

科研资料

工业卫生化学检验

内部资料

注意保存

贈閱交換

四川省工业卫生研究所

一九七六年三月

毛主席语录

要搞马克思主义，不要搞修正主义；
要团结，不要分裂；要光明正大，不要搞
阴谋诡计。

我们现在思想战线上的一个重要任务，
就是要开展对于修正主义的批判。

团结起来，争取更大的胜利。

人类总得不断地总结经验，有所发现，
有所发明，有所创造，有所前进。

世上无难事，只要肯登攀。

互通情报。

前 言

遵照毛主席关于“要认真总结经验”和“互通情报”的教导，现将我所一九七五年形成的部分科研资料编印成册，由于我们水平有限，资料整理亦不很完善，错误缺点之处，请批评指正。

一九七六年三月

266/38 07

目 录

1. 乙醚—丙酮比色法测苯的改进 (研究报告)-----	2
2. 空气中有毒物质测定统一方法讨论稿-----	23
(一) 氯化氢(依米络紫R—铬盐比色法)-----	23
(二) 氯气(甲基橙比色法)-----	34
(三) 羰基镍(羰基—丁二肟比色法)-----	40

目 录

1. 乙醚—丙酮比色法测苯的改进 (研究报告)-----	2
2. 空气中有毒物质测定统一方法讨论稿-----	23
(一) 氯化氢(依来路象R—铬盐比色法)-----	23
(二) 氟气(甲基橙比色法)-----	34
(三) 羧基镍(羧酸—丁二醇比色法)-----	40

乙醚—丙酮比色法测苯的改进 (研究报告)

四川省工业卫生研究所二室

摘 要

对现行乙醚—丙酮比色法测定苯的方法作了实验研究和改进, 确定了以下测定条件: 用单支小气泡吸收管盛硝化剂 2 ml 采样, 抽气速度的 0.5 升/分, 室温硝化 1 小时以上, 全部转入具塞试管, 用水稀释至 25 ml, 冷后直接加入乙醚 5 ml 萃取, 振荡 1 分钟 (120 次), 分层后吸取乙醚萃取液 2 ml, 加丙酮 8 ml, 50% NaOH 2 ml, 振荡 30 秒 (60 次), 放置 30 分钟后比色测定。

方法灵敏度为 0.5 μ g/10 ml, 苯含量在 0.5 ~ 10 μ g 范围符合比尔定律, 标准差为 ± 0.011 (无密度), 变异系数为 $\pm 0.8\%$ 。操作时间可缩短近一半。

※

※

※

在空气中苯的测定方法中, 乙醚—丙酮比色法是一个沿用已久的方法。早在 1886 年, 就有人指出了当用丙酮和氢氧化钠作用于硝基偶氮化合物时产生紫色或红棕色; 1891 年同一作者又研究了丙酮和氢氧化钠与苯、甲苯等的二硝基取代物的反应^①。其后的一些作者深入研究了酮类和强碱与苯、甲苯等的各种硝基衍生物的反应, 並应用来测定苯、甲苯及其混合物^{②③④}。这些工作就是这一方法的最早的基础。

至今在实用上乙醚—丙酮法测苯仍被普遍采用。它虽有选择性差, 即易受甲苯、二甲苯、氯苯等物质干扰的不易克服的缺点, 但同时亦具有灵敏度高、方法易行、试剂普通等明显的优点。因此我们认为, 对于那些在空气中苯单独存在的情况, 该方法仍是一个较好、可推荐的方法。

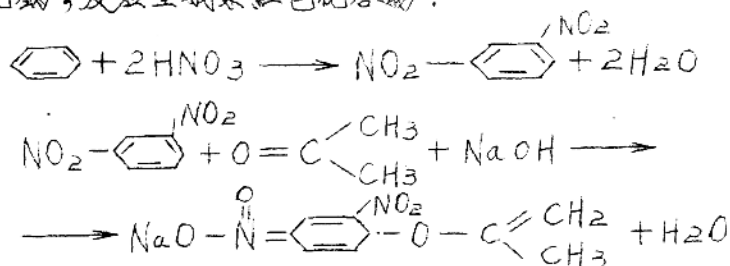
但是, 现行的方法操作烦杂, 因而精密度较差; 同时与各种

资料中方法的各种变型也相当混乱，这些问题对于方法的推荐和统一来说是必须解决的。我们的工作主要以本文介绍的方法（简称本法）与现行方法⑤（简称原法）作对比（其共同部分不予讨论），重点针对萃取方法，同时也对其它条件和操作进行了系统的实验研究，旨在对方法的统一和标准化提供建议。

