
空气中有害气体之測定法

大連化工厂 編

化学工业出版社

空氣中有害氣體之測定法

大連化工厂 編

化学工业出版社

空气是生物生存不可缺少的因素，純粹空气的成分含氧20.7%，氮78.8%，二氧化碳 0.03~0.04%，及少量的稀有气体和水蒸汽。但在工厂密集地区，其周围空气則含有各种有毒性的气体，尤其是化学工厂，对于工人身体健康有很大影响。为了做好劳动保护工作，測定工場周围的空气成分，特别是空气中微量的有毒气体，借以了解其对工人身体的危害性并积极設法改进技术条件，添置通风设备及避免漏气等措施是十分必要的。

測定空气中微量的有毒气体，必須有一套測定方法，因它們与一般較多量的气体分析方法不同。本书介紹了 CO 、 NO_x 、 SO_2 、 SO_3 、酸雾、 H_2S 、 NH_3 、固体粉尘—— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、苯、萘及腈氢化合物等微量有毒气体的測定方法，可供有关部门的参考。

空气中有害气体之測定法

大连化工厂 編

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业許可証出字第092號

化学工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

開本: 787×1092 • 1/32

1958年12月第1版

印張: $\frac{29}{32}$

1959年4月第2次印刷

字數: 13 千字

印數: 3000—1500

定价: (10) 0.12 元

書号: 15063·0412

目 录

1. 微量 CO 测定法	2
2. 微量 NO ₂ 测定法	5
3. 微量 NH ₃ 测定法	7
4. 微量 SO ₂ 测定法	8
5. 微量 SO ₃ 测定法	9
6. 微量 酸雾 测定法	10
7. 微量 H ₂ S 测定法	11
8. 硫酸铵粉尘测定法	12
9. 萘测定法	13
10. 苯测定法	15
11. 联氢化合物测定法	16

原书缺页

槽搅动，使温度均匀。

(A, B, C) T形三通考克，用此考克及副管，则一套仪器可作三种不同试验 CO ， CO_2 ， $\text{CO} + \text{CO}_2$ 之任何一种。

(14) 惠司登电桥（包括滑动电阻线盘——28~31欧姆，微分电流指示），自动记录表，电桥与记录表间有三极双推式开关，可以使电导池连接电桥或连接记录表。

三、试剂

(1) I_2O_5 ：称取50克 I_2O_5 及4克 V_2O_5 加少量蒸馏水于其中，使之完全溶解，然后再加入70克2~3毫米大小之多孔磁片，慢慢蒸干，后置于 I_2O_5 氯化器中，通入干燥纯粹之空气流逐渐升高温度至 220°C （至少四小时）然后保持此温度烘烤24~36小时，完成后用塞塞紧备用。至使用而效率降低时，可重加烘烤，使恢复活化后再用。

(2) CO_2 吸收剂 (ascarite)：溶解500克 NaOH （或 KOH ）于400C.C.蒸馏水中，然后开始加热，一面慢慢加入1公斤 NaOH 粉，一面不停搅拌， NaOH 加完后加入2公斤之碎磁片（约2毫米之大小）急速搅拌，以免粘结成块，直至干燥不粘为止。然后在 180°C 左右加热干燥4小时，冷却后装瓶备用。

(3) CaSO_4 干燥剂：将粉状硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ）置于浅珐琅盆中，一面喷入蒸馏水，一面轻轻摇动，直至全部成粒状为止。风干一日后，放入烘箱干燥，最后在 180°C 左右干燥4小时，取出冷却，装瓶备用。

