

工业企业 空气中有害气体与蒸气的 綫性比色分析法

[苏联] Е. Д. 菲梁斯卡娅 Т. Н. 科兹利耶娃
И. Г. 沃罗霍宾 著

王 鑫 译 王 夔 阮永道 校

中国工业出版社

54.644
537
C.2

工业企 业 空气中有害气体与蒸气的 綫性比色分析法

〔苏联〕Е.Д.菲梁斯卡娅 Т.Н.科兹利耶娃
И.Г.沃罗霍宾 著

王 鑫 译 王 夔 阮永道 校

中 国 工 业 出 版 社

Е.Д. ФИЛЯНСКАЯ, Т.Н. КОЗЛЯЕВА,
И.Г. ВОРОХОВИН
ЛИНЕЙНО—КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ
МЕТОД АНАЛИЗА
ВРЕДНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ
В ВОЗДУХЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ВЦСПС
ПРОФИЗДАТ—1958

* * *

工业企业空气有害气体与蒸气的
线性比色分析法

王 鑫 译

王 龔 阮 永 道 校

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京修门内路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092\frac{1}{32}$ ·印张 $37\frac{1}{8}$ ·字数82,000

1962年3月北京第一版·1965年6月北京第二次印刷

印数4,911—6,680·定价(科四)0.42元

*

统一书号: 15165·1359(化工-42)

本书是介绍空气中气体与蒸气的綫性一比色分析法，及根据此法所拟制的輕便式气体分析器。

书中叙述了寻求与制备指示粉与指示管的方法，又讲述了气体空气混合物的制造方法及其检查。

本书供技术安全工作者、卫生监督人員，以及工厂、科学研究与工业卫生試驗室应用；亦可供同生产劳动保护問題有关的人員参考。

本书为江苏省盐城食品工业学校王鑫同志譯出，由北京医学院公共卫生系劳动卫生教研組王蕤与阮永道两同志校訂。

目 录

序言	3
I. 綫性比色法的基本原理	5
1. 試剂及其在载体上的充載	19
2. 試剂的载体	20
3. 载体的制备	22
瓷粉	22
硅胶	25
II. 指示粉	28
1. 測定硫化氢用的指示粉	29
2. 測定氯用的指示粉	34
3. 測定二氧化氮用的指示粉	36
4. 測定氮用的指示粉	40
5. 測定二氧化硫用的指示粉	42
6. 測定二氧化硫时用的滤管	45
7. 測定汽油蒸气用的指示粉	47
8. 測定苯蒸气用的指示粉	49
9. 測定甲苯蒸气用的指示粉	51
10. 測定乙醚蒸气用的指示粉	52
11. 測定乙醚蒸气时用的滤管	55
III. 氣體分析器的描述	56
1. 仪器的空气采集部分	56
2. 仪器空气采集部分的校准	61
3. 指示管	65
IV. 校准	73
1. 測定空气中硫化氢用的气体分析器的校准	73

07956

2. 测定空气中氟用的气体分析器的校准	82
3. 测定空气中二氧化氮用的气体分析器的校准	86
4. 测定空气中氨用的气体分析器的校准	95
5. 测定空气中二氧化硫用的气体分析器的校准	99
6. 测定空气中汽油蒸气用的气体分析器的校准	102
7. 测定空气中苯蒸气用的气体分析器的校准	104
8. 测定空气中甲苯蒸气用的气体分析器的校准	107
9. 测定空气中乙醚蒸气用的气体分析器的校准	108
V. 气体分析器的使用	110
文献	120

07020

序 言

在我国，許多工业部門中广泛地采用了利用化学物質的工艺过程，这样就能使生产工厂的空气污染。要提供安全、正常与具有高度生产能力的劳动条件在頗大程度上，和正确地检查工业企业空气介質的状况关系很大。这种检查，只有用能迅速定量测定生产工厂空气中的有害物質的方法与仪器才能实现。因为只有这样才能及时地采取保健措施及預防职业病的发生。

