

西德技术准则

空气净化手册

〈中〉

西德工程师协会 编

北京分析仪器研究所

气体渗侵测量

臭氧浓度测量

手工光度法——靛兰磺酸法

VDI 2468 第5篇

1978年10月

目录

1. 方法原理

2. 仪器与化学试剂

2.1 取样装置

2.2 分析仪器

2.3 化学试剂

3. 取样装置的结构

4. 测量的实施

5. 校准与测定值示数的检查

6. 测量结果的计算

7. 方法特征量

8. 应用范围与维护

参考文献

1. 方法原理

臭氧在弱酸水溶液中与5, 5'-靛蓝磺酸反应。由此引起的蓝色反应溶液颜色深浅的变化, 在靛蓝磺酸最大光吸收波段(波长 $\lambda = 600$ 至 630 nm)以光度法测量。它是待分析空气样品中臭氧浓度的度量。

2. 仪器与化学试剂

2.1 取样装置

抽吸导管: 由聚四氟乙烯制成, 内径 $\leq 6\text{ mm}$, 长度 $\leq 1\text{ m}$ 。

2个烧结玻璃洗气瓶: 容量 150 ml , 带烧结玻璃D 2。

液滴捕集器: 例如空洗气瓶。

气压计: 测量取样时居优势的空气压力。

温度计: 测量环境空气温度。

此外可选择:

a) 参见图1a

临界喷嘴: 前面接有安全烧结玻璃D 2, 用于体积流量约 40 l/n 。

泵: 在临界喷嘴上产生必要的压降(例如, Neuberger 的AL17型泵)。

秒表: 测量时间。

b) 参见图 1 b

气量计：带温度计，适于体积流量约 50 l/h 。

流量计：适于体积流量约 40 l/h 。

泵：输送能力可调（例如 W I S A 泵，300 V D S K 型，耐臭氧）。

2.2 分析仪器

分光光度计：适于可见光范围测量；或滤光片式光度计，带光谱滤光片 610 或谱线滤光片 Hg 623。

测量池：由光学玻璃制成，层厚 2 与 5 cm。

2.3 化学试剂

优质酸性靛蓝 (C. I. Nr. 73015, 5, 5⁻—靛蓝磷酸的二钠盐) ①。

优质磷酸氢=钠+水合物 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。

优质磷酸=氢钾 (KH_2PO_4)。

溶液：

溶液 I：28.0 克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 与 80.0 克 KH_2PO_4 溶于蒸馏水中，加至 1000 ml。该溶液 pH 值为 5.5。

溶液 II：150.0 mg 酸性靛蓝溶于约 100 ml 蒸馏水中，在加入 50 ml 溶液 I 之后，用蒸馏水补加到 500 ml（注意！酸性靛蓝应在加入溶液 I 之前完全溶解）。

溶液Ⅱ：将20 ml 溶液Ⅰ与100 ml 溶液Ⅰ用蒸馏水补充到1000 ml。在 $\lambda = 623 \text{ nm}$ 与2 cm测量池下测得的该溶液的消光度应在0.40~0.45之间。该液应在需用时配制且存放时间不应超过24小时。

3. 取样装置的结构

取样装置的结构如图1a与1b所示。图1a给出在以临界喷嘴工作时的安排〔3〕，而图1b所示为使用气量计时的结构。

抽吸导管应由聚四氟乙烯或玻璃制成。并应尽可能用同一根管子制成。在连接时，零件的安装应考虑防振，并用聚乙烯或聚氯乙烯单性软管连接。决不可使用橡皮管。

样品空气在气体导管系统中的停留时间应不超过5秒。必须超过时可预先抽气，以减少停留时间。

仪器中所有与含臭氧的样品空气接触的玻璃容器与零件，应当没有消耗臭氧的污染物（例如磨口油脂）^②。玻璃容器最好用碱性 KMnO_4 热溶液处理，然后用盐酸与蒸馏水清洗。

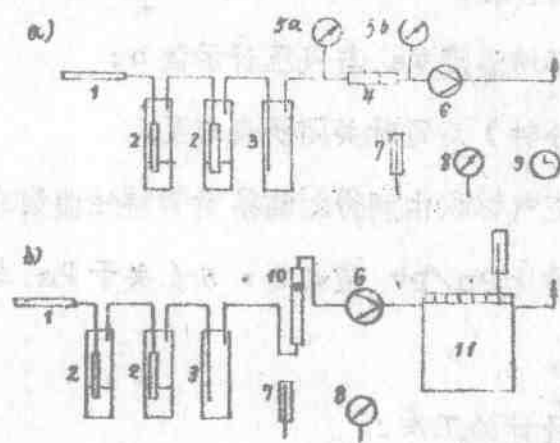


图1 取样装置结构实例：a) 在以临界喷嘴工作时的安排；
b) 在使用气量计时的安排。

- | | | |
|------------|-----------------|------------------|
| 1 抽吸导管； | 5 压力表； | 7 温度计； |
| 2 烧结玻璃洗气瓶； | a 喷嘴前 (P_v) | 8 气压计； |
| 3 液滴捕集器； | b 喷嘴后 (P_n) | 9 秒表； |
| 4 临界喷嘴； | 6 泵； | 10 流量计； |
| | | 11 带温度计的气
压计。 |

