

土-水体系中电导频散的影响因素*

李成保

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

用红壤、赤红壤和砖红壤3种土壤胶体,测定胶体悬液在不同频率时的电导和直流电导,用以观察频散现象。结果表明,各种胶体的电导频散能力因土壤类型而异,红壤最强,赤红壤次之,砖红壤最弱。呈现明显频散所需要的频率,红壤和赤红壤为10千赫左右,砖红壤约为100千赫。可变电荷土壤的类型对电导频散的影响与土壤胶体所带的电荷总量密切相关。对于同一种胶体,悬液相对电导率(某一频率时的电导率与300赫时的电导率之比)随胶体浓度的增加而变大。

红壤悬液在各种电解质存在时的电导频散曲线的形状不同,其中KCl者为一直线,Ca(NO₃)₂和CaCl₂者则为上翘的曲线。在1到100千赫之间,频散的顺序为:KCl > Ca(NO₃)₂ > CaCl₂。呈现明显频散所需要的频率,对KCl者为1千赫左右,Ca(NO₃)₂者约为10千赫,CaCl₂者高达100千赫左右。

在同一频率下,红壤胶体悬液的相对电导率随KCl溶液浓度的增加(10⁻³—10⁻¹mol/L)而减小。

在溶液或胶体悬液中,电导(率)随信号频率的升高而增大的现象通常称为电导(率)的频散。这是在中心离子或胶粒周围有离子氛存在的一个结果^[4]。由于胶粒表面具有双电层,胶体悬液中的松弛效应应该表现得较在溶液中更为强烈^[3]。所以对于胶体悬液的电导频散的研究,将可揭示胶体颗粒与离子的相互作用的规律性。

对于纯溶液体系,早在本世纪的20年代末,Debye和Falkenhagen(1928)曾预言在高频时可出现电导的频散,并指出离子的价数愈高,溶液的浓度愈大,能够呈现频散效应所需要的频率愈高^[4]。此后Sack等(1929,1930,1933)曾在实验中观测到溶液电导的频散现象^[4]。在粘土体系中,Deshpande和Marshall(1959,1961)观测到,在10千周的交流信号下测得的蒙脱土悬液的电导率大于根据测得的离子活度的计算值^[5,6]。后来Arulanandan等(1968,1969,1977)观测到粘土-水-电解质体系中电导率的频散现象^[7-9]。他们所用的是纯粘土矿物,比实际的土壤粘粒要简单得多。

根据电导的理论,土-水体系的电导频散应是肯定的。我们的初步工作已证明了这一点^[10]。但至今这方面的研究还不多,有很多问题需要阐明。本工作选用三种土壤粘粒,三种电解质,对土-水体系中电导频散的某些影响因素作了初步研究。

* 中国科学院自然科学基金资助项目;工作在于天仁教授指导下进行;汪枏生同志参加样品的制备。

一、试验部分

(一) 样品的制备 供试土样为砖红壤(广东徐闻)、赤红壤(广东石牌)和红壤(江西进贤)。系 1 米以下的底土。分别提取小于 1 微米的胶体,电渗析成 H-A 质,烘干后磨碎备用。在每次测定前,称取一定量的胶体,置于三角瓶内,然后加入一定量的电解质溶液。用橡皮塞塞紧,振荡 10 分钟。为增加胶体的分散度,再用 CSF-250A 型超声波发生器所产生的中档功率的超声波分散 45 分钟。

(二) 测量装置 1. 交直流两用电池: 电导池的结构如图 1 所示。固定在有机玻璃杯壁上的两个铂片封结在玻璃板上,用作交流测量电极或直流测量时的外电极。固定在塑料盖上的两根紫铜棒套在塑料管内,并用石蜡填封,使仅有端面与待测液接触,用作直流测量时的内电极。铜棒在电导池内的位置是固定的。进行交流测量时,将铜棒连同塑料盖一并取走,并盖上同样大小的另一塑料盖,以防空气对待测体系的可能污染。

