

空气中有毒物质的快速测定方法



中国工业出版社

54.67
361

空气中有害物质的快速测定方法

[苏联] E.A.佩列古德 M.C.貝霍夫斯卡娅 E.B.格尔涅特 著

李志賢 魏黑智 譯

林言訓 校

zk556/30

中国工业出版社

Е.А.Перегуд, М.С.Быховская Е.В.Гернет
БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА·1962

* * *

空气中有毒物质的快速测定方法

李志賢 魏黑智 譯

林言訓 校

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里7区8号楼)

中国工业出版社出版 (北京住棚路10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第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·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $8^{5/8}$ ·字数206,000

1965年4月北京第一版·1965年4月北京第一次印刷

印数0001—4,420·定价(科四) 1.10元

*

統一书号: 15165·3768 (化工-349)

生产場所、試驗室的空气往往容易被有害气体、蒸气和粉尘等所污染。这些有害物质在空气中超过极限允許浓度时，就会危害工作人員的健康，引起急性或慢性中毒；有些物质与空气混合形成爆炸混合物，則会导致爆炸事故的发生。因此，經常測定工作地点空气中有害物质的含量，是做好工业卫生、安全技术和劳动保护工作的不可缺少的措施之一。此外，如密閉容器、气罐、化工設備和管綫的检修、清洗和漏气現象的发现以及矿井下、船艙內、地下道工作条件的查明等等，都要求測定有害物质的含量。

快速測定方法具有简单、准确、迅速、价廉等优点，有些快速仪器还能进行自动連續分析，并有指示信号装置。毋庸置疑，快速測定方法是有着广闊的发展前途。

本书系苏联E. A. 佩列古德等在多年实际工作基础上收集众多的文献資料而編写，并經化学博士 И. М. 科連曼校閱。它是目前国内外关于有害物质快速測定論述的較为全面的一本书。

原文书本來附有索引，因考慮到本书的目录編写詳細，便于查找，在中譯本中已將索引省略；此外，与技术內容关系不大的个别詞句亦有所刪节。由于本书涉及顏色名称較多，目前在这方面的譯名又不够統一，中譯本編者將它們作为本书附录列在后面，以供讀者参考。

本书可供从事科学研究、安全技术、工业卫生、瓦斯救护以及劳动保护等工作人員閱讀参考。

前 言

检查企业、車間、操作崗位等地的空气介质是保护人們健康而采取的重要措施之一。如果知道危险物质的浓度及其变化范围，便可防止急性和慢性中毒。而在很多情况下，还可防止爆炸和火灾发生。使用卫生化学快速分析方法，就有可能在很短時間內确定被测定物质的浓度变化。所以使用这种方法，除了一般意义外，并具有非常重要的意义。

本书专门叙述在空气介质中常見并对人体有中毒作用的大量物质的快速测定方法。

作者由于在空气卫生的化学分析方面有着多年的工作经验，因而有可能对記載于各种文献資料中的大量快速分析方法，进行綜合、有批判地作出评价并从中选择出最重要的材料来。书中所引証的大部分方法都由作者本人研究过或試驗过的。

本书分成三章。第一章是叙述在采用空气中有毒物质的快速测定方法时，所使用的取样方法及专门的仪器。特別着重地叙述了气体的定量配制問題和有毒物质与空气的混合物的制备方法。

第二章专门叙述空气介质中最常見的有毒物质①的测定方法。

考虑到生产中空气介质条件的繁杂情况，与被测定物质同时存在的杂质特点以及組份的变化无常，作者認為对每一种物质的测定有必要引証几种方法，而在很多情况下又必須引証同一方法中的各种方案。这使化学工作者有可能根据具体技术的可能性和待解决的問題性质来选择最合理的分析方法。

本书第三章是叙述用于快速测定有毒气体和蒸气的固定式和

① 原子量和分子量均系根据 1961 年的資料所引証的（氧标度）。

IV

携带式仪器，以及简易气体指示器和气体测定器等。

作者将以感激的心情接受对本书缺点的一切指正。

作 者

目 录

前言	
緒論	1
第一章 空气采样方法及有毒物质	
与空气混合物的配制方法	6
空气采样	6
配制有毒物质与空气的混合物的方法	15
参考文献	27
第二章 有毒物质的测定方法	29
氨	29
綫性比色測定	29
溶液比色測定	30
氨、脂肪胺和氧化乙稀的試紙法測定	32
其他測定方法	34
氮氧化物	34
二氧化氮的溶液比色測定	35
二氧化氮的指示管法比色測定	37
二氧化氮的綫性比色測定	38
一氧化氮和二氧化氮总量的綫性比色測定	40
二氧化氮的重氮化联苯胺与 β -萘酚偶合反应法的比色測定	40
二氧化氮及其与一氧化氮总量的其他測定方法	41
硫化氢	42
綫性比色測定	42
試紙法比色測定	43
溶液法比色測定	45
其他測定方法	46
在有二氧化硫存在的情况下硫化氢的綫性比色測定	46
二硫化碳	47

