

Изобретение относится к электрохимическим методам анализа и может найти применение в ряде производств химической промышленности, в частности в технологических процессах, в которых применяется или образуется азотная кислота, и средах, склонных к кристаллизации, например, в производствах адипиновой и азотной кислот, аммиачной селитры, нитрит - нитратных солей натрия.

Наиболее близким к предлагаемому является способ вольтамперометрического определения оксидов азота в кислой среде, включающий циклическое наложение анодного потенциала на твердый электрод. Кислой средой является 50-100% азотная кислота. Диапазон налагаемого потенциала составляет 1,8-2,4 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Установка состоит из термостатируемой ячейки, включающей индикаторный, вспомогательный электроды и хлорсеребряный электрод сравнения. Измерения проводят в интервале температур -10 - +60°C [1].

Недостаток описанного способа состоит в том, что вольтамперограммы для определения оксидов азота регистрируются лишь до температуры анализируемой среды 60°C. Это ограничивает область применения способа в технологических растворах с более высокой температурой (средах с температурами кристаллизации выше 60°C, например, насыщенных растворах аммиачной селитры, циркуляционном растворе производства адипиновой кислоты). Кроме того, неопределенность состояния поверхности индикаторного электрода отрицательно сказывается на воспроизводимости результатов измерений, а использование хлорсеребряного электрода сравнения существенно усложняет конструкцию узла ввода электрода в технологическую среду для выполнения измерений в промышленных условиях.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способа вольтамперометрического определения оксидов азота в кислых средах, в котором благодаря предлагаемому диапазону поляризации индикаторного электрода и периодической стандартизации состояния его поверхности, использованию платинового электрода сравнения обеспечивается повышение надежности измерений и расширяется область применения способа, упрощается конструкция узла ввода электродов в технологические среды для измерений в промышленных условиях.

Поставленная задача решается тем, что в способе вольтамперометрического определения оксидов азота в кислых средах, включающем наложение анодного потенциала на твердый электрод, согласно изобретению, поляризацию индикаторного электрода осуществляют в диапазоне 0-100 мВ относительно платинового электрода, находящегося в той же среде. В начале каждого цикла поляризации поверхность индикаторного электрода периодически стандартизируют путем наложения катодного потенциала в диапазоне от -1,2 до -2,2 В относительно потенциала платинового электрода в течение не менее 0,1 секунды.

Выбранный интервал потенциалов поляризации продиктован тем, что при потенциалах положительнее 100 мВ на величины токов начинают влиять примеси других веществ (например, хлориды), имеющих в технологических средах, то есть падает селективность способа, а при потенциале ниже 0 мВ увеличивается время измерений. Выбранный интервал потенциалов стандартизации продиктован тем, что при потенциалах положительнее -1,2 В не происходит достаточного выделения водорода на поверхности электрода и ее восстановления до первоначального состояния, а также очистки от примесей находящихся в технологических средах (например, смазочных материалов), а при более отрицательных, чем -2,2 В происходит наводороживание индикаторного электрода и превращение его в аналог водородного.

На чертеже представлена блок-схема, реализующая способ, на которой:

- 1 - компьютер;
- 2 - платы ввода-вывода;
- 3 - потенциостат;
- 4 - электрохимическая ячейка;
- 5 - кислый раствор;
- 6 - платиновый индикаторный электрод;
- 7 - платиновый электрод сравнения;
- 8 - вспомогательный электрод. Взаимосвязь отдельных элементов в

блок-схеме следующая: 1) компьютер 1 [Справочник по персональным ЭВМ. Ред. Б.Н.Малиновского. - Киев, "Техника", 1990], служит для задания режима поляризации индикаторного электрода 6 с помощью потенциостата 3, для обработки, отображения полученной информации, а также ее сохранения и распечатки;

2) платы ввода-вывода 2 [Справочное пособие по цифровой электронике. М.Тули. -М.: "Энергоатомиздат", 1990. - С. 71] предназначены для преобразования аналоговых сигналов в цифровые и цифровых сигналов в аналоговые для связи между компьютером и потенциостатом 3;

3) потенциостат 3 [Полярнографы и их эксплуатации в практическом анализе и исследованиях. Р.М.-Ф.Салихджанова, Г.И.Гинзбург. - М.: Химия, 1988. - С. 44] служит для поляризации индикаторного электрода 6 относительно электрода сравнения 7 в потенциостатическом режиме с помощью вспомогательного электрода 8 и для согласования измеренного сигнала тока поляризации с платами ввода-вывода 2.

Предлагаемый способ испытывался:

- 1) на установке для вольтамперометрических исследований (открытая система);
- 2) путем помещения электродов в трубопровод, транспортирующий анализируемую среду (технологический поток под давлением).

При работе в открытой системе используют электрохимическую ячейку 4 с кислым раствором 5, в который помещают платиновый индикаторный электрод 6, платиновый электрод сравнения 7, вспомогательный электрод 8. На индикаторный электрод подают в потенциометрическом режиме циклически потенциал (от 0 до 100 мВ) относительно потенциала платинового электрода сравнения. В момент достижения максимального значения заданного потенциала измеряют значение силы тока окисления оксидов азота на поверхности индикаторного электрода. Поскольку существует линейная зависимость между концентрацией оксидов азота и силой тока окисления, пересчитывают измеренное значение тока в концентрацию. По предлагаемому способу предусмотрена периодическая автоматическая стандартизация поверхности индикаторного электрода. Продолжительность одного измерения составляет 2-4 секунды.

Контроль содержания оксидов азота ведется непрерывно.

Использование предлагаемого способа иллюстрируется примерами.

