

發光分析在 工業衛生化學中的应用

А. И. 瓦斯克維奇 著
李 倫 之 譯

化学工业出版社

发光分析法,在目前来说还是一种新技术。利用这种方法可以进行快速测定。

书中论述了用发光法测定空气中有毒物质的原理和技术。并列举了用发光法测定几种有毒物质的实例。

原曾在苏联是供厂矿安全技术科工作人员、工会中央委员会(ЦК Профсоюзов)技术监察处、厂矿安全技术实验室工作人员、卫生防疫站工业组作为参考用的。

Д. Н. Васильев

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННО-ОТРАСЛЕННОЙ ХИМИИ

Издательство ВЦСН

Профиздат—1956

发光分析在工业卫生化学中的应用

李俭之 译

化学工业出版社(北京安定门外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{32}$

1958年12月第1版

印张: $2 \frac{3}{32}$

1958年12月第1次印刷

字数: 19 千字

印数: 1—4,700

定价: (10) 0.32元

书号: 15063·0394

目 录

緒 論	2
1. 发光现象的基本定律	4
2. 观测发光的方法	8
3. 观测发光的器械	9
4. 观测发光现象的裝置	17
5. 发光分析的方式	30
6. 定性发光分析	32
7. 基于物质本身发光的定量测定	37
8. 基于形成能发光的盐或离子的定量测定	46
9. 基于縮合反应和多級轉化的定量测定	57
10. 发光色層分析	63

緒 論

如所周知，生产场所的空气介质其組成常常不是恒定的。在工艺过程中析出的有毒物质，随連續空气流的强度不同，致使空气中有毒物质的含量在一班內有剧激的改变。为了評定車間中的卫生条件是否宜于生产，不仅需要知道在长时期內空气中有毒物质的浓度，而且也需要知道它們在短时期內的浓度。在操作具累积效应的有毒物质时，这点特別重要。

由于需要测定空气中有毒物质在短时期內的浓度，因而对分析方法也提出了特殊的要求。

适于解决工业卫生化学所要求任务的分析方法，应具有极高的灵敏度，灵敏度高就有可能只取小量的空气来进行分析，且其測定結果还很近似于物质的即时浓度。分析方法除了应具有极高的灵敏度外，測定的結果也应具有一般的准确度。进行分析的操作手續也是重要的，因为測定工作必須在短促的时期內借助簡易的仪器来完成。分析方法还应具有选择性，即是說当有其他物质存在时，也必須有可能測出我們所需要測定的物质。

发光分析法的实质在于按所謂“冷光”（Холодное свечение）的特性和强度来测定物质的含量。这个方法用于职业性病毒的測定是极其有用的。借发光分析法来測定絕對量在 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 克範圍內的物质，是再好不过的了，这个含量范围也正是工业卫生工作人員所最感兴趣的。利用发光分析的方法时，大多数的測定都能以具高度准确性的簡易方法来进行。所有的預备操作（空气試样的采取，将物质轉化成欲分析測定的状态等）与一般的分析方法无异，只是最后用发光法来完成分析。

现在发光分析法已在工业卫生化学的实践中获得应用。

下面所叙述的方法原理、进行分析的操作手續以及各种物质的

分析方法，主要是全苏工会中央理事会（Всесоюзный Центральный Совет Профессиональных Союзов）莫斯科劳动保护研究所研究拟定的。尘埃的发光分析是一个专门的课题，在本书内不予研究。

1. 發光現象的基本定律

如所周知，在室溫下很多物質緣于不同因素的影響會發出輝光。這種現象即稱為發光現象(Люминесценция)。由於所有的物質在受熱時都能輻射出輝光，因此發光現象應了解為是在熱輻射以外的一種剩餘輻射。從輻射時間的長短來區分發光現象與其他方式的輻射也很重要。為了能與其他方式的輝光更確切地區分，因此有必要將發光現象的定義引述如下：

《如果物體熱輻射的剩餘輻射能持續 10^{-10} 秒或更久，即稱為發光現象》

輻射通常是與絕對黑體的熱輻射進行比較的，下列不等式可作為發光輻射的特性式：

$$\frac{E_{\lambda}}{E_{\lambda\text{黑體}}} > 1$$

式中 E_{λ} ——試驗物質的發光輻射率，
 $E_{\lambda\text{黑體}}$ ——試驗物質的熱輻射率。

試驗物質(離子，分子)的微粒獲得過剩的能量是呈現輝光的原因。能量過剩的狀態是不穩定的，因而微粒力求放出儲存的能量以恢復其穩定狀態。儲存能的放出方式是不同的：以微粒的互擊或以其他方式來散失過剩的能量。在以可見的或紫外輻射的方式放出過剩的能量時，我們就說是發光。

