

大气臭氧测定方法研究进展

陈书慧, 罗惠琳, 贺甜

成都工业学院, 材料与环境工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2023年1月8日; 录用日期: 2023年2月7日; 发布日期: 2023年2月15日

摘要

对近年来臭氧测定的方法特点及其研究进展进行回顾和总结, 概述了臭氧的测定现有方法的优缺点及其改进方面的研究状况, 并对碘量法、紫外光度法、化学发光法、靛蓝二磺酸钠分光光度法、各种传感器法、人工智能方法等分析方法进行综述, 分析了各方法的特点, 展望了臭氧测定方法未来的发展趋势。

关键词

臭氧, 测定方法, 发展趋势

Review of Atmospheric Ozone Determination Methods

Shuhui Chen, Huilin Luo, Tian He

Department of Material and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: Jan. 8th, 2023; accepted: Feb. 7th, 2023; published: Feb. 15th, 2023

Abstract

The characteristics and research progress of ozone determination methods in recent years were reviewed and summarized, and the advantages and disadvantages of existing methods and the research status of improvement were summarized. The analysis methods such as iodometry, ultraviolet spectrophotometry, chemiluminescence, indigo disulfonate spectrophotometry, various sensor methods and artificial intelligence methods, analyze the characteristics of each method, and look forward to the future development trend of ozone determination methods.

Keywords

Ozone, Determination Method, Development Trend

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

臭氧, 又称三氧, 因具有特殊臭味而得名, 大气中 90% 以上的臭氧存在于大气层的上部或平流层, 离地面有 10~50 千米, 这才是需要人类保护的大气臭氧层。还有少部分的臭氧分子徘徊在近地面, 仍能对阻挡紫外线有一定作用。但是, 一些专家发现地面附近大气中的臭氧浓度有快速增高的趋势, 就令人感到不妙了。虽然臭氧在平流层起到了保护人类与环境的重要作用, 但若其在对流层浓度增加, 则会对人体健康产生有害影响。臭氧对眼睛和呼吸道有刺激作用, 对肺功能也有影响, 较高浓度的臭氧对植物也是有害的。因此, 分析并控制近地面臭氧浓度是一重要的环境保护项目。各种高灵敏度、高自动化的检测仪相继被研发与改进, 为我国环境臭氧监测行业做出了许多贡献, 但我国在大气臭氧测定技术方面还存在一定程度上的欠缺。目前, 国外对臭氧的测定主要依赖于臭氧的监测网络, 能适用于大范围的臭氧测定。国内对臭氧的测定还集中于小范围, 用于测定某个固定场合的臭氧浓度。我们在利用新理论新技术方面还需要进一步的探索与研究。

2. 空气臭氧测定意义

臭氧, 在常温常压下, 稳定性较差, 可分解为氧气。吸入少量对人体有益, 吸入过量对人体健康有危害[1]。臭氧通过呼吸系统吸入后, 会对呼吸道以及肺部产生比较严重的炎症, 尤其是老年人和儿童, 他们抵抗这种有害物质的能力比较脆弱, 所以十分容易受到伤害。同时臭氧还会引起皮肤癌、白内障, 危害农作物和某些海洋生物等。因此, 近年来, 大气臭氧的检测已逐渐发展成为为了研究热点, 人们致力于发展简单、快速、高效的臭氧检测方法, 努力控制臭氧的浓度含量[2]。

臭氧监测可以用于水消毒、食品贮藏保鲜、杀菌净化和医疗卫生方面, 可以为人们创造良好的生活环境; 另一方面, 臭氧监测可以为臭氧发生的质量检验提供依据, 保障其质量符合技术标准, 从而为保障人们的身体健康打下坚实的基础。通过开展臭氧监测, 可以为城市环境污染的治理提供依据, 以帮助管理部门采取有效措施, 如控制机动车数量及提高排放标准、加强对工业企业的监管等, 降低臭氧污染对环境的影响, 从而保护生态环境的平衡[3]。

