

空气中氯化苦的快速测定

法化教研組 * 陈貞惠 周培的

氯化苦, 化学名为三氯硝基甲烷 (CCl_3NO_2), 它是一种很重要的有机合成薰蒸杀虫剂——为窒息性的有毒气体。它的毒性处于氯气和光气之間, 对人的眼睛及呼吸道粘膜, 肺脏均有强烈刺激作用, 特别是严重催淚作用, 也会引起眩暈、昏迷、恶心、呕吐, 甚至肺水肿。空气中氯化苦浓度大时, 可因窒息作用而致死。其最小致死浓度是在2毫克/升空气的浓度下, 暴露10分钟^[1]; 在0.12—0.81克/立方公尺空气中, 暴露30分钟^{[2][3]}。氯化苦目前在我国粮仓杀虫上应用很广。粮仓中应用的浓度(杀虫或杀鼠)范围在0.15—0.3克/立方公尺, 或40—80克/立方公尺^[3], 远超过其最小致死浓度, 为了保証劳动安全, 对用氯化苦薰蒸过的粮仓中的空气、粮食及器皿等需要进行氯化苦的檢驗与含量测定。本文主要报导空气中氯化苦的含量测定方法。

关于氯化苦的含量测定法, 文献上曾报导过的有: 过氧化鈉法^{[4][5]}, 該法系利用过氧化鈉使氯化苦分解成氯化物及亚硝酸盐, 然后利用容量法测定氯离子, 或用比色法测定亚硝酸盐, 从而算出氯化苦的含量。也有用氰化鉀—吡啶—間苯三酚或氰化鉀—吡啶—Dimedone (1,1-二甲基环己烷—3,5-双酮)法^{[6][7][8]}, 据报导該法可用于空气或水中微量氯化苦的测定。其反应原理, 可能是空气中氯化苦(吸收在2-甲氧基乙醇中)先与氰化鉀及吡啶作用, 产生氯化氰吡啶, 后者进一步断鏈形成胶烯萆后再与間苯三酚(檢驗萆类的試剂)起縮合作用, 得到紫紅色, 然后进行比色。我們参考了氰化鉀—吡啶—間苯三酚法及氰化鉀—吡啶—Dimedone法, 加以改进, 試驗作为指示紙上快速比色测定法的基础, 实验部分如下:

实 驗 部 分

(一) 氯化苦标准气样的制备:

原料: 氯化苦液体, 比重为1.65 (20°/4°C)

仪器: (1). 装有活塞的玻瓶(干燥的, 容积約为20升)

(2). 0.1ml 吸量管 1个

(3). 1.0ml 注射器 1个

(4). 100ml 注射器 10个

标准气样的配制: 取一体积为20升的干燥玻瓶, 按含氯化苦为6mg/升的浓度計算, 用

* 1959年本院学生参加教研組技术革新工作, (本三)刘宗汉及(本四)謝必增参加了本題部分实验工作。

本組白絨祥先生也曾参加本专题部分試驗工作。

1.0ml注射器连接 0.10ml 吸量管精确抽吸计算量体积的氯化苦液体（注意：本品易蒸发，蒸发速度为2.5克/每分钟，取样时应戴防护目镜，操作应迅速，预防中毒），迅速而定量地注入已准备好的大玻瓶中，速以装有二路活塞的橡皮塞将瓶密塞，令瓶内氯化苦自行挥发，并将瓶振摇，使瓶内充满的氯化苦蒸气均匀分布，即得浓度为 6 mg/升的标准气样。

用 100ml 注射器，吸取计算量体积的上述标准气样，用纯净空气稀释成浓度分别为 120, 60, 30, 6, 3, 1 微克/升。

(二) 混合指示剂配制方法的研究。

1. 指示剂成分的选择:

试剂 A	吡啶	2 ml
	2.4%KCN-甲醇溶液	1 ml
	1.6%间苯三酚甲醇溶液	1 ml
试剂 B	吡啶	2 ml
	2.4%KCN水溶液	1 ml
	0.4%间苯三酚水溶液	1 ml
试剂 C	吡啶	1.5ml
	1.5%Dimedone甲醇溶液	2.65ml
	2.4%KCN-甲醇溶液	0.85ml
试剂 D	吡啶	6 ml
	1.5%Dimedone甲醇溶液	0.07ml
	2.4%KCN溶液	1.67ml
	水	2.33ml

用以上四种试剂湿润的滤纸条，暴露在含标准氯化苦（1，6，60微克/升）气体中，比较结果如下:

