

# 空气中氯化苦的快速测定

法化教研组 \* 陈贞惠 周培的

氯化苦，化学名为三氯硝基甲烷（ $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ），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间，对人的眼睛及呼吸道粘膜，肺脏均有强烈刺激作用，特别是严重催泪作用，也会引起眩晕、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<sup>[1]</sup>；在0.12—0.81克/立方公尺空气中，暴露30分钟<sup>[2][3]</sup>。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<sup>[3]</sup>，远超过其最小致死浓度，为了保证劳动安全，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检验与含量测定。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：过氧化钠法<sup>[4][5]</sup>，该法系利用过氧化钠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。也有用氯化钾—吡啶—间苯三酚或氯化钾—吡啶—Dimedone（1,1-二甲基环己烷—3,5-双酮）法<sup>[6][7][8]</sup>，据报导该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）先与氯化钾及吡啶作用，产生氯化氯吡啶，后者进一步断键形成胶烯后再与间苯三酚（检验醛类的试剂）起缩合作用，得到紫红色，然后进行比色。我们参考了氯化钾—吡啶—间苯三酚法及氯化钾—吡啶—Dimedone法，加以改进，试验作为指示纸上快速比色测定法的基础，实验部分如下：

## 实验部分

### （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）装有活塞的玻璃瓶（干燥的，容积约为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升的干燥玻璃瓶，按含氯化苦为6mg/升的浓度计算，用

\* 1959年本院学生参加教研组技术革新工作，（本三）刘宗汉及（本四）谢必增参加了本题部分实验工作。

本组白经祥先生也曾参加本专题部分试验工作。

1.0ml注射器連接 0.10ml 吸量管精确抽吸計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, 取样时应戴防护目鏡, 操作应迅速, 預防中毒), 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, 令瓶內氯化苦自行揮发, 并将瓶振搖, 使瓶內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, 吸取計算量体积的上述标准气样, 用純淨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:

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

用以上四种試劑湿润的滤紙条, 暴露在含标准氯化苦(1, 6, 60微克/升)气体中, 比較結果如下:

氣樣浓度(微克/升)	顯色程度	試 剂			
		A	B	C	D
1	±	—	—	—	—
6	+	—	—	—	—
60	+(淡玫瑰色)	+	—	—	—

試驗結果: 試劑 A 較灵敏。

### 2. 氯化鉀—吡啶—間苯三酚甲醇溶液試劑組成比例的研究。

我們按下列比例配成 A、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>四种試劑, 并用該四种試劑分別潤湿的滤紙条, 对 6 微克/升气样进行試驗, 所得結果如下。

試 剂 編 号		A	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
試 劑 組 成	毗 喑 (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
显 色 程 度		++	+	++	+

試驗結果：选择試劑A作为混合显色剂用来潤湿滤紙条，进行含量測定較好。

### 3. 混合显色剂保存時間的确定。

为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，在暗处放置保存，并自配制后第一天起每天試驗該試劑的灵敏度。經試驗結果，新配制試劑，可保存在暗处經兩星期，对灵敏度无影响。

### (三) 溫度对灵敏度影响的研究。

我們試驗了，冬天室溫(8—13°C)下和在紅外灯下溫热(30—35°C)的同样含量的气样，对用混合显色剂潤湿的滤紙条进行試驗，試驗結果：氯化苦标准气样系列(1—120微克/升)在8—13°C室溫下，遇濕試紙經一分鐘显现由隱約可见的淡粉色至玫瑰紅色的标准系列色譜。若在30—35°C气温下的标准系列气样，遇濕試紙一分鐘后形成的标准色譜相应的稍深些。試驗結果認為：溫度高时显色速度快，潤湿的試紙显色深淺度也比低溫时稍深些。但相差几度溫度时，影响不显著，用肉眼不易觉察出来，仍可适用于目視比色。

### (四) 指示紙比色測定所需時間的确定：

用混合显色剂潤湿的滤紙条(簡称指示紙)，在氯化苦气样中，暴露历一分鐘立即显色。我們即采用指示紙在气样中暴露一分鐘后，立即取出并在洁淨空气中停留2分鐘，此时显色指示紙上湿的溶媒基本上已揮发将干，即可比色(指示紙湿度不同，色度也有差異，據我們試驗，潮湿的指示紙比已晾干的指示紙灵敏度較大，但比色时，湿度太大，色度較暗不太鮮明，不便比色。故應加以注意，并控制比色时紙的湿度应尽量相同)。測定時間共历3分鐘。

### (五) 空气中氯化苦快速測定法操作：

取用毗啶—2.4%氯化鉀甲醇液—1.6%間苯三酚甲醇液(按2:1:1混合)显色剂新鮮潤湿的同样大小滤紙条若干条，分別暴露在各种标准浓度的氯化苦气体及待測的未知浓度氯化苦的空气中，經一分鐘取出，在洁淨空气中停留2分鐘后进行比色(最好用玫瑰色顏料按新制成的标准色阶，描繪成人工标准色譜，以备长期使用，但应注意，夏天气溫下測定时，显色比冬天时深些，应加以溫度校正)。

## 小 結

1. 本文提出了以氯化鉀——毗啶——間苯三酚在甲醇中的混合显色剂潤湿制成的湿指示紙，用目視比色法測定空气中微量氯化苦含量(1—120微克/升)。
2. 本法操作迅速，方法簡便易行。

3. 本法提高了文氏方法的灵敏度，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) 徐莫含：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. Н. 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