

Pb(Ⅱ)在Nafion修饰电极上的机理研究*

(Ⅱ)富集过程中的离子交换和物理扩散

刘斌^① 孙向英^① 徐金瑞^① 金继业^② 三轮智夫^②

(^①华侨大学应用化学系, 泉州 362011; ^②日本国岐阜大学工学部, 岐阜, 501-11)

摘要 测定 Pb(Ⅱ)在 Nafion 修饰电极上离子交换富集过程中的离子交换系数及物理扩散系数, 提出了该过程中, Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜中的浓度分布模型和 Pb(Ⅱ)离子交换与扩散模式.

关键词 Pb(Ⅱ), Nafion, 离子交换, 修饰电极

分类号 O 657.6

化学修饰电极反应理论的研究, 对充分发挥电极的功能性有着重大意义. 当前, 它已成为化学过程中的一个研究热点^[1~3]. 我们在 Nafion 修饰电极测定 Pb(Ⅱ)并获得满意结果的基础上^[4], 进一步对 Pb(Ⅱ)在 Nafion 修饰电极离子交换富集过程中的扩散本质进行了研究. 在非电解预富集过程中, Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜上进行离子交换和浓差导致扩散, 本文用计时安培、计时电量等方法测定了 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜中离子交换系数 k 为 1.4×10^5 和物理扩散系数 D_m 为 $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 并提出了离子交换模型、扩散模型和 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜中的浓度分布模式.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Nafion 修饰液: Nafion 117(由 Du Pont 公司提供, EW 1100, Na 式密度为 $1.58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[5] 配制质量分数为 0.1% Nafion 甲醇溶液. Pb(Ⅱ)标准溶液: $4.84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 贮备液. 其他试剂均为 AR 级或 GR 级, 溶液的配制等均用二次重蒸馏水.

主要仪器用 MODEL 173 型恒电位仪(Princeton 公司), 台式自动平衡记录仪(上海自动化二厂), AS-01 型微量金属分析仪(日本三菱化成工业股份公司). 三电极系统中玻碳旋转圆盘电极为工作电极, Pt 片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极.

1.2 Nafion 修饰电极的制备

参见文[4]

1.3 实验方法

把 Nafion 修饰电极浸入一定浓度的 Pb(Ⅱ)标准溶液中, 让 Pb(Ⅱ)在溶液相与 Nafion 膜之间达到平衡. 10 min 后取出电极, 用二次重蒸馏水充分清洗后, 转移到已通 10 min N_2 的盐

* 本文 1995-07-16 收到, 华侨大学与日本国岐阜大学共同科学研究协定资助项目

酸-酒石酸底液中,溶液表面继续用 N_2 饱和,最后进行计时安培及计时电量等法分析,记录电流、电量随时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 Pb(Ⅱ)在 Nafion 电极上的离子交换平衡交换系数

取不同浓度的含 Pb(Ⅱ)溶液,让 Nafion 修饰电极与溶液接触,达平衡后,用蒸馏水洗涤电极并移入 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 $3.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸的底液中进行恒电位库仑实验。通过其电量及 Nafion 体积,可计算出 Pb(Ⅱ)在膜中的浓度 C_A ,并作 C_A 与 C_S (Pb(Ⅱ)在溶液中的浓度)的关系曲线,如图 1 所示。

(1) 由曲线可知, C_S 在 $4.82 \times 10^{-8} \sim 9.65 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内与 C_A 成线性关系。当 C_S 超过 $9.65 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, C_A 不再随 C_S 的增加而增加,膜中的 Pb(Ⅱ)已达饱和,饱和 Pb(Ⅱ)的量为 $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol}$,而膜内 SO_3^- 的量为 $9.5 \times 10^{-9} \text{ mol}$ (Nafion 修饰量 $13 \mu\text{L}$, EW 1 100,密度为 $1.58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),比较这两个量,说明 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜上交换饱和时, SO_3^- 活性质点仍未完全被 Pb(Ⅱ)所占据。

(2) 从图 1 曲线的斜率可求出 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜上的交换系数 k 为 $k = C_A/C_S = 1.4 \times 10^5$ (Nafion 修饰量增大时, k 值稍有增加),在线性范围内, C_A 可以通过该式进行计算。

(3) 取两支电极,在相同条件下进行修饰,并与 Pb(Ⅱ)溶液接触相同时间后,一支立即进行阳极溶出测定,图 2 中曲线 1,另一支置于支持电解质中 2 h 后再进行阳极溶出测定,图 2 中曲线 2 结果如图 2 所示 (Pb(Ⅱ)浓度为 $2.42 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,支持电解质为 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $3.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)。

