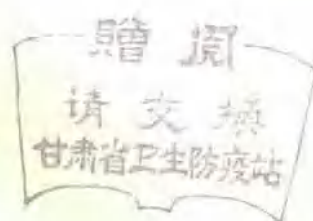


劳动卫生检验手册



甘肅省衛生防疫站

一九七二年九月编印

C0150653



目 录

第 一 篇 总 论

第一章 气体定律及浓度表示.....	(1)
第一节 气体基本定律.....	(1)
第二节 空气中有害物质浓度表示.....	(3)
第二章 采样方法.....	(4)
第一节 采样方法的原理.....	(4)
第二节 采样仪器.....	(5)
第三节 采样效率.....	(9)
第三章 分析方法——光度分析法.....	(11)

第 二 篇 各 论

第一章 空气中有害物质测定.....	(20)
第一节 铅.....	(20)
第二节 四乙铅.....	(24)
第三节 汞.....	(28)

第 四 节	氧化锰	(26)
第 五 节	三氧化铬	(28)
第 六 节	羰基镍	(29)
第 七 节	氧化锌	(31)
第 八 节	氧化铜	(32)
第 九 节	氧化氮	(33)
第 十 节	硫化氢	(35)
第十一节	氨	(36)
第十二节	氯	(37)
第十三节	氯化氢	(38)
第十四节	二氧化硫	(41)
第十五节	硫酸〔雾〕	(47)
第十六节	氟化氢	(48)
第十七节	氰化氢	(52)
第十八节	二硫化碳	(54)
第十九节	甲 醇	(55)
第二十节	甲 醛	(57)

第二十一节 糠 醛.....	(58)
第二十二节 苯.....	(59)
第二十三节 苯 胺.....	(61)
第二十四节 硝基苯.....	(64)
第二十五节 苯 酚.....	(65)
第二十六节 三硝基甲苯.....	(66)
第二十七节 汽 油.....	(67)
第二十八节 臭 氧.....	(68)
第二章 农药测定.....	(70)
第一节 1 6 0 5	(70)
第二节 敌百虫.....	(73)
第三节 敌敌畏.....	(75)
第三章 职业病临床检验.....	(77)
第一节 尿、血中铅测定.....	(77)
第二节 尿 汞.....	(79)
第三节 尿、血、粪中锰测定.....	(83)
第四节 尿中氟测定.....	(85)

第五节 全血胆碱酯酶活性值.....	(85)
第六章 尿中对硝基酚测定.....	(90)
第四章 快速测定符.....	(91)
第五章 粉尘测定.....	(119)

附 录

附录一 车间空气中有害物质最高容许浓度表.....	(128)
附录二 气体体积换算系数表.....	(134)
附录三 不同温度下气体的克分子体积.....	(136)
附录四 试剂制备.....	(137)
附录五 难溶物质的溶解度和溶度积.....	(145)
附录六 国际原子量表.....	(148)
附录七 常用指示剂.....	(149)
附录八 四位数学用表.....	(150)

第一篇 总 论

第一章 气体定律及浓度表示

在现场的空气中，由于有害物质本身的性质和生产过程的不同，有害物质存在的浓度及其存在形式也有所不同。有害物质在空气中存在的状态基本上可归纳为两种，一是气态形式（包括蒸汽态）一是气溶胶形式，其中包括液态气溶胶和固态气溶胶。由于存在状态不同，因此要捕集不同状态存在的毒物所采用的方式也不同。

第一节 气体的基本定律

一、气体的体积与压力的关系：

波以耳定律：当温度不变时，一定量气体的体积V与它所受到的压力P成反比。用公式表示则为：

$$V \cdot P = C \dots\dots\dots ①$$

C为常数。它与温度有关，当温度增高时，体积V就要增大，若使其体积V保持不变，则必引起压力P的增大，在此情况下必引起C值的变化。此外C值与气体的量有关，情况与上相似。

以 V_1 和 V_2 表示一定量气体在压力 P_1 和 P_2 时的体积则：

$$V_1 P_1 = V_2 P_2 \text{ 或 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots ②$$