實際上發光現象有兩類：一類是激發光源停止後輝光立即隕滅；一類是激發光源停止後能在若干時間內觀察到余輝。前一類叫做熒光現象^①，後一類叫做磷光現象。

發光現象的產生可由各種不同的原因而引起。實際應用的是以

① 術語《發光現象》和《熒光現象》常常是同樣使用的。

紫外線的輻射作用(光致发光——фотолюминесценция),或以阴极射綫(阴极发光——катодолюминесценция^①)激发来获得发光的。

下面所叙述的发光定律,对于分析有特殊的意义。

1. 如所周知,由激发而产生的輻射波其波长总是大于激发光源的波长的。例如,借紫外綫激发而产生可见光的光致发光情形下,光致发光的波长总是大于紫外綫的波长。

在某些情况下,紫外綫的波长具有重要的意义,因为在应用近紫外綫或远紫外綫激发时能得到不同的結果。图1是电磁振荡波的分类图,在每一区段上注有与其相应的波长范围。从这个图表上可以清楚的看出紫外綫在其他类型的輻射中所占的位置。

2. 发光强度与物质的浓度有极大的关系。发光强度是随浓度的增大而增强的,但增大至某一浓度时,其强度不但不再增强,甚至有所减弱,这样一来,依浓度为轉移的发光强度就出现一个极大值(图2)。

所有的測定都应在还不致达到发光强度极大值的浓度范围内进行。

М. А. 康斯坦亭諾娃-什列津格尔(М. А. Константинова-Шлезингер)建議用下述簡便的方法来測定发光强度达到极大值时的浓度。将盛有一定量不发光的溶剂的瓷皿,放在檢驗灯(аналитическая лампа)下(由檢驗灯供給滤除了可见光的紫外綫激发光束)。由移液管将被試物质逐滴加入瓷皿。最初加入的液滴,其发光强度随液滴数量的增加而增强。繼續滴加試驗物质,发光强度終将达到不能再大的强度,而瓷皿边缘的上层液体也好像是模糊的了。然后測出每一液滴的重量,知道了滴加液滴的数量和溶剂的体积,就能算出試驗物质的浓度。