二硫化碳和硫化氢共同存在时的比色测定	47
亚硫酸酐 (二氧化硫, 亚硫酸气)	50
綫性比色测定	50
碘还原反应的溶液比色测定	52
試紙法比色测定	53
品紅甲醛試剂法比色测定	55
其他测定方法	57
硫酸 (雾)	58
試紙法比色测定 (半定量)	58
指示胶片法比色测定	61
硫酸、盐酸和氢氟酸的綫性比色测定	61
砷化氢 (胂)	62
試紙法比色测定	62
磷化氢 (磷)	65
綫性比色测定	66
銻化氢 (胂)	67
比色测定	67
氰化氢 (氢氰酸)	68
綫性比色测定	68
試紙法比色测定	70
快速比色测定	71
其他测定方法	72
氟化氢	73
溶液法比色测定	74
綫性比色测定	75
試紙法比色测定	76
其他测定方法	77
氟	77
綫性比色测定	78
比色测定	78
氯	80
綫性比色测定	80
溶液法比色测定	81

联苯胺试纸法比色测定	83
荧光黄试纸法比色测定	84
其他测定方法	85
溴	85
比色测定	85
綫性比色测定	86
馬錢子碱还原反应法比色测定	87
其他测定方法	88
碘	88
比色测定	88
臭氧	89
螢光法	89
綫性比色测定	90
试纸法比色测定	91
指示管法比色测定	92
其他测定方法	93
鉛及其化合物	94
试纸法比色测定	94
溶液法比色测定	96
四乙鉛	98
指示管法比色测定	98
碘法(半定量)测定	100
汞	101
空气中汞蒸气的发现	101
溶液法比色测定	102
指示管法比色测定	103
指示管法的发明和定量测定	104
氧化鋅	105
试纸法比色测定	105
光电比色测定	106
鉻酐	106
试纸法比色测定	107
巯基鎳	108

比色測定	108
硝酸銀反應法綫性比色測定	109
磷鉬鉬酸反應法綫性比色測定	110
其它測定方法	112
二氧化碳 (碳酸, 碳酸氣)	112
比色測定	113
指示法	114
一氧化碳	116
綫性比色測定	116
指示管法比色測定	119
硅鉬酸法比色測定	120
联苯胺 (4,4-二氨基联苯)	122
吡啶反應法比色測定	122
对二甲胺基苯甲醛或对二甲胺基苯甲醛法比色測定	123
汽油	124
碘酸钾法綫性比色測定	124
鉬酸酐还原法測定	125
乳液法	127
苯	128
綫性比色測定	128
苯及其同系物的測定	129
苯及其同系物的比色測定	130
快速比色測定	131
甲苯	133
綫性比色測定	133
乙醚	134
綫性比色測定	134
乙炔	136
溶液法比色測定	137
綫性比色測定	138
光氣 (碳酰氯)	140
試紙法比色測定	140
試紙法測定	142

指示笔法(半定量)测定	143
含氯有机化合物	144
火焰显色法测定	144
三氯代乙烯	146
碱性比色测定	146
其他测定方法	148
苯胺	148
靛酚法比色测定	149
碱性比色测定	150
试纸法比色测定	152
试纸法比色测定(半定量)	152
其他测定方法	154
二甲替苯胺	155
比色测定	155
二乙替苯胺	156
比色测定	156
乙醇	157
指示管法比色测定	157
甲醛(蚁醛)	158
指示管法比色测定	159
比色测定	160
丙烯醛	161
比色测定	161
丙酮(二甲基甲酮)	162
比色测定	163
丙酮和乙醛的蒸气比色测定	164
苯酚(石炭酸)	165
比色测定	165
油雾(矿物油)	167
矿物油雾的测定	167
苯乙烯	168
比色测定	168
烷基氯代甲硅烷	169