测定方法

测定原理：

空气中的苯用硝化剂吸收并放置1小时以上，此时苯即被硝化成二硝基苯。用乙醚将其从水溶液中萃取出来，加入丙酮和氢氧化钠，反应生成紫红色化合物：



此化合物溶于有机溶剂层中，可与标准系列比色定量。

方法灵敏度为0.5 r/10 ml。

甲苯、二甲苯、硝基苯、氯苯等芳烃及其衍生物与本法条件下产生类似反应，从而干扰测定。因此一般说来，本法只有在这些干扰物质基本不存在的场合才适用。

试剂：

1. 硝化剂

称取于80°C干燥过的硝酸铵（ NH_4NO_3 ）10克，溶于浓硫酸100 ml中。密闭保存。

2. 苯标准溶液：

① 储备标准液

取一25 ml量瓶，加入约三分之一容积的硝化剂，在分析天平上称重。取出垂直加入1滴纯苯（苯滴不能碰在颈壁上），再称重。然后补加硝化剂至刻度，塞紧混匀，放置1小时以上。称出每毫升含苯量。

② 使用标准液， $25 \text{ ml} \rightleftharpoons 100 \text{ Y}$ 苯。

根据计算，准确吸取一定量的上述储备标准液，用硝化剂定量稀释，使其浓度为 $1 \text{ ml} \rightleftharpoons 50 \text{ Y}$ 苯，然后按取每 2 ml 稀释至 25 ml 的比例用水稀释之即成。此使用标准液可长期保存。

3. 乙醚。

4. 丙酮。

5. 50% (W/V) 氢氧化钠。

标准系列的制备：

取 25 ml 具塞比色管一支，准确加入苯使用标准液 25 ml ，加乙醚 5 ml ，振荡萃取1分钟（120次），静置使分层。此时乙醚萃取液 $1 \text{ ml} \rightleftharpoons 20 \text{ Y}$ 苯。小心吸取此上层的乙醚萃取液用以制备标准系列：

取 $15 \sim 25 \text{ ml}$ 具塞比色管10支（最好具 10 ml 刻度者），按下表标明苯含量，在顺序加入各试剂：

苯含量 (Y)	0	0.5	1	1.5	2	3	4	6	8	10
加丙酮 8 ml	→									
加乙醚萃取液 (ml)	0	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5
补加乙醚至 10 ml 刻度	→									
加 50% NaOH 2 ml	→									

塞紧塞子，振荡反应30秒（60次），每管准确放置30分钟后立即用于比色。若用光度计比色，可选用 $575 \text{ m}\mu$ 波长， 2 cm 比色皿，测后绘制标准曲线。若用目视比色，则此标准系列应与样品管同时制备。

采样和分析：

取一支小气泡吸收管，盛硝化剂 2 ml ，用 100 ml 注射器以约 0.5 升/分 速度抽气 $0.06 \sim 0.30 \text{ 升}$ （ $60 \sim 300 \text{ ml}$ ），放置硝化1小时以上。另取 25 ml 具塞比色管一支，先加水约 10 ml ，将吸收管中的硝化剂全部转入，每次用水约 5 ml 刷洗吸收管后转出合并，共二次，冷却后补加水至 25 ml 刻度。加乙醚 5 ml ，振荡萃取1分钟（120次），静置使分层。小心分取此上层的乙醚萃取液 2 ml 以内，按制备标准系列步骤分析测定。

计算:

$$\text{空气中苯浓度 (mg/M}^3\text{)} = \frac{\text{比色结果 (Y)} \times \text{萃取液总量 (mL)}}{\text{采气体积 (L)} \times \text{萃取液分析量 (mL)}}$$

