

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 504-2009

代替 GB/T 15437—1995

环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法

Ambient air—Determination of ozone

—Indigo disulphonate spectrophotometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-10-20 发布

2009-12-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	I
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	3
5 样品.....	3
6 分析步骤.....	3
7 结果表示.....	4
8 准确度和精密度.....	5
9 注意事项.....	5
附 录 A（规范性附录）用已知浓度的臭氧标准气体绘制标准曲线.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中臭氧的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中臭氧的靛蓝二磺酸钠分光光度法。

本标准是对《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》（GB/T 15437-1995）的修订。

本标准首次发布于 1995 年，原起草单位为沈阳市环境监测中心站。本次为第一次修订。修订的主要内容有：

- 修改了标准的适用范围，增加了测定上限和测定下限。
- 修改了靛蓝二磺酸钠（IDS）吸收液的浓度。
- 改串联两支多孔玻板吸收管采样为单支多孔玻板吸收管采样。
- 在采样部分增加了“现场空白”。
- 增加了“注意事项”条款。
- 将“用已知浓度臭氧标准气体绘制工作曲线”，由标准正文移到附录中。

自标准实施之日起，原国家环境保护局 1995 年 3 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》（GB/T 15437-1995）废止。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织修订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 10 月 20 日批准。

本标准自 2009 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部负责解释。

环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中臭氧的靛蓝二磺酸钠分光光度法。

本标准适用于环境空气中臭氧的测定。相对封闭环境（例如：室内、车内等）空气中臭氧的测定也可参照本标准。

当采样体积为30L时，本标准测定空气中臭氧的检出限为 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.040\text{mg}/\text{m}^3$ 。当采样体积为30L时，吸收液浓度为 $2.5\mu\text{g}/\text{L}$ 或 $5.0\mu\text{g}/\text{L}$ 时，测定上限分别为 $0.50\text{mg}/\text{m}^3$ 或 $1.00\text{mg}/\text{m}^3$ 。当空气中臭氧浓度超过该上限浓度时，可适当减少采样体积。

2 方法原理

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 试剂和材料

除非另有说明，本标准所用试剂均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

3.1 溴酸钾标准贮备溶液， $c(1/6\text{KBrO}_3)=0.1000\text{mol}/\text{L}$ ：准确称取1.3918g 溴酸钾（优级纯， 180°C 烘2h），置烧杯中，加入少量水溶解，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， $c(1/6\text{KBrO}_3)=0.0100\text{mol}/\text{L}$ ：吸取10.00ml溴酸钾标准贮备溶液（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 硫代硫酸钠标准贮备溶液， $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000\text{mol}/\text{L}$ 。

3.4 硫代硫酸钠标准工作溶液， $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.00500\text{mol}/\text{L}$ ：临用前，取硫代硫酸钠标准贮备溶液（3.3）用新煮沸并冷却到室温的水准确稀释20倍。

3.5 硫酸溶液，1+6。

3.6 淀粉指示剂溶液， $\rho=2.0\text{g}/\text{L}$ ：称取0.20g可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入100ml沸水，煮沸至溶液澄清。

3.7 磷酸盐缓冲溶液, $c(\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4)=0.050\text{mol/L}$: 称取6.8g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、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 ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{Na}_2\text{S}_2$) (简称IDS), 分析纯、化学纯或生化试剂。

3.9 IDS标准贮备溶液: 称取0.25g 靛蓝二磺酸钠 (3.8) 溶于水, 移入500ml棕色容量瓶内, 用水稀释至标线, 摇匀, 在室温暗处存放24 h后标定。此溶液在20℃以下暗处存放可稳定两周。

标定方法: 准确吸取20.00ml IDS标准贮备溶液 (3.9) 于250ml碘量瓶中, 加入20.00 ml 溴酸钾-溴化钾溶液 (3.2), 再加入50ml水, 盖好瓶塞, 在16℃±1℃生化培养箱 (或水浴) 中放置至溶液温度与水浴温度平衡时^[注1], 加入5.0 ml硫酸溶液 (3.5), 立即盖塞、混匀并开始计时, 于16℃±1℃暗处放置35 min±1.0min后, 加入1.0g 碘化钾, 立即盖塞, 轻轻摇匀至溶解, 暗处放置5 min, 用硫代硫酸钠溶液 (3.4) 滴定至棕色刚好褪去呈淡黄色, 加入5 ml 淀粉指示剂 (3.6), 继续滴定至蓝色消退, 终点为亮黄色。记录所消耗的硫代硫酸钠标准溶液 (3.4) 的体积^[注2]。

