

72C0002

空气中有害物质 测定

全国毒物测定方法进修班

1972. 10

目 录

样 样	-----	0-1-16
1、硫化氢	-----	1-1-8
2、氯	-----	2-1-7
3、氨	-----	3-1-3
4、氰化氢	-----	4-1-8
5、氰化氢及氰化物	-----	5-1-15
6、磷化氢	-----	6-1-5
7、三氧化硫和硫酸	-----	7-1-2
8、汞	-----	8-1-10
9、铅	-----	9-1-7
10、丙烯腈	-----	10-1-6
11、苯、甲苯和二甲苯	-----	11-1-14
12、硝基苯	-----	12-1-3
13、酚	-----	13-1-17
14、甲醛	-----	14-1-18
15、1605	-----	15-1-6
16、1659	-----	16-1-6
17、快速检气管法	-----	17-1-16
18、色相色谱法在空气分析中的应用	-----	18-1-51

空气采样

在生产过程中，一些原料、半成品、成品以及废料等往往以气体（或蒸气）及烟尘等形式弥散于空气中，污染空气，对空气中有害物质的测定，必须了解毒物的存在情况来采样，分析才能了解其浓度，而採样的正确与否，直接影响测定的结果。

一、採样方法的原理

采样方法分为两大类：

一类为将空气通过吸收液或固体吸附剂，将其中有害物质阻留，起到一个浓缩的作用，原来空气中的有害物质的浓度很低不能直接进行分析，经浓缩才达到可以分析的浓度。

另一类是空气中原来的浓度即能分析，这时可以将空气样品吸入空瓶中或球胆中，带回分析。

1. 吸收液：主要解决气体或蒸气状态物质的吸收问题，当空气样品呈气泡状通过吸收液的时候，由于溶解作用或化学反应而被吸收。

吸收气溶胶时，单凭气泡通过液体，作用就不完全，为加强吸收液的吸收效率目前有两种办法，一个是使空气以很快的速度冲到盛有吸收液的管底，这时颗粒物质由于惯性被冲到管底上，被管中的液体洗去，效率为60—90%，用此原理设计为冲击式吸收管，撞击式吸收管不适合于气体或蒸气的采样，因为气体分子的惯性很小，它主要随空气一起泡掉了，只有溶解或反应速度很快的气体分子，才能吸收完全，另外一个办法是使空气样品通过多孔玻板分散成极细小的气泡进入液体中，这些就是多孔玻板吸收管及U型多孔玻板吸收管，这种吸收管对气体或蒸气物质的吸收效率也较高，但因多孔玻板只有一是

阻力，所以流量较小。

2. 固体吸附剂：常用的为滤纸与滤膜，主要的作用是过滤，它可以阻住0.1微米以上的颗粒，再细的颗粒因所占重量是微不足道的，可以不考虑，滤膜的作用除过滤以外，还有静电作用，所以对粉尘的吸收效率非常高，在使用滤纸时也要注意一是规格，吸收才能完全。

六. 吸收管及采样夹

吸收管的构造以及其中盛放的吸收液，保证对空气中有害物质吸收，对若种不同类型的吸收管要有适当选择。

采样时可用滤膜或滤纸带用采样夹。

1. 大型气泡吸收管，容易洗涤，但在使用时要注意磨口严密，防止漏气，大型气泡吸收管可盛5—10毫升吸收液，采样速度为0.3—1升/分，（见图1）

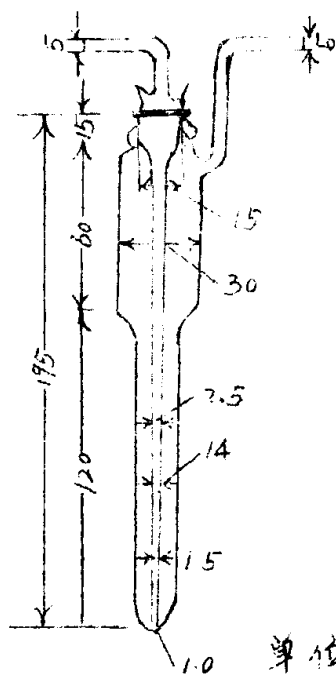
2. 小型气泡吸收管，与大型结构相同，但体积较小，小型气泡吸收管可盛2—3毫升吸收液，采样速度为0.1—1升/分（见图2）

3. 多孔玻板吸收管，可盛5—10毫升吸收液，采样速度为0.1—2升/分，（见图3甲）

4. U型多孔玻板吸收管：本吸收管成U形，可盛5毫升吸收液，采样速度为0.2—0.6升/分，（见图3乙）

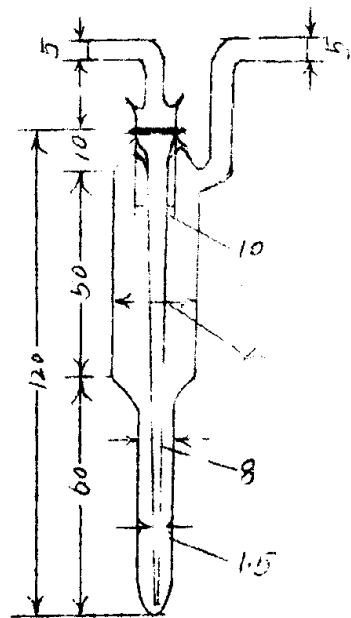
5. 冲击式吸收管：可盛5—10毫升吸收液，采样速度一般为0.8升/分，（见图4）

