

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### ELEKTROCHEMICKÁ GENERACE OXIDU DUSIČITÉHO PRO TESTOVÁNÍ SENZORŮ PLYNŮ

MARTIN NOVOTNÝ a FRANTIŠEK OPEKAR

UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2  
e-mail: opekar@natur.cuni.cz

Došlo dne 8.VI.2001

Klíčová slova: oxid dusičitý, oxid dusnatý, elektrochemická generace, kalibrace, senzory plynů

Chemické senzory plynných (a nejen plynných) látek jsou důležitým a perspektivním nástrojem soudobé analytické chemie. Poskytují přímo informace o chemickém složení svého okolí a jejich použití je v mnoha případech vhodnou alternativou složitější analytického postupu či drahé analytické aparatury.

Vývoj nových senzorů, jejich kalibrace a testování se neobejde bez zdrojů testovaných plynů, umožňujících přípravu plynných směsí o známé koncentraci testované složky a tuto koncentraci v dostatečně širokém oboru měnit. Pro dynamickou přípravu plynných směsí jsou velice užitečnými zdroje, které využívají elektrochemické generace testované komponenty (viz tabulka I). Hlavní přednosti tohoto způsobu

generace jsou: plyn je generován pouze v době jeho potřeby, produkci lze řídit změnami podmínek elektrolyzy (zpravidla velikostí generačního proudu) a generovat lze i plyny obtížně dostupné ( $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ) či jedovaté ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). V případě generace některých plynů, kdy je známa proudová účinnost elektrolyzy, není zapotřebí zdroj kalibrovat, produkci je možno vypočítat z Faradayova zákona.

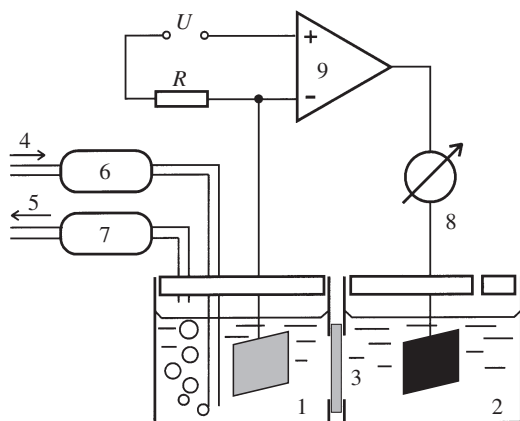
Oxid dusičitý případně dusnatý jsou v praxi často stanovovanými plyny. Jsou považovány za jeden z indikátorů znečištění atmosféry a potřeba jejich stanovení roste s rozvojem automobilové dopravy. Pro testování senzorů  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}$  jsou v literatuře popsány dva způsoby elektrochemické generace potřebných plynů. Při jednom z nich vzniká  $\text{NO}_2$  elektrolyzou taveniny směsi dusičnanu sodného a draselného při  $250\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosféře suchého argonu<sup>1</sup>. Při druhém způsobu vzniká  $\text{NO}$  elektrolyzou nasyceného roztoku kyseliny nitrosylsírové v koncentrované kyselině sírové; na  $\text{NO}_2$  je vznikající  $\text{NO}$  převáděn následnou oxidací např. kyslíkem též elektrolyticky generovaným<sup>2</sup>. I v tomto případě musí být nosný plyn zbaven stop vlhkosti. V obou metodách je elektrolytická generace prováděna v experimentálně i bezpečnostně velice náročných podmínkách, používané aparatury jsou komplikované a příslušné sloučeniny a nosné plyny musí být dokonale suché.

V této práci jsou popsány výsledky generace  $\text{NO}_2$  probíhající za normálních laboratorních podmínek, z látek stálých v běžném vzdušném prostředí a ve vodných roztocích, které nekladou mimořádné nároky na konstrukční materiály aparatury. Generace je založena na galvanostatické redukci vodného roztoku dusičnanu draselného na dusitan, který je chemicky

