

大气臭氧探空仪：技术指标及对比分析

张金强 宣越健 刘明远 万晓伟 白志宣

(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)

摘要: 臭氧探空施放过程中可以直接测量大气臭氧, 被广泛用于获取地面至上平流层区域内的臭氧垂直廓线。迄今为止, 应用较为广泛的臭氧探空仪有ECC、BM和KC三种。其中, ECC为含有正、负两个反应池的双池型臭氧探空仪, BM和KC均为含有一个反应池的单池型臭氧探空仪。国内利用自主研发的单池型GPSO3臭氧探空仪进行了超过20年的观测。相比之下, ECC双池型臭氧探空仪具有更加明显的技术优势, 使其在国际上应用最为广泛, 一些原来使用单池型臭氧探空仪的观测站点也先后转向使用ECC臭氧探空仪。为了获取更准确的观测数据, 尽快发展具有国内自主知识产权的双池型臭氧探空仪势在必行。本文回顾了近些年来国内外臭氧探空技术的研制进展, 介绍了不同类型臭氧探空仪的工作原理和技术细节, 并重点探讨了双池型臭氧探空仪的探测性能, 包括测量精度、准确度和误差来源等。本研究在系统调研国外先进臭氧探空的技术特点和测量性能的基础上, 清晰认知其技术现状和发展趋势, 最终旨在为顺利完成国内双池型臭氧探空仪的研制工作提供理论支持、细节参考和技术指导。

关键词: 臭氧探空仪, 技术指标, 对比分析

DOI: 10.3969/j.issn.2095-1973.2015.04.004

Atmospheric Ozonesonde: Technical Specifications and Comparisons

Zhang Jinqiang, Xuan Yuejian, Liu Mingyuan, Wan Xiaowei, Bai Zhixuan

(Key Laboratory of Middle Atmosphere and Global Environment Observation (LAGEO), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract: The ozonesondes are widely deployed to obtain the ozone vertical structures ranging from the surface to the upper stratosphere due to their direct detections during the launches. Up to now, three major types of ozonesondes, ECC, BM, and KC, have been widely used. The ECC ozonesonde is composed of two half cells, while a single-cell technique is used for both the BM and KC ozonesondes. It has been over 20 years since the development of Chinese GPSO3 ozonesonde consisting of a single cell. However, the ECC ozonesonde formed by two half cells exhibits more technical advantages than the single cell ozonesonde, which is most widely used as well as in place of BM and KC ozonesondes at many stations. To collect more accurate measurement data, it is imperative to develop our own double cells ozonesonde as soon as possible in China. Fortunately, the Chinese researchers, including the authors, are endeavoring to achieve this scientific goal. The paper summarizes the recently developed progress of the ozonesonde produced around the world. The operational principle and technical details of different ozonesondes are also discussed. We focus on recognizing the detecting performance of the two half cells ozonesonde, such as the precision, accuracy, and error sources, and so on. By clearly acquiring the technical characters and detecting property as well as acknowledging the current status and developing trends of ozonesonde abroad, the primary objective of this study is to provide theoretical support, detail reference, and technical guidance for the successful development of our own ozonesonde in China.

Keywords: ozonesonde, technical specifications, comparisons

0 引言

大气臭氧对大气中的化学和辐射平衡具有重要作用, 是当今大气科学领域重要的研究对象之一^[1-2]。

臭氧可以吸收太阳UV波段的短波辐射和红外辐射, 是大气能量收支中的一种重要物质成分。探究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^[3]。20世纪80年代中期, 科学家^[4-6]发现春季南极上空存在臭氧洞, 从此, 对南极臭氧洞的监测及形成机理的研究引起国内外的广泛关注^[7-8]。1994年, 通过分析TOMS卫星资料, Zhou等^[9]发现青藏高原存在臭氧低值中心, 成为继发现南极臭氧洞之后臭氧研究历史

收稿日期: 2013年8月19日; 修回日期: 2013年12月9日

第一作者: 张金强(1981—), Email: zjq@mail.iap.ac.cn

资助信息: 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)

上的重大突破之一。随后,该现象又被Zou^[10]证实。近年来,人类活动引起了全球平流层和对流层大气臭氧的剧烈变化,从而对臭氧的研究成为全球环境和气候变化研究的前沿课题^[11]。臭氧变化可作为了解对流层和平流层之间的交换特征及认识对流层顶在气候变化与大气化学之间相互作用的重要指标^[12-13]。此外,臭氧会对天气和气候变化产生不可忽略的辐射强迫作用,甚至会影响全球气候。鉴于臭氧具有上述重要作用,需采用多种观测手段获取高质量数据作为基础,用以研究对流层和平流层区域内臭氧的分布和长期变化趋势,并对平流层损耗做出准确判断。

臭氧探空作为一种重要的臭氧观测手段,被广泛用于获取地面至上平流层高度范围内的大气臭氧分布廓线,同时用于南极臭氧洞等的相关研究^[14-15]。目前,很多国家和地区在进行臭氧探空观测,并将数据统一提供至世界臭氧和紫外辐射数据中心(WOUDC)。1960年至今,WOUDC在全球已设有100多个观测站点。与臭氧有关的一些研究计划,如全球大气监测(GAW)^[16]、SHADOZ^[17]、IONS^[18]等,在全球许多区域设置了探空网络站点。这些网络站点提供了迄今为止观测时间序列最长的自地面至35km左右的臭氧垂直分布数据,其被广泛用于研究大气动力和热力结构、获取对流层和平流层区域内的臭氧分布及变化趋势研究^[19],同时被用以验证卫星数据的精度和准确性^[20]。众多探空站点并存使得臭氧探空成为获取地球大气臭氧垂直结构、研究大气科学的一种直接有效的手段^[21]。

目前,国外臭氧探空仪主要基于电化学原理研制而成,应用较为广泛的品种包括ECC^[22-23]、Brewer-Mast^[24]和KC^[25]。其中,ECC为含有正、负两个反应池的双池型臭氧探空仪,Brewer-Mast(BM)和KC均为含有一个反应池的单池型臭氧探空仪。三者的设计虽然基于相似原理,但是技术细节各不相同,细节在下文详述。利用KC和ECC臭氧探空仪,国内科学家分别在河北香河^[26]和西藏拉萨^[27]等地进行了臭氧探空实验。除了基于电化学原理,另有臭氧探空仪根据化学发光原理研制而成,比如Regener型^[28]。但是,由于其测量精度偏低^[29],臭氧探空站点对其应用较少。

中国发展大气臭氧探空技术起步较晚,长期处于空白状态。直到20世纪80年代末,中国科学院大气物理研究所成功研制了国产臭氧探空仪^[30-32],填补了国内在大气臭氧垂直分布和平流层臭氧直接探测技术方面的空白,打破了我国在大气臭氧探测技术方面长期发展缓慢的局面,成为国内臭氧探测技术发展的一个