二、气体的体积与温度的关系：

盖吕萨克定律：当压力不变时，一定量气体的体积V与绝对温度T成正比。每改变温度 1°C ，其体积改变它在 0°C 时的 $\frac{1}{273}$ 。由定律可推出以下公式：

$$1^\circ\text{C} : t^\circ\text{C} = \frac{1}{273} : X$$

$$X = \frac{\frac{1}{273} \cdot t^{\circ}\text{C}}{1^{\circ}\text{C}} = \frac{t}{273} \text{ 此为温度改变 } t^{\circ}\text{C} \text{ 时所增大的体积。}$$

设 V_0 为 0°C 时的体积， V_t 为 $t^{\circ}\text{C}$ 时的体积，则：

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \dots\dots\dots ③$$

$$V_t = V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right)$$

若以 T 表示绝对温度则：

$$V_t = V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right) \text{ 变为 } V_t = V_0 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

以 V_2 代表 V_t 以 V_1 代表 V_0 ，

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$V_2 T_1 = V_1 T_2$$

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \dots\dots\dots ④$$

三、气体体积与温度、压力的共同关系：

设一定量气体在温度为 T_1 和压力为 P_1 时的体积为 V_1 ，若压力不变，温度由 T_1 变到 T_2 ，此时的体积为 V_2 ，据盖吕萨克定律：

$$V_2 T_1 = V_1 T_2$$

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} \dots\dots\dots ⑤$$

在温度为 T_2 体积为 V_2 时压力由 P_1 变为 P_2 此时的体积为 V_1 据波以耳定律：

$$V_2 P_1 = V_1 P_2$$

$$V_2 = \frac{V_2 P_1}{P_2} \quad V_2 = \frac{P_1 \frac{V_1 T_2}{T_1}}{P_2} \quad V_2 = \frac{T_2 P_1 V_1}{T_1 P_2}$$

$$V_2 T_1 P_2 = V_1 T_2 P_1 \quad \frac{V_2 P_2}{T_2} = \frac{V_1 P_1}{T_1} \dots\dots\dots ⑥$$

四、标准体积的换算：

在测定空气中毒物时，由于现场空气的温度和压力的不同，因此所取得的体积与标准体积有所出入，为了方便比较起见，需要进行体积的换算，（此问题目前尚属争论，是否需要换算成标准体积，如何更能切合实际的表明工人所接受毒物的量尚未定论，故建议仍进行换算）

设 V_0 表示在标准状况（ 0°C 和 760mmHg ）下的体积， V_t 表示采样的体积，则由公式⑥可导出：

$$V_0 = \frac{V_t \cdot P \cdot t_0}{t \cdot P_0} \dots\dots\dots ⑦$$

其中 $V_0 =$ 公式⑥的 V_1

$V_t =$ 公式⑥的 V_2

$P =$ 公式⑥的 P_2

$t_0 =$ 公式⑥的 $T_1 = 273$

$t =$ 公式⑥的 $T_2 = 273 + t^\circ\text{C}$

$P_0 =$ 公式⑥的 $P_1 = 760\text{mmHg}$

⑦式可写为：

$$V_0 = \frac{V_t \cdot P \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760} \text{ 式中 } V_t, P, t, \text{ 可测得代入公式即可求得标准体积 } V_0$$

第 二 节 空气中有毒物质浓度的表示

空气中毒物浓度的表示方法很多，常碰到的有①以毫克/立方米表示。②以毫克/升表示，③以微克/升表示（实际与①表示法相同）④以 $P \cdot P \cdot m$ （百万分数）表示。

我国规定空气中有毒物质浓度一律用毫克/立方米表示。为了工作的方便和实际应用的需要，必须熟悉各种表示方法的换算。

亚佛加特罗定律：在同样的外部条件（温度、压力）下，同体积的任

何气体含有相同数目的分子。如果各物质都是气态，那么由定律可以得出一个重要结论，在相同的条件（温度，压力）下一个克分子的气体占有相同的体积。由实验测得此体积为22.4升（标准状况下）。

由 mg/M^3 变成 $\text{P} \cdot \text{P} \cdot \text{m}$

由 $\text{P} \cdot \text{P} \cdot \text{m}$ 变 mg/M^3 ;

$$X \langle \text{P} \cdot \text{P} \cdot \text{m} \rangle = \frac{22.4 \times 4}{\text{M}} \quad A = \frac{\text{M} \times X \langle \text{P} \cdot \text{P} \cdot \text{m} \rangle}{22.4}$$

