

文章编号 :1001 - 2486(2005)06 - 0018 - 03

改进 AgCl 浊度法测定舰船火灾烟气中氯*

满亚辉, 吴文健, 张学鹜, 刘长利, 胡碧茹, 王建方

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:为快速、准确地测定出现场舰船火灾烟气中氯的含量,在体系中加入适量的十二烷基苯磺酸钠(DBS)、聚乙烯醇溶液(PVA)和吐温-80,对传统 AgCl 浊度法进行了改进。结果表明,系统的稳定性、灵敏度均大幅度提高,检测限则由 $3.5 \times 10^{-1} \text{mg/l}$ 降低至 $3.1 \times 10^{-2} \text{mg/l}$ 。改进后的方法线性范围宽、重现性好。

关键词:AgCl 浊度法;检测限;烟气;氯

中图分类号:TE254.4 **文献标识码:**A

Determination of the Chlorinity in the Fume of Warships on Fire by the Improved Method of AgCl Turbidity

MAN Ya-hui, WU Wen-jian, ZHANG Xue-ao, LIU Chang-li, HU Bi-ru, WANG Jian-fang

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In order to determine the contents of chlorine in the fume of warships on fire, the method of AgCl turbidity is improved by adding appropriate dispersing agent and surface active agent such as sodium dodecyl benzene sulphonate (DBS), poly(vinyl alcohol) (PVA) and tween-80. The results show that the stability and sensitivity of the system are improved, and the detection limit is decreased from $3.5 \times 10^{-1} \text{mg/L}$ to $3.1 \times 10^{-2} \text{mg/L}$. The improved method has wide linear range and high reproducibility.

Key words: the method of AgCl turbidity; limit of detection; fume; chlorinity

现役水面舰艇及潜艇上所用电缆主要成分为氯丁橡胶,其燃烧产物中主要有害物质是刺激性的 HCl 气体,其它如硫的氧化物、氮的氧化物及有机组分,由于浓度较低^[1],目前的实验条件难以准确定量、定量分析测定。实验发现,当烟箱中氯浓度值降到空白值(大气中氯浓度值)时,人员能安全进入火灾现场进行工作,间接说明氯消除的同时,其它有害气体物质也已降到安全值,所以以消烟前后氯浓度变化为研究对象是可行的^[2]。

定量分析测定试样中氯浓度的方法,有经典化学分析法和仪器分析法。经典化学分析法中的沉淀滴定法可以准确地进行常量组分分析,而烟气中氯浓度较低,含量一般为微量或痕量,无法用沉淀滴定法测量烟气中氯浓度,测定蒸汽中痕量氯,常使用离子色谱法、AgCl 浊度法和其它间接仪器测定法^[3]。其中,离子色谱法的检测限可达 $0.2 \times 10^{-3} \text{mg/l}$,但是操作复杂,仪器价格昂贵,不适用于实际的应用;实际生产中广泛采用 AgCl 浊度法测定氯,但是由于方法的检测限只有 $3.5 \times 10^{-1} \text{mg/l}$,吸光度不稳定,测定误差较大,所以对于痕量氯的测定是很不理想的。

1 仪器和主要试剂

UV-1100 紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)。

$1 \times 10^{-4} \text{mol/l Cl}^-$ 标准溶液:准确称取在 800°C 下灼烧 2h 的分析纯 NaCl 0.5850g,溶于去离子水,并定容到 1000ml,再取 10ml 此溶液定容到 1000ml 即可。 $1 \times 10^{-4} \text{mol/l AgNO}_3$ 标准溶液:称取分析纯 AgNO_3 0.01700g,溶于去离子水中并定容到 1000ml。5% 的十二烷基苯磺酸钠(DBS):称取分析纯 DBS 10g,溶于去离子水中,并定容到 200ml。1% 的聚乙烯醇溶液(PVA):称取分析纯 PVA 2g,溶于少量去离子水中,在

* 收稿日期:2005-06-14

基金项目:国家部委预研基金资助项目(41101050402)

作者简介:满亚辉(1972—),女,讲师。

不断搅拌下,在小火上搅拌到全部溶解,冷却后定容到 200ml,静置过夜使用。1%的吐温-80 溶液:用移液管移取吐温-80 2ml,用去离子水溶解,定容到 200ml。