重要里程碑。该臭氧探空仪在南极中山站^[33]和北京地区^[34]的观测数据在臭氧研究中发挥了重要作用,获取站点上空的臭氧垂直结构特征^[35],并与卫星观测^[36]和模式结果^[37]进行了一定的对比验证工作。国产臭氧探空仪属于GPS臭氧探空仪,后来被命名为GPSO3臭氧探空仪^[31]。

从研制成功至今,国产大气臭氧传感器已走过了20多年的历程。GPSO3型与KC和BM型探空仪相似,均为单反应池结构。三种探空系统均已进行了长时间观测,获取了大量宝贵数据。但是,从2011年开始,臭氧探空网络站点已全面停止使用KC型臭氧探空仪,并且终止继续生产,取而代之的是ECC双池型臭氧探空仪^[16]。此外,部分原来使用BM探空仪的臭氧观测站点也先后转向使用ECC探空仪^[38-39]。究其原因,双池型臭氧探空仪比KC探空仪具有更加明显的技术优势^[40],比BM具有更完备和简练的地面准备操作流程。整体来说,ECC探空仪的探测结果更为准确^[41],在国际上应用最为广泛。鉴于单池型探空仪被淘汰和双池型探空仪更具优势的两个客观事实,发展国内具有自主知识产权的双池型臭氧探空仪,以获取更高质量的观测数据势在必行。本文综述了不同类型臭氧探空系统的探测原理和技术细节,并且侧重分析了ECC双池型臭氧探空仪的测量性能及其误差来源,同时讨论了其主要技术难点和尚需进一步研究的科学疑点。本工作目的是清晰认知国内外臭氧探空技术的发展现状和探测性能,最终旨在为国内双池臭氧探空技术顺利研制成功提供理论支持、细节参考和技术指导。

1 臭氧探空仪介绍

目前,比较常见的臭氧传感器均基于电化学原理设计,主要包括两种结构,一种为含有一个反应池的单池型臭氧传感器,另外一种为含有正负两个反应池的双池型臭氧传感器。气泵将含有臭氧的空气抽入反应池内的中性碘化钾(KI)溶液中,臭氧与碘化钾发生化学反应生成自由碘,同时会产生自由电子转移。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,进而计算出抽入反应池内空气的臭氧含量。

一个臭氧分子产生两个电子(e)转移,假设臭氧分子数为 N ,产生的总电荷 Q 为

$$Q = N \times 2e \quad (1)$$

由理想气体状态方程

$$P \times V = N \times R \times T \quad (2)$$

式中, P 是臭氧分压, V 是气体体积, R 是玻尔兹曼常量, T 是气体绝对温度。

可得

$$P \times V = (Q/2e) \times R \times T \quad (3)$$

由

$$Q = I \times t \quad (4)$$

式中, I 为电流大小, t 为时间。

可得

$$P = I \times R \times T / (2e) \times (t/V) \quad (5)$$

由 $1e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{C}$, $R = 1.3806503 \times 10^{-23}$, 可得

$$P = 4.307 \times 10^{-4} \times I \times T \times t_{100} \quad (6)$$

式中, P 为臭氧分压, 单位: mPa ; I 为电流大小, 单位: μA ; T 为气泵温度, 单位: K ; t_{100} 为气泵抽入反应池100ml气体所需时间, 单位: s 。

式(6)假设臭氧反应转化率为100%, 且背景电流为0 μA 。但实际测量过程中, 转化率不等于1, 同时会存在一定的背景电流值。此外, 气泵在气压较低的高度层内的抽气效率会下降, 其值会小于1。假设实际情况下, 臭氧转化效率为 η , 背景电流为 I_{BG} , 气泵抽气效率为 ϕ_p , 则臭氧分压计算公式为

$$P = 4.307 \times 10^{-4} \times (I - I_{BG}) \times T \times t_{100} / (\eta \times \phi_p) \quad (7)$$

1.1 不同类型探空仪简介

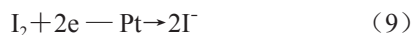
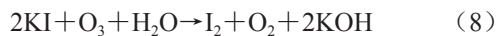
1.1.1 ECC 臭氧探空仪

ECC臭氧探空仪含有阴阳两个反应池^[42], 均由聚四氟乙烯制成^[22-23]。ECC阳极反应池使用饱和KI溶液, 阴极反应池使用低浓度KI和溴化钾(KBr)溶液。根据浓度不同, 三种阴极溶液应用最为广泛, 具体如表1所示^[16, 43]。SST1.0和SST0.5分别被SPC-6A和ENSCI探空仪所使用, SST2.0现在被NOAA/CMDL站点所使用。其中, SST1.0和SST0.5阴极溶液内加入磷酸盐作为缓冲溶液, 用于保持溶液pH值中性^[44]。

表1 ECC臭氧探空仪阴极溶液配比

溶液类型	KI / (g·L ⁻¹)	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O / (g·L ⁻¹)	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O / (g·L ⁻¹)	KBr / (g·L ⁻¹)
SST1.0: 1.0%KI 全缓冲	10	1.250	5.0	25
SST0.5: 0.5%KI 半缓冲	5	0.625	2.5	12.5
SST2.0: 2.0%KI 无缓冲	20	0	0	0

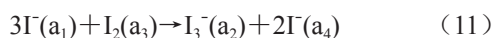
ECC臭氧探空仪构造如图1所示^[16], 气泵将含有臭氧的空气抽入阴极反应池中, 发生化学反应如下



阳极反应池中发生如下化学反应



由涉及电子流动的式(9)和(10)得到总的反应式



式中, a_1 和 a_2 分别为阳极反应池的反应物和生成物; a_3 和 a_4 分别为阴极反应池的反应物和生成物。该化学反应会产生电子转移, 从而生成电流。通过测量该电流值, 可以计算出通入反应池的空气中的臭氧含量。

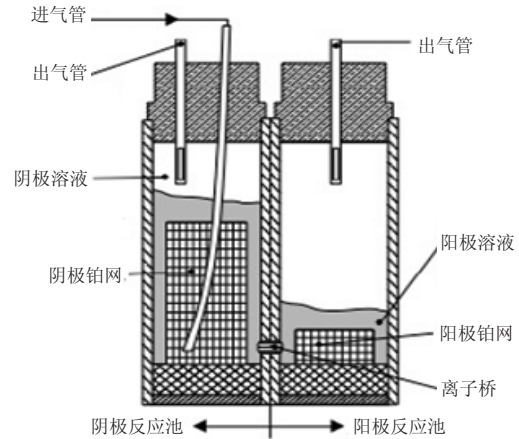


图1 ECC臭氧探空仪构造图^[16]