6. 采样夹，一般可用有机玻璃，塑料，铝或铜等材料制成，主要是装入滤纸或滤膜后连接处严密不漏气，常用于采集铅，吸收效果好（图5）



单位: 毫米

图1. 大型气泡吸收管



单位: 毫米

图2. 小型气泡吸收管

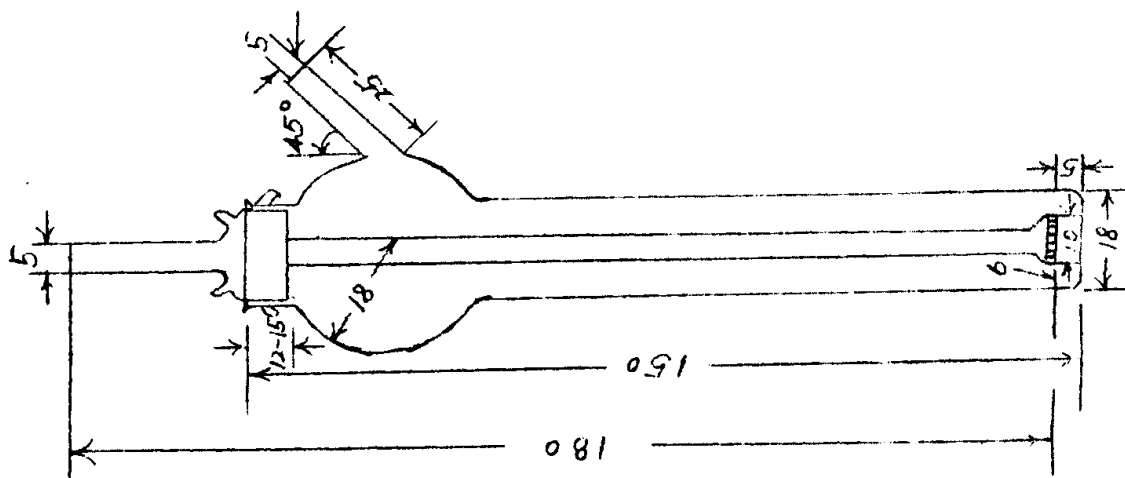


图3. 多孔玻璃吸收管

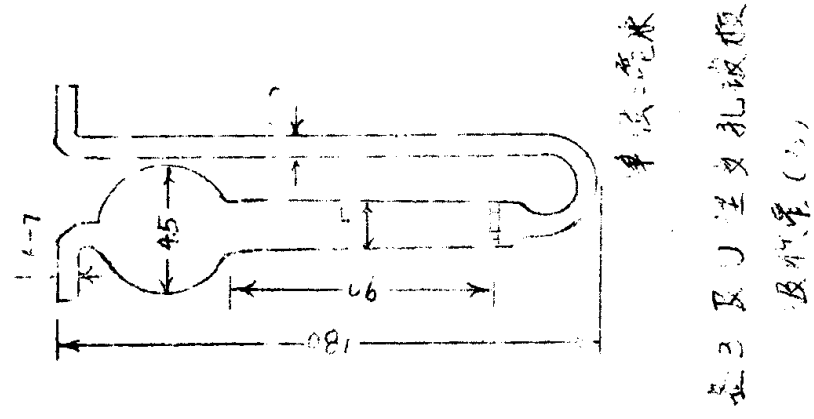
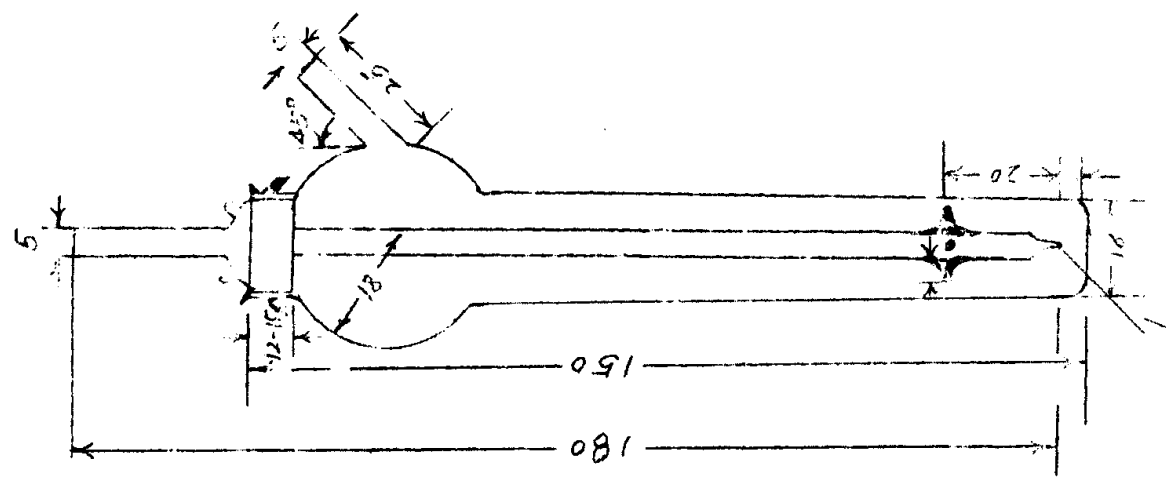


