

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2015.07.002

不同浓度 Na^+ 在紫色土颗粒表面 电场作用下的吸附动力学研究^①

杜 伟, 李 航, 李 睿, 刘新敏

土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715

摘要: 土壤颗粒表面大量的负电荷会在固-液界面产生强大的电场, 影响土壤溶液中离子的吸附过程. 本文以紫色土 K^+ 饱和样为研究对象, 运用考虑表面电场的动力学新模型研究了不同浓度 Na^+ 离子的吸附动力学过程. 实验结果表明: ① 当 Na^+ 离子浓度为 9.565×10^{-5} mol/L 时吸附过程中会出现明显的零级动力学特征和一级动力学特征. ② 浓度为 7.826×10^{-4} mol/L 和 9.855×10^{-3} mol/L 时 Na^+ 吸附过程中仅表现出一级动力学特征, 这是因为增加 Na^+ 浓度后屏蔽电场的能力增强, 从而表现出弱静电力吸附下的一级动力学过程. ③ 实验中 Na^+ 的平衡吸附量随离子浓度的增加而递增, 吸附速率随离子浓度递增而加速. ④ 体系中 K^+ 亚稳吸附量随 Na^+ 离子浓度增加而递减, 随表面电位递减而递减. 通过对不同浓度下 Na^+ 吸附动力学特征分析, 对了解离子交换吸附机理具有一定指导意义.

关键词: 固-液界面; 吸附动力学; 吸附速率; 平衡吸附量; 能量势垒

中图分类号: S153

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)07-0007-09

土壤的离子吸附是土壤最重要的化学性质之一, 是土壤具有供应、保蓄养分元素, 对污染元素、污染物具有一定自净能力和环境容量的根本原因. 目前, 许多学者运用化学动力学方法揭示土壤中离子吸附的机理, 并且得出了经验或者半经验模型^[1-7]. Sparks^[8] 等认为, 离子吸附和扩散是两个完全不同的过程, 离子扩散是整个离子交换过程的限速步骤. 并且, 许多人认为离子扩散是由浓度梯度引起的, 因此直接运用 Fick 扩散定律来描述离子的扩散过程^[1, 9]. 根据经典的 Fick 扩散定律, 当两相离子浓度不同时, 由于受浓度梯度的影响, 离子会从高浓度处向低浓度处扩散, 直至两相离子浓度差为零^[10-11]. 然而, 虽然土壤宏观上呈电中性, 但是土壤胶体颗粒表面带有大量电荷会在表面附近形成强大的电场. 有研究者计算了不同类型土壤颗粒的表面电场均达到 10^8 V/m, 这将使得胶体颗粒表面的离子浓度与本体溶液中的离子浓度相差数千倍^[12-14]. Li^[15] 等研究发现, 溶液中的离子交换吸附实质上是在土壤表面电场作用下的扩散过程, 因此离子的吸附/扩散过程必定是在浓度梯度和电位梯度共同作用下的结果, 从而导致离子从低浓度处(本体溶液)向高浓度处(双电层)扩散并在离子扩散平衡时服从 Boltzmann 分布而不是与本体溶液浓度相等的均匀分布.

Kemper 和 van Schaik^[16] 运用 Nernst-Plank 方程描述离子的扩散过程, 但他们只考虑了带电离子产生的弱电场, 而忽略了胶体颗粒表面电荷产生的强外电场. 并且这个外电场随双电层中离子分布而变化^[17].

① 收稿日期: 2013-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41201223).

作者简介: 杜 伟(1987-), 男, 甘肃陇西人, 硕士研究生, 主要从事土壤胶体化学研究.

通信作者: 李 航, 教授, 博士研究生导师.

在等温条件下, Fokker-Planck 方程或者 Smoluchowski 方程可以描述离子在电场中的扩散过程. 然而, 由于方程自身的复杂性, 即使在简单的初始和边界条件下获取方程的解依然很困难. Samon 等^[18]运用 Poisson 方程并结合 Nernst-Planck 方程描述双电层中离子的扩散过程, 但是根据电中性法则, 如果 A^+ 离子进入双电层中破坏了原有平衡, 为保持电中性, 双电层中必须有 B^+ 离子扩散出来后才可再次平衡. Samon 等并没有考虑这个事实, 因此他们的研究不符合真实环境中的离子扩散过程. Li 等重新建立了考虑表面电场作用下的离子吸附动力学新模型^[15, 19], 并运用该动力学方法研究了紫色土 Mg^{2+}/K^+ 、 Ca^{2+}/K^+ 吸附动力学特征. 本文将在此基础上对紫色土中同价离子 Na^+/K^+ 吸附动力学过程进行研究, 为进一步揭示土壤中离子吸附机理提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

硝酸钠、硝酸钾均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; AXLB 实验室超纯水机, 重庆阿修罗科技发展有限公司出品; FA2004A 电子天平, 上海精天电子仪器有限公司出品; DBS-100 电脑全自动部分收集器及 BT-200B 数显恒流泵为上海沪西分析仪器厂出品; 日立 Z-5000 原子吸收分光光度计, 日立(中国)有限公司生产.

