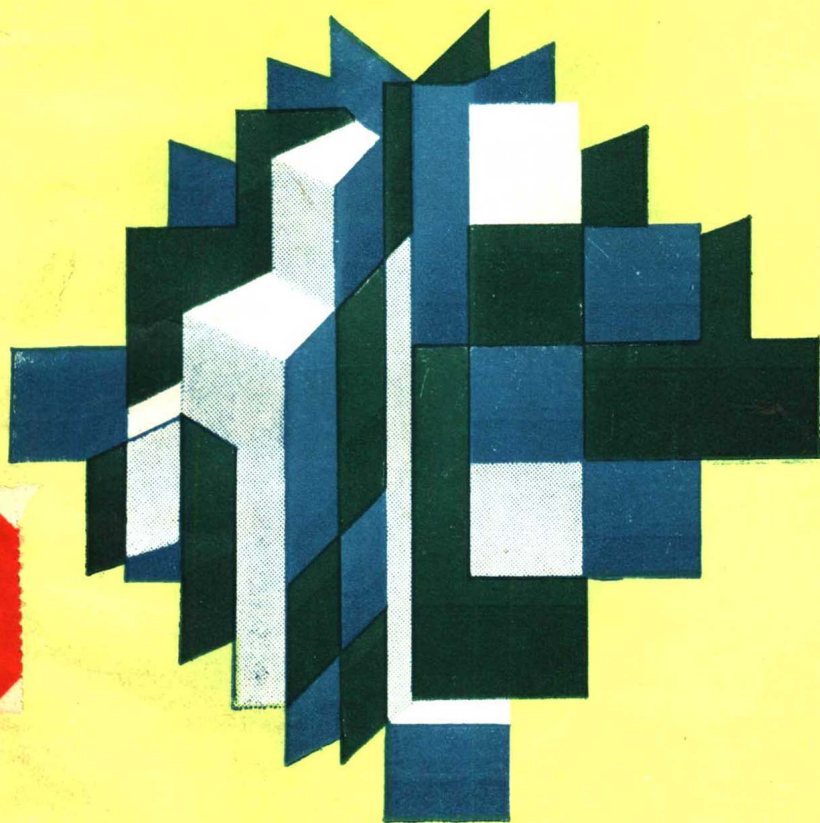


直读比色分析技术

主编 夏玉亮



劳动人事出版社

直读比色分析技术

夏 玉 亮 编著

劳动人事出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了工业毒物的快速分析方法——直读比色分析，对这种技术的基本原理和实际应用都作了深入浅出的探讨与描述。内容包括：分析技术的基本理论，测定方法，配套的各种装置，技术标准，鉴定程序及现场操作，还附有必要的技术数据和公式表。

本书可供从事有害物测定的人员使用，并供有关科研人员及大专院校师生参考。

直读比色分析技术

夏玉亮 编著

责任编辑 张秉淑 张 伟

劳动人事出版社出版

(北京市和平里中街12号)

北京新源印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 13印张 290千字

1988年3月北京第1版 1988年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5045-0123-9/O·005 统一书号：15238·308

印数：5,150册 定价：2.85元

前 言

随着现代工业的迅速发展，人们对环境中的有害物质越来越重视。因此，检测有害物质的技术不断进步，更加适应实际工作的需要。其中，直读比色分析技术特别是检测管分析技术受到各国科学家、环境保护和劳动保护专家的极大重视。

这种技术的优点是：简便、快速，适于现场测定，使用者不需具有专门知识，而且采样和测定一步完成，简化了分析步骤，减小了测定误差。应用这种技术，可以定性或定量测定气体、气溶胶、液体甚至土壤中的有害物质，既能够测定瞬时浓度，也能够测定时间加权平均浓度，广泛用于作业环境的评价。在美国、日本、联邦德国和苏联等发达国家均被采用。在我国的各级环境保护、劳动保护、工业卫生组织、科研单位、大专院校、大型甚至中小型厂矿企业中，从事有害物质分析的人员都能够掌握并应用这种技术。为此，笔者在多年研究工作积累的基础上，参考国外著名专家的论述，撰写了这本书。