式(9)使得阴极反应池中 I^- 过量, 负电荷过剩。式(10)使得阳极反应池中 K^+ 过量, 正电荷过剩。正负电荷不平衡会导致反应速度逐渐减慢, 最后直至停止。为了保证电化学反应持续进行, 必须使两个反应池内溶液的正负电荷达到平衡。为了实现该目的, ECC探空仪在阴极和阳极反应池的底部设置了离子桥, 作为两个反应池间正负离子迁移的通道。阴极和阳极反应池内碘化钾溶液具有不同浓度, 使得ECC臭氧探空仪获得电磁驱动力, 用以保证两个反应池内的正负离子在离子桥中顺利迁移, 正负电荷得以中和。两个反应池内的溶液达到电中性, 使得反应持续进行。此外, 离子桥还起到防止两个反应池内具有不同浓度的溶液混合的作用。地面准备阶段会对预施放的探空仪进行测试, 主要参数指标包括响应时间和背景电流。两者测试结果能表征出离子桥的探测性能, 响应时间越短, 背景电流越小, 则离子桥性能越优。

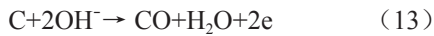
1.1.2 Brewer Mast 臭氧探空仪

Brewer Mast (BM) 臭氧传感器包括了一个电化学反应池, 内部为浸泡在碱性碘化钾溶液中的银阳极和铂阴极^[45]。两个电极之间加入0.41V的极化电压, 保证当自由碘出现时才会产生电流流动。仪器正常工作情况下, 气泵将含有臭氧的空气抽入电化学反应池的溶液内, 发生氧化还原反应(式(8))生成自由碘。在铂阴极表面, 发生化学反应(式(9)), 碘分子(I_2)得到两个电子生成碘离子(I^-)。在阳极表面发生反应(式(12)), 两个银原子失去两个电子从而形成不溶性的碘化银。



1.1.3 KC 臭氧探空仪

KC 臭氧探空仪为碳碘传感器类型臭氧探空仪^[25, 46]。KC 臭氧传感器为单电化学反应池构造，内部为浸泡在中性溴化钾溶液的阴极铂网和阳极活性炭。气泵将周围环境中含有臭氧的空气抽入溶液内，发生类似于式(8)的化学反应，产生自由溴分子(Br₂)。在铂网阴极上，溴分子得到两个电子重新转化为溴离子(Br⁻)。同时，活性炭阳极失去两个电子，发生如下反应：



1.1.4 Regener 臭氧探空仪

Regener 臭氧探空仪基于化学发光原理制成^[28]，传感器外观为光盘形状。臭氧接触光盘传感器表面发生发光反应，从而产生光束。在控制周围空气流速的情况下，光盘传感器发出的光强与空气中的臭氧浓度成正比，通过测量光束强度可以得出臭氧含量。光盘传感器的表面经过特殊处理，涂有一层由硅胶、有机染料和罗丹明B组成的表皮，化学性质活跃。Regener 臭氧探空仪测量精度偏低^[29]，臭氧探空网络站点使用较少。

综上所述，应用最为广泛的ECC臭氧探空仪、Brewer Mast臭氧探空仪和KC臭氧探空仪三者主要属性和特点如表2所示。

表2 三种类型臭氧探空仪主要属性和特点

类型	结构	阴极	阳极	两极外加电压	溶液
ECC	双池	铂	铂	无	1.0%KI 0.5%KI 2.0%KI
BM	单池	铂	银	有	碱性碘化钾
KC	单池	铂	碳	无	中性溴化钾

1.2 三种臭氧探空仪发展历史简述

ECC探空仪自面世至今已接近半个世纪，其主要设计思想未曾改变，但已历经数次细节改造，具体如表3所示^[43]。ECC最新型号为SPC-6A和ENSCI-2Z。目前，臭氧探空网络站点主要使用该类型臭氧探空仪进行观测。

表3 ECC臭氧探空仪各类型号信息

制造商	型号	制造时间	设计改进
Science Pump	1A	1968年	初始ECC
Science Pump	3A	1968—1981年	矩形气泵
Science Pump	4A	1978—1995年	圆柱活塞
Science Pump	5A	1986—1997年	数字信号传输
Science Pump	6A	1995年至今	无
ENSCI	1Z	1993—1998年	无
ENSCI	2Z	1997年至今	塑料反应池

BM臭氧探空仪是由Brewer等^[24]开发的Oxford-Kew臭氧探空仪发展而来。BM发展过程中主要出现过两类型号^[41]：第一类为原始BM臭氧探空仪730-10

型，由Mast Keystone公司制造；还有一类在原始基础上进行改造，分别为Aerological Station Payeme (ASP)和印度O₃探空仪^[41]。尽管已有部分观测台站停止使用BM臭氧探空仪，但是该类探空仪在以往臭氧垂直廓线监测中发挥的作用不容忽视。

KC臭氧探空仪基于Komhyr^[46]提出的设计原理研制，主要在日本台站进行施放观测。最早KC系列探空仪KC65于1966年面世；而后，体积更小、质量更轻的KC68探空仪于1968年投入使用；十年之后，使用更新电子技术的KC79得以应用；KC探空仪的最新型号为KC96，使用与KC79相同的臭氧传感器，但是KC96的飞行盒体积更小，同时配备更先进的常规气象探空仪来向地面发送数据。从2011年开始，日本臭氧探空网络站点已全面停止使用KC型臭氧探空仪，该类探空仪对东亚地区长期臭氧数据积累作出了重要贡献。

采用与日本KC型单池型探空仪相同的测量原理，国产GPSO3臭氧探空仪于20世纪80年代末由中国科学院大气物理研究所研制成功，该探空仪主要由铂网阴极和碳阳极组成^[30]，GPSO3臭氧探空仪使用的反应溶液为KI溶液。2001年至今，GPSO3臭氧探空仪每周在北京施放一次，以获取该站点上空的臭氧垂直廓线。

整体来说，ECC臭氧探空仪比KC和GPSO3探空仪更具技术优势，比BM具有更完备、简练的准备操作流程，使其测量探测结果更为准确，在国际上应用最为广泛。

2 臭氧探空仪测量性能对比

不同类型的臭氧探空技术具有不同的测量精度、准确度和误差来源，其探测性能很大程度上取决于气泵校正和背景信号去除等^[47-49]。为了获取不同品牌探空仪的探测精度和系统偏差，科研人员进行了一系列的比对试验^[50-51]。早期试验仅限于臭氧探空仪本身的比对，没有辅以其他探测仪器的测量结果作为参考标准。为了更好地获取探空仪在不同高度范围内的测量误差，在一些后续比对试验中逐步引入了地面激光雷达、微波辐射计和UV光度计等参考仪器^[52-54]。1990年之前，比对试验更多的关注臭氧探空仪在平流层的探测性能；然而，对流层的臭氧浓度要小于平流层，使得臭氧探空仪在两个高度范围内的测量性能存在很大差异。因此，1990年之后，比对试验在关注臭氧探空仪在平流层探测结果的基础上，着手研究其在对流层的探测性能^[55-56]。