2. 低频电桥: 由 XD 7 低频信号发生器、CD 6 型导纳电桥和 SBR-1 型二线示波器组成,频率范围为 300 赫—200 千赫。

3. 直流电导测量装置: 采用四极法测量原理^[2],用一只结型场效应管装成一个恒流源,与一台高输入阻抗的 DD-2B 型电极电位仪组合而成。

(三) 测量步骤 1. 悬液的测量: 将制备好与当时室温(18—23℃)平衡的待测悬液倒入电导池,将电导池置于与室温平衡的水浴中。在预热好的电桥上作交流电导测量。在每个测定频率下细心地调节电桥的平衡点,直至多次重复读数相同为止。然后用四极法测量直流电导。首先用金相砂纸将铜棒的端面抛光,用清洁的滤纸擦净,然后插入悬液,并精确固定其位置,平衡 4—5 分钟通电读数,重复测定 3—5 次以上,直至有 3 次测量结果重现为止。每个处理的测量要求 1—1.5 小时内完成,以使水浴温度的波动幅度不超过 0.5℃。

2. 离心液的测量: 悬液离心后,液温有明显上升。因此需预先降至室温,然后再将离心液倒入电导池,置于室温水浴中,用同样的方法测量交流电导和直流电导。

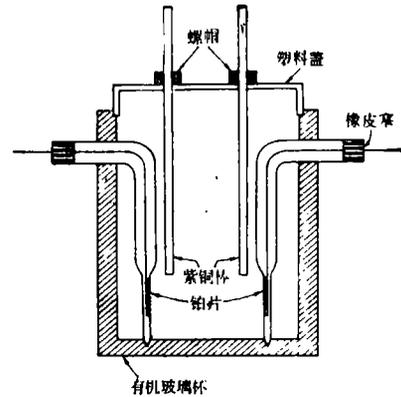


图 1 交直流两用电池

Fig. 1 Conductivity cell for measurement with direct current or alternating current

二、结果与讨论

为了避免温度校正时引入的误差,本文中的电导率均用相对电导率表示。为了处理结果的方便,把频率 300 赫的电导率作为 1,直流和其它频率的电导率均是它的倍率值。据试验,在 13℃ 和 23℃ 时,悬液(或离心液)的相对电导率与频率的变化曲线是吻合的。因此,在这个温度范围内,用相对电导率来比较电导频散时,可以不考虑温度的影响。

(一) 土壤类型对电导频散的影响

将三种土壤胶体按 3% 的胶体浓度加入 10^{-4} mol/L KCl 溶液,制备成待测样品,分别测定其悬液和离心液的电导率,以相对电导率对频率的对数作图。由图 2 看出,三种悬液

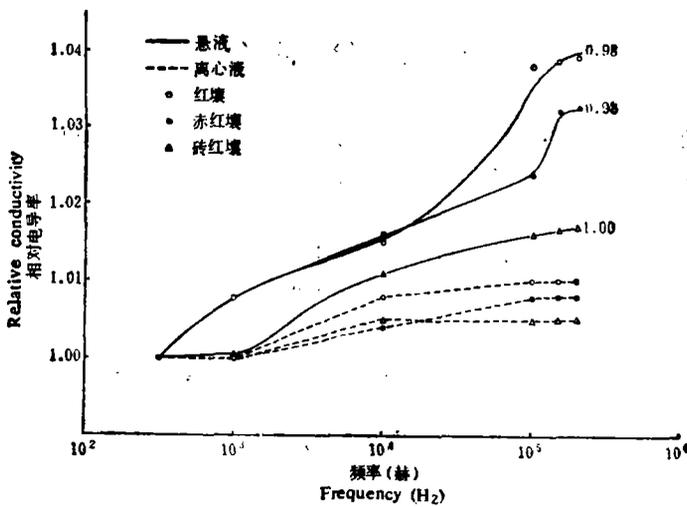


图2 电导频散与土壤类型的关系(胶体浓度为3%;电解质为 10^{-4} mol/L KCl;曲线右端的数字为相对直流电导率)

Fig. 2 Relationship between conductivity dispersion and the type of soil (Clay concentration, 3%; electrolyte solution, 10^{-4} mol/L KCl; numeral on the right of the line is relative conductivity at direct current)