显色程度 气样浓度(微克/升)	试 剂	A	B	C	D
1		±	—	—	—
6		+	—	—	—
60		+ (淡玫瑰色) +		—	—

试验结果：试剂 A 较灵敏。

2. 氰化钾—吡啶—间苯三酚甲醇溶液试剂组成比例的研究。

我们按下列比例配成 A、A₁、A₂、A₃四种试剂，并用该四种试剂分别湿润的滤纸条，对 6 微克/升气样进行试验，所得结果如下。

試劑編號		A	A ₁	A ₂	A ₃
試劑組成	吡啶 (ml)	2	2	3	1
	2.4% KCN 甲醇液 (ml)	1	0.5	1	1
	1.6% 間苯三酚甲醇液 (ml)	1	1.5	1	1
顯色程度		++	+	++	+

試驗結果：選擇試劑 A 作為混合顯色劑用來潤濕濾紙條，進行含量測定較好。

3. 混合顯色劑保存時間的確定。

為研究試劑的許可保存時間，我們將新鮮配制的試劑，置棕色瓶內，在暗處放置保存，並自配制後第一日起每天試驗該試劑的靈敏度。經試驗結果，新配制試劑，可保存在暗處經兩星期，對靈敏度無影響。

(三) 溫度對靈敏度影響的研究。

我們試驗了，冬天室溫（8—13℃）下和在紅外燈下溫熱（30—35℃）的同樣含量的氣樣，對用混合顯色劑潤濕的濾紙條進行試驗，試驗結果：氯化苦標準氣樣系列（1—120 微克/升）在 8—13℃ 室溫下，遇濕試紙經一分鐘顯現由隱約可見的淡粉色至玫瑰紅色的標準系列色譜。若在 30—35℃ 氣溫下的標準系列氣樣，遇濕試紙一分鐘後形成的標準色譜相應的稍深據。試驗結果認為：溫度高時顯色速度快，潤濕的試紙顯色深淺度也比低溫時稍深些。但相差幾度溫度時，影響不顯著，用肉眼不易覺察出來，仍可適用於目視比色。

(四) 指示紙比色測定所需時間的確定：

用混合顯色劑潤濕的濾紙條（簡稱指示紙），在氯化苦氣樣中，暴露歷一分鐘立即顯色。我們即採用指示紙在氣樣中暴露一分鐘後，立即取出並在潔淨空氣中停留 2 分鐘，此時顯色指示紙上濕的溶媒基本上已揮發將干，即可比色（指示紙濕度不同，色度也有差異，據我們試驗，潮濕的指示紙比已晾干的指示紙靈敏度較大，但比色時，濕度太大，色度較暗不太鮮明，不便比色。故應加以注意，並控制比色時紙的濕度應盡量相同）。測定時間共歷 3 分鐘。

(五) 空氣中氯化苦快速測定法操作：

取用吡啶—2.4% 氰化鉀甲醇液—1.6% 間苯三酚甲醇液（按 2:1:1 混合）顯色劑新鮮潤濕的同樣大小濾紙條若干條，分別暴露在各標準濃度的氯化苦氣體及待測的未知濃度氯化苦的空氣中，經一分鐘取出，在潔淨空氣中停留 2 分鐘後進行比色（最好用玫瑰色顏料按新制成的標準色階，描繪成人工標準色譜，以備長期使用，但應注意，夏天氣溫下測定時，顯色比冬天時深些，應加以溫度校正）。

小 結

1. 本文提出了以氰化鉀——吡啶——間苯三酚在甲醇中的混合顯色劑潤濕制成的濕指示紙，用目視比色法測定空氣中微量氯化苦含量（1—120 微克/升）。

2. 本法操作迅速，方法簡便易行。

3. 本法提高了文献方法的灵敏度, 且扩大了测定范围(由原来可测 2—8 微克/升, 扩大到 1—120 微克/升)。

4. 新配的混合显色剂, 保存在暗处, 可使用两星期。

参 考 文 献

- (1) 徐英含: 法医毒物学 1955年版 201頁。
- (2) 农药简介: 上海科技出版社 1959年 57頁。
- (3) И. К. 齐托維奇: 杀虫杀菌剂分析 化工出版社 1957年版 158頁。
- (4) 汪时中: 农药分析 1959年版 188—189頁。
- (5) Anal. Chem., 1953, 25, 820—821
- (6) Anal. Abst., 1958, 275
- (7) Anal. Abst., 1957, 3481
- (8) Chim. Anal., 1957, 39(7) 263—266