DOI:10.13758/j.cnki.tr.1991.05.014

用离子选择性电极研究铅离子在固液界面的吸附反应

胡国松　于天仁

（中国科学院南京土壤研究所）

摘　要

本文介绍了一种利用双离子选择电极研究铅离子吸附动力学的新方法。误差分析及实验结果表明，此方法用于研究铅离子在土壤中或水体悬浮物中的吸附动力学也许是可行的。特别是适用于研究5分钟以内完成的快速反应

铅离子是重要的环境污染离子之一。它在土壤环境及水体中的化学行为主要是由吸附和解吸决定的。为此，人们对铅离子在土壤中的吸附平衡问题进行了一些研究，但关于铅离子在土壤或水体中的吸附动力学却报道不多，这与缺乏研究固—液界面吸附动力学的方法有关，尤其是缺乏研究快速吸附反应的方法[1]。本文试图用双离子选择电极研究铅离子在土壤中的吸附动力学。

一、材料与方法

（一）设备及材料　试验用的铅离子选择性电极为江苏电分析仪器厂生产的晶体电极，硝酸根离子选择性电极系自制电极，电活性物质为Orion-97-02，PVC膜为中性载体。所用仪器为本所工厂自制86-2型A/D转换器和计算机接口，日本Sharp公司出品的PC-1500微机。实验装置如图1所示。

供试土样为广东徐闻的砖红壤(pH4.5)、广东石牌的赤红壤（pH5.4）、江西进贤的红壤(pH5.0)。所有土样都经过电析，以去除土壤中的各种杂质离子，最后成为氢铝质土壤。

（二）实验方法　称取2.000g电析土壤于100ml的玻璃烧杯中，加入50.0m l0.1M的$NaNO_3$溶液，摇匀，放置平衡24小时。在0.1M的$NaNO_3$溶液中，以硝酸根离子选择性电极为参比电极，铅离子选择性电极为指示电极作铅离子浓度C与电位E之间的关系的标准工作曲线，结果存入计算机。将已经平衡24小时的烧杯置于搅拌器上，加入洗净干燥的搅拌子，在搅拌状态下同电极平衡。用微量进样器吸取0.01M的硝酸铅溶液0.5ml，使平衡后铅离子的初始浓度为$10^{-4}M$，快速注入烧杯中，同时按下计算机按钮，计录时间和电位的变化，按标准曲线换算成浓度。20分

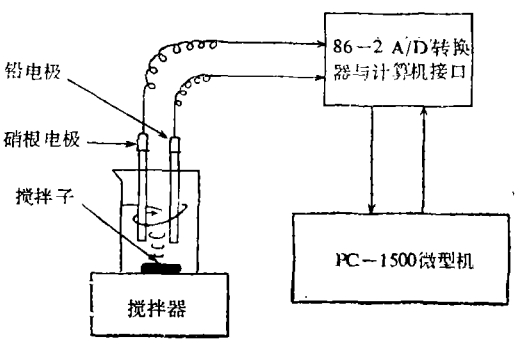


图1 研究铅离子固液界面吸附动力学的实验室装置

钟后，计算机自动停止取样，并打印出结果，运行框图如图2所示。

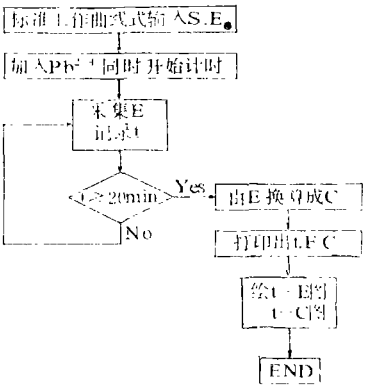


图2 动力学研究数据采集系统框图

由于土壤对硝酸根吸附极微，一般在10^{-4}mol/g以下[2]，同原始浓度0.1M相比，可将因吸附而减少的NO_3^-忽略不计，其所引起的误差仅在负0.1%左右；加入$Pb(NO_3)_2$的同时，加入了$2\times10^{-4}M$的NO_3^-，这将会产生0.2%的正误差；此外，根据专性吸附原理，Pb^{2+}的吸附将会增加表面正电荷[3]，从而进一步增加NO_3^-的吸附，导致负误差增大。这3项误差的相互抵销，使总误差进一步减少，从而，将反应过程中NO_3^-浓度变化忽略不计所产生的误差将低于1%，这个精度对于诸如土壤这类复杂体系来说还是十分满意的。