图4.冲击式吸收管

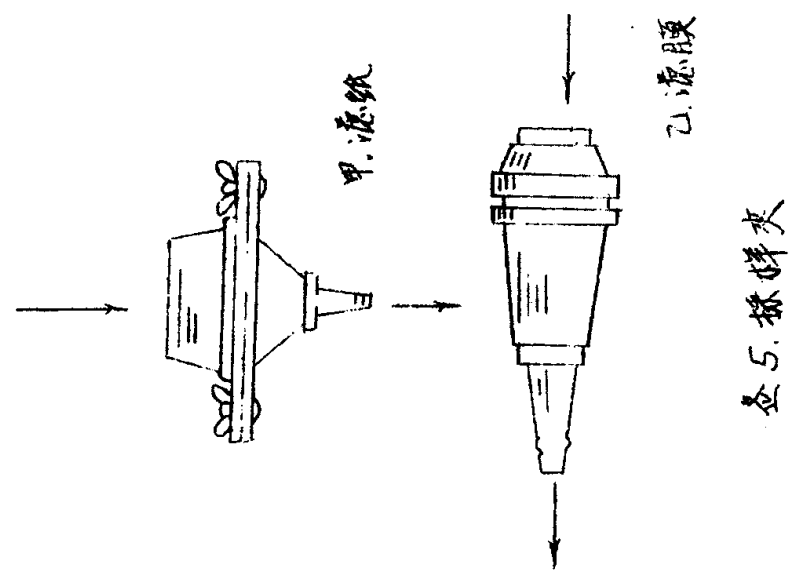


图5.采样夹

三. 气 体 流 量 计

采样时对采样体积的准确性显得极其重要, 采样体积是根据流量计测出, 所以对各种流量计要事前校正才能测出正确采样体积。

作为校正流量用的有皂膜流量计和湿式流量计, 作为经常使用而事前用上面二种流量计校正的有孔口流量计和转子流量计。

1. 皂膜流量计 (图6) 此计为一圆筒形的玻璃管, 标有容积的刻度, 玻璃底部缩小成细玻璃管, 接上橡皮球装有一定量皂膜或合成洗涤剂的溶液, 皂膜流量计的原理使缓慢的气流将一定肥皂膜吹过一定刻度时用秒表计算所需时间, 肥皂膜的阻力极小 (约2—3毫米水柱) 可以忽略不计。

2. 湿式流量计 (图7) 所指示的流量有足够的准确性, 一种产品其表面为5升的湿式流量计, 额定流量为0.5立方米/小时, 即8.3升/分, 最大流量为12.4升/分, 由于流量范围的限制, 只适用于12.5升/分以下流量的校正工作, 如校正20—30升/分流量时, 可将三只湿式流量计并联使用, (图8)

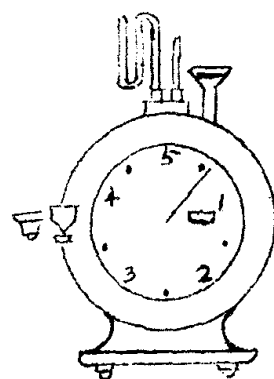
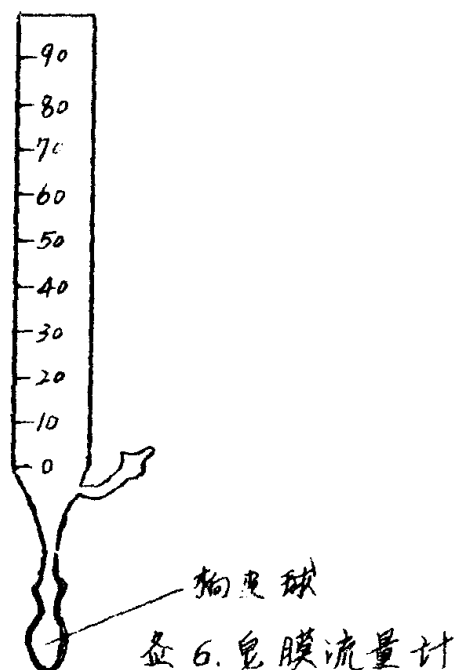


