

卫生防疫资料

(卫生检验专辑)

成都市卫生防疫站编印

一九七九年八月

前 言

我站近年来，在完成上级下达的科研任务和日常卫生防疫检验工作中，对有关检验方法进行了探讨。现将工作中体会分化学和微生物两部分进行整理总结，供今后工作借鉴和参考。由于学识有限，文中欠妥及谬误之处在所难免，敬希读者批评指正。

成都市卫生防疫站

一九七九年五月

理化部分

1. 底泥、废水、废渣中总铬的测定..... (1)
2. 含氰化物废渣、废水中游离氰化物测定..... (6)
3. 车间中游离氯的测定..... (13)
4. 关于二硫化碳吸收液的几点看法..... (20)
5. 土壤、底泥中乐果的薄层色谱测定..... (25)
6. 黄曲霉毒素的薄层色谱分析..... (29)
7. 聚氯乙烯热加工时排出气体内氯乙烯单体的气相色谱测定..... (44)
8. 用高温老化柱气相色谱法作苯系物的测定..... (54)
9. 固体和水中低级醇类的气相色谱测定..... (68)

微生物部分

1. 流行性乙型脑炎血清学的“CF”“HI”“IgM”实验诊断的比较..... (75)
2. 一起金色葡萄球菌引起的食物中毒情况报告..... (81)
3. 镀银染色法用于野鼠带钩端螺旋体的调查..... (85)
4. 沙门氏菌荧光抗体快速检验食品中沙门氏菌的应用观察..... (88)

底泥、废水、废渣中总铬的测定

水质分析室

底泥、废渣、废水中铬的测定方法，采用二苯碳酰二肼比色法较为普遍。但操作方法各异⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾普遍存在回收率不高和铁对本法干扰的问题。本方法研究了回收率偏低的原因，提出了解决办法。并获得满意结果。

实 验 部 分

原理：

样品经硫酸—硝酸湿法消化后，在酸性条件下，六价铬离子可与二苯碳酰二肼作用。生成紫红色，进行比色。

仪器：

1. 100毫升凯氏烧瓶。
2. 50毫升纳氏比色管。
3. 72型分光光度计。

试剂：

1. 饱和草酸铵。
2. 10%亚硫酸钠，临用时配制。
3. 硫酸 分析纯
4. 硝酸 分析纯
5. 磷酸 分析纯。
6. 0.1N高锰酸钾。
7. 0.5%迭氮化钠。
8. 二苯碳酰二肼溶液：称取0.1克二苯碳酰二肼，加入50毫升乙醇溶解，再加入200毫升已放冷的1+9硫酸，贮于冰箱中。
9. 重铬酸钾储备液：将分析纯重铬酸钾放入105~110℃烘箱内烤2小时，冷却后称取0.1414克，溶于蒸馏水中，并稀释至500毫升，此溶液1.00毫升=0.100毫克六价铬。
10. 铬标准使用液：取贮备液10.0毫升准确稀释至1000毫升 1毫升=1.00微克六价铬，临用时配制。

步骤：

1. 样品的处理: 称取105℃烘干后, 过60目筛的样品0.10克于100毫升凯氏烧瓶中, 加入20毫升蒸馏水将样品洗入瓶中, 加浓硫酸2毫升, 10%亚硫酸钠1毫升及玻珠少许。放置10分钟置于电炉上加热至冒大量的三氧化硫白烟。取下放冷加入5滴浓硝酸, 继续加热至冒浓厚白烟, 此步骤进行至样品溶液呈白色或淡绿色。取下放冷, 加入饱和草酸铵10毫升, 凯氏烧瓶上放一小漏斗继续加热至产生大量白烟, 继续加热至白烟减少。放冷用少量水洗涤小漏斗。洗涤水并于凯氏烧瓶中, 移至100毫升容量瓶, 定容100毫升, 混匀备用。

2. 三价铬的氧化: 取10毫升上述混匀液于250毫升烧杯中沿壁加入5滴磷酸, 少许玻珠, 电热板上加热煮沸, 取下加入20毫升蒸馏水, 立即加0.1N高锰酸钾数滴, 保持煮沸5分钟使高锰酸钾红色不退, 然后煮沸, 滴加迭氮化钠溶液直至高锰酸钾红色退尽。冷却。

