

由 Freundlich 方程探讨锌在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律

林玉锁 薛家骅

(南京农业大学, 210014)

摘 要

本文从溶质、溶剂与吸附剂表面三者之间相互作用的角度, 阐明了 Freundlich 方程 ($x = k c^{1/\alpha}$) 在固-液吸附中两个参数的物理意义, k 是与吸附平衡常数成正比的特征参数, k 值大小则表示吸附反应进行的程度; α 与溶质和吸附剂表面脱落的溶剂分子数的比值有关, 是表征吸附作用力性质的特征参数。由实验求得的 k 和 α 值初步探讨了 Zn 在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律, 结果是令人满意的。

Freundlich 方程原是一个描述固-气吸附规律的经验公式, 现已能从理论上推导。然而将它应用于固体自溶液中的吸附, 方程中两个常数的物理意义不甚明确, 有的作者曾从理论上加以阐明^[9,10], 也有些作者则从大量的实验数据中加以总结归纳, 给予解释^[5,6,9], 都得到了比较满意的结果。本文试图从另一个角度, 考虑吸附中溶质、溶剂与吸附剂表面三者之间的相互作用, 来阐明 Freundlich 方程在固-液吸附中两个参数的物理意义, 并将它应用于土壤体系, 对 Zn 在石灰性土壤中的吸附机制和迁移规律进行初步探讨。

一、参数 k 和 α 的物理意义

在考虑固-液吸附时, 必须同时顾及溶剂、溶质和吸附剂表面三者之间的相互作用^[7]。吸附剂表面吸附活性点和溶质在吸附前呈溶剂化状态, 当吸附发生后, 都不同程度地释放出一定数量的溶剂分子(脱溶剂化)。脱溶剂化程度与吸附作用力有关。吸附平衡时, 它们所脱落的溶剂分子数量一定, 可以由下式估算^[11]:

$$\log a_{\text{固}} = \beta_s + \frac{n}{n+q} \log a_{\text{液}} \quad (1)$$

式中 $a_{\text{固}}$ 为平衡时吸附剂表面上溶质的活度, $a_{\text{液}}$ 为平衡液中溶质的活度, n 为吸附剂脱落的溶剂分子的数量, q 为溶质脱落的溶剂分子的数量, β_s 为方程中的常数, $\beta_s = \log K_s + n \log P_s^{\text{液/固}}$, 其中 K_s 为吸附平衡常数, $P_s^{\text{液/固}}$ 为溶剂分子在固-液两相中的分配系数。

如果式(1)中的活度项用相应的浓度来表示可写成:

$$\log f_{\text{固}} \cdot x = \beta_s + \frac{n}{n+q} \log f_{\text{液}} \cdot c \quad (2)$$

式中 x 为平衡时吸附剂表面上溶质的吸附量, c 为平衡液中溶质的浓度, $f_{\text{固}}$ 和 $f_{\text{液}}$ 为固相上和液相中溶质用相应的浓度单位表示时的活度系数。对固体自稀溶液中的吸附, $f_{\text{固}}$ 可假定为常数^[1], 溶质可以直接用浓度代替活度, 即 $f_{\text{液}} \approx 1$, 在恒定离子强度的稀溶液中, 根据 Debye-Hückel 理论, $f_{\text{液}}$ 为一常数。所以式(2)则写成:

$$\log x = \beta + \frac{n}{n+q} \log c \quad (3)$$

其中 $\beta = \log K_a + n \log P_a^{\text{溶剂}} - \log f_{\text{固}} + \frac{n}{n+q} \log f_{\text{液}}$, 将后三项常数项合并为一项, 则:

$\beta = \log K_a + \log A$ 或 $\beta = \log (A \cdot K_a)$, A 为常数。

Freundlich 方程的一般形式: $x = kc^{1/\alpha}$, 其直线形式为:

$$\log x = \log k + \frac{1}{\alpha} \log c \quad (4)$$

将式(4)与式(3)相比较得:

$$k = AK_a \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{n+q}{n} = 1 + \frac{q}{n} \quad (6)$$