Tabulka I

Přehled elektrolyticky generovaných plynů pro testování plynových senzorů

Generovaný plyn	Generační reakce	Experimentální podmínky	Lit.
$\text{AsH}_3$ $\text{CO}$	$\text{AsO}_3^{3-} + 9\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ na elektrodě: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ v plynné fázi: $\text{O}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO}$	Pt katoda, 0,01 M- $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ v $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pt/Pt (čern) anoda, 1 M- $\text{HClO}_4$ , konverze $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ v koloně s uhlíkem ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), nosný plyn $\text{N}_2$ , He, Ar	11 12
$\text{CO}_2$ $\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Pt anoda, koncentrovaný roztok kyseliny šťavelové Pt anoda, okyselený koncentrovaný roztok $\text{CH}_3\text{COOK}$	13 14
$\text{Cl}_2$ $\text{HCN}$	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{SCN}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	Pt anoda, 3–4 M- $\text{HCl}$ Pt anoda, 0,1 M- $\text{KSCN}$ + 0,01 M- $\text{K}_2\text{SO}_4$ (pH 6,5), nosný plyn $\text{N}_2$	15 16
$\text{H}_2$ $\text{H}_2\text{S}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $\text{S}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{e}^- \rightarrow$ $\text{H}_2\text{S} + 2\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + 4\text{HSO}_4^-$	Pt/Pt (čern) katoda, elektrolyt 1 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ Pt katoda, 0,75 g bis(2-ethylkarboxyl)trisulfanu ve 100 ml 0,05 M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nosný plyn vzduch	17 18
$\text{NO}$	$\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}$	nasycený roztok $\text{NOHSO}_4$ v koncentrované $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nosný plyn – dokonale vysušený $\text{N}_2$ nebo vzduch	2
$\text{NO}_2$	$2\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$	Pt anoda, tavenina eutektické směsi $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ( $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ), nosný plyn – dokonale vysušený $\text{N}_2$	1
$\text{SbH}_3$	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{SbH}_3$	Pt katoda, 0,01 M vinan antimonyl draselný v koncentrovaném roztoku kyseliny vinné	11



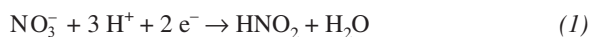
Obr. 1. Schéma generátoru oxidu dusičitého; 1 – katodická část generátoru s generačním roztokem a stříbrnou katodou, 2 – anodická část generátoru s platinovou anodou, 3 – Nafionová membrána, 4, 5 – přívod a odvod plynu (vzduchu), 6 – čistící kolona s aktivním uhlím, 7 – oxidační kolona s oxidem chromovým, 8 – ampérmetr, 9 – galvanostat ( $R = 500 \Omega$ ,  $U = 1$  až  $5 \text{ V}$ )

zredukován hydrochinonem na oxid dusnatý. Oxid dusnatý je z roztoku vyublán do proudu vzduchu a v něm oxidován na  $\text{NO}_2$  oxidem chromovým.

## Experimentální část

Schéma generátoru je na obr. 1. Jádrem je elektrolyzér tvořený dvouprostorovou nádobkou vyrobenou z plexikla o objemu  $2 \times 20 \text{ ml}$ . V jedné její části je umístěna generační katoda a plynotěsným víčkem do ní vstupují teflonové trubičky pro přívod a odvod nosného plynu. Katodou je stříbrný plíšek o geometrickém povrchu  $6,1 \text{ cm}^2$ . Generačním roztokem v katodovém prostoru je vodný roztok o složení  $1 \text{ M-NaNO}_3$ ,  $0,35 \text{ M}$  hydrochinon a  $0,55 \text{ M-H}_3\text{PO}_4$ .

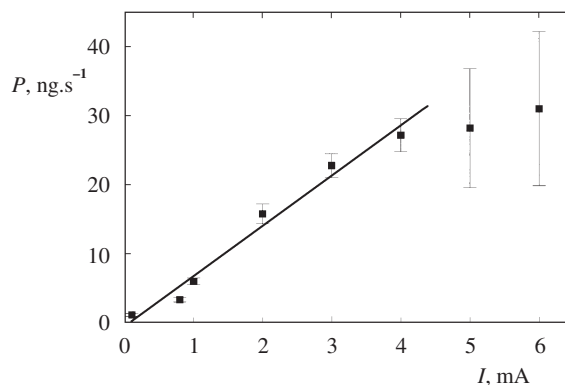
Vznik dusitanu elektrochemickou redukcí dusičnanu lze popsat rovnicí, viz např.<sup>3,4</sup>



Dusitanový anion je poté přímo v generačním roztoku kvantitativně zredukován hydrochinonem ( $\text{H}_2\text{Q}$ ) v prostředí kyseliny fosforečné na oxid dusnatý<sup>5</sup>



Oxid dusnatý je z generačního roztoku převeden do nosného plynu–vzduchu. Vzduch, čistěný průchodem přes filtr s aktivním uhlím, je veden ke dnu generační nádoby, probublává roztokem, čímž ho promíchává a obohaceny oxidem dusnatým je odváděn z prostoru nad generačním roztokem. Oxid dusnatý v nosném plynu je zoxidován na oxid dusičitý průchodem skleněnou kolonou o vnitřním průměru  $15 \text{ mm}$  naplněnou v délce asi  $8 \text{ cm}$  skelnou vatou impregnovanou oxidem chromovým zvlhčeným koncentrovanou kyselinou sírovou<sup>6</sup> (bylo zjištěno, že k úplné oxidaci  $\text{NO}$  v dané koloně



Obr. 2. Závislost produkce  $\text{PNO}_2$  na generačním proudu  $I$  (zakreslené intervaly spolehlivosti jsou určeny pro hladinu významnosti  $0,95$ ; do regresní přímky nejsou zahrnuty produkce při dvou nejvyšších generačních proudech)

postačila již délka oxidačního lože  $5 \text{ cm}$ ). Průtoková rychlost nosného plynu byla při všech měřeních  $1 \text{ ml.s}^{-1}$ .

