

# 氮氧化物的控制电位电解法测定

## I. 铂扩散电极测定氮氧化物总量

程祖良 庄群猛 李予江 何占元 王玉荣

(中国科学院环境化学研究所)

薛祚林 张浩辰

(中国科学院应用化学研究所)

本文采用控制电位电解法测定污染源中的  $\text{NO}_x$ , 其特点是: 方法快速灵敏, 仪器结构简单, 使用维护方便, 适合于现场监测。

Blurton<sup>[2-4]</sup> 等人研究  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的电化学氧化过程, 并研制成控制电位电解法低浓度  $\text{NO}_x$  气体检测仪。国外厂商<sup>[5]</sup>按类似原理已生产出用于监测烟道气中的  $\text{NO}_x$  分析仪, 根据电化学原理改变实验条件还可以测定  $\text{CO}$ <sup>[1,5]</sup>、 $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[6]</sup>、乙醇<sup>[6]</sup>、甲基胍<sup>[7]</sup>等。我们根据污染源组分的不同, 分别对应用铂和金扩散电极测定氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 总量的方法进行研究, 取得了一定的结果。

### 方 法 原 理

在酸性介质中的铂电极上,  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的电极反应在比较正的电位下, 可按下列反应式发生电化学氧化作用。

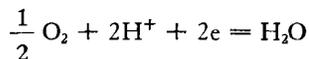


据文献 [4],  $\text{NO}$  在金电极上于 0.9 伏左右 (对标准氢电极) 开始氧化;  $\text{NO}_2$  在 1.0 伏左右也开始氧化。据我们的实验结果,  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  在铂电极上也有极为相似的情况。如工作电极电位维持在 1.36 伏左右, 此时电化学反应速度完全受反应物  $\text{NO}_x$  的扩散速度所控制, 相应的反应电流称为极限扩散电流与

反应物  $\text{NO}_x$  的浓度成正比, 即:

$$i = \frac{nFADC}{\delta}$$

式中,  $i$  为微安 ( $\mu\text{A}$ ) 或毫安 ( $\text{mA}$ );  $n$  为反应电子数;  $F$  为 Faraday 常数;  $A$  为电极面积 ( $\text{厘米}^2$ );  $D$  为扩散系数 ( $\text{厘米}^2/\text{秒}$ );  $\delta$  为扩散层厚度 ( $\text{厘米}$ )。如电位过高 (超过 1.5V), 就有  $\text{O}_2$  产生, 对  $\text{NO}_x$  的测定有干扰。空气中的氧在对电极上发生还原反应如下:



总反应为:  $4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$   
在实验中用参比电极控制工作电极电位, 组成三电极体系的传感器。

### 实 验 方 法

1. 气体扩散电极的制备 由聚四氟乙烯膜 (防水膜, 催化膜) 压制而成, 催化剂为铂, 其含量为 8—10  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。对电极和参比电极均为同一结构的空气电极。参比电极处于基本没有电流通过的状态, 电极电位为 1.00 ± 0.03 伏, 基本保持稳定。

2. 电化学传感器的设计 所用传感器的结构与文献 [2] 相类似, 材料为聚四氟乙烯, 体积约 18ml。其中装有三个电极, 即工作电极 (W), 对电极 (C) 和参比电极 (R)。电解液为硫酸溶液; 内阻较小, 约为数十欧姆。

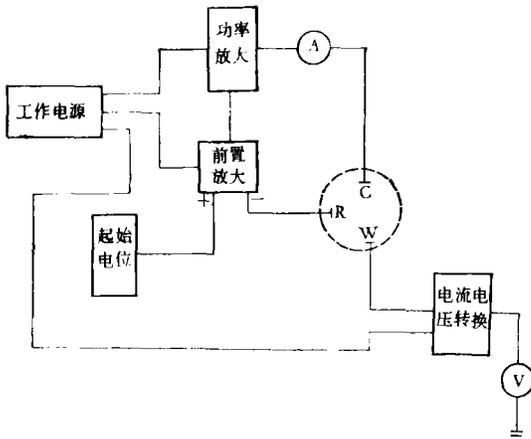


图 1 线路示意图

3. 测试线路 用一个高增益，高输入阻抗的运算放大器组成恒电位电路，将传感器工作电极电位恒定在 1.36 伏左右。当传感器处于工作状态时，一串接于线路功放级输出端与对电极之间的电流表可指示反应电流的通过。