在本研究中，我们不用甘汞电极作参比电极，是由于动力学研究中的剧烈搅拌会产生很大的不定液接电位[4]，而引起很大的误差；不用氯离子选择性电极为参比电极，则是由于用Cl^-为支持电解质时，氯离子会同许多重金属离子形成络合物，，而影响吸附反应历程，干扰实验结果。所以，本实验采用硝酸离子选择性电极为参比电极。

二、结果与讨论

（一）电极响应曲线 在试验中，我们首先作了电极响应曲线。方法如下：搅拌状态下，硝酸离子选择性电极和铅离子选择性电极与0.1M的NaNO3溶液平衡，得到一个比较稳定的电位读数后，用微量进样器迅速地注入0.01M的硝酸铅溶液0.5ml，使平衡时，Pb^{2+}浓度为$10^{-4}M$，同时按下计算机按钮，让其自动取值并记录，得到一条时间—电位曲线，即为电极响应曲线。Pb^{2+}选择性电极响应曲线如图3所示。可以看出，电极达到平衡的时间极快，因此，可以用于动力学研究。

（二）标准工作曲线 电极线性直接影响着实验的准确度。铅电极在0.1$M$$NaNO_3$溶液中，浓度在$10^{-3}$—$5\times10^{-7}M$范围内可以保持线性。我们在0.1$M$$NaNO_3$溶液中，以硝酸根电极为参比电极，晶体铅电极为指示电极，用标准添加法测得的标准工作曲线（图4）表明，其直线相关系数为0.9995。

（三）干扰因素 铅电极线性pH范围为3.0—6.0，南方酸性土壤pH范围一般为4.5—5.5，天然水的pH一般偏酸，约pH6，但均处于该电极的响应范围。本研究体系pH范围是4.5—5.4。

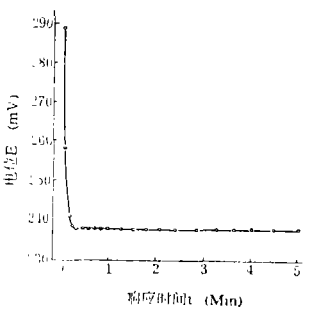


图3 电极响应曲线

本电极主要干扰离子为Fe^{3+}、Ni^{2+}和Cu^{2+}，选择系数分别是2.7×10^{0}、4.0×10^{-2}和1.0×10^{-3}；其他干扰离子，诸如Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Co^{2}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}和Fe^{2+}等的选择系数都在10^{-5}数量级以下，它们均不干扰测定，即使是Cu^{2+}和Ni^{2+}，也只有当二者浓度分别比Pb^{2+}浓度大1000倍和40倍时，才干扰测定。而本研究体系均为经过电渗析的土样一般只有H^+、Fe^{3+}和Al^{3+}，Al^{3+}也不干扰测定，H^+正处于铅电极测定的最佳范围，也不干扰测定。设体系中铁的浓度由溶

解度最高的无定形氧化铁控制，则pH4.5—5.4范围内时，$K_{SPFe}(OH)_3 = 4.0\times10^{-38}$，$Fe^{3+}$的浓度范围为$1.3\times10^{-8}$—$2.5\times10^{-1}$，远远低于$Pb^{+}$浓度，可见，干扰离子对本研究体系的影响较小。

（四）试验结果 表1是用硝酸离子选择性电极作参比电极，用铅离子选择性电极为指示电极测定铅离子吸附动力学的结果。在20分钟内采集电位值50次，采集数据间隔时间随反应时间的延长而加大。考虑到数据处理的方便，取20个数据汇成表1，并由此进行方程回归和拟合。常用的固液界面吸附动力学方程有：

（1）一级反应动力学方程：

$\ln C = \ln Co - kt$；

（2）抛物线扩散方程：

$C = a + bt^{1/2}$；

（3）叶洛维奇方程：

$C = a + b\ln t$；

（4）双常数方程：

$\ln C = a + b\ln t$；

（5）零级反应动力学方程：

$C = Co + kt$；

零级反应动力学方程显然不能描述本实验结果。表2是利用其他4个方程拟合实验数据的结果。可以看出，铅离子的吸附绝大部分是在瞬间完成的。以后，浓度慢慢地降低而在5分钟(300秒)时，则基本上已接近平，衡。表2的结果表明：一级反应动力学方程相关系数及抛物线扩散方程相关系数(r)都极低，因此，铅离子的吸附不是简单的一级反应，其吸附反应速度控制步骤也不是扩散，吸附是其速率控制步骤。叶洛维奇方程可以较好的描述实验结果，双常数方程也可以较好地描述实验结果。

