

DSA 电极电催化氧化法 处理高浓度尿素废水的研究

吴月¹, 金汉强², 夏江楠¹, 赵贤广¹, 赵浩^{1*}

(1. 南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 211816;
2. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏南京 211500)

摘要:研究了采用钌系 DSA 电极电催化氧化法处理废水中高浓度尿素的效果以及在不同电解质中尿素的氧化方式。考察了电解质及其浓度、电流密度和极板数量等操作参数对高浓度尿素废水处理效果的影响。结果表明, 钌系 DSA 电极电催化氧化处理高浓度尿素废水主要依赖阳极产生的活性氯间接氧化。在 1 000 mg/L Cl⁻、0.01 mol/L Na₂SO₄、电流密度为 20 mA/cm² 条件下, 使用 9 对极板电催化氧化质量浓度为 20 000 mg/L 的尿素废水, 尿素去除率达到 99.8%, 总氮去除率达到 94.4%。

关键词:电催化氧化; 氧化方式; 尿素氧化; 操作参数; 氨氮

中图分类号: X783

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)10-0207-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.033

DSA electrodes in electrocatalytic oxidation treatment of high concentration urea wastewater

WU Yue¹, JIN Han-qiang², XIA Jiang-nan¹, ZHAO Xian-guang¹, ZHAO Hao^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;
2. Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 211500, China)

Abstract: The effect of using ruthenium-based DSA electrodes for the electrocatalytic oxidation treatment of wastewater containing high concentrations of urea are studied, along with the oxidation mechanism of urea in different electrolytes. The influences of operation parameters such as the type and concentration of electrolyte, current density, and the number of electrode sheets on the treatment efficiency of high-concentration urea are examined. Results indicate that the electrocatalytic oxidation of high-concentration urea by ruthenium-based DSA electrodes relies primarily on the indirect oxidation by active chlorine generated at the anode. The removal rates of urea and total nitrogen reach 99.8% and 94.4%, respectively when 9 pairs of ruthenium-based DSA electrodes are used to treat with wastewater with a urea concentration of 20 000 mg/L, 1 000 mg/L Cl⁻ and 0.01 mol/L Na₂SO₄ are used as electrolyte and current density is 20 mA/cm².

Key words: electrocatalytic oxidation; oxidation mechanism; urea oxidation; operation parameter; ammoniacal nitrogen

尿素[CO(NH₂)₂]是一种常见的有机物, 含氮量高。由于人类活动, 其在环境中广泛存在^[1]。同时, 尿素作为一种重要的工业原料, 在化工、农药、制药等行业具有广泛的应用, 但往往会产生大量高浓度尿素废水^[2], 不能直接进入污水处理系统进行处理, 否则会导致出水氨氮、总氮无法满足排放要求, 因此迫切需要开发经济、高效的高浓度尿素废水处理技术。

目前, 尿素废水常用处理方法有生物法(如脲酶水解^[3]和生物降解^[4])和化学法(如热力水解^[5]、吸附^[6]、化学氧化^[7-8]、电催化氧化^[9-11]等)。生物法可处理高浓度尿素废水, 但存在处理周期较长和

处理效率低的问题。传统化学法如化学氧化和吸附法需要大量的化学药剂, 存在处理成本增加和二次污染的问题。而电催化氧化法相比生物法和传统化学法具有高效、绿色环保和操作简便等优点, 在减少环境污染和降低经济成本方面展现巨大的应用潜力^[12]。

电催化氧化法处理尿素废水工艺中, 阳极材料是决定电催化工艺效率的关键因素^[13]。仪鹏^[14]制备了 Ni₃S₂/Co₃O₄-NF 阳极材料, 对 0.5 mol/L 的碱性尿素溶液持续电解 35 h 后, 尿素降解率可达 71%。杨丽君等^[15]制备了双功能多层次 2D/3D 杂化结构的 Co₂P-CeO_x 一体化电极 (Co₂P-CeO_x/

收稿日期: 2025-01-20; 修回日期: 2025-08-18

基金项目: 中国石化集团南京化学工业有限公司技术研发项目

作者简介: 吴月(2000-), 女, 硕士生, 研究方向为水污染控制新技术, 1561982196@qq.com; 赵浩(1977-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为水污染控制工程新技术、新工艺, 通讯联系人, haozhao_77@163.com。

NF), 在含 0.33 mol/L 尿素的碱性溶液中, 电流密度达到 30 mA/cm² 时, 经过 10 h 电催化后尿素降解率达 76.4%。虽然镍基催化剂具有成本低和储量高等优点, 但是在长时间处理尿素废水时降解率不高。

此外, 还有一种阳极材料为 RuO₂ 等金属氧化物涂层材料电极 (DSA 电极) 也被用于处理尿素废水^[16]。因为 RuO₂ 电极较低的结合能和电阻使得电子转移相对容易, 较高的亲水性和正电荷分布使得电极表面更容易接触 Cl⁻, 可以有效提高低浓度尿素的去除率^[17-18]。Simka 等^[19] 使用 Ti/(RuO₂-TiO₂) 电极处理 10 g/L 尿素溶液, 在氯化钠浓度为 5 g/L 条件下, 电催化 3 h, 尿素去除率为 70%。王钰钦^[20] 采用钌系 DSA 电极为阳极, 电催化处理 10 mg/L 模拟尿素废水 30 min, 在电解质投加量为 400 mg/L、电压为 20 V 的条件下, 尿素去除率为 77.62%。但是关于钌系 DSA 电极在处理高浓度尿素废水过程中操作参数对尿素去除率的影响探索却很少有报道。

