

# 大気汚染監測方法研究資料汇編

(第六集)

—— 參加大氣監測檢驗方法科研協作組  
第六次會議交流資料

中國預防醫學中心衛生研究所

一九八四年六月

## 目 录

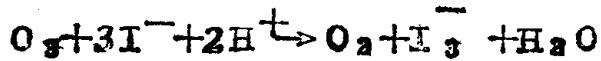
- 一、用三种碘化钾方法标定臭氧浓度的对比研究
- 二、硫化氢渗透管的研制
- 三、二氧化硫渗透管的研制
- 四、二氧化氮渗透管的研制
- 五、可吸入尘采样器的研制
- 六、宣威县系肺癌高、低发区空气污染物的测定
- 七、大气飘尘中苯并(a)芘的快速简易分析法
- 八、空气中苯并(a)芘在不同粒经悬浮颗粒上的分布
- 九、空气中可吸入颗粒物与苯并(a)芘分布的初步探讨

## 用三种碘化钾方法标定臭氧浓度的对比研究

崔九思 张敦仪 \* 高晓霞 \*\* 文英 \*\*

$O_3$ 是一种化学性质相当活泼的气体。在高空中它是由  $O_2$  和  $NO$  的光化学反应所形成。 $O_3$  对波长范围  $200\sim300\text{ nm}$  的紫外线能强烈吸收，而对波长  $700\text{ nm}$  以上的可见光则吸收非常微弱。由于  $O_3$  能吸收太阳紫外线，阻挡了大部分紫外线进入地球表面。所以在一定程度上保护人体的健康。但  $O_3$  又是一种光化学氧化剂，是大气二次污染源。它在阳光照射下，能将工厂、汽车排放到大气中的  $NO_x$ 、 $SO_2$ 、 $H_2S$ 、烃类进一步氧化，形成醛类、过氧乙酰硝酸酯（PAN）及硫酸雾、硝酸雾等氧化型光化学烟雾，对人体健康危害更大。近年来，国外不少城市由于汽车的增多，都先后发生过光化学烟雾事件，我国个别城市也有类似情况。因此  $O_3$  作为重要的空气污染物之一，现已引起世界各国的普遍重视，并成为大气污染防治的一个重要课题。随之而起的对  $O_3$  的分析监测工作也有了很大的发展。在化学法方面，对原来使用的碘化钾法不断进行改进和完善，同时也相继出现了各种连续自动监测仪器。如紫外光度法（UV）、红外光度法（I、E）和化学发光法等。随着各种自动监测仪器的使用，对校正仪器用的  $O_3$  标准气体的浓度标定方法也提出了进一步要求。早期是使用中性碘化钾方法 [1]，后来又发展了紫外光度法和气相滴定法（GPT）。美国环保局规定紫外光度法标定的  $O_3$  浓度为一级标准 [2]，而气相滴定法为传递标准 [3]。

碘化钾法标定  $O_3$  浓度是基于  $O_3$  对  $I^-$  的氧化反应：



\* 北京工业大学讲师

\*\* 北京工业大学应届毕业生

释放出来的  $I_3^-$  在波长 352nm 下比色测定，然后换算成  $O_3$  浓度。

由于吸收液不同，上述反应中  $I_3^- / O_3$  的当量关系也有差别。现将几种用于测定  $O_3$  浓度的 KI 法分别叙述如下：

### （1）磷酸盐缓冲的中性碘化钾法（NBKI）

它是以 Byers 和 Saltzman [4] 提出的磷酸盐缓冲液的中性碘化钾为基础的。一定浓度的  $O_3$  被吸收在 1% 中性碘化钾溶液 ( $pH = 6.8 \pm 0.2$ ) 中，释放出的  $I_3^-$  在 352nm 波长下比色测定。此法在 60~70 年代初期被美国环保局和世界卫生组织规定为测定  $O_3$  浓度的标准方法 [2]。后来，随着紫外光度法、气相滴定法和长光路红外光谱法技术引入到测定  $O_3$  浓度以来，发现 NBKI 法的化学计量关系与采样流量和样品的相对湿度等因素有关，即  $I_3^- / O_3$  的当量系数并不是 1:1。Flam [5] 用紫外光度法与此法进行对比实验，当  $[O_3] = 6000 \text{ PPb}$  时， $\text{NBKI/UV} = 1.20 \pm 0.01 (n=8)$ 。另外，此法在采样过程中释放出的碘易挥发，致使样品的稳定性也存在一些问题。