实验和讨论部分

目 录

- 一. 不同温度下硝化完全所需的时间
- 二. 萃取酸碱度对萃取效率的影响
- 三. 萃取振荡时间对萃取效率的影响
- 四. 两种萃取方法对测定结果影响的比较
- 五. 乙醚-丙酮的相对用量对显色强度的影响
- 六. 氢氧化钠浓度对显色强度的影响
- 七. 氢氧化钠用量对显色强度的影响
- 八. 反应振荡时间对显色强度的影响
- 九. 反应后放置时间与无醛度之间的关系
- 十. 本方法的标准曲线及灵敏度
- 十一. 采样的吸收效率
- 十二. 两种方法精密度之比较
- 十三. 两种方法操作时间之比较
- 十四. 甲苯和二甲苯对测定苯的干扰
- 十五. 本方法的缺点

一. 不同温度下硝化完全所需的时间

一般认为硝化时间是一个关键因素，因为理论上有机反应需要较长的时间。原法的硝化条件为沸水浴加热半小时，其它各种资料上则参差较大，例如有在任意室温下放置1小时的⑥，1~2小时的⑦⑧，20~25小时的⑨，4~24小时的⑩，也有在砂浴上热至40~60℃保持20~25分钟以上的⑪，还有沸水浴上加热1小时的⑫。为此我们作了如下实验。

方法：

分别控制在不同的温度下进行硝化。每种温度采用同一份含苯样品，分为不同的时间组，每组三个平行样。硝化后按照本方法与相同条件下分析测定，以每组光密度的算术平均值($\bar{D}$)作为结果进行比较。

结果：

(1)硝化温度：3±1℃ (冰箱内)

硝化时间(小时)	0.5	1	1.5	2	3	5
$\bar{D}$	0.373	0.366	0.374	0.367	0.359	0.366

(2)硝化温度：11℃ (室温)

硝化时间(小时)	1/4	1/2	1	1.5	2	3
$\bar{D}$	0.380	0.380	0.382	0.378	0.379	0.382

(3)硝化温度：25℃ (恒温箱内)

硝化时间(小时)	1	1.5	2	3
$\bar{D}$	0.418	0.422	0.418	0.408

(4)硝化温度：沸水浴加热

硝化时间(分)	5	10	20	30	40
$\bar{D}$	0.365	0.368	0.363	0.333	0.331

讨论：

(1)从实验结果可以看出，硝化完全所需的时间远不如一般想象的那么长。温度较高时且不论，就在低温3℃时(冰箱内)，半小时就已经硝化完全。

(2)硝化反应较快的原因，可能由于这种反应不能简单地视同为一级的合成反应，因为在空气测定条件下，硝化剂相对于苯是

大大过量的。因此根据质量作用定律，其反应速度也就要比一般的合成反应条件下快得多⑤。

(3)在上述实验中，每管硝化剂中的苯含量大约为12%左右，大致相当于空气中苯浓度为 $200\text{ mg}/\text{M}^3$ 时采气60 ml的量，或者浓度为 $40\text{ mg}/\text{M}^3$ 时采气300 ml的量。说明实验条件能适应较大浓度的情况。

(4)沸水浴加热半小时所需时间虽不多，但要待样品送至实验室后再开始进行，需要一定的设备和操作。然而通常样品从采集后到送至实验室都要经过相当的时间，可以任其自然硝化完全。

(5)从上述沸水浴加热条件下的实验结果可以看出，随着硝化时间的延长，光密度明显降低。这有两种可能的解释：其一是二硝基苯的挥发损失，其二是少量二硝基苯被继续硝化为三硝基苯从而影响显色灵敏度。我们因不拟采用这种条件故未作进一步实验。

(6)如上所述，在空气测定条件下每份硝化液中苯浓度都是微小的，但相对说来在标准溶液中的浓度都要比样品溶液中的浓度大许多倍。然而有不少资料却要求标准溶液的硝化时间反而短，样品的硝化时间反而长⑨⑩，当然也有一致的⑤⑥，也有相反要求的⑦⑧。