因此, 本研究选择网状钌系 DSA 电极作为阳极, 探讨了不同电解质 (NaCl 和 Na₂SO₄) 及其浓度、电流密度、初始 pH、极板数量及间距等因素对电化学氧化高浓度尿素的影响, 并对尿素降解机理进行讨论, 以期对生物制药等产生高浓度尿素废水行业的可持续发展提出解决思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素、Na₂SO₄、NaCl、H₂SO₄、NaOH 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 钌系 DSA 电极、钛网, 苏州伊勒卡金属材料有限公司生产; 雷磁 pHS-25 型 pH 计、N4S 型紫外-可见分光光度计、MS1515D 型直流稳压电源、ZNCL-BS180 型智能磁力搅拌器。

1.2 尿素电催化氧化实验

实验装置如图 1 所示。亚克力长方形电解槽有效容积为 1 000 mL, 将钌系 DSA 电极作为电解体系的阳极, 钛网作为阴极, 以 1 片阳极和 1 片阴极为 1 对极板。根据某生物制药企业尿素废水水质情况, 配制浓度为 20 000 mg/L 模拟尿素废水作为实验对象。在 3 对极板条件下, 研究电解质的种类和浓度、电流密度、pH 以及极板间距对高浓度尿素氧化效果的影响, 每电解一段时间后检测溶液中尿素和副产物的质量浓度, 筛选最佳操作条件。最后在最佳操作条件下, 研究极板数量对尿素氧化效果的影响。

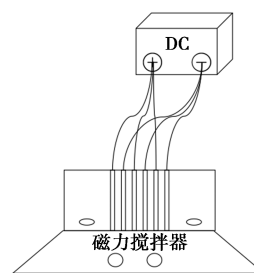


图 1 实验装置图

1.3 分析方法

尿素质量浓度采用二乙酰一肟显色法^[21]测定, 用分光光度法在波长为 525 nm 处测定吸光度并计算尿素质量浓度; 氨氮质量浓度采用纳氏试剂分光光度法 (HJ 535—2009) 测定; 硝态氮质量浓度采用紫外分光光度法 (HJ/T 346—2007) 测定; 亚硝酸盐氮质量浓度采用纳氏试剂分光光度法 (GB 7493—87) 测定; 总氮质量浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 (HJ 636—2012) 测定。

尿素去除率 ($A, \%$)、总氮去除率 ($B, \%$) 的计算如下式:

$$A = [(\rho_{a0} - \rho_{a1}) / \rho_{a0}] \times 100\% \quad (1)$$

$$B = [(\rho_{b0} - \rho_{b1}) / \rho_{b0}] \times 100\% \quad (2)$$

式中, ρ_{a0} 和 ρ_{a1} 分别为尿素初始质量浓度和电解 t 时间后的质量浓度, mg/L; ρ_{b0} 和 ρ_{b1} 分别为总氮初始质量浓度和电解 t 时间后的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 尿素氧化反应原理

尿素的电化学氧化过程如图 2 所示, 是通过阳极直接氧化和阳极间接氧化实现的^[22]。直接氧化是指尿素分子在阳极表面直接发生电子转移过程^[23]。尿素分子吸附在阳极表面, 并在电场作用下直接参与氧化反应生成 N₂ 和 CO₂。反应式如下:

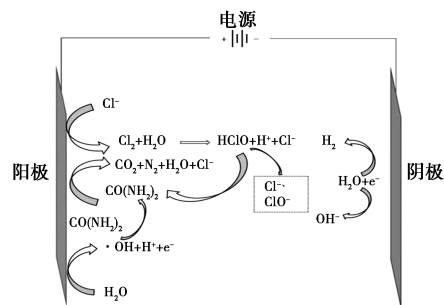
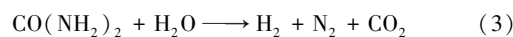


图 2 尿素电化学氧化原理图

间接氧化过程是在阳极表面或电解质中生成具有强氧化性的活性组分 (羟基自由基和活性氯等),

这些活性组分通过电子转移、开环、脱官能团和双键加成等过程氧化分解尿素^[24]。如图 3 所示,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)间接氧化反应,是电极表面金属氧化物与水或者电解质作用生成 $\cdot\text{OH}$,这些 $\cdot\text{OH}$ 与尿素(R)进行氧化反应,生成 N_2 和 CO_2 。具体氧化过程如下式:

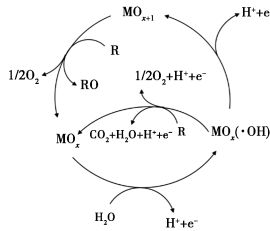
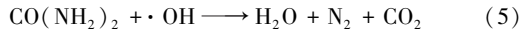
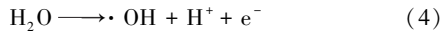


图 3 羟基自由基间接电化学氧化机理

如图 4 所示,活性氯间接氧化反应是溶液中的 Cl^- 先通过阳极氧化生成 Cl_2 ,再与水反应生成 HClO 或 ClO^- 。此时,生成的活性氯以 Cl_2 、 ClO^- 、 HClO 形式从电极表面扩散至溶液中,把尿素氧化生成 CO_2 和 N_2 。阳极上反应如下式:

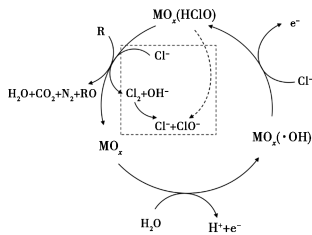
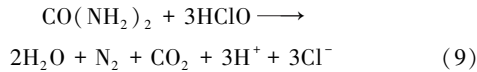
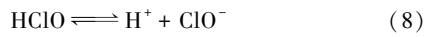
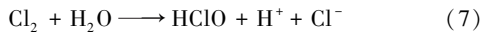
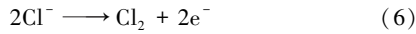