由此可见, Freundlich 方程中参数 k 和 α 的物理意义可以讨论如下:

1. k 是与平衡常数 K_a 成正比的特征参数, K_a 值愈大, 表示吸附进行的程度愈大, 即吸附量就大。因此, k 值大小可以在一定程度上作为吸附容量的指标。这与许多作者的结论是一致的^[5,6,10]。然而显而易见, 正如有的作者所指出的, k 值是与最大吸附量有关的常数, 而本身并非最大吸附值^[6]。

2. α 与溶质和吸附剂表面脱落的溶剂分子数比值有关。由式(6)可见, $\alpha \geq 1$, 因此 $\frac{1}{\alpha}$ 值总在 0—1 之间, 这是大量实验结果所证实的。由于溶质和吸附剂表面脱落溶剂分子的数量与吸附作用力强弱(或束缚力强弱)有关, 所以 α 值可以作为吸附作用力强度的指标。这也与许多学者的看法相一致^[5,6,10]。

对某一指定的吸附体系, 溶质一定, 则 q 和 n 的取值范围也一定。例如土壤自水溶液中吸附 Zn^{2+} , Zn^{2+} 离子本身溶剂化时, 初级水化层可能带的水分子数, 可以为配位数 6, 也可以大于或小于 6, 由其他一些同价离子 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} 等)的水合数来推算, Zn^{2+} 的水合数假定为 8—10 左右^[8]。吸附时因吸附作用力不同, 脱溶剂分子程度也不一样, q 可以在 0—10 之间取值。而 Zn^{2+} 离子吸附到固相表面上一般只占据两个活性点, 每个活性点溶剂化时只结合一个溶剂分子^[1], 故 n 只能在 0—2 之间取值。一般来说, 表面活性点脱溶剂化要比溶质容易些, 这样 α 值大小主要取决于溶质脱溶剂化程度, α 值愈大, 则溶质脱溶剂化程度愈高, 表示吸附作用力愈强。

二、结果与讨论

本文讨论所用的数据为作者用平衡法测得石灰性土壤吸附 Zn 的实验数据, 见文献

[2]。

(一) $\log x$ 与 $\log c$ 间的线性关系

图 1 为三个石灰性土壤样品的 $\log x$ 对 $\log c$ 作图结果,由图形可见,得到了比较好的一条直线, $\log x$ 与 $\log c$ 间具有极显著的线性关系,说明吸附符合 Freundlich 方程。因此由直线可以求得参数 k 和 α 值,见表 1、表 2 和表 3,其线性相关系数 r 也列在表中。

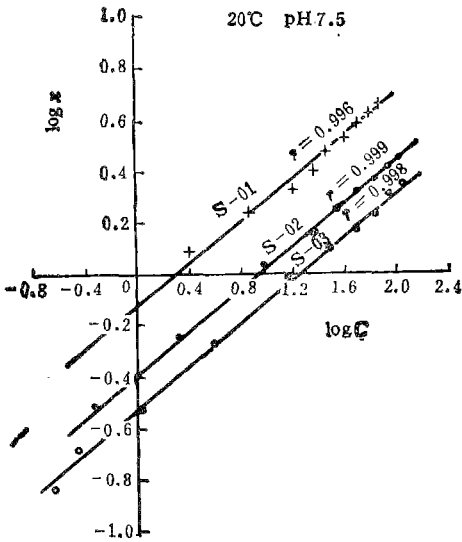


图 1 Freundlich 方程作图

Fig. 1 The Freundlich plots of data

(二) 吸附机制的初步探讨

由表 1 可知,温度升高, k 值增大, α 值保持不变,说明温度升高有利于 Zn 的吸附,吸附量增大,但并没有改变吸附作用力。其中三个土样具有相同的 α 值,说明三种土壤吸附 Zn 的作用力相同。这是因为三种土壤中 CaCO_3 组分含量高(7.9%—12.4%)^[2], CaCO_3 组分是吸附 Zn 的主要载体^[2,3]。由此可以推测,去除 CaCO_3 组分后必然引起 α 值的改变(见表 2)。图 2 为外加不同量 HCl 于土壤中,反应掉的 CaCO_3 量与土壤 pH 测定值的关系。由图可见,当 pH 为 4.0 时,土壤中 CaCO_3 组分已被 HCl 反应