### （2）改进的中性碘化钾法（KIBRT）：

此法是 Bergshoeff 等 [6] 针对 NBKI 法的不足作了一些改进而提出来的。在吸收液中增加了  $5 \times 10^{-5} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  及 2% KBr，并降低了磷酸盐的浓度 (0.02M)， $pH = 6.8$ 。测定原理见图 1。

含有一定浓度  $O_3$  的空气进入 1.0 毫升含有  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的吸收液中 (AC)，采样过程中释放出的  $I_3^-$  (BC) 立即与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  反应。



采样完毕，剩余的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (AB) 被加入的 0.00012M I<sub>2</sub> 液 (AD) 消除。余下的  $I_3^-$  (BD) 用分光光度计在 352nm 下测出。在空气空白中 (将  $O_3$  源切断采集零空气) 准确加入相同量的  $I_3^-$  (AD)，与

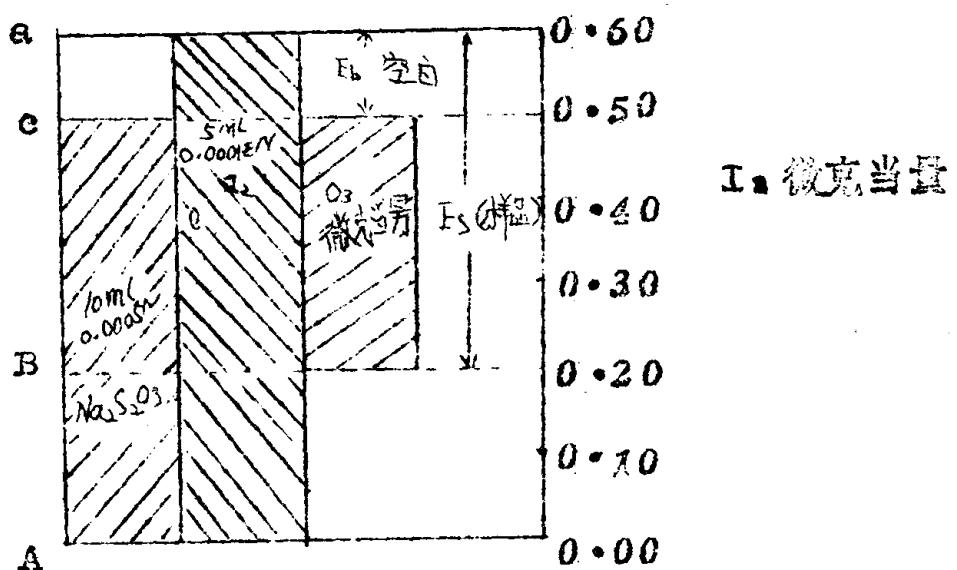


图1 KIBRT法测定原理示意图

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (A C) 反应后, 用分光光度计测出剩余  $\text{I}_2$  (C D)。从样品 (B D) 中减去空白 (C D) 得到  $\text{O}_3$  的量 (B C)。

与 NBKI 法相比, 加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 避免了  $\text{I}_2$  的损失。加入 KBr 和降低磷酸盐的浓度, 消除了流量和相对湿度对测定的影响。这一改进提高样品的稳定性和吸收效率。Bergshoeff 将 KIBRT 法与气相滴定法对比实验, 得到两个方法的测定结果相当的一致, 相关系数是

$$[\text{O}_3]_{\text{KIBRT}} = 0.94 \sim 0.97 (\pm 0.03) [\text{O}_3]_{\text{GPT}}$$

### (3) 硼酸碘化钾法 (BAKI)

此法 1977 年由 Flamm [5] 提出后, 被美国环保局规定为  $\text{O}_3$  的传递标准的参考方法 [3]。用含有 1% KI、0.1M  $\text{HBO}_3$  及  $\times 10^{-4}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  作为试剂 (PH 5.1 ± 0.2) 来采集  $\text{O}_3$ 。反应过程中释放出的  $\text{I}^-$  在波长 352 下用分光光度计测定。Flamm 用此法与 UV 法进行对比