3. 显色: 将冷却后的样品溶液用棉花过滤于50毫升比色管中, 即将滤完前用蒸馏水洗涤漏斗中棉花, 将洗涤液合并于50毫升比色管中, 稀释至刻度。加入二苯碳酰二肼试剂2.5毫升, 摇匀, 10分钟后以试剂空白为零, 用540毫微米波长, 3厘米比色皿, 测定光密度。

标准曲线制备:

分别准确吸取铬标准使用液0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00, 及10毫升于50毫升比色管内, 先加少量蒸馏水, 滴加5滴磷酸, 2滴硫酸, 混匀, 加水至刻度, 加2.5毫升二苯碳酰二肼试剂, 混匀, 10分钟后于540毫微米波长, 3厘米比色皿, 测定光密度, 绘制工作曲线。

计算:

$$\text{总铬 (毫克/公斤烘干土)} = \frac{\text{相当于标准微克数}}{\frac{\text{样品克数}}{10}}$$

$$\text{总铬 (毫克/升)} = \frac{\text{相当于标准微克数}}{\frac{\text{样品体积}}{10}}$$

结 果 与 讨 论

(一) 关于标准曲线的制作: 制作标准曲线的方法是, 铬标准溶液不经硫酸~硝酸处理, 并且也不经过氧化步骤, 而是直接显色, 测定光密度。

我们曾作过铬标准经硫酸~硝酸消化, 在酸性条件下氧化后显色, 2微克标准直接回收从表1可看出平均回收率99%, 因此, 取铬标准直接显色, 测定光密度制作标准曲线是可行的。

表 I

加入铬 (微克)	回收铬 (微克)	回收率 (%)	平均回收率 %
2.0	2.06	103	99
2.0	1.92	96	
2.0	2.06	103	
2.0	1.86	93	
2.0	1.92	96	
2.0	2.06	103	

(二) 关于回收率试验: 0.5微克, 1.0微克, 2.0微克, 5.0微克, 10.0微克回收率试验平均回收率均在90%以上, 0.2微克的回收率只能用目视比色。

表 I

样品量克	测定次数	加入铬微克	样品中铬微克	回收铬微克	平均回收率 %	标准差	变异系数 %
0.1	6	0.5	1.47	0.49	98.0	± 0.07284	14.8
0.1 ²⁰	6	1.0	1.49	0.99	99.3	± 0.08933	8.99
0.1	6	2.0	1.04	2.00	98.5	± 0.1067	5.8
0.1	6	5.0	0.99	4.69	94.0	± 0.133	2.8
0.1	6	10.0	1.06	9.28	91.3	± 0.299	3.2

(三) 关于铬回收率的问题: 废渣、废水, 底泥中总铬的测定方法很多, 对其中一些方法进行过实验, 由于我们水平有限, 经常遇到的问题是回收率偏低和样品中铁的干扰。

根据“检验资料”⁽¹⁾介绍方法, 此方法操作较其它方法简便, 样品处理步骤, 加亚硫酸钠使六价铬还原为三价铬高温。强酸消化样品不会引起铬的损失, 单纯铬标准直接回收99%, 称样较少, 用磷酸完全能消除铁的干扰。加饱和草酸铵, 赶尽硝酸, 避免了因硝酸赶不尽使结果偏低。

按原操作经过多次实验回收率只有50%左右, 方法精密度也不好, 分析失败的原因, 作了如下改进。

1. 为了提高方法的精密度, 把取新鲜泥土样品, 改为105℃烘干, 粉碎后经过60目尼龙筛, 充分混匀, 保存备用。

2. 按原操作铬标准单纯直接回收率99%, 而作样品铬回收率只有50%, 分析原因我们认为铬的损失与实验过程无关, 而与样品对铬的吸附有关。因此把原操作样品处理后定容100毫升, 取澄清样10毫升, 改为取混匀样10毫升, 回收率立刻提高到90%以上。