图7. 湿式气体流量计

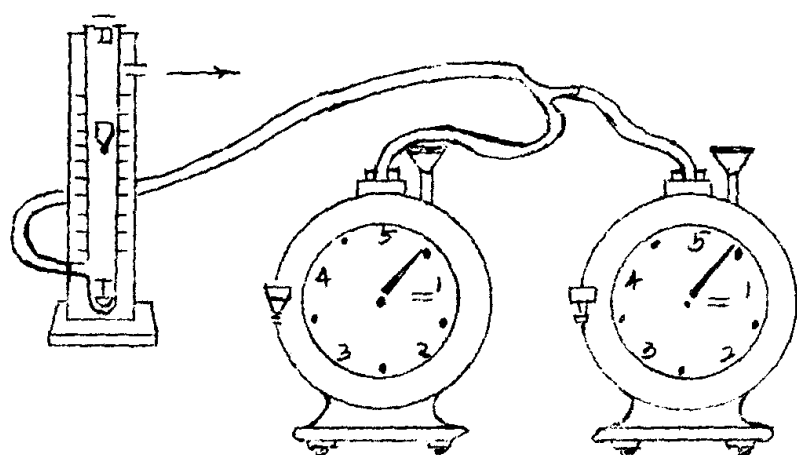


图8. 并联湿式流量计校正大流量的流量计装置示意

3. 孔口流量计:

(表9.10) 此项流量计上端玻璃管中间有一孔口或毛细管, 当空气流经孔口时, 孔口前后二端形成压力差, 反映在U形管上或在内外管上呈现压力小的一侧(或管内)液柱上升, 上升的高度与空气流速成正比, 因此可得出单位时间内空气的流量以升/分计, 由于仪器轻便简便, 准确性高适合现场使用, 孔口大小可按不同流量而更换, 配备0.5, 1, 1.5---5毫米孔口可以测得各种范围的流量, 常用者为1.5及3毫米孔口相当于5升/分以内及15升/分左右的流量, 缺点容易破损。

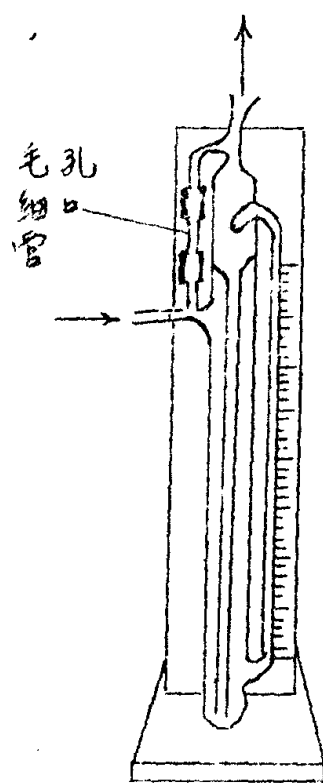


表9. 毛细管式孔口流量计

4. 转子流量计(见表10). 其主体结构为一上端较粗, 下端较细的圆锥形塑料管或玻璃管内放置一只沿着纵座标方向移动的转子式样有多种(见表11). 用有机玻璃, 铝, 铜, 不锈钢

铜、酚醛树脂制成，根据流速范围不同以及耐腐蚀性能不同使用不同材料，其作用原理是当空气气流自下而上通过锥形管移动时转子就上升，气流速度愈快，转子上升得愈高，此计使用简便可直接读数，常用的范围有：测定有密气体流量范围在0—1升/分，0—2升/分，0—3升/分及0—5升/分测定粉尘：流量范围在0—15升/分，0—30升/分及0—50升/分。

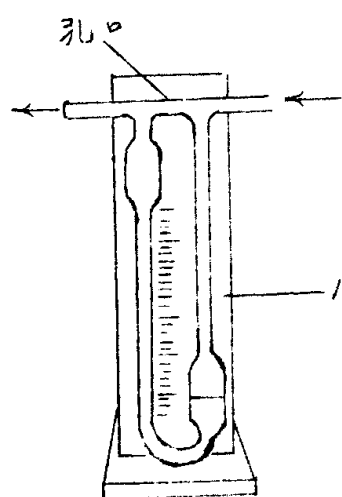
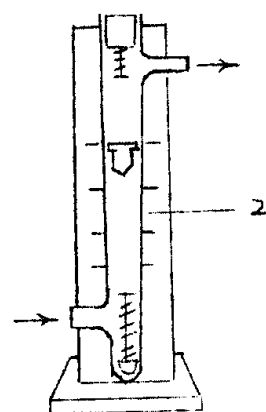
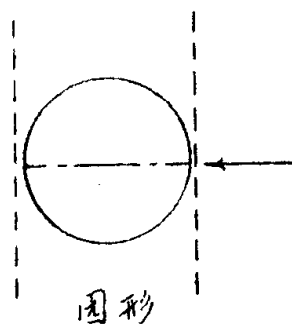