4. 实验用气体 NO<sub>x</sub> 是由 NaNO<sub>2</sub> 与 FeSO<sub>4</sub> (硫酸液) 作用而得，储存于不锈钢瓶内，用氩气稀释至所需浓度，用化学发光法标定浓度。干扰气由北京分析仪器厂配制，以普氮作零气。

### 实 验 结 果

#### 一 工作条件的确定

1. 工作电极电位的选择 NO<sub>x</sub> 在铂扩散电极上的氧化情况是：随着电位的增加，电流值亦相应地增加至一定值。现选用较合适的电位为 1.36V 左右；工作电极与参比电极间的电位差为 350mV 左右。

2. 硫酸电解液浓度的影响 2.0—8.0N 的硫酸溶液都可以选用，只是讯号电流随硫酸溶液的浓度的增加而降低。考虑到太稀的硫酸溶液蒸气压偏高，在长期测试过程中，易引起水份的损失，同时还有 HNO<sub>3</sub> 的积累，故选用 3.4N 的硫酸溶液作电解液。

3. NO<sub>x</sub> 气体的流速 通过传感器的气体

流速在一定程度上能影响讯号电流的大小。这主要是流速对反应物的扩散过程有关。根据实验结果：流速在 0.5 升/分以上时影响并不显著。我们在大多数试验中选用流速为 1 升/分。

#### 二 传感器的工作特性

1. 响应时间 响应时间是传感器的一项重要性能指标，主要受催化电极的结构，防水膜的孔率，孔径分布和膜的厚度的影响较大，同时也与工作电极的电阻和溶液电阻有关。按达到全量程 90% 所需的时间计，所设计的传感器响应时间一般不超过 30 秒。

2. 讯号大小 电流讯号大小与催化剂的活性、用量，催化电极的结构，面积，以及电解液的浓度等均有关。电流讯号太大，反而会影影响传感器的使用寿命，电流讯号强度一般控制在 8—10μA/ppmNO<sub>x</sub>。

3. 工作曲线 考察了电流值 *i* (mA 级) 和 NO<sub>x</sub> 浓度的关系，以各种不同浓度的 NO<sub>x</sub> 通入传感器，测定其响应讯号电流值 *i*。NO<sub>x</sub> 浓度范围为 30ppm—600ppm；600ppm—3000ppm；1000—5000ppm。实验结果是：在上述 NO<sub>x</sub> 浓度范围内，电流值 *i* 和 NO<sub>x</sub> 浓度之间呈良好的线性关系。由于直线通过原点，因此只须用一种已知浓度的 NO<sub>x</sub> 标气标定传感器，就可用于测定未知浓度的 NO<sub>x</sub> 气体样品。

4. 温度系数 电流讯号 (*i*) 与温度的关

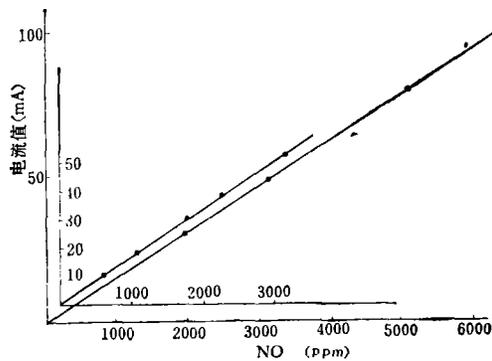


图 2 NO<sub>x</sub> 工作曲线

系是：在 6.5℃—40℃ 范围内为一直线。如以 25℃ 时的讯号作为标准，温度系数约在 1.2% 左右。这种线性关系表明反应过程为扩散步骤所控制。本底电流与温度的变化基本上为对数关系，这一关系表示本底电流的产生乃是一个电化学控制步骤，可能与催化剂表面生成某种吸附氧化物的过程有关。温度对讯号电流和本底电流的影响可选用适当的热敏电阻组合成温度补偿电路予以补偿。