3. 常规臭氧测定方法研究进展

目前, 测定大气中臭氧的测定方法较多, 有碘量法、紫外光度法、化学发光法、靛蓝二磺酸钠分光光度法、传感器法、人工智能法等方法。其中, 紫外光度法、化学发光法、靛蓝二磺酸钠分光光度法是我国《环境空气质量标准》中所推荐的 3 种测定方法[4]。

3.1. 碘量法

臭氧(O₃)是一种强氧化剂, 与碘化钾(KI)水溶液反应可游离出碘, 在取样结束并对溶液酸化后, 用 0.1000 mol/L 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)标准溶液并以淀粉溶液为指示剂对游离碘进行滴定[5], 根据硫代硫酸钠标准溶液的消耗量计算出臭氧量。其反应式: $O_3 + 2KI + H_2O = O_2 + I_2 + 2KOH$ $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ 碘量法检测属于手工操作, 因此测量的精度与操作者经验、操作过程、所需的化学物质及实验仪器设备有关, 且不宜连续在线测量的场合。碘量法主要用于不含其他氧化剂的清水中臭氧浓度的测量, 测量范围一般为 0.5~20 mg/L, 适合于实验检测和工艺过程检测。

马毅红根据臭氧的强氧化性,介绍了利用碘量法快速测定臭氧浓度的方法,测定装置及结果的计算。认为该方法适应性强,应用面广,适用于各种臭氧发生器、臭氧消毒碗柜、臭氧保鲜储存库及其它臭氧浓度的测定[6]。

碘量法是目前国内检测臭氧浓度的通用方法。该法操作简单,显色直观,灵敏度高。但其缺点也很明显:需要手工进行操作、测试结果容易受其他氧化剂的干扰、必须离线测量、测量精度还受操作人员熟练程度的影响。不适合在线实时测量,适合于实验检测和工艺过程检测,及不含其它氧化剂的澄清水的臭氧浓度检测。

3.2. 紫外光度法

紫外光度法被列为我国测定臭氧的国家标准法之一,检出限为 $1.962\sim 2.14\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。目前紫外光度法已被认定为我国室内空气中臭氧监测的仲裁法进行使用[7]。选择波长为 $254\ \text{nm}$ 的紫外光和适当的紫外光光程,能够在较大范围内精确测量臭氧浓度。为克服因臭氧易分解而使标准液难以准确定量的不足,可采用改进的紫外分光光度法。改进的紫外分光光度法用含有碘化钾的硼酸溶液置换出碘,并用置换出的碘作为与之相当量的臭氧标准,由此计算出臭氧浓度[8]。

各种紫外臭氧仪已被广泛研制。Bognar 研制出重约 $1.5\ \text{kg}$ 的单光束小型紫外臭氧仪,每 $4\ \text{min}$ 独立测定一次,能测到 $0.3\ \text{ng}/\text{g}$ 臭氧,适于用简易飞行器携带进入高空测定臭氧在大气中的分布[9]。

王树杰先利用 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Model49i-ps 臭氧校准仪对两种基于紫外光度法的臭氧自动监测仪器进行了动态校准。之后对两台仪器进行了 $22\ \text{h}$ 的近地面臭氧质量浓度对比监测。通过实时的对比监测,来判断 Model205 在实际大气臭氧监测中的适用性程度[10]。

鲍雷通过直接传递法和间接传递法比较验证了带光度计的臭氧校准仪具有较好的输出稳定性[11]。

紫外光度法具有测量精度高、稳定性好、体积小、能够连续检测、受其他氧化剂干扰小等优点,但价格比较昂贵,若空气中颗粒物浓度较高,则需增设颗粒物过滤器。紫外光度法常用于大气、水中臭氧浓度测定,特别是户外便携式测量。

3.3. 化学发光法

化学发光是臭氧自动监测领域准确的测定方法,臭氧的测定化学发光法性能指标有检出限,准确度和精密度[12]。

化学发光法因灵敏度高,特异性好,被国际标准化组织(ISO)列为标准方法。化学发光法须借助于灵敏的光电子放大器才能得以实现。常用乙烯化学发光法,利用臭氧与乙烯反应生成激发态的甲醛,发出波长为 $450\ \text{nm}$ 的荧光,可检验 $3\ \text{ng}/\text{g}\sim 30\ \mu\text{g}/\text{g}$ 的臭氧[13][14]。