綫性比色法的重要优点之一就在于它非常簡便。沒有化学知識的人，亦可用根据这种原理制成的仪器来定量測定空气中的有害物質的含量。

这种方法另外的重要优点，就是測定快速、客觀与所得結果足够准确。現有的快速法〔5—6〕，測定浓度是借助于将所得的顏色同标准色标相比較。这种方法的特点是进行分析相当快速；但是，为了获得明显的色标，各标准間的顏色强度必須显著不同，而这点仅仅在各标准中的物質浓度的差別不少于0.5—1倍时才能达到。这样，在測定接近于容許限度的浓度时，必然会造成很大的偏差。

尚应指出，这种根据綫性比色原理制成的仪器还有这样一种极为可貴的性質，即可在生产工厂工作地点，直接进行空气介質的分析，同时，分析時間只要1—6分钟。

在工业卫生化学实际中广泛使用的方法〔7—10〕，不論那一个，都沒有同时具有上述的优点，因为这些方法均需先采集空气样品，随后将它处理与在實驗室条件下进行分析。

本书作者探讨了綫性比色法的基本原理及根据这种原理制成的供快速测定生产工厂空气中一系列有害气体与蒸气用的仪器。根据苏联部长會議的決議，已新建了一批生产这种仪器的工厂。現时，綫性比色法已运用在工业卫生化学的实际中。它用来测定空气的有害物質，测定的浓度范围很大，从接近于卫生所容許的限度浓度到劳动保护認為安全的浓度均可测定。特別值得提出，这种方法还可用来指示密閉設備何处严密性不够，而有气体漏失[11—12]。

本书中没有将有关这个問題的文献全部加以利用，而仅援引了最接近于所选题材的工作。由于各方面(包括国外)的多次征詢与請求，这也表明对綫性比色法及其在工业卫生化学領域中的发展前途已增加了兴趣，因此，促使作者将有关这个問題的材料汇编成了本书。

I. 綫性比色法的基本原理

綫性比色法根据在指示管中得到一个着色层, 这个层的长度同通过該管的被驗物的浓度成比例。

指示管中着色层的形成, 是由于通过該管的气体(蒸气)与管内的指示粉所起的反应。在反应时, 释出有色的反应产物, 而使指示粉变成一种与原来不同的顏色。

在滿足下列条件时才能根据指示管变色层的长度来定量測定空气中的有害物质:

a) 在最低被测浓度下, 变色层的顏色应当与原来的不同且很明显;

б) 变色层应当有足以測量而无很大誤差的相当的长度和明显的分界綫;

в) 变色层的长度应当同浓度成比例。

为了實現上述条件, 測定所依据的呈色反应必須以較大的速度进行, 以便充載在載体上的試剂与通过指示管的气体之間迅速地建立平衡状态。换言之, 在試驗条件下, 充載在載体上的試剂层, 应当具有严格一定的化学吸着容量。

指示粉层的化学吸着容量, 在最大的情况下, 系指充載在单位重量或单位体积載体上而能以化学当量比与气体相结合的試剂的化学計量活性。粉层的化学計量活性值只有在所有試剂均被利用时才能达到。

在指示管工作的动态情况下, 难于推测指示管着色层中的化学吸着剂层是否达到了化学計量活性, 亦即, 化学吸着剂是否已达完全飽和。所利用試剂的数和充載在載体上的該

試剂的表面大小有关，亦与被化学吸着的物质通过有色的反应产物膜扩散到化学吸着剂的新表面的速度有关。化学吸着层中試剂的利用率，也就是与試剂相結合的气体量，决定于試驗条件。因之，所謂化学吸着容量應該理解为在該試驗条件下能与化学吸着剂相結合的气体量。

指示管的灵敏度决定于根据指示管变色层长度而找得的气体（蒸气）的最小浓度。指示粉的化学吸着容量的大小同指示管的灵敏度成反比。在指示粉的化学吸着容量降低（亦即单位体积指示粉所結合的气体量减少）时，指示管着色层的长度就增加，而顏色强度与分界綫的明显性則减小。换言之，含有此种指示粉的指示的灵敏度就增大。所以，要提高指示管的灵敏度，就需降低化学吸着层的化学吸着容量。但是，其化学吸着容量仅可减少到仍能保持着色层顏色的差别，而且还能准确地确定着色层的分界綫的程度。由此可見，在制作供根据长度定量測定用的指示管时，試驗研究影响指示粉化学吸着容量的有关因素，并同时闡明在維持該測定反应下，可使該容量发生变化的条件，是特別重要的。