1.2 实验方法

1.2.1 实验样品的制备

供试土壤为采自重庆市北碚区西南大学紫色土监测基地的中性紫色土. 根据 Low 的方法^[20]测得紫色土 pH 值为 7.08 时的阳离子交换量为 29.92 cmol/kg, 比表面积为 97 500 m^2/kg . 取 1 份 50 g 紫色土样品加入 0.1 mol/L 的 KNO_3 1 000 mL 溶液振荡 24 h, 离心去掉上清液, 反复处理 3 次, 使紫色土颗粒表面负电荷被 K^+ 吸附饱和. 然后将离子吸附饱和后的样品用超纯水洗去本体溶液中多余的 K^+ 离子, 将所得样品烘干后磨细过 0.25 mm 筛备用.

1.2.2 固-液界面离子吸附实验

离子吸附实验采用“静态恒流法”^[17]. 称取 K^+ 饱和样 0.5 g 左右(实验完成后, 烘干样品再精确称得样品的实际质量), 平铺在铺有滤纸的交换柱上. 为尽可能消除离子扩散受纵向浓度梯度的影响, 样品层应尽可能薄. 本实验设计的样品层厚度约为 0.2~0.3 mm, 样品面积约为 15 cm^2 . 然后在 298 K 的恒温下分别与给定浓度(9.565×10^{-5} , 7.826×10^{-4} , 9.855×10^{-3} mol/L)的交换液 $NaNO_3$ 以 0.5 mL/min 的恒定流速通过交换柱上的待交换样品, 9.565×10^{-5} mol/L 和 7.826×10^{-4} mol/L 的处理用自动部分收集器按 20min 的设定时间间隔收集从实验装置中流出的流动液. 由于浓度加大后离子吸附速率加快, 因此浓度为 9.855×10^{-3} mol/L 的处理用自动部分收集器按 5 min 的设定时间间隔收集从实验装置中流出的流动液. 用火焰光度计分别测定流出液中 Na^+ 的浓度, 分别称取实验前后试管各自的质量以及测定流出液中 Na^+ 浓度及原液 Na^+ 浓度, 计算出 Na^+ 的吸附量.

2 结果与讨论

2.1 表面电场作用下的 Na^+/K^+ 吸附动力学过程

我们在 298 K、pH 为 7.08 时分别以给定浓度(9.565×10^{-5} , 7.826×10^{-4} , 9.855×10^{-3} mol/L)的交换液 $NaNO_3$ 淋洗中性紫色土 K^+ 饱和样, 测定了土壤 Na^+ 离子单位面积吸附量 $N(t)/S$ 与吸附发生时间 t 之间的关系, 结果见图 1.

图 1 反映出不同浓度 Na^+ 离子的单位面积吸附量随时间变化的趋势. 当 Na^+ 离子浓度为 9.565×10^{-5} , 7.826×10^{-4} 和 9.855×10^{-3} mol/L 时其吸附动力学速率分别为 0.386 5, 7.663 和 121.7 mmol/(min · m^2). 土壤颗粒表面存在大量的电荷, 这些表面电荷会在固-液界面产生强大的电场, 影响土壤溶液中离子的吸

附过程. 然而, 通过图 1 无法反映表面电场对离子吸附的影响. 考虑了颗粒表面电场影响下的离子吸附动力学过程才能表征真实土壤中离子的吸附动力学特征.

李航^[21]等研究发现, 如果土壤颗粒表面对离子吸附存在快速的强吸附作用, 则吸附过程(k_1)中可能存在零级动力学特征, 其动力学方程为:

$$\frac{dN_i(t)}{Sdt} = k_1 \quad (1)$$

式中: $N_i(t)$ 为离子在 t 时的吸附量; S 为比表面积.

速率常数 k_1 为:

$$k_1 = \frac{D_{pi}}{l^2} f_{i0} \int_0^l e^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (2)$$

其中, l 为扩散距离; f_{i0} 是 i 离子在主体溶液中的溶度; Z 为离子的电荷数量; F 是法拉第常数; $\varphi(x)$ 是双电层中离子在 x 处的表面电位; R 是摩尔气体常数; T 是绝对温度; D_{pi} 为离子 i 在土壤中的扩散系数, 通常 $D_{pi} = \theta(l/le)^2 D_i r^{[16]}$; θ 是体积含水量; $(l/le)^2$ 是弯曲因子; D_i 是离子 i 在水溶液中的扩散系数; r 是考虑离子相互作用的系数. 然而, 当表面的强静电力吸附作用达到饱和体系后, 离子将在较弱的静电力作用下继续扩散, 离子扩散距离将由 $0-l$ 缩短至 $0-l'$, 离子的吸附动力学将表现为一级动力学特征, 此时吸附过程(k_2)的动力学方程可以表达为:

$$\frac{dN_i(t)}{Sdt} = k_2 \left[1 - \frac{N_i(t)}{N_\infty} \right] \quad (3)$$

平衡吸附量为:

$$N_\infty = S f_{i0} \int_0^l e^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (4)$$

速率常数 k_2 为:

$$k_2 = \frac{\pi^2 D_{pi}}{4l'^2} f_{i0} \int_0^{l'} e^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (5)$$

为了直接利用实验数据, 将(1),(3)式表示成差分形式:

$$\frac{N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)}{S(t_{m+1} - t_m)} = k_1 \quad (6)$$

$$\frac{N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)}{S(t_{m+1} - t_m)} = k_2 \left[1 - \frac{N_i(t_{m+1/2})}{N_\infty} \right] \quad (7)$$

其中 $m = 1, 2, 3, \dots$; $N_i(t_{m+1/2}) = N_i(t_m) + 0.5[N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)]$. 直接利用恒流实验中得到的动力学实验数据, 用 $[N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)]/S(t_{m+1} - t_m)$ 对 $N_i(t_{m+1/2})$ 作图, 所得结果列于图 2.

