

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

验数据的极大误差。防止试液贮存过程中金属离子的损失,成为痕量分析准确测试的重要环节之一。本文研究了不同 pH 和不同温度下铅和镉在聚乙烯和硼硅玻璃瓶壁上的吸附特性。

一、仪器和试剂

1. 仪器

伏安测定用 JP-1A 型示波极谱仪。15 毫升石英杯作电解池,玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参考电极,用电磁搅拌器搅拌,pH 用 PHS-3 型 pH 计测量。

2. 容器

300 毫升白色圆筒形塑料瓶,以高压聚乙烯为主,密度约 0.92。100 毫升磨口硬质玻璃三角瓶,北京玻璃厂制作。

3. 试剂

铅标准溶液 由纯度为 99.999% 的铅溶于稀硝酸配成含铅 1.0 毫克/毫升,稀溶液由此液稀释而得。

镉标准溶液 同上配制。

醋酸钠 分析纯,经重结晶减压真空干燥提纯,配成 2 M 溶液(用优级纯醋酸调 pH 约为 4.5),贮于石英瓶中备用。

硝酸,高氯酸和氢氧化钠均为优级纯试剂,洗涤硝酸为分析纯。

水 二次石英水

二、实验方法及步骤

考虑到天然水一般为微酸性至中性偏碱的情况和水环境的季节变化及实验室贮存试

样的温度,设计了不同温度和不同 pH 值的实验方案。

容器的前处理 均用新容器,先用洗净剂洗,再用 1:1 硝酸浸泡 3 天,后用 2N 盐酸浸泡 2 周,最后用蒸馏水洗至中性,再用二次石英水冲洗两遍,凉干备用。

配制 pH 2.0—2.1 含铅 10ppb,镉 5 ppb 及含铅 20 ppb,镉 10 ppb 的溶液,前者取 200 毫升,后者 100 毫升分别置于塑料瓶和玻璃瓶中,再配制 pH 4.4—4.8 含铅 20 ppb,镉 10 ppb 的溶液分别取 200 及 100 毫升置于塑料瓶和玻璃瓶中,同法配制 pH 7.0—7.1 的溶液。将以上溶液置不同条件下贮存,间隔一定时间取样分析。水样用硝酸,高氯酸消化后在 0.1 M 醋酸钠底样中用阳极溶出伏安法测定。

三、结果与讨论

1. 容器空白实验

同吸附实验,用 pH 2 的蒸馏水代替铅和镉溶液,未发现器壁上有铅、镉溶解下来。

2. pH 2.0—2.1 及不同温度下铅和镉的吸附情况。

塑料瓶壁对含铅 10 ppb,镉 5 ppb 的溶液的吸附情况见表 1,玻璃瓶壁对含铅 20 ppb,镉 10 ppb 的溶液的吸附情况见图 1 及图 2。实验结果表明,玻璃瓶壁对铅的吸附达 11%,上述二种器壁对镉均不吸附,铅在塑料容器中贮存 30 天,几乎不被吸附。

3. pH 4.4—4.8 及不同温度下器壁对铅

表 1 pH2.1, 含铅、镉溶液在塑料瓶中贮存不同时间后浓度的变化

编号	1	2								3							
温度	冰冻	4°C								17°C—23°C							
放置时间(天)	0 14 150	0	0.25	4	14	30	60	150		0	0.25	1	4	14	30	60	150
铅浓度(ppb)	10.0 9.8 9.6	10.0	10.0	9.7	9.8	9.7	9.7	9.5		10.0	10.0	9.9	9.6	9.6	9.5	9.5	9.4
镉浓度(ppb)	5.0 5.0 4.9	5.0	5.0	4.8	5.1	4.9	5.0	4.8		5.0	5.0	4.9	5.0	4.8	4.8	4.7	4.7