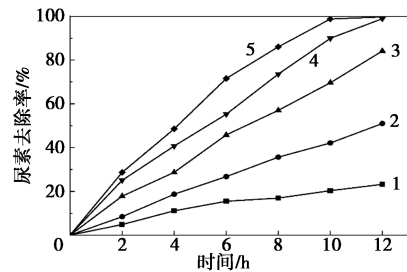
图 4 活性氯间接电化学氧化机理

2.2 电流密度对尿素氧化效果的影响

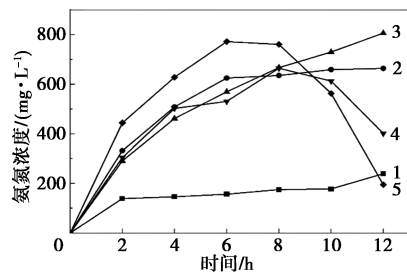
电流密度是影响电化学反应过程中电流传输速率和处理效果的重要因素。因此,为探究电流密度对电催化效果的影响,采用 5 种不同的电流密度(5、10、15、20、25 mA/cm^2),在不调节初始 pH、极板间距为 5 mm、 Cl^- 浓度为 1 000 mg/L 、 Na_2SO_4 浓度为 0.01 mol/L 条件下进行实验研究。

由图 5(a)可以看出,电流密度对电催化氧化尿素去除效果有显著影响,尿素去除率随电流密度的增大而升高,反应时间随之缩短。因为在尿素电催化降解过程中,会有副产物 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 NO_2^- -

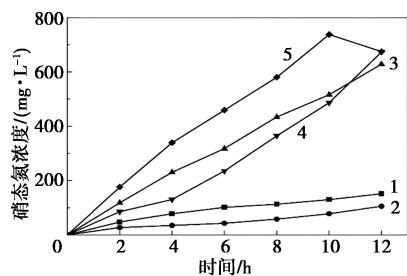
N 产生^[25]。由图 5(b)~(d)可以看出,在较低的电流密度下,电子迁移速率慢,尿素未完全氧化,主要以 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的形式存在溶液中。当电流密度为 20 mA/cm^2 时尿素完全去除,并且副产物氨氮在反应过程中生成量先增加后减少。这是因为增加电流密度,一方面电荷转移的速率和强度也在增加,另一方面促进了活性中间体的形成,提高了尿素的降解效率,使得尿素分子更容易被分解为二氧化碳和氮气等最终产物,减少了中间产物氨氮的积累。但副产物硝态氮的浓度明显上升,可能是因为产生的氨氮被过度氧化为 NO_3^--N ^[26]。当电流密度进一步增加为 25 mA/cm^2 时,电极反应加快,尿素完全去除的时间缩短了 2 h,但是电极表面副反应加剧,气泡密集,氨氮和硝态氮大量积累。在尿素完全去除后 2 h 内,副产物浓度明显下降,因为氨氮开始吸附到阳极活性位点进行氧化降解转化为氮气, NO_3^--N 被阴极产生的 H 原子和氢气还原为氮气。此外,过高的电流密度会增大输出电压,部分电能转化为热量。综合考虑尿素降解率以及电极表面副反应的发生,选择最适的电流密度为 20 mA/cm^2 。



(a) 尿素去除率



(b) 氨氮浓度



(c) 硝态氮浓度

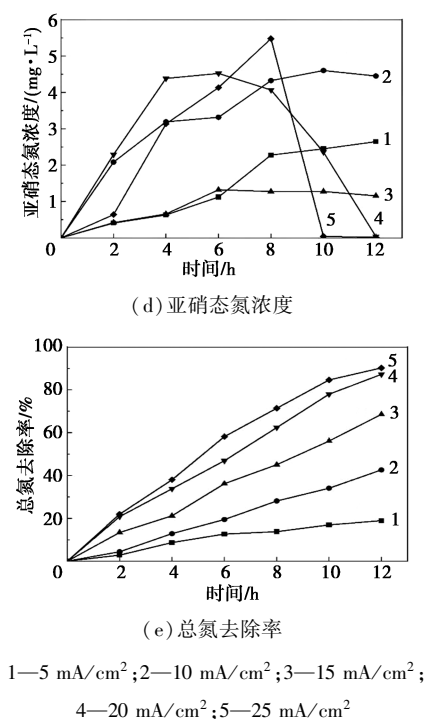


图 5 电流密度对尿素氧化效果的影响

2.3 不同电解质及浓度对尿素氧化效果的影响

适当浓度的电解液可以提高电解反应体系的电导率,加快电子的生成转移速率和有机物的去除率^[27]。在电化学氧化反应中,通常采用 Na₂SO₄ 和 NaCl 作为电解质研究直接和间接氧化对有机物的降解效果^[28]。实验在不调节初始 pH、极板间距为 5 mm、电流密度为 20 mA/cm² 条件下,探究了不同浓度的 2 种电解质对尿素去除效果的影响。

2.3.1 NaCl 对尿素氧化效果的影响

在 Na₂SO₄ 浓度为 0.01 mol/L 条件下,实验选取 Cl⁻ 质量浓度为分别为 0、500、1 000、1 500、2 000 mg/L 的条件考察电催化氧化尿素效果。

由图 6 可以发现,尿素去除率随着氯离子投加量的增加先显著增加后略微下降。当废水中只存在 Na₂SO₄ 单一电解质时,此时尿素的氧化方式只有吸附在阳极极板上的直接降解和羟基自由基的间接氧化降解,由于·OH 形成缓慢、不稳定且氧化能力弱,所以尿素的去除效果不明显,12 h 去除率只有 26.33%。段元晓^[29]的研究也证明了这一现象。当 Cl⁻ 投加量较低时,溶液中有少量活性氯生成,阳极活性位点数增加,尿素的去除率显著提高,但是由生成副产物氨氮和硝态氮的积累可以看出,尿素并未完全氧化为 N₂。当氯离子投加量为 1 000 mg/L 时,尿素去除率继续增加,同时过程中副产物浓度有所降低。由此可以看出,氯离子的存在是提高电催化

