

表 3 20 种化合物的回收率

化 合 物	回收率%	化 合 物	回收率%
间二氯苯	78.0	对硝基氯苯	94.5
邻二氯苯	77.1	邻硝基氯苯	96.8
1,3,5-三氯苯	65.0	邻硝基溴苯	94.5
1,2,4-三氯苯	63.6	间硝基溴苯	98.0
1,2,3-三氯苯	64.0	邻硝基苯甲醚	88.5
硝基苯	94.0	六氯苯	92.5
邻硝基甲苯	98.0	2,5-二氯硝基苯	90.0
间硝基甲苯	98.0	2,4-二硝基甲苯	79.6
对硝基甲苯	98.0	α -BHC	78.8
间硝基氯苯	96.0	γ -BHC	81.0

代烃类化合物时, 都有很高的灵敏度和选择性, 但检测器温度对响应值也有很大影响(见图 2 和 3), 这正是电子捕获检测器的特征。例如, 二氯苯在 300℃ 时峰高值约为 140℃ 时的 6 倍, 硝基甲苯在 300℃ 时峰高值却为 180℃ 时的 1/6 倍, 而氯代烷烃、硝基苯和硝基氯苯在 180—220℃ 时, 检测器温度对峰高值影响不大。根据这一实验事实就可选择和检测器温度, 以达到提高被测组份的灵敏度或降低干扰组份的灵敏度的目的, 从而帮助进一步定性某些组份。

2. 为了验证本方法的可靠性, 我们按实际水样分析步骤所述, 对部分模拟水样进行了精密度及回收率试验, 结果见表 3。重复

九次, 测定的变动系数为 1.2—5.8%, 用回收率总平均值 86% 计算, 方法的准确度优于 $\pm 10\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 北京环境保护科学研究所, 环境污染分析技术资料汇编, 229页, 建筑工业出版社, 1977年。
- [2] Oliver, B. G. and K. D. Bothen, *Anal. Chem.*, 52(13), 2066(1980).
- [3] Thomas, Q. V. et al., *J. Chromotogr. Sci.*, 18(11), 583(1980).
- [4] Spangord, R. J. et al., *Environ. Sci & Technol.*, 16(4), 229(1982).
- [5] Junk, G. A. et al., *J. Chromatogr.*, 99(6), 745(1974).
- [6] Zlatkis, A. and C. F. Poole, *Anal. Chem.*, 52(9) 1002A(1980).

氮氧化物的控制电位电解法测定

II. 金催化剂气体扩散电极测定氮氧化物总量*

张 浩 辰

程 祖 良

(中国科学院应用化学研究所) (中国科学院环境化学研究所)

前文^[1]叙述了铂催化剂气体扩散电极在氮氧化物(NO_x)总量测试中的应用。但它不能做为测定氮氧化物总量的实用电极体

系。本文对金电极进行了研究, 制成了检测

* 参加本工作的还有薛祚林、李雅琴、冯业铭、庄群猛、李子江、何占元、王玉荣。

上限为 5000 ppm NO_x 的金催化剂气体扩散电极检测仪, 性能良好。

一、电极的制作

1. 气体扩散电极 阳极(W 电极)和阴极(C 电极)均为金催化剂电极, 参考电极(R 电极)为铂催化剂电极。

金催化剂由氯金酸水溶液用柠檬酸钠还原制成, 需加入分散剂保证金粉末的分散状态, 金荷载量为 5—10 毫克/厘米²。用透气率适宜的纯聚四氟乙烯(以下称 PTFE)多孔膜敷在 20—40% PTFE 乳液的金催化剂上, 制成工作电极和对电极。用铂丝压于催化剂表面作为引出线。

2. 电解池(电化学传感器)电解池采用三电极体系, 池体形状同参考文献[1]。为防止电解池漏液, 将池腔开一沟槽, 用弹性较好的 O 形橡皮圈压紧。

3. 恒电位电路同参考文献[1]。

二、实验结果和讨论

1. 电极结构的影响

(1) 电极基底膜片的改进 基底膜片是催化剂的支持体, 它应具有一定的透气能力和强度以及较好的防水性能, 使待测气体能顺利地进入金催化剂层并防止气孔被电解液充满而堵塞。本工作采用纯 PTFE 膜作基底膜, 本底电流约为 1—5 微安, 电极寿命可达 6 个月以上。

(2) 电极膜透气率对响应时间的影响 见表 1。

表 1 电极膜透气率与电极响应时间的关系

透气率 (ml/sec)	响应时间
<0.01	几乎无响应
0.16	3'
0.22	30''—1'
0.35	5''—20''
0.8	5''
3	3''—5''

电极膜透气率指常压下每秒钟气体透过

的体积。

由表 1 可见, 基底膜片的透气率对传感器响应时间影响很大, 但基底膜透气率过大, 防水性降低, 过小, 使响应时间延长, 实验证明, 透气率 0.3—0.4 毫升/秒为宜。