的电导率均呈明显的频散,而离心液的变化则是在测量误差范围内,没有频散现象。还可以看出,悬液电导的频散是因土而异的。在同一频率下,红壤的频散最显著,其次是赤红壤,再次是砖红壤。红壤和赤红壤悬液在约10千赫时呈现明显的频散,而砖红壤则需要100千赫左右。这种差异也与相对直流电导率的数据一致。

红壤、赤红壤和砖红壤胶体悬液的pH分别为4.9、5.2和4.9。在这pH下,三种土壤胶体的电荷密度及其比例如表1所示^[3]。由图2求得的胶体悬液在不同频率下的频散值及三种土壤之间的相对值也列于表1。可见,三种土壤悬液的频散值之比为2.0—2.4:

表1 土壤胶体的电导频散值和电荷密度

Table 1 Magnitudes of conductivity dispersion in suspension and charge density of the clay fraction of soil

土壤 Soil type	电导频散 Conductivity dispersion							电荷密度*	
	数值 Magnitude			相对值 Relative value				Charge density	
	30 千赫 KHz	100 千赫 KHz	180 千赫 KHz	30 千赫 KHz	100 千赫 KHz	180 千赫 KHz	平均 Average	(毫克当量/ 100克) (m.e./ 100g)	相对值 Relative value
红壤	0.024	0.033	0.041	2.0	2.1	2.4	2.2	18.5	2.7
赤红壤	0.020	0.026	0.032	1.7	1.6	1.9	1.7	11.5	1.7
砖红壤	0.012	0.016	0.017	1.0	1.0	1.0	1.0	6.8	1.0

* 根据文献[3]资料,系正电荷密度和负电荷密度绝对值之和。

1.6—1.9:1.0, 平均为 2.2:1.7:1.0, 与三种土壤胶体在测定 pH 下的总电荷量之比 (2.7:1.7:1.0) 基本一致。由此可见, 土壤胶体悬液呈现电导频散的程度与胶体所带的正负电荷的总量有关。

(二) 胶体浓度对电导频散的影响

选用红壤胶体, 以 10^{-4} mol/L KCl 溶液配成胶体浓度为 1, 3, 5, 7 和 10% 的悬液, 分别测定相对电导率随频率的变化, 结果示于图 3。显然, 在各个频率下, 胶体浓度愈大, 呈现电导频散的能力愈强。随着胶体浓度的增加, 离子中未解离的部分所占的比例增大, 所以胶体呈现电导频散的可能性增加。还可以看出, 当频率小于约 75 千赫时, 相对电导率与频率大致成线性关系。当频率大于 100 千赫时, 曲线有上翘的趋势, 而且这种趋势随着胶体浓度的增大而愈为明显。

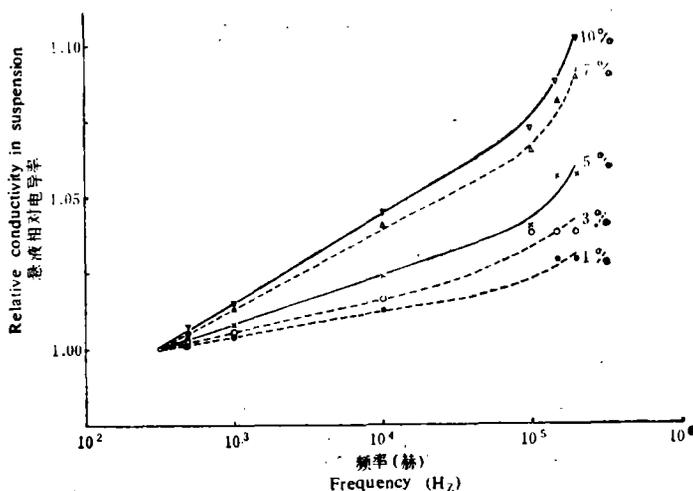


图 3 不同胶体浓度的红壤悬液的相对电导率随频率的变化(电解质为 10^{-4} mol/L KCl)

Fig. 3 Change of relative conductivity with frequency at different clay concentrations in suspension (red earth) (Electrolyte solution, 10^{-4} mol/L KCl)

(三) 电解质种类对电导频散的影响

用 10^{-4} mol/L 的 KCl、CaCl₂ 和 Ca(NO₃)₂ 溶液, 分别配成胶体浓度为 3% 的红壤悬液, 然后测定其悬液和离心液在不同频率下的电导率。为了消除测量中的系统误差, 将悬液电导率减去经体积校正后的离心液的电导率¹⁾, 称为胶体电导率, 再换算成相对电导率, 以观察电解质种类对电导频散的影响。