2 试验方法

抽取烟箱中的烟气,用去离子水吸收成吸收液。于 50ml 容量瓶中,依次加入待测溶液、AgNO₃ 溶液、PVA 溶液、DBS 溶液、吐温-80 溶液,定容到 50ml,用 UV-1100 紫外可见分光光度计,以空白溶液做参比,1cm 石英比色皿,分析波长为 358nm^[4],测其吸光度。

3 结果与讨论

3.1 AgNO₃ 浓度选择

取 1×10^{-4} mol/l Cl⁻ 标准溶液 1ml,分别加入 1×10^{-4} mol/l AgNO₃ 标准溶液 0.5ml、1ml、2ml、3ml、4ml、5ml,定容至 50ml,测其吸光度。实验结果见图 1。实验证明,AgNO₃ 体积为 3ml(浓度为 0.6m mol/l)时吸光度最大。本实验选用 AgNO₃ 浓度为 Cl⁻ 浓度的 3 倍。

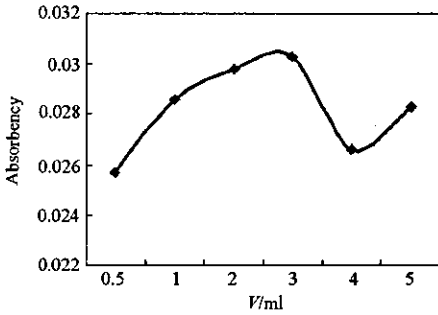


图 1 AgNO₃ 用量的选择

Fig.1 Choice of AgNO₃ amount

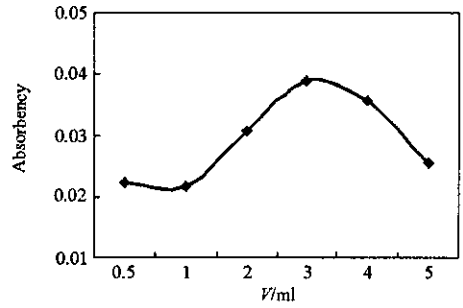


图 2 DBS 用量的选择

Fig.2 Choice of DBS amount

3.2 DBS 用量的选择

取浓度均为 1×10^{-4} mol/l Cl⁻ 标准溶液 2.5ml,AgNO₃ 标准溶液 7.5ml 于 50ml 容量瓶中,加入 1%的吐温-80 1ml,分别加入 5%的 DBS 溶液 0.5ml、1ml、1.5ml、2ml、4ml、6ml,加入 1%的 PVA 1.5ml 分别测其吸光度值。结果见图 2 所示。实验确定测试液中 DBS 的体积为 2ml。

3.3 PVA 用量的选择

取浓度均为 1×10^{-4} mol/l Cl⁻ 标准溶液 2.5ml,AgNO₃ 标准溶液 7.5ml 于 50ml 容量瓶中,加入 1%的吐温-80 1ml,加入 5%的 DBS 溶液 2ml。加入 1%的 PVA 溶液 0.5ml、1ml、1.5ml、2ml、2.5ml,分别测其吸光度。结果见图 3 所示,实验选定测试液中 PVA 的体积为 1.5ml。

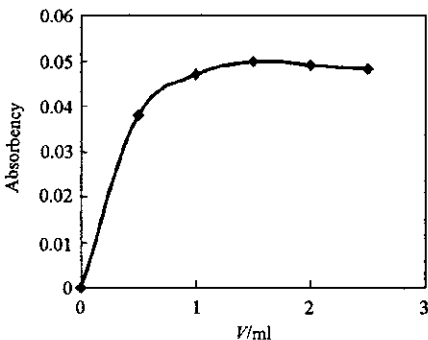


图 3 PVA 用量的选择

Fig.3 Choice of PVA amount

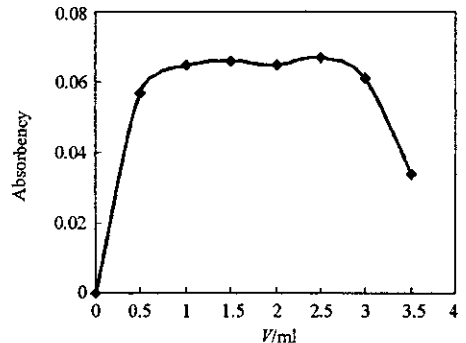


图 4 吐温-80 用量的选择

Fig.4 Choice of tween-80 amount

3.4 吐温-80用量的选择

取浓度均为 1×10^{-4} mol/l Cl^- 标准溶液 2.5ml, AgNO_3 标准溶液 7.5ml 于 50ml 容量瓶中,依次加入 1% 的吐温-80 1ml、5% 的 DBS 溶液 2ml、1% 的 PVA 溶液 1.5ml,加入 1% 的吐温-80 0.5ml、1ml、1.5ml、2ml、2.5ml、3ml、3.5ml,测其吸光度值。结果见图 4 所示,选定测试液中吐温-80 的体积为 1ml。