由图 2 可知: ① 当 Na⁺ 离子浓度为 9.565×10^{-5} mol/L 时, 实验初期出现了零级动力学特征, 所以样品对 Na⁺ 存在强吸附作用, 这是因为在实验初始阶段颗粒表面的强大电场会产生一个强负能量区, 当扩散双电层中的 Na⁺ 离子进入这个强负能量区时被牢牢地吸附在胶体颗粒表面, 并且很难从颗粒表面逃逸出来, 表现为吸附的阳离子很快从土壤溶液中消失, 此时土壤表面附近溶液中这个阳离子的活度近似为零, 表现出了零级动力学特征; 经过 60 min 后, 转变为弱电场作用下的一级动力学过程, 此时的吸附速率常数 k_2 大于 k_1 , 这是因为强吸附达饱和后, 离子的实际扩散路径变短, 导致离子的吸附速率加

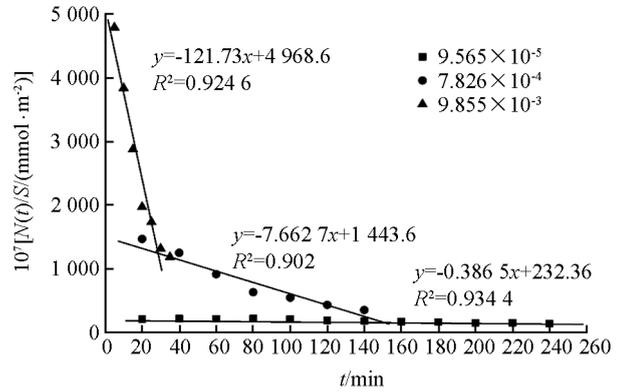
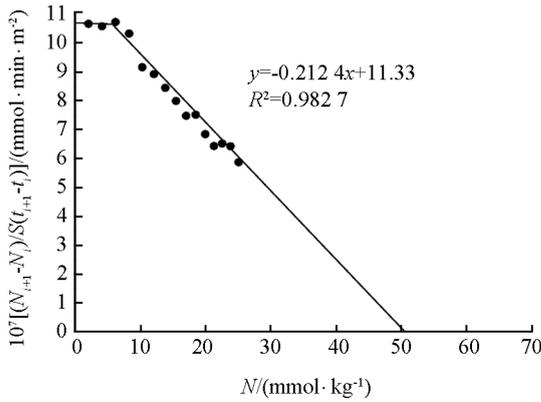
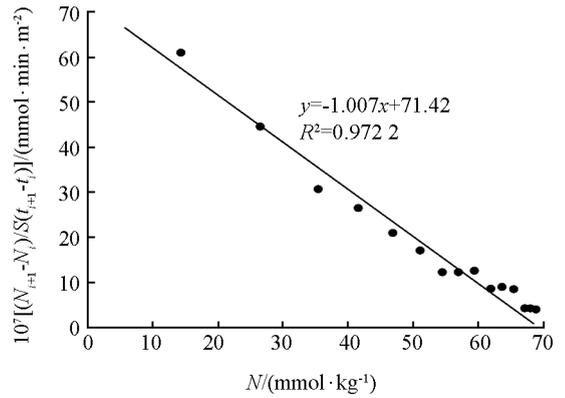
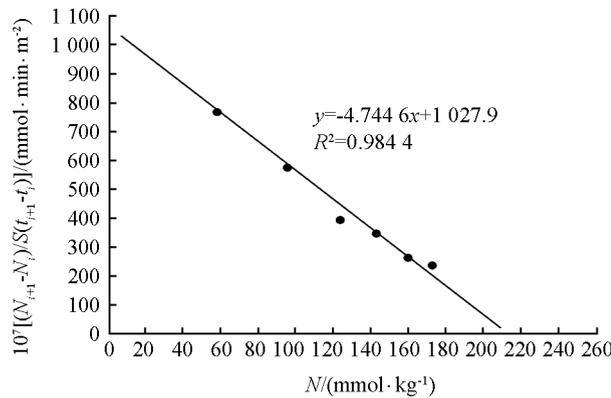


图 1 不同浓度 Na⁺ 离子吸附动力学实验结果

快。② 当 Na^+ 离子浓度为 7.826×10^{-4} 和 9.855×10^{-3} mol/L 时, Na^+ 在紫色土 K^+ 饱和样表面的吸附过程仅出现了弱电场作用下的一级动力学过程。这是因为增大离子浓度后扩散双电层被压缩变薄, 并且大量的 Na^+ 离子进入双电层, 表面电场被强烈屏蔽, 整个吸附进程都是在弱电场作用下进行。③ 不同浓度的 Na^+/K^+ 吸附动力学实验中的斜率并不相同, 并随着 Na^+ 浓度的升高而增大, 说明 Na^+ 离子的吸附速率随着浓度的升高而加快。④ 不同浓度的 Na^+ 与 K^+ 交换时, 与横坐标相交处所对应的值并不相同, 说明 Na^+ 浓度影响颗粒表面对 Na^+ 的吸附。根据图 2 可以得出速率方程中的各参数值: 吸附速率 k 、平衡吸附量 N_∞ 、斜率 $\pi^2 D_{pi}/4l'^2 S$, 所得结果列于表 1。