3. 很多化合物的发光现象与杂质的存在是有关系的。这些杂

① 用于电视中。

波長, 毫微米, $m\mu$

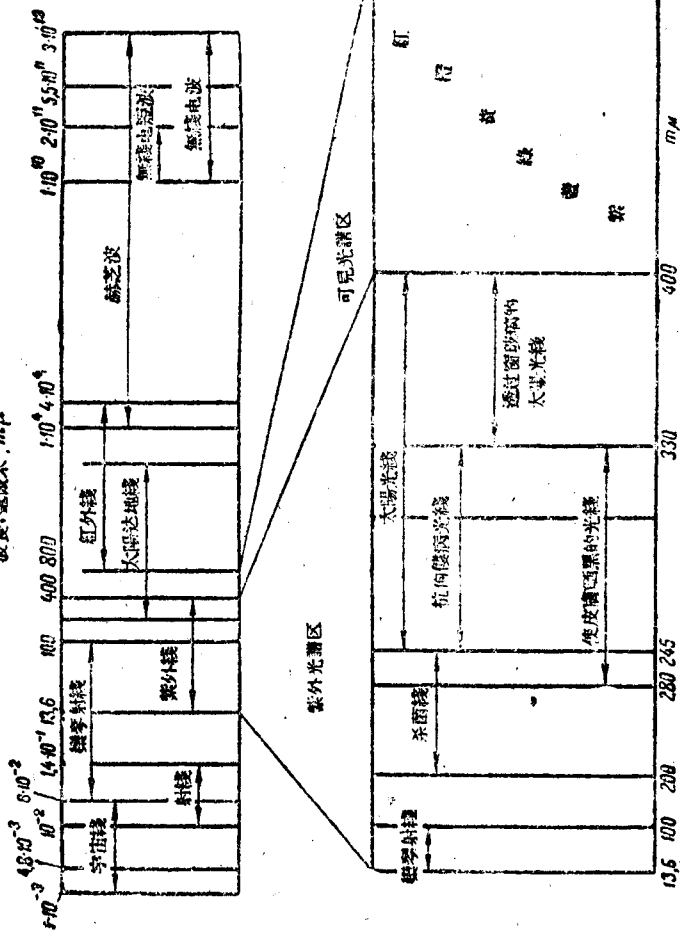


图 1 电磁振荡波的分类

質，有的具有猝灭(熄灭)作用，能把我們所关注的物質的发光现象予以熄灭或减弱，有的本身就具有发光现象，它将歪曲被测物質的輝光从而对物質的浓度获得不正确的結論。

4. 发光的顏色和强度在很多情形下极受反应介质的影响，因为各种分子和离子的发光，大多与反应介质有关。既然反应介质的影响是如此重要，以致在制定分析方法时都必须算出介质的pH，那么以后的测定就得准确遵循所列示的条件。

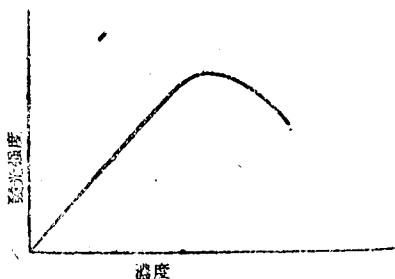


图 2 发光强度与浓度的关系

5. 吸收光谱带和发光光谱带常常是相似的，且彼此互为对映象(列夫申——Левшин定則)，因此吸收光谱的曲线和发光光谱的曲线在某些波长范围内是重叠着的。物质在这波长范围内既能发光也能将形成的輝光吸收。图3所示是发光光谱曲线和吸收光谱曲线的关系，曲线在阴影范围内重叠，物质在重叠区域的波长范围内不但能发光，而且也能吸收形成的輝光。由此可见单凭輝光的顏色来作为物質的发光特征是不够的，只有发光光谱才能给出发光现象的全部特征。

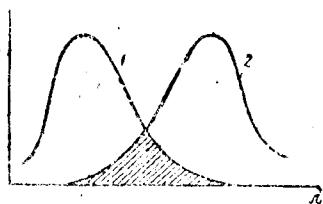


图 3 发光光谱曲线与吸收光谱曲线的关系

1—发光光谱曲线；2—吸收光谱曲线；曲线上的最大值在某种条件下可說是相等的

在发光现象的一般問題和发光分析方面都有丰富的文献。除上面所提到过的列夫申和康斯坦亭諾娃-什列津格尔的著作外，建議參閱文献[3—5]。

文 献

1. В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых тел. М., 1952, стр. 15.
2. М. А. Константинова-Шлезингер. Люминесцентный анализ. М., 1948, стр. 55.
3. П. Принсгейм и М. Фогель. Люминесценция жидких твердых тел. М., 1948.
4. П. Принсгейм. Флуоресценция и фосфоресценция. М., 1952.
5. Max Hatinger. Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. Wien 1937.

2. 观测发光的方法

为了完全了解物质的发光特性，应测定发光现象的光谱组分、颜色、强度、偏振作用及一些其他的性质。当探讨发光强度时，常常利用：a) 目视观测法；b) 在目视比较的光度计中以及在光电装置中测量发光强度；c) 光谱分析法。

在工业卫生化学中，实际上是采用前两种方法的。目前发光强度的测定大多按标准系列 (стандартные серии) 法用肉眼来观测。

如所周知，人们的肉眼对于颜色的微小差异及其强度都是很灵敏的。目视观测法与简便的操作相结合，就能很快地按标准系列法测出物质的浓度。

应用光度计，例如普弗里熙 (Пульфрих) 光度计，就无须每次制作标准系列，因为可利用这仪器先将标准系列进行测量以制出校正曲线。也可采用专为适应于这个目的的光电比色计来进行发光强度的测定。

在工业卫生化学中，使用包括在光电法和目视观测法以内的波长范围就完全可以满足要求了，因为在这种情况下采用麻烦的摄影法是不适当的。所有的测量方法对于杂质都是灵敏的，而且可能测定浓度低的物质。

按目视法进行测量时，如发光强度与物质的浓度不成良好的直线关系，则可采取变更标准系列和试液的发光强度并使其一致的办法。

法，来予以局部地弥补。

3. 观测發光的器械

由紫外綫激发光源、滤光器、盛被测溶液的液槽及其他輔助设备(反射鏡、反射器等)所組成的每一仪器，都与观测的方式无关。

紫外綫激发光源

某些紫外綫激发光源已是众所周知的了。在苏联的南部地方，那里有强烈的太阳照射，很少有云层蔽天的阴日，因此可以利用太阳来作为紫外綫激发光源。在这种情形下，可由具有滤光器的暗室組成激发光源，这滤光器是只許紫外綫透过的。此类激发光源已在地质探矿的工作中获得实际的应用[1]。但是在从事車間空气分析的試驗室中，它的应用却很有限。