王竹青基于臭氧与曙红 Y 溶液之间的气液相表面化学发光原理,设计研制了臭氧实时在线测定仪,仪器测量臭氧的线性范围在 $0.5\sim 450\times 10^{-9}\ \text{V}/\text{V}$,峰值响应时间约为 $1\ \text{S}$,时间分辨率为 $1\ \text{S}$,检测限为 $0.5\times 10^{-9}\ \text{V}/\text{V}$ [15]。

Xiong Yalin 利用臭氧在碱性条件下与二羟基萘,二磺酸盐发生化学发光反应设计了一种新型的 CL 臭氧检测系统,建立了高选择性、高灵敏度的臭氧化学发光在线检测方法[16]。

李佳祁采用鲁米诺化学发光体系在线检测分析臭氧,通过加入修饰鲁米诺溶液的各种化合物,能够以不同的方式对臭氧起作用(增强或抑制)。在鲁米诺($0.005\ \text{mol}/\text{L}$)、氢氧化钾($0.05\ \text{mol}/\text{L}$)体系中加入乙二醇(体积分数 1.5%)、甲醇(体积分数 1.5%)、乙醇(体积分数 1.0%)、丙三醇(体积分数 3.0%)能显著增强检测 O_3 的化学发光强度,而通过加入甲醛溶液(体积分数 3.0%)能有效抑制检测中 NO_2 气体对臭氧测定的干扰。鲁米诺化学发光体系用于测定臭氧,发光背景值低,信号稳定,精密度高,检出限低[17]。

王会祥利用 O₃ 与 NO 的化学发光反应检测气相中 O₃, 检测分辨率达到 2.5×10^{-12} (体积比)。采用标准臭氧发生器标定的结果显示, 在 $0 \sim 50 \times 10^{-9}$ (体积比) 的浓度范围内, 化学发光的光子计数值与臭氧浓度之间的线性关系好[18]。

化学发光法具有灵敏度高, 特异性好等特点; 乙烯化学发光法主要用于实验室臭氧浓度的测定, 它不能保证臭氧浓度的绝对测量值, 必须对照通用的标准方法(如碘化钾滴定法)予以标定, 还须配用乙烯气瓶, 由于乙烯是易燃气体, 因此存在一定的危险。但由于空气中的其它成分对检测结果干扰不大, 所以乙烯化学发光法可专门用于测定空气中臭氧浓度。

3.4. 靛蓝二磺酸钠(IDS)分光光度法

空气中的臭氧在磷酸盐缓冲剂存在下被蓝色的靛蓝二磺酸钠吸收后, 生成无色的靛红二磺酸钠, 根据颜色减弱的程度比色定量。国家环保部门在 1995 年发布实施的环境空气中臭氧浓度的测定(GB/T 15437-1995)就是采用靛蓝二磺酸钠分光光度法[19]。

杨丽香用靛蓝二磺酸钠(IDS)分光光度法和硼酸碘化钾分光光度法测定了空气中臭氧含量, 后将两种方法测臭氧浓度的结果进行配对, 结果无显著差异。从而证实靛蓝二磺酸钠法可以替代硼酸碘化钾法[20]。

吕勃熠为探讨工作场所空气中臭氧的靛蓝二磺酸钠分光光度测定法, 采用含有靛蓝二磺酸钠吸收液的多孔玻板吸收管采集空气中臭氧, 根据蓝色吸收液褪色程度进行比色定量。该方法在 $0.20 \sim 1.00 \mu\text{g/mL}$ 臭氧范围内线性良好($r = 0.9991$), 检出限为 $0.022 \mu\text{g/mL}$, 定量下限为 $0.072 \mu\text{g/mL}$; 样品在 4°C 条件可保存 7 d, 本方法灵敏度高, 精密度好, 准确度好, 检限低, 适用于工作场所空气中臭氧的检测[21]。