$A = \text{mg}/\text{M}^3$ $\text{M} = \text{分子量}$

由 mg/M^3 变成体积百分数%：由体积%变 mg/M^3

$$X_{(10)} = \frac{22.4 \times A}{\text{M} \times 10^4} \quad A = \frac{X \cdot \text{M} \times 10^4}{22.4}$$

第二章 采样方法

第一节 采样方法的原理

采集空气中有害物质的方法很多，大体上可以归纳为二类。一是用液体吸收剂一是用固体吸附剂，它们都是在大量被分析的气体通过液体吸收剂或固体吸附剂时，空气中的有害物质被阻留和浓缩，而后进行不同的处理后再进行分析。

一、液体吸收剂：主要用于采集以气体或蒸汽状态存在于空气中的有害物质，其原理是当气体以气泡状通过液体吸收剂时，在气泡与液体的界面上有害物质又吸收剂发生极快的化学反应和溶解作用、而进入溶液、同时由于气体分子本身的高速度运动（如 CO_2 和 HCl 分子的运动速度可达400米/秒）因此具有高速度的扩散作用气泡中间的气体分子很快运动到气——液界面而被吸收。如此很快的就完成了吸收作用。

所用的吸收液随被采集的有害物质的不同而不同，但其总的要求应该是与被测气体反应速度快或易溶解被测气体，且具有高度的选择性，具体应用详见各论。

二、固体吸附剂：主要用于采集以气溶胶及粉尘状态存在于空气中的

有害物质。若以液体吸收剂来吸收则由于气溶胶不具有气体分子的特性，同时往往在气溶胶小颗粒的表面附有一层蒸气，所以当它随气泡通过液体吸收剂时，实际上很难达到完全吸收的作用。常用的固体吸附剂就目前来说以滤纸、滤膜和硅胶为多，至于玻璃棉和脱脂棉虽然吸附效果好，但其处理很复杂，故已逐渐减少，这些被选为固体吸附剂的物质的特点是具有凸凹不平的表面和极大的表面积，同时具有毛细管作用和有极小的孔隙，因此，当气溶胶或粉尘小颗粒随空气通过时即被吸附和阻留在吸附剂的表面，通过处理后转入溶液进行分析。

第二节 采样仪器

一、吸收器：

1. 气泡吸收管：常用的气泡吸收管有波氏吸收管，札氏吸收管等，其中以波氏吸收管为最常用。这种吸收管主要用来盛液体吸收剂以采集气体或蒸汽状态存在的有害物质，大型气泡吸收管可盛 5—10 毫升吸收液（通常为盛 5 毫升吸收液），小型气泡吸收管可盛 2 毫升吸收液。其规格虽有一定的要求，但目前所见到的规格则杂乱不一，今后应力求统一。

2. 多孔板吸收管：由于其玻砂隔板具有多孔和极细的孔径，因此对于气体或蒸汽状态存在的有害物质以及气溶胶形式存在的有害物质，均有较好的吸收效率。其缺点是阻力大，因此不适于大流量的采样。由于其微孔的大小不同，因此阻力大小也各异。流速可在 0.2—1 升/分范围。

3. 硅胶采样管：用来盛硅胶或陶瓷颗粒进行采样。其效率与固体吸附剂的性质及颗粒的大小有关。

4. 滤膜和滤纸采样夹：用来固定滤膜或滤纸。要求严密不漏气，用前应进行漏气检查，合格后，方可应用。

二、流量计：

在采集少量气体时，容器本身的容积经过校正后就可得到采气的体积。若要采集大量气体，则必须利用动力抽气。在小流量的情况下，某些抽气动力本身经过校正后也可得到采气的容积（如水抽气并和手抽气唧筒）。但在大流量的情况下，就得使用机动抽气，此时就必须用流量计来

计量通过的空气容积。

1.孔口流量计的原理：当空气通过小孔时，气体产生湍流，小孔前后气流通过的横截面有很大改变（见图），孔前气流通过的横截面大，流速小，因此压力大于孔后压力，而形成孔前和孔后的压力差。气流速度越大则压力差也越大，此时流量计液柱上升的高度愈高。可以通过校正，用液柱的不同高度表示不同的流速，以测量通过气体的容积。

