

網大檢偵氣毒

司徒定格著
韓組康譯

商務印書館發行

網 大 檢 偵 氣 毒

J. Studinger 著

韓 組 康 譯

務 印 書 館 發 行

中華民國二十七年一月初版

氣偵檢大綱一冊

(63820)

Blank Scheme of Analysis for
the Detection of Poison Gases

冊實價國幣陸角

埠酌加運費匯費

原著者

J. Studinger

譯述者

韓組康

發行人

王雲五
長沙南正街

印刷所

商務印書館
長沙南正街

發行所

商務印書館
各埠

目 次

A. 試樣之準備	1
B. 預試驗	2
C. 特別反應	6

CI. 含氰素之毒氣

二溴二甲苯	7
苯一氯乙酮與苯三氯乙酮	7
苯二溴乙酮與苯三溴乙酮	8
對稱二氯丙酮	9
光氣	9
雙光氣	10
氯	11

CII. 含氯與硫之毒氣

芥氣	11
----------	----

CIII. 含氯與氮之毒氣

氯化苦	15
三氯乙醛肟	17
一與二氯甲醛肟	17
氫氰酸	18
氰溴甲苯	20

CIV. 含氯與砷之毒氣

肺類偵檢	20
伯肺類: 二氯化乙肺(荻克)與路易氏氣	21
仲肺類: 氯化二苯肺(克拉克一號)	22
CIV a. 含砷與氮之毒氣	
氰化二苯肺(克拉克二號)	22
亞當氏氣	22
CV. 含金屬之毒氣	
巯基化鐵	23
四烷基鉛	23
毒氣之臭氣及刺激性	25
毒氣分類試驗簡表	27
附原文 (Short Scheme of Analysis for the Detection of Poison Gases)	31—55

毒氣偵檢大綱

瑞士司徒定格†(J. STUDINGER)原著

(附毒氣之臭氣及刺激性)

瑞士穆勒(R. MÜLLER)原著

韓組康譯

〔邇來民衆對於毒氣問題多感興趣且未來戰爭施用毒氣時，英國民衆如何防護亦應早爲之備。茲特由化學摘要社(Bureau of Chemical Abstracts)副編輯克羅斯先生(F. G. Crosse, F. I. C.)將本篇譯成英文以備技術人員(分析師、藥劑師等)之或將被徵爲毒氣官或偵檢員者之用。(本篇所根據之研究工作皆係應瑞士巴塞州(Basel-Stadt Canton)毒氣試驗委員會之請而舉行者。)

譯者(克氏)對於原著人之准許刊行本文深表感謝。司徒定格先生曾於致譯者(克氏)之函中附寄新資料數則。此項資料現均已插入英文譯本中之適當地點並加 * 號以分別之。]

A. 試樣之準備

實驗室中之毒氣偵檢多係試驗曾被噴射之土壤樹葉磚塊等物尙存有之微痕毒氣。如有可見之滴狀液體，可用挾

*〔本篇原用德文發表於“Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene,”27, 8-23(1936)。英文譯本載 Chemistry and Industry, 56, 225-31(1937)。〕

† 瑞士巴塞城州立實驗室化學師。

持濾紙吸收之,或吸入(譯註:勿用口)毛細移液管(capillary pipette)中。染毒之土壤試樣及衣物等,須用揮發性之溶劑抽出之,並製備抽出物(extract)。因尋常脂油溶劑能溶解毒氣而不溶解無機性之硫酸鹽及氯化物,故宜用曾經重蒸餾之乾燥醚(ether)爲抽出劑,以免土壤中此類不純物被抽出。(所用之醚須加硫酸二價鐵及氯化鈣蒸餾以精製之)所得之抽出物須於緩緩加熱之水鍋(water-bath)上,蒸發其中之溶劑並使空氣經過殘渣之表面,以驅除尚未蒸發之醚。此類工作皆須於氣流通暢之通氣箱(fuming cupboard)中行之,於必要時尚須戴上防毒面具,以防中毒。

試樣收到時,氮之氧化物及氯,多已散失,即有存留,亦爲量至微,不適試驗,故此類毒氣,須於有染毒嫌疑之地點周圍之空氣中偵檢之。

試樣上沾染之光氣溶劑(迭屈拉 Tetra 等)中,如尚有光氣存在,則仍可於樣品中檢出之。因用醚抽出毒氣時,光氣即被毀滅,故應在此步工作前,於試樣上方之空氣中用 CI 條所述之試劑偵檢光氣。抽出物之形狀,組合情形(aggregation),以及毒氣溶劑有無存在,均須細心察看,惟此時切勿以嗅覺供偵檢之用。