注1: 达到平衡的时间与温差有关, 可以预先用相同体积的水代替溶液, 加入碘量瓶中, 放入温度计观察达到平衡所需要的时间。

注2: 平行滴定所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积不应大0.10ml。

每毫升靛蓝二磺酸钠溶液相当于臭氧的质量浓度 ρ ($\mu\text{g/ml}$) 由式(1)计算:

$$\rho = \frac{c_1V_1 - c_2V_2}{V} \times 12.00 \times 10^3 \dots\dots\dots(1)$$

式中: ρ ——每毫升靛蓝二磺酸钠溶液相当于臭氧的质量浓度, $\mu\text{g/ml}$

c_1 ——溴酸钾-溴化钾标准溶液 (3.2) 的浓度, mol/L;

V_1 ——加入溴酸钾-溴化钾标准溶液的体积, mL;

c_2 ——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V ——IDS标准贮备溶液 (3.9) 的体积, mL;

12.00——臭氧的摩尔质量($1/4 \text{O}_3$), g/mol。

3.10 IDS标准工作溶液: 将标定后的IDS标准贮备液 (3.9) 用磷酸盐缓冲液 (3.7) 逐级稀释成每毫升相当于1.00 μg 臭氧的IDS标准工作溶液, 此溶液于20℃以下暗处存放可稳定一周。

3.11 IDS吸收液: 取适量IDS标准贮备液 (3.9), 根据空气中臭氧浓度的高低, 用磷酸盐缓冲液 (3.7) 稀释成每毫升相当于2.5 μg (或5.0 μg) 臭氧的IDS吸收液, 此溶液于20℃以下暗处

可保存一个月。

4 仪器和设备

本标准除非另有说明，分析时均使用符合国家A级标准的玻璃量器。

4.1 空气采样器：流量范围0~1.0 L/min，流量稳定。使用时，用皂膜流量计校准采样系统在采样前和采样后的流量，相对误差应小于±5%。

4.2 多孔玻板吸收管：内装10ml吸收液，以0.50 L /min流量采气，玻板阻力应为4~5kPa，气泡分散均匀。

4.3 具塞比色管：10 ml。

4.4 生化培养箱或恒温水浴：温控精度为±1℃。

4.5 水银温度计：精度为±0.5℃。

4.6 分光光度计：具20 mm比色皿，可于波长610 nm 处测量吸光度。

4.7 一般实验室常用玻璃仪器。

5 样品

5.1 样品的采集与保存

用内装10.00ml±0.02 ml IDS吸收液（3.11）的多孔玻板吸收管，罩上黑色避光套，以0.5 L/min流量采气5 ~30 L。当吸收液褪色约60%时（与现场空白样品比较），应立即停止采样。样品在运输及存放过程中应严格避光。当确信空气中臭氧的浓度较低，不会穿透时，可以用棕色玻板吸收管采样。

样品于室温暗处存放至少可稳定3天。

5.2 现场空白样品

用同一批配制的IDS吸收液（3.11），装入多孔玻板吸收管中，带到采样现场。除了不采集空气样品外，其他环境条件保持与采集空气的采样管相同。

每批样品至少带两个现场空白样品。

6 分析步骤

6.1 绘制校准曲线

6.1.1 取10 ml 具塞比色管6支，按表1制备标准色列。

表 1 标准色列

管 号	1	2	3	4	5	6
IDS标准溶液 (3.10), ml	10.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0.00
磷酸盐缓冲溶液 (3.7), ml	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
臭氧浓度, $\mu\text{g/ml}$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

6.1.2 各管摇匀, 用20 mm比色皿, 以水作参比, 在波长610nm下测量吸光度。以校准系列中零浓度管的吸光度(A_0)与各标准色列管的吸光度(A)之差为纵坐标, 臭氧浓度为横坐标, 用最小二乘法计算校准曲线的回归方程:

$$y = bx + a$$

式中:

y —— $A_0 - A$, 空白样品的吸光度与各标准色列管的吸光度之差;

x —— 臭氧浓度, $\mu\text{g/mL}$;