2.转子流量计的原理：是在一玻管中，装入一相应直径的，用不同材料制成的转子所组成。转子可以用金属也可以用塑料制做。

当气体由玻管下端进入时，由于转子下面的压力大于转子上面的压力，因此转子被推升起来，直到两面的压力差等于转子的重量时，转子就停在一定高度不再升降，气流速度越大，转子上升的位值越高，通过校正后，可用转子停留的不同高度表示不同的流速，以测量通过气体的容积。

以上两种流量计为常见的流量计，具有轻便和准确的优点，因此为常用的流量计。但在使用前必须通过校正，并且在经过一定时间的应用后，也应重新校正。

3.皂膜流量计的原理：使缓慢的气流将一个肥皂膜吹过一个有刻度的玻管，根据皂膜通过不同体积的玻管所用的时间求得流量，常用来校正流量较小的孔口流量计，其校正范围可在数毫升至数升。

4.湿式流量计的原理：流量计本身是一密闭的金属圆筒，内部装水。圆筒内有一轴，轴上悬着一个轻金属片制成的鼓轮，鼓轮将圆筒分成均匀四个室，每个室与外界有孔相通。鼓轮的大部分浸没在水中。测量时气流由筒的中部进气口进入，通过一个气室的孔入室，对室的壁产生一定的压力，推动鼓轮向顺时针方向旋转，当鼓轮进入水面时，气体被水顶出，如此鼓轮每转一周，带动表面刻度盘的指针转一周，排出相当四个室的体积的空气。记下指针转一周所需的时间，即可计算出流量。湿式流量计常用来校正孔口流量计，其校正范围由数升至数拾升。但湿式流量计的流量受水温及流量计内压面变化。要求水温与气温不差 2°C 。压力由于变化不甚大（对同一地区来说）故可以忽略不计。

此外湿式流量计的刻度是否准确，应加以校正。

三、流量计的校正：

1. 用皂膜流量计校正孔口流量计:

由于皂膜本身重量很小同时在沿管壁上升时所受到的摩擦力很小, 且具有良好的气密性, 流量计本身的体积及皂膜通过量管的时间都可精密测得, 因此是一精确量具。

①皂膜计量管刻度的校正: 将仪器洗涤清洁后, 装蒸馏水至满, 由下口放水恰至上端刻度水平, 而后取一沾净干燥已称重的烧杯于下口处, 放水于烧杯中, 至达下端刻度水平为止, 再称重, 二者差即为水重, 如此测定 3—5 份。并记录测定时的水温, 查得该温度下水的密度, 求得量管的体积。

②孔口流量计的校正: 装好校正系统。

校正前于皂膜计下口的皮球内装入肥皂水, 装入的量勿使超过皂膜计下端进气口的下缘。打开三通管夹子打开抽气机, 使空气由皮管经缓冲瓶, 向皂膜计方向进行, 调节三通管的螺旋夹, 使被校流量计的液柱升至一定位置, 此时用手轻捏皂膜计下方的皮球, 即有皂膜出现, 当皂膜升至下端刻度时开始纪录时间至皂膜升到上端刻度为止计算共用的时间, 求出流量, 此时被校流量计液柱所在位置即表示此流量, 调节三通管夹子使被校流量计液柱升至不同位置用同样方法测得各位置所表示的流量即可。

但在实际工作中不易得到一个整数, 因此并不直接用液柱高来表示某一流速, 而是通过多次测定后, 记下各流量时液柱的不同高度 (mm) 作出标准曲线再由标准曲线来查出各流量 (整数) 时的液柱高度, 而后作出流量标尺贴于流量计木牌上。

2. 用湿式流量计校正孔口流量计:

①湿式流量计的校正: 装置此图

校正前于湿式流量计内装好水。并纪录其原来读数, 而后打开夹子, 此时水即由水瓶流 (注意: 事先应使管道内充满水) 入 2 升容量瓶, 并由容量瓶排出等体积的空气, 此空气通过导管而入湿式流量计, 流量计指针开始转动, 当容量瓶中的水达 2 升刻度平面时立即关死夹子, 而后再由流量计刻度盘记下读数, 二次读数之差即为通入 2 升空气所转动的刻度数——刻度盘表示的升数。如此重复操作校正 2—3 圈纪录各相应的读数, 而后求得校正系数。