氧化尿素降解的重要因素,尿素的降解方式主要靠阳极间接氧化作用中的活性氯主导。但是当氯离子

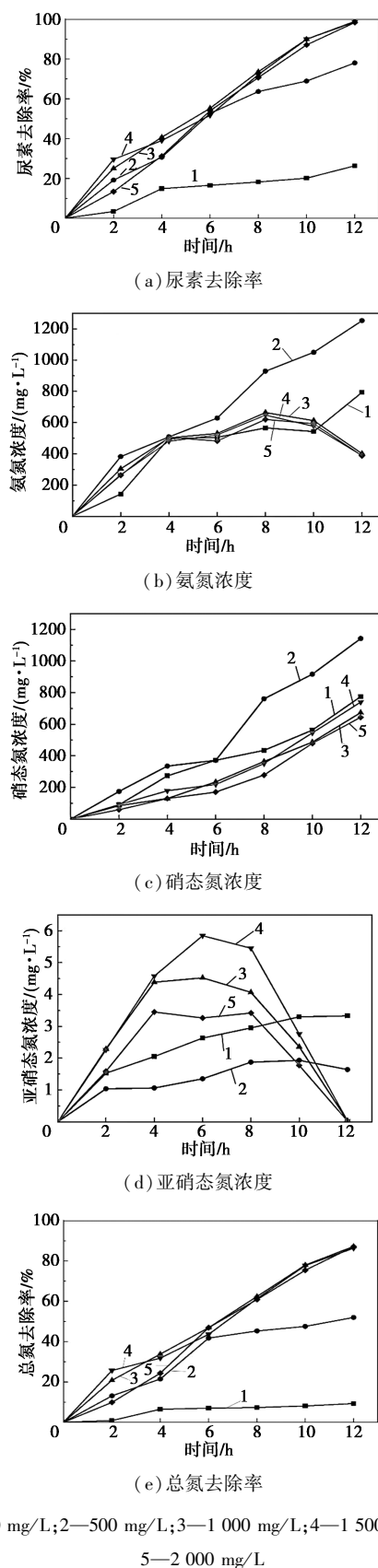


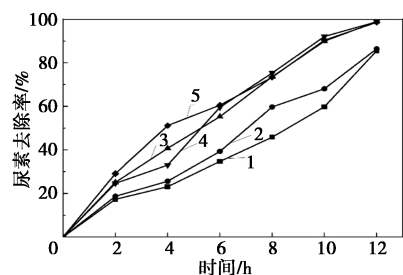
图 6 氯离子浓度对尿素氧化效果的影响

投加量继续增加时,尿素去除率开始略微下降。这是因为 Cl^- 浓度过高会与尿素竞争电极表面的活性位点,减少电极表面 $\cdot\text{OH}$ 的生成,影响尿素的降解。同时在电催化有机污染物的体系中, NaCl 浓度较高可能会有氯代副产物的产生^[18]。

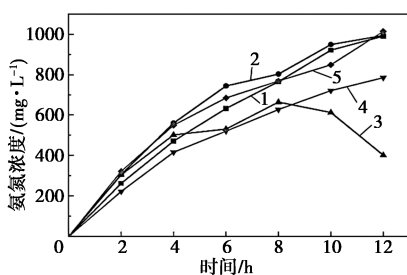
另外,在实际水处理中,氯离子的添加会增加药剂成本同时造成出水盐分过高带来后续处理问题。因此综合考虑尿素去除率以及副产物浓度,选择最适的 Cl^- 投加量为 1 000 mg/L。

2.3.2 Na_2SO_4 对尿素氧化效果的影响

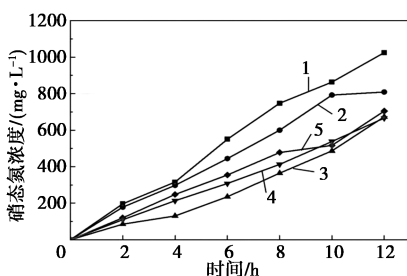
如图 7 所示,在确定的最适氯离子投加量(1 000 mg/L)下,随着硫酸钠浓度从 0 增加到 0.02 mol/L,尿素降解率也随之提高。当废水中只存在 NaCl 单一电解质时,此时废水存在大量 Cl_2 、 ClO^- 和 HClO 等氧化性物质,12 h 尿素去除率为 85.52%。 Na_2SO_4 浓度达到 0.01 mol/L 时,尿素去除率提高到 98.93%。这是因为在活性氯氧化作用下, Na_2SO_4 的加入提高了溶液的电导率和离子强度,同时增加氧化物种 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成,协同作用促使尿素进一步氧化。同时在电催化氧化过程中,尿素分解生成 NH_3 ,适当浓度的 Na_2SO_4 也会促进氨氮的去除。



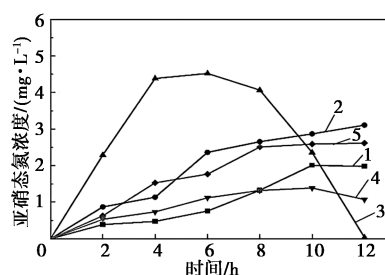
(a) 尿素去除率



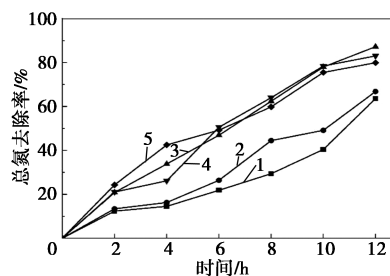
(b) 氨氮浓度



(c) 硝态氮浓度



(d) 亚硝态氮浓度



(e) 总氮去除率

1—0 mol/L; 2—0.005 mol/L; 3—0.01 mol/L; 4—0.015 mol/L; 5—0.02 mol/L

图 7 Na_2SO_4 浓度对尿素氧化效果的影响

但是 Na_2SO_4 浓度超过 0.01 mol/L 时,尿素去除效果略微下降,是因为过量的 SO_4^{2-} 吸附在极板上,减少了活性位点并且降低了传质效率。此外,在氯离子主导的间接氧化尿素前提下,添加 Na_2SO_4 有助于降低能耗。因此,选择最适的 Na_2SO_4 浓度为 0.01 mol/L。