实验，当  $[O_3] = 1.0 \text{ PPm}$ ，取 20 毫升吸收液，以 1.0 和 0.5 升/分流量采样 20 分钟，27 次测定均值为： $[O_3]_{BAKI} = 0.999 \pm 0.007 [O_3]^{UV}$ ，表明了 BAKI 法的计量关系  $I_{O_3}^A / I_{O_3} = 1 : 1$ 。

本文主要是对这三种 KI 法进行了对比研究，以期选择出比较适用的、比较精确的测定  $O_3$  浓度的方法，并找出它们与紫外光度法的相关关系。

## 一、仪器装置、试剂、实验操作

### 1. 仪器装置

(1) 发生一定浓度  $O_3$  的装置发生一定浓度  $O_3$  混合气体是由两个气路组成的(见图 2)。

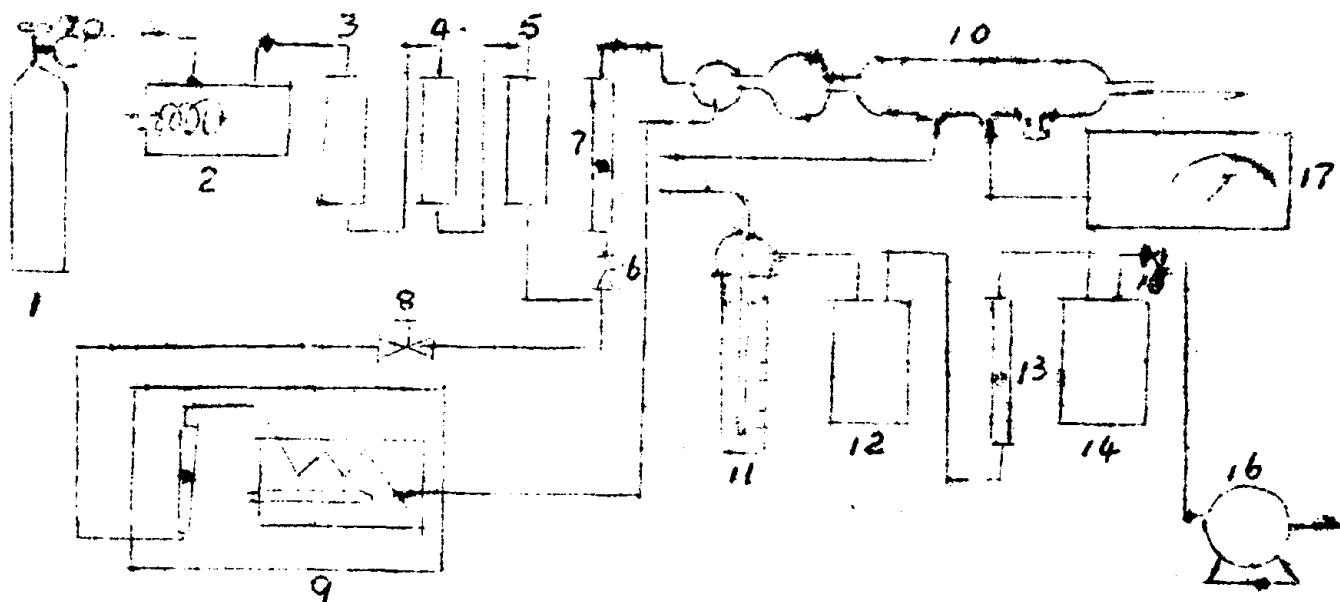


图 2 发生一定浓度  $O_3$  的装置和采样系列

一路供给稀释气路，钢瓶空气 1 进入  $O_3$  源 2，将其中可能含有的  $NO$  氧化成  $NO_2$ ，经过硅胶 3 干燥，通过活性炭 4 和分子筛 5 吸附除去空气中  $O_3$ 、 $NO_2$ 、烃类和水份等杂质。干净的空气通过稳

流阀 6 及流量计 7 进入气体混合多支管 10。

一路供给 O<sub>3</sub> 发生器。O<sub>3</sub> 源是由笔形紫外灯辐射空气产生 O<sub>3</sub> 的。干净空气分出一部分（约 1/10）8 进入 O<sub>3</sub> 发生器 9，产生 O<sub>3</sub>，进入多支管 10 与零空气混合。所有含 O<sub>3</sub> 的气路均用玻璃管和聚四氟乙烯塑料管连接。