从表 I 可以看出1.0、2.0、5.0、10.0微克的变异系数都在10%之内。因0.5微克光

密度0.06以下，小数点后第三位的变化，都会引起回收率较大幅度改变。因此0.5微克的变异系数超过10%。

(四) 操作中应注意事项，

1. 底泥、废渣样消化后定容100毫升，形成混悬状液。取样时应充分混匀，放出移液管时要尽可能不附着在移液管上，否则影响精密度。

2. 高锰酸钾氧化三价铬的反应速度，不是瞬时反应，加热可使反应速度加快，保持微沸五分钟即可。如果煮沸五分钟，可使结果偏低。

3. 有的资料⁽²⁾指出加入过量迭氮化钠，会使结果偏低。从表Ⅲ可以看出迭氮化钠过量至1毫升也未使结果偏低。因此过量迭氮化钠不是引起结果偏低的主要因素。

0.01克样加5微克铬标准测定不同量迭氮化钠对光密度的影响

表Ⅲ

迭氮化钠加入量 (毫升)	0.1	0.3	0.5	1.0
光 密 度	0.227	0.231	0.225	0.227

4. 根据文献记载二苯碳酰二肼质量，对结果有影响。实验中发现不同厂牌产品配制的试剂，对同一浓度的铬标准光密度不同。从表Ⅳ可以看出同一试剂放置不同时间，光密度值也不同。试剂放冰箱半月内对结果无影响。

表Ⅳ

放置时间	铬 含 量	5克克铬标准加	5微克铬标准
	光 密 度	0.01克样品	
新配制二苯碳酰二肼试剂		0.227	0.188
放冰箱半月二苯碳酰二肼试剂		0.225	0.185
放冰箱一月二苯碳酰二肼试剂		0.122	0.145

5. 本法适宜测低含量铬，最低可检出0.5微克铬。称0.1克样可测定铬50PPM，含铬量高于1000PPM以上用硫酸亚铁铵容量法测定。

(五) 应用：使用本法可测氰化物废渣，电镀废水，河底泥中总铬含量。每类样品测定六次。变异系数10%以内，说明本方法是适用的。见表Ⅴ。

表V

样 品 名 称	测 定 结 果 PPM 重复测定次数	平 均 值 PPM	变 异 系 数 %
沱江支流河底泥	130、135、114 119、124、135	126	6.9
某厂电镀废水	90.24、90.24 90.24、88.2 90.24、88.72	89.65	0.33
某厂1号氰化物 废 渣	93.8、107.6 98.1、101.4 101.2、87.1	98.7	7.6
某厂2号氰化物 废 渣	69.31、83.19 73.73、79.64 76.28、82.27	75.74	7.4

参 考 文 献

- ① 检验资料 重庆市卫生防疫站 1977年10月
- ② 环境科学 中国科学院环境化学研究所。1976年4期。
- ③ 生活饮用水水质检验方法，中国医学科学院卫生研究所主编。
- ④ 毒物测定方法进修班讲义〔水质分析部分〕1972年。

一九七九年四月

含氰化物废渣、废水中游离氰化物的测定

水质分析室

长期以来,由于工业生产中电镀、热处理等工艺大量使用剧毒的氰化物。因而在环境保护工作中,对于氰化物所造成环境污染,一直被人们所重视。我国对于上述工艺过程所产生的有毒废渣及废水,严格要求无害化处理。因此相应的对环境中氰化物的测定提出新的要求。

氰化物的分析方法甚多,但在环境分析中,一般被测定样品的氰化物浓度多数在微克级水平,目前普遍应用光度分析的方法。(1—4)对于废渣及废水的测定,由于样品中存在着不少干扰物质而无法直接测定,因此分离氰化物及消除干扰物质是整个测定过程中的一项很重要的步骤。最常用的方法为蒸馏法,虽然蒸馏法能消除大部分干扰物质,但对于含有铁氰复盐的样品,在蒸馏过程中,由于氰复盐的分解产生游离氰化物,则造成测定结果偏高。而根据氰化物废渣及废水的处理工艺,(5·6)样品中引入铁氰复盐的可能性是存在的,所以消除铁氰复盐的干扰已成为一项很重要的问题。为了消除铁氰复盐在蒸馏中的分解,人们曾提出在蒸馏中加入醋酸铅或醋酸锌,使形成不溶性的铁氰复盐,从而减少了蒸馏过程的分解。这一改进成功的解决了氰化物含量较高的情况下铁氰复盐存在时的测定问题。但是对于微克级水平的样品,根据我们实验室及Robert(7)工作中的经验,都发现加入醋酸锌的方法尚不能完全阻止铁氰复盐的分解,因而对于微量氰化物的测定仍然存在干扰问题。为此,Robert(7)采用醋酸锌存在下减压蒸馏的方法,成功的消除了铁氰复盐的干扰,并适用于氰化物浓度含量在 0.1毫克升^{-1} 水平的样品,但是此方法操作及仪器都较为烦琐,不利于常规分析。其他Montgomery的萃取法(8)Bowen等(9)的放射化学分析法,也都提出了解决氰复盐干扰的方法。Kruse(10)提出用康威氏皿扩散法测定铁氰复盐中游离氰化物的方法,但对于应用在氰化物浓度为 0.1毫克升^{-1} 的样品尚不完全令人满意。我们根据Kruse的方法,作了适当的改进,基本上消除了铁氰复盐的干扰,同时达到了分离快速,适用于常规分析的目的。

