

PO_4^{3-} 、 Br^- 、 SCN^- ；40 毫克/升的 Cl^- 及大量的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对本法没有影响。 I^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^- 明显地干扰测定。 CN^- 可用挥发法与硫化物分离，以消除其干扰。

(七) 回收试验及水样测定结果

操作步骤：量取 5—20 毫升水样于 25 毫升比色管中，用稀硫酸调节 pH 至 7 左右，加入 2.0 毫升浓度为 0.050 微克/毫升的汞标准溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。五分钟后按绘制工作曲线的操作测定水样中的硫化物含量。如水样中有氰化物，可取 100 毫升水样，加入 Pb^{2+} 1 毫克以固定硫化物。再加入 pH 4 的醋酸—醋酸钠缓冲溶液 10 毫升，加热至沸，挥发 10 分钟。冷却，将水样稀释至 100 毫升。以下操作同上。

测定结果列于表 3。从表 3 可见，当水样中不含有明显的干扰离子如氰化物时，可直接进行测定，与挥发分离氰化物后测定结

果相符。标准回收率为 90—104%。多次平行测定结果表明方法的重复性良好。两个水样六次和八次平行测定的相对标准偏差分别为 3.0% 和 4.6%。样品稍有混浊和有色不妨碍本法的测定。

参 考 文 献

- [1] Bark, L. S. and Higson, H. G., *Analyst*, **88**, 751 (1963).
- [2] Danchik, R. S. and Boltz, D. F., *Anal. Chim. Acta*, **49**, 567 (1970).
- [3] 田中善正、尾堂顺一, 分析化学(日), **24**, 174 (1975).
- [4] 中国医学科学院卫生研究所, 水质分析法, 北京, 1973 年.
- [5] WPCF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 13th ed. 1971.
- [6] 中村俊夫, 分析化学(日), **22**, 691 (1973), C. A., **79**, 142634q (1973).
- [7] Okutai, T., et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1386 (1967).
- [8] 奥谷忠雄等, 日本化学杂志, **86**, 1149 (1965).

用携带式玻璃环炉检测箱现场监测大气中氯化氢

耿信笃 杨德玉 董万金 余登发

(西北大学化学系)

空气中有害成分的检测方法颇多，但能用于现场监测的却少。环炉法^[1]是一种价廉、操作简便的快速分析方法，在 10^{-9} — 10^{-6} 克的范围内，其灵敏度和准确度与经典的仪器分析方法相比不相上下^[2]。国外已用此法作过数十种有害成分的监测，并试制出多种玻璃环炉^[3-5]。日本千叶淳设计制作了携带式玻璃环炉^[6]。我们在此基础上作了改进，制作了携带式玻璃环炉检测箱，可在缺水短电的野外、现场作某些成分的监测工作。

本文以测空气中氯化氢为例，说明了此检测箱的构造、性能及操作方法，并将现场监测结果与比色法作了比较。

检测箱的结构和性能

此检测箱由玻璃环炉及附件；加热及照明装置；采样设备；试剂及其它附件和外壳共五部分组成。

1. 玻璃环炉及附件

环炉是由“GG-17”或“上海-95”硬质玻璃吹制而成。它是外径 55 毫米、高 60 毫米、内径 20 毫米的具冷凝支管的空心园柱体。环炉顶部工作面要求磨平，内园必须园而锐。中心内园柱体深度 35 毫米，内放照明电珠。工作时，安上高 110 毫米的螺旋形冷凝管一支。

附件有：内径为 32、25 和 16 毫米，外径 35 毫米，厚 5 毫米的带把铝质辅环各一枚，以便作“环一环”分离。另附体积为 1、3、5 和 10 微升的自动充满加样管各一支。

2. 采样装置

(1) 湿法采样 用微型气泡吸收管，盛放 1 毫升吸收液吸收。用 100 毫升针筒（采样体积小）或用 2 个 500 毫升塑料瓶代替通常大体积容器，以排水法采样。

(2) 纸上采样 将武安-74 型粉尘采样器所附采样头作一适当改进。为了使空气中欲测成分能被捕集于直径约 10 毫米的园纸片上，可在采样夹内垫有一直径 10 毫米园孔的园形照相底片，将滤纸夹在此二底片之间，装入采样头。亦可用有机玻璃或不锈钢制成专用的采样头。

3. 试剂及其它设备

检测箱顶部左前方钻有 19 个小孔，安放 8 毫升的塑料瓶，用以装试剂。另外，在箱的左下侧，可装 100 毫升塑料瓶两个（装蒸馏水和酒精），50 毫升塑料瓶两个（装显色剂和试剂）。

