July , 2 0 1 0

Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory

元胞自动机模拟痕量铅离子在硅油-碳糊电极上 吸附富集的动力学

朱永春 $^{\scriptsize{\scriptsize{\tiny 1}}}$ 朱秀荣 a 张月秋 林 丹

(辽宁省高校 生物系统进化与农业生态"重点实验室 沈阳师范大学化学与生命科学学院化学系 沈阳市黄河北大街 253 号 110034)

a(吉林工程技术师范学院机械工程学院 长春市凯旋路 3050号 130052)

摘 要 利用元 胞自动机原理. 在 SCILAB 自由数学计算工具软件平台上设计并完成了铅在硅油-石 墨粉碳糊电极上吸附过程的动力学模拟和等温吸附曲线的模拟。获得的吸附速率常数与实验结果完全一 致,并表明其吸附机理遵从朗格缪单分子层吸附机理,为实验研究结果提供了理论依据。

关键词 元胞自动机: 痕量铅: 硅油-碳糊电极: 吸附富集动力学: 计算机模拟

中图分类号: 0 657. 14 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2010) 04-1297-03

1 引言

元胞自动机(Cellular automata, CA)是由Neumann最早提出的一个在时间、空间和系统状态都 是离散化的动力学系统,是非线性科学的一种重要的研究方法[1,2]。所研究的体系空间规则的被离 化成为一维、二维及三维网格点,称为元胞(cell),并可用离散或连续的参数描述每个点的状态。时 间也被离散化,每点状态随时间的变化只与局部邻域状态有关。根据体系的性质和被描述的物理量 的特点,采用不同的运算规则,即可很好地描述复杂体系的宏观和微观状态,特别是过程动力学。元 胞自动机广泛应用于物理[3]、化学[4]、生物[5]、环境[6]、冶金[7]等领域。

在硅油-石墨粉碳糊电极上电化学吸附富集并测定水溶液中铅的研究中[8],铅与电极表面上活 性点具有相互作用, 根据元胞自动机的特点, 通过对电极表面活性点进行离散化, 尝试对其吸附富 集的动力学过程进行模拟,本文即是模拟结果,与实验数据一致。

实验结果与计算方法

由实验结果[8]可知,给定标准铅溶液的浓度,铅的氧化峰电流与富集时间呈指数关系。为了模 拟方便, 对峰电流进行归一化处理, 即实验获得的峰电流除以最大的峰电流, 将归一化的峰电流 (iNom)对富集时间(t)作图,仍为曲线,如图 1 所示。对曲线进行非线性回归,获得回归方程为:

$$i^{\text{Norm}} = 1.0306(1 - e^{-0.07748t}), r = 0.99022, \text{SD} = 0.0388$$
 (1)

获得实验动力学一级速率常数为 0. 07748min⁻¹, 此为动力学模拟的重要参数, 通过模拟获得 的谏率常数应该接近此值。

朱秀荣(1967一),女,吉林省怀德县人,副教授,主要从事数控技术、加工与编程等方面的教学与科研工作。

收稿自期?2010-01-04.接受自期空010103-02 Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.d

① 联系人, 电话: (024) 86593298; E-mail: yonghcunzhu@ 126. com

作者简介: 朱永春(1955一), 男, 吉林省怀德县人, 教授, 主要从事电分析与电化学教学与科研工作。

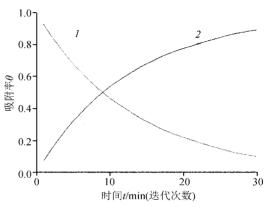
按照朗格缪单分子层吸附动力学理论,每个吸附活性点只能吸附一个原子或分子,表面覆盖度 (A) 是吸附时间(t) 的函数^[9]:

$$\theta = K'(1 - e^{-k_{ad}t}) \tag{2}$$

其中: K' —— 饱和吸附量: k_{ud} —— 吸附速率常数, 可见实验结果满足朗格缪单分子层吸附动力学。 电极表面被 100×100 个二维格点离散化, 每一格点 的初始状态值为 0",表示没有吸附离子的空活性吸 附点, 随机产生 100×100 个均匀随机数组成新的矩 阵,取0-0.0738作为接受的概率区间,在此区间内 的矩阵单元状态为"",其他为""。每次的随机矩阵 的产生相间为一个单位时间, 如果某格点的状态大干 ""则通过状态检查设定为""这意味着每一个活性 点只能吸附单层单个铅,某一点多次与铅原子相遇, 只有第一次有效。按照此规则,以 SCILAB 提供的自 由数学工具软件进行编程[10,11],列于附件中。

结果与讨论

按照2节中描述的方法,取单位时间为分钟,则 包括实验时间范围内, 取迭代次数为30次, 编写程序

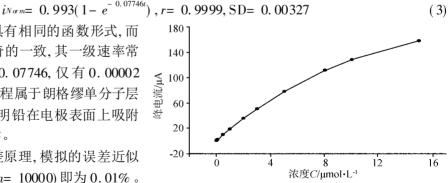


元胞自动机模拟的铅在电极表面上的 覆盖度随时间变化曲线

并运行,获得模拟曲线如图 1 所示。其中电极表面未被覆盖的比率[$(1-\theta)$]—t,曲线 1]随时间增加 而降低(图 1 曲线 1), 而铅在电极表面上吸附的覆盖度(θ —t, 曲线 2) 上升(图 1 曲线 2), 与实验曲 线相比,具有相似的趋势。