B. 預試驗

[注意: 一切反應,須用小試管並僅用少量液體。]

(1) 沸點之測定 如抽出物之數量够用,可將 0.2—0.5 cc. 與

浮石數粒一同加熱懸一驗溫計使汞球部分高過液面2 cm. 並爲蒸氣所包圍。〔註：氯化苦(chloropicrin)在沸點以上加熱太速可致爆發。〕

此外尚須取液體一滴以察看其沸騰時之性質。

羰基化鐵(iron carbonyl)分解則生鐵鏡同時發生氧化鐵(iron oxide)之褐色烟。克拉克(Clark)及亞當氏氣(Adamsite)狀之胂(arsines)分解時發生砷鏡。

沸點：氯化苦113°；雙光氣(Perstoff, diphosgene)125-126°；二氯化乙胂(Dick, ethyldichloroarsine)153-156°；路易氏氣(Lewisite)190°。

融點：氯化二苯胂(Clark I, diphenylchloroarsine)38°；氰化二苯胂(Clark II, diphenylcyanoarsine)31.5°；亞當氏氣(Adamsite, diphenylaminechloroarsine)195°。

(2) 毒氣在水中之分解性(Decomposability in Water)

將抽出物一毛細滴(capillary drop)與水0.5 cc. 混和加熱，並用百分之五之硝酸銀溶液試驗Cl'。

過氯代甲脂(perchloroformic ester)遇水立即分解爲氯化氫與二氧化碳(譯註：指雙光氣)。

芥氣(mustard gas)緩緩分解生出氯化氫與硫代二乙二醇(thiodiglycol)。

氯化苦、胂類等不分解。

(3) 脂肪族化合物中及芳香族毒氣(苯氯乙酮 chloroacetophenone 等) 側鏈中鹵素(氯爲主要)之試驗

毒 氣 偵 檢 大 綱

試 劑:

2N 氫氧化鈉在甲醇中之溶液〔將鈉 5 g. 溶解於甲醇 (methyl alcohol) 90 cc. 中,加水使合成 100 cc.〕

硝酸, 10%,

硝酸銀, 5% 溶液。

將抽出物一滴與氫氧化鈉溶液 0.5 至 1 cc. 煮沸,加入硝酸與硝酸銀以檢驗有無 Cl^- 之存在。芳香族之肰在此試驗中無反應。

(4) 卜仁興 (Pringsheim) 氏試驗

試 劑:

過氧化鈉,純粹,

炭酸鈉,無水,分析用,

硝酸, 10%,

硝酸銀, 5% 溶液,

硝酸鉍, 5% 溶液,

硫酸, 20%,無砷,

鋅,無砷,

氯化二價汞紙(濾紙用氯化二價汞之 7% 水溶液或 5% 醇溶液浸濕,並於空氣中晾乾而成。)

用炭酸鈉 0.2 g. 吸收抽出物 50—100 mg. (即一至二滴) 並於鑲製坩堝中與過氧化鈉 0.2 g. 混和均勻。用中央有孔之蓋將坩堝蓋好,並用燒紅之鎳絲點火,使混合物燃燒。將熔融物用水溶解,過濾。倘抽出物中有羰基化鐵 (iron carbonyl), 則

此時必有 Fe_2O_3 之殘渣。

將濾液分作二份：(甲)加硝酸使呈酸性反應，用硝酸銀試驗 Cl' (譯註：所發生之沉澱為 AgCl 或 AgBr ，故此試驗可檢出 Cl' 及 Br')，並用硝酸鉍試驗 SO_4'' 。(乙)加硫酸使呈酸性反應，並加鋅使發生氫。(必要時，可加硫酸銅之1%溶液一滴，以使氫易於發生。)此時有無 AsH_3 發生，可用濕試紙試之，倘有 AsH_3 紙必變黃色。

(5) 氮與硫之試驗

試劑：

金屬鈉，

硫酸二價鐵，分析用，

亞硝基亞鐵氰化鈉 (sodium nitrosopruesside)，10%溶液，

將物質二滴與鈉於試管中，小心加熱，並趁熱時將試管插入 3 cc. 之水內，將所得溶液分作二份：

(甲) 加硫酸二價鐵一小塊，燒熱，加鹽酸使呈酸性反應。溶液如變藍色(普魯士藍)，即該物質之分子中有氮之證。

試樣當係二氯代甲醛肟 (dichloroformoxime) 氯化苦，氰化二苯肼之類。

(乙) 加入亞硝基亞鐵氰化鈉溶液二滴。如有硫化物必呈紫色。

試樣當係芥氣。

用(4)與(5)二試驗，可將毒氣分類如下：

CI 毒氣之僅可檢出氯或溴者：

催淚氣與發泡氣

二溴二甲苯(xylylene bromide)