表 1 不同温度时的 k 和 α 值 (pH7.5)

Table 1 Values of k and α at different temperatures

样 品 Sample	温 度 Temp. (°C)	k	α	r
S-01	20	0.81	2.6	0.996
	30	1.09	2.3	0.990
	40	1.39	2.3	0.996
S-02	20	0.43	2.5	0.999
	30	0.59	2.5	0.999
	40	0.45	2.4	0.996
S-03	20	0.30	2.4	0.998
	30	0.40	2.4	0.998
	40	0.55	2.3	0.996

表 2 不同 pH 时的 k 和 α 值 (S-01)

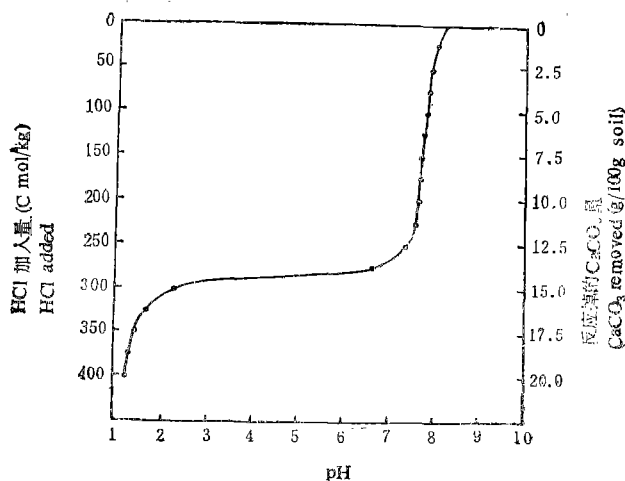
Table 2 Values of k and α at different pH values

温 度 Temp. (°C)	pH	k	α	r
20	7.5	0.81	2.6	0.996
	4.0	0.03	1.4	0.998
30	7.5	1.09	2.3	0.990
	4.0	0.04	1.7	0.970

表 3 几种主要形态 Zn 的 k 和 α 值 (S-01)Table 3 Values of k and α at different fractions

吸附条件 Adsorption condition	交 换 态 Exchangeable			CaCO ₃ 态 Bound to carbonates			氧化物态 Bound to oxides			有机质态 Bound to organic matter		
	k	α	r	k	α	r	k	α	r	k	α	r
20°C pH7.5	0.071	1.9	0.984	0.593	2.6	1.000	0.108	5.0	0.996	0.007	4.8	0.965
20°C pH5.7	0.050	1.6	0.998	0.040	2.7	0.997	0.040	4.9	0.986	0.010	14.9	0.684
40°C pH7.7	0.062	1.5	0.994	1.121	2.4	0.994	0.164	4.2	0.987	0.025	5.7	0.975
30°C pH5.5	0.040	1.6	0.998	0.050	2.7	0.992	0.050	4.8	0.992	0.010	6.0	0.978
α 平均值	1.7			2.6			4.7			5.5*		

* 20°C, pH5.7 线性关系差,没有参加求 α 平均值。

图 2 土壤 pH 与 CaCO₃ 含量间的关系 (S-01)Fig. 2 The relationship between soil pH and CaCO₃ content