1996—2000年，WMO在德国于利希对不同的业务臭氧探空仪进行比对观测试验(JOSIE)，参加实验的探空仪包括ECC型、BM型和KC型。JOSIE试验

在环境模拟舱中进行,以标准臭氧UV光度计测量结果作为参照,评估了各种臭氧探空仪在不同环境中的探测性能,包括在不同高度范围内和不同臭氧浓度条件下的测量精度、准确度和响应情况等。JOSIE先后共进行了三次试验,分别为1996年(JOSIE-1996)、1998年(JOSIE-1998)和2000年(JOSIE-2000)^[16,44]。在评估臭氧探空仪探测性能的共同基础之上,三次试验目标各有侧重。JOSIE-1996重点分析仪器的准备过程和数据分析过程对测量结果产生的影响;JOSIE-1998侧重分析SPC-6A和ENSCI-Z两种ECC探空仪的测量性能,试验均使用SST1.0反应溶液;JOSIE-2000重在了解SST1.0、SST0.5和SST2.0三种不同阴极反应溶液对两种ECC探空仪测量结果的影响。为了进一步检验三次JOSIE试验结果,BESOS试验于2004年在美国Wyoming大学举行。BESOS共施放了18个探空仪,目的是利用正常施放的探空观测数据评估JOSIE在环境模拟舱内得到的结果。

JOSIE-1996^[41]研究结果表明:不同臭氧探空仪的准确度分布在10%~20%;ECC探空仪的精密密度为3%~5%,BM和KC探空仪的精密密度为5%~15%;在对流层区域,ECC探空仪的探测性能明显优于BM和KC;ECC和BM响应时间在25~30s,KC96大约为40~50s。通过分析多站点臭氧探空数据,Logan^[57]研究结果表明,ECC臭氧探空仪的精密密度为±5%,BM和KC探空仪精密密度为±10%~15%,测量最大误差出现在臭氧绝对浓度最低的对流层上部。Smit等^[41]和Logan^[57]研究结果同时表明,ECC探空仪的探测精密密度要优于BM和KC。通过分析1998—2000年10个SHADOZ网络站点数据,Thompson等^[17]同样证实ECC探空仪的测量精密密度约为±5%。JOSIE-1996试验结果同时表明,臭氧探空测量在平流层中间区域产生的不确定性主要由气泵效率变化和溶液蒸发引起^[41]。

JOSIE-1998和JOSIE-2000试验结果表明^[58-59],SPC-6A和ENSCI-Z两种ECC探空仪均高估了20km以下的臭氧含量,误差可达到5%~10%;而20km以上,两者探测结果差异较大;SPC-6A平均偏差从25km处

的+5%变为35km处的-8%,ENSCI-Z在25~35km的偏差约为+10%。通过综合分析JOSIE-1996、JOSIE-1998和JOSIE-2000三次试验数据,证明Smit等^[16]研究结果与其早期分析结果^[58-59]相似。在相同试验条件下,两种ECC臭氧探空仪的观测结果也存在差异,20km以上,ENSCI-Z臭氧探空仪比SPC-6测量臭氧值高达5%~10%;20km以下,两者差异小于5%,但是两者测量偏差随着探空仪制造年份不同而出现差异。BESOS实验研究结果显示^[60],在平流层区域,SPC和ENSCI探空仪比臭氧光度计测量值高5%~10%,但是探空仪测得的臭氧柱总量与地基Dobson和Brewer光度计结果吻合很好;30hPa以上,KC96探空仪比臭氧光度计测量值低5%~15%,两者在低层的一致性在5%以内。

除了上述研究结果,JOSIE-1998试验还表明,使用同种反应溶液时,两种ECC探空仪的探测结果在25km以上会出现显著差异^[59],但是产生原因尚不明确。JOISE-2000和BESOS试验研究同时表明,由于使用不同浓度反应溶液,同一种ECC探空仪的测量结果会出现很大差异^[44,60]。阴极溶液浓度差异对测量结果产生的影响将在第三节展开详细讨论。

2002年9月,瑞士帕耶讷(Payerne)臭氧观测站点由BM探空仪更换为ECC探空仪。为了进行前后数据一致性的修正工作,在该站点进行了140次两种探空仪同球施放观测试验。通过分析其观测数据,Stübi等^[61]发现:BM与ECC两种臭氧探空仪观测数据的一致性很好,从地面至32km高度范围内,两者探测臭氧廓线的差异在±5%(±0.3mPa)以内。

通过整合分析SPARC-IOC-GAW^[50],JOSIE^[44]和BESOS^[60]试验研究结果,Smit^[16]指出:整体来说,在干扰气体浓度不高的情况下,ECC臭氧传感器在对流层的测探精密密度在3%~5%之间,准确度约为10%。同时,总结了在中纬度气候环境中,不同类型臭氧探空仪从地面至35km高度范围内的相对于紫外线光强度计的测量偏差、精度和准确度,具体如表4所示。可以看出,在不同高度处,SPC-6A和ENSCI-Z两种探空

表4 臭氧探空仪探测性能指标:测量偏差(%)、精密密度(%)和准确度(%)

类型	ECC SPC-6A SST1.0			ECC ENSCI-Z SST0.5			BM			KC96		
	偏差	精密密度	准确度	偏差	精密密度	准确度	偏差	精密密度	准确度	偏差	精密密度	准确度
30~35	2	7	9	6	6	12	-2	13	15	11	7	18
25~30	4	5	9	7	5	12	0	5	5	5	6	11
20~25	1	5	6	5	5	10	0	5	5	-2	6	8
15~20	1	5	6	2	3	5	-1	3	4	-7	5	12
10~15	-2	4	6	-1	3	4	-3	5	8	-6	5	11
5~10	0	4	4	-1	4	5	-3	8	11	-2	4	6
0~5	-3	4	7	-1	4	5	-3	10	13	-7	6	13

仪的探测性能各有优劣，但是两者的探测精度整体要明显高于BM和KC探空仪。

国产GPSO3臭氧探空仪没有参加大型国际比对试验。但是曾与ECC臭氧探空仪进行了比对观测^[32]。实验结果表明，在12~27km之间，两者平均相对误差在10%之内，在10 km以下和27km以上，GPSO3探空仪的臭氧测量值偏高。郑向东等^[40]分析了GPSO3探空仪的积分臭氧总量，研究结果表明：与地面多谱森臭氧总量观测相比，国产臭氧探空积分的总量普遍要高，2002—2003年之间的差别范围基本上保持在±20%以内；与非国产ECC型臭氧探空观测结果相比，国产臭氧探空观测臭氧分压在15km以下及25~30km两个高度范围内均偏高。

3 臭氧探空仪测量误差分析

由式(8)可以看出，臭氧探空仪探测性能受传感器测量电流、背景电流、转化效率、气泵抽气效率和气泵温度等因素影响。此外，反应溶液的浓度和施放准备流程的差异也会对探测精度和准确度产生较大影响^[44]。本节就各个误差来源及其大小展开具体讨论，其中侧重针对ECC探空仪进行分析，BM和KC探空仪稍有涉及。