(a) 9.565×10^{-5} mol/L(b) 7.826×10^{-4} mol/L(c) 9.855×10^{-3} mol/L图 2 紫色土中不同浓度 Na^+/K^+ 的吸附动力学实验结果表 1 不同浓度的 Na^+ 在紫色土 K^+ 饱和样表面的吸附动力学参数

电解质体系/ (mol · L ⁻¹)	$\pi^2 D_{pi}/4l'^2 S$	$10^7 k_1 /$ [mmol · (min ⁻¹ · m ⁻²)]	$10^7 k_2 /$ [mmol · (min ⁻¹ · m ⁻²)]	$N_\infty /$ (mmol · kg ⁻¹)
9.565×10^{-5}	0.212 4	10.58	11.33	53.34
7.826×10^{-4}	1.007	—	71.42	70.96
9.855×10^{-3}	4.745	—	1028	216.6

从表 1 可以看出, ① Na^+ 离子浓度从 9.565×10^{-5} 增加到 7.826×10^{-4} mol/L 时, 斜率 $\pi^2 D_{pi}/4l'^2 S$ 值增大, 这是因为 Na^+ 离子浓度升高后, 单位时间内进入扩散双电层的 Na^+ 离子数量增加, 致使下一单位时间内进入双电层的 Na^+ 离子实际扩散路径缩减, 导致 $\pi^2 D_{pi}/4l'^2 S$ 变大; 浓度进一步加大到 9.855×10^{-3} mol/L 时, 斜率 $\pi^2 D_{pi}/4l'^2 S$ 值急剧增加, 这是因为实验中 Na^+ 浓度为 9.855×10^{-3} mol/L 时离子的吸附速率相对于 7.826×10^{-4} mol/L 时急剧增加, 单位时间内进入双电层的离子数量急剧增加, 离子的扩散路径急剧缩短。② Na^+ 浓度为 9.565×10^{-5} , 7.826×10^{-4} 和 9.855×10^{-3} mol/L 时平衡吸附量分别为 53.34, 70.96 和 216.6 mmol/kg。这是因为相对低浓度 Na^+ 只能与双电层最外层 K^+ 发生交换, 相对浓度增加后

Na⁺可与双电层内层更多的K⁺发生交换.

总之,不同浓度的Na⁺/K⁺交换,它们的吸附动力学各参数及平衡吸附量都不相同.下面将从表面电场及活化能的角度来分析其原因.

2.2 不同浓度Na⁺吸附过程中表面电场的计算

根据Gouy-Chapman理论^[22],双电层中 x 处的电位 $\varphi(x)$ 可表示为:

$$\varphi(x) = \frac{4RT}{ZF} \tanh^{-1}(ae^{-\kappa x}) \quad (8)$$

其中Debye-Hückel参数 $\kappa(m^{-1})$ 为:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 Z^2 f_{i0}}{\epsilon RT}} \quad (9)$$

$$a = \tanh\left(\frac{ZF\varphi_0}{4RT}\right) \quad (10)$$

紫色土K⁺饱和样表面电位 φ_0 为^[23]:

$$\varphi_0 = -\frac{2RT}{ZF} \ln\left(\frac{1-a}{1+a}\right) \quad (11)$$

通过式(9)至(11)可求出(8)中的 $\varphi(x)$ 值.由于表面电场强烈影响离子的吸附过程.根据Sposito^[22]的研究,本实验中紫色土K⁺饱和样表面电场 $E(x)$ 在不同浓度Na⁺中可表示为:

$$E(x) = -\sqrt{\frac{2RT}{\epsilon_0 \epsilon_r} [f_{i0} (\exp^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} - 1)]} \quad (12)$$

式(12)中, ϵ_0 是真空中介电常数,其值为 $8.85 \times 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$; ϵ_r 是静态水的相对介电常数,其值为81. $\varphi(x)$ 是双电层中 x 处的电位.

根据求得的表面电场值,实验中不同Na⁺浓度下紫色土K⁺饱和样的电场分布可表示成如图3所示的形式.

我们对图1,2,3及表1可知:①在距离颗粒表面0~100 nm范围内土壤表面电场强度均达到了 $10^5 \sim 10^8$ V/m,进入双电层的Na⁺离子在此强大的外电场作用下加速扩散,考虑电场作用后浓度为 9.565×10^{-5} , 7.826×10^{-4} 和 9.855×10^{-3} mol/L时Na⁺吸附动力学速率为11.33,71.42和1028 mmol/(min·m²)分别是图1中各浓度下Na⁺离子吸附动力学速率(0.3865,7.663和121.7 mmol/(min·m²))的29.31,9.320和8.447倍.②不同浓度下,表面电场强度的衰减速度不同,当Na⁺浓度为 9.855×10^{-3} mol/L时,表面电场强度的衰减速度最快,表面电场的分布只在(0~30) nm范围内;当Na⁺浓度为 7.826×10^{-4} mol/L时,表面电场的分布在(0~100) nm范围内;当Na⁺浓度为 9.565×10^{-5} mol/L时,表面电场的分布在(0~310) nm范围内.③当离子与颗粒表面间距离大于5 nm后,同一距离处表面电场强度随Na⁺浓度减小而显著增强.在 $x=5$ nm处,Na⁺浓度为 9.565×10^{-5} mol/L时土壤电场最强,达到了 1.001×10^7 V/m,这就可以解释在此浓度下Na⁺/K⁺交换初期出现强静电力作用下的零级动力学特征,而一段时间后,近表面区域的强静电力吸附作用已达到饱和,随着土壤电场的衰减Na⁺转向弱电场作用下的一级动力学过程;Na⁺浓度为 7.826×10^{-4} 和 9.855×10^{-3} mol/L时,表面电场为 9.938×10^6 和 8.973×10^6 V/m,土壤电场随离子与颗粒间距离增加而迅速衰减,因此Na⁺/K⁺交换动力学过程就仅仅