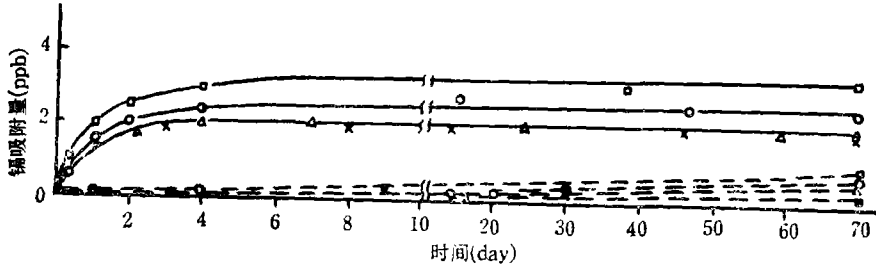


图 1 10 ppb 镉在不同 pH 不同温度条件下在器壁上的吸附情况,*镉吸附量用降低的浓度表示

- 玻璃, pH7.0—7.1, 17—23°C; - - □ - - 玻璃, pH4.4, 17—23°C
 —■—玻璃, pH2.0, 17—23°C; - - ○ - - 聚乙烯, pH7.0—7.1, 17—23°C
 —○—聚乙烯, pH4.7—4.8, 17—23°C; —△—聚乙烯, pH7.0—7.1, 4°C
 —△—聚乙烯, pH4.7—4.8, 4°C; —×—先用溶液漂洗过三遍的聚乙烯瓶, pH7.0—7.1, 17—23°C

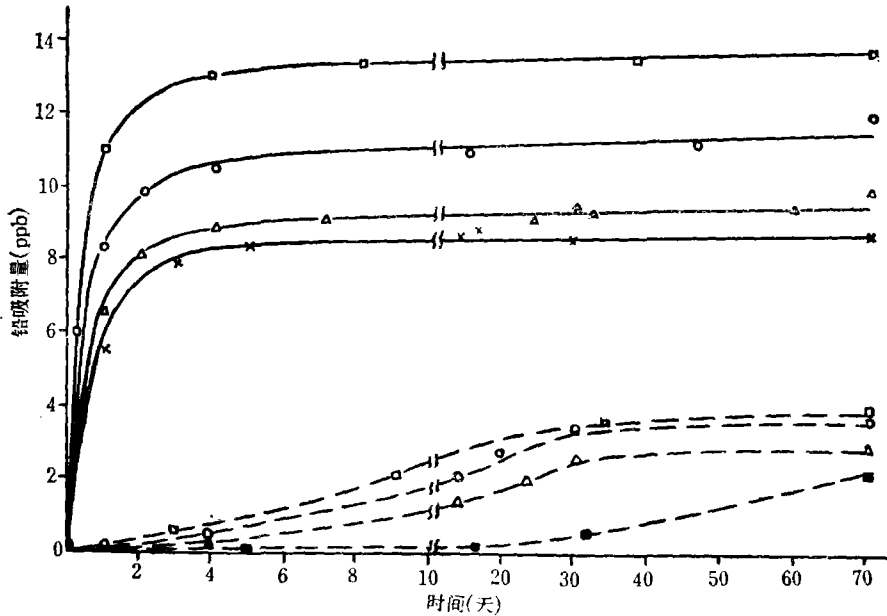


图 2 20 ppb 铅在不同 pH 不同温度下在器壁上的吸附情况,*铅吸附量用降低的浓度表示

- 玻璃, pH7.0—7.1, 17—23°C; - - □ - - 玻璃, pH4.4, 17—23°C
 —■—玻璃, pH2.0, 17—23°C; —○—聚乙烯, pH7.0—7.1, 17—23°C
 —○—聚乙烯, pH4.7—4.8, 17—23°C; —△—聚乙烯, pH7.0—7.1, 4°C
 —△—聚乙烯, pH4.7—4.8, 4°C; —×—聚乙烯瓶先用试液漂洗三遍, pH7.0—7.1, 17—23°C

和镉的吸附作用

4°C 及常温,含铅 20 ppb, 镉 10 ppb 的溶液在上述二种容器中贮存不同时间溶液浓度的变化如图 1 及图 2 所示,在微酸性介质中铅和镉的吸附量比较低.贮存 70 天镉在玻璃瓶壁上的吸附约为 10%,塑料瓶小于 10%,相同条件下,铅在玻璃瓶壁上的吸附约达 20%,

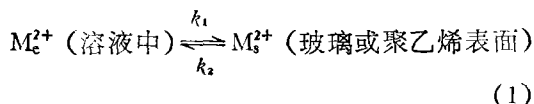
塑料瓶小于 20%,常温下的吸附量稍高于 4°C.

