

F-HZ-HJ-DQ-0126

环境空气—臭氧的测定—靛蓝二磺酸钠分光光度法

1 范围

本方法规定了测定环境空气中臭氧的靛蓝二磺酸钠分光光度法。

采样体积为 5~30L 时,本方法适用于测定空气中臭氧的浓度范围为 0.030~1.200 mg/m³。

二氧化氮对臭氧的测定产生正干扰,约为其质量浓度的 6%。

空气中二氧化硫、硫化氢、过氧乙酰硝酸酯(PAN)和氟化氢的浓度高于 750、110、1800 和 2.5μg/m³时,干扰臭氧的测定。

空气中氯气、二氧化氯的存在使臭氧的测定结果偏高。但在一般情况下,这些气体的浓度很低,不会造成显著误差。

2 原理

空气中的臭氧,在磷酸盐缓冲剂存在下,与吸收液中蓝色的靛蓝二磺酸钠等摩尔反应,褪色生成靛红二磺酸钠。在 610nm 处测量吸光度。

3 试剂

除另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和重蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 溴酸钾标准储备溶液: $c(1/6KBrO_3)=0.1000\text{mol/L}$ 。称取 1.3918g 溴酸钾(优级纯, 180℃烘 2h)溶于水,移入 500mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

3.2 溴酸钾—溴化钾标准溶液: $c(1/6KBrO_3)=0.01000\text{mol/L}$ 。吸取 10.00mL 溴酸钾标准储备液(3.1)于 100mL 容量瓶中,加入 1.0g 溴化钾(KBr),用水稀释至标线。

3.3 硫代硫酸钠标准储备溶液: $c(Na_2S_2O_3)=0.1000\text{mol/L}$ 。

3.4 硫代硫酸钠标准工作溶液: $c(Na_2S_2O_3)=0.005000\text{mol/L}$ 。临用前,用硫代硫酸钠标准储备溶液(3.3)稀释。

3.5 硫酸溶液: 1+6 (V/V)。

3.6 淀粉指示剂溶液: 2.0g/L。称取 0.20g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,慢慢倒入 100mL 沸水中,煮沸至溶液澄清。

3.7 磷酸盐缓冲溶液: $c(KH_2PO_4-Na_2HPO_4)=0.050\text{mol/L}$ 。称取 6.8g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 7.1g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),溶于水,稀释至 1000mL。

3.8 靛蓝二磺酸钠($C_{16}H_{18}Na_2O_8S_2$),简称 IDS,分析纯或化学纯。

3.9 IDS 标准储备溶液: 称取 0.25g 靛蓝二磺酸钠(IDS),溶于水。移入 500mL 棕色容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,24h 后标定。此溶液于 20℃ 以下暗处存放可稳定二周。

标定方法: 吸取 20.00mL IDS 标准储备液(3.9)于 250mL 碘量瓶中,加入 20.00mL 溴酸钾—溴化钾标准溶液(3.2),再加入 50mL 水,盖好瓶塞,放入 $16\pm 1^\circ\text{C}$ 水浴或保温瓶中,至溶液温度与水温平衡时,加入 5.0mL 硫酸溶液(3.5),立即盖好瓶塞,混匀并开始计时,在 $16\pm 1^\circ\text{C}$ 水浴中,于暗处放置 $35\pm 1\text{min}$ 。加入 1.0g 碘化钾(KI)立即盖好瓶塞摇匀至完全溶解,在暗处放置 5min 后,用硫代硫酸钠标准工作液(3.4)滴定至红棕色刚好褪去呈现淡黄色,加 5mL 淀粉指示剂(3.6),继续滴定至蓝色消退呈现亮黄色。两次平行滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积之差不得大于 0.10mL。IDS 溶液相当于臭氧的质量浓度 $C(\mu\text{gO}_3/\text{mL})$ 按下式计算:

$$C = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{V} \times 12.00 \times 10^3$$

式中: C_1 ——溴酸钾—溴化钾标准溶液(3.2)的浓度, mol/L;

V_1 ——溴酸钾—溴化钾标准溶液(3.2)的体积, mL;

C_2 ——滴定用硫代硫酸钠标准溶液(3.4)的浓度, mol/L;

V_2 ——滴定用硫代硫酸钠标准溶液（3.4）的体积，mL；

V ——IDS 标准储备溶液（3.9）的体积，mL；

12.00——臭氧的摩尔质量（ $1/4O_3$ ），g/mol。

3.10 IDS 标准工作溶液：将标定后的 IDS 标准储备溶液（3.9）用磷酸盐缓冲溶液（3.8）稀释成每毫升相当于 $1.0\mu\text{g}$ 臭氧的 IDS 标准工作溶液。此溶液于 20°C 以下暗处存放可稳定一周。

3.11 IDS 吸收液：取 25mL IDS 储备溶液（3.9），用磷酸盐缓冲溶液（3.8）稀释至 1L。此溶液于 20°C 以下暗处存放，可使用一个月。

4 仪器

4.1 采样探头：硼硅玻璃管或聚四氟乙烯管，内径约为 6mm。尽量短些，最长不超过 2m。配有朝下的空气入口。

4.2 多孔玻板吸收管：内装 10mL 吸收液，以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量采气时，玻板阻力为 $4\sim 5\text{kPa}$ ，气泡分散均匀。