掉 (S-01 的 CaCO₃ 含量为 12.4%), 所以此时 α 值确实变小了。

表 3 为交换态 Zn, CaCO₃ 态 Zn, 氧化物态 Zn 和有机质态 Zn 的 k 和 α 值, 由表中发现, 它们的 α 值不尽相同, 说明其吸附作用力不一样。依据 α 值的大小, 其吸附作用力的强弱次序为: 有机质(5.5) > 氧化物(4.7) > CaCO₃(2.6) > 交换态(1.7)。这可解释为它们吸附 Zn 的机制是不同的。一般认为有机质与 Zn 为络合作用, 氧化物与 Zn 主要为表面配位作用, CaCO₃ 与 Zn 为表面沉淀吸附, 而交换态 Zn 为静电吸附作用。它们与 Zn 结合时, Zn 所脱落的水分子数可以由 α 值来估算(近似假设 n 为 2), 见表 4。

由表 4 可见, Zn 与氧化物和有机质结合时, 几乎脱去周围所带的水分子, 成为裸露的 Zn²⁺, Zn 与 CaCO₃ 结合时, 只脱落与固相接触部分的水分子, 而暴露在溶剂中的另一部分周围仍溶剂化。交换态中 Zn 几乎仍呈水合离子形态。

另外, 石灰性土壤 α 值接近于 CaCO₃ 组分的 α 值, 这再次证明 CaCO₃ 组分在石灰性土壤吸附 Zn 中的作用。

表 4 不同吸附作用力时 Zn 脱落的水分子数 q Table 4 The number of H_2O molecules dehydrated from Zn at different adsorption forces

	交 换 态 Exchangeable	$CaCO_3$ 态 Bound to $CaCO_3$	氧化物态 Bound to oxides	有机质态 Bound to organic matter
α	1.7	2.6	4.7	5.5
$q = 2(\alpha - 1)$	1.4	3.2	7.2	9.0

(三) Zn 在土壤各组分间的迁移规律以及对作物有效性的预测

依据各形态 Zn 的 α 值可以预测 Zn 在土壤各组分间的迁移规律, 见图 3 所示。图

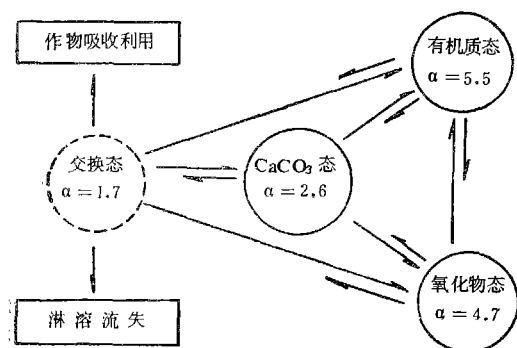


图 3 外加 Zn 进入土壤后的迁移规律示意图

Fig. 3 The migration of Zn added in soil

中双箭号“ $\rightleftharpoons$ ”表示 Zn 朝长箭头方向迁移趋势比朝反方向迁移趋势大。由图 3 可以推测, 由于 $CaCO_3$ 组分在土壤中的含量较高, 当外加 Zn 进入土壤后首先被 $CaCO_3$ 所保持, 但 $CaCO_3$ 态 Zn 不稳定要继续转化成氧化物态和有机质态。因石灰性土壤中氧化物和有机质的含量少, 所以外加 Zn 大部分还是保持在 $CaCO_3$ 组分中。从对作物有效性角度来看, 交换态 Zn 吸附作用力较弱, 易被作物吸收利用, 而 $CaCO_3$ 态 Zn 较难被作物

直接吸收利用^[4], 只有转化成交换态才能成为有效态 Zn, 有机质态 Zn 和氧化物态 Zn 很难被作物吸收利用, 也不易转化成其他形态, 除非作物能直接吸收利用它们可溶性的络合物形态。由此可以预测在 Zn 耗竭的土壤中, 除矿物中存在较多的 Zn 以外, 有机质和氧化物可以保持一定数量的 Zn, 而交换态和 $CaCO_3$ 态 Zn 缺乏, 作物表现出缺 Zn 症。这与许多文献报道的实验结果相一致^[11,12]。同时也可说明, 由于 Zn^{2+} 与有机质间结合力最强, 所以 Zn 在土壤溶液中, 以可溶性的有机络合态最为稳定。