4. 测量的实施

往两个串联的烧结玻璃洗气瓶内各注入25 ml溶液Ⅱ(第2.3节)。并把瓶装到取样装置上。检查该装置的密封性。

a) 采用临界喷嘴的工作;

同时开动泵与秒表;

取样时读取环境温度 t_a 与气压计示数 b ;

取样(30分钟)后同时关闭秒表与泵。

通过的样品空气体积由测得的临界喷嘴特性曲线求得, 图2。

对此应注意, 压力比 P_n/P_v 应 < 0.5 (关于 P_n 与 P_v 参见图1a)。

b) 采用气量计的工作:

读取气量计;

接通泵, 并调节流量为 40 l/h ;

取样时读取气压计示数 b , 气量计内温度 t 与环境温度 t_a ;

取样(30分钟)后断开泵, 再次读取气量计示数。



图2 不同直径($d_1 \sim d_5$)喷嘴的特性曲线组

在给定的条件下, 吸收溶液由于水蒸发引起的浓度变化可忽略不计。

取样结束后, 在 $\lambda = 610\text{nm}$ (滤光片 610) 或 $\lambda = 623\text{nm}$ (滤光片 Hg 623) 条件下使用 2 cm 测量池, 相对蒸馏水测量溶液 E_0 的消光度 E_0 , 以及第一或第二烧结玻璃洗气瓶中装有气体的吸收溶液的消光度 E_1 与 E_2 。在臭气浓度 $> 0.6\text{mg}/\text{m}^3$ (0.3PPm V/V) 时, 建议使用 5 cm 测量池来测量消光度, 以便尽可能减小消光测量的误差。

5. 校准与测定值示数的检查

校准本方法时使用臭气校准气, 它是用标准气发生器 (按文献 [4]) 产生并用基本方法 (按文献 [5]) 测定其含量。

靛蓝硫酸方法的校准曲线用下述方法取得: 测得的消光度值 E_0 , E_1 与 E_2 (见第 4 节) 由所使用的测量池层厚区分, 由此取得消光系数 m_0 , m_1 与 m_2 。由 $m_0 - m_1$ 与 $m_0 - m_2$ 的差值计算出差值之和 $\Sigma \Delta m$ 。吸收溶液中采集的臭氧量 $m\text{g}$ 数, 在考虑抽入的校准气体积情况下, 根据以基本方法测定的臭氧浓度计算。绘制 $\Sigma \Delta m$ 对所属臭氧量的曲线即得校准曲线。

校准函数的线性可保持到吸收溶液至少退色 80% 以前。

6. 测量结果的计算

下列方程适于计算样品空气中臭氧的质量浓度 (方程 (1)) 或体积

含量(方程(2)):

$$C_1 = \frac{K}{V} \cdot \frac{(T_n + t)}{(T_n + t_a)} \Sigma \Delta m \quad (1)$$

或

$$C_2 = C_1 \frac{V_{mn}}{M} \frac{P_n}{P} \frac{(T_n + t_a)}{T_n} f \quad (2)$$

这些数据适合当时居优势的的压力与温度条件。在以临界喷嘴工作时实际上 $t = t_a$ 。

式中代号意义如下:

C_1, C_2 臭氧含量, 以质量浓度 mg/m^3 表示(方程(1))或以
体积含量 PPm 表示(方程(2));

K 标准曲线斜率倒数, $mg \cdot cm$;

V 待测样品空气体积, m^3 ;

T_n 标准温度(273K);

t 气量计内温度, $^{\circ}C$;

t_a 环境空气温度, $^{\circ}C$;

$\Sigma \Delta m$ 消光系数差值之和, cm^{-1} (见第5节);

V_{mn} 理想气体的克分子标准体积(22.4141/mol);

M 臭氧的克分子质量(48.00g/mol);

P_n 标准压力(1013mbar);

P 测量场所气压计示数, mbar;

f 计算系数(10^6)。

7. 方法特征量

本方法的检测限原则上受吸收溶液消光度 E_0 的重复性限制。

在给定条件下绝对检测限为 $0.2\mu\text{g}$ 臭氧。相对检测限在样品空气体积 20 l 时为 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相当于 0.005 PPM V/V 。