本书分为十一章，从基本原理、标定理论、标准气配制技术、误差分析、采样器、各类实用装置以及有关技术标准等方面作了阐述。为了实际工作的方便，书后编排了一些附表。

在此必须提及的是：苗凤琴同志在百忙中认真地审阅了全书并提出了中肯的修改意见，还有一些同志对本书也给予

了很大支持和关注，谨于此一併表示深深的谢意。

尽管在编写时，力求书中内容准确无误，但是，由于水平所限，错误之处仍然难免，恳请广大读者给予批评指正。

夏 玉 亮

1987年5月

目 录

第一章 概述	1
第一节 发展历史	2
第二节 特点与用途	10
第三节 基本概念	14
第二章 基本原理	24
第一节 比色原理	24
第二节 直读比色反应的特性	25
第三节 反应类型	28
第四节 特效性和相对灵敏度	36
第三章 标定理论	48
第一节 平衡条件下的定量关系	48
第二节 非平衡条件下的定量关系	51
第三节 标定曲线	61
第四节 主要影响因素	64
第四章 误差计算	81
第一节 定义	81
第二节 误差来源	86
第三节 测定值的评价	98
第五章 标准气的配制方法	109
第一节 标准气	109
第二节 静态配气法	114
第三节 动态配气法	136

第六章 检测管法	163
第一节 结构与种类	163
第二节 材料的准备	171
第三节 指示粉	176
第四节 装管与封管	189
第五节 预处理管	191
第六节 检测管各论	194
第七章 采样器	260
第一节 采样器的结构	260
第二节 采样器的性能与检测方法	270
第三节 采样器的互换	278
第八章 试纸法	285
第一节 原理与特点	285
第二节 装置的结构	286
第三节 纸带光电比色仪	289
第四节 常用试纸法	295
第九章 指示液法	316
第一节 原理	316
第二节 常用仪器与试剂	317
第三节 常用指示液法	321
第十章 现场应用	330
第一节 采样	330
第二节 应用举例	344
第十一章 技术标准	364
第一节 国外标准	365
第二节 我国标准	376
附表	

一、常见工业毒物在各行业工种中的分布·····	383
二、常见工业毒物的性质·····	384
三、十三类有害物质排放标准·····	390
四、国内检测管性能一览表·····	393
五、有害物质的 mg/m^3 与 ppm 换算数·····	394
六、常用指示剂性能表·····	399
七、混合指示剂性能表·····	399
八、常用分析方法·····	402
九、标准筛目·····	404
主要参考文献·····	406

第一章 概 述

近几十年来，随着工业的迅速发展，人们的工作环境和生活环境之中化学物质在不断增多。这些化学物质有的是生产原料，有的是生产过程中的中间产物，也有的是生产、生活中的废弃物，还有的甚至就是产品。这些化学物质多达数万种，其中大部分具有不同程度的毒性。

有毒的化学物质广泛地进入空气、水、土壤和食品里，严重威胁着人们的健康。因此，迫切需要经常准确地检测各种有害物质，以便采取相应的措施，减少其危害。

为了适应分析检测的需要，仪器分析技术和化学分析技术都得到了很大发展。仪器分析迅速、准确，但是设备复杂，不易掌握，也不宜在条件差的现场进行。经典的化学分析数据可靠，设备简单，但是试验程序多、操作繁琐、费工、费时。在这种情况下，化学分析的一个重要分支——直读比色分析技术逐渐发展起来，目前这一技术已经得到了广泛的应用。

直读比色分析技术是利用能够迅速产生明显的颜色变化的化学反应，定性或定量检测化学有害物质，并且能够在现场直接读出测定结果的快速分析技术。应用这种技术能研制出许多分析装置，用以检测现场环境中常见的大多数有害物质，特别是存在于空气中的污染物。