(7)考虑到为能适应较宽的温度变化范围，所以，建议：在一般室温条件下，无论标准或样品，硝化1小时以上即可。

二. 萃取酸碱度对萃取效率的影响

原法是将硝化液用氢氧化钠中和至 $\text{pH} = 14$ 后加乙醚萃取之。在早期的一些方法中，也都是将硝化液用碱中和至稍过量后再萃取之③④⑤。1950年有作者提出了在酸性条件下直接用乙醚萃取的方法，这一方法后来在苏联被批准作为空气测定的“技术条款”。原文及其实验数据未找到，转引的经过改动的方法见载于资料⑦⑧⑨。但又据资料⑩介绍，在强酸性条件下 ($\text{pH} = 0.1$ 左右) 萃取时，只有少量苯的硝化产物被萃取。究竟在酸性条件下萃取效率如何？我们做了以下实验。

方法A：不同酸度对萃取效率的影响

每个样均取同一份苯的硝化样品（其中含苯浓度约为正常浓度的10倍）0.2 ml，分为若干组，每组三个平行样。各组添加不同量的硝化剂使造成不同的酸度，均用水稀释至 25 ml。然后按照本法与同样条件下分析测定，以每组光密度的算术平均值 ($\bar{D}$) 作为结果进行比较。

方法B：用不同量的碱中和后对萃取效率的影响

每个样均取同一份苯的硝化样品 2 ml，分为若干组，每组三个平行样。各组加入不同量的 50% NaOH 中和至不同程度，均用水稀释至 25 ml。往下同方法A。

结果A：

含硝化剂总量 (ml)	0.5	1	2	4	6	8
$\bar{D}$	0.455	0.433	0.321	0.206	0.070	0.047

结果B：

加 50% NaOH 量 (ml)	0	1.5	3	4.5	6	7.5	9
$\bar{D}$	0.444	0.394	0.363	0.340	0.342	0.325	0.307

讨论：

(1) 从结果A可见，随着硝化剂含量的增加光密度锐减。其中 1 ml 组的光密度约比 2 ml 组大 $1/3$ 。但是，一方面，用 2 ml 硝化剂采样是必要的；另一方面，如果从 2 ml 硝化样品中分取 1 ml 分析，那么其含量就减少一半。所以权衡之下，还是将 2 ml 硝化样品全量分析较好，同时这也能简化操作，减小偏差。

(2) 硝化剂经测定其酸度为 33.56 N ，取 2 ml 用水稀释至 25 ml 后其酸度为 2.68 N ，其酸度超过了资料⑩所指出的 $\text{pH} \approx 0.1$ ($\approx 0.79\text{ N}$)，但在此条件下二硝基苯的被萃取率并不是很低的。事实上，在以下实验四和十中可以看出，本法的显色强度和灵敏度都较原法为高。

(3) 资料⑦⑧⑨中可采用的酸性萃取条件，是在 24 ml 水中加入 4 ml 硝化剂，或者在 12 ml 水中加入 2 ml 硝化剂，接近于实验A中加 4 ml 硝化剂组的酸度。从结果可见在此条件下萃取效率是较差的。

(4) 从结果B可见，随着加碱量的递增，灵敏度则递减。另根据计算和实验，加入 $50\% \text{ NaOH}$ 5.37 ml 即中和至等当点，故从加 6 ml 起即呈碱性。此种条件下萃取的另一个缺点是当温度较低时会析出结晶从而妨碍萃取，而碱度更大者尤然。

(5) 必须说明的是，实验B中灵敏度递减的原因，并不是由于随碱度的增加二硝基苯被乙醚萃取出的量减少，而是由于随着溶液含盐量的递增乙醚的溶解度递减，因而乙醚萃取后分出的体积递增⑤，即是说相当于起到一个稀释的作用（因为主我们的方法设计中是不补加乙醚的）。

建议：

萃取条件确定为硝化样品 2 ml 用水稀释至 25 ml 后（可方便地利用 25 ml 比色管的刻度）直接加乙醚萃取。

三. 萃取振荡时间对萃取效率的影响

各资料中萃取振荡时间不一，其中有长达10分钟的⑨⑩⑪。从节约时间的目的出发我们作了以下实验。

方法：

每组振荡萃取不同的时间（每秒两次）。（余略）

结果：

萃取振荡时间(秒)	5	10	15	20	30	40	60	120
D	0.391	0.390	0.388	0.388	0.386	0.385	0.394	0.392

