

H_2S 快速檢定管之制备

吳維范 謝景文 白紱祥

緒 言

硫化氢气体是一种无色无臭（大量存在时）或具有腐蛋臭的气体（含量不太多时），当有机体腐化时，就可能产生硫化氢。（所以在阴沟或污水潭中时常发现含有硫化氢气体存。因之阴沟中工作工人每易中毒）。最近江苏省也发现农村蓄粪池中含有大量之硫化氢，因取粪不慎而中毒甚至死亡等事故。在工矿企业中硫化氢是一个主要的有害因素，例如用粘着法制造人造丝等，多硫化石油之开采及加工，石油中硫化氢之清除工作等以及生产硫化染料，生产二硫化碳等在生产过程中，疏忽大意而引起中毒。

为测定空气中硫化氢的浓度，其檢驗方法很多，一般多用比色法，容量法，試紙法^{[1][2]}以及檢定管法^{[3][4]}。比色法或容量法，手續比較复杂，用時間較多，試紙法也多用于定性，也有用于测定硫化氢的浓度者。因之，在快速含量测定的要求下，則檢定管法及試紙法比較优越，檢定管法最大的优点是簡易，迅速，便于攜帶，无熟練技术者也易掌握，几分钟內在現場就得到結果极微量的硫化氢就会引起反应。

H_2S 快速檢定管之制备，在国外已有报导，有用氰化銀吸附于活性氧化鋁作指示胶者，而多半都是用醋酸鉛与硅胶作指示胶者^[4]。由于氰化物毒性比較高，故未采用。由于生产上的需要，我們就試制了，其指示胶主要成分为醋酸鉛的检气管。

实 驗 部 分

一、指示剂的选择：

1. 氰化銀虽然不溶于水，但能与 H_2S 作用生成毒性較大之氢氰酸，因之未采用。
2. 其它金属盐如氯化鋇，硫酸銅等，也进行了实验，发现一般对硫化氢作用其灵敏度都比較差。其中只有氯化鋇比較好，并且在检气管中变色长度也比較长。但由于其界面不清，不适于作比长之检气管的指示剂使用，故未采用。
3. 用亚硝酸鉄氰化鈉^[5]作指示剂，也进行了实验。由于它灵敏度不及醋酸鉛，并且只能用于硷性的指示胶中，故未采用。

4. 由实验証明，醋酸鉛的灵敏度比較高，在检气管中界面清楚，因而采用。

二、指示剂配制的研究：

1. 只用醋酸鉛水溶液与硅胶配制, 通入一定量硫化氢时, 則显色呈黑色。
2. 用醋酸鉛并加入适当量的甘油, 与硅胶制成指示胶通入硫化氢时, 显色呈黑色, 但其灵敏度显著提高。
3. 用醋酸鉛溶液, 再加入一定量氯化銀, 而与硅胶混合制成指示胶, 通入一定量硫化氢时則显色呈黃色, 其变色长度显著提高。
4. 用硅胶做载体, 加入醋酸鉛以及氯化銀与甘油而制得指示胶, 含有这种指示胶的檢定管, 当打入一定量硫化氢时, 則显黃色, 其灵敏度比較高, 变色长度也比較长。

三、檢定管之制备:

1. 保护胶的制备: 取洗淨之硅胶, 經吸滤器吸尽母液后, 倒入白瓷盘內, 放烘箱內于 100°C 溫度烘干, 烘干后, 取出来进行拣胶, (使硅胶內不存留任何帶色复杂之顆粒存在)。此拣淨之胶便可放入瓷蒸发皿中, 在电炉內維持 320°C 之溫度活化 24 小时, 然后 降溫 50°C 取出, 迅速倒入洁淨干燥的玻璃瓶中, 并需立即放入貯有干燥剂的箱中, 冷却貯存, 以免吸湿并取出少量作下列检查:

- (1) 检查酸度: 取干燥硅胶一小匙, 放于白磁点滴板上, 滴加刚果紅試剂应呈紅色。
- (2) 测吸湿性: 取硅胶約一克, 准确称重后放置于有水的密閉容器 (干燥器) 中, 24 小时后再准确称其重, 至少应增加 20—30% 为其吸湿度, 取能通过 32 号篩之新鮮活化的硅胶, 作保护胶使用。

2. 指示胶之制备:

取新鮮活化硅胶 5 克 (C.P.) 加蒸餾水 40ml 使之溶解及甘油 50ml 制成溶液, 另取 BaCl₂ 固体 (C.P.) 3 克加蒸餾水 10ml 使之溶解, 將此二溶液混合均匀, 則制成一混悬液。取 100 克活化硅胶与此混悬液混合, 用玻棒搅匀在紅外光下照射, 使干燥 (在 60°C 以下溫度进行, 在烘箱中干燥亦可)。干燥后装入洁淨干燥瓶中, 置干燥器內备用。