苯一氯乙酮(monochloroacetophenone)

苯三氯乙酮(trichloroacetophenone)等,

C II. 含氯與硫之氣體

芥氣(二氯二乙硫 dichlorodiethyl sulphide)。

C III. 含氯與氮之氣體

窒息氣類:

二氯代甲醛肟(dichloroformoxime)

氯化苦(chloropicrin)

(氰化氫亦包括在內)

C IV. 含氯與砷之氣體

鼻喉刺激劑:

肺類(arsines)

發泡氣類(blister gases):

路易氏氣(Lewisite)

C V. 含金屬之氣體

各種羰基化鐵(iron carbonyls)

各種四烷基鉛(lead tetra-alkyls)

C. 特別反應

[註:(V)代表原著人曾經實驗之反應。(L)代表
從文獻中查得而原著人未經實驗之反應。]

C I. 含氰素之毒氣

二溴二甲苯(Xylylene bromide)鄰間對三種異性體之混和物。(L)

試劑:

鹼性高錳酸鉀溶液

硫酸, 10%,

醚,

硫酸, 濃,

樹脂酚(resorcinol),

燒鹼溶液, 30%,

鄰二溴二甲苯 (o-xylylene bromide) 與鹼性高錳酸鹽溶液一同煮沸即生出鄰苯二甲酸 (phthalic acid)。加硫酸使溶液呈酸性反應後, 可用醚抽出此酸, 以與其餘物質分離。將蒸發後之殘渣與濃硫酸及少量樹脂酚在試管中熱至 250°, 再加入過量之燒鹼溶液, 試管之內容物即發現綠色之螢光。(螢光黃 fluorescein)。

苯一氯乙酮與苯三氯乙酮(Mono- and tri-chloroacetophenone) (V)

1. 試劑:

鉻酸溶液,

醚,

硝酸鉀,

硫酸, 濃,

氫氯化脣氨 (hydroxylamine hydrochloride), 2% 溶液,
 氨, 15% 溶液。

先用鉻酸 (或與 20% 之燒鹼溶液同煮) 使苯氯乙酮氧化為苯甲酸 (benzoic acid)。〔* 最佳之氧化方法如次: 將試樣少許 (50 mg.) 及 10% 之重鉻酸鉀溶液 5 cc. 入於試管中, 加硫酸 (比重 1.87) 5 cc., 放置此熱混和物 15 分鐘。其後加水 10 cc. 並用醚抽出所生成之苯甲酸。〕抽出物蒸發後之殘渣, 加硝酸鉀 0.1 g. 及濃硫酸 1 cc. 於水鍋上煮沸 30 分鐘以使硝化而成二硝基苯甲酸 (dinitrobenzoic acid)。加水 2 cc. 稀薄之, 冷卻後用氨 10 cc. 及氫氯化脣氨溶液 2 cc. 處理之。必要時可將試管浸入熱水中使二氨基苯甲酸銨 (ammonium diamino-benzoate) 之紅褐色發生, 以證明苯一氯乙酮或苯三氯乙酮之存在。

2. 試劑:

硫化銨之醇溶液,

氨之濃厚醇溶液,

『泊海德路』(譯註: Perhydrol 一種濃厚過氧化氫之商名, 含 H_2O_2 約為重量百分之三〇。)

苯二溴乙酮與苯三溴乙酮 將試樣與硫化銨混和煮沸, 即得靛青。

〔* 此反應適用於苯二溴乙酮與苯三溴乙酮 (di- and tri-bromoacetophenone) 但不適用於苯氯乙酮。〕

冷卻後加氨即成吲哚 (indole), 再加『泊海德路』復呈靛

青之藍色。

對稱二氯丙酮 (Sym.-dichloroacetone) (L)

本毒氣之醚溶液與乾燥之氰化鉀反應而生粉細之四氯二丙酮氰醇 (tetrachlorodiacetone cyanohydrin), 不溶解於水, 但能從醇中製取結晶。

光氣 (Phosgene) (V)

試驗光氣, 須用新取之試樣, 或就染毒地點之空氣偵檢之亦可。

1. 變為二苯脲 (diphenylurea) 之試驗

試劑:

苯胺 (aniline) 或對氨基苯乙醚 (p-phenetidine) 之飽和水溶液。

使空氣先經過試樣之上面, 然後進入貯苯胺或對氨基苯乙醚之飽和溶液之吸收瓶中, 則立即變成二苯脲或其衍生物而發生渾濁。過濾, 於 70° 乾燥所得之固體並測定其融點。二苯脲之融點為 235°。

〔* 雙光氣 (diphosgene, trichloromethyl chloroformate) 與苯胺溶液一同搖混即直接反應。〕

2. 用二甲胺基苯甲醛 (dimethylaminobenzaldehyde) 之偵檢法

試劑:

用試紙。製法: 將二甲胺基苯甲醛與二苯胺 (diphenylamine) 各 5 g. 之混和物, 溶解於 95% 之醇 100 cc.