讨论：

萃取振荡时间从5秒到两分其结果并无明显差别。考虑到不

同操作者振摇强度的可能差别，决定选择萃取振摇1分钟（120次）。

四. 两种萃取方法对测定结果影响的比较

所有资料中萃取操作都是在分液漏斗中进行的，由于反复分洗及转移，必然会导致测定精密度降低（参见实验十二）。我们除了上述不加碱中和及缩短振摇时间外，还取消了水洗步骤，因而有可能使萃取操作改在具塞试管中进行。究竟这两种很不相同的萃取方法对测定结果的影响如何呢？做了以下的比较实验。

方法：

两种方法均取同一份苯的硝化样品2 ml，按照各自的方案进行萃取处理。（分液漏斗法因是前后管合并分析，故另加入纯硝化剂2 ml。）至两法的乙醚萃取液制出后，则均按照本法在相同条件下分析测定，每法各做三个平行样，以其无密度的算术平均值作为结果进行比较。（因两方法中样品转移稀释的过程不同，最后将各自的无密度结果换算成相当于全部样品的数值。）

结果：

萃取方法	试管法	分液漏斗法
D	0.545	0.054
	0.540	0.052
	0.541	0.046
$\bar{D}$	0.542	0.051
换算成全量	$(\times 5/2)$ 1.355	$(\times 20/5 \times 10/2)$ 1.020

五. 乙醚—丙酮相对用量对显色程度的影响

在乙醚—丙酮法中乙醚只是作为萃取剂而不参加反应，所以乙醚—丙酮的相对用量必然会对显色反应产生影响。在多数资料中乙醚：丙酮的用量为3 ml：7 ml，我们习惯采用2 ml：8 ml。

方法：

每个样均取同一份苯的乙醚萃取样品1 ml，分为若干组，每组三个平行样。各组加入不同量的乙醚和丙酮使总体积为10 ml，然后按照本法在相同条件下分析测定，以每组无密度的算术平均值作为结果进行比较。

结果：

加乙醚总量 (ml)	1	2	3	4	5	6
加丙酮量 (ml)	9	8	7	6	5	4
乙醚/丙酮用量比	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5	6/4
$\bar{D}$	0.412	0.397	0.360	0.253	0.118	0.049

讨论：

(1) 乙醚：丙酮的相对用量比越小则显色越深。

(2) 在含苯量相同的条件下，含 1 ml 乙醚组的无密度较含 2 ml 组的大 0.04 倍。但本法加入 5 ml 乙醚萃取后，约剩 3.5 ml，足以取出 2 ml 进行分析，若只用 1 ml，则其含苯量要减少一半。所以权衡之下决定取 2 ml 乙醚萃取液分析。

(3) 关于比色溶液的总容积问题，原法控制为 10 ml 是适宜的。因为一方面，若使用 72 型光度计的 2 cm 比色皿，其必需容量约为 8 ml；另一方面，比色前有机显色层必须从水溶液层上分出，体积稍多些才易于操作。

六. 氢氧化钠的浓度对显色强度的影响

原方法中氢氧化钠浓度用 57% (W/V) [估计是由资料④中的 40% (W/W) 换算而来]，其他一些资料中，一般皆用 20% 或 40%，也有用 32% (W/W) 的 [=43.3% (W/V)]。

方法：(略)

结果：

NaOH 浓度 (W/V)	10%	20%	30%	40%	50%	57%
$\bar{D}$	0.180	0.215	0.262	0.281	0.325	0.343

讨论：

(1) 在其它条件相同下，无密度值随着 NaOH 浓度的增大而明显增大。

(2) 相应于 57% 的无密度虽比 50% 要稍大些，但如此高的浓度在温度较低时已经超过 NaOH 的溶解度，试剂的配制和保存都不易。另外选择 57% 这个特异数字也没有特殊的必要性，所以我们决定选用浓度为 50%。