3.5 体系的稳定性

取浓度均为 1×10^{-4} mol/l Cl^- 标准溶液 2.5ml, AgNO_3 标准溶液 7.5ml 于 50ml 容量瓶中,分别配制不同的体系,在不同时间,测其吸光度,绘制曲线,见图 5。

从图中我们可以看出,不添加任何表面活性剂的 AgCl 体系很不稳定,随着时间的推移,测定的吸光度值呈递减规律,不能满足试验的要求。 AgCl -PVA 体系和 AgCl -(吐温-80) 体系在 0~5min 内,测定的吸光度值不稳定,直到 5min 后,体系才较稳定,所以这两种体系都不适合快速、准确地测定出烟气中的氯含量。唯有 AgCl -PVA-DBS- AgCl -(吐温-80) 体系具有很好的稳定性,在任何时间测定的吸光度值保持不变。

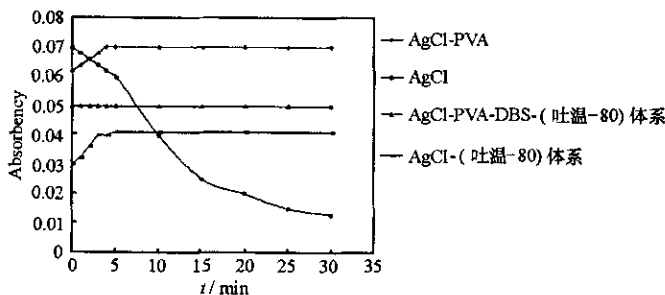


图 5 体系的稳定曲线

Fig.5 The curve of system stabilization

3.6 工作曲线、检测限和准确度

分别取 1×10^{-4} mol/l 的 Cl^- 标准溶液 1ml、2ml、3ml、4ml、5ml、6ml、7ml、8ml、9ml、10ml,依次加入 1×10^{-4} mol/l 的标准 AgNO_3 溶液 15ml,1% 的 PVA 1.5ml、5% 的 DBS 2ml、1% TW-80 溶液 1ml,定容到 50ml,用 UV-1100 紫外可见分光光度计、1cm 石英比色皿,于 358nm 处分别测其吸光度。实验表明,在 $7.1 \times 10^{-2} \sim 71 \times 10^{-2}$ mg/l 范围内,吸光度与 Cl^- 浓度有良好的线性关系,回归方程为 $A = 0.00845C - 0.001$;相关系数为 0.9998;检测限为 3.1×10^{-2} 。

按舰船烟气中 Cl^- 的含量,配置了 10 个不同浓度的 Cl^- 的标准样品,用以上建立的方法进行测定,结果见表 1。从表 1 可见,方法准确度很好,表明本文所建立的测定舰船烟气中 Cl^- 的方法是可靠的。

表 1 方法准确性实验

Tab.1 Accuracy of the method

样品号	配置浓度 (mg/l)	测定浓度 (mg/l)	回收率 (%)
1	8	8.1	101.2
2	10	10.3	103.0
3	12	11.7	97.5
4	15	14.9	99.3
5	20	21.0	105.0
6	30	29.9	99.7
7	40	42.0	105.0
8	50	51.6	103.2
9	60	59.4	99.0
10	70	71.7	102.4

4 结论

对 AgCl 浊度测试法进行了改进,加入合适的分散剂和表面活性剂,提高了系统的稳定性、灵敏度,使该方法的检测限由 3.5×10^{-1} mg/l 降低至 3.1×10^{-2} mg/l,很好地解决了复杂烟气组分现场监测有毒成分中氯含量测量的难题。

参考文献:

- [1] Tewarson A. Nonthermal Fire Damage[J]. J Fire Science, 1992, 10:188-241.
- [2] 满亚辉. 舰船用消烟剂及其喷射装置的研究[D]. 国防科技大学硕士论文, 2003.
- [3] 徐晓楠, 焦爱红. 火灾中烟毒抑制技术分析研究[J]. 消防技术与产品信息, 2001, 4:3-7.
- [4] 陈虹锦. 无机分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

