

空气中有害物质的 测定方法

(第二版)

中国预防医学中心卫生研究所

杭世平 主编

人民卫生出版社

前 言

本书自1974年出版以来，由于测定技术的不断提高，部分方法已显得陈旧，随着工农业生产的发展，空气中需要监测的有害物质品种也日益增多，原书已不能满足迅速发展的需要，故有必要加以修改和补充。

本版对总论及各论都进行了全面改编，增加了较多新内容，这些内容主要是近十年来国内外杂志发表的研究成果，结合我国情况而编写的。本书旨在提供较多的有害物质品种及较新的测定方法，供各地试用比较，以加速监测检验方法的制定及统一，提高测定水平。

本书有些方法尚不够完善，有待于进一步验证和改进。随着监测技术水平的不断提高，今后还将继续修改和补充。

由于编者水平所限，书中难免有缺点错误，希望读者批评指正。

编者

1984.9.15.

说 明

1. 本书主要是为车间空气中常遇到的有害物质而选择的测定方法。
2. 水 测定方法中所应用的水除另有说明者外，一律为蒸馏水。
3. 试剂规格 测定方法中所应用的试剂除另有说明者外，均为分析纯。
4. 溶剂 在试剂配制中除注明者外，均为水溶液。
5. 溶液 配制某一百分比溶液时，除注明者外，均为重量/体积溶液，即取纯溶质 x 克溶于溶剂中，并稀释至 100 毫升。
试剂中所述 1 : 2、5 : 4 等第一个数字为试剂的体积，第二个数字除注明者外，均为水的体积，例如 1 : 2 盐酸，是 1 体积盐酸加 2 体积水组成。
6. 盐酸、硫酸、硝酸及氨水 凡未标明浓度者皆指浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸及浓氨水。
7. 测定方法的检测限 方法的检测限一律以一定体积（一般为毫升）样品（气体或液体）中的含量（一般为微克）来表示。
8. 采样体积 采样体积一般系指空气中有害物质的浓度，在最高容许浓度水平时所应采的空气样品体积，如浓度较高，采气体积可酌情减少。
9. 准确称重 系指称重的准确度达 0.0001 克。
10. 比色杯的规格 测定方法所用的比色杯，除另有说明者外，液层厚度均为 10 毫米。
11. 仪器规格 书中所附仪器图除另有注明者外，一律以毫米为单位。
12. 在选择测定方法时应首先考虑使用标有参考文献〔1〕的方法，即全国车间空气监测检验方法科研协作组讨论制定的方法。其它方法在条件许可时可试用，以不断扩大测定有害物质的品种，提高测定技术水平。

目 录

第一篇 总 论

第一章 空气中有害物质的存在状态	1
第一节 空气样品的特征	1
一、气体的基本定律	1
二、空气样品的特征	2
第二节 空气中有害物质的存在状态	3
一、气体和蒸气	3
二、气溶胶	3
第三节 空气中有害物质浓度的表示方法	5
一、气体体积的换算法	5
二、有害物质浓度的表示方法	6
第二章 空气样品的采集	7
第一节 采样方法	7
一、富集法	7
二、集气法	17
第二节 采样仪器	19
一、收集器	19
二、流量计	23
三、抽气动力	29
第三节 专用采样器	31
一、气体采样器	32
二、粉尘采样器	32
三、个体剂量器	32
第四节 采样的原则	35
一、采样效率	35
二、采集气体的量	37
三、采样点的选择	38
四、采样时间	39
五、采样误差	40
六、采样记录	42
第三章 分析方法	43
第一节 比色分析法及分光光度法	43
一、光的吸收定律	43
二、光度分析方法	44
三、比色反应条件的选择	48
四、比色分析的误差	50
第二节 荧光分析法	51

一、原理	51
二、仪器	51
三、荧光分析的操作	53
四、荧光分析的注意事项	53
第三节 原子吸收分光光度法	54
一、原理	54
二、原子吸收分光光度计	55
三、方法的灵敏度和检出限	59
四、干扰及其消除方法	61
五、原子吸收分光光度计的操作	62
第四节 气相色谱法	64
一、气相色谱法的流程和仪器	65
二、固定相及操作条件的选择	70
三、定性定量方法	74
四、样品的采集和浓缩	76
第五节 高压液相色谱法	76
一、分离原理	76
二、分离方法	78
三、高压液相色谱仪器	80
四、分离方法的选择	82
第四章 快速测定法	84
第一节 检气管	84
一、载体的选择与处理	85
二、指示剂和保护剂	85
三、装管与封管	86
四、检气管的标定	87
五、影响变色柱长度的因素	89
六、检气管的抽气装置	90
第二节 试纸比色法和溶液快速法	90
一、试纸比色法	90
二、溶液快速法	91
三、人工标准色列	92
四、比色器	93
第三节 仪器测定	94
一、热学式气体测定器	94
二、光学式气体测定器	95
三、电化学式气体测定器	97
第五章 配气方法	99
第一节 静态配气	99
一、量取一定体积或重量的有害物质的方法	99
二、样品的稀释法	100
三、计算例	104