5. 传感器的使用寿命 传感器性能的优劣综合表示在使用寿命上。为考察起见分别进行了下列两组实验：(1) 将 NO<sub>x</sub> (1776 ppm ± 40) 间歇通入传感器，每天约 3—4 次，(温度 11.5—17℃) 观察讯号电流随时间的变化。正常使用时间为 2 个月。(2) 将 NO<sub>x</sub> (5000 ppm) 连续通入传感器，可连续使用 200 小时。在使用寿命终了时会出现下列现象：响应时间增长，本底电流明显增大，电流值与检测气体的浓度不呈线性关系。实验结果表明传感器的寿命还太短。

### 三 干扰试验

1. 结合一般污染源排放气体的组份，进行了下列主要干扰气体 (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, 水气, H<sub>2</sub>S, 及有机气体等)。实验结果是：主要有干扰作用的气体为 CO (1%), SO<sub>2</sub> (200 ppm), H<sub>2</sub>S 等；为此，我们研制了过滤 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的过滤器。经过多次筛选试验，选用汞盐能滤去 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S；同时不影响 NO<sub>x</sub> 的测定结果，而 CO 需采用其他电极才能避免干扰。

2. “氧化度”的影响：NO<sub>x</sub> 一般指 NO 与 NO<sub>2</sub> 的总和，而  $\frac{NO_2}{NO + NO_2}$  的百分率称为“氧化度”。校正用的 NO<sub>x</sub> 的氧化度为 1.7%，即 98% 以上为 NO。但须了解 NO<sub>x</sub> 中 NO<sub>2</sub> 占有多少时会影响测定结果。所用 NO<sub>x</sub> 的气源是以一定量的普氮 (含 O<sub>2</sub> 2000 ppm) 通入氧化度较低的 NO<sub>x</sub> 气瓶内，使部分的 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>，然后进行测定，所得结果见

表 1 不同氧化度的 NO<sub>x</sub> 的测定结果

氧化度%	NO <sub>x</sub> ppm.	NO <sub>x</sub> ppm 控制电位法	NO <sub>x</sub> ppm 化学发光法	NO <sub>x</sub> ppm 比色法
3.3	136	4089		4150
31	1129	3639		3688
45	1196	2701		2637
88	1480	1227	1720	1678
94	1272	758	1350	

表 1. 测定结果表明：“氧化度”从百分之几到 30% 时对测定结果影响不大，但当“氧化度”超过 50% 时，用控制电位法测定 NO<sub>x</sub> 的结果偏低。其主要原因是：NO 和 NO<sub>2</sub> 在电位 1.2 伏以上时，在工作电极上都发生氧化反应，但反应电子数不同，而且 NO 和 NO<sub>2</sub> 在电极上的反应速率也不同。故当 NO<sub>x</sub> 中 NO<sub>2</sub> 占有较大的百分率时，对测定结果会发生明显的影响。为准确测定起见，可用催化转换器将 NO<sub>2</sub> 转换成 NO 后进行测定。

3. NO<sub>3</sub> 的影响：由于 NO<sub>x</sub> 在工作电极上发生电催化氧化，最终产物为 NO<sub>3</sub>，因此试验了硫酸电解液中 NO<sub>3</sub> 的含量对测定 NO<sub>x</sub> 的影响。结果是：NO<sub>3</sub> 浓度达 1.0N 时对测试仍没有影响。