相对标准偏差(按文献〔7〕求得)在臭氧浓度 $600\mu\text{g}/\text{m}^3$ 下为 $\pm 3.5\%$, 在 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 下为 $\pm 6.5\%$, 而在浓度约 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ 下小于 $\pm 5\%$ 。

在体积流量 40 l/h 下, 在第1洗气瓶内的吸收度高于 90% 。

8. 应用范围与维护

臭氧与酸性靛蓝的化学变化显示对于在环境空气中能有浓度的二氧化硫并无干扰灵敏度。二氧化氮的存在导致测定值稍许增大, 此时 $X\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 NO_2 浓度作用相当于 $< 0.05 \cdot X\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的臭氧示数。

在臭氧含量 $< 400\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的校准气中混合少于 400 PPb 硝酸过氧化乙酰时测定值无改变。

关于测量装置的维护应参见第3节。

参考文献(略)

罗时豫译 范世福校

注解:

注① 订货处:例如 Merck-Darmstadt.

注② 为了烧结玻璃洗气瓶获得无油脂密封以采用市售的聚三
氟氯乙烯圈为宜。

气体渗透测量
臭氧浓度测量
直接紫外光度法(基本方法)

VDI 2468 第6篇

1979年7月

目录

前言

1. 方法原理

2. 仪器与工作物质

2.1 仪器

2.2 工作物质

3. 测量装置的结构与工作方式

4. 测量的实施

5. 测量结果的计算

6. 方法特征量与影响量

6.1 方法特征量

6.2 影响量

6.3 干扰灵敏度

7. 应用范围与维护

参考文献

前言

直接紫外光度法用于测定臭氧发生器中制造的标准气〔1〕中臭氧的体积比,并可用于校准 $0.01 \sim 1 \text{ P P m}$ ①范围的臭氧分析器。

它和碘化钾法〔2〕一样,适宜作基本方法。

1. 方法原理

臭氧在汞共振线 253.7 nm 邻近有最大吸收值。图1所示为臭氧在 200 至 300 nm 波段内的吸收光谱。图2所示为低压汞灯在 200 至 600 nm 波段的发射光谱。

臭氧的吸收系数在 253.7 nm 下(最大吸收值)为 $134 \text{ bar}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 〔3〕(误差 $\pm 1.5\%$ 波长)。纯合成空气或净化环境空气对于该波长的光是透明的。标准气中臭氧体积比(P P m v/v)可按朗伯特—比耳定律根据有与没有臭氧时测得的光强度比、光程长度与吸收系数进行计算(见第5节)。

