

土壤胡敏酸与铜离子络合反应及 吸附过程热力学特征的研究

杨亚提 张一平 白锦麟 赵海双

(西北农业大学, 712100)

摘 要

供试三种不同土壤溶解态胡敏酸(HA)与 Cu^{2+} 络合的稳定常数 $\log K$ 大小呈:黑垆土 $\text{HA}>$ 塿土 $\text{HA}>$ 黄绵土 HA , $\log K$ 的大小与pH、温度(T)及离子强度(I)有关;络合反应的热力学函数变化:标准自由能变 $\Delta rGm^\theta < 0$, 标准焓变 $\Delta rHm^\theta < 0$, 标准熵变 $\Delta rSm^\theta < 0$, 表明络合是自发的放热反应,体系有序性增大。 ΔrSm^θ 负值大小与 $\log K$ 呈相同次序,称为HA络合 Cu^{2+} 过程中HA分子变形及络合物稳定性的熵效应。

不同土壤非溶解态HA对 Cu^{2+} 的吸附等温线可用Freundlich方程,单表面Langmuir方程及双表面Langmuir方程描述。吸附过程热力学函数变化:标准自由能变 $\Delta Gm^\theta < 0$, 标准焓变 $\Delta Hm^\theta < 0$, 标准熵变 $\Delta Sm^\theta > 0$, 表明吸附是自发、放热、混乱度增大的过程, ΔSm^θ 值的大小可表征 Cu^{2+} 在HA表面的熵状态,HA对 Cu^{2+} 的吸附结构类似于扩散双电层结构。

络合反应与吸附过程特征比较,其差异与二者的结合机制不同密切相关。

关键词 土壤胡敏酸, 铜离子, 络合, 吸附, 热力学。

胡敏酸含有多种能与环境中的金属离子发生吸附、交换和络合作用的官能团,形成的有机-金属络合物及吸附物的稳定性对植物的微量元素营养、土壤形成和环境保护诸方面起着重要的作用。以Schnitzer^[5], Broadbent^[13], Stevenson^[10]为代表的土壤工作者,侧重于HA、FA与金属离子络合作用 $\log K$ 的测定方法及影响因素的研究,由此所得的数据不易解释HA处于非溶解态下的吸附现象。Kerndorff和Schnitzer^[11]曾研究了pH对HA吸附 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的影响。在国内,关于HA对金属离子络合、吸附及热力学特征方面的研究较少^[8,12]。朱燕婉等^[8]研究了不同来源HA对 Zn^{2+} 络合物稳定性。

本文侧重探讨陕西三种土壤HA对 Cu^{2+} 的络合与吸附特征,通过热力学函数的变化,阐明络合与吸附机制的差异,为不同土壤固定金属离子提供重要的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 胡敏酸样品的提取

采用文启孝介绍的方法^[1],从陕西三种土壤(塿土,黑垆土,黄绵土)中提取。其中非溶解态HA采用

表1 供试胡敏酸的基本性质

Table 1 Basic properties of soil humic acids used in the experiment

胡敏酸 Humic acid	采样地 Locality	采样深度 (cm) Depth	总酸度 (cmol/kg) Total acidity	羟基 (cmol/kg) Hydroxyl	酚羟基 (cmol/kg) Phenolic hydroxyl	凝聚极限 (mmol/L) Condensation limit
垆土 HA	陕西杨陵	0~25	6.33	2.57	3.76	10
黑垆土 HA	陕西洛川	0~25	7.42	3.36	4.05	13
黄绵土 HA	陕西米脂	0~25	7.32	2.28	5.05	7

注: 总酸度测定: Ba(OH)₂ 法^[1]; 羧基测定: Ca(Ac)₂ 法^[1]; 分子截面积测定: 最大压力气泡法^[2]; 凝聚极限测定: 以 CaCl₂ 为絮凝剂, HA 浓度为 0.136g/L^[1]。