### 四 样品气的测试

1. 不含干扰组份 (CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) 的样品

表 2 NO<sub>x</sub> 测定结果

控制电位法 NO <sub>x</sub> (ppm)	化学发光法 NO <sub>x</sub> (ppm)	比色法 NO <sub>x</sub> (ppm)
45	52	
202	218	
384	360	
401	370	
527	550	
740	755	744
848	860	
985	950	1003
1254	1270	
1435	1510	
2388	2300	
3639		3688
4150		4089
4953		4891

表 3 东风化工厂尾气中的 NO<sub>x</sub> 测定结果\*

采 样 点	控制电位法 NO <sub>x</sub> (ppm)	比色法 NO <sub>x</sub> (ppm)
2号炉出口处	412	448
2号炉出口处	493	513
2号炉入口处	2117	2080

\* 上述结果均为三次分析的平均值

气的测试结果见表 2。分析误差 (按标准偏差计)控制电位法 ±2%—±5%，化学发光法±2%，比色法 ±6%。

2. 对东风化工厂硝酸车间原料与尾气中的 NO<sub>x</sub> 测定,其结果见表 3。

### 结 论

1. 用控制电位电解法测定 NO<sub>x</sub> 的方法简便,快速灵敏,适合于现场监测。

2. 污染源中 NO<sub>x</sub> 浓度较高,传感器的使用寿命较短,只能间歇使用二个月,连续使用 200 小时。提高传感器的使用寿命将是污染源 NO<sub>x</sub> 检测仪研制工作中的重要课题。

3. 用铂气体扩散电极测定 NO<sub>x</sub> 受 CO 的

影响较大,可用金扩散电极来消除这一影响,其他如 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 的干扰可用过滤器除去。

4. 实测样品气表明: 用本法测得的结果与化学发光法和比色法测出的对照结果基本一致。对于氧化度较高的 NO<sub>x</sub> 可经过转换器后进行测定。

### 参 考 文 献

[1] 高小霞、江子伟等, 分析化学, 1, 91 (1981).  
 [2] Sadlak, J. M., K. F. Blurton, *Talanta*, **23**, 811 (1976).  
 [3] Sadlak, J. M., K. F. Blurton, *US Patent*, **4**, 052, 268 (1977).  
 [4] Sadlak, J. M., K. F. Blurton, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1476 (1976).  
 [5] Blurton K. F., H. W. Bay, *Amer. Lab.*, **6**, 50 (1974).  
 [6] Sadlak, J. M., K. F. Blurton, *Talanta*, **23**, 445 (1976).  
 [7] Steller, J. R., K. A. Tellefsen, *Talanta*, **26**, 799 (1979).  
 [8] Bay, H. W., K. F. Blurton, H. C. Leib, H. G. Oswin, *Nature*, **240**, 52 (1972).  
 [9] 森下均, オートメーション, **20**(9), 51 (1975).

# 半化学草浆废水的生物转盘法数学模式

蒋 立 人

(轻工业部上海轻工业设计院)

生物转盘法是废水生物处理方法之一。我院与上海立新造纸厂一起,在该厂中间试验的基础上,从 1980 年起,进行了大型规模生产性试验。设计的总处理能力为 2,400 米<sup>3</sup>/日;生物转盘直径为 3 米,轴长 6 米;共设置三组生物转盘,每组为四级串联运行,每级盘片总表面积约为 2,500 米<sup>2</sup>;转盘浸水率达 40% 左右;转盘的周边线速度约为 19 米/分钟。

本研究的目的是提出简式数学通式,并

通过分析运行数据,提出主要设计参数或运行参数的相互关系,即数学模式,为选取设计参数和预测运行工况提供方便。

### 数 学 通 式\*

对预测生物转盘运行工况来说,国外不少研究者提出了各自的数学通式。现举例如下。

\* 为叙述方便起见,笔者统一了文中的指数符号。