靛蓝二磺酸钠(IDS)分光光度法具有选择性好, 精密度高, 准确度好, 受其他氧化剂干扰少等优点; 用于检测环境中臭氧浓度或作为基准用来标定物理方法仪器(低浓度), 但操作较复杂。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 $750 \mu\text{g/m}^3$ 、 $110 \mu\text{g/m}^3$ 、 $1800 \mu\text{g/m}^3$ 和 $2.5 \mu\text{g/m}^3$ 时, 干扰臭氧的测定[22]。

3.5. 传感器法

3.5.1. 光纤化学传感器法

Potyraiilo 等用塑料包层的二氧化硅光纤制成二种类型的近紫外消失波光纤传感器, 在近 254 nm 波长处测定臭氧。其中一种的感应部分为剥去保护层及包层, 露出裸露的二氧化硅纤芯, 另一种的感应部分只剥去光纤保护层露出的硅酮, 这种传感器被证明具有较好的稳定性, 对臭氧的响应范围为 $0.02 \sim 0.35 \text{ vol\%}$ [23]。

2009 年 Purnendu K. Dasgupta 等设计了一种用于同时检测大气中 NO₂、O₃ 和相对湿度的光纤传感器[24]。使用薄层的硅胶色谱板和 8-氨基-5-磺酸基-1 萘作为反应的收集和感受器, 光线的传播是通过三个光电二极管核心, 波长分别为 442、525、850 nm, 通过计算三个波长处的信号即可检测 O₃、NO₂ 和相对湿度。

3.5.2. 气体传感器

Sui Ning 制备了一系列具有不同化学吸附氧组分的纳米片组装 In₂O₃, 开发出具有低检测限(LOD)和相对较低的工作温度的高灵敏度 O₃ 气体传感器。为设计高度卓越的 O₃ 气体传感器拓展了新的视角[25]。

3.5.3. 电化学传感器

唐传佳基于臭氧检测的高压开关柜初始放电预警技术, 建立了臭氧预警系统。实时对高压开关柜室环境进行监测, 检测室内臭氧浓度。后台管理人员可随时调用查看浓度值, 制订巡检优先级, 并为针对性检查提供精准数据[26]。

此法具有良好的选择性, 可靠性, 高灵敏度, 有较长预期寿命, 但不能长时间工作在高浓度的臭氧环境下。

3.6. 人工智能方法

刘敏提出了神经网络与机理分析结合的软测量方法, 通过机理分析明确臭氧浓度软测量所涉及的辅助变量为放电功率 W 和换算到大气压的原料气体流量 Q , 为臭氧浓度的现场测量提供了一个新思路。但是他只是对 BP 神经网络在臭氧浓度软测量中进行了初步探索, 其实验过程中的辅助变量选取存在不全面现象, 而且 BP 神经网络在网络中学习速度慢, 容易陷入局部最小和隐含层节点个数不易确定等问题[27]。

张海传通过监测影响臭氧产生浓度的 6 个参量, 基于 RBF 神经网络模型实现了臭氧浓度软测量。该模型采用梯度下降法确定 RBF 基函数的中心及输出层权值, 可离线和在线校正所建立的神经网络模型。实验证明, 软测量模型输出结果与臭氧浓度分析仪测量结果的绝对误差小于 5 g/m^3 的达 93% 以上, 绝对误差小于 1 g/m^3 的达 33% 以上, 且响应时间小于 1 s。可在线实时监测, 维护方便。应用臭氧浓度软测量技术, 不仅能够在线实时监测臭氧浓度, 而且为整个臭氧产生及应用过程实施闭环控制提供技术支持, 提高臭氧生产及应用过程的自动化水平[28]。

4. 结语

臭氧的测定方法有很多, 本文详细介绍了目前常用的多种臭氧测定方法的原理、特点、研究进展、适用情况等, 分析全面, 覆盖面广, 涵盖了大部分使用情况的需要, 并对正在发展探索阶段的高智能的软测量方法一并进行了分析探讨。各种方法的优缺点和适用性各有差异(详见表 1), 在选用方法时最重要的是根据具体情况和检测要求, 或通过几种方法测定结果来比较确定哪种方法。