将以超介绍的方法^[2]进行纯化。样品的基本性质列于表 1。

1.2 络合反应 logK 的测定

离子交换平衡法^[1]。

1.3 吸附等温线的测定

一次平衡法^[3]。以 0.1mol/L 的 NaCl 溶液做支持电解质, 系列溶液中 Cu²⁺ 的浓度从 1—20μg/ml。土:水 = 1:20。Cu²⁺ 吸附量采用差减法求得。起始溶液 pH 均为 5.00, 恒温室中振荡 2 小时, 离心分离, 原子吸收分光光度计上测平衡液中 Cu²⁺ 的浓度。

1.4 络合与吸附过程热力学函数的计算

根据 298K 及 313K 下所测络合、吸附过程的稳定常数 logK 及吸附亲和力常数 K, 通过下面所述公式计算:

$$\Delta rGm^\theta = -2.303RT \log K$$

$$\Delta rHm^\theta = 2.303R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{K_1}{K_2}$$

$$\Delta rSm^\theta = \frac{\Delta rHm^\theta - \Delta rGm^\theta}{T}$$

式中 ΔrGm^θ 为标准自由能变, ΔrHm^θ 为标准焓变, ΔrSm^θ 为标准熵变。符号中的 r 代表反应, m 代表 1mol, θ 代表标准态。T 代表开氏温标, R 为气体常数。由于吸附过程含有物理吸附, 所以其热力学函数变化用 ΔGm^θ , ΔHm^θ , ΔSm^θ 表示, 其中 K 项乘以 63500 (Cu 的摩尔质量 mg/mol), 为单位换算因子, 将 Cu²⁺ 浓度单位换算为 mol/L。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤 HA 络合 Cu²⁺ 的 logK 及其热力学特性

表 2 为不同条件下所测土壤 HA 与 Cu²⁺ 络合反应的特征参数, 由表可见, 三种土壤 HA 与 Cu²⁺ 络合反应的稳定常数 logK 值大小顺序为: 黑垆土 > 垆土 > 黄绵土, 这与其羧基含量大小一致 (表 1)。pH 值增加, logK 值及配位数 (x) 均增大, 这与 Randhawa, Broadbent^[12] 对 HA - Zn²⁺ 络合物的研究结果一致。离子强度 (I) 减小, logK 值均增大, 与 Schnitze^[5] 等报道的 FA 与二价离子络合反应的结论一致。关于其原因已有所解释^[5]。温度 (T) 升高, logK

表2 不同土壤HA-Cu²⁺络合物的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of humic acid-copper ion complexes in different soil

胡敏酸	离子强度	pH	温度(K)	logK	x	r	标准自由能变	标准焓变	标准熵变
Humic acid	(mol/kg)		Tempera- ture				(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/K.mol)
	Ionic strength						ΔrGm^θ	ΔrHm^θ	ΔrSm^θ
埧土 HA	0.1	4	298	2.414	1.335	0.997			
	0.1	7	298	2.676	1.358	0.961			
	0.0	7	298	3.705	1.417	0.996	-21.14	-99.65	-263.47
	0.0	7	313	2.668	2.061	0.956	-17.18		-263.47
黑垆土 HA	0.1	4	298	2.618	1.205	0.981			
	0.1	7	298	2.894	1.259	0.991			
	0.0	7	298	3.751	1.325	0.992	-21.40	-174.67	-514.33
	0.0	7	313	2.284	2.503	0.965	-19.68		-514.32
黄绵土 HA	0.1	4	298	2.376	1.246	0.999			
	0.1	7	298	2.448	1.332	0.995			
	0.0	7	298	2.668	1.350	0.950	-15.22	-89.42	-248.97
	0.0	7	313	1.917	1.757	0.944	-11.48		-248.97

注: r 为 $\log\left(\frac{\lambda_0}{\lambda} - 1\right) = \log K + \log[A]$ 中 $\log\left(\frac{\lambda_0}{\lambda} - 1\right)$ 与 $\log[A]$ 的相关系数。