图 4 的曲线表明, 曲线的形状因电解质的种类而异。用 KCl 制备的悬液, 频散曲线基本上为一直线; 对于 Ca(NO₃)₂ 和 CaCl₂ 者, 曲线向上翘, 前者较明显。按频散值排列, 顺序为 KCl > Ca(NO₃)₂ > CaCl₂。不过当频率超过 150 千赫时, Ca(NO₃)₂ 稍大于 KCl。从图 4 还可看到, 用不同电解质制备的红壤悬液的相对电导率呈现明显频散所需要的信号频率有相当大的差别, KCl 者为 1 千赫左右, Ca(NO₃)₂ 者约为 10 千赫, 而

1) 按土壤胶体的比重为 2.6 克/厘米³ 计算。

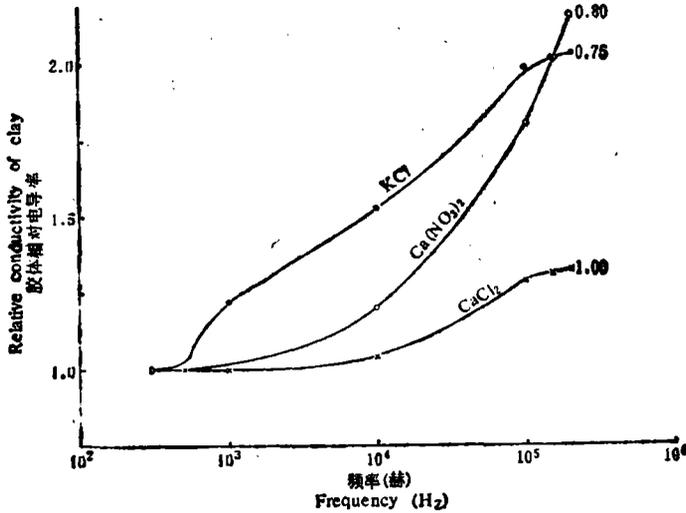


图 4 电解质种类对红壤胶体悬液电导频散的影响(10^{-4} mol/L; 曲线右端的数字为相对直流电导率)

Fig. 4 Effect of the kind of electrolytes on conductivity dispersion in suspension (red earth) (Electrolyte concentration, 10^{-4} mol/L; numeral on the right of the line is relative conductivity at direct current)

CaCl₂ 者高达 100 千赫。

Deshpande 和 Marshall (1961) 认为,物理吸附 (Stern 层)的离子对直流电导没有贡献,但在 10 千赫下可完全呈现导电能力^[4]。这一观点可能适用于 KCl 体系,但不适用于另外两种体系。因为对于 Ca(NO₃)₂ 体系,在 10 千赫下,吸附性离子开始而不是完全

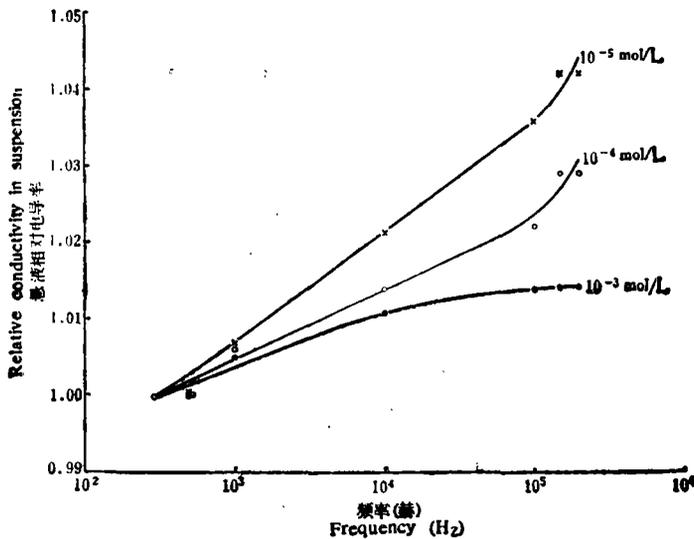


图 5 KCl 溶液浓度对红壤胶体悬液电导频散的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of KCl solution on conductivity dispersion in suspension (red earth)