图10.1. 孔口流量计

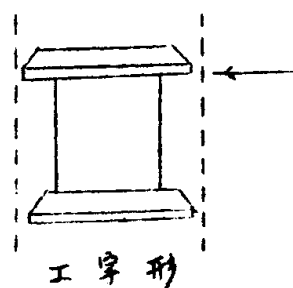


2. 转子流量计



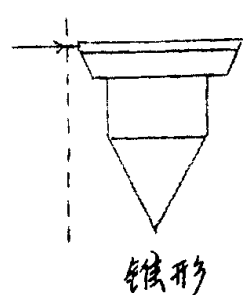
圆形

读数
线

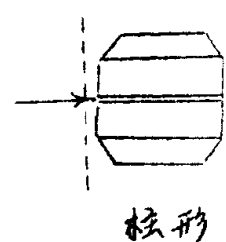


工字形

读数
线



锥形



柱形

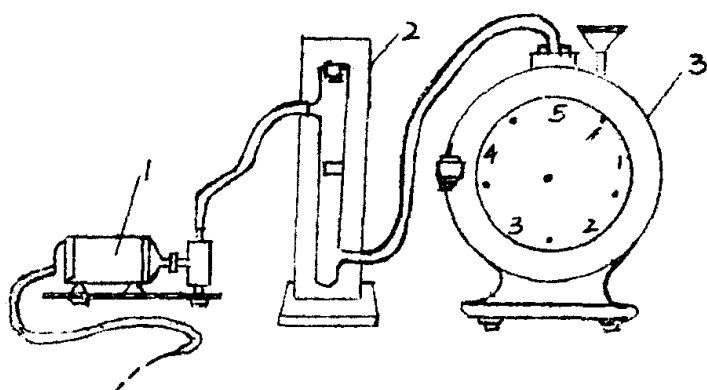
图11. 各种形状的转子（即浮子）

5. 用湿式流量计的校正足的方法和步骤: (参12)

① 将液体注入孔口流量计玻璃管内, 一般以U形管下边球部的 $\frac{2}{3}$ 为准。

② 将采样动力和孔口或转子流量计与湿式流量计相联接其装置次序应为

湿式流量计 → 孔口或转子流量计 → 采样动力



参12. 流量计校正装置示意

1. 采器械(电动机) 2. 转子流量计

3. 湿式流量计

③ 在流量计玻璃管旁贴上压脉纸, 并纪录管内液面的位置标明“0”矣。

④ 开动采样动力如抽气机, 用螺锁夹调节, 使玻璃管内液面升至标准高度用秒表计录湿式流量计每分钟流过的气体量以升计录。

⑤ 按上法自上而下(即自大流量至小流量)标准高度进行标准, 并纪录标尺的高度(厘米)与流量(升/分)的相关关系, 绘制曲线, 备表备用, 此曲线表只适用于所校正的流量计。

6. 湿式流量计即使用得少, 亦需一, 二年进行标准一次, 可使用一个10升的广口瓶, 标准时用秒表计录广口瓶每分钟进

以的体积！即为校正时气体流量筒而的联接以及校正方法如表
示(表13)

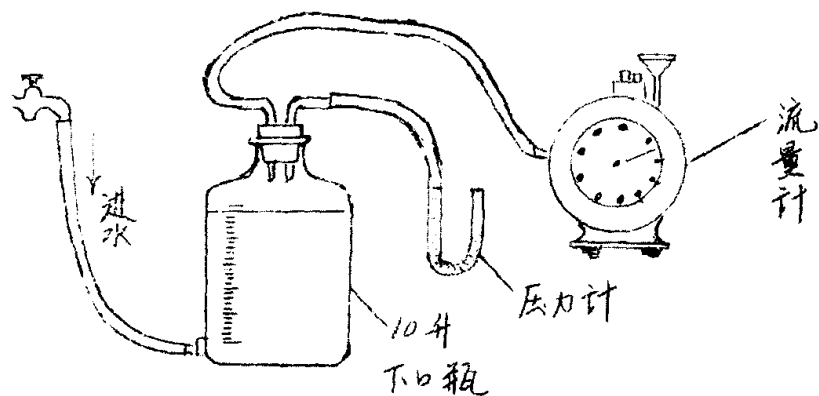


表13. 流量计准确度筒而析是装置

四. 采样器及采样动力

使用时，必须选择能符合要求，并考虑到现场采样的方便，常用者有：

1. 双瓶法：此法适用于较长时间的采样，采样量大，以及采样速度较快，而现场无电源的场合，装置见图14。利用液位差进行抽气，准备二只5升具有容积刻度的大玻璃瓶，将一瓶放满水至刻度以上，置于高水位，另一瓶放在低水位，两个瓶子接上橡皮管将低水位瓶子的一端接管口，用口吸气，使水从高位流至低水位，形成虹吸，将吸收管连接在高水位瓶的短管上。吸引空气的速度随水流速度而改变，可用连接二瓶的橡皮管螺旋夹来调节，速度自1~5升/小时改变到50~60升/小时，范围最大可达1.5~3升/分。

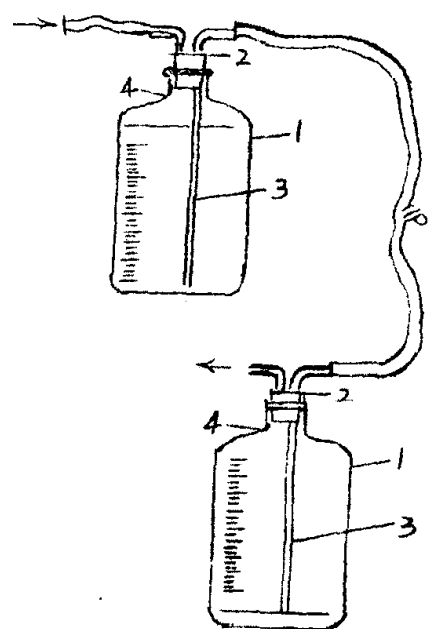


图14. 双瓶吸引器

1—大玻璃瓶 2—塞子 3—长管(虹吸管)
4—短管

使用前必须检查装置严密不漏气，方法为：将高水位瓶进口短管夹紧，打开连接二瓶橡皮管的螺旋夹，此时水向下流，如果很快就停止，几分钟内水面不下降，即表示高水位瓶子不漏气，用同法检查另一瓶子。