值减小, 配位数(x)增大, 此时有 1:2型络合物形成, 即 1mol Cu²⁺ 与 2mol HA 结合。在此条件下求出的热力学参数见表 2。

表 2 表明, 三种土壤 HA 与 Cu²⁺ 络合反应后的标准自由能变 $\Delta rGm^\theta < 0$, 标准焓变 $\Delta rHm^\theta < 0$, 即络合反应是自发的放热反应, HA 上强酸性基团以配价键或离子键与 Cu²⁺ 结合, 降低了 Cu²⁺ 的活性, 因而络合后体系能量降低, 络合物以稳定态存在。标准熵变 $\Delta rSm^\theta < 0$, 说明 HA 络合 Cu²⁺ 后, 整个体系变得更为有序, Cu²⁺ 由原来的自由状态进入 HA 网状结构变为束缚态, 形成内圈络合物^[4], 即因 Cu²⁺ 在水中是以 Cu(H₂O)₆ 的形式存在, 与 HA 作用后, Cu(H₂O)₆ 中的两个 H₂O 分子由 HA 的两个 -COO⁻ 取代, 其余四个 H₂O 分子分布在 Cu²⁺ 的外面, 使 HA 网状结构变得更为紧密, 即束缚了 Cu²⁺, 又使 HA 分子结构发生变形, 排列整齐, 因此熵变值为负。三种 HA 络合 Cu²⁺ 的反应 (ΔrGm^θ 、 ΔrHm^θ 、 ΔrSm^θ) 负值大小均呈: 黑垆土 HA > 埧土 HA > 黄绵土 HA, 这与稳定常数 logK 的大小一致, 说明络合物的稳定性高, 络合反应自发性大, 能态低, 络合物结构排列整齐。三种土壤 HA—Cu²⁺ 络合物的 ΔrSm^θ 与 logK 变化趋势的一致性表明: 黄绵土 HA—Cu²⁺ 络合物的 ΔrSm^θ 值相对较大(负值小), 有序性较小, 其 logK 值较低, 稳定性较小; 而黑垆土、埧土 HA—Cu²⁺ 络合物的 ΔrSm^θ 值较小(负值大), HA 络合 Cu²⁺ 后分子易变形, 其 logK 值较高, 稳定性较大, 因此 ΔrSm^θ 值可表征 HA 络合 Cu²⁺ 过程, HA 分子结构变形及络合物的稳定性, 故可称其为 HA 络合 Cu²⁺ 过程的熵效应。熵效应大(负值大), Cu²⁺ 对 HA 分子结构产生的变形大, 体系有序性高, 稳定性大; 反之, 熵效应小(负值小), Cu²⁺ 对 HA 分子结构产生的变形小, HA—Cu²⁺ 络合物混乱度大, 有序性低, 稳定性差。

2.2 不同土壤 HA 吸附 Cu²⁺ 的等温线

三种土壤 HA 吸附 Cu²⁺ 的等温线如图 1, 2 所示。在所给浓度范围内吸附 Cu²⁺ 量均

呈: 黑垆土 HA > 矮土 HA > 黄绵土 HA。温度升高, 吸附量增加。根据土壤离子吸附中常用的吸附等温式(表 3 脚注)对等温线进行拟合, 结果见表 3。表 3 表明, 用 Freundlich 方程进行拟合, 相关系数达极显著 ($P < 0.01$), 说明吸附不仅仅是单分子层吸附, HA 分子表面不均匀, 含有不同能位。用单表面 Langmuir 方程拟合, 低温效果好 ($P < 0.001$), 高温拟合效果较差 ($P < 0.01$)。用双表面 Langmuir 方程处理, 拟合效果均达极显著 ($P < 0.001$)。总之, HA 吸附 Cu^{2+} 的等温线均可用这三种方程拟合。通过 K_1 、 K_2 值可判断 HA 对 Cu^{2+} 的吸附包