第二节 动态配气	108
一、直接混合法	106
二、吹气蒸发法	108
三、扩散管法	109
四、渗透管法	110
第三节 配气注意事项	110
一、目的	110
二、浓度水平	111
三、准确度	111
第六章 干扰物的分离及去除	114
第一节 测定前分离	115
一、采样时分离	115
二、采样后样品的处理	113
三、蒸馏分离	117
四、升华分离	118
五、离子交换分离	118
六、薄层层析	120
七、气相色谱分离及液相色谱分离	123
第二节 测定时掩蔽	123
一、控制溶液的pH	123
二、使用掩蔽剂	123
三、使用氧化还原的方法	125
第三节 示差测定	125
一、同一试剂的不同操作步骤	125
二、不同试剂的分别测定	125
三、扣除基体影响——标准加入法	125
第七章 分析质量控制	126
第一节 空气分析质量控制的某些数理统计方法	126
一、平均数	126
二、标准差	127
三、t 检验	128
四、直线回归	129
第二节 分析结果的表示方法和数据处理	130
一、有效数字	130
二、精密度和准确度	131
三、灵敏度和检测限	131
四、数据的取舍	131
第三节 分析质量控制的内容	132
一、分析实验室内部质量控制	132
二、实验室外部质量控制	133
第四节 分析质量控制图的建立和应用	134
一、概述	134

二、R 控制图·····	134
三、 $\bar{X}$ 控制图·····	136

第二篇 各 论

第八章 金属及其化合物·····	139
铅及其化合物·····	139
甲、双硫脲比色法·····	139
乙、火焰原子吸收法·····	142
丙、石墨炉原子吸收法·····	143
丁、四羟肟试纸比色法·····	145
硫化铅·····	146
甲、双硫脲比色法·····	146
乙、原子吸收法·····	147
四乙基铅·····	147
双硫脲比色法·····	148
汞·····	149
甲、原子吸收法·····	149
乙、双硫脲比色法·····	151
丙、碘化亚铜检气管比长度法·····	153
丁、碘化亚铜试纸法·····	155
氯化汞·····	156
甲、原子吸收法·····	156
乙、双硫脲比色法·····	157
氯化乙基汞·····	157
沉淀比色法·····	158
醋酸苯汞·····	159
沉淀比色法·····	159
锰及其化合物·····	159
甲、磷酸-高碘酸钾比色法·····	159
乙、p,p'-四甲二胺基二苯甲烷试纸比色法·····	161
氧化锌·····	162
甲、双硫脲比色法·····	162
乙、火焰原子吸收法·····	163
镉及其化合物·····	165
甲、双硫脲比色法·····	165
乙、火焰原子吸收法·····	167
铬及其化合物·····	168
甲、二苯碳酰二肼比色法·····	169
乙、火焰原子吸收法·····	170
丙、石墨炉原子吸收法·····	172
镍及其氧化物·····	173
甲、丁二肟比色法·····	173

乙、火焰原子吸收法	175
丙、石墨炉原子吸收法	176
羰基镍	178
丁二肟比色法	178
羰基铁	179
甲、磺基水杨酸比色法	179
乙、菲绕啉比色法	180
铍	182
甲、桑色素荧光分光光度法	182
乙、石墨炉原子吸收法	184
有机锡化合物	186
苯芴酮比色法	186
二碘二丁基锡	187
二苯卡巴脲比色法	188
二月桂酸二丁基锡	189
二苯卡巴脲比色法	189
钼及其化合物	189
甲、硫氰酸盐比色法	190
乙、硫氰酸盐比色法	191
丙、火焰原子吸收法	193
锑及其化合物	194
甲、若丹明B 比色法	195
乙、氢化物原子吸收法	196
锑化氢	197
石墨炉原子吸收法	197
钨及其化合物	198
硫氰酸钾-三氯化钛比色法	198
五氧化二钒	200
甲、N-肉桂酰-邻-甲苯羟胺比色法	200
乙、苯甲酰苯基羟胺比色法	201
丙、火焰原子吸收法	203
氢氧化钠及氢氧化钾	204
甲、酸碱滴定法	204
乙、混合指示剂比色法	205
第九章 非金属及其化合物	207
臭氧	207
丁子香酚-盐酸副玫瑰苯胺比色法	207
一氧化碳	208
甲、气相色谱法	208
乙、硫酸钡-钼酸铵检气管比色法	210
丙、发烟硫酸-五氧化二碘检气管比长度法	214
二氧化碳	216
百里酚酞检气管比长度法	216