第一节 发展历史

一、早期的发明

自从人类发现了火的应用以后，空气的污染也就随之开始。近代工业革命使烟囱如雨后春笋在世界各地出现，它们和早期化学工业一起给自然环境和人类带来了大量废弃物，这些污染环境的废弃物给人类带来了日益严重的危害。而人的感官并不能及时发觉大多数污染物的存在。例如：在煤矿的许多矿井中经常存在高浓度的一氧化碳气体，矿工经常因一氧化碳中毒而死亡。早期人们利用蜡烛的燃烧来判断一氧化碳的存在，如果发现蜡烛的火焰忽闪不定或熄灭就认为有高浓度的一氧化碳存在，然而这个方法并不时时奏效。另一个常用的方法是：把小动物（如金丝鸟、小白鼠）放在作业点。当有一氧化碳存在时，这些小动物将表现异常。这时，人们就迅速撤离现场。但是这些小动物因各种因素往往靠不住，这样既影响正常作业又容易发生严重事故。

在本世纪初，人们开始探索用化学比色方法代替那些不可靠的土办法。1919年，一个重要的发明为直读比色分析的广泛应用揭开了崭新的一页。

美国哈佛大学的 A. B. Lamb 和 C. R. Hoover 经过两年的努力发明了当时第一支一氧化碳检测管 (Detector tube)，并取得了专利。人们称之为胡兰米特 (Hoolamite) 管。胡兰米特是指把五氧化二碘和发烟硫酸吸附在浮石上做成的制剂。

这种检测管巧妙地利用伴有颜色变化的化学反应，迅速、可靠地确定空气中是否存在一氧化碳。其原理是：将事先制

备好的指示剂（即 Hoolamite）装入玻璃管，带到现场，让气样通过管子，如果气样中含有一氧化碳就会使指示剂变成绿色，根据变色的程度就能够估计出一氧化碳的浓度。国际理论化学和应用化学协会(IUPAC) 大气化学委员会主席 K·Leichnitz 博士认为这是简化气体分析的决定性的一步。直读比色分析技术以此为开端逐步发展起来。

二、数十年的沿革

虽然胡兰米特管使观察小动物的不可靠和实验室分析费时的缺陷都得到弥补，但并未因此受到科学家们的广泛重视。1935 年美国采矿局的立特菲尔德等人 (Little filed, Yant, Berger) 应用同样的原理设计成功比长型硫化氢检测管。这种检测管用氰化银作指示剂吸附在氧化铝上制成，依据在反应中呈现的黑色变色柱长度定量。当空气中含有 0.03% 的硫化氢时就能检出。

1946 年科学家们采用缩小玻璃管的内径的办法，大大提高了检测管的灵敏度。在第二次世界大战中，美国国家标准局的马丁·谢泼德 (Martin Shepherd) 和他的助手制出一种新的一氧化碳检测管，用来测定军用车辆和飞机座舱中的一氧化碳的浓度。这种检测管是比色型，指示粉是黄色的硅钼化合物，可以测到 0.0025% 的一氧化碳。因此，灵敏度比胡兰米特管有很大提高。但是测定时的温度和湿度对测定结果有显著的影响。与此同时，英国空军的研究机构改进了比长型检测管的试剂系统，提高了测定效能。除测定无机气体的检测管以外，哈佛大学的 Silverman 和 Hubbard 研究小组最先研制出测定有机蒸气苯的检测管。Grosskopf 也研制出同类有机物检测管。