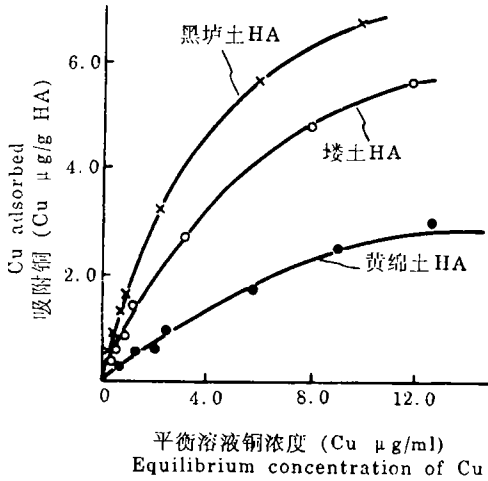


图1 298K HA吸附铜等温线

Fig.1 Cu adsorption isotherms of HA at 298K

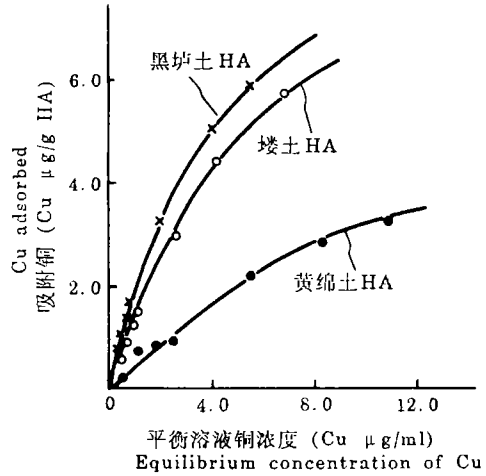


图2 313K HA吸附铜等温线

Fig.2 Cu adsorption isotherms of HA at 313K

表3 不同土壤HA吸附Cu²⁺等温线特征

Table 3 The characteristics of Cu adsorption isotherms of different soil humic acids

温度 (K) Tempe- rature	胡敏酸 Humic acid	样品数 Number of samples	公式 (1) Eq.1		公式 (2) Eq.2		公式 (3) Eq.3					
			<i>r</i>	<i>r</i>	<i>K</i>	<i>M</i>	<i>r</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂	<i>M</i> ₁	<i>M</i> ₂	<i>M</i>
298	矮土 HA	7	0.986	0.997	0.402	5.952	0.941	1.700	0.287	1.175	5.522	6.697
	黑垆土 HA	7	0.995	0.918	0.483	7.194	0.945	2.455	0.240	1.578	5.575	7.253
	黄绵土 HA	7	0.989	0.944	0.212	3.755	0.938	1.532	0.122	0.858	2.802	3.660
313	矮土 HA	7	0.996	0.990	0.252	9.306	0.965	2.129	0.222	1.846	7.253	9.099
	黑垆土 HA	7	0.995	0.847	0.290	9.345	0.969	2.989	0.182	2.212	7.388	9.600
	黄绵土 HA	7	0.995	0.892	0.165	5.216	0.964	1.973	0.086	0.945	4.305	5.250

注: 1. 公式 (1) 为 Freundlich 方程 $Y = KC^{\frac{1}{n}}$; 公式 (2) 为单表面 Langmuir 方程: $\frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M}C$; 公式 (3) 为双表面

$$\text{Langmuir 方程: } Y = \frac{K_1 M_1 C}{1 + K_1 C} + \frac{K_2 M_2 C}{1 + K_2 C}$$

2. *r* 为相关系数。

3. *K* 为吸附亲和力常数, *K*₁ 为第一能位吸附常数, *K*₂ 为第二能位吸附常数, 相应 *M*₁、*M*₂ 为最大吸附量, $M = M_1 + M_2$ 。