电弧也可作为紫外綫激发光源。这个激发光源主要应用在发光显微分析中。

为观测发光而必需的紫外綫光束，目前是得之于石英水銀灯。石英水銀灯是一个由熔融石英制成的直形(《ИПК》型)或U形(《APK》型)的管子，电极焊接在两端(图4)。管子中放有水銀滴，水銀蒸气即将整个管子充滿。在电流的作用下水銀蒸气即行离子化并輻射出紫外綫、可见光綫以及热射綫。

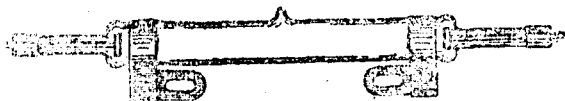


图4 《ИПК》型石英水銀灯

石英水銀灯以电压110, 120 (127) 以及220伏特的直流电或交流电作为电源。石英水銀灯在开始工作时，輻射出的紫外綫却相当的少，大多是可见光綫和热射綫。繼續受热后光譜中的紫外綫部分

便随之增多，在經過10~15分钟后，石英水銀灯才能达到稳定的工作状态。随着石英水銀灯工作状态的变动，輻射光的顏色也同时发生相应的改变，輻射光起初是蓝綠色，达到稳定状况时成为草綠色。刚停止工作的石英水銀灯不能立即又联上电流，必須让它冷至室温，也只有冷至室温后才能再与电源联通。表1所列是《ПРК》型石英水銀灯以交流电进行工作时的特性。

《ПРК》型石英水銀灯以交流电进行工作时的特性 表 1

灯的类型	电源电压 (伏特)	最大的起 初电流 (安培)	不稳定状态的最长 延緩時間 (分)	石英水銀灯在达到稳定 状态时的特性		
				电流强度 (安培)	电 压 (伏特)	功 率 (瓦特)
ПРК-2	120(127) 和220	6	15	3.75 ±0.25	120 ±6	375 ±13
ПРК-4	120(127)	5	10	3.75 ±0.3	70 ±5	220 ±8
ПРК-5	220	4.2	15	2.3 ±0.15	120 ±6	240 ±11

滤光器

石英水銀灯能輻射出紫外綫，可见光綫和热射綫。輻射出的紫外綫按其波长可分为近紫外綫（315~400mμ）、中紫外綫（280~315mμ）以及远紫外綫（小于280mμ）。波长愈短，激发就愈厉害，而且輻射綫的微粒所带有的能量也就愈大。将紫外綫輻射分成远、中、近，是我們設定的。它們彼此之間都是一个过渡的系列。这种区分方法是以不同波长的紫外綫具有若干不同的生理作用为基础的。在某些情形下，紫外綫輻射的波长对于发光现象的激发有很大的关系。

为了观测产生的輝光，必須使紫外綫和可见光分开。为此将輻射綫通过固状的或液状的滤光器，以滤掉除紫外綫以外的其他光綫。

固状滤光器 如果玻璃里掺有少量的氧化镍，那末这玻璃就具有透过紫外光而滤除其他光线的性质。目前苏联出产的用于紫外光激发的滤光器共有 4 种号码，有 3 种号码可用于发光分析。这些滤光器上都标有《УФС》符号和与析出波长范围有关的项目。

滤光器号码	“УФС-1”	“УФС-2”	“УФС-3”
析出范围, mμ	240—400,	270—380,	320—390

《УФС-1》滤光器有最宽广的透过范围；通常选用能析出近紫外线的《УФС-3》滤光器进行发光分析。图 5 所示是光密度的光谱曲线，图 6 所示是滤光器透过率的曲线。在制作曲线时，要标明玻璃滤光器的厚度，及作出该玻璃滤光器的光学性质可能对曲线发生巨大影响的结论。厚度为 0.5 毫米的《УФС-1》玻璃滤光器能局部透过可见光，厚度增大到 1 毫米时，几乎没有可见区域的光线透过。一般采用的玻璃滤光器其厚度为 3~5 毫米，最通行的尺寸是 80×80 毫米。