2.4 pH 对尿素氧化效果的影响

活性氯间接电化学氧化处理尿素途径中,不同的 pH 会影响活性氯的种类,一定程度上会影响尿素的降解率^[30]。本实验探究了在 0.01 mol/L Na_2SO_4 、氯离子投加量 1 000 mg/L、极板间距 5 mm、电流密度 20 mA/cm² 的条件下,初始 pH 分别为 3、7、11 时对电催化处理尿素废水的影响效果。

Cruz-Díaz 等^[31]研究了不同 pH 条件下 NaCl 溶液中活性氯物种的分配规律,当 $\text{pH} > 8$ 时, ClO^- 为主要存在形式;当 pH 在 4~8 时, HClO 为主要存在形式;当 $\text{pH} < 3$ 时, Cl_2 为主要存在形式。

如图 8 所示,当 pH 为 3 时,12 h 尿素去除率为 80.88%,原因是初始 pH 为 3 时,生成的活性氯主要以 Cl_2 形式存在,反应初始 Cl_2 溢出会使尿素氧化效率低。而副产物浓度变化趋势和中性、碱性条件下一样,说明酸性条件下,尿素的电化学氧化产物主要以 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 形式存在。反应后半段副产物氨氮积累量增多时,溶液呈碱性,此时废水中活性氯以 HClO 的形式存在,其氧化性强,进一步提高尿

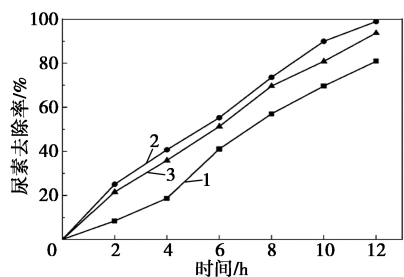
素的降解速率和氮气的生成。初始 pH 为 7 和 11 时,12 h 尿素去除率分别为 98.93%、93.72%,随着初始 pH 的增大,尿素去除率降低。因为 pH 大于 8

时,活性氯主要以 ClO^- 形式存在,其氧化性弱,导致尿素去除速率变慢。因此选择初始 pH = 7 为最适 pH 条件。

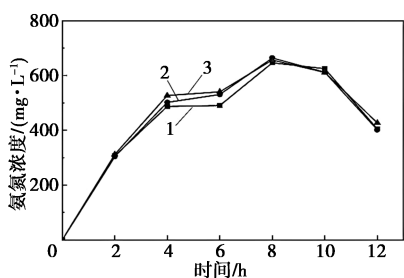
2.5 极板间距对尿素氧化效果的影响

极板间距在电化学氧化中起着重要作用,影响电流密度、反应速率、气体生成、传质限制和能耗等多个方面^[32]。合理选择和优化极板间距对于提高电化学氧化系统的效率和稳定性至关重要。所以研究了极板间距为 5、10、15 mm 条件下尿素以及总氮的电化学去除效果。

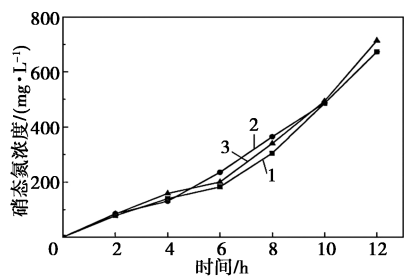
从图 9(a) 和图 9(e) 可以看出,随着极板间距从 15 mm 减小到 5 mm 时,尿素和总氮的去除率逐渐提高,极板间距为 5 mm 时,尿素的去除率为 98.93%,总氮的去除率为 87.25%。由图 9(b) ~ (d) 可以看出副产物的变化趋势基本一致,极板间距最小时,废水中 NO_2^- -N 生成较少,最终完全去除,主要副产物是 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N。这是因为极板间距较小时,极板间的电场强度更高,传质速度更快,生成的活性物质能够更快地到达电极表面,促进尿素和其他氮类化合物的氧化,同时气泡也更容易从电极表面脱离,减小了气泡干扰对电化学氧化反应的影响。而当极板之间的距离大于 5 mm 时,两极板之间的距离过大,离子传输距离变长,增大传质阻力,减弱传质效果,从而导致电化学反应效率降低。此外,提高电极间距需要增加输出电压以保持恒定的电流密度,而高电压不仅会增加能量消耗,还会使极板表面发生析氢和析氧副反应,这一点与 Zhang 等^[33] 实验研究现象一致。此外,Sun 等^[34] 发现,随