(4) N/100 NaOH 规定液。

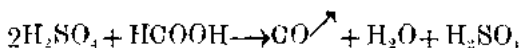
(5) 20% KI ：250克 KI 溶于1升水中。

(6) 75% H_2SO_4 。

(7) 90% H_2SO_4 。

(8) 纯 CO 气体：慢慢滴加蚁酸于浓硫酸，注意排风及接头

处不能漏气。



四、分析手續

(1) 乘数曲线之校定：一定量之 CO_2 通入电导液所引起线盘读数差异之关系，可用试验校定之。校定时，用不含 CO_2 及其他有妨害杂质之纯粹气体作带号，间歇的由注射器注入一定量之纯粹 CO_2 气。注射后电桥之平衡即转移，待其转移至定点不变后，转动电阻线盘使重达平衡读取线盘上数字，然后再行注射，直至线盘用完为止（线盘度数由0~1000），如是照所得结果，将 CO_2 注入量与线盘读数差异之比数作纵线，线盘度数作横线，将关系用曲线表示。

(2) 样品之测定：按照一般减压方法，采取样品10升用橡皮管紧接于分析装置上，用螺丝铁管制气流速度等于10升/小时。转动线盘使电流指示计指针在0点，读取线盘度数为 R_1 。隔一定时间后，再使电流指示计指针在0点而读取度数为 R_2 。根据 R_2 ， R_1 及预先测定之乘数曲线，可计算 CO 之含量。

五、計算

设气体流速 = 10升/小时 = 10000 C.C./小时，样品为 10升，

$$F = \frac{\text{注入 } \text{CO}_2 \text{ C.C.}}{R_2 - R_1}, \quad D = R_2 - R_1$$

$$\text{则CO的P.P.M.} = \frac{F \times D \times 10^6}{10^4} = F \times D \times 100$$

若计算为毫克/升，

$$\text{则CO毫克/升} = F \times D \times 100 \times 28 \times \frac{273}{22.4(273 + t)}$$

六、注意事項

此试验较精细，故对仪器之装置及操作必须仔细，不可草率疏忽，对各项应注意之处，可凭理推断，以下数点，仅供参考。

(1) 为防止各液体洗气瓶内液体之回抽，瓶中下端置有水银

液面較管口約高3毫米蓋住管口，因硫酸液回抽而與橡皮管接觸可發生 SO_2 而使讀數劇漲。

(2) 各吸收劑及溶液經使用而將失效前，必須及時更換。游离碘進入電導池，能使讀數增高，故 KI 液現深黃色時須即更換。

(3) I_2O_5 遇水分潮氣，即失活性，宜注意防止。

(4) 儀器在氣流所行經處，必須絕無漏氣。

(5) 換 NaOH 電導液時，在裝新液前，須將電導池洗淨，并用 NaOH 電導液洗過，標準電導池之 NaOH 液須與試驗電導池同時更換。

(6) 作校定時試驗電導池盛裝 NaOH 之體積須有一定，以後試驗時即照此盛裝。

(7) 注射器氣孔之容積(0.1~0.2C.C.)用水銀校定之，注射氣體之體積須算至標準狀態。

2. 微量 NO_x 測定法

一、原理

空氣中微量的 NO_x ，當它通入間苯二胺醋酸溶液中，即着黃顏色，由其顏色之深淺與標準亞硝酸鈉溶液比色定量。

二、採樣裝置 如图1。

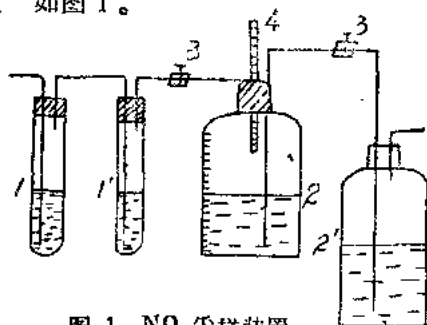


图1 NO_x 採樣裝置

1、1'—吸收管內盛吸收液； 2、2'—10升細口瓶，用減壓排水及計算樣品體積；
3、3'—螺旋鉗； 4—溫度計。

三、試劑

(1) 間苯二胺醋酸溶液配制法：称取間苯二胺 $[C_6H_4(NH_2)_2]$ 5克溶于 $95^{\circ}C$, 1升水中，加入冰醋酸25 C.C.，温度达到 $50\sim 60^{\circ}C$ 时加活性炭脫色后装入包有黑色紙的褐色瓶內保存之。