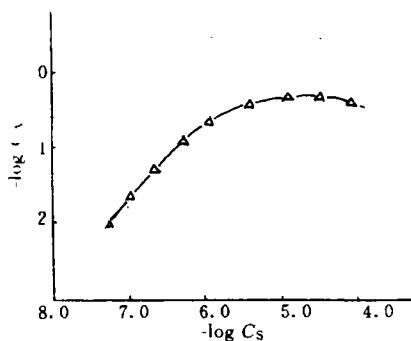


图 1 C_A 与 C_S 曲线

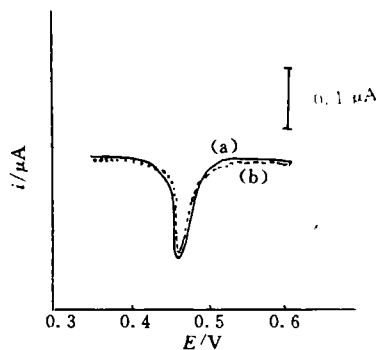


图 2 阳极溶出伏安曲线

可见,两支电极所产生的信号基本相同,说明 Nafion 的化学稳定性高,一旦 Pb(Ⅱ)进入膜中,由于具有较大交换系数 k ,而且溶液体积为 5 mL ,膜中 Pb(Ⅱ)虽会有所损失,但不影响测定,即使有支持电解质存在,也不易脱落损失,这对于非电解预富集应用于实验室之外的现场采样,然后再测定也是有利的。利用 Nafion 修饰电极非电解预富集 Pb(Ⅱ),由于交换系数大,交换速度也快,因能够达到预富集的目的,便于 Pb(Ⅱ)的分析测定。

同时经实验表明, Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜与溶液之间很快就能达到平衡(约小于 6 min)。

2.2 富集过程的离子交换与扩散模型

全氟聚合物 Nafion 膜, 由于具有磺酸基团 ($\text{SO}_3^- \text{Na}^+$), 使金属离子与之发生交换反应; 而聚合物的碳氟骨架, 又使阳离子及水极易在 Nafion 膜中扩散. 根据 Eisenberg⁽⁶⁾ 的三相模型, 我们认为在不加电压下进行富集 $\text{Pb}(\text{I})$, 其 $\text{Pb}(\text{I})$ 在 Nafion 膜中的扩散应是由浓差所导致的纯物理扩散. $\text{Pb}(\text{I})$ 在 Nafion 膜中的三相模型如图 3 所示.

$\text{Pb}(\text{I})$ 主要在 C 区与 SO_3^- 和 H_2O 形成“离子簇”. A 区是纯碳氟骨架(其中一些以微晶形式存在的). 而 B 区是一个界面区, 含有侧链物质, 其含水量及 SO_3^- 均较少, 只有少量的 $\text{Pb}(\text{I})$ 处于 B 区. 因此, C 区是主要的离子交换场所, $\text{Pb}(\text{I})$ 在 Nafion 膜中主要以形成“离子簇”的方式进行交换与扩散的.

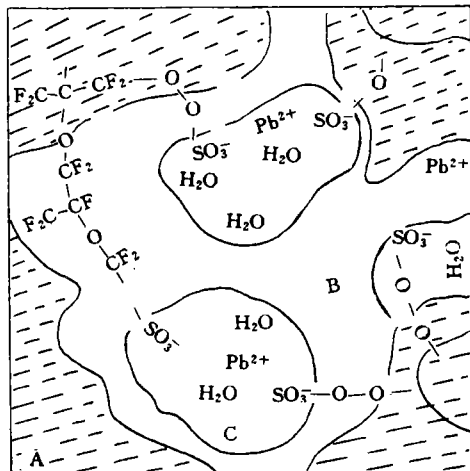
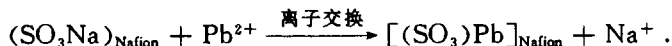


图 3 三相模型图



2.3 浓差引起的扩散系数 (D_m) 值的测定

在不加电压的情况下, $\text{Pb}(\text{I})$ 在 Nafion 膜中的扩散完全是由于浓差而引起的物理扩散, 扩散系数为 D_m . 由于交换系数 k 值较大, 并假设 Nafion 膜在溶胀后是均匀的, 则 D_m 可以从下式⁽⁷⁾求出

$$i = \frac{2rnFAC_s D_s^2 k}{(r+k)(\pi t)^{1/2}} \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1 - \frac{k}{r}}{1 + \frac{k}{r}} \right)^j \exp \left[- \left(j + \frac{1}{2} \right)^2 l^2 / D_m \cdot t \right],$$

其中 $r = (D_s/D_m)^{1/2}$, A 为电极表面积, l 为膜厚度, D_s 为 $\text{Pb}(\text{I})$ 在水溶液中的物理扩散系数 ($8.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)⁽⁸⁾. 根据以上方程, 我们在 pH 为 2 的支持电解质中, 加入一定量的 $\text{Pb}(\text{I})$ 标准溶液, 在修饰电极浸入之后, 立即进行计时安培分析, 并记录 $i-t$ 曲线, 如图 4 所示. 根据较短时间下的电流值, 并结合方程, 则可以求出 D_m , 由于 t 较短时 ($t \rightarrow 0$), i 主要是由于 $\text{Pb}(\text{I})$ 的物理扩散所引起的, 电子转移反应可以忽略. 经计算: \bar{D}_m 为 $1.5 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (用不同浓度的 $\text{Pb}(\text{I})$ 进行试验, 求出 \bar{D}_m).