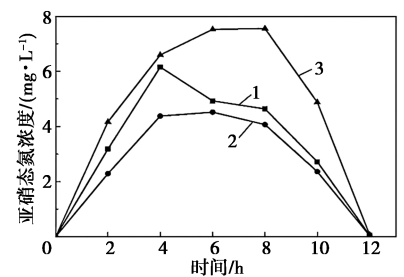
(a) 尿素去除率



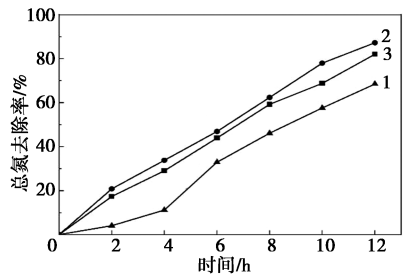
(b) 氨氮浓度



(c) 硝态氮浓度



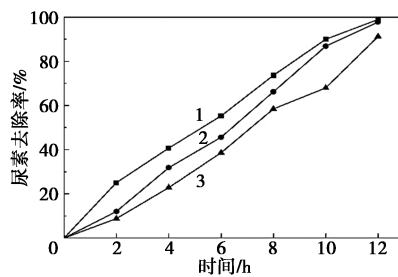
(d) 亚硝态氮浓度



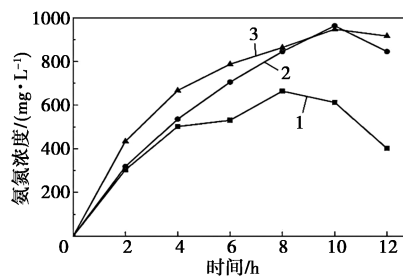
(e) 总氮去除率

1—pH=3; 2—pH=7; 3—pH=11

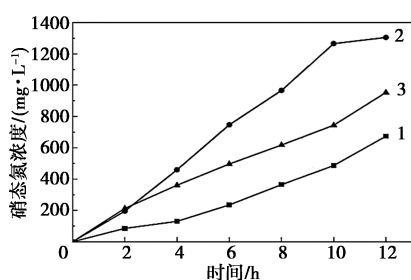
图 8 pH 对尿素氧化效果的影响



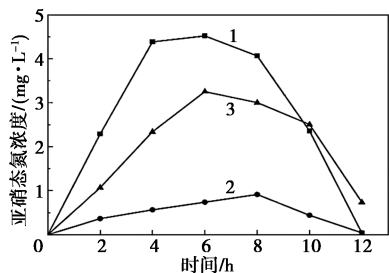
(a) 尿素去除率



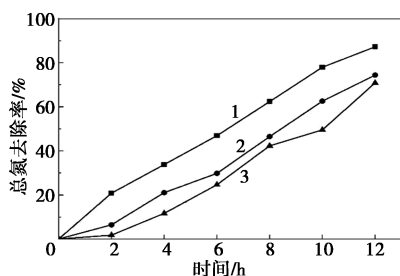
(b) 氨氮浓度



(c) 亚硝态氮浓度



(d) 亚硝态氮浓度



(e) 总氮去除率

1—5 mm; 2—10 mm; 3—15 mm

图9 极板间距对尿素氧化效果的影响

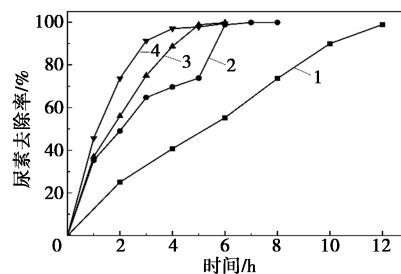
着阳极与阴极之间距离逐渐减小,其电催化氧化性能和运行成本也显著降低。因此本实验选择5 mm为最适极板间距。

2.6 极板数量对尿素氧化效果的影响

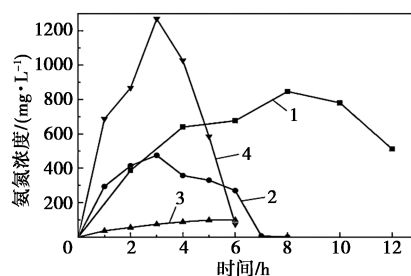
在实际应用中,可以对电催化反应器使用的极板数量参数进行设计,达到减少反应时间的目的,所以本实验在上述实验确定的最佳操作条件下,增加极板数量,考察其对电催化氧化尿素效果的影响。

由图10可以看出,随着极板数量增加,尿素达到完全去除的时间从12 h缩短到5 h。原因是增加极板数量,使得反应体系中的电场强度增强。在强电场作用下,溶液中的离子(包括尿素分子、活性氯物种等)运动更加剧烈,电子传输更加顺畅,电极表面的反应活性位点数增多,单位时间内能够处理氧化的尿素量也随之增加。对于副产物氨氮,在极板数量较少时,氨氮会有一定积累,随着极板数量增加,氨氮浓度逐渐降低,说明更多的氮元素被转化为 N_2 。但是在6对极板进行电催化氧化反应条件下,

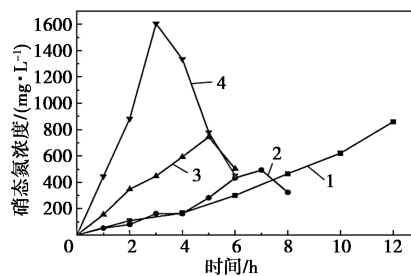
反应3~5 h之间,尿素去除速率变缓,此时氨氮浓度开始下降,说明此时氨氮和尿素的电催化氧化存在一定的竞争关系,这一现象在许春蕾^[18]的研究中