X

快速比色测定	170
参考文献	171
第三章 气体分析器	178
光学气体分析器	179
测定砷化氢、硫化氢、氯、臭氧和汞蒸气用的自动光电气体分析器	179
测定硫化氢的纪录分析器	183
测定氮氧化物的光电比色气体分析器	184
测定氮氧化物的其他仪器	185
测定二氧化硫的携带式仪器	186
工业企业中空气动态分析光电仪器	187
氨与二氧化硫危险浓度的自动信号器	189
氰化氢危险浓度自动信号器	190
测定汞蒸气的光电仪器	191
测定汞蒸气的携带式气体分析器	192
测定一氧化碳的 ГИП-5 型气体分析器	194
热化学气体分析器	195
测定一氧化碳的固定式气体分析器	195
测定一氧化碳的携带式气体分析器	198
甲烷远距气体测定器	199
测定汽油蒸气爆炸危险浓度的气体分析器	200
OC-3型一氧化碳气体检定器	202
电化学气体分析器	203
自动记录少量二氧化硫的气体分析器	203
测定有毒物质的电导测定装置	205
测定一氧化碳的电导测定气体分析器	208
测定一氧化碳的气体分析器	212
测定硫化氢、二氧化硫与氨的气体分析器	213
快速分析空气的简易仪器	214
УГ-1 型万能气体分析器	214
УГ-2 型万能气体分析器	217
比色气体分析器	221
快速测定一氧化碳的仪器	223
测定一氧化碳的气体指示器	225

利用試紙測定一氧化碳的攜帶式儀器	226
測定少量一氧化碳和二氧化碳的輕便式氣體分析器	228
測定二氧化碳的儀器	229
攜帶式乙烯測定儀	231
JK-1 型測定二氧化硫指示儀	233
礦坑測定硫化氫用袖珍指示器	235
測定氫化硼的攜帶式氣體分析器	236
甲烷與氫的爆炸濃度指示器	237
測定氧和二氧化碳的儀器	238
礦井空氣中甲烷與二氧化碳氣體測定器	240
ГМТ-3 型甲烷氣體測定器	241
КАП-1 型測定有機物的儀器	241
參考文獻	243
附 錄	246
1. 氣體與蒸氣的體積濃度 (1:1000000, 1p.p.m.)	
折成重量濃度 (毫克/升) 的換算表	246
2. 不同種類矽膠的特性 (ГОСТ3956-54)	249
3. 工作廠房空氣中有毒氣體、蒸氣和粉尘的極限允許濃度	250
4. 指示管所採用的反應和試劑	258
5. 本書中所用顏色譯名的俄漢對照表	260

緒 論

在分析工業企业的空气时，主要是采用复杂的分析方法和笨重的取样仪器，这是由于需要测定浓度很小的有毒物质而又往往缺乏十分灵敏的反应关系。通常采用抽取大量被檢驗空气通过吸收介质使被测定的物质聚集^[1]。

在采用吸气取样法时，只能得知取样时有毒物质的总浓度，而不能反映出生产过程中的个别時間內浓度的变化和急剧上升的情况。

生产上的空气介质在時間和空間方面是高度变化无常的。由此可見在厂房內的空气进行任何檢驗时，不能局限于一次測定，只有根据反复測定的結果并考虑所得到的平均浓度以及其变化范围，才有可能作出結論。

采用長時間取样而后进行分析的方法，还不能及时預告空气中有毒物质的危險浓度。

欲理想地解决有毒气体的快速測定問題，最好是采用自动气体分析器，将其安装在可能有气体逸出的地方。但是，这样的仪器生产的数量还不够多，而且用于測定某些物质的类似仪器尚未創制出来。

若在很短的時間內要測定出空气中低浓度的有害物质，就必须对分析方法提出一些特殊要求。

适宜于解决工业卫生任务的分析方法，其特点應該是具有很高的灵敏度，只有这样才有可能取少量的空气进行分析并測定出在瞬間逸出物质的浓度^[2]。同时，最好是保持測定的一般准确度。借助簡易、通用而又携带方便的仪器实现分析的操作技术也是很重要的。

只有利用快速分析法，才能迅速采取措施解决厂房空气中有

害物质所形成的危险情况。使用快速方法，可直接在空气采样的地点以简单的方法进行测量，并能迅速得到结果。

快速分析空气介质的方法更广泛地应用于卫生化学实验室的工作中，并在卫生研究上越来越多地采用这种方法^[3]。

在苏联和国外的许多实验和研究所均在从事快速方法的研究工作^[4]。苏联的化学家们已在快速微量分析方面作出了很大的贡献。

采用所制定的快速方法中有很多方法，可以象用通常方法一样准确地测出有害物质的浓度；其余的一些方法准确度较差，但是可以判断出空气大致的污染程度，其结果也能满足实际应用。

快速分析法对于工业卫生具有很大的意义。但是这些方法尚不能完全代替空气介质的通常分析方法，主要是因为用快速方法所测定的浓度范围大部分是有限制的。由于生产条件和检验任务不同，这两种方法常常必须兼用。

空气介质的快速分析方法和大多数通常方法一样，也是以微量比色测定^[5,6]原理为基础。其中每一种方法均系在各种介质——溶液、试纸或固体吸附剂（一般在硅胶上用试剂溶液浸渍）——中发生颜色反应。