原 理

利用康威氏扩散皿,将样品处理液置PH7的缓冲溶液中,使氰化物以氢氰酸形式挥发出来,并被盛有氢氧化钾溶液的中心吸收池吸收,再用吡啶—联苯胺比色法测定之。

实 验 部 分

仪 器:

1. 康威氏扩散皿 $\phi 70$ 毫米
2. 72型分光光度计
3. 恒温干燥箱

试 剂:

1. PH 7 磷酸盐缓冲溶液

(甲) M/10磷酸二氢钾溶液: 取分析纯磷酸二氢钾, 置110℃干燥箱内干燥至恒重, 精确称取13.616克, 溶于蒸馏水中并移入1000毫升容量瓶内, 加蒸馏水至刻度, 混合均匀。

- (乙) 0.1000N氢氧化钠溶液

吸取溶液(甲) 50毫升至100毫升容量瓶内, 准确加入溶液(乙) 29.1毫升, 最后加蒸馏水至刻度, 混匀后此溶液为PH 7。

2. 2%醋酸锌溶液: 称取分析纯醋酸锌 2克, 加入蒸馏水100毫升, 若不能完全溶解, 可加36%醋酸几滴, 使其溶解。

3. N/2 氢氧化钾溶液: 取分析纯氢氧化钾 2.8克溶于100毫升蒸馏水中, 备用。

4. 36%醋酸溶液:

5. 饱和溴水

6. 0.5%硫酸胂溶液:

7. 吡啶—联苯胺溶液:

甲、吡啶溶液: 量取吡啶60毫升, 加蒸馏水40毫升及浓盐酸10毫升, 混匀后放冷。

乙、5%盐酸联苯胺溶液: 称取5克盐酸联苯胺, 溶于100毫升含有2毫升盐酸的蒸馏水中。

临用时取(甲)液50毫升加(乙)液10毫升, 振摇混合后使用。

8. 氰化钾标准液: 配制0.3%氰化钾溶液, 用银量法标定之, 计算其氰化物浓度, 稀释成1毫升相当1微克CN⁻的工作溶液。

样品溶液制备:

1. 废渣: 取有代表性的废渣适量, 置乳钵内研细, 通过60—80目筛。再称取此粉末适量(含CN⁻约10—250微克)至250毫升容量瓶内, 加水至刻度, 混匀, 避光放置一小时后过滤, 弃去前20毫升滤液, 继续收集滤液备用。

取康威氏扩散皿, 边沿涂上凡士林, 吸取PH 7 磷酸二氢钾缓冲液 5毫升置于扩散皿的外池, 再加2%醋酸锌 1毫升, 另吸取0.5N氢氧化钾 2毫升于中心吸收池内, 用快速吸管加入1—2毫升的样品溶液至扩散池, 迅速加盖, 轻轻转动扩散皿, 使缓冲液与样品混合。立即置于55—60℃干燥箱内, 放置4小时, 取出, 打开皿盖, 用滴管吸出氢氧化钾吸收液, 移入10毫升比色管内, 并用2—3毫升蒸溜水分两次洗涤吸收池, 洗液

合并至比色管内，供测定用。同时做空白试验对照一份。

2. 废水：取废水样品，用PH试纸测定其PH值，若偏酸或偏碱，则应调节接近PH7，按废渣处理项下“取康威氏扩散皿……”进行操作。若氰化物含量过高，则应将样品稀释后测定。