在这段时间里，由于测定精度不高，检测管主要用于半

定量、定性测定。从 1946 年起，才被发展成系统、可靠的分析方法。日本北川徹三和小林義隆教授为此进行了大量研究工作。当时在商工省东京工业试验所（现通产省工业技术院化学技术研究所）工作的北川徹三博士，对以前采用的气体分析方法进行了仔细的调查。对 30 余种方法进行比较分析的结果证明：这些方法不适合工业管理的现场测定，必须建立新的气体分析方法。要求定量准确，容易操作，不经计算便可及时得出测定结果，体积小、重量轻，不用电源，可以防爆。为解决这一难题就必须大力发展检测管法，深入研究直读比色分析技术的基本原理。

当时，检测管未能广泛应用的主要困难是不易找到合适的填充剂。这样，通常的湿式化学反应过程不能在干的介质如硅胶上发生。而且获得稳定的指示剂也是很困难的。由于许多指示剂在几天或几星期内就会发生一定程度的变化而产生不同的测定灵敏度，因此不能用于检测管。

但是，北川教授和其他研究者灵活应用于式化学反应，把各种化学试剂吸附在固体颗粒表面，使指示剂和气体直接发生反应并产生颜色变化确定测定结果。同时应用浓度校正表可以取得误差在 $\pm 5\%$ 以内的测定值，使检测管开始应用于定量分析。

1947 年硫化氢检测管在许多合成氨厂得到应用。接着又研制成功磷化氢和氨检测管，而且精度得到不断提高。使快速简易的分析方法形成并被迅速普及。接着氯气检测管诞生，被应用于制碱厂，高灵敏度的一氧化碳检测管和甲烷检测管被应用于煤矿自然发火区预防火灾。

1949 年横滨国立大学教授小林義隆博士、小川忠彦博士和北川一道开展直读比色分析技术的研究，使检测管的测定

对象迅速增加。日本检测管的年产量从几千支猛增到百万余支。

1959 年在美国召开的国际矿山安全研究所所长会议上, 北川介绍了高精度、能用于定量分析的检测管, 引起了与会者的注意。而后, 这种分析技术在世界各国迅速普及。

在这期间, 应用比色分析原理的其它快速测定装置, 如: 指示纸、指示液和指示笔等也陆续问世并且得到广泛的应用。

苏联科学工作者 E. Д. 菲梁斯卡娅、T. H. 科兹利耶娃、И. Г. 沃罗霍宾确定了线性比色的基本原理并且研制出 VT-1、VT-2 等多种有害气体和蒸气测定仪器。这些分析仪器包括采样装置和一氧化碳、硫化氢、氨、氯、苯、亚硫酸酐、氮氧化物以及乙醚等多种检测管。

在研制指示纸的基础上, 能够测定氯、臭氧、硫化氢、砷化氢和汞蒸气的自动光电分析仪也在苏联和英国研制成功。

1964 年美国 B. E. Saltzman 博士从数学角度上详细探讨了检测管用于定量分析的标定理论。分析了比色反应中各因素之间的关系, 指出直读比色技术应用于定量测定时读数有影响的主要因素, 还找出了诸因素之间的数学表达式。这是直读比色测定方法应用于定量分析以来最系统最深入的理论研究, 为后来的研制工作打下了基础。

我国在五十年代就从国外引进了检测管分析技术, 并根据马丁·谢泼德的方法研制成一氧化碳检测管。不少大学、研究所和厂矿都相继做过许多研制工作, 解决了不少检测作业现场存在的污染物的问题。

实际上, 在七十年代直读比色分析技术在世界各地才得

到了非常迅速的发展。这是由于在各国工业发展过程中,作业环境和生活环境的污染情况已经相当严重,迫使化学家、工业卫生工作者、从事环境保护和劳动保护的专家甚至各国有关的管理部門不得不采取各种简便、有效的技术措施随时检测各种污染物并控制其浓度上升,力求减少对人类的危害。在这种形势下,最容易为人们掌握的直读比色测定装置在各国都得到新的开发,应用也日益广泛。

三、研制近况

目前,运用直读比色分析技术研制成功的各种装置已经能够检测出 200 余种化学物质(表 1-1)。其中包括气体、蒸气、气溶胶、溶存气体、液体中的离子以及土壤中的某些物质。