此外, 膜透气率在一定程度上还影响电流讯号。

(3) 催化剂固相电阻对讯号的影响 催化剂固相电阻增大, 影响电极的响应讯号, 因此涂制电极时, 必须将金颗粒适当聚结, 使电极固相电阻降低, 以保证电极的稳定与测定结果的重现性。

2. 电极的工作条件

(1) 工作电极控制电位的选择 NO_x 在金电极上约从 0.9 伏开始氧化, 工作电极电位在 1.2—1.6 伏(对 S. H. E) 时, 反应电流与 NO_x 的浓度有一较好的线性关系, 但在较低电位区, 如 1.2—1.4 伏时, CO 也能产生一个微弱的讯号, 影响测定, 当工作电极的电位控制在 1.5 伏以上时, CO 的活性即消除, 所以本文工作电极电位一般控制在 1.5—1.6 伏。

(2) 工作曲线 本文进行浓度对电流讯号关系的实验结果是 30—500 ppm, 1000—5000 ppm 的 NO_x 气体和响应讯号是较好的线性关系, 图略。

(3) 温度对电极讯号的影响 结果见表 2。

表 2 温度对电流讯号的影响

温度(°C)	5	10	15	20	25	31	35	40
讯号(mv)	5.69	5.69	5.50	5.3	5.3	5.38	5.18	5.18

从表中数据可见, 该电极的温度系数为 -0.2—-0.4%, 这一结果与铂电极的情况完全不同^[1], 一般扩散系数随温度变化均为正值, 而金电极为负值是反常的。Эрлих 对在中性和微酸性溶液中, NO_2^- 在金的旋转圆盘电极上氧化过程得到了一个不大的负的温度系数做了解释^[2,3], 但在强酸性溶液中是否也

存在同样作用机理还需进一步研究。

(4) 电解池的使用寿命 在实验室条件下,用浓度为 559 ppm 的钢瓶气,对三组电解池进行了间歇通气实验,每天通气一次,每次 3 分钟,工作电极始终处于恒电位状态,结果见表 3。

表 3 电解池的间歇使用寿命

编 号	mA 初始电流 讯号	mA 6 个月后 电流信号	寿命衰减 %	μ A 初始本底 电流	μ A 6 个月 后本底 电流
811112-1	1.92	1.62	15	近似 1	6
811112-3	1.56	1.37	12	2	10
811119-2	1.65	1.53	7	近似 1	7

由表 3 看出,电解池间歇使用 6 个月后,电极性能衰减不大,本底电流仍很小。用本方法对硝酸厂和水泥窑烟道气进行了连续通气实验,分别得到 550 小时和 778 小时的数据,但两处均因其他原因使实验停止而未能得出电解池的使用寿命终期。

3. 干扰试验

(1) 污染源中干扰成分主要为 SO_2 , H_2S , CO 和碳氢化合物。其中 SO_2 可以用硝酸盐混合液除去,碳氢化合物采用高温分解,1% 的

CO 在 W 电极电位控制在 1.5 伏时,只得 2ppm 的影响讯号,可忽略不计, CO 浓度 > 10000 ppm, 该仪器不适用。

(2) 氧化度影响 试验结果同[1]。

(3) NO_3^- 的影响 电解液中 HNO_3 浓度为 3 N 时,响应讯号及本底电流无改变, HNO_3 为 5 N 以上时,讯号改变,若倒掉原来的电解液换成新的 H_2SO_4 , 响应讯号及本底电流又恢复初始数值,可见, HNO_3 的存在对电解过程并不发生不可逆的变化。

三、结论

1. 电解池电极的催化剂性能、基底膜的材质、透气率及催化剂的固相电阻是影响电极性能的重要因素。

2. 本仪器响应时间 < 1.0 秒,本底电流约 1—2 μA , 电极寿命实验室间歇使用 6 个月以上,现场连续使用 500 小时以上,温度系数为 -0.2—-0.4%, 不用温度补偿。

参 考 文 献

- [1] 程祖良等,环境科学,4(1),21(1983).
- [2] Эрлих, Ю. И., Анни, К. Л., Пальм, У. В., *Электрохимия*, 15, 1573 (1979).
- [3] *Ibid.*, 14, 1066(1978).

阳极溶出法研究容器壁表面 对铅和镉的吸附特性

陈喜保 章 申

(中国科学院地理研究所)

研究水的污染化学和野外采样或实验室分析工作中配制溶液和存放样品都涉及到在容器中贮存的问题,在贮存过程器壁对溶液

中重金属离子有吸附作用。但环境中不少金属的测定值为 ppb 或亚 ppb 级,因此器壁对金属的吸附作用就不可忽视,否则会引起实