4. 外壳

检测箱外壳由长 26、宽 17、高 21 厘米的普通七合板作成。

此检测箱总体积为 9.3 立方分米，将正常操作所需之器材全部组装入内，试剂瓶盛满试剂时，总重量为 3.9 公斤。所带试剂一般可同时现场监测 3—4 种成分。

若以水蒸汽作为热介质，注入 60 毫升水，在 10 分钟内，环炉温度可达 90℃，连续工作 8 小时不必加水。

二、硫化银环比色法现场监测大气中氯化氢

环炉法检测氯离子的方法过去有报导^[7-9]，但由于操作繁琐，不便作现场监测，更未见到用于空气中氯化氢的测定。我们以在缺水缺电的现场监测为目的，研究了环比色的各种条件。

1. 环比色手续 将直径为 25 毫米的辅环置于热环炉上，放 1/4 张直径 9 厘米的滤纸于其上，在滤纸上压一直径 32 毫米的辅环。用滴管将 0.05M 硝酸溶液滴至滤纸中心，使其扩散至直径 25 毫米辅环以外，并使其干燥。此后用自动充满加样管滴加试液于滤纸中心处。待干后加入 0.05M 硝酸银 5 微升后，立即用 8×10 微升混合冲洗液（0.025M 醋酸-0.025M 硝酸）将过量的银离子洗至直径 25 毫米辅环之内沿，待冲洗液湿斑刚刚离开内沿时，取下辅环。将滤纸放在玻璃环炉上，并用直径 32 毫米辅环压住。在使滤纸中心点正对环炉之园心时，再用 6×10 微升 2M 氨水冲洗，并且要使每次冲洗之湿斑恰至环炉内沿处，即等上一次冲洗液湿斑离开内沿约 2 毫米时，再加入第二次冲洗液。冲洗完毕后，取下滤纸并浸入 0.1M 硫化钠溶液 5 分钟。取出滤纸，用水冲洗过量的硫化钠后，放在两张干定性滤纸中间挤压，以除去多余的水分后，在检测箱中烘干使用。

分别取氯离子浓度为 1.00 毫克/毫升、0.100 毫克/毫升、和 0.0100 毫克/毫升的标准液 1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.0 微升，按环比色手续，制含氯离子 0.01—0.1，0.1—4 微克的标准色环后，烘干保存之，此标准色阶使用期限至少一年。

2. 采样 用微型气泡吸收管，以 0.05M 氢氧化钠溶液作吸收液，吸收液体积为 1 毫升，在气体流速为 0.2—0.3 升/分，单管吸收空气体积 1—10 升。记录气温和气压。取样完毕后，应用 0.05M 氢氧化钠溶液补充在采样时蒸发的部分，在吸收液体积补充足够 1 毫升后，在吸收管入口处套一橡皮乳头，不停压挤乳头，使吸收液混匀后，吸出少许供环比色测定之。

若空气中氯化氢浓度很低时，可用纸上采样法，将 0.05M 氢氧化钠—乙醇液 5 微升滴在用 0.05M HNO₃ 处理过的直径 4.5 厘米的园纸中心处，使成直径约 10 毫米的园斑，

备用。将此园纸装在采样头上,以 100 毫升/分·厘米²的速度,往复吸收后,将采样头移至醋酸瓶口上,抽入少量醋酸蒸汽以中和过量的氢氧化钠。取下滤纸,按上述环比色手续制作未知环。

滤纸采样既可作单环比色,即作一个未知环以确定空气中氯化氢的限量,亦可采体积不同的三个样(其体积比为 1:2:3)以作三个未知环比色,后者测定相对误差可在 ±10% 以下。

3. 测定 视空气中氯化氢量的多少,用自动充满加样管吸取含氯离子试液 1.00、3.00、5.00 微升,或 10.0、30.0 和 50.0 微升,按环比色手续,制作未知环后,与标准色环比较。按魏茨^[1]方法计算出试液中氯离子浓度或空气中氯化氢的浓度。另取 0.5 毫升吸收液,按文献^[9]的硫氰化铁比色法测定氯离子浓度,比较两者所得结果。

三、结果与讨论

1. 干扰

取 1 微升可能干扰的离子,按上述程序分别作两个环,第一个环上仅含有此种可能干扰的离子,而第二个环上除有此种可能干扰的离子外,尚含有 0.01 微克氯离子。比较此二环,凭视觉尚能辨别它有氯离子存在时,则视其为此种离子不干扰,反之,则判定为干扰。

下述离子(存在量是氯离子 100 倍)不干扰:

第一族: Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Cu⁺、Ag⁺、Au³⁺;

第二族: Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺;

第三族: Al³⁺、Ga³⁺、Tl⁺;

第四族: Sn⁴⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Ge⁴⁺、CO₃²⁻;

第五族: NO₃⁻、NH₄⁺、HPO₄²⁻、As⁵⁺、Bi³⁺;

第六族: S²⁻、SO₄²⁻、Te⁴⁺、Cr³⁺、CrO₄²⁻、Mo⁶⁺、W⁶⁺;

第七族: F⁻、I⁻、Mn²⁺、MnO₄⁻;

第八族: Fe³⁺、Ru³⁺、Ni²⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺、Co²⁺、Rh³⁺;