3.1 电流测量

在1 μ A以上，电流的不确定性大约为测量值的±1%；在1 μ A以下，电流不确定性大约为±0.01 μ A^[16]。

3.2 背景电流

对于探空仪测量的数据廓线，传统的背景电流修正与气压线性相关，背景电流值随着高度的上升而逐渐减小。但是，一些实验室研究结果^[62-64]建议整个施放过程中使用统一的背景电流量修正量。如今，ECC臭氧探空仪的背景电流值基本分布在0.03~0.11 μ A，因此可以使用0.07 μ A作为背景电流值，由此产生的不确定性为±0.04 μ A^[16]。

Smit等^[58]研究表明，背景电流的大小与传感器是否通入臭氧密切相关。通入臭氧前，SPC-6A和ENSCI-Z的背景电流值相当，其值均为0~0.5 μ A；通入10min 150~200ppb（十亿分之一）浓度的臭氧之后，两者的背景电流值变为0.05~0.11 μ A。因此，Smit等^[44]倡导在施放准备流程中同时测量传感器通入臭氧前后的背景电流值。Vömel等^[65]针对背景电流产生的原因进行了研究，结果表明：背景电流本身很小，对测量电流的影响在一定时间内逐渐衰减。尽管已有很多对于背景电流的研究，但是，目前对该问题的认识尚不清楚，亟需更多相关研究，以清晰认知背景电流的产生机理，最终能够合理修正或者消除背景电流。

3.3 转化效率

转化效率由两部分组成，分别是阴极溶液吸收空气中臭氧的吸收效率和臭氧参与化学反应生成I₂的反应效率。在阴极KI溶液内含有缓冲溶液，即pH=7的中性情况下，吸收效率是1.0，不确定性为±0.01；反应效率为1.0，不确定性为±0.03^[66]。ECC施放观测过程中，两个效率系数都假定为1.0。因此，转化效率也假定为1.0。

随着探测高度上升，探空仪测量过程中反应池内部产生不确定性的因素随之增加^[23, 67]。吸收效率在整个探测高度内的不确定性小于1%~2%。此外，由于蒸发作用使得反应溶液浓度增大，从而增加了臭氧传感器的灵敏度，臭氧测量的不确定性也随之增大，该影响在含有碱性缓冲溶质的溶液内尤为明显^[43-44]。阴极溶液中加入磷酸氢盐是为了保持溶液pH中性；但是，加入缓冲溶液后，会增加臭氧反应效率^[47, 66]。探空仪施放过程中，随着KI溶液和缓冲溶液浓度的变化，反应效率甚至能高达1.25。这可能是由于缓冲溶液会参与化学反应，生成额外的并非由于臭氧生成的I₂^[68]，使得反应效率大于1.0。随着探测高度的上升，上述因素引入的不确定性和误差会对臭氧测量结果产生很大影响^[43-44, 47]。整体来说，近地面高度处的吸收效率和反应效率的不确定性分别约为±0.01和±0.02，反应效率的不确定性随着探测高度上升而线性增加，在35km处为±0.05^[16]。

3.4 气泵抽气效率

气体在经过反应溶液或者泡沫流量计之后，会因为接触水体而存在加湿作用。该作用使得气体流速的测量值大于真实值，因此需要进行订正^[16]。气泵在地面测量的流速约为200ml/min，订正之后的不确定度在±1%以下。

当探空仪所在探测高度处的气压较小时，由于气泵的泄漏、反应池内部气体对气泵的反向压力等原因，使得气泵抽入气体的效率减小^[69-70]，需要根据周围气压的大小进行气泵效率订正。基于实验室测试结果，Komhyr^[42]、Johnson等^[43]、Komhyr等^[52]、Deshler等^[71]分别提出了ECC臭氧探空仪的气泵效率修正系数，Steinbrecht等^[70]和Kobayashi等^[25]分别对BM和KC96探空仪的气泵进行了修正。所有探空仪气泵效率修正均分层进行，随着气压减小，修正系数逐渐增大。ECC探空仪气泵效率修正系数分布在1~1.3，BM探空仪的最大修正系数为1.8，KC探空仪的最大修正系数接近于1.7。20hPa之上的高度层内，随着气压减小，修正系数的不确定度逐渐增大。25km以上，气泵

效率产生的不确定性是臭氧测量不确定性中最主要的因素之一。

3.5 气泵温度

不同探空仪的观测资料计算臭氧含量时使用的温度数据不相同, Stübi等^[61]研究中对BM探空仪采用固定温度280K, 而ECC探空仪所使用温度为每次单独测量结果。随着探测高度上升, 探空仪的气泵温度会下降10~25℃, 温度变化会影响气泵流速, 为了进行气泵流速修正, ECC臭氧探空仪施放过程中会同时测量气泵两个位置处的温度: 泵体外部温度和泵体内部温度。由于泵体活塞摩擦生热, 使得泵体内部温度大于泵体外部温度。在近地面高度处两者差异约为1K, 在高层可达5~10K^[72]。在探空仪施放过程中, 使用泵体内部温度求算的臭氧值要比使用泵体外部温度大0~3%^[44]。尽管两种结果存在差异, 但是, 迄今为止, 尚无任何其他独立信息可以证明使用哪种温度求得的臭氧值更为准确。在各个探测高度层内, 泵体温度产生的不确定性是该高度层测量的泵体内部温度和外部温度差异的一半^[16]。

3.6 阴极溶液

使用不同浓度的反应溶液, 同种探空仪的测量结果也会出现较大差异^[44, 60]。Boyd等^[47]发现使用1%溶液的探空仪测量臭氧廓线要比0.5%大3%~8%, 前者观测结果与雷达和Dobson分光光度计吻合更好。JOISE-2000试验结果表明, 同一种ECC探空仪使用SST1.0溶液测量的臭氧值要比使用SST0.5溶液大5%, 要比使用SST2.0溶液大10%^[44, 59]。NOAA/CMDL研究结果表明, 使用SST1.0溶液测量的臭氧浓度值比使用SST2.0大5%~15%^[43]。通过分析BESOS观测数据, Deshler等^[60]发现: 相对于光度计数据, ENSCI-Z使用SST1.0溶液会高估5%~10%的臭氧柱总量, SPC-6A使用SST0.5溶液会低估臭氧柱总量。JOSIE和BESOS结果同时表明, SPC-6A使用SST1.0溶液, ENSCI-Z使用SST0.5溶液, 两种探空仪的测量结果较好, 一致性较高。ECC使用的SST0.5和SST1.0阴极溶液加入磷酸氢盐以保持溶液pH中性, 但是会提高臭氧反应效率^[43]。尽管已有很多研究分析不同溶液浓度对臭氧测量结果的影响及其产生的差异, 但是对该影响和差异产生的具体原因的认识尚不清楚。

3.7 气体杂质

臭氧探空仪的测量结果会受到其他污染气体的影响。这是由于臭氧探空仪使用KI溶液, 容易受到氧化剂或者还原剂的影响^[73], 进而影响臭氧反应效率。空气中的SO₂气体会对臭氧测量产生很大的负影响^[74]。