液状滤光器 液状滤光器是由不同物质的溶液注入具有平行平面的液池构成的。液池一般是由能透过紫外线的熔融石英来制作的。我们认为，石英可以顺利地用能透过紫外线辐射 98~99% 的聚甲基丙烯酸树脂（聚甲基丙烯酸玻璃，有机玻璃）来代替。

聚甲基丙烯酸玻璃薄板是经过磨光后才出厂的，其厚度可有不大的公差。为了粘成液池，用这薄板锯成液池的壁和底，将要粘结的地方洗干净，涂上二氯乙烷，用橡皮圈或用其他方法系紧。最好先制作体积样板，以便借样板进行粘结并用橡皮圈紧系在样板上。

表 2 列示了某些溶液用于制作我们所关注的滤光器的成分〔2〕，而在图 7 上则描绘出了这些溶液的透过曲线。在这图上也给出了熔融石英的透过曲线以作对照。

由 CoSO_4 和 NiSO_4 溶液组成的别克什特烈姆（Бекштрем）滤光器有很大的意义。这滤光器能透过光谱中紫外区的光线，就如同 NiSO_4 溶液那样； CoSO_4 的加入则是为了减少光谱中可见区光线

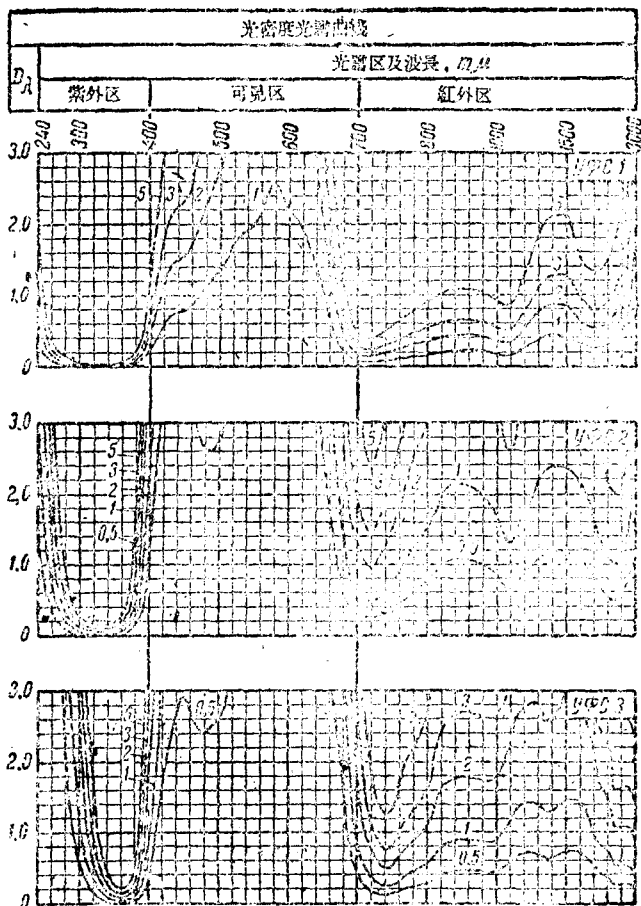


图 5 《YFC》滤光器光密度特性谱线

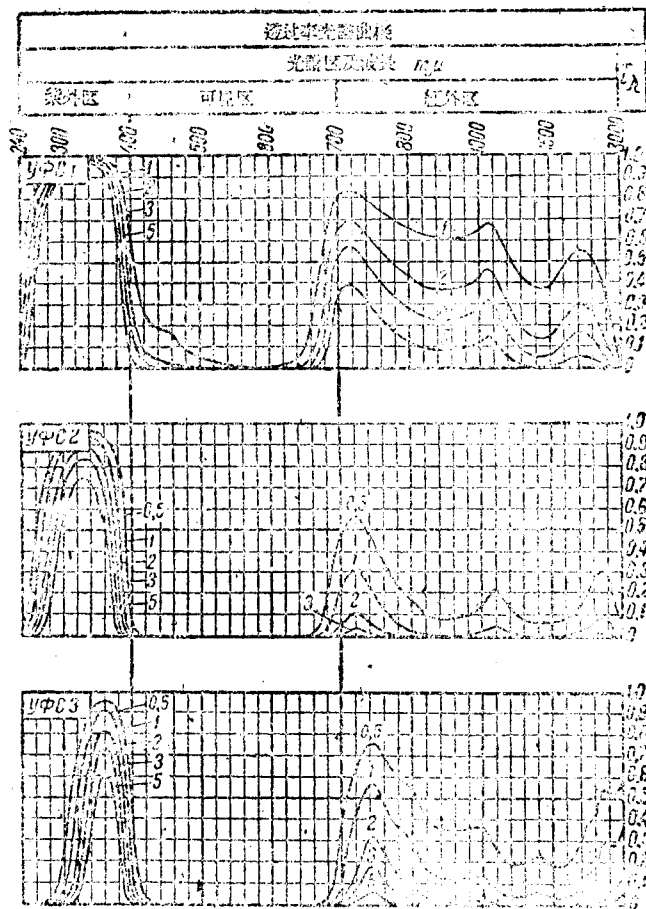


图 6 《YFC》滤光器透过率特性谱图

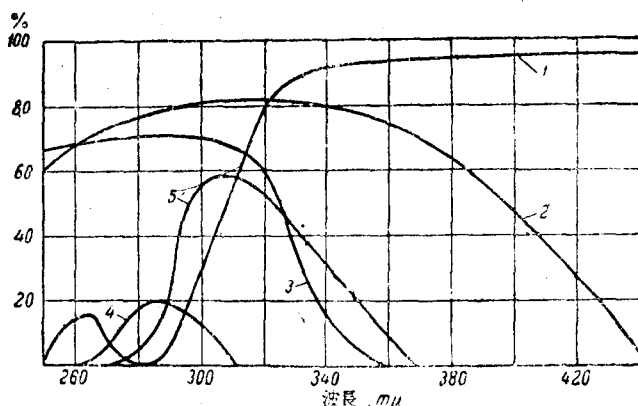


图 7 某些液态滤光器的透过曲线

1— CuSO_4 ; 2— CoSO_4 ; 3— NiSO_4 ; 4—苦味酸; 5—熔融石英。

某些能离析出紫外线的液态滤光器的成分

表 2

物 質	水溶液浓度 克/升	液 层 厚 度 厘米
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	57	1
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	492	2
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	141	2
苦味酸.....	0.063	1
酸性酒石黄(Тартразин).....	0.116	1
苯二甲酸氢钾.....	1.1	1

的透过。

从所列的数据可以看出，盛苦味酸及盛酸性酒石黄的滤光器能用于离析出光谱中的狭窄谱带：苦味酸的最大透过率是波长约280mμ，酸性酒石黄的最大透过率是波长约310mμ。