样品测定：

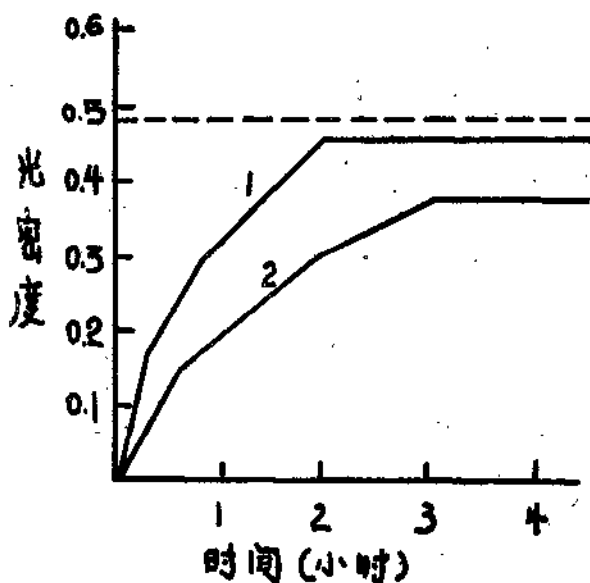
准确取含 CN^- 1微克毫升 $^{-1}$ 的氰化钾标准液0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0毫升，分别移入盛有1毫升蒸馏水的10毫升比色管内，加入36%醋酸2滴，使溶液呈酸性，另加0.2毫升饱和溴水，混匀，室温放置10分钟，继用0.5毫升硫酸胍溶液，使剩余的溴水完全退色，再多加一滴。准确加入吡啶—联苯胺试液3.6毫升，并加蒸馏水至10毫升，混合均匀，在15至20℃放置25分钟。用2cm比色溴，520nm波长分别测定其光密度值。制成标准曲线备用。

将制备的样品溶液内滴加36%醋酸8滴，使溶液呈酸性，按上述标准系列制备项下“另加0.2毫升饱和溴水，……”操作之。

读取光密度值，计算氰化物含量。

结果与讨论

1. 扩散时间，温度及PH：关于用扩散法分离氰化物的时间，温度等条件，各文献所述尚有出入。如田中(12)用硫酸酸化，在40℃扩散二小时；而Kruise法则为室温扩散五小时，其分离回收率达98—101%。本文曾对几种浓度的氰化物在37℃扩散，发现在3—4小时可达最高密度值，但其回收率仅达90%，而我们将温度提高到55—60℃，则可在3—4小时内达到95%以上的回收率，用0.8微克 CN^- 测定其光密度与时间的关系见图1。由图1可以看出，采用55—60℃扩散3—4小时是较为适合的条件。关于扩散时的PH值，从理论上讲酸性应该是最利于氢氰酸的挥发，因此田中等采用硫酸环境中扩散，但该方法未考虑铁氰复盐的干扰问题，而过低的PH值将有利于铁氰复盐



1. 55—60℃ 2. 37℃
.....0.8微克 CN^-

图1 扩散时间与光密度的关系。

的分解，我们认为在PH值5—7的条件下铁氰复盐的分解是极微的，因此，选用了PH7的条件进行扩散。

2. 铁氰复盐干扰的消除：铁氰复盐的干扰问题是测定废渣、废水中游离氰化物的项很重要的问题。Kruse虽然提出了用扩散法则定铁氰复盐溶液中的游离氰化物，但根据我们对该方法的验证，发现用0.1%的低铁氰化钾溶液1毫升在PH7室温扩散四小时可测定出游离氰化物0.5微克，而在55—60℃扩散四小时则可测出4微克的游离氰化物。因此对于排放标准为0.1毫克升⁻¹的废水显然是不能应用。我们在该方法的基础上在扩散池加入2%醋酸锌得到了较为满意的结果。在加入0.1%低铁氰化钾溶液2毫升（含2000微克K₄Fe(CN)₆）的情况下，55—60℃扩散四小时测出0.005微克CN⁻，因此可以认为在扩散过程中加入醋酸锌能有效的阻止铁氰复盐的分解，使之适用于废渣，