使用时，可事先在高水位瓶子的另一端进气口放置一转子流量计，再与吸收管相接，用螺旋夹调节至所需的流量，即可准备采样，打开螺旋夹及秒表即可进行采样。收紧螺旋夹及停止秒表即停止采样。当高水位瓶中水剩于不多时，收紧螺旋夹，上下互换位置，松开螺旋夹，即可继续采样。

2. 注射器法：利用100毫升注射器连接T形管（见图15）进行采样。方法是当采样时由于用手指压紧T形管侧臂管口，推入注射器时用另一手指向前捏住T形管与吸收管连接口，空气即从侧臂管压出，如此连续进行可代替抽气唧筒。

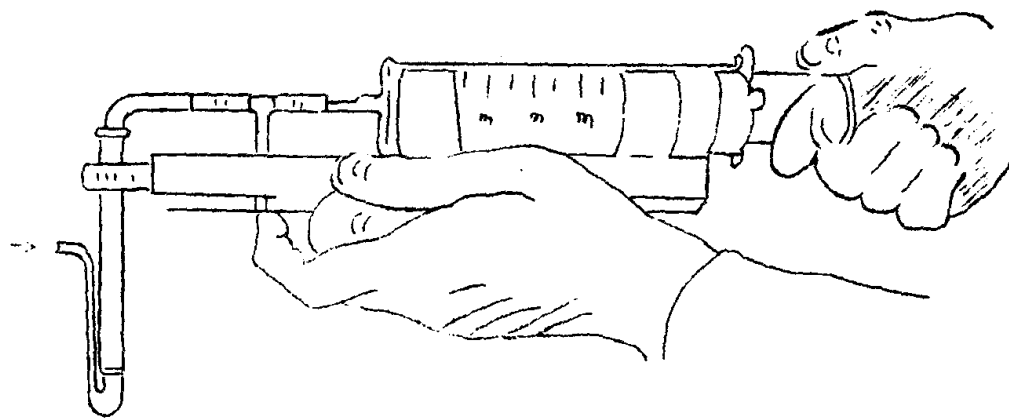


图15 注射器连接T形管，吸收管采样架，采样操作示意图。

3. 定量抽气唧筒（见图17）是一种只能抽气不能打气的金属唧筒，每次能抽吸110~130毫升空气，使用前必须经过校正，一般校正至每抽10毫升（每抽8次即相当于1升）便于计算，同时检查是否漏气。此法适用于采样量较少，以及防火，无电源的场合。

抽气唧筒的校定方法是
以一体积定量计(见页18)
利用水银位法校定,但由于
水银压力差的关係,有2%
左右的误差。为避免这些误
差,可利用如页19的方法。
此法在4处接抽气筒,打开
储水瓶下部开关,使水自橡

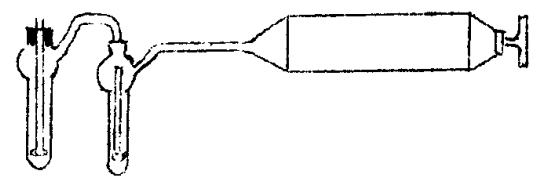
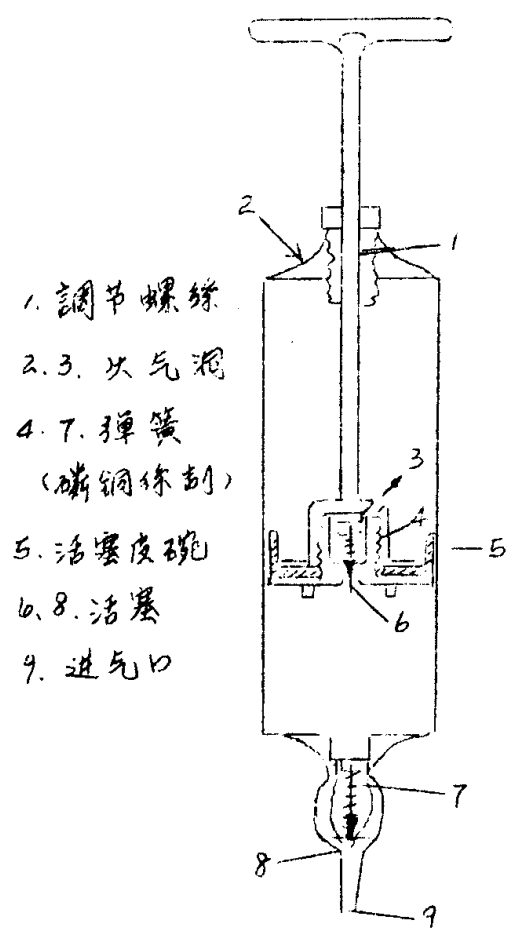