(3) 有必要指出，上述结果中无密度随碱浓度增大而增大实为

上有两个原因，其一是碱浓度大显色强度大，其二是碱浓度大显色达到高峰时间提前。据实验结果，用50%浓度时达到高峰时间为30分，用40%时即长达50分（室温13℃时）。

七. 氢氧化钠用量对显色强度的影响

方法：使用50% NaOH。（余略）

结果：

NaOH用量(ml)	0.5	1	1.5	2
$\bar{D}$	0.375	0.386	0.413	0.413

讨论：

NaOH用量对显色强度有一定影响，我们选用2 ml。

八. 反应振摇时间对显色强度的影响

加入NaOH后的振摇时间（或次数），原法为50次，多数资料上要求1—2分钟，也有未作具体要求的。

方法：

每皿振摇不同的时间（每秒钟2次）。（余略）

结果：

反应振摇时间(秒)	5	10	20	30	40	60	120
$\bar{D}$	0.395	0.397	0.398	0.400	0.398	0.394	0.375

讨论：

(1) 在振摇时间从5秒至1分的范围内对显色强度的影响很微，我们认为振摇30秒钟（60次）已足够。

(2) 经反复多次实验都获得同样结果：即当振摇时间达到2分钟（120次）时，光密度有明显降低。其原因尚不能肯定。

九. 反应放置时间与光密度之间的关系

这个显色反应过程是在不断变化的，随着放置时间的延长开始颜色加深，随后又减退，稳定时间很短。也许是由于反应条件不同，各种资料中对放置时间的要求也不一致，例如有要求放15分的⑤，15—20分的⑥，20分的⑥⑦⑧，20—30分的⑨，也有长达50—60分的⑩。我们就本法条件下放置时间与光密度的关系作了实验。

方法：

我们注意到，与单相反应不同，由于测苯是双相反应，所以把显色层分出于比色皿中放置与两相共存下放置其条件是不一致的。所以为了保证实验的准确性，对每一个放置时间都各做了一组样品，每组三个平行样。各组放置到预定时间前2、3分钟才转入比色皿测定。每个样均取同一份苯的乙醚萃取样品2 ml，其余按本法在相同条件下（温度条件除外）分析测定。以每组光密度的算术平均值（ $\bar{D}$ ）作为结果进行比较，绘出相应的光密度—放置时间关系曲线（图1）。

结果：

(1) 温度：室温 16.5°C

放置时间(分)	10	15	20	25	30	35	40	60
$\bar{D}$	0.364	0.386	0.393	0.402	0.406	0.397	0.391	0.384

(2) 温度：室温 24°C

放置时间(分)	10	15	20	25	30	35	40	50	60
$\bar{D}$	0.378	0.401	0.408	0.410	0.410	0.405	0.401	0.395	0.388

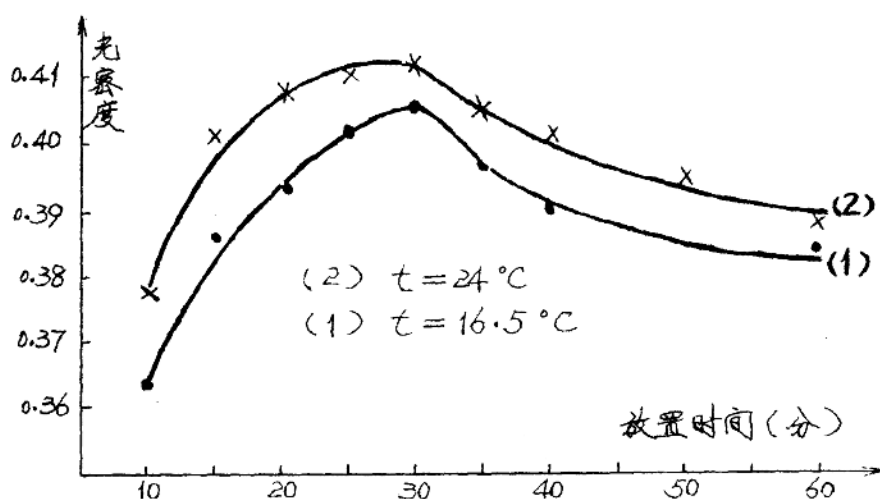


图1 反应放置时间与光密度之间的关系