4. pH 7.0—7.1 及不同温度时铅和镉在器壁上的吸附动力学性能

含铅 20 ppb, 镉 10 ppb 的溶液在不同条件下浓度随时间的变化也描述在图 1, 2 中. 吸附程度为铅大于镉,常温高于 4°C,玻

璃表面大于聚乙烯表面。

溶液放入瓶中,开始阶段,浓度下降很快,说明瓶壁上发生了很强的吸附作用,随着吸附过程的进行,溶液中浓度逐渐降低,瓶壁吸附物不断增多,此时逆向的解吸作用开始,于是吸附变得缓慢,解吸渐强,最后接近平衡。可用动力学来分析这些吸附曲线。将吸附过程表示为:



(1)式中 M_e^{2+} 代表溶液中的铅和镉离子, M_s^{2+} 代表器壁吸附的铅和镉离子。如吸附过程遵循动力学一级反应公式,则

$$\ln \frac{C_{eg} - C}{C_{eg}} = -Kt = -(k_1 + k_2)t$$

$$\text{或 } K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{eg}}{C_{eg} - C} \quad (2)$$

(2)式中 C 是时间 t 瓶壁上吸附的铅、镉的量(均用溶液中降低的浓度表示), C_{eg} 是平衡时瓶壁吸附铅、镉的量。 k_1 和 k_2 分别为吸附与解吸过程的速度常数。用平衡时瓶壁吸附铅、镉的量对照图中在 t 时的吸附量,可算出 K 值,基本上是一常数,符合动力学一级反应特征。通过公式可计算出 k_1 明显小于 k_2 。

5. 湖水及井水中铅、镉的吸附情况

将采集的水样立即用孔径 0.45 微米的滤膜过滤,容器(塑料瓶)用该滤液冲洗三遍,之后收集二瓶各 300 毫升滤液,保持原 pH 值。再取二瓶各 300 毫升样品,用硝酸酸化至 pH 1.99—2.00,在冰冻与常温下贮存,隔一定时间测定。水样不经酸化常温放置铅、镉损失较快,50 天浓度相差 5—8 倍,而酸化冰冻保存,基本无损失,酸化常温贮存有微量损失。自然水样成分较复杂,损失原因除瓶壁吸附外,可能还有其他因素,但水样酸化到 pH 1—2,贮存一个月无明显影响。

6. 解吸试验

将 pH 7.0—7.1 含铅 20ppb,镉 10ppb 的

溶液 200 及 100 毫升分别加入塑料瓶及玻璃瓶中,经两种途径解吸。(1)用硝酸直接将溶液酸化至 pH 1.99,每天间歇振荡 4 小时,二天后几乎完全解吸。(2)将溶液倒出,用 pH 9 的水冲洗二遍,再分别加入 pH 1.99 的水 200 及 100 毫升,同(1)振荡。二天后测定铅镉含量,与吸附值相比铅和镉回收率约达 80%,再用 1N 硝酸解吸,未发现器壁上有铅、镉溶解下来。由此可知,另 20% 可能在冲洗时丢失。为确定中性溶液中有无铅、镉的氢氧化物生成,取贮存 70 天的溶液用酸处理后测定,测定结果与不酸化的测定值基本一致。上述结果说明中性溶液放置过程铅镉的损失确是器壁的吸附结果。

溶液酸化后铅的解吸与文献[1]不完全一致,后者报道只有部分铅能解吸,这可能是具体条件及材料不同所致。

固体表面具有吸附作用的原因比较复杂,实验得到的吸附过程的表现平衡常数 k_1 与阳离子的第一水解常数 k_1 有线性关系^[2],大多数作者认为水解强的离子容易吸附,所以铅比镉更易吸附。

四、结论

在酸性介质中(pH 1.9—2.0),聚乙烯及硼硅玻璃表面对镉几乎不吸附,对铅有微量吸附。在微酸性介质(pH 4—5)中,对镉的吸附不明显,对铅有少量吸附。在中性(pH 7.0—7.1)介质中,对铅和镉均有明显吸附,但铅的吸附量大于镉。温度下降,吸附作用有所减弱。聚乙烯表面对镉的吸附过程基本遵循动力学一级反应。中性吸附体系用硝酸酸化至 pH 1.9 时,吸附的铅和镉几乎全部解吸。

参 考 文 献

- [1] Struempfer, A. W., *Anal. Chem.*, 45(13), 2251 (1973).
- [2] Schindler, P. W., *J. Colloid Interface Sci.*, 55(2), 469 (1976).