2.4 离子交换富集 $\text{Pb}(\text{I})$ 的浓度分布模型

从三相模型看出, $\text{Pb}(\text{I})$ 主要是在 C 区形成“离子簇”, 而且一个 $\text{Pb}(\text{I})$ 要与两个 SO_3^- 及相应量 H_2O 形成“离子簇”. 因此, 我们认为在电极表面与 Nafion 界面处, SO_3^- 的相对量较膜中少, $\text{Pb}(\text{I})$ 与 SO_3^- 形成“离子簇”的可能性比在膜中小. 造成了趋于这个界面的 $\text{Pb}(\text{I})$ 浓度降低. 由于膜与溶液的界面也有同样的原因, 使 $\text{Pb}(\text{I})$ 浓度降低, 但该界面处于与溶液直接接触, 估计靠近该界面膜内 $\text{Pb}(\text{I})$ 的浓度比电极与 Nafion 界面 $\text{Pb}(\text{I})$ 的浓度要大. C 区是主要的离子交换场所, 因而膜中 $\text{Pb}(\text{I})$ 浓度较大. 综观以上因素, 认为膜中 $\text{Pb}(\text{I})$ 的分布模型见图 5 所示(富集方程为 $C_A = C_s \cdot k$).

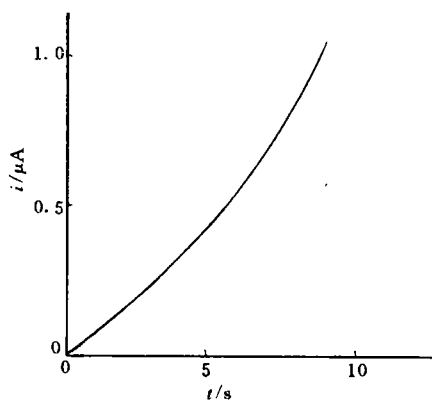
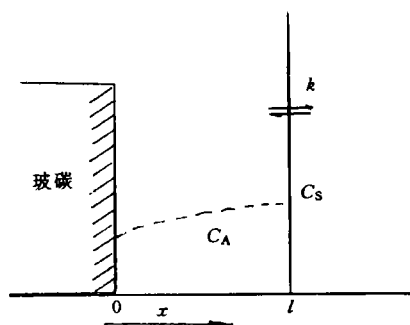
图4 $i-t$ 曲线图

图5 富集过程中 Pb(Ⅱ)在膜中浓度分布图

参 考 文 献

- 1 韩吉林, 俞爱民, 陈洪渊. 生物分子电催化的研究. 化学学报, 1995, 53(4): 362~368
- 2 戴洪礼, 吕鸣祥. 修饰酶电极的响应特性. 物理化学学报, 1993, 9(1): 35~40
- 3 董绍俊, 宋发益. 聚苯胺薄膜修饰电极对抗坏血酸的电催化氧化. 物理化学学报, 1992, 8(1): 82~86
- 4 金利通, 刘 斌, 方禹之. 痕量铅在 Nafion 修饰电极上的离子交换及其测定的研究. 高等学校化学学报, 1990, 11(3): 236~239
- 5 Szeftinmay M N, Martin C R. Ion-exchange electivity of Nafion films on electrode surface. Anal. Chem., 1984, 56: 1 898~1 902
- 6 Eisenberg A, Yeager H L. Perfluorinated iomomer membranes. Washington: American Chem. Soc., 1982. 49~50
- 7 White S H, Lealdy J, Bard A J. Polymer films on electrodes. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 4 811~4 817
- 8 Meites L, Zuman P, Rupp E B. CRC handbook series in inorganil electrochemistry; Volume V. Florida: CRC Press, 1985. 212~213

A Study on the Mechanism of Pb(Ⅱ) Action on Nafion Modified Electrodes

(Ⅱ) Ion-Exchange and Diffusion during Preconcentration

Liu Bin^① Sun Xiangying^① Xu Jinrui^① Jin Jiye^② Tomoo Miwa^②

(①Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou; ②Fac. of Engrg, Gifu Univ., Gifu, 501-11, Japan)

Abstract A determination was made on ion-exchange coefficient and diffusion coefficient of Pb(Ⅱ) over Nafion modified electrodes during the process of ion-exchange concentration. On this basis, the authors put forward a model of Pb(Ⅱ) concentration distribution over Nafion polymer film and a model of Pb(Ⅱ) ion exchange and diffusion during this process.

Keywords Pb(Ⅱ), Nafion, ion-exchange