表1 含有铁氰复盐的情况下，用扩散法测定游离离子化物的结果

加入CN ⁻ 量 微克	CN ⁻ 的测定量（微克）	
	含K ₄ Fe(CN) ₆ 1000微克	含K ₃ Fe(CN) ₆ 1000微克
0.20	0.22	0.22
0.40	0.40	0.41
0.60	0.60	0.62
0.80	0.82	0.80
1.00	1.03	1.00

废水的测定。表1列出了在含有铁氰复盐的情况下氰化物的测定结果。同时将每1毫升含有1000微克的低铁氰化钾溶液中，加入氰化物标准液，采用加入醋酸锌蒸馏法进行分，结果每1微克CN⁻测出2.23微克CN⁻，而且在按规定收集100毫升馏液后，继续蒸出至150毫升，馏液中仍可测出0.34微克毫升⁻¹的氰化物。说明在蒸馏过程中铁氰复盐在不断地分解。而从扩散法的结果看出显然是满意的。

3. 光照与铁氰复盐分解的关系：Terhaar等(13)及Doudoroff(14)发现无毒的铁

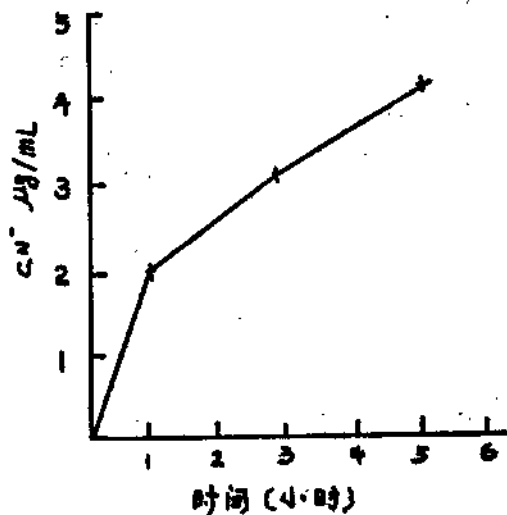


图2 铁氰复盐分解与光照的关系。

氰复盐溶液，在光照下可使鱼中毒。而 Kruse 采用扩散分离的方法，将 5% 低铁氰化钾溶液 5 毫升在 PH 7 的条件下光照 24 小时，测出游离氢氰酸 105 微克，而在避光保存下测出 25 微克。高铁氰化钾溶液亦有类似问题。我们将 0.1% 的低铁氰化钾溶液直接照射下，分别在不同时间取 1 毫升进行测定游离 CN^- ，结果时间与分解的关系见图 I。而同一浓度的溶液，在避光的条件下放置 6 小时无分解现象出现。因此可认为光线照射强烈促使铁氰复盐的分解。即使在加入醋酸锌的情况下，光线的照射亦可使其有一些分解，因而要求对含有铁氰复盐的样品在保存与测定过程中都应注意避光问题，特别是阳光的直接照射。

4. 回收实验：根据实验部分所述的操作条件进行了一系列回收实验，结果见表 I、II。被测定的氰化物在 1 微克之内，其回收率在 97—103% 之间，其最大变异系数为 3.6%。因此，可以认为本扩散法对微量氰化物的分离是适用的。

表 I 单纯标准氰化物的回收实验结果

CN ⁻ 加入量 微克	CN ⁻ 测得量(微克)					平均回 收率%	变异系 数%
0.20	0.198	0.209	0.209	0.219	0.201	103.4	3.63
0.50	0.490	0.514	0.530	0.520		102.7	3.31
0.60	0.580	0.584	0.573	0.592		97.01	1.3
0.80	0.796	0.796	0.786	0.977		99.12	0.98
1.00	0.941	0.938	0.996	1.007		97.72	2.73
	0.993	0.967	1.006				
	0.960						

表 II 样品中氰化物的回收率实验结果

编 号	测 定 次 数	样品CN ⁻ 含量(微克)	加入CN ⁻ 量(微克)	计算值 (微克)	平均测定 值(微克)	平均回 收率%	变异系 数%
1	6	0.294	0.20	0.494	0.493	99.80	3.61
2	7	0.367	0.40	0.767	0.757	98.70	3.04
3	8	0.166	0.60	0.766	0.761	99.35	2.51
4	8	0.162	0.80	0.962	0.952	98.95	3.32
5	6	0.225	0.20	0.425	0.412	96.94	2.87
6	5	0.225	0.40	0.625	0.600	96.00	3.12
7	7	0.440	0.40	0.840	0.840	100.00	3.54
8	6	0.44	0.60	1.04	1.00	96.15	2.6