(2) 标准亚硝酸鈉溶液配制法：精称0.03克亚硝酸鈉溶于水，再稀釋至1升，此溶液有效期間为两星期。

(3) 标准比色液之調制：将間苯二胺醋酸溶液装入有刻度的比色管內，装入量各为5 C.C.，再在这些比色管內装入不等量的亚硝酸鈉溶液，装入量为0.1 C.C., 0.2 C.C., 0.3 C.C.。

四、采样方法

每次采样时，必須采取两分以上的相似样品，采样时注意当地的温度与气压，以20升/小时的流速使空气因减压而进入1.1'两个管中，內各盛10 C.C. 間苯二胺醋酸溶液，每次取样量10~20升(按空气中 NO_x 的浓度而决定)

五、分析手續

将1.1'两个吸收管內的吸收液移入比色管，与标准比色液相比，如顏色沒有一样的則可使間苯二胺吸收液稀釋至与某一个比色液相当时为止，由相当于亚硝酸鈉的C.C.数再計算为 N_2O_5 的含量。

六、計算

$$10 \text{ C.C. 标准亚硝酸鈉溶液} \approx \frac{0.00003 \times 108(N_2O_5)}{138(2NaNO_2)}$$

即0.0000235克 N_2O_5 。

$$\therefore N_2O_5 \text{ 毫克/升} = A \times \frac{b}{a} \times \frac{1000}{V_0} \times 0.0000235。$$

A = 标准比色液中标准 $NaNO_2$ C.C. 数

a = 20 C.C. + 标准 $NaNO_2$ C.C. 数

b = 同一顏色試驗液之C.C. 数

$$V_0 = \text{样品体积} \times \frac{273.P}{760 \times (273 + t)}$$

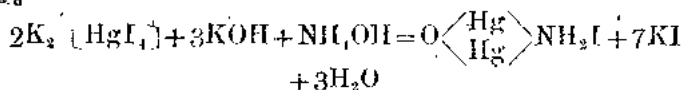
七、注意事項

在測定前必須用較純的空氣按照上法作一空白試驗。

3. 微量 NH_3 測定法

一、原理

含微量氮的溶液被納氏(Nessler's)試劑作用即顯黃色，而在氮最多時，則顯灰色並形成均勻的溶液，由黃色之深淺程度而計算氮的含量。



此方法很普通，適合於一般情況下使用，但鹵化物和 H_2S 對它有防礙，故測定前必須去掉。

二、採樣裝置 同圖1

三、試劑

(1) 無氮蒸餾水：將蒸餾水每升加入50C.C. 1% H_2SO_4 ，後再蒸餾即得無氮蒸餾水，以備配制其他試藥及分析時使用。

(2) 吸收液：0.02N H_2SO_4 或0.02N HCl 。

(3) NH_4Cl 原始溶液10C.C. ≈ 1.0 毫克 NH_3 的試劑：取新升華的 NH_4Cl 0.3147克溶于100C.C. 刻度量瓶中即得。

(4) NH_4Cl 標準溶液：取100C.C. 原始溶液於一升的容量瓶中，再用水稀釋至刻度，均勻混合即得，10C.C. 溶液 ≈ 0.02 毫克的 NH_3 。

(5) 納氏(Nessler's)試劑：取17克 HgCl_2 溶于300C.C. 水中，另取35克碘化鉀溶于100C.C. 的水中，將 HgCl_2 溶液逐漸注入碘化鉀溶液中，直至生成紅色不溶性的沉淀為止，後再加入600C.C. 20% NaOH 溶液和剩余的 HgCl_2 溶液，靜置一晝夜，後將上面清液傾入一暗色瓶中妥為保存，以備使用。

