

H₂S快速檢定管之制备

吳維范 謝景文 白綏祥

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在。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,其检验方法很多,一般多用比色法,容量法,試紙法^{[1][2]}以及检定管法^{[3][4]}。比色法或容量法,手續比較复杂,用时间較多,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,則检定管法及試紙法比較优越,检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,几分钟內在现场就得到結果极微量的硫化氢就会引起反应。

H₂S快速检定管之制备,在国外已有报导,有用氯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]。由于氯化物毒性比較高,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. 氯化銀虽然不溶于水,但能与H₂S作用生成毒性較大之氢氯酸,因之未采用。
2. 其它金属盐如氯化鉻,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。其中只有氯化鉻比較好,并且在检气管中变色长度也比較长。但由于其界面不清,不适用于作比长之检气管的指示剂使用,故未采用。
3. 用亚硝酰鐵氯化鈉^[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，则显色呈黑色。
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，再加入一定量氯化鉛，而与硅胶混合制成指示胶，通入一定量硫化氢时则显色呈黃色，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鉛与甘油而制得指示胶，含有这种指示胶的检定管，当打入一定量硫化氢时，则显黃色，其灵敏度比較高，变色长度也比较长。

三、检定管之制备：

1. 保护胶的制备：取洗净之硅胶，經吸滤器吸尽母液后，倒入白瓷盘内，放烘箱内于100°C温度烘干，烘干后，取出来进行拣胶，（使硅胶内不存留任何带色复杂之颗粒存在）。此拣净之胶便可放入瓷蒸发皿中，在电炉内維持320°C之温度活化24小时，然后降温50°C取出，迅速倒入洁净干燥的玻璃瓶中，并需立即放入贮有干燥剂的箱中，冷却贮存，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，将此二溶液混合均匀，则制成一混悬液。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）。干燥后装入清洁干燥瓶中，置干燥器内备用。

3. 包装部分：

(一)玻管处理：

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

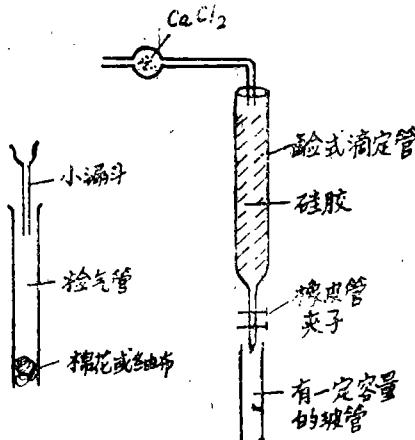
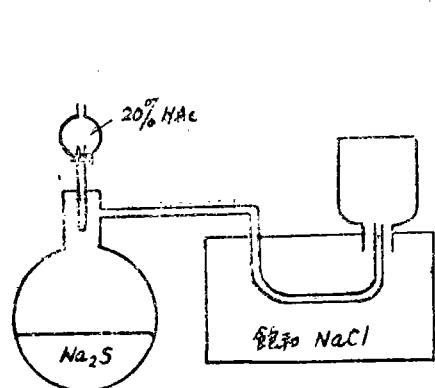
(二)装胶：

- (1) 在管底塞綢布（或棉花）不宜太紧，以免阻碍气体流通，也不应将纤维留于管壁上。
- (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，每装一层必须将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：

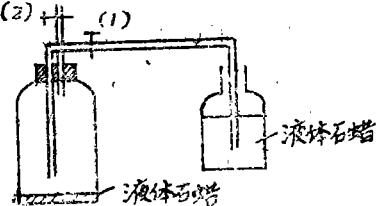
(一) 硫化氢的制备。

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、标准浓度表之繪制:

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，抽出粗細不同的检定管約40支，取最粗与最細的，根据指示胶长度划出輪框。

(2)取三支粗細不同的检定管，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' 两线上，变色长度点划在表上得三点，成一直綫（如果實驗正确），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、比長的检定管，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銀來做成指示胶。

二、影响检定管灵敏度及变色长度的因素，通过我們實驗得知如下：

1. 硅胶质量——硅胶质量是一很重要因素，在检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，则呈现的顏色比較浅，而长度却比較长，指示胶太粗时，则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。故在制备检定管时，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，则灵敏度比較大，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，则能引起指示胶变色长度会有很大改变。因此在制备检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實驗。发现本检定管在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，加入氯化銀使其显色时呈黃色，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H₂S快速检定管，是比较安定的产品，它能放置1—2年对 其质量无显著改变，它对溫度在5°—35°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: H₂S 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。