图16 用抽气筒串连采样示意图

皮管内流至刻度管内细玻璃管口,然后将储水瓶水位调节至与
细玻璃管口相平,并固定。打开刻度玻璃管下部开关,放去溢出的
水,关闭,开始抽拉抽气筒,水即流经细玻璃管溢至刻度管内



- 1. 调节螺丝
- 2. 3. 进气阀
- 4. 7. 弹簧
(磷铜条制)
- 5. 活塞皮碗
- 6. 8. 活塞
- 9. 进气口

图17 定量手抽气唧筒

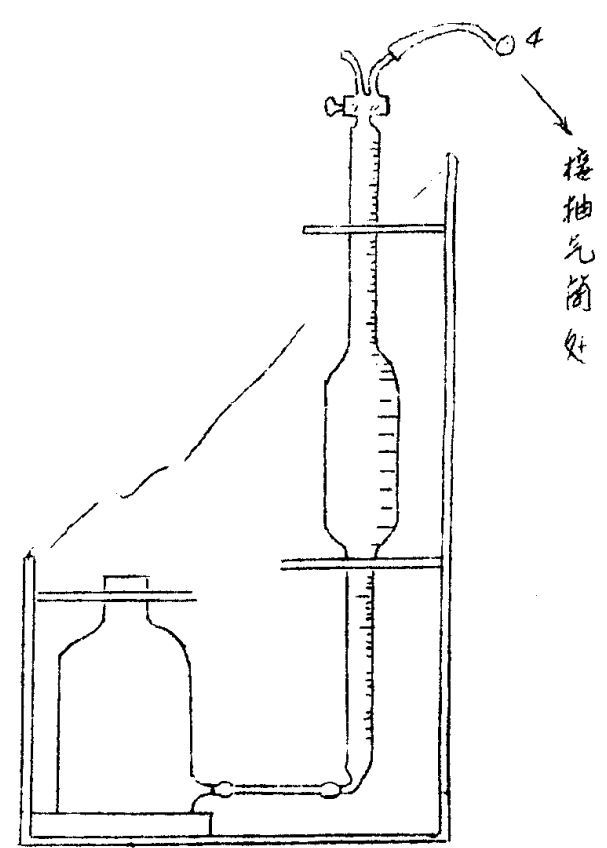


图18 气体定量计

从刻度管上可以看到水移位后抽气筒的容积毫升数。

使用抽气筒时要注意事项：

为使采样能达到应有的正确性，对抽气筒应倍加爱护，经常保持筒内洁净，不抽入任何溶液，以免腐蚀产生漏气及抽气不足等情况，影响测定结果。抽气筒漏气，可能因皮碗干涸，要经常加机油保持润滑与筒壁紧密吻合。或拆下浸入油中，若仍然漏气及抽气不足，即需将抽气筒全部拆开，将二只活塞仔细擦净。一只活塞在筒内，关束抽气量的足不足，另一只在进口处，关系到漏气不漏气。活塞内若抽入溶液，杂物或因弹簧腐蚀，它的上下面就不能很好吻合。因此，铜丝弹簧失效要更换，活塞漏气要用镊子及柔软的布小心擦净，尤其注意切勿损坏活塞的二个吻合面。

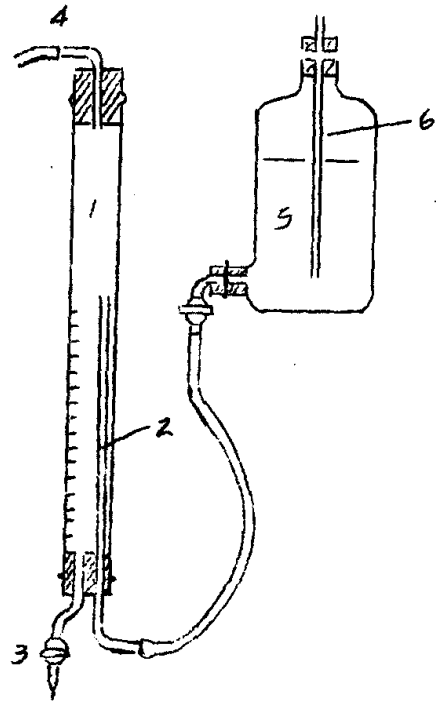


图19. 手抽气唧筒校正装置

- 1. 刻度量管 2. 细玻璃管
- 3. 开关 4. 接抽气筒口
- 5. 储水井 6. 玻璃管

使用抽气筒采样要注意控制抽气速度，凡连接冲击式吸收管，一般使用抽气时间为2秒钟，多孔玻板吸收管为8秒钟。能掌握均匀准确的采样速度对达到应有的吸收效率关系很大，故抽气要抽足，近抽尽时需放慢速度，稍作停顿，待气泡接近打出后，再把筒芯打入，如此，才不致影响抽气量。