四、採樣方法 採樣方法與 NO_x 的採樣法同，但兩個吸收管內各盛25C.C.，0.02N H_2SO_4 吸收溶液，每次取樣5~10升(按氮的濃

度而决定)。

五、分析手續

将两个吸收管中的吸收液各取5C.C.分别装入比色管中,各加以納氏試剂0.5C.C.均匀混合,并用无氮蒸馏水稀释至10C.C.后与标准溶液的稀释液約 10C.C.比色,由其顏色的强度而求得氮的含量。

六、計算

$$\frac{A \times \frac{b}{a}}{V_0} = \text{NH}_3 \text{ 毫克/升}$$

$A = \text{NH}_4\text{Cl}$ 标准溶液C.C.数, 10C.C. ≈ 0.02 毫克的 NH_3 。

$a = \text{NH}_4\text{Cl}$ 标准溶液稀释液的C.C.数。

$b =$ 与标准溶液稀释液同一色的試驗溶液C.C.数。

$$V_0 = \text{采取样品的体积} \times \frac{273 \times P}{273 + t} \times \frac{5}{25}$$

$P =$ 采样处的气压

$t =$ 采样处的温度

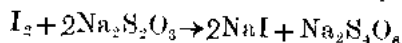
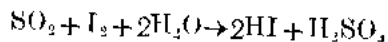
七、注意事項

吸收液的浓度不可太浓,以免影响比色时的結果,一般采样0.01~0.02N 的 H_2SO_4 較好。

4. 微量 SO_2 測定法

一、原理

用 I_2 的规定溶液吸收微量的 SO_2 , 过剩之 I_2 液再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 规定溶液滴定。



二、采样装置 同图 1

三、試劑

(1) 0.01N I_2 溶液

(2) 0.01N $Na_2S_2O_3$ 溶液

(3) 淀粉指示劑

四、采样方法 与 NO_x 采样法相同, 但两吸收管内各盛 50C.C. 的 0.01N I_2 溶液。

五、分析手續

将两个吸收管中的吸收液, 倒入三角烧瓶中, 并洗滌干淨后加淀粉指示剂 2C.C. 用 0.01N $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至兰色消退为止。

六、計算

SO_2 毫克/升 =

$$\frac{0.01N \ I_2 \text{C.C.} \times F - 0.01N \ Na_2S_2O_3 \text{C.C.} \times F}{\text{試样体积(升)}} \times 0.00032 \times 1000$$

七、注意事項

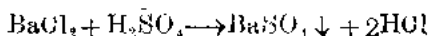
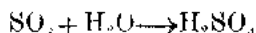
(1) 此試驗必須按照上法用較純的空氣作一空白試驗, 以補正分析結果。

(2) 吸收液装盛液面要达 75 毫米以上的高度, 借以提高吸收效率。

5. 微量 SO_3 測定法

一、原理

用不含 SO_3^{2-} 的蒸餾水吸取空气中的 SO_3 气体, 然后在盐酸酸性溶液中, 加 $BaCl_2$ 溶液, 使成 $BaSO_4$ 沉淀, 灼烧称量即得:



二、采样裝置 同图 1

三、試劑

(1) $BaCl_2$ 溶液 10%

(2) $\text{HCl}(1:1)$

四、采样方法 此試驗之采样法亦同前，但采样量增加至20~30升，而且吸收管連結三个，使它充分吸收 SO_2 ，每管各装无 SO_2 蒸馏水50C.C.，液面亦須保持在75毫米以上之高度。

五、分析手續

将三个試管中的水溶液倒入500C.C.之烧杯中，用水洗滌干净，加 $(1:1)\text{HCl}$ 使成1%之盐酸酸性，煮沸，加 $\text{BaCl}_2 10\% 20\text{C.C.}$ 繼續热煮后靜置过夜，过滤洗滌，带滤紙置入坩埚中灼烧称量。