中,並將濾紙浸濕。

此試紙遇光氣即變黃色至橙色。(遇氯變綠色,遇發煙氣體,如 ClSO_3H 及 TiCl_4 之類亦均有陽性反應。)

3. 用亞硝基二甲氨基酚 (nitrosodimethylaminophenol) 之偵

檢法

試劑:

(甲液) 1:3:6 亞硝基二甲氨基酚 (0.05—0.1 g.) 溶解於熱二甲苯(xylene) 50 cc. 中。

(乙液) 間二乙氨基酚(m-diethylaminophenol) (0.25 g.) 溶解於二甲苯 50 cc. 中。

在使用前將(甲液) 5 cc. 與(乙液) 1—2 cc. 混和均勻,並將濾紙浸濕。

將濾紙持於試樣上端之空氣內,遇光氣即變綠色〔特殊反應(specific)〕。

〔* 光氣與氯混和者,可用以下方法於短時間內檢出之:使混和氣體從曾浸碘化鉀之乾燥棉花中經過,氯即被吸收而光氣不分解,由管之他端而出。〕

雙光氣(Diphosgene, Perstoff) (V)

本酯係光氣之二聚體 (dimeride), 遇熱即分裂為二分子之光氣。

試劑:

見光氣條。

將抽出物少許滴於素燒瓷(即無釉之瓷)之碎片上,復

將碎片在熔製石英 (quartz) 或『派利格思』(Pyrex) 玻璃之小管中加熱。管中之雙光氣即完全分解為光氣，可於管口用試紙偵檢之，或使變為二苯脲以鑑定之。

(本毒氣之一氯酯及二氯酯，皆因毒性甚弱，無須試驗。)

氯(Chlorine)(V)

(只試驗空氣中有無此氣，抽出物中無須偵檢。)

1. 氯與氧化氮(NO)同在時之偵檢法

試劑：

可溶性澱粉(1 g.)溶解於100 cc. 之水中，並加：

碘化鎘(CdI_2), 5 g.。

醋酸鈉, 5 g.

將濾紙浸入此混和溶液中，然後露於疑有氯之空氣中。遇氯，碘即析出而使紙變藍，此紙必須加強酸（譯註：10% 鹽酸）一滴後，始能與氧化氮反應。

2. 用鄰二氨二甲基聯氮(o-tolidine)之偵檢法

試劑：

鄰二氨二甲基聯氮(0.1 g.)溶解於10% 之鹽酸100 cc. 中。

用此溶液浸濕之濾紙遇氯即變黃色。

C II. 含氯與硫之毒氣

芥氣(Mustard gas, Dichlorodiethyl sulphide,
Lost, Yperite.)(V)

1. 漂粉試驗

試劑:

漂粉或漂粉精(漂粉精,Perchloron,德國 I.G. 出品,係純粹之次氯酸鈣。)

在通風箱(fuming cupboard)中,使抽出物一滴從刀尖落於乾燥之試劑粉末上。所用試劑,如係尋常漂粉,滴上芥氣時立即發生白烟甚多,如係漂粉精則發生燃燒。〔芥氣氧化而成硫之氧化物及礬類(sulphones.)〕

2. 碘鉑化鈉試驗**試劑:**

將濾紙用2%之 Na_2PtI_6 溶液浸濕。

此試紙遇芥氣或芥氣與水之混和物,皆先變紫紅色,次變藍色。

3. 氯化金試驗**試劑:**

用0.1%之氯化金(HAuCl_4)溶液。

將毒氣之抽出物一滴與蒸餾水1cc.搖勻,過濾,加試劑5—10滴於清透之濾液中。當芥氣存在時,因氯化金與芥氣之加成物成為微小之油滴,故溶液現出黃色膠態之渾濁。(特殊反應。)

〔*本試驗可用含氯化金之乾燥試紙行之。加芥氣一滴於試紙,用水使濕,即產生分子化合物(molecular compound),令微黃色之紙上,現出較深之黃點。〕

4. 用濃硝酸之試驗