括专性吸附及物理吸附, 吸附结构类似于扩散双电层结构^[7]。

2.3 不同土壤 HA 吸附 Cu²⁺ 的热力学特性

表 4 表明, 用单表面 Langmuir 方程中的参数 K 计算出, $\Delta Gm^\theta < 0, \Delta Hm^\theta < 0, \Delta Sm^\theta > 0$, 表明吸附是自发的放热过程, 体系的混乱度增加。三种 HA 吸附 Cu²⁺ 后, $\Delta Gm^\theta < 0, \Delta Hm^\theta$ 负值大小与吸附量及吸附亲和力常数大小一致, 表明黑垆土 HA 吸附 Cu²⁺ 反应易进行, 吸附物稳定性高, 黄绵土 HA 则相反。 ΔSm^θ 值大小呈: 黄绵土 HA > 垆土 HA > 黑垆土 HA, 归因于黄绵土 HA 对 Cu²⁺ 吸持力小, Cu²⁺ 活动性大, 在扩散层混乱度大。至于 HA 吸附 Cu²⁺ 过程 ΔSm^θ 为正, 与络合过程相反, 归因于 Cu²⁺ 存在的状态不同, 吸附过程 HA 为不溶解性的固体, Cu²⁺ 对 HA 分子结构产生的影响较小, 且吸附仅出现在 HA 分子表面, Cu²⁺ 以扩散双电层形式分布, 相对来说, 增加了 HA 分子表面 Cu²⁺ 存在状态的混乱度。

用双表面 Langmuir 方程中参数 K_1, K_2 处理, 结果表明, 第一能位: $\Delta Gm^\theta < 0, \Delta Hm^\theta > 0, \Delta Sm^\theta > 0$, 说明第一能位吸附为自发吸热过程, 温度升高, ΔGm^θ 负值变大, 第一能位吸

表 4 不同土壤 HA 吸附铜的热力学特性

Table 4 Thermodynamic characters of copper adsorption by different soil humic acids

胡敏酸 Humic acid		垆土 HA		黑垆土 HA		黄绵土 HA		
温度 (K) Temperature		298	313	298	313	298	313	
单 Langmuir 方程 Single Langmuir equation	K	0.402	0.252	0.483	0.252	0.212	0.165	
	ΔGm^θ (kJ/mol)	-25.12	-25.57	-25.57	-25.53	-23.53	-24.06	
	ΔHm^θ (kJ/mol)	-21.32		-23.85		-11.72		
	ΔSm^θ (J/K. mol)	8.90	8.89	1.55	1.54	37.54	37.58	
双 Langmuir 方程 Double Langmuir equation	第一能位 The first energy site	K_1	1.700	2.129	2.455	2.989	1.532	1.973
		ΔGm^θ (kJ/mol)	-28.79	-30.74	-29.60	-31.63	-28.45	-30.53
		ΔHm^θ (kJ/mol)	11.63		10.17		15.07	
		ΔSm^θ (J/K. mol)	135.38	135.38	133.47	133.00	139.37	139.32
	第二能位 The second energy site	K_2	0.287	0.222	0.240	0.182	0.122	0.086
		ΔGm^θ (kJ/mol)	-24.29	-24.86	-23.84	-24.30	-22.17	-22.37
		ΔHm^θ (kJ/mol)	-13.28		-14.87		-16.08	
		ΔSm^θ (J/K. mol)	36.96	37.00	30.10	30.13	13.72	13.71

注: ΔGm^θ : 标准自由能变; ΔHm^θ : 标准焓变; ΔSm^θ : 标准熵变。

附为化学吸附。对于三种 HA 来说, ΔGm^θ 值大小与单表面 Langmuir 方程处理结果一致; ΔHm^θ 正值大小呈: 黄绵土 HA > 塄土 HA > 黑垆土 HA, 与 K_1 值大小相反, 说明黑垆土 HA 第一能位吸附力强, 吸附需热能少, 黄绵土则相反, 吸附需热能多。 ΔSm^θ 值大小与单表面 Langmuir 方程处理结果具有相同次序。第二能位: $\Delta Gm^\theta < 0, \Delta Hm^\theta < 0, \Delta Sm^\theta > 0$, 说明吸附过程有热放出, 这可能与该能位 Cu^{2+} 的物理吸附及弱酸性吸附有关, ΔSm^θ 值大小与第一能位呈相反的次序, 这可能与黄绵土 HA 上酚—OH 含量多, 对 Cu^{2+} 束缚定位强。比较第一、二能位的 ΔHm^θ 值可见, 两能位总的 ΔHm^θ 值为负, 与单表面 Langmuir 方程处理结果一致。