注：1所用1—4号样品为废渣，采自成都市链条厂

注：25—8号样品为废水，采自成都电镀厂。

5. 样品测定：采用本文的方法对几种废渣、废水中氰化物进行了测定，并同时与蒸馏法对照比较，结果见表Ⅳ。

表Ⅳ 扩散法与蒸馏法测定结果对照表

样品号	方法	测得CN ⁻ 含量 克毫/100克	均 值 毫克/100克
1	扩散	13.89 14.18 14.76 14.13 15.05 14.76	14.46
	蒸馏	15.13	15.13
2	扩散	17.68 17.44 18.23 17.22 18.23 18.43	17.87
	蒸馏	18.23	18.23
3	扩散	10.75 10.86 10.81 10.75 10.13 10.54	10.64
	蒸馏	11.29	11.29
4	扩散	1.38 1.52 1.38 1.42 1.35	1.41
	蒸馏	1.26	1.26
5	扩散	0.113 (三次均值)	0.113
	蒸馏	0.127	0.127
6	扩散	0.44 (二次均值)	0.44
	蒸馏	0.452	0.452

注：(1) 1—4号系废渣样品，5—6号为废水样品。

注：(2) 废水样品结果表示为毫克/100毫升。

6. 其他：采用本方法对于含CN⁻浓度为0.1微克毫升⁻¹的样品，可直接吸取2毫升进行扩散分离。因此对于排放标准为0.1毫克升⁻¹的废水是适用的。废渣的测定应根据其氰化物含量取样。

本方法往往可从试剂中引入极微量的氰化物，使结果偏高。据我们实验室所用试剂，多次测定其空白光密度值在0.04—0.06之间。因此在样品测定中应同时做试剂空白一份，然后从样品中减去试剂空白的的光密度值。

结 语

提出了一个用康威氏扩散法分离并测定氰化物的方法。其回收率在97—103%之间，最大变异系数在2.5%之间。本方法可消除样品中铁氰复盐的干扰，适用于环境污染中废渣、废水的测定。并由于其操作及仪器设备简单，更适用于大量样品的常规分析。

参 考 文 献

- (1) S.C.golly, official standardised and recommended methods of Analysis 1963. p 253
- (2) 中国医学科学院卫生研究所 水质分析法 第四版 1973年180页
- (3) Frank J, welcher, Standard methods of Chemical Analysis Vol IB Sixth Ed P2427
- (4) Standard method for The Ixamination of Water and Waste Water 13Th Ed 1971 P404
- (5) 成都北巷子化工组等 卫生研究 1973(5) 370页
- (6) 化学工业部第八设计院 电镀含氰污水处理小结(内部资料)
- (7) P. F. Roberts Analyst 1971Vol 96 P209
- (8) H. A .C montgemry,Deirdre K. Gardiner, and J. G. G. gregoug,Analyst 1969 Vol 94 P284
- (9) H. J. M. Bowen, Analyst 1972 Vol 97 P 728
- (10) J. M. Kruse and L. EThibault Anal. Chenr. 1973 Vol 45 P 2260
- (11) 田中、善正, 分析化学 1972 21 P 767
- (12) C. J Terhaar,Photogr. Sa Eng, 1972 16. P 370
- (13) P. Doudoroff, G. Leduc and C. R Schneider, Trans, Amer fish Soc 1966 95 P 290

车间中游离氯的测定

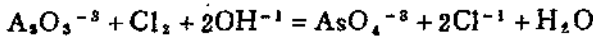
工业卫生分析室

氯在冶金、造纸、纺织、染料、制药、橡胶、制水等工业中广泛地使用。由于使用或保管不当，造成氯气散失而污染环境。为了保护工人身体健康，加强环境保护，了解设备中氯气含量进行测定有着重要意义。