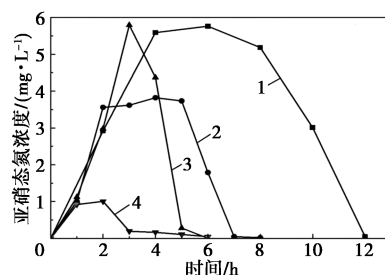
(a) 尿素去除率



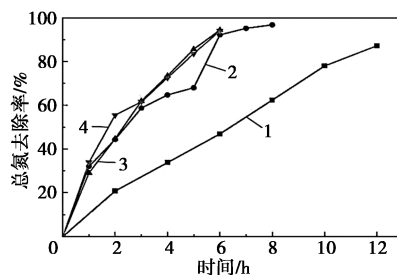
(b) 氨氮浓度



(c) 硝态氮浓度



(d) 亚硝态氮浓度



(e) 总氮去除率

1—3对; 2—6对; 3—9对; 4—12对

图10 极板数量对尿素氧化效果的影响

也得以证实。6 h 后尿素全部去除,溶液中的氨氮开始进行电化学氧化成 N_2 ,一部分转化为硝态氮的形式存在。采用 9 对极板进行电化学氧化反应时,由尿素的去除率和氨氮的浓度变化可以看出,尿素的氧化反应占主导,并且 N_2 转化率高,副产物浓度处于较低水平,电催化 5 h 尿素完全去除,继续反应时硝态氮浓度开始降低。极板数量增加至 12 对时,在低浓度的电解质条件下,会使尿素不完全氧化生成的氨氮或硝态氮在溶液中积累,待尿素去除完全后,开始降解副产物。所以在低浓度的电解质条件下,9 对极板更适合尿素的完全氧化去除,反应 6 h 后尿素去除率为 99.8%,总氮去除率为 94.4%。

3 结论

本研究表明,采用钌系 DSA 电极为阳极电催化法处理高浓度尿素废水是可行的,合适的操作参数可以有效提高尿素去除率、控制副产物的产生,具有良好的工业应用价值。

(1) 尿素的电催化氧化方式主要是阳极间接氧化中的活性氯氧化。

(2) 在 1 000 mg/L NaCl 和 0.01 mol/L Na_2SO_4 条件下,采用 3 对极板处理 12 h,尿素可以完全去除。

(3) 采用 9 对极板在电流密度 20 mA/cm²、极板间距 5 mm、不调节初始 pH 的条件下,可将反应时间缩短到 5 h。

(4) 钌系 DSA 电极对于高浓度尿素废水的电催化氧化处理表现出良好的去除效果,并且电极具有较好的电化学稳定性。

参考文献

- [1] Guo J, Fan J, Xiang Y, *et al.* Maize leaf functional responses to blending urea and slow-release nitrogen fertilizer under various drip irrigation regimes[J]. *Agricultural Water Management*, 2022, 262: 107396.
- [2] Zaher A, Shehata N. Recent advances and challenges in management of urea wastewater: A mini review[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1046(1): 12021.
- [3] 刘长荣,张凤丽,李志勇.固定化海洋脲酶制备及其在尿素废水处理中的应用[J]. *生物技术通报*, 2019, 35(9): 75-82.
- [4] 陈永兴.同步水解亚硝化及厌氧氨氧化处理尿素废水研究[D].广州:华南理工大学,2024.
- [5] 沈华民.水解-解吸系统原理及尿素装置废水处理技术路线分析[J]. *中氮肥*, 2018, (3): 7-10.
- [6] 王颖. MnO_2/C 催化剂的原位合成及其催化尿素工艺废水降解

的研究[D].太原:太原理工大学,2019.

- [7] 杨江涛.尿素生产废水处理工艺技术研究[J]. *石化技术*, 2018, 25(9): 62.
- [8] 刘津言.尿素生产废水处理工艺技术的有效性探究[J]. *石化技术*, 2019, 26(8): 156-160.
- [9] Singh R K, Rajavelu K, Montag M, *et al.* Advances in catalytic electrooxidation of urea: A review[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(8): 2100017.
- [10] Zhou P, Lv X, Xing D, *et al.* High-efficient electrocatalytic overall water splitting over vanadium doped hexagonal $Ni_{0.2}Mo_{0.8}N$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118330.
- [11] Shi W, Sun X, Ding R, *et al.* Trimetallic NiCoMo/graphene multifunctional electrocatalysts with moderate structural/electronic effects for highly efficient alkaline urea oxidation reaction [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(48): 6503-6506.
- [12] 赵丹荻,何亚鹏,翟重渊,等.电催化氧化技术降解水中抗生素类污染物研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(12): 4104-4116.
- [13] Ge W, Lin L, Wang S Q, *et al.* Electrocatalytic urea oxidation: Advances in mechanistic insights, nanocatalyst design, and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(28): 15100-15121.
- [14] 仪鹏.镍基催化材料用于尿素电氧化性能研究及纺织废水中尿素降解[D].青岛:青岛大学,2023.
- [15] 杨丽君,于洋,张蕾.双功能 2D/3D 杂化结构 Co_2P-CeO_x 异质结一体化电极的构筑及电催化尿素氧化辅助制氢性能[J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(6): 20220082.
- [16] Choi S, Choi W I, Lee J, *et al.* A reflection on sustainable anode materials for electrochemical chloride oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(43): 2300429.
- [17] Le L T, Kim J, Yoon J. Physicochemical properties of RuO_2 and IrO_2 electrodes affecting chlorine evolutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 400-404.
- [18] 许春蕾. $RuO_2-SnO_2-Sb/SnO_2-Sb/Ti$ 阳极制备及其电催化氧化氨氮与有机物协同机理研究[D].徐州:中国矿业大学,2023.
- [19] Simka W, Piotrowski J, Robak A, *et al.* Electrochemical treatment of aqueous solutions containing urea [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(7): 1137-1143.
- [20] 王钰钦.三维电极法降解邮轮泳池水中尿素的试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2022.
- [21] 赵佳,徐广阔,蔡湘程,等.铜镍合金电催化二氧化碳和硝酸盐合成尿素[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2024: 1-14.
- [22] 胡承志,刘会娟,曲久辉.电化学水处理技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 677-696.
- [23] 周雨珺,吉庆华,胡承志,等.电催化氧化水处理技术研究进展[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022, 44(3): 104-118.
- [24] Wu S, Hu Y H. A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 127739.