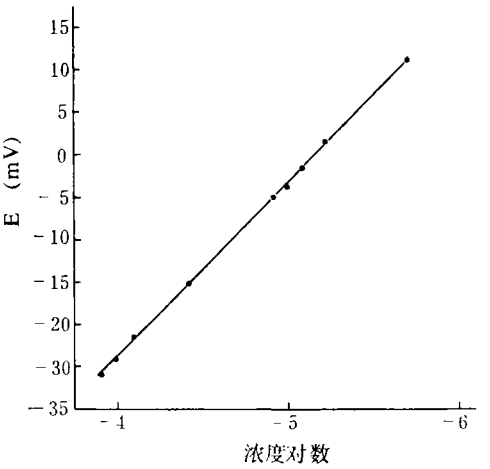


图4 标准工作曲线

表1 铅离子选择吸附电极测定3种土壤铅离子吸附动力学结果

砖红壤		赤红壤		红壤	
t(s)	C(M)	t(s)	C(M)	t(s)	C(M)
0	1.00E-4*	0	1.00E-4	0	1.00E-4
3	5.38E-5	1	5.70E-5	1	6.46E-5
5	4.13E-5	3	5.53E-5	5	5.94E-5
10	3.41E-5	5	5.31E-5	10	5.09E-5
15	3.00E-5	10	5.12E-5	15	4.69E-5
20	2.68E-5	15	5.01E-5	20	4.59E-5
25	2.51E-5	20	4.74E-5	25	4.46E-5
40	2.19E-5	30	4.57E-5	30	4.28E-5
60	2.00E-5	40	4.53E-5	40	4.15E-5
80	1.89E-5	60	4.42E-5	50	4.02E-5
120	1.75E-5	80	4.37E-5	60	3.94E-5
210	1.65E-5	180	4.19E-5	100	3.78E-5
300	1.62E-5	240	4.12E-5	120	3.78E-5
480	1.62E-5	300	4.12E-5	180	3.78E-5
600	1.62E-5	480	4.12E-5	240	3.78E-5
720	1.62E-5	600	4.12E-5	360	3.78E-5
840	1.62E-5	720	4.12E-5	600	3.78E-5
960	1.62E-5	840	4.12E-5	800	3.78E-5
1200	1.62E-5	1200	4.12E-5	1200	3.78E-5

* 等于1.00×10^{-4}，下同。

（下转第274页）

示差脉冲伏安行为也发生变化。紫云英—红壤体系中所有氧化峰电流均降低，但无亚铁、亚锰出现；在紫云英—砖红壤体系中氧化峰迅速降低或消失，同时出现大量亚锰。与铁、锰和铝氧化物作用后所有有机氧化峰均有不同程度下降，其中以锰氧化物最为明显，作用30分钟后所有氧化峰消失，但无亚锰氧化峰出现；与铝氧化物作用30分钟，只留存峰电位为0.70伏的有机氧化峰。稻草分解产物与土壤和氧化物作用后的情况与紫云英基本上相似，所不同的是，它与红壤作用较为剧烈。由此看来，在紫云英、稻草分解产物与土壤和各种氧化物作用时，除了氧化还原反应以外，还存在机理不太清楚的络合、吸附等反应。

（上接第277页）

表2　　实验结果用固—液界面吸附动力学方程拟合

一级反应方程	$\ln C = \ln C_0 - kt$			
土　壤	C_0	K	r	n
红　壤	- 9.60	-8.40E-4	-0.1958	20
赤红壤	- 9.49	-8.58E-4	-0.2188	20
砖红壤	-10.0	-1.30E-3	-0.3175	20
抛物线扩散方程	$C = a + bt^{1,2}$			
土　壤	a	b	r	n
红　壤	5.45E-5	-8.22E-7	-0.5241	20
赤红壤	5.64E-5	-6.78E-7	-0.5386	20
砖红壤	3.86E-5	-3.39E-7	-0.1033	20
叶洛维奇方程	$C = a + b\ln t$			
土　壤	a	b	r	n
红　壤	6.00E-5	-4.16E-6	-0.9634	20
赤红壤	6.10E-5	-3.55E-6	-0.9732	20
砖红壤	4.78E-5	-5.40E-6	-0.9683	20
双常数方程	$\ln C = a + b\ln t$			
土　壤	a	b	r	n
红　壤	-9.82	-0.060	-0.9468	20
赤红壤	-9.79	-0.051	-0.9910	20
砖红壤	-10.3	-0.114	-0.9231	20

关于铅离子吸附反应的机理，另有专文探讨。（参考文献略）