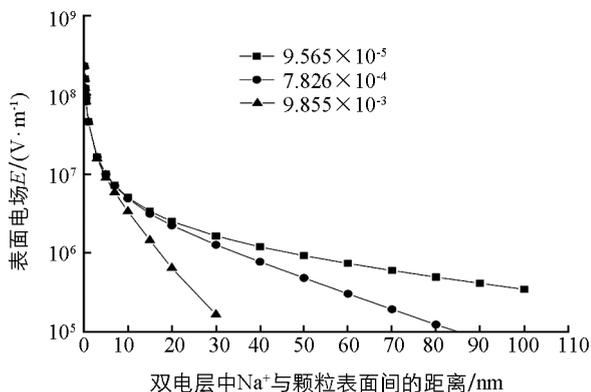


图3 不同Na⁺浓度下紫色土K⁺饱和样的表面电场强度分布

表现为弱静电力作用下的一级动力学过程。

2.3 体系活化能对动力学过程的影响

值得注意的是,不同浓度的 Na^+/K^+ 体系中, Na^+ 的平衡吸附量不相同. 由表 1 可知, 当 Na^+ 离子浓度为 $9.855 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时的平衡吸附量为 216.6 mmol/kg , 浓度为 7.826×10^{-4} 和 $9.565 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时的平衡吸附量分别为 70.96 和 53.34 mmol/kg , 他们分别是紫色土阳离子交换量(CEC)的 72.4% , 23.7% 和 17.8% . 由于本研究采用的动力学测定方法为恒流法, 即反应物(Na^+)浓度不变, 而产物(K^+)不断被取走, 因此 Na^+/K^+ 反应不受交换平衡常数的制约, 即达到平衡时表面上所吸附的 K^+ 将彻底被 Na^+ 交换下来. 所以, 从理论上, 动力学数据得到的 Na^+ 平衡吸附量应与阳离子交换量相等. 然而, 各浓度下 Na^+ 的平衡吸附量都低于 CEC, 而且随本体溶液 Na^+ 的降低, 平衡吸附与 CEC 值之间的差越大. 当浓度低至 $9.565 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 平衡吸附量仅为阳离子交换量的 17.8% . 出现这种情况的可能原因是, 当本体溶液中 Na^+ 浓(活)度低时, 其化学势也低, 所以 Na^+/K^+ 交换需要的活化能高, 使交换速率变慢. 这样, 虽然从热力学的角度交换反应可以彻底完成, 但因动力学速率太慢, 导致在实验的有限时间里无法真正达到平衡, 从而出现了平衡吸附量低于阳离子交换量的实验结果. 接下来我们将对此进行进一步的分析.

如果双电层中吸附态离子的总位能低于整个体系离子交换吸附的活化能, 即使表面电场使得离子的吸附动力学速率加快, 但在这种情况下离子吸附的动力学速率也可能变慢. 只有当体系中 Na^+ 的化学位超过整个体系离子交换吸附的活化能(势垒), 离子的交换反应速率才不受体系能量势垒限制, 此时离子的吸附动力学速率才会在电场中加速. 随着本体溶液浓度的增加, Na^+ 的平衡吸附量递增, 这是因为本体溶液中 Na^+ 离子浓度较低时, 体系中 Na^+ 的化学势能较低, 而双电层内层的 K^+ 具有很强的吸附能, 因此两者间存在较大的能量势垒 ΔE (图 4), 此时进入双电层的 Na^+ 只能与双电层最外层解吸的 K^+ 发生快速交换过程; 随着本体溶液中 Na^+ 浓度递增, 体系中 Na^+ 的化学势增加, 此时与吸附态 K^+ 之间的能量势垒差 ΔE 缩小, Na^+ 能与更多的 K^+ 实现快速交换, 大量进入扩散双电层的 Na^+ 将样品表面更多吸附态 K^+ 解吸下来.

2.4 不同浓度的 Na^+/K^+ 体系中离子化学势能的计算

由于实验中电解质浓度较低, 所以我们直接用浓度代替活度. 根据化学热力学理论, 本体溶液中离子的化学势 μ 与溶液中离子浓度 f_{i0} 之间的关系为:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f_{i0} \quad (13)$$

其中 μ_0 是标准化学势, R 是标准气体常数, 其值为 8.314 J mol/K , $T(\text{K})$ 是热力学温度.