呈现导电能力;对于 CaCl_2 体系,吸附性离子从 100 千赫起才开始呈现导电能力。为什么 CaCl_2 体系比 KCl 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系更难出现电导频散现象? 这可能与 Ca^{2+} 和 Cl^- 离子被红壤胶粒表面吸附得更为牢固有关。

(四) 电解质浓度对电导频散的影响

用三种浓度 (10^{-3} 、 10^{-4} 和 10^{-5}mol/L) 的 KCl 溶液,分别制成胶体浓度为 3% 的红壤悬液,在不同频率下测定电导率。图 5 为测定结果。由图可见,在同一频率下,悬液相对电导率随 KCl 浓度的增加而变小。可以设想,当 KCl 的浓度增大时,胶体双电层被压缩,被胶粒吸附的 K^+ 和 Cl^- 离子受到挤压,故较难呈现电导频散。当 KCl 的浓度为 10^{-3}mol/L 时,相对电导率几乎不随频率而变。这可能预示需要在更高的频率下才能出现频散现象。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等编著,1976: 土壤的电化学性质及其研究法(修订本)。第七章,科学出版社。
- [2] 于天仁 张效年等编著,1980: 电化学方法及其在土壤研究中的应用。第十四章,科学出版社。
- [3] 张效年等,1964: 土壤电化学性质的研究 III. 红壤胶体的电荷特征。土壤学报,第 12 卷 2 期,120—129 页。
- [4] Glasstone, S., 1951: An Introduction to Electrochemistry (fifth printing), Chapter III, D. Van Nostrand, New York.
- [5] Deshpande, K. B. & Marshall, C. E., 1959: An interpretation of electrochemical measurements on a montmorillonite clay. J. Phys. Chem., 63, 1659—1662.
- [6] Deshpande, K. B. & Marshall, C. E., 1961: Comparisons of electrometric measurements in clay systems. J. Phys. Chem., 65, 33—36.
- [7] Arulanandan, K. & Mitchell, J. K., 1968: Low frequency dielectric dispersion of clay-water-electrolyte systems, Clays and Clay Minerals, 16, 337—351.
- [8] Arulanandan, K., 1969: Hydraulic and electrical flows in clay. Clays and Clay Minerals, 17, 63—76.
- [9] Mehran, M. & Arulanandan, K., 1977: Low frequency conductivity dispersion in clay-water-electrolyte systems, Clays and Clay Minerals, 25, 39—48.
- [10] Li, C. B. & Yu, T. R., 1987: Conductivity dispersion of variable charge soils and its relation to the kind of electrolytes. Soil Science, 144: 403—407.

FACTORS AFFECTING CONDUCTIVITY DISPERSION IN SOIL-WATER SYSTEMS

Li Chengbao

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

The electrical conductivity of the clay fraction of three red earths in suspension was measured with alternating current at different frequencies and direct current. The results showed that the magnitude of conductivity dispersion in suspension varied with the types of soil. It was strongest for red earth, stronger for lateritic red earth and weak for latosol. The frequency necessary for inducing a distinct conductivity dispersion was about 10 KHz for red earth and lateritic red earth, and nearly 100 KHz for latosol. The effect of the type of soil on conductivity dispersion was closely related to the sum of positive and negative charges carried by clay particles. For a given clay, the relative conductivity (the ratio of conductivity at a given frequency to that at 300 Hz) in suspension increased with the increase in clay concentration.

The curves of the plot of conductivity dispersion in suspension vs. frequency in various electrolyte solutions were of different shapes. The line was nearly linear when KCl was present and concave when $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ or CaCl_2 was present. Between 1 and 100 KHz, the magnitude of conductivity dispersion was of the order: $\text{KCl} > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2$. The frequency necessary for inducing a distinct conductivity dispersion was about 1 KHz with KCl and nearly 10 KHz with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, and up to about 100 KHz with CaCl_2 .

At a given frequency, the relative conductivity of the clay fraction of red earth in suspension decreased with the increase in KCl concentration (10^{-5} — 10^{-3} mol/L).