作为还原剂, SO₂将由化学式(8)生成的I还原成I₂。如果反应池内聚集的SO₂浓度较大, 产生的负影响不仅会出现在受污染的低层边界层高度内, 甚至会往上延续影响至几千米高度层^[73], 使得低高度范围内的臭氧测量值明显偏低^[75]。此外, NO₂气体会对臭氧测量产生较小的正影响^[73, 76]。

3.8 响应时间

Smit等^[41]研究表明, ECC、原始BM和ASP探空仪的响应时间在25~30s, 印度BM和日本KC96探空仪的响应时间约为40s。探空气球升速约为5m/s, 因此, ECC、原始BM和ASP探空仪的垂直分辨率约为125~150m, 印度BM和日本KC96探空仪的垂直分辨率约为200m。相比于真实廓线, 臭氧探空仪测量结果能够反映臭氧垂直变化和分布结构, 但是廓线结构会有错位。在数据处理过程中, 一般不进行响应延迟订正。

3.9 准备流程

JOSIE-1996研究结果显示^[41], 更改探空仪施放准备流程需要非常谨慎, 否则会影响探空仪的测量性能, 进而影响由观测数据获得的臭氧长期变化趋势。该影响对ENSCI-Z型探空仪尤为明显。使用标准的探空仪准备流程, SPC和ENSCI两种ECC探空仪在30km以下的测量精度高于±3%~±5%, 准确度约为±5%~±10%^[44]。由于仪器制造厂商和准备步骤差异, 两类探空仪产生的误差约为±5%^[16]。

3.10 综合对比

图2为臭氧探空仪在典型的中纬度和热带地区测量的臭氧垂直廓线及其不确定来源^[16]。可以看出, 在对流层区域, 臭氧测量的不确定性主要由背景电流引起; 在平流层区域, 臭氧测量的不确定性主要由臭氧转化效率和气泵抽气效率引起。在所有探测高度内, 气泵温度引起的不确定性相对较小。

结合图2及前面对各主要影响ECC臭氧探空仪测量结果的因素分析, 能够定量获取到的在中纬度典型区域产生的不确定性总结如表5所示。

对臭氧探空仪测量的臭氧垂直廓线进行积分, 可以获取其臭氧总量测量值。Deshler等^[60]分析BESOS观测数据发现, 相对于光度计观测, ENSCI-Z臭氧探空仪使用SST1.0溶液会高估臭氧柱总量5%~10%, SPC-6A探空仪使用SST0.5溶液会低估臭氧柱总量; 此外, 在平流层区域, SPC和ENSCI探空仪比臭氧光度计测量值高5%~10%, 但是探空仪得到的臭氧柱总量与地基Dobson和Brewer光度计结果吻合很好; 30hPa以上, KC96探空仪比臭氧光度计测量值低5%~15%,

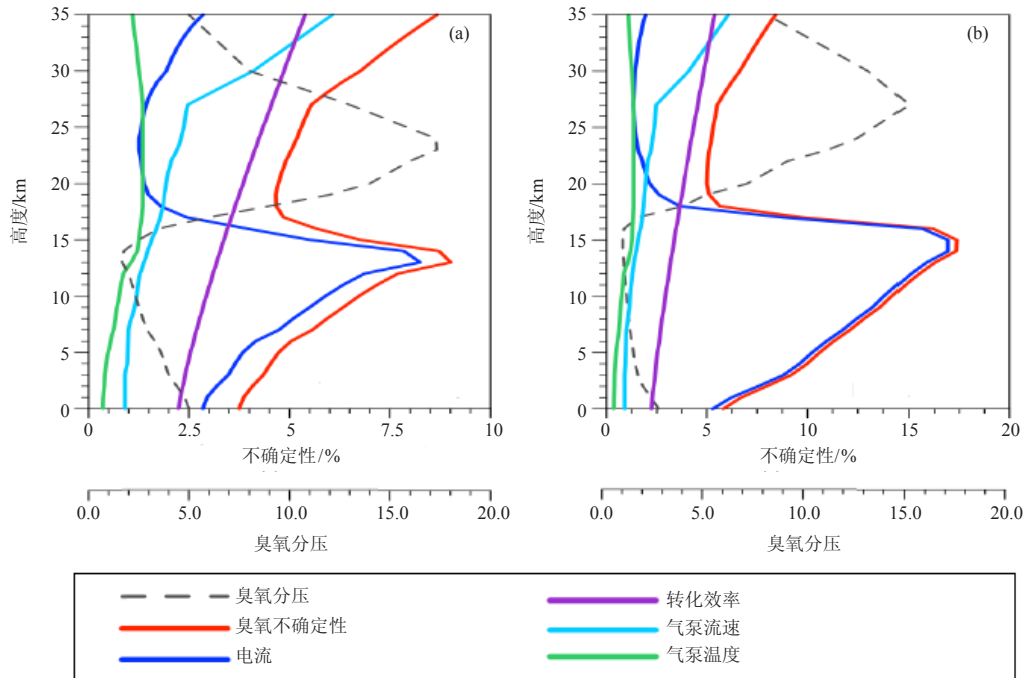


图2 典型中纬度地区 (a) 和热带地区 (b) 的臭氧分压值及整体臭氧分压不确定性, 以及各要素引起的不确定性

两者在低层的一致性在5%以内。在臭氧总量订正中, ECC臭氧探空仪的订正因子为0.9~1.1, BM和KC的订正因子为0.8~1.2^[50]。

表5 各因素引起臭氧测量结果不确定性

误差来源	不确定性/%
电流	8
转化效率	5.5
气泵流速	6
气泵温度	1

4 结论和讨论

自面世至今, ECC、KC、BM和GPSO3臭氧探空仪均已走过了几十年历史, 进行了大量观测, 获取了长时间序列的宝贵资料。相比之下, 双池型臭氧探空仪比单池型具有更加明显的技术优势和更高的探测精度。如今, 单池型臭氧探空仪已经全部或者部分退出了探空观测站点, 被双池型探空仪取代成为大势所趋。

国内已经使用单池型GPSO3臭氧探空仪进行较长时间序列的观测, 迅速发展具有中国自主知识产权的双池型臭氧探空仪、获取更高观测质量的臭氧数据势在必行。目前, 包括作者在内的科研人员正在致力于完成双池型臭氧探空仪的研制目标, 在此过程中需要侧重以下几个方面的科研工作: (1) 离子桥的选材和制作工艺。离子桥是双池型臭氧探空仪电化学反应池的核心部件, 其优劣将决定着臭氧传感器的测量性能, 为臭氧传感器的技术难点。(2) 气泵效率修

正。气泵效率的不确定性是臭氧测量结果产生不确定性的最主要因素之一, 需要结合实验室和实际探空施放结果提出适用于国产气泵的泵效修正方法。(3) 背景电流修正。迄今为止, 对背景电流的产生机理及其随高度的变化规律等认识仍很模糊, 亟需更多研究, 以清晰认知其产生原因, 最终能合理修正或消除背景电流。

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. 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. 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. Science, 1996, 274: 230-233.
- [4] Chubachi S. Preliminary result of ozone observations at Syowa station from February 1982 to January 1983. Memoirs of National Institute of Polar Research, 1984, 34: 13-19.
- [5] Farman J D, Gardiner B G, Shanklin J D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. Nature, 1985, 315: 207-210.
- [6] Stolarski R S, Kreuger A J, Schoeberl M R, et al. Nimbus-7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease. Nature, 1986, 322(6082): 808-811.
- [7] 郑向东, 周秀骥, 陆龙骅, 等. 1993年中山站南极“臭氧洞”的观测研究. 科学通报, 1995, 40(6): 533-535.
- [8] 陆龙骅, 卞林根, 贾朋群. 南极臭氧的短期气候变化特征. 应用气象学报, 1997, 8(4): 402-412.
- [9] Zhou X, Luo C. Ozone valley over Tibetan Plateau. Acta Meteorologica Sinica, 1994, 8(4): 505-506.
- [10] Zou H. Seasonal variation and trends of TOMS Ozone over Tibet. Geophysical Research Letters, 1996, 23(9): 1029-1032.

