

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

2009-10-20 发布

2009-12-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2009 年 第 54 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》等六项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501—2009)；
- 二、《水质 挥发酚的测定 溴化容量法》(HJ 502—2009)；
- 三、《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503—2009)；
- 四、《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(HJ 504—2009)；
- 五、《水质 五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释与接种法》(HJ 505—2009)；
- 六、《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(HJ 506—2009)。

以上标准自 2009 年 12 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局或原国家环境保护总局批准、发布的下述七项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水质 总有机碳 (TOC) 的测定 非色散红外线吸收法》(GB 13193—91)；
- 二、《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ/T 71—2001)；
- 三、《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》(GB 7491—87)；
- 四、《水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法》(GB 7490—87)；
- 五、《环境空气 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法》(GB/T 15437—1995)；
- 六、《水质 五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释与接种法》(GB 7488—87)；
- 七、《水质 溶解氧的测定 电化学探头法》(GB 11913—89)。

特此公告。

2009 年 10 月 20 日

目 次

前 言	iv
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	2
5 样品	2
6 分析步骤	3
7 结果表示	3
8 准确度和精密度	3
9 注意事项	4
附录 A（规范性附录） 用已知质量浓度的臭氧标准气体绘制标准曲线	5

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。

本次修订的主要内容如下：

——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“用已知质量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（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 30 L 时，本标准测定空气中臭氧的检出限为 0.010 mg/m³，测定下限为 0.040 mg/m³。当采样体积为 30 L 时，吸收液质量浓度为 2.5 μg/ml 或 5.0 μg/ml 时，测定上限分别为 0.50 mg/m³ 或 1.00 mg/m³。当空气中臭氧质量浓度超过该上限时，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溶液存在下，与吸收液中蓝色的靛蓝二磺酸钠等摩尔反应，退色生成靛红二磺酸钠，在 610 nm 处测量吸光度，根据蓝色减退的程度定量空气中臭氧的浓度。

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的分析纯化学试剂，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， $c(1/6 \text{ KBrO}_3)=0.1000 \text{ mol/L}$ ：准确称取 1.3918 g 溴酸钾（优级纯，180℃ 烘 2 h），置烧杯中，加入少量水溶解，移入 500 ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

3.2 溴酸钾-溴化钾标准溶液， $c(1/6 \text{ KBrO}_3)=0.0100 \text{ mol/L}$ ：吸取 10.00 ml 溴酸钾标准贮备溶液（3.1）于 100 ml 容量瓶中，加入 1.0 g 溴化钾（KBr），用水稀释至标线。

3.3 硫代硫酸钠标准贮备溶液， $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000 \text{ mol/L}$ 。

3.4 硫代硫酸钠标准工作溶液， $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.00500 \text{ mol/L}$ ：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， $\rho=2.0 \text{ g/L}$ ：称取 0.20 g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100 ml 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 6.8 g 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）、7.1 g 无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ），溶于水，稀释至 1 000 ml。

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 0.25 g 靛蓝二磺酸钠（3.8）溶于水，移入 500 ml 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 2 周。

标定方法：准确吸取 20.00 ml IDS 标准贮备溶液（3.9）于 250 ml 碘量瓶中，加入 20.00 ml 溴酸钾-溴化钾溶液（3.2），再加入 50 ml 水，盖好瓶塞，在 $16^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 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 $16^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 暗处放置 $35 \text{ min}\pm 1.0 \text{ min}$ 后，加入 1.0 g 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 淀粉指示剂溶液（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工作溶液（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 0.10 ml。
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:

$$\rho = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{V} \times 12.00 \times 10^3 \quad (1)$$

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) 用磷酸盐缓冲溶液 (3.7) 逐级稀释成每毫升相当于 $1.00 \mu\text{g}$ 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 1 周。

3.11 IDS 吸收液: 取适量 IDS 标准贮备液 (3.9), 根据空气中臭氧质量浓度的高低, 用磷酸盐缓冲溶液 (3.7) 稀释成每毫升相当于 $2.5 \mu\text{g}$ (或 $5.0 \mu\text{g}$) 臭氧的 IDS 吸收液, 此溶液于 20°C 以下暗处可保存 1 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 $0.0 \sim 1.0 \text{ L/min}$, 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 $\pm 5\%$ 。

4.2 多孔玻板吸收管: 内装 10 ml 吸收液, 以 0.50 L/min 流量采气, 玻板阻力应为 $4 \sim 5 \text{ kPa}$, 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 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

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

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 $10.00 \text{ ml} \pm 0.02 \text{ ml}$ 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 $5 \sim 30 \text{ L}$ 。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质量浓度较低, 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 d 。

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
臭氧质量浓度/ (μg/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 610 nm 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，臭氧质量浓度为横坐标，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——臭氧质量浓度，μg/ml；

b——回归方程的斜率，吸光度·ml/μg；

a——回归方程的截距。

6.2 用已知质量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，用已知质量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 50 ml) 容量瓶中，用水多次洗涤吸收管，使总体积为 25.0 ml (或 50.0 ml)。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

空气中臭氧的质量浓度按式 (2) 计算：

$$\rho(\text{O}_3) = \frac{(A_0 - A - a) \times V}{b \times V_0} \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{O}_3)$ ——空气中臭氧的质量浓度，mg/m³；

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 (101.325 kPa、273 K) 的采样体积，L。

所得结果精确至小数点后三位。

8 准确度和精密度

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

6 个实验室测定质量浓度范围在 0.088~0.946 mg/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) 和氟化氢的质量浓度分别高于 750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 ($35 \text{ min} \pm 1.0 \text{ min}$)。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)

用已知质量浓度的臭氧标准气体绘制标准曲线

A.1 仪器

A.1.1 臭氧发生器

A.1.2 配气装置

A.1.3 一级紫外校准光度计或紫外臭氧分析仪

A.2 标准曲线的绘制

借助于臭氧发生器和配气装置,制备质量浓度范围在 $0.05\sim 1.000\text{ mg/m}^3$ 的至少四种不同质量浓度的臭氧标准气体,标准气体的质量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 采集不同质量浓度的臭氧标准气体,按本标准 6.3 测量样品的吸光度。以臭氧质量浓度为横坐标,以现场空白样品的吸光度 (A_0) 与各不同质量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 ——臭氧的质量浓度, $\mu\text{g/ml}$;

b ——回归方程的斜率;

a ——回归方程的截距。