在空气快速分析中所使用的分析方法也是多种多样的。一种是应用在试纸上或指示管中进行定性比色的原理；另一种是根据标准色阶对溶液进行比色的方法。所述的方法系将被分析的空气抽经吸收介质，直至获得标准着色为止。在此种情况下，只使用一个相当于被检验物质一定已知量的标准。

为了简化测定技术和缩短分析时间，还使用了以下的方法。在取样前将取得着色所必需的试剂放入吸收介质中。随着被检验物质被吸收，而产生一种着色，将此着色再根据标准色阶进行比色。

快速分析方法按其原理和测定技术可分为三类：

- 1) 标准色阶法溶液比色测定；
- 2) 试纸法比色测定；

3) 应用指示管的綫性比色法。

第一类方法是以在溶液中对物质进行比色测定为基础的。由于采用固定的标准色阶，并改进了分析空气介质所广泛应用的方法，所以属于快速方法类。

完全按照所采用的方法制备含有精确已知量的被测定物质的标准色阶是很复杂而操作時間又长。所以，在进行快速测定时，需采用顏色与被比色测定的化合物顏色相类似物质的溶液。为此目的，常常采用有机顏料或无机盐类的溶液。随着仿造标准的应用，有很多普通方法已成为快速方法。最好的方法乃是那些在使用时，当被檢驗的物质被吸收液吸收时，即直接生成着色的反应物。在这种情况下，当有固定的色阶时，测定的程序极为简单，只要抽取被檢驗的空气和测量所生成的着色强度。

除了显色的溶液作标准而外，尚采用固体标准（有色玻璃、賽璐珞胶片和載于玻璃板上的着色明胶^[7,8]）。比色测定用的仿造标准的制备技术将在本书叙述相应的方法时加以引証。

用試紙法发现和测定空气中有害物质的快速方法，属于第二类，其原理是試紙的顏色在空气中被所分析的混合物作用而发生变化。

为了发现或以静态法对物质浓度进行半定量测定，将試紙条悬挂于被檢驗的空气中。記下試紙顏色改变时所經歷的时间，便可测定出物质的浓度。使用动态方法时，以一定的速度抽取被檢驗的空气通过玻璃管中的試紙条或通过專門的試紙夹具上的試紙^[9,12]。或者根据試紙条的着色带长度，或根据着色强度测定物质的浓度。为了提高测定的灵敏度，可使反应在小块試紙上进行。将所得到的斑点的着色强度与用水彩顏料绘于致密滤紙上的类似色調的标准着色斑点进行比较。如有色反应生成物的着色稳定，則可使用原色标准色阶，此种色阶可用抽取已知被分析物质浓度的空气通过試紙的方法制得。

第三类为指示管法綫性比色测定。此类就文献中所記載的方法数量而言是为数最多的一类^[10—14]。

綫性比色法是以获得指示粉着色层为基础的。着色层的长度同抽經指示管的空气中所含被檢驗物质的浓度成正比例。在指示管内被檢驗物质和指示粉試剂之間发生反应并生成着色产物。

綫性比色法的特征在于被測定的物质与载体顆粒上的試剂之間的反应是在动态条件下进行的。所以只有某些化合物才适于作試剂，即这种化合物在同被測定的物质发生迅速相互作用时，所生成鮮明的着色反应产物，使含有此試剂的载体原色产生明显的变化。

载体的結構和性质对指示粉的特性有很大的影响。可用各种不同的粉状材料作为試剂的载体，其中效果最好的是：比表面小的一瓷；比表面大的一MCK 或 IIICK 牌号的粗孔硅胶。在 每种情况下关于采用那一种载体的問題，要进行相应的实验之后才能决定。

制备指示粉用的载体要先經酸类处理（主要是用盐酸煮沸的方法），在一定溫度下灼烧并研細到所規定的顆粒度。

將試剂充載于载体顆粒上的基本方法是用試液在精确保持溶液的体积、浓度与载体重量之間的比例关系的情况下处理载体。

指示管应用得成功与否的重要条件就在于能否获得精确和重复的結果。这一点在严格遵守指示粉柱的固定长度、直径和紧密度，载体的粒度成分以及被抽取的空气体积及抽取的速度等条件下是可以达到的。

用指示管測定空气（蒸气）的最好条件是用被檢驗物质和空气的仿造混合物在实验中建立的。

指示管刻度是根据着色层长度与被測定的物质浓度的关系作出的。若知道空气中物质浓度和着色层长度，便可绘出相应的曲线。用已知浓度范围内的綫性关系，可以算出相当于着色层 1 毫米长的物质质量的比例系数。

指示管即可直接用于有气体逸出的地方，亦可用于有气体或蒸气分布的地方。此外，还常用于密封不严的设备的漏气处，作指示气体用。