二氧化硫	217
甲、盐酸副玫瑰苯胺比色法	218
乙、对氨基偶氮苯-甲醛比色法	220
丙、气相色谱法	221
三氧化硫	223
甲、槲皮素比色法	223
乙、氯化钡比浊法	223
硫酸	223
甲、槲皮素比色法	223
乙、氯化钡比浊法	224
硫化氢	226
甲、硝酸银比色法	226
乙、对二乙胺基苯胺比色法	227
丙、气相色谱法	229
丁、荧光分光光度法	230
二硫化碳	232
甲、二乙胺比色法	232
乙、气相色谱法	233
丙、火焰原子吸收法	235
硫酰氟	236
气相色谱法	236
六氟化硫	237
气相色谱法	238
氟化氢及氟化物	240
甲、氟试剂-镉盐比色法	240
乙、离子选择性电极法	242
氯	244
甲、甲基橙比色法	244
乙、对二乙胺基苯胺比色法	247
丙、荧光素检气管比长度法	248
二氧化氯	249
甲基橙比色法	249
氯化氢及盐酸	250
甲、硫氰酸汞比色法	250
乙、混合指示剂快速比色法	252
溴化氢	253
品红比色法	253
氨	254
甲、纳氏试剂比色法	255
乙、百里酚蓝检气管比长度法	256
氧化氮	257
甲、盐酸萘乙二胺比色法	257
乙、联邻甲苯胺检气管比长度法	259

硝酸	260
甲、二氯变色酸比色法	260
乙、变色酸比色法	261
氰化氢及氰化物	262
甲、异菸酸-吡唑啉酮比色法	262
乙、联邻甲苯胺检气管比长度法	264
三氧化二砷及五氧化二砷	265
甲、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	265
乙、氢化物原子吸收法	267
砷化氢	270
二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	270
磷	271
甲、硝酸银比色法	271
乙、气相色谱法	273
五氧化二磷	274
钼酸铵比色法	274
磷化氢	276
甲、钼酸铵比色法	276
乙、气相色谱法	277
丙、硝酸银检气管比长度法	278
二氧化硒	279
二氨基联苯胺比色法	280
游离二氧化硅	281
甲、焦磷酸重量法	281
乙、红外光谱法	283
二甲基二氯硅烷	285
四甲基二氨基二苯甲酮比色法	285
第十章 碳氢化合物	287
甲烷	287
气相色谱法	287
乙烷	288
气相色谱法	288
乙烯	289
气相色谱法	289
乙炔	289
气相色谱法	289
丙烯	289
对二甲胺基苯甲醛比色法	289
丁烯	290
气相色谱法	291
丁二烯	291
气相色谱法	291
溶剂汽油	292

气相色谱法	292
环己烷	293
气相色谱法	293
苯	294
甲、气相色谱法	295
乙、乙醚-丙酮比色法	298
丙、发烟硫酸-多聚甲醛检气管比长度法	299
甲苯	301
甲、气相色谱法	301
乙、乙醚-乙醇比色法	301
二甲苯	302
甲、气相色谱法	302
乙、乙醚-乙醇比色法	303
异丙苯	304
气相色谱法	301
苯乙烯	305
甲、气相色谱法	305
乙、硝化比色法	306
丙、硫酸快速比色法	307
联苯	309
甲、乙醚-丙酮比色法	309
乙、紫外分光光度法	309
丙、硝化比色法	309
有机蒸气	309
甲、气相色谱法	309
乙、气相色谱法	312
萘	314
甲、气相色谱法	314
乙、乙醚-乙醇比色法	316
萘烷	317
气相色谱法	317
四氢萘	319
气相色谱法	320
多环芳烃	320
气相色谱法	320
苯并[a]芘	323
甲、荧光分光光度法	323
乙、高压液相色谱法	327
第十一章 醛 酮	330
甲醛	330
甲、酚试剂比色法	330
乙、变色酸比色法	331
丙、乙酰丙酮比色法	332