（2）采样系列：它是由小型全玻璃冲击式吸收管 11、滤水阱 12、流量计 13、缓冲瓶 14、稳流阀 15 及空气泵 16 组成的。同时一部份混合后的 O<sub>3</sub> 标准气体被抽入美国热电子公司 46 型紫外光度法 O<sub>3</sub> 分析仪器 17，直接读出 O<sub>3</sub> 浓度。

（3）751 型分光光度计，1 厘米石英比色杯。

## 2、试剂

所有试剂均用分析纯。蒸馏水用二次重蒸水。三种方法所用试剂分述如下：

### （1）NBKI 法

i. 吸收液（1% KI、0.1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、0.1M MKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>），称取 13.61 克 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、35.82 克 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 和 10.0 克 KI 溶解于重蒸馏水中，并稀释到 1000 毫升，混匀，即为吸收液（pH=6.8±0.2）。在室温下至少放置一天才能使用。装在棕色瓶中，置于冰箱中，可保存一星期，不要暴露在阳光下。

ii. 0.05NI<sub>2</sub> 标准溶液：移取 25.00 毫升 0.1 NI<sub>2</sub> 用重蒸馏水稀释至 50 毫升，即为 0.05 NI<sub>2</sub> 标准溶液。用 0.1000 MMn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 标准溶液标定 I<sub>2</sub> 的标准溶液。

iii. 0.0025NI<sub>2</sub> 标准溶液（每次用时现配）：准确移取 5.00 毫升 0.05 NI<sub>2</sub> 标准溶液置于 100 毫升棕色容量瓶中，用吸

收液稀释至刻度，即为0·0025N I<sub>2</sub>的标准溶液。

### (2) KIBRT法

i. KI-KBr中性缓冲溶液：称取5·44克KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和14·32克Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、40克KBr和20克KI置于2000毫升容量瓶中，用重蒸馏水稀释至刻度，放在暗处贮存，能稳定数周。

ii. 吸收液(1%KI, 2%KBr, 0·02MKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0·02MNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 5×10<sup>-5</sup>MNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：准确移取5·00毫升0·1000MNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准溶液用KI-KBr缓冲液稀释至100毫升，即为0·0050MNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液，置于暗处可稳定一周以上。再准确移取2·00毫升稀释的Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液，用KI-KBr缓冲液稀释至200毫升，即为吸收液( $P^H=6·8$ )。置于暗处可稳定一天。

iii. 0·00012N I<sub>2</sub>标准溶液：准确移取3·00毫升0·100N I<sub>2</sub>溶液，用KI-KBr缓冲液稀释至100毫升，即为0·003N I<sub>2</sub>溶液(可稳定几天)。准确移取10·00毫升0·003N I<sub>2</sub>液，用KI-KBr缓冲液稀释至250毫升，即为0·00012N I<sub>2</sub>溶液。置于暗处可稳定2小时。

### (3) BAKI法

i. 吸收液(1%KI, 0·2M H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, 0·21×10<sup>-7</sup>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)：称取6·3克H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>溶于750毫升重蒸馏水中，缓慢加热可使加速H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>溶解。冷却至室温后，加入10克KI，溶解后，再加入1·00毫升0·0021%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，充分混溶，再移至1000毫升棕色容量瓶中，并用重蒸馏水稀释至刻度，混匀。在加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>后的5分钟之内，在352nm下，以重蒸馏水为对照测吸收液的吸光度E<sub>1</sub>。放置2小时后，再测吸光度E<sub>2</sub>，若E<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>≥0·008(1厘米比色杯)，则

此溶液可用，若小于0·008，则需重配。

ii. 0·0021% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液，在200毫升重蒸馏水中加入0·7毫升30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液，置于500毫升重容量瓶中，用重蒸馏水稀释至刻度，混匀。取此溶液5·00毫升置于100毫升容量瓶中，用重蒸馏水稀释至刻度，混匀，即为0·0021% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液。每次现用时现配。

iii. 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：移取28毫升9·5~9·8%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>置于含有500毫升重蒸馏水的1000毫升容量瓶中，冷却后再用重蒸馏水稀释至刻度。

iv. 标准溶液：准确移取10·00毫升0·1000N KI<sub>3</sub>标准溶液置于含有50毫升重蒸馏水的100毫升容量瓶中，加1克KI，5毫升1N NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>溶液，再用重蒸馏水稀释至刻度，混匀。准确移取此溶液10·00毫升，置于100毫升容量瓶中，用吸收液稀释至刻度，混匀。准确移取此溶液10·00毫升置于200毫升容量瓶中，用吸收液稀释至刻度，混匀，即为5×10<sup>-5</sup>N。此标准溶液必须现用现配。