指示粉的化学吸着容量同許多因素有关，其中主要的如下：

所用試剂的性质，以及試剂与气体在指示粉表面所进行的化学反应的性质，象：灵敏度，特效性，形成絡合物的能力。

充載于单位重量或单位体积载体上的試剂量及該試剂可造成的表面，后者主要决定于载体的結構；該試剂在载体比表面上的分布特征；試剂沉淀的聚集状况；試剂沉淀的稀释程度等。

进行反应的条件，包括：在其中进行反应的介质；溶剂的性质与被试剂沉淀阻留的数量；充載在载体上的试剂与待测气体（蒸气）相接触的时间；待测气体（蒸气）通过有色的反应产物膜的扩散速度。

由此可见，或是改变试剂的性质与被驗空气通过指示管时管中进行反应的条件；或是改变充載在单位重量或单位体积载体上的试剂量就可以达到改变化学吸着容量的目的。改变加在单位重量或单位容积载体上的试剂总量，或改变载体本身比表面都可使试剂量改变。所以，载体的结构与性质对指示粉的性质有着重要的影响。

结构显著不同的载体，例如硅胶（經測定，其比表面为几百米²/克）与瓷粉（經計算，其比表面为零点几米²/克），虽然单位体积所含有的试剂量一样，但是，它们的性质不可能是一样的。

在第一种情况下，給定量试剂分布在高度分散的表面上，因之为气体极易通过试剂表面創造了条件。能参与同气体相互作用的试剂量接近于化学計算量，单位体积载体上（亦即含有該粉粒的指示管的单位长度）所結合的待测气体量也就相应較大。假如原来单位表面的试剂量不很大的話，那末，就可形成有色的反应产物的薄膜。这样就使指示管粉柱同气体进行反应时个别的粉粒顏色較淡，而且变色层的分界綫不明显。因此，为了增加所得顏色的强度，必須加入較多量的试剂，这样就会使着色层的长度减少，亦即使指示管的灵敏度降低。

在第二种情况下，所取的试剂量分布在比第一种载体小几百倍的表面上，单位表面上的试剂量大大地增加了，气体容易通过的试剂表面也就减少了，那么很少量的试剂就能与

气体起作用。由此可见，这份气体可以分布在较长一段的指示管的粉柱中，因而，后者对该气体的灵敏度也就提高了。粉粒单位表面上有大量原来的试剂，就为形成大量的有色的反应产物创造了条件。这样就使个别粉粒的颜色较深，因而也就使指示管粉柱与气体进行反应所得的颜色强度与分界线的明显性增加。装有比表面显著不同的载体的指示管，其特征列于表1与表2。

载体的比表面系在测孔计上用压入水银的方法来测定

载体的比表面与试剂溶液的浓度对着色层长度
及其分界线的影响

表 1

载体 名称	比表面 米 ² /克	$Pb(CH_3COO)_2$ 的浓度, %	$Pb(CH_3COO)_2$ 的充载量		着色层的 长度, 毫米	特 征		$Pb(CH_3COO)_2$ 的浓度, %
			毫克/米 ²	毫克/克		颜 色	分界线	
硅胶	326	0.5	0.018	5.9	20	很 淡	极看不清	88.0
硅胶	326	1.0	0.037	12.1	12	黑 色	较看不清	71.4
硅胶	326	1.5	0.055	17.9	9	黑 色	明 显	64.2
瓷粉	0.44	5.0	11.4	5.01	34	浅 色	看 不 清	28.0
瓷粉	0.44	7.5	17.0	7.48	29	较 黑	较看不清	22.0
瓷粉	0.44	10.0	22.8	10.0	23	黑 色	明 显	20.5
瓷粉	0.44	15.0	34.1	15.0	21	黑 色	明 显	15.1