4.3 空气采样器：流量范围， $0\sim 1.0\text{L}/\text{min}$ 。采样前、后用皂膜流量计或湿式流量计校准采样系统的流量，误差小于 $\pm 5\%$ 。

4.4 分光光度计：能在 610nm 处测定吸光度，带 20mm 比色器皿。

4.5 恒温水浴或保温瓶；

4.6 水银温度计：精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ；

4.7 臭氧发生器。

4.8 紫外吸收式臭氧测定仪。

5 采样

用尽量短的一小段硅橡胶管，对接两支内装 10.00mL IDS 吸收液的多孔玻板吸收管，罩上黑布套，以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量采气 $5\sim 30\text{L}$ 。

当第一支吸收管中的吸收液褪色约 60% 时。应立即停止采样。当确信空气中臭氧浓度较低，不会穿透时，可用棕色吸收管采样。

在样品的采集、运输及存放过程中应严格避光。样品于室温暗处存放至少可稳定 3 天。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制

6.1.1 用 IDS 溶液绘制标准曲线

取 6 支 10mL 具塞比色管，按表 1 制备标准色列。

表 1 臭氧标准色列

管 号	0	1	2	3	4	5
IDS 标准工作溶液（3.10.2），mL	10.0	8.0	6.0	4.0	2.0	0
磷酸盐缓冲溶液（3.6），mL	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
臭氧含量， $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

各管摇匀，用 20mm 比色皿。在波长 610nm 处，以水为参比测量吸光度。以臭氧含量为横坐标，以零管样品的吸光度（ A_0 ）与各标准样品管的吸光度（ A ）之差（ A_0-A ）为纵坐标。用最小二乘法计算标准曲线的回归方程：

$$y = bx + a \dots\dots\dots (2)$$

式中：y —— $A_0 - A$ ；

x —— 臭氧含量， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

b —— 回归方程的斜率，吸光度， $\text{mL}/\mu\text{g}/2.0\text{cm}$ ；

a —— 回归方程的截距。

6.1.2 用已知浓度的臭氧标准气体绘制工作曲线

借助于臭氧发生器和配气装置，制备浓度范围：在 $50\sim 1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的至少四种浓度的臭

氧标准气体。标准气体的浓度用紫外吸收法或气相滴定法测定。同时用 IDS 吸收液按本方法第 5 节采集不同浓度的臭氧标准气体，按 6.2 条测量样品的吸光度。根据采样体积，臭氧标准气体的浓度和分析时吸收液的总体积计算采集到样品溶液中的臭氧浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。以样品溶液的浓度为横坐标，以空白试验样品的吸光度 (A_0) 与样品的吸光度 (A) 之差 ($A_0 - A$) 为纵坐标，用最小二乘法计算工作曲线的回归方程。

6.2 样品测定

在吸收管的入口端串接一个玻璃尖咀，用吸耳球将前、后两支吸收管中的样品溶液挤入一个 25mL (或 50mL) 容量瓶中。第一次尽量挤净，然后每次用少量水，反复多次洗涤吸收管，洗涤液一并挤入容量瓶中，再滴加少量水至标线。按 6.1.1 条测量样品的吸光度。

6.3 空白试验

用与样品溶液同一批配制的 IDS 吸收液，按 6.2 条测量吸光度。

7 结果计算

用 IDS 标准溶液制备标准曲线时，按下式计算空气中臭氧的浓度：

$$C = \frac{(A_0 - A - a_1) \times V}{b_1 \times V_0}$$

用已知浓度的臭氧标准气体制备工作曲线时，按下式计算空气中臭氧的浓度：

$$C = \frac{(A_0 - A - a_2) \times V}{b_2 \times V_0}$$

式中： C ——空气中臭氧的浓度， mg/m^3 ；
 A_0 ——空白试验样品的吸光度；
 A ——样品溶液的吸光度；
 b_1 、 b_2 ——分别由 6.1.1 条和 6.1.2 条测得的校准曲线的斜率、吸光度， $\text{mL}/\mu\text{g}/2.0\text{cm}$ ；
 a_1 、 a_2 ——分别由 6.1.1 条和 6.1.2 条测得的校准曲线的截距；
 V ——样品的总体积， mL ；
 V_0 ——换算为标准状态的采：样体积 L。

所得结果表示至整数位。

8 精密度和准确度

6 个实验室测定浓度范围在 $0.088 \sim 0.946 \text{mg/m}^3$ 之间的臭氧标准气体，重复性变异系数小于 10%，相对误差小于 $\pm 5\%$ 。

6 个实验室测定三个浓度水平的 IDS 标准溶液（平行测定次数为 6），精密度见表 2。

6 个实验室 IDS 标准曲线的斜率在 $0.863 \sim 0.935$ 吸光度 $\cdot \text{mL}/\mu\text{g}/2.0\text{cm}$ 之间，平均值为 0.899 吸光度 $\cdot \text{mL}/\mu\text{g}/2.0\text{cm}$ 。

表 2 测定 IDS 溶液的精密度

浓度 (mg/L)	重 复 性		再 现 性	
	S_r	r	S_R	R
0.085	0.0011	0.003	0.0038	0.011
0.537	0.0016	0.004	0.0064	0.018
0.918	0.0014	0.004	0.0107	0.030

9 参考文献

GB/T 15437-1995