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

a —— 回归方程的截距。

6.2 用已知浓度的臭氧标准气体绘制标准工作曲线

当用本方法作紫外臭氧分析仪的二级传递标准时, 用已知浓度的臭氧标准气体绘制标准工作曲线, 详见本标准的附录A。

6.3 样品测定

采样后, 在吸收管的入气口端串接一个玻璃尖嘴, 在吸收管的出气口端用吸耳球加压将吸收管中的样品溶液移入25 ml (或50ml) 容量瓶中, 用水多次洗涤吸收管, 使总体积为25.0 ml (或50.0ml)。用20 mm比色皿, 以水作参比, 在波长610 nm下测量吸光度。

7 结果表示

空气中臭氧的浓度按下式计算:

$$\rho (\text{O}_3, \text{mg/m}^3) = \frac{(A_0 - A - a) \times V}{b \times V_0}$$

式中: ρ —— 空气中臭氧的浓度, mg/m^3 ;

A_0 —— 现场空白样品 (5.2) 吸光度的平均值;

A —— 样品的吸光度;

b —— 标准曲线的斜率；

a —— 标准曲线的截距；

V —— 样品溶液的总体积，mL；

V_0 —— 换算为标准状态（101.325kPa、273K）的采样体积，L。

所得结果表示至小数点后3位。

8 准确度和精密度

6个试验室IDS标准曲线的斜率在0.863~0.935之间，平均值为0.899。

6个实验室测定0.085~0.918 mg/L三个浓度水平的IDS标准溶液，每个浓度水平重复测定6次，重复性精密度 ≤ 0.004 mg/L，再现性精密度 ≤ 0.030 mg/L。

6个实验室测定浓度范围在0.088~0.946mg/m³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 $\pm 5\%$ 。

9 注意事项

9.1 干扰

空气中的二氧化氮可使臭氧的测定结果偏高，约为二氧化氮质量浓度的6%。

空气中二氧化硫、硫化氢、过氧乙酰硝酸酯（PAN）和氟化氢的浓度分别高于750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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。

9.2 IDS 标准溶液标定

市售IDS不纯，作为标准溶液使用时必须进行标定。用溴酸钾-溴化钾标准溶液标定IDS的反应，需要在酸性条件下进行，加入硫酸溶液后反应开始，加入碘化钾后反应即终止。为了避免副反应使反应定量进行，必须严格控制培养箱（或水浴）温度（16 $^{\circ}\text{C}$ \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ ）和反应时间（35 min \pm 1.0min）。一定要等到溶液温度与培养箱（或水浴）温度达到平衡时再加入硫酸溶液(3.5)，加入硫酸溶液后应立即盖塞，并开始计时。滴定过程中应避免阳光照射。

9.3 IDS 吸收液的体积

本方法为褪色反应，吸收液的体积直接影响测量的准确度，所以装入采样管中吸收液的体积必须准确，最好用移液管加入。采样后向容量瓶中转移吸收液应尽量完全（少量多次冲

洗)。装有吸收液的采样管，在运输、保存和取放过程中应防止倾斜或倒置，避免吸收液损失。

附录 A

(规范性附录)

用已知浓度的臭氧标准气体绘制标准曲线

A1 仪器

A1.1 臭氧发生器

A1.2 配气装置

A1.3 一级紫外校准光度计或紫外臭氧分析仪

A2 标准曲线的绘制

借助于臭氧发生器和配气装置,制备浓度范围在 $0.05\sim 1.000\text{mg}/\text{m}^3$ 的至少四种不同浓度的臭氧标准气体,标准气体的浓度用一级紫外校准光度计或用一级标准校准过的紫外臭氧分析仪测定。同时用IDS吸收液按本标准5.1条采集不同浓度的臭氧标准气体,按本标准6.2条测量样品的吸光度。以臭氧浓度为横坐标,以现场空白样品的吸光度(A_0)与各不同浓度标准气体的吸光度(A)之差为纵坐标,用最小二乘法计算标准曲线的回归方程:

$$y = bx + a$$

式中:

y —— $A_0 - A$, 现场空白样品的吸光度与各不同浓度标准气体样品的吸光度之差;

x —— 臭氧含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

b —— 回归方程的斜率;

a —— 回归方程的截距。