丁、气相色谱法	334
乙醛	335
气相色谱法	335
三氯乙醛	336
吡啶-碱比色法	337
丙醛	338
气相色谱法	338
丁醛	338
气相色谱法	338
丙烯醛	338
甲、4-己基间苯二酚比色法	339
乙、气相色谱法	340
丙、气相色谱法	342
糠醛	344
苯胺比色法	344
丙酮	345
甲、糠醛比色法	345
乙、盐酸羟胺快速比色法	346
丙、气相色谱法	348
环己酮	348
糠醛比色法	348
第十二章 醇酸酐酸酯醚酚	350
甲醇	350
甲、变色酸比色法	350
乙、气相色谱法	351
氯乙醇	352
变色酸比色法	352
丙醇	354
气相色谱法	354
二氯丙醇	354
变色酸比色法	354
丁醇	356
甲、气相色谱法	356
乙、气相色谱法	356
戊醇	356
对二甲胺基苯甲醛比色法	357
辛醇	258
气相色谱法	358
丙烯醇	358
对二甲胺基苯甲醛比色法	358
环己醇	359
甲、邻苯二酚比色法	359
乙、气相色谱法	361

甲硫醇.....	362
甲、对二甲胺基苯胺比色法.....	362
乙、气相色谱法.....	363
乙硫醇.....	365
甲、对二甲胺基苯胺比色法.....	365
乙、气相色谱法.....	365
丁硫醇.....	366
甲、对二甲胺基苯胺比色法.....	367
乙、气相色谱法.....	367
甲酸.....	367
气相色谱法.....	367
醋酸酐.....	368
气相色谱法.....	368
醋酸.....	369
气相色谱法.....	370
丁酸.....	371
气相色谱法.....	371
丁二酸.....	371
气相色谱法.....	371
丁烯二酸.....	371
气相色谱法.....	372
壬二酸.....	373
气相色谱法.....	373
苯二甲酸酐.....	375
紫外分光光度法.....	375
对苯二甲酸.....	376
紫外分光光度法.....	376
醋酸甲酯.....	377
羟胺-氯化铁比色法.....	377
醋酸乙酯.....	379
羟胺-氯化铁比色法.....	379
醋酸丙酯.....	379
羟胺-氯化铁比色法.....	379
醋酸丁酯.....	380
羟胺-氯化铁比色法.....	380
醋酸戊酯.....	380
羟胺-氯化铁比色法.....	381
丁酸丁酯.....	381
气相色谱法.....	381
硫酸二甲酯.....	382
气相色谱法.....	383
硫酸二乙酯.....	384
气相色谱法.....	384

甲 基丙烯酸甲酯.....	384
羟胺-氯化铁比色法.....	384
磷酸三甲苯酯.....	386
紫外分光光度法.....	386
二异氰酸甲苯酯.....	387
甲、盐酸萘乙二胺比色法.....	387
乙、盐酸萘乙二胺比色法.....	389
丙、高压液相色谱法.....	390
六甲撑二异氰酸酯.....	392
甲、紫外分光光度法.....	393
乙、高压液相色谱法.....	394
乙醚.....	394
重铬酸钾比色法.....	394
氯甲基甲醚.....	393
气相色谱法.....	396
双氯甲醚.....	396
气相色谱法.....	396
联苯醚.....	398
乙醚-丙酮比色法.....	398
酚.....	398
甲、4-氨基安替比林比色法.....	398
乙、高压液相色谱法.....	400
丙、气相色谱法.....	401
丁、气相色谱法.....	403
甲酚.....	404
甲、高压液相色谱法.....	404
乙、气相色谱法.....	404
五氯酚及其钠盐.....	405
4-氨基安替比林比色法.....	405
2-萘酚.....	406
对硝基重氮苯比色法.....	406
第十三章 有机卤素化合物.....	409
有机氯化物.....	409
硫氰酸汞比色法.....	409
氯仿.....	411
吡啶-碱比色法.....	411
四氯化碳.....	413
吡啶-碱比色法.....	413
二氯乙烷.....	414
甲、吡啶-碱比色法.....	414
乙、气相色谱法.....	415
氯乙烯.....	417
气相色谱法.....	417