4. 采样动力：常用的有真空泵，吹吸上用除尘器，真空泵，压缩机，旋片泵，电动吸引器，抽板泵等，摘要列举如下：

① 武汉 C₁ 型抽气机：阻力在 150—220 毫米水柱时，平行采样每管流量在 15—25 升/分，一次连续运转时间为 40 分钟，力量较小，仅适用于滤膜测定及阻力较小的采样器，最大优点是重量只有 2 公斤。

② 上海 W—400A 型抽气机，阻力在 500 毫米水柱时平行采样每管流量在 25 升/分。同样仅用于测定，重量为 5.5 公斤。

③ 上海医用电动吸引器：耐阻力，流速在 20 升/分时，阻力在 700 毫米水柱仍有流量流过，可连续使用，缺点是重量有 10 公斤，太重，现场搬运不便，平行测定时流量尚不足。

④ 鞍劳 D—2 型抽气机：阻力在 960 毫米水柱，平行采样每管流量为 20 升/分，可连续运转，重量在 4.6—4.9 公斤，从克服阻力及流量看，有一定的优越性。

⑤ 上海 DK—60 型括板泵式空气采样器：阻力在 1500 毫米水柱时，平行采样每管流量为 30 升/分，可连续运转，适用于粉尘，气体及蒸气的采样。

当前最常用到的电动抽气机是要具有流量大（或相当流量）体积小，重量轻，结构紧凑，携带方便及防爆等优点并最好不加任何附件能独立完成空气采样的工作。目前劳研所介绍的二种能符合要求。（详细内容另有介绍）。

五. 采样时应注意的事项：

1. 在采样以前，要首先了解测定物质的存在状态，熟悉受污染来源的出产过程，若所出战的有害物质时浓时淡，并不均匀，可从一个完整的操作周期中采集完全而有代表性的样品，若出战的物质较为均匀，则可在一定时间内采集其平均含量，若出产程序不同，若时间内气体放散不同，则尚须在机器开放有大量气体逸出可能时，采集其最高浓度。

2. 车间内的空气中，有害物质是不均匀的，由于地点不同，

可有很大的差异，应选择工人经常走到的地区，或固定操作地点，并离地1.5公尺左右工人呼吸处，这样采得样品，才能比较接近于工人吸入空气中有害物质的浓度，同时要反复采集，避免测定结果的偶然性，并在工人同一时间，同一操作的不同天数内采集三次，加以平均。

3. 要注意采样设备的连接安装，其次序如下：

污染源 → 采样管 → 流量计 → 螺旋夹 → 采样动力
→ 出气。

采样时开动采样动力，迅速调整螺旋夹至所需流量，并计标时间，此后在整个采样过程中均需保持流量稳定。

4. 采样开始时间的选择，对连续作业，应从作业开始半小时后开始，间断性作业应在工人操作时进行。

5. 由于开工早晚，天气变化（如有风、晴、雨、干燥、潮湿等）以及车间中的清洁情况等因素，均能影响空气中有害物质的浓度，故采样时应做好详细记录，记录项目除采样日期、时间、采样次数（指第几次采样）、工厂、车间、名称、样品名称、采样地点、瓶号、采气量外，还须记录操作情况，防护设备有无及使用情况，环境通风情况，对有害物质浓度的直接感觉，室内、外气象如气候、气温、气湿、气压、风速以及采样者姓名，必要时尚须备注污物来源，生产过程及使用原料等。

6. 采样前严密检查采样仪器的清洁完整情况，使用接管等应以力而短为宜，橡皮管不折角，以免影响气流，采样后应迅速送验，有条件时或尽可能采样者自行分析，发现差别极大，可及时重新测定。

六、計 算

1. 空氣採樣體積的計算。

空氣體積同空氣狀態不同而不同如溫度、壓力改變，則空氣體積就有所改變，在採樣時將溫度、壓力加以記錄，以便換算標準狀況下採樣的體積。其單位以升或立方米計算。計算方法可按下式進行：

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}$$

式中 V_0 換算成標準狀況的採樣體積 (升)

V_t 採樣體積 (升)

P 採樣時的大氣壓力 (毫米汞柱)

t 採樣時的氣溫 ($^{\circ}\text{C}$)

2. 空氣中有毒物質濃度的表示方法。

空氣中的有毒物質的濃度除用毫克/立方米表示外，也有用體積百分數 (%) 表示其濃度，還經常用百萬分數 (PPM) 表示，即在百萬分數空氣中所含有毒物質的容積量。

① 百萬分數換算為毫克/立方米的公式如下：

$$\text{百萬分數} = \frac{22.4 \times \text{毫克/立方米}}{M}$$

② 毫克/立方米換算為百萬分數的公式如下：

$$\text{毫克/立方米} = \frac{M \times \text{百萬分數}}{22.4}$$

式 22.4 升為 1 克分子物質在標準狀況下所佔體積

3. 空氣中有毒物質的最小採樣量：

採樣量是指採樣時所需的採集空氣升數，這升數是同有毒物質的最高容許濃度和分析方法的靈敏有關，為保證空氣中有毒物質的濃度在最高容許濃度時仍能測出，必須計算最小採