有时必须在激起发光现象的辐射线中离析出相当狭窄的光谱区。在这种情况下建议利用表3来挑选滤光器。波长是列在直行中

的。水平綫間是某个滤光器的使用区段。除了应指出滤光器的成分以外，还必须指出为获得必要结果的液层厚度。例如在选用草酸溶液(20克/升，1厘米厚)和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15克/升，1厘米厚)作为滤光器时，能析出289.5~303m μ 区域的輻射綫。

至于滤光器的其他方案，文献[4]中已有論述。

析出水銀譜綫的滤光器

表 3

滤 光 器 成 分		
248.0 253.7 265.5 275.5 280.2	200克 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ +50克 CoSO_4 溶于1升水中，10厘米厚	Cl_2 —气体1大气压，3厘米厚 0.108克 I_2 +0.15克KI溶于1升水中，1厘米厚 HgCl_2 水溶液(45克/升 ^① ，1厘米厚)或KI水溶液(1.7克/升，1厘米厚)
289.5 292.5 297.0 303.0		草酸水溶液(20克/升，1厘米厚 ^②)和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (15克/升，1厘米厚)
312.6 313.2		苯二甲酸氢钾水溶液(5克/升，1厘米厚)
334.1		尿酸钠和水溶液，1厘米厚
365.0		銀玻璃(伍覽滤光器)
404.7 435.8	4.4克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +150克NaOH(密度0.88)溶于1升水中，10厘米厚	I_2 溶于 CCl_4 中(7.5克/升，1厘米厚)+盐酸奎宁(Хлористыйхинин)水溶液10(克/升，2厘米厚) 75克 NaNO_2 溶于100毫升水中，2厘米厚 ^②
546.1 577.0 579.1	13克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +0.44克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +50毫升 H_2SO_4 于1升水中，10厘米厚	敏鐳玻璃，5毫米厚(科尔宁格512玻璃) 橙色玻璃，3.5毫米厚(科尔宁格344玻璃)

① 随时配制。

② 应当时常更换新的。