V druhé části nádoby je počerněná platinová anoda (plíšek o geometrickém povrchu  $3 \text{ cm}^2$ ) ponořená v roztoku  $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ . Oba prostory nádoby jsou odděleny membránou z Nafionu, která mezi anodou a katodou zajišťuje vodivé spojení, ale zabraňuje smísení roztoků.

Elektrody jsou připojeny k jednoduchému galvanostatu tvořenému neinvertujícím zapojením operačního zesilovače (MAA725); pro generační proud platí  $I = U/R$  (pokud není dosaženo saturačního napětí zesilovače).

Produkce generátoru byla zjišťována spektrofotometricky. Oxid dusičitý generovaný při určitém generačním proudu byl definovanou dobu absorbován v alkalickém roztoku guajakolu (*o*-methoxyfenol)<sup>7</sup>. Diazotací *p*-nitroanilinu následovanou kopulací vzniklé diazoniové soli s guajakolem vzniká barevný produkt, jehož intenzita je úměrná obsahu  $\text{NO}_2$  v absorpčním roztoku<sup>8</sup>.

## Výsledky a diskuse

Na obr. 2 je závislost produkce  $\text{NO}_2$  na velikosti generačního proudu. Jednotlivé produkce jsou průměrem z minimálně 12 hodnot změřených při daném generačním proudu, v různou dobu od zahájení generace (v intervalu od  $15$  do  $500$  minut) a v různých dnech používání generátoru. Produkce závisela lineárně na generačním proudu do hodnoty asi  $4 \text{ mA}$ . Ze směrnice lineární závislosti platí pro produkci  $P$

$$P = (7,28 \pm 0,43) I$$

(nulová hodnota úseku leží uvnitř intervalu spolehlivosti). Protéká-li generátorem nosný plyn konstantní rychlostí  $v$  [ $\text{ml.s}^{-1}$ ], pak lze koncentraci  $\text{NO}_2$ ,  $c$  [ppm (v/v)], vypočítat ze vztahu

$$c = [(3,87 \pm 0,23) I]/v$$

(vztah platí pro teplotu  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a tlak  $101,3 \text{ kPa}$ ). Při průtoku nosného plynu  $1 \text{ ml.s}^{-1}$  lze pouze volbou generačního proudu  $0,1$  až  $4 \text{ mA}$  připravit testovací plyn o koncentracích  $\text{NO}_2$

Tabulka II

Test dlouhodobé stálosti produkce NO<sub>2</sub> (intervaly spolehlivosti odpovídají hladině významnosti 0,95)

Proud [mA]	Produkce [ng.s <sup>-1</sup> ]	Celková doba generace [min]	Počet bodů
0,1	1,12±0,09	300	5
0,8	3,30±0,19	300	6
1,0	5,95±0,24	330	8
2,0	15,75±0,33	400	9
4,0	27,02±1,00	500	9

v oboru asi 0,4 až 15 ppm. Změnou průtokové rychlosti lze koncentraci dále měnit.

Dlouhodobá produkce generátoru byla testována vždy po dobu několika hodin při různých generačních proudcích z oblasti lineární závislosti produkce na proudu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Z uvedených údajů je zřejmé, že produkce je dostatečně stabilní po dobu testování, tj. minimálně 5 hodin. Čerstvý generační roztok umožnil celodenní použití generátoru. Konstantní produkce bylo dosaženo po asi 10 minutách od zahájení generace.

Jak je zřejmé z obr. 2, při vyšších generačních proudcích přestává produkce záviset lineárně na generačním proudu a stává se nereprodukovatelnou. Bylo zjištěno, že oblast lineární závislosti produkce na proudu závisí na geometrickém povrchu generační katody. Např. při použití drátkové katody o geometrickém povrchu asi 0,2 cm<sup>2</sup> (Ag drátek o průměru 0,4 mm ponořené do generačního roztoku v délce asi 1,5 cm) došlo k odklonu od linearit již při proudcích řádu desetin mA. Tato závislost nebyla blíže zkoumána. Příčinou je zřejmě pasivace elektrody při vyšších proudových hustotách spojená s poměrně komplikovaným mechanismem elektrochemické redukce dusičnanového (případně dusitanového) aniontu, který vede k mnoha různým reakčním produktům<sup>3,4,9</sup>.