参 考 文 献

- [1] 耿信笃、时亚丽, 1988: 液-固吸附中的溶质计量置换吸附模型。中国科学, B 辑, 第 6 期, 571—579 页。
- [2] 林玉锁、薛家骅, 1987: 锌在石灰性土壤中的吸附。土壤学报, 第 24 卷 2 期, 135—141 页。
- [3] 林玉锁、薛家骅, 1989: 锌在石灰性土壤中的吸附动力学初步研究。环境科学学报, 第 9 卷 2 期, 16—20 页。
- [4] 曹秀华等, 1983: 石灰性土壤固 Zn 量对 Zn 肥效影响的研究。土壤通报, 第 3 期, 36—39 页。
- [5] 陈家坊、蒋佩弦, 1963: 几种水稻土对铵离子的吸附特性。土壤学报, 第 11 卷 2 期, 171—184 页。
- [6] 姜永清, 1983: 几种土壤对磷酸盐的吸附。土壤学报, 第 20 卷 4 期, 394—405 页。
- [7] 周出康等, 1987: 胶体化学基础。114 页, 北京大学出版社。
- [8] 于天仁, 1987: 土壤化学原理。246—250 页, 科学出版社。
- [9] 熊毅等, 1985: 土壤胶体(第二册)。517—518 页, 科学出版社。
- [10] Adamson A.W., 1976: Physical Chemistry of Surfaces (3th ed). 中译本, 399—404 页, 科学出版社。
- [11] Iyengar S.S. et al, 1981: Distribution and plant availability of soil zinc fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 45:735—739.
- [12] Shuman L.M., 1979: Zn, Mn, and Cu in soil fractions. Soil Sci., 127:10—16.

USING OF FREUNDLICH EQUATION FOR STUDYING MECHANISM AND MOVEMENT OF Zn ADDED IN CALCAREOUS SOIL

Lin Yusuo and Xue Jiahua

(Nanjing Agricultural University, 210014)

Summary

The Freundlich adsorption equation ($x=kC^{1/\alpha}$) was developed based on the interaction between solute (or adsorbate), solvent and adsorbent surface. x is the adsorption capacity, C the concentration of equilibrium solution, and k the characteristic parameter, as a measurement of the capacity of adsorption, which is proportional to the equilibrium constant of Zn adsorption. α is related to the ratio of the solvent molecules released from solute and adsorbent surface and could be considered as a measurement of the intensity of adsorption force. The values of k and α calculated were used satisfactorily to explain the mechanism and movement of Zn added in calcareous soil.

· 新书介绍 ·

《Principles of Soil-Plant Interrelationships (土壤与植物相互关系之原理)》(V. V. Rendig 和 H. M. Taylor 合著)。McGraw-Hill INC. 出版公司于1989年出版的这本专著,内容广泛,它不仅回顾了近期内物理、化学、生物等方面对植物生长所需水分、养分之间交互作用的影响的研究,而且还为读者提供了了解土壤与植物关系中水分和矿物营养方面的最新知识。此书共分七章。前二章讲的是植物吸水规律和各种因素(如根际效应、菌根形成等)影响下根系生长与分布的规律。第三章着重讲述了固态矿物养分的溶解,其中包括 N、S、P、K、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、B、Mo、Cl 等元素。第四和第五章分别论述了植物根系、土壤-根系界面中水分的迁移规律,和植物吸收矿物养分机理及其吸收养分后对根际环境的影响。上述两章还包括了植物吸水的宏观模型与微观模型,以及四种描述植物吸收养分的模型;第六章则定量地描述了植物生长与养分供给之间的关系,同样也论述了建模研究的情况。最后一章,结合实际情况,探讨了在特定环境中,如在强酸性土壤、湿地、盐渍土、钙质土等类型土壤中,植物吸收水分和养分的规律。

(王学锋)