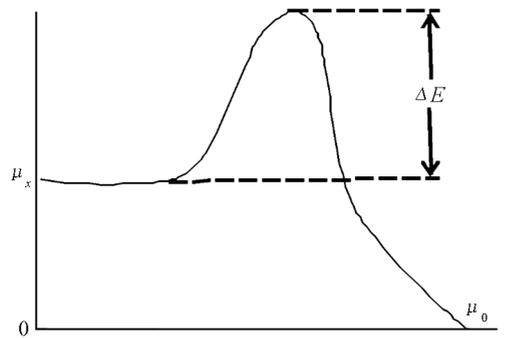
考虑表面电场作用后, 假设双电层中离子在 x 处的浓度为 $f(x)$, 则双电层中的化学位 μ' 为^[24]:

$$\mu' = \mu_0 + RT \ln f(x) + ZF\varphi(x) \quad (14)$$

实验中吸附动力学过程达平衡时, 应有 $\mu' = \mu$, 所以本体溶液中的总位能与离子在扩散双电层中的总位能相等. 因此将实验中给定的离子初始浓度带入式(13), 得到体系各自的化学势:

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_0 + RT \ln f_{i0}^1 \\ \mu_2 = \mu_0 + RT \ln f_{i0}^2 \\ \mu_3 = \mu_0 + RT \ln f_{i0}^3 \end{cases} \quad (15)$$

其中 μ_1, μ_2, μ_3 分别为离子浓度为 f_{i0}^1 ($9.565 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), f_{i0}^2 ($7.826 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), f_{i0}^3 ($9.855 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 时各体系的化学势. 随着离子浓度的增加, 各体系间的化学势差 $\Delta\mu$ 为:



μ_x 为反应体系初始的能量, μ_0 为反应体系终止的能量,

ΔE 为热力学反应中的能量势垒.

图 4 离子吸附过程中能量势垒示意图

$$\begin{cases} \Delta\mu_1 = RT\ln(f_{i0}^2/f_{i0}^1) \\ \Delta\mu_2 = RT\ln(f_{i0}^3/f_{i0}^2) \end{cases} \quad (16)$$

根据(15),(16)式可知, 将 Na⁺ 离子浓度从 f_{i0}^1 (9.565×10^{-5} mol/L) 增至 f_{i0}^2 (7.826×10^{-4} mol/L) 时, 体系中 Na⁺ 的化学势能增加了 $\Delta\mu_1 = 8.314 \times 298 \times \ln(7.826 \times 10^{-4} / 9.565 \times 10^{-5})$ J/mol = 5207.67 J/mol, 增加的化学势能降低了交换 K⁺ 所需要的活化能, 将体系的势垒从 ΔE_1 缩减至 ΔE_2 , 如图 3(a,b) 所示. 因此热力学反应对动力学速率的限制降低. 由表 1 知, 当 Na⁺ 离子浓度从 f_{i0}^1 增至 f_{i0}^2 时, Na⁺ 的平衡吸附量增加了 17.62 mmol/kg, 此时化学势增加 5 207.67 J/mol.

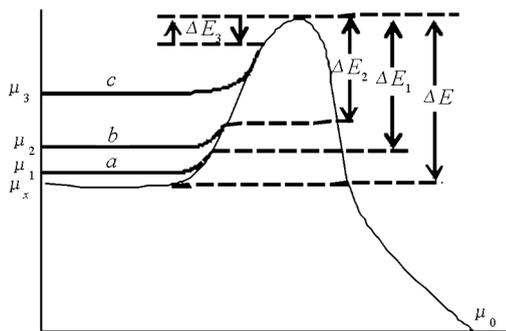
当体系的离子浓度从 f_{i0}^2 (7.826×10^{-4} mol/L) 增至 f_{i0}^3 (9.855×10^{-3} mol/L) 时, 体系中 Na⁺ 的化学势能增加了 $\Delta\mu_2 = 8.314 \times 298 \times \ln(9.855 \times 10^{-3} / 7.826 \times 10^{-4})$ J/mol = 6275.96 J/mol, 增加的化学势能 $\Delta\mu_2$ 进一步降低交换 K⁺ 所需要的活化能, 使体系的势垒从 ΔE_2 缩减至 ΔE_3 , 如图 3(b,c) 所示. 由表 1 知, 当 Na⁺ 离子浓度从 f_{i0}^2 增至 f_{i0}^3 时, Na⁺ 的平衡吸附量增加了 145.64 mmol/kg, 此时体系的化学势增加了 6 275.96 J/mol, 热力学反应对动力学速率的影响急剧减小.

另一方面, 电解质浓度越低, 土粒表面附近电场越强, 吸附态 K⁺ 的位能越低, Na⁺/K⁺ 交换所需的活化能也越高, 因此交换速率越慢, 交换就越不彻底.

因动力学速率问题而出现的交换不彻底所导致的表面吸附的 K⁺ 称亚稳吸附态 K⁺, 交换完成后表面剩 K⁺ 的余数量称为亚稳吸附量. 因此, 按此实验结果, 我们可以得到不同 Na⁺ 浓度下亚稳吸附态 K⁺ 的数量, 当 Na⁺ 离子浓度为 9.565×10^{-5} , 7.826×10^{-4} 和 9.855×10^{-3} mol/L 时, 交换完成后表面 K⁺ 的亚稳吸附量分别为 245.9, 228.2 和 82.6 mmol/kg.

由于 Na⁺ 浓度可以从影响 Na⁺ 的化学位和土粒表面附近的电场强度两个方面来影响活化能, 进而影响 K⁺ 的亚稳吸附量, 所以我们这里建立了一个 K⁺ 亚稳吸附量 (CEC - 平衡时 Na⁺ 的吸附量) 与 Na⁺ 化学势、颗粒表面电位之间的关系, 结果见图 6 和 7.