三氯乙烯	420
甲、吡啶-碱比色法	420
乙、气相色谱法	421
四氯乙烯	422
甲、吡啶-碱比色法	422
乙、硫氰酸汞比色法	423
丙、气相色谱法	424
3-氯丙烯	424
气相色谱法	424
氯丁二烯	425
气相色谱法	425
氯苯	427
吡啶-碱比色法	427
二氯二苯三氯乙烷 (滴滴涕)	428
甲、气相色谱法	428
乙、硝酸银比浊法	430
六氯环己烷 (六六六)	431
甲、气相色谱法	431
乙、硝酸银比浊法	433
溴甲烷	434
甲、1,2-萘醌-4-磺酸钠比色法	435
乙、硝酸银比浊法	436
碘甲烷	437
1,2-萘醌-4-磺酸钠比色法	437
二碘甲烷	439
淀粉比色法	439
碘乙烷	439
淀粉比色法	439
有机氟化合物	440
气相色谱法	441
二氟一氯一溴甲烷	442
气相色谱法	443
二氟二溴甲烷	443
气相色谱法	443
第十四章 有机含氮化合物	444
脂肪族胺	444
甲、纳氏试剂比色法	444
乙、气相色谱法	446
丙、气相色谱法	448
芳族胺	449
气相色谱法	450
二乙胺	452

二硫化碳比色法	452
乙二胺	454
2,4-二硝基氯苯比色法	454
氮丙啶	455
高压液相色谱法	455
苯胺	457
盐酸萘乙二胺比色法	457
甲苯胺	458
甲、对二甲胺基苯甲醛比色法	459
乙、对硝基重氮苯比色法	460
二甲苯胺	461
对硝基重氮苯比色法	462
间苯二胺	462
盐酸萘乙二胺比色法	462
1-萘胺	463
重氮苯磺酸比色法	463
二甲基甲酰胺	465
羟胺-氯化铁比色法	465
己内酰胺	466
甲、羟胺-氯化铁比色法	466
乙、1,2-萘醌-4-磺酸钠比色法	468
三氯硝基甲烷(氯化苦)	470
盐酸萘乙二胺比色法	470
硝基苯	472
甲、盐酸萘乙二胺比色法	472
乙、气相色谱法	473
硝基甲苯	474
对二甲胺基苯甲醛比色法	474
甲苯胺、硝基甲苯的分别测定	475
对二甲胺基苯甲醛比色法	475
4-硝基-2-氨基甲苯	475
盐酸萘乙二胺比色法	475
二硝基苯	477
甲、气相色谱法	477
乙、乙醚-丙酮比色法	478
一硝基氯苯	480
盐酸萘乙二胺比色法	480
二硝基氯苯	482
盐酸萘乙二胺比色法	482
三硝基甲苯	483
甲、乙醇-碱比色法	483
乙、气相色谱法	484
环三亚甲基三硝胺(黑索金, RDX)	486

晶红亚硫酸比色法	486
乙腈	487
气相色谱法	487
丙烯腈	490
甲、吡啶-苯胺比色法	490
乙、气相色谱法	492
杀虫脒	492
甲、盐酸萘乙二胺比色法	492
乙、气相色谱法	494
燕麦畏	495
气相色谱法	496
吡啶	498
巴比妥酸比色法	498
第十五章 有机磷化合物	500
敌百虫	500
甲、硫氰酸汞比色法	500
乙、间苯二酚比色法	502
敌敌畏	503
甲、酶-氯化铁比色法	503
乙、2,4-二硝基苯肼比色法	503
丙、气相色谱法	505
敌敌畏、二氯乙醛的分别测定	506
2,4-二硝基苯肼比色法	506
对硫磷	508
甲、盐酸萘乙二胺比色法	508
乙、酶-氯化铁比色法	510
甲基对硫磷	510
甲、酶-二硫-双硝基苯甲酸比色法	511
乙、酶-氯化铁比色法	513
内吸磷	513
酶-氯化铁比色法	514
甲基内吸磷	516
酶-氯化铁比色法	517
甲拌磷	517
酶-氯化铁比色法	517
马拉硫磷	518
甲、酶-氯化铁比色法	518
乙、硫酸钡比色法	518
乐果	520
盐酸萘乙二胺比色法	520
亚胺硫磷	522
甲、变色酸比色法	522
乙、气相色谱法	524