Table 1. Summary of determination methods of atmospheric ozone concentration

表 1. 大气臭氧浓度测定方法总结

测定方法	特点	适用场景	问题
碘量法	操作简单, 显色直观, 灵敏度较高, 不需要贵重仪器。	适用于简易分析。	测试结果易受其他氧化剂的干扰; 测量精度还受操作人员熟练程度的影响。
紫外光度法	测量精度高、稳定性好、能够连续检测、受其他氧化剂干扰小。	常用于快速分析, 实验室测量, 户外便携式测量。	仪器价格较昂贵, 若空气中颗粒物浓度较高对吸光度有影响, 需增设颗粒物过滤器。
(乙烯)化学发光法	灵敏度高, 特异性好。	用于微量测定。	须配用乙烯气瓶, 由于乙烯是易燃气体, 因此存在一定的危险。
靛蓝二磺酸钠 (IDS)分光光度法	选择性好, 精密度较高, 准确度好, 受其他氧化剂干扰少。	国标法, 用于检测环境中臭氧浓度或作为基准用来校准仪器。	操作较复杂, 空气中的二氧化氮可使臭氧的测定结果偏高。
传感器法	具有良好的选择性, 可靠性, 高灵敏度, 有较长预期寿命。	民用领域, 变电室等低臭氧浓度场所。	不能长时间工作在高浓度的臭氧环境下。
人工智能法	方法简单, 利用易采集数据换算。	日常预测。	建模过程复杂, 结果不稳定。

臭氧对地球的保护作用不仅体现在对我们人类健康的保护作用, 同时对全球生态环境也有着十分重要的密切关系。因臭氧在浓度很低时就能使人受到毒害, 所以近地面测定方法中, 高灵敏度是重要研究

目标。现有工作场地分析方法基本上达到了 ng/g 级。远程光学测定中, 通过提高光源强度、增长光程及傅立叶变换器的使用提高检测灵敏度。

分析方法不仅要注重灵敏性, 高选择性, 更要求专属性强、实时在线的方法。测定仪器发展更趋向于小型、简便, 实现校正过程自动化, 及整体计算机控制, 使分析监测自动化、网络化等。高空臭氧的分析更加注重各学科的综合, 在大气物理和大气化学研究基础上, 应用数学模型进行系统分析。我国在先进的臭氧分析测试技术方面, 可达到国际水平的尚属极少数, 我们在利用新原理、新概念、新技术开发分析测试方面有一定程度上的空缺, 趋向进一步研究。