### 3. 实验操作

#### (1) 用I<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>处理玻璃器皿和采样仪器

为了防止玻璃表面吸附I<sub>2</sub>，所有玻璃器皿都应保持清洁和无灰尘。玻璃器皿先用K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（浓）洗液浸泡，除去油污，然后用适度的碱性洗涤剂及清水冲洗，于0·003N I<sub>2</sub>液浸泡1~2天，再用吸收液（含Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）和重蒸馏水冲洗，使吸收液中的Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>把游离的痕量I<sub>2</sub>从玻璃表面除去。检验蒸馏水和玻璃器皿的清洗是否合乎要求的方法：用1% KI配制0·00001N I<sub>2</sub>液，10分钟内在波长352nm下测吸光度E<sub>1</sub>，放置20分钟再测吸光度E<sub>2</sub>，要求吸光度值降低不得超过3%（即E<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>≤E<sub>1</sub>×3%）。

为了防止  $O_3$  的损失，采样前，所有采样管路及冲击式吸收管都要用含  $O_3$  的空气吹入小时。

### (2) 操作步骤和 $O_3$ 浓度的计算

三种方法操作步骤分述如下 (352 nm, 1 厘米石英比色杯)

#### 1. NEKII 法

移取 10·0 毫升吸收液于吸收管中，以 0·5 升／分流量，采样 10~30 分钟，采样完毕，用吸收液补足至 25 毫升。在 30~60 分钟内，以重蒸馏水对黑，在 352 nm 下测样品吸光度  $E_s$ ，同时以同样操作测定空气空白的吸光度  $E_b$ 。 $O_3$  浓度按下式计算：

$$[\text{O}_3]_{\text{PPB}} = \frac{\Delta E \times K \times V_m \times 10^3}{V_s \times 2}$$

式中： $\Delta E$ ——减去空气空白后样品的净吸光度 ( $E_s - E_b$ )。

K——校正因子 (微克当量 I<sub>2</sub> / 25 毫升 / 1·000 吸光度 / 1 厘米) 支献值 1·96 [1] 实测值 2·00

$V_m$ ——在标准状态下  $O_3$  微克分子体积，毫升。0°C 时为 22·4 毫升，在 25 °C 时 22·47 毫升。

$V_s$ ——按算成标准状态下的采样体积，升。

#### 2. KIBRT 法

移取 10·0 毫升吸收液于吸收管中，以 0·5 升／分流量，采样 10~30 分钟。采样完毕，加入新配制的 0·00012N I<sub>2</sub> 液 5·00 毫升并用 KI-KBr 缓冲液稀释至 25 毫升。10 分钟内，在 352 nm 下以重蒸馏水为对照测样品的吸光度  $E_s$ 。同时以同样操作测定空气空白的吸光度  $E_b$ 。 $O_3$  浓度按下式计算：

$$[\text{O}_2]_{\text{PPb}} = \frac{\Delta E \times E \times V_m \times 10^3}{V_s \times 2}$$

式中： $\Delta E$ ——减去空气空白后样品的净吸光度值 ( $E_s - E_b$ )  
 $K$ ——校正因子 (微克当量  $I_a / 2.5$  毫升 /  $1.000$  吸光度 / 1 厘米) 文献值：

$2.00 \sim 1.94$  [6] 实测值  $1.97$ 。

$V_m$ ——在标准状态下  $\text{O}_2$  微克分子体积，毫升。 $0^\circ\text{C}$  时为  $22.4$  毫升；在  $25^\circ\text{C}$  为  $24.47$  毫升。

$V_s$ ——换算成标准状态下的采样体积，升。

### iii. BAKI 法

移取  $10.0$  毫升吸收液于吸收管中，以  $0.5$  升 / 分采样  $2.0 \sim 3.0$  分钟，采样完毕，用吸收液补足至  $2.5$  毫升。在  $3$  分钟内，以重蒸馏水为对照，测样品的吸光度  $E_s$ ，同时以同样的操作测空气空白吸光度  $E_b$ 。 $\text{O}_2$  浓度按下式计算。

$$[\text{O}_2]_{\text{PPb}} = \frac{\Delta E \times E \times V_m \times 10^3}{V_s \times 2}$$