六、計算

$$\text{SO}_2 \text{ 毫克/升} = \frac{\text{BaSO}_4 \text{ (克)} \times 0.3429}{\text{試样体积 (升)}} \times 1000.$$

七、注意事項

本試驗亦应按照上法作一空白試驗，以补正分析結果。

6. 微量酸霧測定法**一、原理**

用两个串联的U形管，內装飽和湿度的石棉毛，使含有酸霧的气体通过，酸霧則被石棉毛挡住。后称量即得。

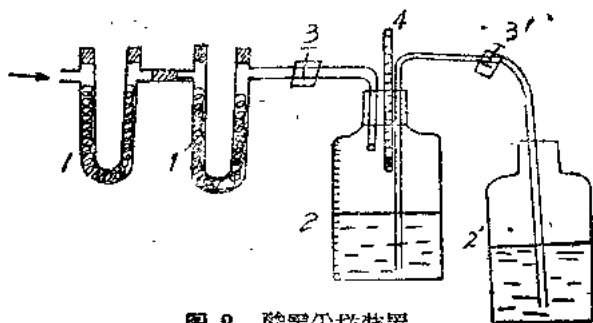
二、采样裝置 如图2

图2 酸霧采样裝置

1, 1'—U形管，內露石棉毛；2, 2'—10升細口瓶；3, 3'—螺旋銹；

4—100°C溫度計

三、分析手續

先将U形管内盛石棉毛通以干淨空气(不含SO₂气体)使它充分飽和空气中的湿度,称至恒重为A.再将此U形管去现场采样20~30升,后再称量,假定为B。

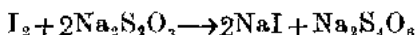
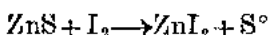
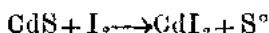
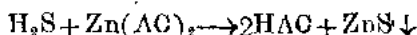
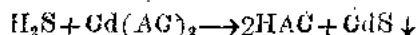
四、計算

$$\text{酸雾} = \frac{B-A}{\text{样品体积(升)}} \times 1000.$$

7. 微量H₂S測定法

一、原理

用醋酸錳,醋酸鋅混合溶液吸收空气中的H₂S气体,使成硫化錳,硫化鋅沉淀.然后再加0.01N I₂溶液,与之作用,过剩之I₂液用0.01N Na₂S₂O₃溶液滴定至无色为止,国际规定空气中最高允許量为0.01毫克/升。



二、采样装置 如图1

三、試剂

(1) Cd(AC)₂ + Zn(AC)₂溶液配制:

10克Cd(AC)₂ + 40克Zn(AC)₂ + 300C.C. HAC用少量水溶解,并稀釋至一升

(2) 0.01N I₂溶液

(3) 0.01N Na₂S₂O₃溶液

(4) 淀粉液

四、采样方法 采样法同前,但两个吸收管内各盛50C.C.醋酸

錳，醋酸鋅之混合液，通气体量亦为10~20升。

五、分析手續

将两个吸收管內的吸收液倒入一个300C.C. 三角烧瓶中，并洗滌干净，后加入0.01N I_2 液 25C.C. 淀粉液 20C.C.充分搖匀，后再N/100 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至兰色消褪为止。

六、計算

$$H_2S \text{ 毫克/升} = \frac{(0.01N \text{ } I_2 \text{ C.C.} \times F - 0.01N \text{ } Na_2S_2O_3 \text{ C.C.} \times F) \times 0.00017}{\text{样品体积(升)}} \times 1000。$$

七、注意事項

本試驗亦須进行空白試驗，以补正分析結果。

8. 硫酸銨粉尘測定法

一、原理

使空气通过內盛玻璃毛的古氏坩堝，硫酸銨粉尘被玻璃毛留住，然后称其前后重量而求得之。

二、采样装置 如图3

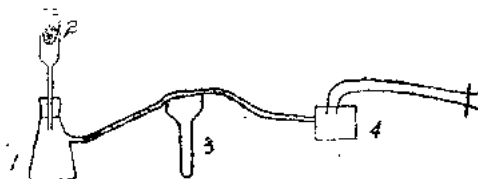


图3 $(NH_4)_2SO_4$ 粉末采样装置

1—减压瓶；2—古氏坩堝；3—流量计；4—鼓风机(220V)