近年来,为了更科学地限制工人在一个工班时间里受到有害物质损害的程度,一些国家除规定了短时间暴露容许浓度(STEL-TVL)之外,还制定了时间加权平均浓度标准(TWA)。为了适应这种检测要求,联邦德国 K. Leichnitz 等人研制了多种长时间检测管和自动连续采样器,用来测定六小时或八小时内的平均积累浓度。现在美国和日本也有同类装置投入应用。这种装置体积小、重量轻,可以随身携带,既不影响操作,又能在流动工作中随时显示周围空气中所含有害物质的积累浓度。

除此之外,一些新型袖珍比色装置也陆续研究出来。如笔式比色管、徽章式比色指示器、比色卡以及扩散式比色装置已成功地应用于作业环境的检测工作。

另一方面,为了统一直读比色分析装置的性能,在广泛应用中提高这些装置的质量,促进国际上的技术交流,各国研制了多种鉴定装置。与此同时含微量污染物的标准气配制

表 1-1 可用检测管装置测定的部分物质表

序号	物质名称	化 学 式	序号	物质名称	化 学 式
1	一氧化碳	CO	29	二氧杂环 己烷	$\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$
2	一氧化氮	NO	30	二氯乙烷	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
3	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	31	二氯代苯	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$
4	乙醚	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	32	二甲胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
5	乙苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	33	二甲基乙 酰胺	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
6	乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	34	二甲基胍	$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$
7	乙胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	35	二甲基硫	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$
8	乙基硫醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	36	二氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
9	乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	37	丁烷	C_4H_{10}
10	乙酸丁酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	38	丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
11	乙酸甲酯	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	39	2-丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
12	乙硼烷	B_2H_6	40	丁酮	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$
13	乙醇胺	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	41	丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
14	乙基二甲 基胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	42	丁胺	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
15	乙二胺	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	43	丁基硫醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$
16	乙炔	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	44	t-丁硫醇	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$
17	乙醛	CH_3CHO	45	丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$
18	二甲苯	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	46	丙酮	CH_3COCH_3
19	二氯甲烷	CH_2Cl_2	47	苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
20	二氯乙烯	$\text{ClCH}=\text{CHCl}$	48	氨	NH_3
21	二甲替甲 酰胺	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	49	异丁醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$
22	二氧化硫	SO_2	50	异丁烷	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
23	二氧化碳	CO_2	51	异丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
24	二氧化氮	NO_2	52	异戊醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
25	二硫化碳	CS_2	53	氯化氢	HCl
26	二溴乙烷	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	54	氯乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
27	二乙胺	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	55	氯甲烷	CH_3Cl
28	二乙撑三 胺	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	56	氯	Cl_2
			57	臭氧	O_3