式中： $\Delta E$ ——减去空气空白后样品净吸光度 ( $E_s - E_b$ )  
 $K$ ——校正因子 (微克当量  $I_a / 2.5$  毫升 /  $1.000$  吸光度 / 1 厘米) 文献值： $1.87 \sim 1.98$  [3] 实测值： $1.92$   
 $V_m$ ——在标准状态下  $\text{O}_2$  的微克分子体积，毫升，在  $0^\circ\text{C}$  时  $22.4$  毫升，在  $25^\circ\text{C}$  时  $24.47$  毫升。  
 $V_s$ ——换算成标准状态下的采样体积，升。

## 二 结果和讨论

## 1. 标准曲线和方法灵敏度

### (1) NBKI法

准确移取新配制的 $0\cdot0025\text{N I}_2$ 的标准溶液 $0\cdot1, 0\cdot2, 0\cdot5, 0\cdot6$   
 $0\cdot9$ 毫升于一系列 $2\cdot5$ 容量瓶中。用吸收液稀释至刻度，混匀。30  
 分钟内在 $352\text{nm}$ 下以重蒸馏水为对照，测吸光度 $A$ 。结果见表1。

表1 NBKI法标准系列的吸光度

微克当量 $I_2 / 2\cdot5$ 毫升	$0\cdot25$	$0\cdot50$	$1\cdot25$	$1\cdot50$	$2\cdot25$
E	-	$0\cdot274$	$0\cdot660$	$0\cdot794$	$1\cdot15$

$$\text{微克当量} I_2 / 2\cdot5 \text{毫升} = 0\cdot0025 \times V_1 \times 10^3$$

$V_1$ —所取标准溶液的体积，毫升。

E—为6次测定的均值。

直线回归方程  $y = 0\cdot030 + 0\cdot501X$ 。标准曲线见图3中直线(1)。

### (2) KIBRT法

精确移取新配制的 $0\cdot000116\text{N I}_2$ 的标准溶液 $0\cdot75, 1\cdot50$   
 $2\cdot00, 2\cdot50, 3\cdot00, 3\cdot50$ 毫升，于一系列 $2\cdot5$ 毫升容量瓶中。用  
 $\text{KI-KBr}$ 中性缓冲溶液稀释至刻度，混匀。10分钟内在 $352\text{nm}$   
 下以重蒸馏水为对照，测吸光度 $A$ ，结果见表2。

表2 KIBRT法标准系列吸光度

微克当量 $I_2 / 2\cdot5$ 毫升	$0\cdot087$	$0\cdot174$	$0\cdot232$	$0\cdot290$	$0\cdot348$	$0\cdot406$
E	$0\cdot049$	$0\cdot098$	$0\cdot122$	$0\cdot152$	$0\cdot183$	$0\cdot212$

$$\text{微克当量 I}_2 / 25 \text{ 毫升} = 0.000116 \times V_1 \times 10^3$$

$V_1$  — 所取标准溶液的体积，毫升。

$I_2$  — 为 6 次测定的均值。

### (3) BAKI 法

准确移取新配制的  $5 \times 10^{-5} \text{ N I}_2$  的标准溶液 5、10、15、20、25 毫升，置于一系列 25 毫升容量瓶中，用吸收液稀释至刻度，混匀。20 分钟内在 352nm 下，以重蒸馏水为对照，测吸光度  $I$ 。结果见表 3。

表 3 BAKI 法标准系列的吸光度值

微克当量 $I_2$ 25 毫升	0.25 0.50 0.75 1.00 1.25
$I$	0.131 0.266 0.394 0.527 0.650

$$\text{微克当量 } I_2 / 25 \text{ 毫升} = 5 \times 10^{-5} \times V_1 \times 10^3$$

$V_1$  — 所取标准溶液体积，毫升。

$I$  — 为 6 次测定的均值。

直线回归方程， $y = 0.004 + 0.520x$ ，标准曲线见图 3 中直线(3)。

方法灵敏度是用标准曲线斜率的倒数表示。表 4 为三种方法的灵敏度的实验值与文献值的对比数据。表明各个方法灵敏度的实验值与文献值基本相符。由于三个方法都是基于标准  $I_2$  的吸光度，所以它们的灵敏度都很相似。