Velké množství reakčních produktů vznikajících při redukci dusičnanového aniontu je zřejmě příčinou i nízké proudové účinnosti elektrolyzy vzhledem k produkci NO (a poté k NO<sub>2</sub>). Za předpokladu, že NO je produkován dle rovnic 1 a 2, je proudová účinnost elektrolyzy pouze asi 4,5 %.

V generátoru nelze použít platinovou katodu. Při elektrolyze s touto elektrodou (ať již lesklou nebo pokrytou Pt černí) nebyl NO v nosném plynu detegován. Lze předpokládat, že v důsledku vysoké katalytické aktivity platinové elektrody je dusitan vzniklý redukcí dusičnanu na elektrodě elektrochemicky zredukován na další produkty (hydroxylamin, hydrazin atp.) tak rychle, že redukce hydrochinonem na NO nestačí proběhnout. Nízká katalytická aktivita stříbra je zde výhodou. Stříbrná katoda je pro redukci dusičnanu na dusitan doporučována i při stanovení dusičnanů a dusitanů v průtoku založeném na detekci vznikajícího NO pokovenou membránovou elektrodou<sup>10</sup>.

## Závěr

Popsaný generátor je levným zdrojem oxidu dusičitého (případně dusnatého, není-li v proudu plynu zařazena oxidační

kolona), který lze snadno v laboratoři sestavit a provozovat za nenáročných provozních a bezpečnostních podmínek. Problémem je nízká proudová účinnost, takže produkci plynu nelze vypočítat z Faradayova zákona, ale generátor je zapotřebí okalibrovat, např. některou z mnoha spektrofotometrických metod. Rovněž je zapotřebí zjistit pracovní oblast generátoru, kdy je produkce lineárně závislá na generačním proudu a dostatečně reprodukovatelná; tato oblast bude záviset na velikosti generační katody. Poté generátor poskytuje konstantní, dostatečně dlouhodobě stabilní produkci oxidu dusičitého.

*Práce vznikla za finanční podpory MŠMT České republiky – FRVŠ, grant 2060/2001.*

## LITERATURA

1. Yoshimori T., Kawahara H., Hara T., Ikeeda A.: *Anal. Chim. Acta* 98, 171 (1978).
2. Hersch P. A., Deuringer R.: *J. Air Pollut. Control Assoc.* 13, 538 (1963).
3. Gadde R. R., Bruckenstein S.: *J. Electroanal. Chem.* 50, 163 (1974).
4. Horányi G., Rizmayer E. M.: *J. Electroanal. Chem.* 140, 347 (1982).
5. Cox R. D.: *Anal. Chem.* 52, 332 (1980).
6. Levaggi D. A., Kothny E. L., Belsky T., De Vera E. R., Mueller P. K.: *Environ. Sci. Technol.* 8, 348 (1974).
7. Nash T.: *Atmos. Environ.* 4, 661 (1970).
8. Baveja A. K., Chaube A., Gupta V. K.: *Atmos. Environ.* 18, 989 (1984).
9. Wang E., Xiangqin L.: *J. Electroanal. Chem.* 136, 311 (1982).
10. Trojánek A., Opekar F.: *J. Electroanal. Chem.* 214, 125 (1986).
11. Saltzman B. E.: *Anal. Chem.* 33, 1100 (1961).
12. Opekar F., Langmaier J.: *Talanta* 39, 367 (1992).
13. Příbyl Z.: *Z. Anal. Chem.* 217, 7 (1966).
14. Weedon B. C. L.: *Quart. Review (London)* 6, 38 (1952).
15. Hersch P. A.: *J. Air Pollut. Control Assoc.* 19, 165 (1969).
16. Tocksteinová Z., Opekar F.: *Talanta* 33, 688 (1986).
17. Opekar F.: *Chem. Listy* 88, 258 (1994).
18. Walendziak L., Wronski M.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 22, 55 (1977).

**M. Novotný and F. Opekar** (*UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Prague*): **Electrochemical Generation of Nitrogen Dioxide for Testing of Gas Sensors**

The generation of NO<sub>2</sub> in a simple generator is based on galvanostatic reduction of nitrate anion to nitrite on silver cathode. Nitrite anion is chemically reduced directly in the generation solution with hydroquinone to nitrogen oxide. NO is oxidized in a stream of air to NO<sub>2</sub> by passing of through an oxidation column containing CrO<sub>3</sub>. The NO<sub>2</sub> production is linearly dependent on generation current in a certain range of currents which depends on the cathode surface area. The production is stable for at least six hours. Due to a low electrolytic efficiency (about 4.5 %), the NO<sub>2</sub> production cannot be calculated from Faraday law but must be determined experimentally.