例: 用 2 升容量并校正 5 升刻度的湿式流量计数据如下:

第一圈：由刻度4开始通入2升空气后指针停在1.03处，此时指针走 $6.03 - 4.00 = 2.03$ 刻度，即每通入1升空气刻度多走0.015格则可认为每通1升空气刻度多走15毫升。在此范围内(4—1)1刻度实际表示985毫升，系数为0.985。第二次通入2升空气时刻度由1.03走到3.04处，此时指针走 $3.04 - 1.04 = 2.01$ 刻度，在此范围内(1—3)1刻度实际表示995毫升，系数为0.995。第三次通入2升空气刻度由3.04走到5.02处，此时指针走 $5.02 - 3.04 = 1.98$ 刻度1刻度实际表示1010毫升，系数为1.010，如此测得两圈的数值总和如下：

1 — 3	2.010	3 — 5	1.975
5 — 2	2.040	2 — 4	1.950
4 — 1	2.030		

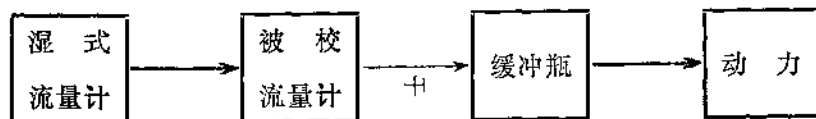
通气10毫升 刻度为10.095

$$\text{校正系数 } K = \frac{10}{10.095} = 0.9905$$

故通过的空气量可由刻度盘上的读数乘系数0.9905即为实际通气量。要求准确度高一此时，对于整圈可用系数0.9905对于不够整圈的数值可乘各段的系数。

如刻度共走8时度，最后停在3刻度处，此时实际通过的气量应该是 $5 \times 0.9905 = 4.95$ 升，由刻度3向反时针方向推到刻度1即落入1—3范围内故应为 $2 \times 0.995 = 1.990$ 升，由刻度1再向反时针方向推到刻度5—0即落入4—1范围内故应为 $1 \times 0.985 = 0.985$ 升则 $4.950 + 1.990 + 0.985 = 7.925$ 升

②孔口流量计的校正：按下图装好校正系统



校正方法同用皂膜计校正流量计。但由于湿式流量计有相当的阻力故应将被校流量计接在湿式流量计前后分别校正一次，得到两个校正曲线，以其中间值作流量标尺。

四、阻力对流量计的影响：

用流量计来测量气体流速时，是与气体的密度有关。流速与空气的比重平方根成反比：

$$Q = K \sqrt{\frac{h \cdot r_k}{r}}$$

Q = 流速

h = 流量计液柱高

r_k = 液体密度

r = 空气比重

k = 系数，与毛细管内径，液管内径高有关。

对一定的流量计来说其中 K 是常数当所用液体不变时 r_k 也是一不变值，故流速只随 r 而变即 Q 的大小由 h 和 r 来决定，而对于抽气动力不变时， h 值随 r 的增大而减小。在实际工作中流量计总是接在采样器之后，由于采样器的阻力加入，使流量计在减压下工作，因此其 r 值较常态为小，对 h 不变时 Q 将比实际的流速大，故必须进行阻力校正。

由公式：

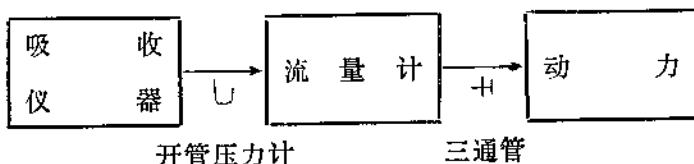
$$Q_{760} = Q_p \sqrt{\frac{760 - p}{760}}$$

Q_{760} = 在760mmHg下校正的流速

Q_p = 在阻力为 p 时的流量

P = 流量计所受的阻力

即可求得相当无阻力情况下的流速。阻力 P 可通过下列装置测得。



由校正公式可得知，当阻力为60mmHg时校正系数为0.96，当阻力为100mmHg时系数为0.93，一般情况下阻力往往不超过60mmHg，故可以忽略不计。（若校正时的压力不是760mmHg而是 X mmHg时则公式中各压力值均以 X mmHg值算）。