表 4 方法灵敏度的实测值\*与文献值的比较

方 法		NBKI	KIERT	BAKI
微克当量 $I_2 / 25 \text{ 毫升} / 1.000 \text{ 吸光度} /$	实测值	2.00	1.97	1.92
厘米	文献值	1.96	2.00—1.94	1.87—1.98

\* 表中所列实验值，均为 6 次测定的平均结果。

### 2. 吸收效率

三个方法各用两个吸收管串联采样，做吸收效率的实验。采样流量0.5升／分，采样时间30分钟，每个浓度做6次测定，取其平均值。结果见表5。KIBR法由于加有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，避免了 $\text{I}_2$ 的损失，所以其吸收效率几乎为100%，而NBKI法和BAKI法结果比KIBR法低。

### 3. 方法的精密度

方法的精密度用多次采样重复测定同一个浓度0.5标准气体的标准差或变异系数表示，结果见表6。说明由于KIBR法加有

#### 751型分光光度计

石英比色杯：1厘米

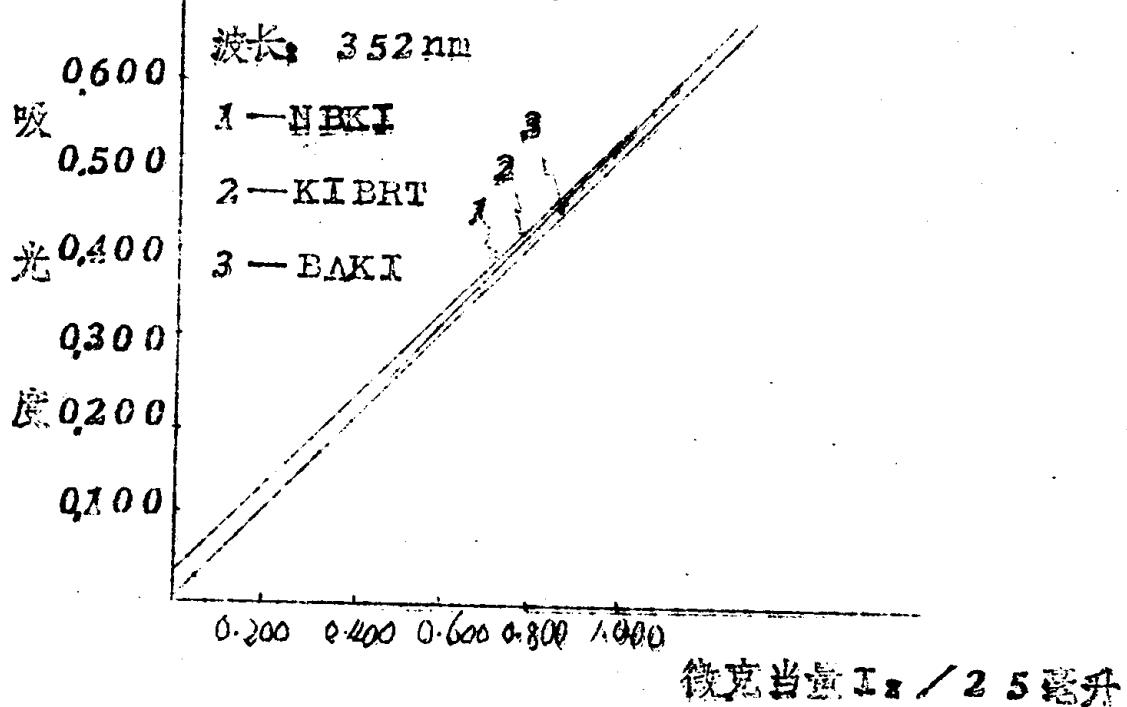


图3 三个方法的标准曲线

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  有稳定  $\text{I}_2$  的作用，所以精密度较好（C.V 2.0%）。BAKI 法次之（C.V 3.8%）。最不稳定的是 NBKI 法（C.V 13%）。

表5 三种方法的吸收效率

方 法	KI BRT NEKTI BAKI	KI BRT NEKTI BAKI	KI BRT NEKTI BAKI
O <sub>2</sub> 浓度 PPb	100	200	300
吸收效率 %	96 96 92	100 96 93	100 96 93