将该归一化电流随时间的模拟曲线进行非线性回归, 获得与实验曲线一致的结果, 其回归方程 为:

根据随机数的误差原理,模拟的误差近似 为 1/n, 当 n 值较大时(n=10000) 即为 0.01%。 这一点也可从模拟结果的比较上看出,经过多 次运行、结果的误差范围为



模拟的峰电流随浓度变化关系曲线

- 0.00002-0.00004, 最大误差为±0.00003, 相对误差为 0.04%。

改变模拟中吸附铅离子在总元胞中的分数,相当于改变吸附物质的浓度。根据实验结果,铅离 子在 $0.03-8.0\mu_{mol} \cdot L^{-1}$ 浓度范围内与铅的氧化峰电流呈线性关系, 在此范围内进行模拟, 在迭 代次数10处读取模拟的覆盖度,转化成峰电流。将模拟获得的峰电流对浓度作图,获得等温吸附曲 线如图2所示。在 $0-8\mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,获得线性回归方程为, $i_0 = 3.89+$

 $(\mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, r = 0.9955, \text{SD} = 4.1)$ 。与文献[8]中的标准方程相比,两者非常接近。此结果表明,元胞自动机方法不仅可以模拟吸附过程的动力学,也能很好地模拟等温吸附曲线。

4 结论

综上所述,我们应用元胞自动机原理,成功设计并模拟了铅在碳糊电极表面上吸附的动力学,获得了与实验结果一致的吸附速率常数,表明该吸附过程属于朗格缪单分子层吸附机理。此结果表明,元胞自动机是模拟动力学过程的强有力工具,只要根据作用机理设计好运行规则,就能够简单方便地获得需要的过程信息。占用资源很小的SCILAB自由数学软件,在随机数产生和运算中功能强大,使用方便,绘图简单,使用很少的语句,能够解决复杂的问题,是化学的教学和科研中有利的助手和工具。

参考文献

- [1] Neumann J. Theory of Self-Reproducing Automata[M]. Urbana: University of Ikkinois Press, 1996. 130—1680.
- [2] Wolfram S. Cellular Automata as Models of Complexity [J]. Nature, 1984, 311(4): 419-422.
- [3] Wolfram S. Statistical M echanics of Cellular Automata [J]. Rev. Mod. Phys., 1983, 55(3):601-640.
- [4] Ferguson R A. Modelling and Simulation of Reaction Kinetics in Advanced Resist Process for Optical Lithography [D]. Berk eley: University of California, 1991.
- [5] Kansal A R, Torquato S. Simulated Brain Tumor Growth Dynamics Using a Three-Dimensional Cellular Automata[J]. J. Theor. Biol., 2000, 203(4): 367—382.
- [6] 张芳芳, 乔俊飞, 刘超彬等. 污水处理中吸附和稳定过程的细胞自动机模型[A]. 2005 年中国智能自动化会议论文集[C]. 北京:中国智能自动化会议, 2005. 950—955.
- [7] 张林, 王邵青, 叶恒强. 铁素体晶粒形核与生长的元胞自动机模拟[J]. 计算材料学, 2007, (9): 1869—1873.
- [8] 陈庆阳, 张月秋, 林丹等. 硅油-碳糊电极上微分脉冲伏安法测定痕量铅[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1314—1318.
- [9] Karpovich D S, Blanchard G J. Direct M easurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface[J]. Langmuir, 1994, 10(9): 3315—3322.
- [10] Wolfram S. Cellular Automata Fluids 1: Basic Theory [J]. J. Statis. Phys., 1986, 45: 471-526.
- [11] Chancelier J P, Delebecque F, Gomez C et al. Introduction à Scilab[M]. France: Springer-Verlag, 2002.

Electrochemical Adsorption Kinetics Simulation of Lead on Silicone Oil-Graphite Carbon Paste Electrode by Cellular Automata with SCILAB

ZHU Yong-Chun ZHU Xiu-Rong ZHANG Yue-Qiu LIN Dan

(College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, P. R. China)

a (Institute of Electric Mechanic Engineering, Jilin Teachers' Institute of Engineering & Technology, Changchun 130052, P. R. China)

Abstract The electrochemical adsorption kinetics and isothermal adsorption of lead on silicone oil graphite carbon paste electrode surface was designed and simulated by cellular automata technique with SCILAB mathematical software. The adsorption follows the Langmuir single molecular adsorption layer mechanisms with the adsorption first rate constant being accord well with the experimental value. The simulation result offers a basic theoretical evidence for the experimental results.

Key words Cellular Automata; Trace Lead; Silicone-Carbon Paste Electrode; Dynamics of © 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House, All rights reserved. http://www.carbon.com/puter/Simulation/