Пример 1. Иллюстрирует методику измерений концентрации оксидов азота в открытой системе. В термостатированную ячейку помещают кислую среду, моделирующую технологическую в процессе производства адипиновой кислоты (стадия окисления гексанола азотной кислотой) состава, мас. %:

Азотная кислота	40,5
Адипиновая кислота	19,5
Глутаровая кислота	6,3
Янтарная кислота	3,2
Соли меди (2⁺)	0,15
Метаванадат аммония	
в пересчете на ванадий	0,03

Раствор при температуре 70°C отдували азотом от растворенных оксидов азота, после чего в ячейку вносили точную навеску раствора нитрита натрия в количестве, необходимом для получения требуемой концентрации оксидов {в пересчете на NO₂}, и через определенные промежутки времени фиксировали величину концентрации. Результаты, зависящие от времени (из-за изменения концентрации оксидов в открытой системе) экстраполировали ко времени t = 0. Результаты измерений представлены в таблице.

Зависимость величины концентрации оксидов азота от силы тока I описывалось уравнением:

$$C = a \cdot I + B,$$

где a - коэффициент, a = 103,059 мг/л · мА;

B - свободный член, B = -3,586 мг/л.

Коэффициент корреляции при этом составил 0,999.

Пример 2. Иллюстрирует способ измерений концентрации оксидов азота в стационарном технологическом потоке производства адипиновой кислоты.

Электроды, откалиброванные по примеру 1, с помощью узла ввода монтировали в трубопровод, по которому в реактор окисления нагнетали циркуляционный раствор с температурой около 70°C под давлением порядка 0,5 МПа с расходом 650000 литров в час. Температура кристаллизации циркуляционного раствора составляла около 65°C.

Состав раствора такой же, как в примере 1. В циркуляционный поток по линии, врезанной в циркуляционный контур перед датчиком, подавали раствор 57% HNO₃ с расходом 6500 литров в час, содержащей 2800 мг/л NO_x, определяемых по стандартной методике.

Стационарная концентрация оксидов азота в циркуляционном потоке была равна 54 мг/л.

В определенный момент времени прерывали подачу азотной кислоты, в результате чего концентрация оксидов снижалась до уровня 30 мг/л. После возобновления подачи кислоты измеренное заявляемым способом содержание оксидов устанавливалось на уровне 54 мг/л. Баланс оксидов азота в исследуемой системе представлен ниже:

- циркуляционный поток после прекращения подачи HNO₃ (по данным измерений по предлагаемому способу)

$$650000 \text{ л/час} \cdot 30 \text{ мг/л} = 19500000 \text{ мг/ч NO}_x;$$

- циркуляционный поток после возобновления подачи (по данным измерений по предлагаемому способу)

$$(650000 \text{ л/час} + 6500 \text{ л/час}) \cdot 57 \text{ мг/л} = \\ = 37420500 \text{ мг/ч NO}_x;$$

- подано NO_x в циркуляционный поток с HNO₃ (по данным измерений по предлагаемому способу)

$$37420500 \text{ мг/ч} - 19500000 \text{ мг/ч} = \\ = 17920500 \text{ мг/ч NO}_x;$$

- подано NO_x в циркуляционный поток с HNO₃ (по данным химического анализа)

$$6500 \text{ л/час} \cdot 2800 \text{ мг/л} = 18200000 \text{ мг/ч NO}_x;$$

$$\text{— невязка баланса} = (18200000 - \\ - 17920500) / 17920500 \cdot 100 = 1,56 \text{ отн. \%}.$$

Приведенные примеры подтверждают точность предложенного способа определения концентрации оксидов азота в кислой реакционной среде как в лабораторных условиях, так и в промышленных условиях ведения крупнотоннажного процесса.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет:

- вести непрерывный контроль содержания оксидов азота в технологических средах действующих производств в широком интервале давлений, температур, составов реакционных растворов;
- повысить надежность измерений в промышленных условиях и расширить диапазон анализируемых сред, что достигается размещением электродов непосредственно в потоке технологической среды;
- повысить точность измерений и исключить ошибку, возникающую при использовании выносных электродов сравнения,

из-за влияния диффузионной разности потенциалов, что достигается размещением электрода сравнения в анализируемой среде;

- упростить конструкцию узла ввода электродов в технологическую среду для выполнения измерений в промышленных условиях.

№№ опытов	Введено NO ₂ , мг/л	Измеренные значения концентрации NO _x в мг/л через время t в мин				
		2	3	4	5	0
1	82,5	79,50	77,75	75,63	73,88	82,31
2		79,75	77,50	75,63	74,13	82,56
3		79,63	77,25	75,25	73,63	82,63
4		79,13	77,13	75,25	73,38	82,01
5		79,88	77,63	75,75	74,00	82,47
Среднее значение, мг/л						
Среднеквадратичное абсолютное отклонение, мг/л						0,2191
1	41,25	42,0	40,50	39,38	38,38	43,25
2		41,88	40,63	39,50	38,25	43,70
3		42,00	40,50	39,38	38,38	43,81
4		41,50	40,25	39,13	38,13	43,19
5		41,75	40,25	39,13	38,25	43,50
Среднее значение, мг/л						
Среднеквадратичное абсолютное отклонение, мг/л						0,2408
1	27,50	28,00	27,13	26,25	25,50	29,25
2		28,25	27,13	26,25	25,63	29,56
3		28,75	27,88	26,13	25,50	28,88
4		28,35	26,88	26,50	25,88	29,44
Среднее значение, мг/л						
Среднеквадратичное абсолютное отклонение, мг/л						0,228