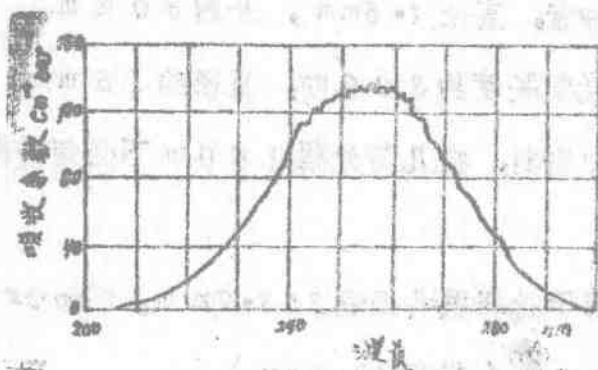


图1 臭氧的吸收光谱

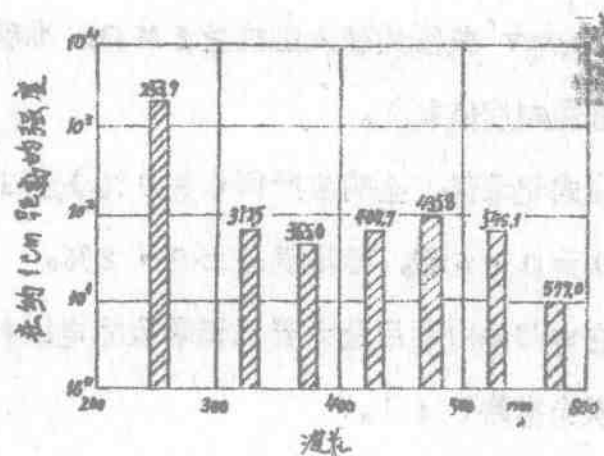


图2 低压汞灯的发射光谱

2. 仪器与工作物质

2.1 仪器

光源：低压汞灯，带稳压电源（稳定度优于 10^{-2} ，例如Oriol公司C-13-61）^②。

光阑：例如金属毛细管，直径 1.5mm ，长约 30mm 。

吸收池：玻璃管，光程长度约 300cm ，直径约 15mm ，在单光路下两端用石英窗口密封，在几何光程 150cm 下必须使用一块平面镜与石英三棱镜。

紫外干涉滤光片：用于选择汞共振线 253.7nm ，例如 Oriol 公司 G-521-2537^②（带宽 12.0nm ）。

光电倍增管：带可调节的高压稳压电源，电压稳定度优于 10^{-4} ，例如 EMI 9665B^③。

信号放大器：在 100mV 范围内输入阻抗 $\geq 1\text{M}\Omega$ ，准确度优于 $\pm 1\%$ （记录仪输出满刻度偏转）。

记录仪：例如补偿式记录仪，全响应时间（ 90% ） $\leq 1\text{s}$ ，误差范围按 VDE 0410 为 0.5 级，标准误差 $\pm 0.2\%$ 。

零点抑制装置：在电部件内利用放大器或记录仪的电压补偿或在光学部件内利用双光束法〔4〕。

臭氧发生器：制造标准气（参见〔1〕）。

2.2 工作物质

背景气：合成空气或按〔1〕取得的净化空气。

活性炭过滤器：消除排出空气中的臭氧。

3. 测量装置的结构与工作方式

图 3 所示为按直接紫外光度法测量标准气中臭氧体积比的装置的实例^④。

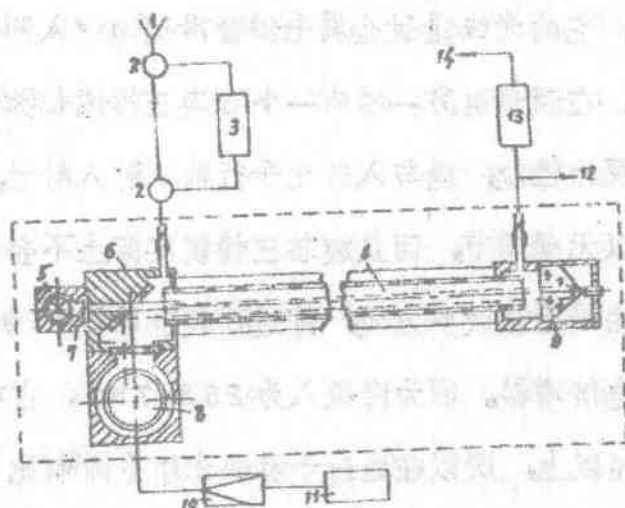


图 3 以光学法（按〔5〕）测量标准气中臭氧体积比的装置的实例

- | | |
|----------------------|----------------|
| 1 合成空气或净化空气（背景气）的入口； | |
| 2 三通阀； | 9 石英三棱镜； |
| 3 臭氧发生器； | 10 信号放大器； |
| 4 测量池； | 11 记录仪； |
| 5 低压汞灯； | 12 接臭氧分析器的输出端； |
| 6 平面镜； | 13 活性炭过滤器； |
| 7 干涉滤光片； | 14 过剩气体排出。 |
| 8 光电倍增管； | |

背景气或含臭氧的标准气。通过测量池（玻璃管），它是不透

光地装在测量管内。在一端有一个低压汞灯，位于空气冷却的金属壳体内，它的光线通过金属毛细管准确地射入测量池。为了加倍增大光程，在测量池另一端有一个石英三棱镜作为反射器，它有与平面镜相反的性能，能与入射光平行地反射入射光，而与入射角无关。因此可以无须调节，而且旋转三棱镜实际上不会影响反射光的强度。反射光由平面镜改变方向，通过石英窗口与 253.7nm 干涉滤光片，到达光电倍增器。因为谱线入为 253.7nm ，占有所应用光源总强度 85% 以上，所以在通过干涉滤光片（抑制比 $1:10^4$ ）之后进入光电倍增器的光，其单色性在 99.99% 以上。由于用聚四氟乙烯稀被复了相应的金属零件，消除了标准气与金属表面的接触。在体积流量约 1 l/min 时，按照第 2.1 节所列数据，标准气在测量池内的停留时间约为 1.6 秒。

4. 测量的实施

在接通臭氧发生器与测量装置之后，可用第 3 节所述装置，经 15 分钟予运行时间后，即可进行测量。测量池首先要用背景气冲洗约 5 分钟。

记录与辐射强度 I_0 （无臭氧时）相应的电压信号。然后将臭氧的标准气通入测量池，并测量减弱的光强 I 。为了提高灵敏度，两电压信号按初始电压约 $\frac{1}{10}$ 进行补偿，余留的电压信号以记录仪