- [11] 吕达仁, 陈洪滨. 平流层和中间层大气研究的进展. *大气科学*, 2003, 27(4): 750-769.
- [12] 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. *大气科学*, 2006, 30(5): 813-820.
- [13] 卞建春. 上对流层/下平流层大气垂直结构研究进展. *地球科学进展*, 2009, 24(3): 262-271.
- [14] Hofmann D J, Oltmans S J, Harris J M, et al. Ten years of ozonesonde measurements at the south pole: Implications for recovery of springtime Antarctic ozone. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102(D7): 8931-8943.
- [15] Solomon S, Portmann R W, Sasaki T, et al. Four decades of ozonesonde measurements over Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, D21311.
- [16] Smit H. Quality Assurance and Quality Control for Ozonesonde Measurements in GAW. WMO Global Atmospheres Watch Report, 201. Geneva: World Meteorological Organization, 2011.
- [17] Thompson A M, Witte J C, McPeters R D, et al. Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998–2000 tropical ozone climatology: 1. Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D2): 8238.
- [18] Thompson A M, Stone J B, Witte J C, et al. Intercontinental Chemical Transport Experiment Ozonesonde Network Study (IONS) 2004: 2. Tropospheric ozone budgets and variability over northeastern North America. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D12S13.
- [19] Bian J, Pan L L, Paulik L, et al. In situ water vapor and ozone measurements in Lhasa and Kunming during the Asian summer monsoon. *Geophysical Research Letters*, 2012, 39, L19808.
- [20] Terao Y, Logan J A. Consistency of Time Series and Trends of Stratospheric Ozone as seen by Ozonesonde, SAGE II, HALOE, and SBUV(/2). *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, doi:10.1029/2006JD007667.
- [21] Thompson A M, Oltmans S J, Tarasick D W, et al. Strategic ozone sounding networks: Review of design and accomplishments. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 2145-2163.
- [22] Komhyr W D. Electrochemical concentration cells for gas analysis. *Annals of Geophysics*, 1969, 25: 203-210.
- [23] Komhyr W D. Development of an ECC ozonesonde// NOAA Technical Report ERL 200-APCL 18, 1971.
- [24] Brewer A, Milford J. The Oxford Kew ozonesonde// The Royal Society A, 1960, doi: 10.1098/rspa.1960.0120.
- [25] Kobayashi J, Toyama Y. On various methods of measuring the vertical distribution of atmospheric ozone (III) - Carbon iodine type chemical ozonesonde. *Papers in Meteorology and Geophysics*, 1966, 17: 113-126.
- [26] 石广玉, 许黎, 吕位秀, 等. 0~33公里大气臭氧和气溶胶垂直分布的气球观测. *科学通报*, 1986, 31(15): 1165-1167.
- [27] 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. *地球科学进展*, 2000, 15(5): 522-524.
- [28] Hering, W, Dütsch U. Comparison of chemiluminescent and electrochemical ozonesonde observations. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70(22): 5483-5490.
- [29] Solomon S, Portmann R W, Sasaki T, et al. Four decades of ozonesonde measurements over Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, D21311, doi:10.1029/2005JD005917.
- [30] 孔琴心, 王庚辰, 刘广仁, 等. 大气臭氧垂直分布的电化学测量. *大气科学*, 1992, 16(5): 636-640.
- [31] 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. *地球科学进展*, 2003, 18(3): 471-475.
- [32] 宣越健, 马舒庆, 陈洪滨, 等. 国产GPSO3与芬兰Vaisala臭氧探空仪的对比试验. *高原气象*, 2004, 23(3): 394-399.
- [33] 孔琴心, 刘广仁, 王庚辰. 1993年春季南极中山站上空大气臭氧的观测分析. *大气科学*, 2006, 20(4): 395-400.
- [34] 王庚辰, 孔琴心, 陈洪滨, 等. 北京上空大气臭氧垂直分布的特征. *地球科学进展*, 2004, 19(5): 743-748.
- [35] Bian J, Gettelman A, Chen H, et al. Validation of satellite ozone profile retrievals using Beijing ozonesonde data. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D06305, doi:10.1029/2006JD007502.
- [36] 蔡兆男, 王永, Liu Xiong, 等. 利用探空资料验证GOME卫星臭氧数据. *应用气象学报*, 2009, 20(3): 337-345.
- [37] Wang Y, Konopka P, Liu Y, et al. Tropospheric ozone trend over Beijing from 2002–2010: ozonesonde measurements and modeling analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12: 8389-8399.
- [38] De Backer H, De Muer D, De Saelaer G. Comparison of ozone profiles obtained with Brewer-Mast and Z-ECC sensors during simultaneous ascents. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D16): 19641-19648.
- [39] Jeannot P, Stübi R, Levrat G, et al. Ozone balloon soundings at Payerne (Switzerland): Reevaluation of the time series 1967–2002 and trend analysis. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D11302, doi:10.1029/2005JD006862.
- [40] 郑向东, 李伟. 国产臭氧探空仪观测数据质量分析. *应用气象学报*, 2005, 16(5): 608-618.
- [41] Smit H, Kley D. The 1996 WMO International intercomparison of ozonesondes under quasi flight conditions in the environmental simulation chamber at Jülich. WMO Global Atmospheres Watch Report, 130. Geneva: World Meteorological Organization, 1998.
- [42] Komhyr W D. Operations Handbook - Ozone Measurements to 40-km Altitude with Model 4A Electrochemical Concentration Cell (ECC) Ozonesondes. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-149, 1986.
- [43] Johnson B J, Oltmans S J, Vömel H, et al. Electrochemical concentration cell (ECC) ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D19), 4393, doi:10.1029/2001JD000557.
- [44] 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). *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D19306, doi:10.1029/2006JD007308.
- [45] Tarasick D W, Davies J, Anlauf K, et al. Laboratory investigations of the response of Brewer-Mast ozonesondes to tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107, doi:10.1029/2001JD001167.
- [46] Komhyr W D. A carbon-iodine ozone sensor for atmospheric soundings// Ozone Symposium Albuquerque 1964. Geneva: World Meteorological Organization, 1965.
- [47] Boyd I S, Bodeker G E, Connor B J, et al. An assessment of ECC ozonesondes operated using 1% and 0.5% KI cathode solutions at Lauder, New Zealand. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25: 2409-2412.
- [48] Liu X, Chance K, Sioris C E, et al. Intercomparison of GOME, ozonesonde, and SAGE II measurements of ozone: Demonstration of the need to homogenize available ozonesonde data sets. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111, D14305, doi:10.1029/2005JD006718.
- [49] Morris G A, Labow G, Akimoto H, et al. On the use of the correction factor with Japanese ozonesonde data. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2012, 12: 15597-15638.
- [50] SPARC-IOC-GAW. Assessment of Trends in the Vertical Distribution of Ozone. SPARC Report No.1// WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 43. Geneva: World Meteorological Organization, 1998.
- [51] Kerr J B, Fast H, McElroy C T, et al. The 1991 WMO International Ozone Sonde Intercomparison at Vanscoy, Canada. *Atmosphere Ocean*, 1994, 32: 685-716.
- [52] Komhyr W D, Barnes R A, Brothers G B, et al. Electrochemical concentration cell ozonesonde performance evaluation during STOIC 1989. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100: 9231-9244.
- [53] Beekmann M, Ancellet G, Megie G, et al. Intercomparison campaign for vertical ozone profiles including electrochemical sondes of ECC and Brewer-Mast type and a ground based UV-