项目基金

2022 年度大学生创新创业训练计划(202211116002)。

参考文献

- [1] 悦亦. 6-8 月“臭氧季”警惕看不见的大气污染[J]. 上海质量, 2019(7): 74-75.
- [2] 黄昌前, 张青, 刘佳玉. 臭氧的检测方法研究[J]. 绿色科技, 2017(8): 82-83.
- [3] 闫家鹏. 臭氧污染的危害及降低污染危害的措施[J]. 南方农业, 2015, 9(6): 188-189.
- [4] 环境保护部. GB 3095-2012. 环境空气质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [5] 张爱亮, 蔡泽仁, 施禅臻, 李亚飞, 顾玲玲. 臭氧老化试验箱中臭氧浓度的检测方法[J]. 上海计量测试, 2016, 43(2): 35-37+41.
- [6] 马毅红. 一种简单快速测定臭氧浓度的方法[J]. 惠州学院学报(自然科学版), 2000(4): 35-37.
- [7] 杨德模, 秦晓洲, 凌勇. 大气中臭氧浓度测定方法研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(5): 16-19+24.
- [8] 石晓荣, 朱天宇, 陈家财. 水中臭氧浓度的检测方法[J]. 河海大学常州分校学报, 2007(1): 48-52.
- [9] Bognar, J.A. and Birks, J.W. (1996) Miniaturized Ultraviolet Ozone Sonde for Atmospheric Measurements. *Analytical Chemistry*, **68**, 3059-3062. <https://doi.org/10.1021/ac9604189>
- [10] 王树杰, 田彪, 丁明虎, 张东启, 张通, 孙维君. 基于紫外光度法新型臭氧自动监测仪 Model 205 的性能研究[J]. 光学仪器, 2017, 39(2): 58-63+88.
- [11] 鲍雷, 刘萍, 翟崇治, 余家燕. 紫外光度法臭氧自动监测仪及其标准传递方法[J]. 中国环境监测, 2015, 31(1): 128-133.
- [12] 刘顺. 臭氧的测定化学发光法性能指标的确定[J]. 黑龙江环境通报, 2019, 43(1): 10-12.
- [13] Mihalatos, A.M. and Calokerinos, A.C. (1995) Ozone Chemiluminescence in Environmental Analysis. *Analytical Chimica Acta*, **303**, 127-135. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00486-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00486-6)
- [14] 贾瑞平, 盛敏奇, 张辉, 陈焯璞. 臭氧分析方法的研究和进展[J]. 工业水处理, 2008(2): 1-5.
- [15] 王竹青, 郑轶, 杨冰, 巩小东, 孙涛. 基于气液相表面化学发光原理的臭氧在线测定仪[J]. 分析仪器, 2016(3): 6-10.
- [16] Xiong, Y.L., Wang, Z.Q., Tang, L.B., et al. (2022) Ozone-3,6-dihydroxynaphtha-2,7-disulphonate Chemiluminescence System Is Used for Online Ozone Detection. *Luminescence: The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, **3**, 12-18. <https://doi.org/10.1002/bio.4393>
- [17] 李佳祁, 付大友, 王竹青, 谭文渊, 陈雨琴, 冀钢扬. 基于气液相化学发光技术的臭氧在线检测方法[J]. 应用化学, 2020, 37(1): 96-102.
- [18] 王会祥, 王欢. 化学发光法检测 10~(-12) (体积比)臭氧[J]. 现代科学仪器, 2004(5): 42-45.
- [19] 国家环境保护局科技标准司. GB/T 15437-1995 环境空气臭氧的测定[S]. 北京: 靛蓝二磺酸钠分光光度法国家环境保护局/国家技术监督局, 1995.
- [20] 杨丽香, 孙润泰, 杨慧芳. 采用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定环境空气中的臭氧(O₃) [J]. 中国卫生检验杂志, 2007(6): 1029-1030.
- [21] 吕勃熠, 赵淑岚. 工作场所空气中臭氧的靛蓝二磺酸钠分光光度测定法[J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(2): 186-187.

- [22] 环境保护部. HJ 504-2009. 环境空气臭氧的测定. 靛蓝二磺酸钠分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [23] Potyrailo, R.A., Hobbs, S.E. and Hieftje, G.M. (1998) Near-Ultraviolet Evanescent-Wave Absorption Sensor Based on a Multimode Optical Fiber. *Analytical Chemistry*, **70**, 1639-1645. <https://doi.org/10.1021/ac970942v>
- [24] Ohira, S.I., Dasgupta, P.K. and Schug, K.A. (2009) Fiber Optic Sensor for Simultaneous Determination of Atmospheric Nitrogen Dioxide, Ozone, and Relative Humidity. *Analytical Chemistry*, **81**, 4183-4191. <https://doi.org/10.1021/ac801756z>
- [25] Sui, N., Zhang, P., Cao, S., *et al.* (2021) Nanosheet-Assembled In₂O₃ for Sensitive and Selective Ozone Detection at Low Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **888**, Article ID: 161430. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161430>
- [26] 唐传佳, 刘志存, 陈立新, 王克杰, 吴凡. 基于臭氧检测的高压开关柜初始放电预警技术[J]. 上海电气技术, 2018, 11(3): 50-52.
- [27] 刘敏, 王宁会, 刘钟阳. 基于混合神经网络的臭氧浓度软测量[J]. 计算机测量与控制, 2003(9): 660-662.
- [28] 张海传, 刘钟阳, 许东卫, 王宁会. 基于 RBF 神经网络模型的臭氧浓度软测量研究[J]. 大连理工大学学报, 2010, 50(6): 1020-1023.