从图 6 可以看出: K⁺ 亚稳吸附量随体系中 Na⁺ 化学势的递增而递减. 当 Na⁺ 离子浓度从 f_{i0}^1 增至 f_{i0}^2 时体系中 Na⁺ 的化学势能增加了 $\Delta\mu_1 = 5\,207.67$ J/mol, 此时与吸附态 K⁺ 之间的能量势垒差 ΔE 缩小, 体系中 K⁺ 亚稳吸附量缩减了 $245.9 - 228.2 = 17.7$ mmol/kg; 当 Na⁺ 离子浓度从 f_{i0}^2 增至 f_{i0}^3 时, 体系中 Na⁺ 的化学势能增加了 $\Delta\mu_2 = 6275.96$ J/mol, K⁺ 亚稳吸附量进一步缩减了 $228.2 - 82.6 = 145.6$ mmol/kg, 增加体系中 Na⁺ 的化学势后大量进入双电层的 Na⁺ 将样品表面更多吸附态的 K⁺ 解吸下来并与 K⁺ 实现快速交换.



a: 9.565×10^{-5} mol/L; b: 7.826×10^{-4} mol/L; c: 9.855×10^{-3} mol/L.

图 5 各体系不同离子浓度势能变化示意图

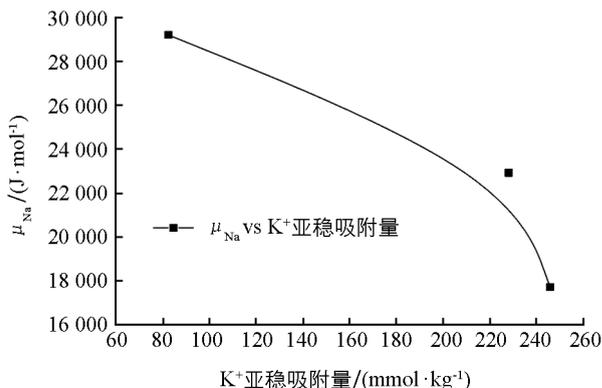


图 6 体系中 K⁺ 亚稳吸附量与 Na⁺ 化学势关系图

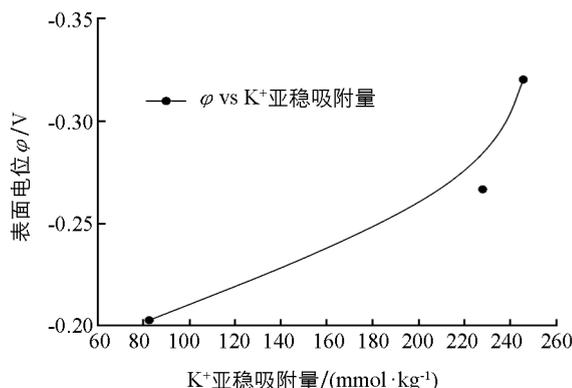


图 7 体系中 K⁺ 亚稳吸附量与颗粒表面电位关系图

我们从图 7 可以看出: K^+ 亚稳吸附量随体系中颗粒表面电位递减而递减. 当 Na^+ 离子浓度从 f_{i0}^1 增至 f_{i0}^2 时体系的表面电位降低了 $(0.32 - 0.27)V = 0.05 V$, 体系中 K^+ 亚稳吸附量缩减了 17.7 mmol/kg ; 当 Na^+ 离子浓度从 f_{i0}^2 增至 f_{i0}^3 时体系的表面电位降低了 $(0.27 - 0.20)V = 0.07 V$, K^+ 亚稳吸附量进一步缩减了 145.6 mmol/kg . 由于增加体系中 Na^+ 浓度后屏蔽了表面电场强度, 颗粒表面电位降低, 当 Na^+ 离子浓度增加后, Na^+ 化学势相应增大, 此时与吸附态 K^+ 之间的能量势垒差 ΔE 缩小, 因此颗粒表面 K^+ 亚稳吸附量减小.

3 结 论

土壤颗粒表面负电荷与双电层中的反离子在固-液界面处形成的静电场对土壤中离子吸附动力学过程有重要影响. 考虑表面电场后的离子吸附动力学模型在本实验中的应用可以得到如下结论:

1) Na^+ 离子浓度为 $9.565 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时其吸附动力学过程可出现零级和一级动力学特征. 当 Na^+ 离子浓度逐渐增大时, 大量的 Na^+ 吸附在紫色土颗粒表面屏蔽了表面电场, 电场对 Na^+ 的吸附作用减弱, 因此仅表现为弱电场作用下的一级动力学过程.

2) 不同浓度下的 Na^+/K^+ 交换动力学参数及平衡吸附量各不相同, 原因是表面电场及亚稳吸附的问题. Na^+ 离子屏蔽表面电场的的能力随 Na^+ 浓度增加而增强, 体系中 K^+ 亚稳吸附量随 Na^+ 浓度增加而降低.

3) 当 Na^+ 离子浓度较低时体系中 Na^+ 化学位远低于于交换吸附态 K^+ 所需的活化能, 此时热力学反应会限制并使 Na^+ 离子吸附速率变慢.