硅胶的比表面对着色层长度及其分界线的影响

表 2

硅胶灼烧温度, ℃	S, 米 ² /克	着色层的长度, 毫米	特 征	
			颜 色	分 界 线
400	326	10	暗 绿 色	明 显
750	232	18	绿 色	尚 能 看 出
1000	147	27	淡 绿 色	看 不 清

的，測孔計是由 Т.Г. 普拉契諾夫 (Плаченков) 与 В.А. 阿列克桑德羅夫 (Александров) [24, 25] 教授在以連索維特 (Ленсовет) 命名的列寧格勒工藝學院中，于 Т.Г. 普拉契諾夫 (Плаченков) 教授指导下，設計構造而成。

表 1 材料表明，应用硅胶作为载体，当每 1 米³ 上充載 0.037 毫克醋酸鉛时，这种指示管粉柱同硫化氢反应就可形成黑色，而用瓷粉作载体时，則要充載 22.8 毫克才能获得。在上述条件下，充載在硅胶上試剂的利用率达到 71.4%，充載在瓷粉上的为 20.5%。装有硅胶的指示管的着色层长度为 12 毫米，装有瓷粉的为 23 毫米。

在使用硅胶的場合下，管中存在着巨大的試剂接触表面，这样就較完全地利用此試剂創造了条件，亦即，单位体积粉柱所結合的待测气体量較多。因之使着色层的长度减小（見表 1），并使含硅胶的指示管的灵敏度低于装有以瓷粉作为試剂载体的指示粉的管。

利用不同溫度下加以处理的方法来减小硅胶的比表面时，就可見到着色层的长度加长，顏色的强度与分界綫的明显性减小（見表 2）。

是否可能用小比表面物质作为载体，决定于所用試剂的性质和該試剂与某种气体間所起的反应的性质。問題在于要在此种小表面上固定足够量的試剂，使它与最少量气体作用时能形成有强烈顏色的有色反应产物膜。解决这个任务要把几个問題綜合在一起，象試剂沉积物的机械强度、該試剂与待测气体所起反应的灵敏度、反应产物的着色能力等等。

在每一个別場合下，到底能用哪一种载体，这个問題可从所进行的相应的实验結果中得到解决。载体使試剂固定在

其表面上的能力，决定于它的结构——多孔性发达的程度与孔沿其有效半径分布的情况。载体的比表面愈大，则它就愈能固定各种试剂。但是，随着载体比表面的增加，试剂的接触表面也就增加，这样，装填这种指示粉的指示管的化学吸着容量就会增大，亦即其灵敏度降低。

载体的粒度对指示粉的化学吸着容量的影响因载体比表面的不同而异。在比表面极大时，如按每克几百米²来计算，则单从粉粒的几何学大小来看单位体积载体所增加的外表面要比总比表面小得多，因此，实际上对通过充载在载体上的试剂表面的大小并无影响。

如表3材料所示，在粉粒的平均大小从0.175扩大到0.275毫米时，着色层的长度从18增加到20毫米。

着色层长度同硅胶粒大小的关系

表 3

粒 子 大 小， 毫米	粒子的平均大小， 毫米	着色层的长度， 毫米	分界线的特征
0.15—0.20	0.175	18	明 显
0.20—0.25	0.225	19	明 显
0.25—0.30	0.275	20	看 不 清

在比表面较小（数量级为零点几米²/克）时，粉粒的几何学大小的增大，就可使单位体积载体的总外表面有若干减小，亦即减小充载在此载体上的试剂的可通过表面，这样也使指示粉的化学吸着容量降低，亦即增加着色层的长度。如表4材料所示，粉粒的平均大小从0.175增加到0.275毫米时，着色层的长度就从22增加到32毫米。

充载在载体上的试剂与被验物的接触时间的影响，决定于试剂在单位载体表面上的分布特征。

着色层的长度与瓷粒大小的关系

表 4

粒 子 大 小, 毫米	粒子的平均大小, 毫米	着色层的长度, 毫米	分界线的特征	
0.15—0.20	0.175	22	明	显
0.20—0.25	0.225	28	明	显
0.25—0.30	0.275	32	明	显
0.30—0.38	0.340	37	看	不 清