表6 三个方法的精密度\*

方 法	KI BRT	KI BRT	NEKTI	BAKI
O <sub>2</sub> 浓度, PPb	153	291	165	192
	146	291	130	196
	146	289	172	202
	146	294	190	191
	150	299	191	182
	149	288	171	—
平 均 值	148.03	292.00	170.08	192.06
准 标 差 S	2.09	4.00	2.204	7.03
变 异 系 数 Q, V%	2.00	1.04	1.3010	3.08

\*采样流量0.5升/分，采样时间30分钟

#### 4. 方法准确度和与紫外光度法的相关关系

由于紫外光度法是测定  $\text{O}_2$  比较准确可靠的方法（误差一般小于  $\pm 2.5\%$ ），美国环保局规定紫外光度法为测定  $\text{O}_2$  浓度的一级标准方法。所以在考虑各个方法的准确度时，是以紫外光度法为标准进行对测定，然后用直线回归分析的方法计算其与紫外光度法的相关方程，用这种相关性来表示方法准确度。紫外光度计是用美国热电子公司 49型紫外光度法  $\text{O}_2$  分析仪器。测定结果见表7。由相关方程看出，KIBRT/UV 和 BAKI/UV 都很接近于 1，说明 KIBRT 法和 BAKI 法与 UV 法相一致，而 NBKI 法则差距较大，准确度较差。

表7 三种化学法与紫外光度法的相关系数

方 法	相关系数	相 关 方 程
KIBRT/UV	0.99250	$[\text{O}_2]^{\text{KIBRT}} = 0.991 [\text{O}_2]^{\text{UV}} + 3.308$ $n=53$
NBKI/UV	0.98558	$[\text{O}_2]^{\text{NBKI}} = 1.132 [\text{O}_2]^{\text{UV}} - 24.356$ $n=24$
BAKI/UV	0.99103	$[\text{O}_2]^{\text{BAKI}} = 0.983 [\text{O}_2]^{\text{UV}} - 2.239$ $n=23$

#### 小 结

从以上方法对比实验中可以看出：KIBRT 法（1% KI，2% KBr，0.02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，0.02M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ， $5 \times 10^{-5}\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）由于在吸收液中加入了一定量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，避免了  $\text{I}^-$  在采样和放置过程中的损失，加入了 KBr 和降低了磷酸盐的浓度，克服了采气流量和相对湿度对反应计量关系的影响。因此，

这些改进既提高样品的稳定性和采样效率，又有利于方法的精密度和准确度。KIBRT法与UV的相关方程为  $[O_3]^{KIBRT} = 0.991$

$[O_3]^{UV} + 3.308 (n=53)$ ，说明  $I_2 / O_3$  的反应当量关系接近  $1:1$ 。BAKI法（ $1\% KI$ ,  $0.1M H_2O_2$ ,  $0.0021\% H_2O_2$ ）与UV法也有近似于 $1:1$ 的比例关系。 $[O_3]^{BAKI} = 0.983$

$[O_3]^{UV} - 2.239 (n=23)$ ，它已为美国环保局规定为测定 $O_3$ 的传递标准法。而NBKI法（ $1\% KI$ ,  $0.1M Na_2HPQ_4 \cdot 12H_2O$ ,  $0.1 KH_2PO_4$ ）由于实验条件影响较大，在采样过程中生成的 $I_2$ 容易挥发损失，致使样品的稳定性和方法精确都比较差。与UV相比相关性不好。 $[O_3]^{NBKI} = 1.132 [O_3]^{UV} - 24.356 (n=24)$  所以NBKI法不适用于标定 $O_3$ 浓度。

紫外光度法虽然是测定 $O_3$ 浓度较为准确的方法。但是，对于我国大多数实验室目前尚不能提供这样的仪器。况且紫外光度计的精度也需有一种方法进行核对和标定。因此，通过我们对比研究表明用KIBRT法和BAKI法是标定 $O_3$ 浓度既精确而又很适用的方法。在这两个方法中又以KIBRT法为最好。

（注：我所宋瑞金、迟锡栋同志参加了部分实验工作）

### 参 考 文 献

1. 中国医学科学院卫生研究所：《全球环境监测系统大气污染监测译文选编》，1980。1