1987, Comparison of in situ stratospheric ozone measurements obtained during the map/globus 1983 campaign, *Planet. Space Sci.*, **35**, 563—585.
- [5] Rumen D. Bojkov, and Peter Fabian, 1989, Ozone in the atmosphere, A. Deepak publishing (A Division of science and Technology corporation), Hampton, Virginia USA, 147—150.

A Electrochemical Measurement of the Vertical Distribution of Ozone in the Atmosphere

Kong Qinxin Wang Gengchen Liu Guangren Gu Zhifang
Wan Xiaowei Bai Ying

(Institute of Atmospheric physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract

The ozone vertical distribution in the atmosphere between 0—32 km was measured in June 1990 with an electrochemical ozone sensor and stratospheric balloon. Results show that the ozone vertical profiles are characterized by multiple-layer structure and the maximum of ozone partial pressure appears near 25 km. The total ozone amount deduced from the ozone profile obtained on June 20, 1990 is 327.8 DU.

Key words: Atmospheric ozone; Electrochemical method; Ozonesonde; Vertical distribution.

* D.U. 为 Dobson 单位, $1 \text{ D.U.} = 10^{-3} \text{ cm}$.