当一定量的试剂充载在极大表面的载体（硅胶）上时，试剂以一薄层分布在巨大的表面上，因此，具有很大的可通过表面，这样必然会使同量的试剂与气体起反应，甚至在待测气体与该指示粉的接触时间不同时也是如此。所以，气体与试剂的接触时间不影响指示粉的化学吸着容量。这点也表明，被验空气通过该指示粉层速度的变动对着色层的长度没有影响。象：当速度从30增加到200毫升/分钟时，着色层的长度仍保持不变，但分界线却变得看不清（表5）。

在小表面载体（瓷粉）上充载同样量的试剂时，则见到另外一种现象。

通过被验空气的速度对指示粉着色层长度的影响

(试剂的载体为硅胶)

表 5

通 过 被 验 空 气 的 速 度, 毫升/分钟	着色层的长度, 毫米	分界线的特征	
30	40	明	显
50	41	明	显
100	40	明	显
150	41	尚 可	看 清
200	40	看	不 清

在此情况下，试剂以很厚一层分布在小表面上，因此具

有一个不易通过的表层。因此，能与待测气体起作用的試剂量便决定于該气体通过反应产物层到达較深試剂层的扩散程度。随着气体与試剂接触時間的縮短，可以参加反应的試剂量便减少，从而使这个指示粉的化学吸着容量减小。这点表现在：随着被驗空气通过指示粉层的速度的增加着色层的长度亦增加。如当速度从30增加到150毫升/分钟时，着色层的长度就从23增加到35毫米，分界綫明显性也减少(表6)，这是由于单位試剂表面上的被結合醋酸鉛量减少所致。

通过被驗空气的速度对指示粉着色层长度的影响

(試剂的载体为瓷粉)

表 6

通过速度， 毫升/分钟	着色层的 长度， 毫米	分界綫 的特征	根据計算，瓷粒的外表面， $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 厘米 ² 的结合量			
			对 1 毫米指 示管的长度	着色层中， 厘米 ²	毫克	毫克/厘米 ²
30	23	明 显	1.02	23.4	0.135	5.87
50	26	明 显	1.02	26.5	0.135	5.09
80	29	明 显	1.02	29.6	0.135	4.56
100	32	尚可看出	1.02	32.6	0.135	4.14
150	35	看 不 清	1.02	35.7	0.135	3.78

由此可見，具有不同比表面的载体就具有不同的性質。在某种場合下，大表面的载体重要，而在另一种場合下則相反，小表面的载体却又重要了。选择哪一种载体，要决定于在每一个別場合中参加被驗空气通过指示粉层的过程中所起的反应的物質的特征。

除了改变载体結構外，降低指示粉的化学吸着容量，尚可借助于許多方法：

1. 最簡單的方法是减少充載在单位重量（体积）载体上的試剂量。要做到这点，可以改变試剂基本溶液的容量对

载体重量的比例(表 7)或用浓度較低的溶液(表 8 与表 9)。

着色层长度及其分界綫同試剂溶液容量(毫升)

对载体重量(克)的比例值的关系

表 7

試剂的容量对载体重量的比例, 毫升:克	着色层的长度, 毫米	分界綫的特征
1.30:1	6	明 显
1.20:1	8	明 显
1.10:1	10	刚 看 不 清
1.00:1	12	較 看 不 清
0.75:1	15	看 不 清

着色层长度及其分界綫同試剂基本溶液

稀释度的关系

表 8

稀 释 度	着 色 层 的 长 度, 毫米	分 界 綫 的 特 征
1:1	5	明 显
1:2	8	明 显
1:4	14	明 显
1:5	17	明 显
1:7	22	明 显
1:8	25	明 显
1:9	29	明 显
1:10	33	尚 可 看 出
1:11	36	看 不 清

随着試剂溶液的浓度(見表 8 及表 9)或試剂溶液的容量对载体重量的比例值(見表 7)的减小,充載在载体上的試剂量也就减少。当同容量的含有給定浓度待测气体(蒸气)的被驗空气通过这种指示粉柱时,粉柱中所含有的試剂量愈少,則被驗空气分布的体积就愈大。因此,减小所用試剂的