其它配位体: CH₃COO⁻、CN⁻。

Br⁻ 和 CNS⁻ 将产生干扰。

2. 重现性和对照结果

在上述条件下,氯离子检出下限为 0.01 微克,测定范围 0.02—4 微克。

重现性的结果列入表 1。

表 1 重现性实验结果*

已知量(毫克 Cl ⁻ /毫升)	测得值(毫克 Cl ⁻ /毫升)
0.023	0.023±0.0016**
0.17	0.17±0.012**

* 此结果为每次作三个未知环的 5 次结果平均值。

** 在置信度 90% 的情况下计算的。

与硫氰化铁比色法测空气中氯化氢的结果作比较,其结果列入表 2。

从表 1 和表 2 看出,环比色法重现性较好,测定误差一般小于 10%。同时,用环比色法现场监测结果的精密度和准确度都能符

表 2 环比色与分光法测定车间空气中氯化氢结果的比较

试样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
环比色(HCl, 毫克/米 ³)	43	6.0	7.6	1.3	10	20	31	17	50	100	77	100
分光法(HCl, 毫克/米 ³)	40	7.0	7.5	1.5	9	22	34	14	46	87	75	98

合要求。

用携带式玻璃环炉检测箱现场监测时,若用“疏水栅栏环技术”,许多操作可以简化。这时,照明电珠只是在开始使“栅栏环”准确

压在该环炉内沿时有用,而在冲洗过程中可以不用。

据 Gradinic 等^[10]报导,为防止银离子在滤纸上交换,还原和吸附,滤纸要用 0.05M

硝酸处理以使纤维素变成难解离的酸性纤维素。用硝酸-醋酸混合液冲洗,对消除上述三种过程有利,而混合冲洗液配好放置一周后,冲洗效果显著下降。

硝酸银溶液加至中心园斑后,应立即用混合冲洗液冲洗,否则空白值会增大。为了防止这种危害,可在室温下,加入硝酸银并用混合酸冲洗二次后,再放在热环炉上冲洗之。

硫化氢和硫化钠均可作本法的显色剂,但实验证明,硫化氢显色环呈黄棕色,而硫化钠显色时则得纯黑色。故使用时,标准色阶应与未知环的显色剂相同。

此法同样可用于水中氯离子含量的测定。对于测水中浓度为1—1000ppm的氯离子,比测空气中氯化氢还方便。

大气中氯对本法测定有干扰,但可使气体预先经过一浸渍过胆碱碘化物的干滤纸后以排除干扰。

参 考 资 料

- [1] H. 魏茨著,沈石年译,微量分析中的环炉技术,上海科技出版社,1965。
- [2] West, P. W. et al., *Anal. Chem.*, **40**, 138R (1968)。
- [3] 千叶淳,小川忠彦,分析化学(日), **21**, 303(1972)。
- [4] Ballczo, H., *Mikrochim. Acta*, 314 (1959)。
- [5] Heath, P., *Analyst*, **90**, 175(1965)。
- [6] 千叶淳,分析化学(日), **22**, 21(1973)。
- [7] Celap, M. B. et al., *Mikrochim. Acta*, p. 24 (1962)。
- [8] 吴孟炎,陈耀祖,科学通报, No. 6, 44(1963)。
- [9] 空气中有害物质测定方法选编,“全国燃化系统空气中有害物质测定经验交流会”,1972。
- [10] Grinic, V. et al., *Mikrochim. Acta*, 205 (1975)。

二氧化碳激光光声光谱测污仪

北京大学物理系激光专业

中国科学院环境化学研究所技术室

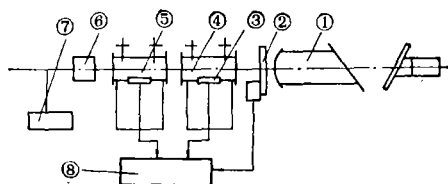
为了适应环境检测的需要,我们研制一种快速检测低浓度气态污染物的仪器——二氧化碳激光光声光谱测污仪。

该仪器是利用激光所具有的光束强度大,平行性好,光谱谱线窄的优点,又利用大气中存在的大多数气态污染物都有特殊的红外吸收光谱,籍以确定气态污染物的成分及浓度的特点并结合灵敏的光声探测技术而研制的。它比较适合检测石油化工生产过程中产生的气态污染物,如乙烯、氯乙烯、乙晴、三氯乙醛等等。

下面简单介绍一下该仪器的结构和特点:

结构见示意图。

二氧化碳选频激光器是本仪器的光源,由二氧化碳激光管、平面衍射光栅、压电陶瓷



二氧化碳激光光声光谱测污仪示意图

1. 二氧化碳选频激光器 2. 斩波器 3. 微音器
4. 样品池 5. 零平衡池 6. 激光功率探测器
7. 选频放大器 8. 锁定放大器

稳频器件及高压直流电源组成。

斩波器的作用是把激光束斩波为十八赫的调制光束并且给锁定放大器提供一参考信号。它是由调制板及马达组成。

光声池是把气态污染物吸收光能后所引起的压力变化转变成电讯号,由样品池和微