续表

序号	物质名称	化 学 式	序号	物质名称	化 学 式
58	汽油	C_nH_m	88	己烷	C_6H_{14}
59	甲酸	$HCOOH$	89	苯	C_6H_6
60	氯苯	C_6H_5Cl	90	戊烷	C_5H_{12}
61	氯丁二烯	$CH_2=CClCH=CH_2$	91	光气	$COCl_2$
62	醋酸	CH_3COOH	92	甲醛	$HCHO$
63	环氧乙烷	C_2H_4O	93	甲基丙烯	$CH_2=C(CH_3)$
64	氧	O_2	94	酸 甲 酯	CO_2CH_3
65	氯化氮	$CNCl$	94	甲醇	CH_3OH
66	氯化氢	HCl	95	甲基异丁基酮	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$
67	四氯化碳	CCl_4	96	甲硫醇	CH_3SH
68	环己酮	$C_6H_{10}O$	97	碘甲烷	CH_3I
69	环己烷	C_6H_{12}	98	硫化氢	H_2S
70	溴甲烷	CH_3Br	99	磷化氢	PH_3
71	水	H_2O	100	丙烯酸乙酯	$CH_2=CHCO_2CH_2CH_3$
72	苯乙烯	$C_6H_5CH=CH_2$	101	丙烯酸甲酯	$CH_2=CHCO_2CH_3$
73	硝酸	HNO_3	102	丙烯醛	$CH_2=CHCHO$
74	汞	Hg	103	异丙胺	$(CH_3)_2CHNH_2$
75	氢	H_2	104	乙基二甲胺	$C_2H_5N(CH_3)_2$
76	四氯乙烯	$Cl_2C=CCl_2$	105	氮丙环	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \\ H \end{array}$
77	四硫化硫	C_4H_8S	106	乙二醇	$HOCH_2CH_2OH$
78	四氢呋喃	C_4H_8O	107	氯丙烯	$CH_2=CHCH_2Cl$
79	三乙胺	$(C_2H_5)_3N$	108	氯甲苯	$C_6H_4CH_2Cl$
80	三氯乙烷	CH_3CCl_3	109	辛烷	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
81	三氯乙烯	$Cl_2C=CHCl$	110	甲酸甲酯	HCO_2CH_3
82	甲苯	$C_6H_5CH_3$	111	异丙基苯	$C_6H_5CH(CH_3)_2$
83	砷化氢	AsH_3			
84	肼	N_2H_4			
85	苯酚	C_6H_5OH			
86	氟化氢	HF			
87	丙烷	C_3H_8			

续表

序号	物质名称	化 学 式	序号	物质名称	化 学 式
112	甲酚	$C_6H_4(CH_3)(OH)$	134	羰基镍	$Ni(CO)_4$
113	氯代甲酸乙酯	$ClCO_2C_2H_5$	135	吡啶	
114	氯代甲酸甲酯	$ClCO_2CH_3$			
115	氯化苦	Cl_3CNO_2			
116	三氯甲烷	$CHCl_3$	136	丙醇	$CH_3CH_2CH_2OH$
117	醋酸异丁酯	$CH_3CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	137	丙基硫醇	$CH_3CH_2CH_2SH$
118	醋酸异丙酯	$CH_3CO_2CH(CH_3)_2$	138	丙烯	$CH_2=CH-CH_3$
119	醋酸异戊酯	$CH_3CO_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	139	丙亚胺	$CH_2=CH-CH_2-NH_2$
120	醋酸乙烯酯	$CH_3CO_2CH=CH_2$			
121	醋酸丙酯	$CH_3CO_2CH_2CH_2CH_3$	140	无水醋酸	$(CH_3CO)_2O$
122	醋酸戊酯	$CH_3CO_2(CH_2)_4CH_3$	141	异丁酸	$CH_2=C(CH_3)CO_2H$
123	氧化丙烯	$CH_2=CH-CH_2-O$	142	异丁烯腈	$CH_2=C(CH_3)CN$
124	环己环	$C_6H_{11}OH$	143	甲胺	CH_3NH_2
125	环己胺	$C_6H_{11}NH_2$	144	甲基己醇	$CH_3C_6H_{10}OH$
126	溴乙烷	C_2H_5Br	145	甲基环己烷	$CH_3C_6H_{11}$
127	溴	Br	146	甲基环己酮	$CH_3C_6H_{10}O$
128	异丙醚	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	147	甲基二乙基胺	$CH_3N(C_2H_5)_2$
129	氯丁烷	$CH_3CHClCH_2Cl$	148	甲胍	CH_3NHNH_2
130	锡化氢	SbH_3	149	甲基丁酮	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$
131	硒化氢	H_2Se	150	羰基硫	COS
132	三氟一氟甲烷	$CFCl_3$	151	二甲基硫	$(CH_3)_2S$
133	甲苯胺	$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$			

技术也有了很大发展。美国职业安全与卫生研究所(NIOSH)在十余年中对各国的检测管装置做了大量检验工作,并对高