3. 包装部分:

(一) 玻管处理:

- (1) 玻管内径为 3—2.5mm, 无色质軟之玻管。(内径大于 3.5mm 不适用)
- (2) 將玻管截为长 40cm, 于 20cm 处作拉管标记。
- (3) 用洁淨溶液泡 24 小时, 用自来水蒸餾水洗干淨, 于 120°C 烘箱中烘干备用。
- (4) 將玻管拉为二根, 將洞端熔封严密, 于干燥器中备用。

(二) 装胶:

(1) 在管底塞綢布 (或棉花) 不宜太紧, 以免阻碍气体流通, 也不应将纖維留于管壁上。

(2) 不能使用金属棒。

(3) 依次装入保护胶 0.1 克, 指示胶 0.5 克, 保护胶 0.1 克, 每装一层必須將玻管上下振盪使胶紧密且界层分明。(因加指示胶要定量, 故可用图一所示之装置, 先将硅胶加入有一定容量之小管中, 然后再通过小漏斗而貫入检气管中)。

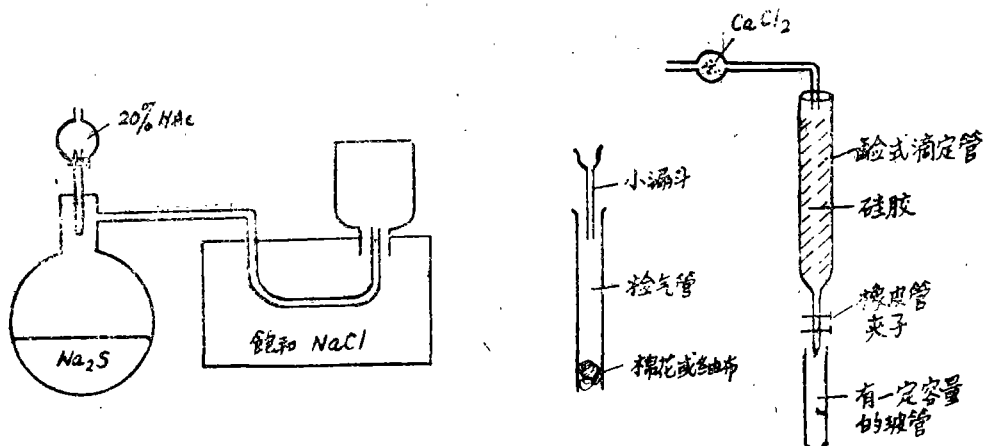
(4) 再紧塞玻璃絲一层, 以固定胶柱。

(5) 整个装胶的过程中, 应尽量避免硅胶吸水。

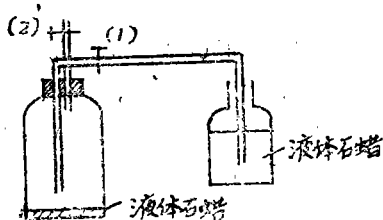
4. 檢驗部分:

(一) 硫化氢的制备。

取 Na_2S (C. P.) 适量, 加 20% 的 HAc 使产生的 H_2S 通入以饱和食盐水装满之广口瓶中, 以排水取气法得到纯粹之 H_2S 。(示装置图)

(二) 标准 H_2S 气体浓度之测定 [6]:

(1) 取一广口瓶将活塞(1)关死, 开活塞(2), 先用水泵抽至半真空, 然后由(2)打入适量纯粹之 H_2S 气体, 最后小心将空气吸入, 以使内外压力相同后, 再把活塞(2)关死。



注意: ① 紧防广口瓶中 H_2S 气体之逸出。

② 必须经常用比色法测定瓶中 H_2S 气体之浓度, 以免产生错误。

③ 广口瓶中预先放少量液体石蜡, 以使振摇。

(2) 在抽取气体之前, 振摇广口瓶, 使气体混合均匀, 打开活塞(1), 然后打开活塞(2), 以注射器抽取适量之 H_2S 气体, 将气体注入吸收液内, 加入淀粉及 AgNO_3 进行比浊测得浓度, 计算每 1 r 所需之毫升数。测定 H_2S 浓度时, 所用之方法请参看 M. B. 阿列克谢那娃等著: 厂房空气中有害物质测定法。附用一玻管, 一端塞玻璃丝, 将气体通入吸收液吸收的更完全些。

四、标准浓度表之绘制:

在生产中, 用内径完全相同玻管是最理想的。而在实际生产中, 得到内径相同之玻管有实际困难。因之, 为了弥补这个困难, 就在制备检定管时, 每管都加入一定量指示胶, 并通过实验绘成下列标准浓度表(内径不同之检定管)。

繪制方法如下:

(1) 一批产品中, 抽出粗細不同的檢定管約40支, 取最粗与最細的, 根据指示胶长度划出輪框。

(2) 取三支粗細不同的檢定管, 用同等浓度, 相等量的气体, 分別打入三支管中, 三支管垂直的放在表上, 进气端朝下, 指示胶二端分別重合于AA' 和 BB' 两綫上, 变色长度点划在表上得三点, 成一直綫(如果实验正确), 延至二边。

(3) 用不同浓度气样照(2)操作, 可得到不同浓度变色长度綫。

(4) 未知气样打入管后, 根据变色长度, 由表找得浓度。

討 論 部 分

一、比长的檢定管, 在制备时, 一方面要注意其灵敏度, 在另一方面, 也当注意其显色长度, 所以我們选择了醋酸鉛加甘油加氯化鋇来做成指示胶。

二、影响檢定管灵敏度及变色长度的因素, 通过我們实验得知如下:

1. 硅胶质量——硅胶质量是一很重要因素, 在檢定管中所用之硅胶一定要純淨, 其pH也当一定。最重要的, 硅胶一定要活化, 活化較好者能提高其灵敏度。

2. 硅胶粗細——硅胶粗細影响也是很大的, 指示胶粗时, 則呈现的顏色比較浅, 而长度却比較长, 指示胶太粗时, 則其变色的界面不平整, 不清楚。如果指示胶較細时, 其結果相反。但不宜太細, 太細則气样不能通过, 而不能使用。故在制备檢定管时, 指示胶之粗細要均匀, 并要适宜, 太粗太細均为不宜。

3. 指示胶之浓度——这里所說指示胶之浓度, 是指指示胶所含显色剂之浓度。它也是很重要之因素。如果較浓的指示剂, 則灵敏度比較大, 其变色比較深, 但其变色长度比較短。所以用一定浓度指示剂是很重要的。其浓度要适当, 浓度太大則变色长度短, 用在定量上是不宜的, 因为被测气体浓度有了比較大的变化时, 而检气管上表现出来的长度改变却不大, 也就是說准确度不高。但指示剂之浓度也不当太稀, 除因太稀后界面不清, 显色太浅外, 还当注意, 当指示剂稀释到一定程度时, 在制备指示胶时, 当其指示剂浓度稍有改变, 則能引起指示胶变色长度会有很大改变。因此在制备檢定管时会造成很多困难。因为在制备指示胶时稍有誤差則成废品。

三、溫度影响——制备成功后也进行了溫度对变色长度影响实验。发现本檢定管在5°—35°內变化不大。

四、制备成功后, 在南京药学院附属药厂已投入生产, 其制品放置二年后, 再行測定, 发现其灵敏度及变色长度都无显著改变。

結 論

一、在論文中研究了醋酸鉛試剂的配制方法, 經試驗証明, 在制备时加入甘油, 可以增加其灵敏度, 加入氯化鋇使其显色时呈黃色, 而变色长度变长, 因之, 我們吸收此两特点, 而制成此管。

二、在論文中討論了硅胶顆粒大小, 及指示剂浓度对指示胶显色深度, 及显色长度等影响。

三、由上法所制 H_2S 快速检定管, 是比較安定的产品, 它能放置 1—2 年对其质量无显著改变, 它对溫度在 $5^{\circ}-35^{\circ}C$ 間变化不大, 比色长度較长, 如比色长度图所示, 灵敏度也比較好。用內径 2.8mm. 之玻管其检出限度为每百毫升含 0.01r。

主要参考文献

- (1) 黃鳴駒 毒物分析化学
- (2) J. C. Gage N. Strafford, R. Truhaut,
Method for the determination of toxic substances in air
- (3) 北川彻三, 小林义隆, 平岡しさ
Rapid method for the determination of hydrogen sulfide in presences
of sulfur dioxide.
〔日本〕工业化学 (1954) 613.
- (4) 北川彻三, 化学之領域 (1952) 6. No. 7. P. 8—10.
- (5) Fritz Feigl: Spot Tests (1954) Vol. 1. P. 279.
- (6) M. B. 阿列克謝那娃等著: 厂房空气中有害物质測定法。

附: H_2S 检定管系在1958年同学毕业設計中試制成功。后投入正式生产。在試制及生产过程中, 多蒙南京药学院分析教研組及南京药学院检定管厂协助, 特致謝意。