- differential absorption lidar. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994, 19: 259-288.
- [54] Beekmann M, Ancellet G, Martin D, et al. Intercomparison of tropospheric ozone profiles obtained by electrochemical sondes, a ground based lidar and airborne UV-photometer. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 1027-1042.
- [55] Reid S J, Vaughan G, Marsh A R, et al. Intercomparison of Ozone Measurements by ECC Sondes and BENDIX Chemiluminescent analyser. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1996, 25: 215-226.
- [56] Ancellet G, Beekmann M. Evidence for changes in the ozone concentration in the free troposphere over Southern France from 1976 - 1995. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 2835-2851.
- [57] Logan J A. An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104: 16115-16149.
- [58] Smit H, Sträter W. The 2000 WMO international intercomparison of operating procedures for ECC-ozone sondes at the environmental simulation facility at Jülich. WMO Global Atmospheres Watch Report, 158. Geneva: World Meteorological Organization, 2004.
- [59] Smit H, Sträter W. JOSIE-1998 performance of the ECC ozone sondes of SPC-6A and ENSCI-Z type. WMO Global Atmospheres Watch Report, 157. Geneva: World Meteorological Organization, 2004.
- [60] 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. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113, D04307, doi: 10.1029/2007JD008975.
- [61] Stübi R, Levrat G, Hoegger B, et al. In-flight Comparison of Brewer-Mast and Electrochemical Concentration Cell Ozonesondes. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113, D13302, doi:10.1029/2007JD009091.
- [62] Smit H, Sträter W, Kley D, et al. The evaluation of ECC-ozonesondes under quasi flight conditions in the environmental simulation chamber at Jülich// Eurotrac symposium 1994. Borell P M, et al. Netherlands: The Hague, 1994.
- [63] Thornton D C, Niazay N. Sources of background current in the ECC-ozonesonde: Implication for total ozone measurements. *Journal of Geophysical Research*, 1982, 87: 8943-8950.
- [64] Thornton D C, Niazay N. Effects of solution mass transport on the ECC ozonesonde background current. *Geophysical Research Letters*, 1983, 10: 148-151.
- [65] Vömel H, Diaz K. Ozone Sonde Cell Current Measurements and Implications for Observations of Near-Zero Ozone Concentrations in the Tropical Upper Troposphere. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(2): 495-505.
- [66] Dietz R N, Pruzansky Smith J D. Effect of pH on the Stoichiometry of the ionmetric determination of ozone. *Analytical Chemistry*, 1973, 45: 402-404.
- [67] Davies J, Tarasick D W, McElroy C T, et al. Evaluation of ECC Ozonesonde Preparation Methods from Laboratory Tests and Field Comparisons during MANTRA// The Quadrennial Ozone Symposium Sapporo, Japan, 2000.
- [68] Saltzman B E, Gilbert N. Iodometric microdetermination of organic oxidants and ozone, resolution of mixtures by kinetic colorimetry. *Analytical Chemistry*, 1959, 31: 1914-1920.
- [69] Komhyr W D. Nonreactive gas sampling pump. *Review of Scientific Instruments*, 1967, 38: 981-983.
- [70] Steinbrecht W, Schwartz R, Claude H. New pump correction for the Brewer Mast ozone sonde: Determination from experiment and instrument intercomparisons. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1998, 15: 144-156.
- [71] Deshler T, Hofmann D J. Ozone profiles at McMurdo Station, Antarctica, the austral spring of 1990. *Geophysical Research Letters*, 1991, 18: 657-660.
- [72] O'Connor F M, Vaughan G, Murphy G. Box and pump temperature measurements and the possible bias between Science Pump Corporation and ENSCI-type sondes. *Polar stratospheric ozone 1997, EC Air Pollution Report 66*, 1998.
- [73] Schenkel A, Broder B. Interference of some trace gases with ozone measurements by the KI method. *Atmospheric Environment*, 1982, 16: 2187-2190.
- [74] Morris G A, Komhyr W D, Hirokawa J, et al. A balloon sounding technique for measuring SO₂ Plumes. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2010, 27: 1318-1330.
- [75] De Muer D, De Backer H. Influence of sulfur dioxide trends on Dobson measurements and on electrochemical ozone soundings// SPIE 2047. *Atmospheric Ozone*. Hendriksen T, 1993: 18-26.
- [76] Tarasick D W, Davies J, Anlauf K, et al. Response of ECC and Brewer-Mast ozonesondes to sulfur dioxide interference// Quadrennial Ozone Symposium 2000. The Quadrennial Ozone Symposium Sapporo, Japan, 2000.

新书架

NEW BOOK

 感兴趣的读者可以到中国气象局图书馆查阅



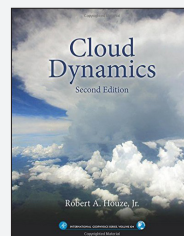
《现代化人工影响天气装备技术概论》

编著者：于子平
出版者：气象出版社
出版年：2014



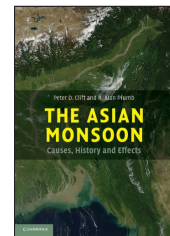
《冬季大气层温度变化对夏季旱涝形成的影响与预测》

编著者：蔡尔诚
出版者：气象出版社
出版年：2014



Cloud Dynamics (Second Edition)
《云动力学》(第2版)

编著者：Robert A. Houze, Jr.
出版者：Academic Press
出版年：2014



The Asian Monsoon: Causes, History and Effects
《亚洲季风：起因、历史与影响》

编著者：Peter D. Clifton 等
出版者：Cambridge University Press
出版年：2014