参考文献:

- [1] AHARONI C, LEVINSON S, RAVINA I, et al. Kinetics of Soil Chemical Reactions: Relationships Between Empirical Equations and Diffusion Models [J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55(5): 1307-1312.
- [2] CHIEN S, W CLAYTON. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(2): 265-268.
- [3] ENFIELD C G, PHAN T, WALTERS D M, et al. Kinetic Model for Phosphate Transport and Transformation in Calcareous Soils: I. Kinetics of Transformation [J]. Soil Science Society of America Journal, 1981, 45(6): 1059-1064.
- [4] HAVLIN J, WESTFALL D, OLSEN S. Mathematical Models for Potassium Release Kinetics in Calcareous Soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 1985, 49(2): 371-376.
- [5] JARDINE P, SPARKS D. Potassium-Calcium Exchange in a Multireactive Soil System: I. Kinetics [J]. Soil Science Society of America Journal, 1984, 48(1): 39-45.
- [6] MARTIN H, SPARKS D. Kinetics of Nonexchangeable Potassium Release from Two Coastal Plain Soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 1983, 47(5): 883-887.
- [7] NKEDI-KIZZA P, RAO P, JESSUP R, et al. Ion Exchange and Diffusive Mass Transfer During Miscible Displacement Through an Aggregated Oxisol [J]. Soil Science Society of America Journal, 1982, 46(3): 471-476.
- [8] OGWADA R, SPARKS D. Kinetics of Ion Exchange on Clay Minerals and Soil: II. Elucidation of Rate-Limiting Steps [J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50(5): 1162-1166.
- [9] AHARONI C, SPARKS D L. Kinetics of Soil Chemical Reactions —— A Theoretical Treatment Rates of Soil Chemical Processes [M]. Madison: Soil Science of America Press, 1991, 1-18.
- [10] RADFORD P, GREENWOOD D. The Simulation of Gaseous Diffusion in Soils [J]. Journal of Soil Science, 1970, 21(2): 304-313.
- [11] WIJMANS J, BAKER R. The Solution-Diffusion Model; a Review [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 107(1): 1-21.
- [12] LI Hang, HOU Jie, LIU Xin-min, et al. Combined Determination of Specific Surface Area and Surface Charge Properties of Charged Particles from a Single Experiment [J]. Soil Science Society of America Journal, 2011, 75(6): 2128-2135.
- [13] LI Rui, LI Hang, XU Chen-yang, et al. Analytical Models for Describing Cation Adsorption/Desorption Kinetics as Considering the Electrostatic Field from Surface Charges of Particles [J]. Colloids and Surfaces A, 2011, 392(1): 55-66.
- [14] 余正洪, 刘新敏, 李 航. 红壤黄壤及紫色土表面电荷性质的研究 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2013, 38(3):

62—66.

- [15] LI Hang, WU Lao-sheng. A New Approach to Estimate Ion Distribution Between the Exchanger and Solution Phases [J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71(6): 1694—1698.
- [16] KEMPER W, J VAN SCHAİK. Diffusion of Salts in Clay-Water Systems [J]. Soil Science Society of America Journal, 1966, 30(5): 534—540.
- [17] LI Hang, WU Lao-sheng, ZHU Hua-ling, et al. Ion Diffusion in the Time-Dependent Potential of the Dynamic Electric Double Layer [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13241—13248.
- [18] SAMSON E, MARCHAND J, ROBERT J L, et al. Modelling Ion Diffusion Mechanisms in Porous Media [J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1999, 46(12): 2043—2060.
- [19] LI Hang, LI Rui, ZHU Hua-ling, et al. Influence of Electrostatic Field from Soil Particle Surfaces on Ion Adsorption-Diffusion [J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, 74(4): 1129—1138.
- [20] LOW P F. The swelling of clay: II. Montmorillonites [J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(4): 667—676.
- [21] 李航, 薛家骅. 土壤中离子扩散的动力学研究 [J]. 土壤学报, 1996, 33(4): 327—336.
- [22] SPOSITO G. The Surface Chemistry of Soils [M]. New York: Oxford University Press, 1984, 1—234.
- [23] LI Hang, QING Chang-le, WEI S Q, et al. An Approach to the Method for Determination of Surface Potential on Solid/Liquid Interface: Theory [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(1): 172—176.
- [24] LOW P F. 土壤物理化学 [M]. 吴均, 译. 北京: 农业出版社, 1985.

The Adsorption Dynamics of Different Concentrations of Na^+ on Purple Soil Particles Under the Effect of Surface Electric Field

DU Wei, LI Hang, LI Rui, LIU Xin-min

Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-Scale Interfacial Process, School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The negative electric charge accumulated on soil particle surface will result in a strong electric field on the solid-liquid interface, which will influence the adsorption process of ions in the soil solution. In an experiment reported in this paper, a new model which takes into account the dynamics of the strong electric field was used to study the adsorption processes of Na^+ on K^+ -saturated purple soil. Zero-order and first-order kinetics characteristics appeared in the adsorption process under 9.565×10^{-5} mol/L Na^+ . At relative higher Na^+ concentration (7.826×10^{-4} mol/L and 9.855×10^{-3} mol/L), only first-order kinetics characteristics were observed, because the electric field at high Na^+ concentration is weaker than at low ion concentration. The equilibrium adsorption capacity and adsorption rate increased with increasing Na^+ concentration. The metastable adsorption capacity of K^+ in the system decreased with increasing Na^+ concentration and with decreasing surface potential. The analysis of K^+ adsorption kinetics under different Na^+ concentrations should be of certain significance to comprehending the mechanism of ion exchange adsorption.

Key words: solid-liquid interface; adsorption kinetics; adsorption rate; equilibrium adsorption capacity; energy barrier