第 三 节 采 样 效 率

采集空气样品时，要根据被测有害物质的存在状态，分析方法的灵敏

度等情况决定采样方法及仪器，对于个别毒物来说，必需通过吸收效率的实验，来肯定吸收仪器和吸收剂对它的阻留程度，尚若没有良好的吸收效率，那么对分析方法的灵敏度的要求将成无必要，分析结果将失去其应起的作用。因此对采样方法的效率的观查是很重要的。其中包括吸收仪器，吸收剂、抽气速度等问题，都得进行仔细的实验考查。通过许多实验已经证明，用滤膜采集蒸汽和气体状态存在的有害物质，将得不到满意的结果。同样，用气泡吸收管采集粉尘及气溶胶也将得不到满意的结果。如常用稀硝酸装在气泡吸收管中采集铅尘和用水来吸收硫酸雾等，均得不到良好效果。其关键在于，当这些物质随气体通入吸收仪器时，并不被吸收剂所阻留，而随着气体的排出而漏去。此外，常碰到的氧化氮，用格氏试剂装在气泡吸收管中来吸收时，由于反应速度很慢因此效果也不佳。

决定阻留效率的方法是将吸收管或采样夹串联采样后进行分别分析，然后计算各管含量占总量的百分比。一般以阻留总量的90%以上认为满意。

当被测物质的浓度是已知时，总量是一可知值，此时可以方便的求得吸收效率。但在多数情况下被测物的浓度或准确浓度是不易得到的或要得到不太方便。此时只能根据分别分析的结果用公式： $K = 1 - \frac{C_2}{C_1} \times 100$

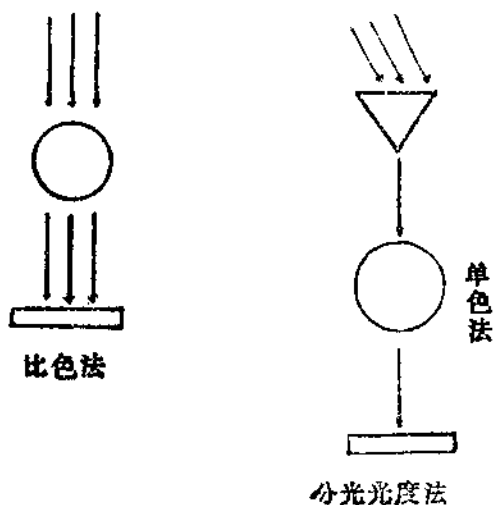
来求得采样效率K，其中 C_1 和 C_2 分别表示第一吸收管和第二吸收管所阻留的被测物的量。由公式可知 C_2 的量越小K值愈近于“1”，即认为愈接近完全吸收，但此公式只适于吸收率在90%以上或近于90%时。很明显，当 $C_1 = C_2$ 时吸收效率K由公式计算则为0，这当然是不合理的。不过在这种情况下肉眼即可判断出来前后二吸收管的分析结果颜色接近，因此可以认为不适用，而改变采样方法。

有时也见到用公式： $K = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \times 100$ 来求吸收效率很明显，此时是将 $C_1 + C_2$ 当做原有浓度来看待的，显然也是不理想的。

第三章 分析方法

光度分析法

光度分析法是将光线照射待测组分与一定的试剂生成的溶液或悬浮体，测量透过光，散射光或发生的萤光强度，以确定其含量的分析方法。光源为可见光或紫外光，生成的溶液为真溶液，并测量其透过光的强度时，称为比色分析法。为了改进比色分析法，采用单色光为光源，此时，称为分光光度法。



一、比色分析的基本原理

光线通过溶液时，一部分被反射，一部分被溶液吸收，一部分透过溶液。如入射光强度为 I_0 ，透过光强度为 I_e ，被吸收白光的强度为 I_a ，反射强度为 I_r ，

$$\text{则 } I_0 = I_a + I_e + I_r$$

如果溶液为均匀的真溶液，又用同样材料和几何外形相同的液槽则反射光的强度很小，而且标准溶液和待测溶液的 I_r 相等，可以略去不计。所以，