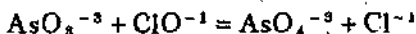
有关测定游离氯的方法较多，常见的有甲吐立丁⁽¹⁾，甲橙⁽¹⁾⁽⁴⁾，脱色酚酞 (phenolphthalin)⁽²⁾，将碘化钾氧化成元素碘，用甲苯萃取比色⁽³⁾，或用亚硫酸钠把氯气还原成氯根，用硫氰酸汞比色⁽⁵⁾等比色法及容量法。N. J. Nicolson⁽⁶⁾对测定水中的游离氯作了较全面的评价，而对空气中游离氯的测定 J. Gabbay等⁽⁷⁾指出，甲吐立丁法显色物质不稳定，易褪色。甲橙比色法反应速度慢，重现性差，因而提出用对硝基苯胺法 (4-nitroaniline) 经实践证明稳定性也不令人满意。氯化银比色法⁽⁸⁾，虽然吸收后将氯气变成氯离子解决了稳定性问题，但是准确性和精密度较差，同时易受氯化氢和氨的干扰。鉴于上述原因，我们吸取氯化银比色法中吸收液稳定的优点及 S. S. Sandhu⁽⁹⁾测定水中三价砷的比色原理来测定空气中游离氯，即用碱性亚砷酸钠作吸收液，与氯作用后，剩余的亚砷酸根还原碘酸钾而析出元素碘，用四氯化碳萃取，进行比色测定。本法稳定，重现性强，易于掌握，适用于车间中氯气浓度高，并有氯或氯化氢干扰的情况下测定空气中的游离氯，也可用于测定尾气中的游离氯。

原 理

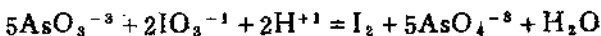
用碱性亚砷酸钠吸收氯气，亚砷酸根把元素氯还原成氯离子，而亚砷酸根本身被氧化成砷酸根，剩余的亚砷酸根在酸性条件下把碘酸钾定量地还原成元素碘，后者被四氯化碳萃取进行比色测定。



次氯酸根和 AsO_3^{-3} 作用：



剩余的亚砷酸根和碘酸钾在酸性条件下起氧化还原反应，析出元素碘。



可以用比色法或容量法进行测定。

仪 器

气体采样器 (QC—1型)

U型多孔玻板吸收管

72型分光光度计

60毫升分液漏斗

试 剂

1. 吸收液: 称取1.30克三氧化二砷溶于50毫升40%氢氧化钠溶液中, 用蒸馏水稀释到1升。准确取100毫升, 加50毫升4%氢氧化钠溶液, 用蒸馏水稀释至1升供使用。

2. 碘酸钾溶液: 称2克碘酸钾配成1升。

3. 四氯化碳。

4. 1:1 硫酸。

5. 氯标准溶液的配制。

(1) 氯水的制备: 将氯气通入3N KOH溶液中 (用冰水冷却), 直至溶液变成黄绿色为止。避光低温保存。

(2) 氯标准溶液的标定: 取氯水约3毫升, 用1%氢氧化钠溶液稀释到250毫升, 取出10—25毫升溶液于100毫升碘量瓶中, 加入5毫升20%碘化钾溶液, 加入10毫升10%硫酸溶液, 混匀, 暗处放置15分钟, 用0.02N硫代硫酸钠溶液滴定, 近终点时加入1毫升0.5%淀粉溶液, 继续滴定到兰色消失为止。计算此标准溶液的氯含量。取出适量, 用1%氢氧化钠溶液稀释成1.0毫升含200微克氯。

操 作

1. 取8支60毫升分液漏斗, 分别加入10毫升吸收液, 依次加入氯标准液: 0.00, 50, 100, 200, 400, 600, 800微克氯, 加蒸馏水使各分液漏斗的总量为30毫升, 混匀, 静置15分钟, 加入碘酸钾溶液1毫升, 10毫升四氯化碳, 0.5毫升1:1硫酸溶液, 振荡1分钟, 静置分层, 将四氯化碳通过脱脂棉, 用2厘米比色槽, 510毫微米波长, 四氯化碳为对照, 测定光密度, 绘制标准曲线。

2. 采样:

用玻板吸收管, 盛入10毫升吸收液, 用每分钟0.5升速度, 采集5—15升, 移入分液漏斗中, 用20毫升蒸馏水分次洗涤吸收管, 合并入分液漏斗中, 以下按标准系列操作。

$$\text{计算} \quad \text{毫克/立方米} = \frac{A \times 1000}{V_a \times 1000}$$

A—由曲线查出相应氯的含量 (微克)。