三、分析手續

置玻璃毛于古氏坩堝內，在 $100 \sim 105^\circ C$ 恒温烘箱中干燥至恒量，記其重量为A。再将此装置去现场取样，采样品两分以上，流

速为 3 升/分钟。采样品体积为 60 升，采样后仍放在恒温烘箱内干燥，称至恒量，记其重量为 B。

四、计算

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ 粉末毫克/升} = \frac{(B-A) \times 1000}{\text{样品体积(升)}}$$

9. 萘测定法

一、原理 萘因升华而存在于空气中，测定方法，以气体通入饱和之苦味酸溶液中，萘与苦味酸作用而生或结晶的苦味酸萘（添加化合物）。此物微溶于饱和或近饱和的苦味酸液中，吸收萘后多余的苦味酸以 N/10NaOH 滴定之。

二、装置 如图 4。

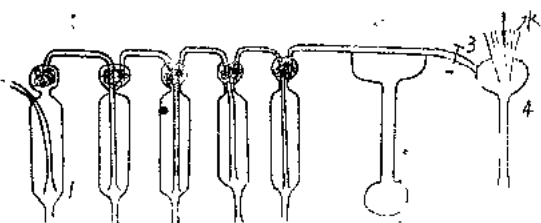


图 4 萘采样装置

1—吸收瓶；2—流量计；3—螺絲夹；4—水流抽空泵

三、试剂

① 草酸饱和溶液

② N/10 苦味酸溶液——取苦味酸 11.5 克于烧杯中，加水 200 c.c. 加热 $50^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，倒出上层清液，再加水热之，溶完为止，再稀释至 1000 c.c.。

③ N/10 NaOH。

④ 酚酞。

四、手續

一連接五个吸收瓶，第一个吸收瓶装入草酸饱和溶液，用以除去气体中之氮。第二个吸收瓶为一空瓶，以防止气体将酸带出。第三个吸收瓶内装N/20苦味酸50c.c.，第四个吸收瓶装苦味酸25c.c.，第五个吸收瓶装苦味酸25c.c.，其后连接流量计。各瓶连接处应尽量用玻璃管，因素极易为胶皮吸收，然后用水流抽空泵减压抽取之，调整流速每一分钟一升。如此继续通过两小时，试样采取终止，将第(三)(四)(五)吸收瓶中之苦味酸合并均匀，沉淀后，用一干燥之滤纸过滤。最初几c.c.溶液弃去，取25c.c.滤液用N/10 NaOH滴定記其数值为B，同时取25c.c.苦味酸液，用N/10 NaOH滴定記其数值为A，用下式计算求得素之含量。

五、計算

$$\text{素克/米}^3 = \frac{(B-A) \times \frac{100}{25} \times F \times 0.0128}{\text{試样(升)}} \times 1000$$

A = 25c.c. 滤液N/10 NaOH 滴定值(c.c.)

B = 25c.c. N/20 苦味酸，N/10 NaOH 滴定值(c.c.)

F = N/10 NaOH 系数

N/10 NaOH 1 c.c. = 0.0128 克素

六、注意事項

- ① 各连接处須不得漏气。
- ② 用胶皮管连接各玻璃管，距离应在可能范围内縮至最短。
- ③ 第(三)(四)(五)試管事前应干燥，事后不要加水或洗滌，以免变化原有浓度。

4 苦味酸溶解于水之溶解度甚少，20°C以下之N/20 苦味酸液常有苦味酸結晶析出用移液管吸取时，如有沉淀时，該液应稍加温，以免結晶苦味酸之生成，影响分析結果之正确性。