(下转第 220 页)

3 结论

(1) 通过气相沉积法将疏水的 PFDTES 修饰到 PPy 表面, 以此作为固态转导层对硝酸根电极进行疏水改性, 改性后的电极在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L 的 NaNO_3 溶液中, 呈现良好的线性响应, 响应斜率为 -57.79 mV/dec, 检测下限为 5.89×10^{-6} mol/L, 与未改性的电极相比, PFDTES 的引入显著提高了电极的疏水性, 解决了电极因水层形成而导致的电位漂移问题。

(2) NO_2^- 对硝酸根电极有严重的交叉响应, 使 NO_3^- 测定结果偏高, 对于 NO_3^- 和 NO_2^- 共存的水样, 加入氨基磺酸可有效消除 NO_2^- 的干扰; 将水样 pH 调节到 2, 并加入适量的 Fenton 试剂能够将 NO_2^- 快速氧化为 NO_3^- , 采用疏水修饰的硝酸根电极可以准确测定出水样中 NO_3^- 和 NO_2^- 的含量。

(3) 本方法与国标法的测定结果吻合, 证明本方法具有较高的准确度和精密度, 可以用于环境水体中 NO_3^- 和 NO_2^- 的同时检测, 同时 F 检验和 t 检验表明两种方法的测定结果无显著性差异。

参考文献

- [1] Tan J F, Anastasi A, Chandra S. Electrochemical detection of nitrate, nitrite and ammonium for on-site water quality monitoring [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 32: 100926.
- [2] 连冰冰, 颜家保, 胡杰, 等. 全固态硝酸根离子选择性电极的制备及其性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(10): 135-138.
- [3] 郭楠楠, 王占华, 许冰洁. 浓度直读法快速测定市售腌菜中的硝酸盐和亚硝酸盐含量 [J]. *中国调味品*, 2024, 49(1): 146-150.
- [4] Li Y H, Li J H, Qin W. Solid-contact polymeric membrane ion-selective electrodes based on electrodeposited NiCo_2S_4 nanosheet arrays [J]. *Talanta*, 2023, 251: 123797.
- [5] 黄家伟, 赵敏, 鲍彦舟, 等. 焦化厂蒸氨废水中氨氮快速检测方法的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(10): 232-236.
- [6] Liu Z H, Cai X, Dai H H, et al. Highly stable solid contact calcium ion-selective electrodes: Rapid ion-electron transduction triggered by lipophilic anions participating in redox reactions of Cu_nS nano-flowers [J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(22): 9069-9077.
- [7] He N, Papp S, Lindfors T, et al. Pre-polarized hydrophobic conducting polymer solid-contact ion-selective electrodes with improved potential reproducibility [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(4): 2598-2605.
- [8] Papp S, Bojtár M, Róbert E, et al. Potential reproducibility of potassium-selective electrodes having perfluorinated alkanooate side chain functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hydrophobic solid contact [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(14): 9111-9118.
- [9] 詹朝坤. 硝酸盐氮的离子电极测定法 [J]. *四川环境*, 1985, 4(3): 6-13.
- [10] 周心怡, 张添, 刘杰. 硝酸根电极法同时测定肉制品中硝酸盐和亚硝酸盐含量 [J]. *江南大学学报(自然科学版)*, 1991, 10(2): 20-30.
- [11] 赵燮京, 李华明. 硝酸根电极法测定地下水中亚硝酸盐氮的研究 [J]. *西南农业学报*, 1999, 12(S1): 24-27.
- [12] Kitao K, Sowa K, Kitazumi Y, et al. Electrochemical consecutive detection of NO_2^- and NO_3^- [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 939: 117429.
- [13] Fibbioli M, Morf W E, Badertscher M, et al. Potential drifts of solid-contacted ion-selective electrodes due to zero-current ion fluxes through the sensor membrane [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12(16): 1286-1292.
- [14] 李晓东, 高建民, 刘一诺, 等. Fenton 试剂液相催化氧化亚硝酸盐实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(2): 128-133.
- [15] 武思齐, 杨炼. 贵阳市渔洞峡河水硝酸盐和亚硝酸盐含量测定 [J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(22): 174-175.
- [16] 张真真, 高扬, 张宝娟, 等. F 检验法与 t 检验法在煤工业值分析中的运用 [J]. *纯碱工业*, 2022, (6): 10-12. ■
- [17] 2020, 13(1): 126.
- [18] Cruz-Díaz M R, Rivero E P, Rodríguez F A, et al. Experimental study and mathematical modeling of the electrochemical degradation of dyeing wastewaters in presence of chloride ion with dimensional stable anodes (DSA) of expanded meshes in a FM01-LC reactor [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260: 726-737.
- [19] 冯玉阳, 刘伟, 白智勇, 等. $\text{IrO}_2/\text{Ti}-\text{Fe}$ 电极电化学降解四氯化碳的研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(11): 4085-4092.
- [20] Zhang C, Jiang Y, Li Y, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 455-467.
- [21] Sun Y, Zhu S, Sun W, et al. Degradation of high-chemical oxygen demand concentration pesticide wastewater by 3D electrocatalytic oxidation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4): 103276. ■
- [22] (上接第 214 页)
- [23] Shen Z, Zhang Y, Zhou C, et al. Exhaustive denitrification via chlorine oxide radical reactions for urea based on a novel photoelectrochemical cell [J]. *Water Research*, 2020, 170: 115357.
- [24] 唐良栋, 吴月, 夏江楠, 等. 电化学法对低浓度氨氮去除的研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44(10): 197-202.
- [25] 胡芝悦. 钕系氧化物涂层电极的制备、表征及在水处理方面的应用 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.
- [26] 朱旭. 钛基形稳电极的制备及电化学氧化苯胺废水性能与机理 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [27] 段元晓. 原位高价金属氧化物电催化降解氨氮和尿素的机制研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.
- [28] Zhang G, Huang X, Ma J, et al. $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$ anode for electrochemical degradation of pollutants in pharmaceutical wastewater: Optimization and degradation performances [J]. *Sustainability*,