综上所述, 三种土壤 HA 对 Cu^{2+} 的吸附用单双表面 Langmuir 方程处理, 均为 $\Delta Gm^\theta < 0$ 的自发反应, $\Delta Hm^\theta < 0$ 的放热过程, $\Delta Sm^\theta > 0$ 混乱度增加的过程, 由此说明两方程在解释 HA 吸附 Cu^{2+} 过程上的统一性。单表面 Langmuir 方程能综合反映吸附的特征, 双表面 Langmuir 方程可进一步了解吸附的多能级性, 两者互相补充, 相得益彰。

2.4 HA 对 Cu^{2+} 络合与吸附机制的比较

通过上述分析可知, 溶解态 HA 与 Cu^{2+} 在溶液中的反应, 主要靠离子键和配位键络合; 非溶解态 HA 在 $pH < 7$ 的溶液中与 Cu^{2+} 的作用主要以吸附方式进行, 吸附力为静电引力及化学键力。络合过程中 HA 分子键伸展彼此之间成网状结构^[4], Cu^{2+} 易进入 HA 分子内表面, 以不同方式与羧基, 酚羟基络合, HA 网状空间变小, 有序性增大, ΔrSm^θ 为负; 吸附过程 HA 分子处于多聚体颗粒状^[4], Cu^{2+} 不易进入内表面, 仅在 HA 表面通过边面活性基进行专性吸附及物理吸附, 形成扩散双电层, 增加了其混乱度, 所以 ΔSm^θ 为正。因此说, HA 对金属离子的结合机制, 对不同状态的 HA 来说其机制有明显差异。而且形成的络合物及吸附物其稳定性差异也比较大, 这可通过热分析研究进一步探讨。

参 考 文 献

1. 文启孝等编著, 1984: 土壤有机质研究法。农业出版社。
2. 蒋以超, 1986: 综合利用亚铵法造纸制浆废液研究之 V: 亚铵制浆废液中类腐殖酸的结构和性质的表征。北京农业大学学报, 第 12 卷 2 期, 123—124 页。
3. 武玫玲, 1989: 土壤中铜离子的专性吸附及其特征的研究。土壤学报, 第 26 卷 1 期, 31—49 页。
4. 于天仁主编, 1987: 土壤化学原理。科学出版社。
5. M. 斯尼茨尔, S. U. 汉著, 1979: 环境中的腐殖物质。化学工业出版社。
6. 杨亚提, 张一平等, 1995: 土壤胡敏酸—铜络合物稳定性及热力学特性的研究。西北农业大学学报, 第 23 卷 1 期, 43—48 页。
7. 杨亚提, 白锦鳞等, 1994: 土壤胡敏酸(HA)对 Cu^{2+} 的吸附解吸特征及热力学特征的研究。西北农业大学学报, 第 24 卷 5 期, 118—121 页。
8. 朱燕婉, 陆长青, 1982: 腐殖酸—锌络合物稳定性的研究。土壤学报, 第 19 卷 1 期, 55—59 页。
9. 蒋以超, 马义兵, 1993: 类腐殖酸锌络合物在褐土中的吸附热力学。土壤学报, 增刊。
10. Ardakani, M. S., and F. J. Stevenson., 1972: A modified ion-exchange method for determining stability constants of metal-soil organic matter complexes. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 884—890
11. Kerndorff, H. and Schnitzer, M., 1980: Sorption of metals on humic acid. Geochimica et Cosmochimica Acta. 44: 1701—1708.
12. Naud Rum, Raman, K. V., 1988: Free energy change during complexation of metals with humic and FA.

Clay Research, 7(1):54—56.

13. Randhawa, N. S. and F. E. Broadbent, 1965b: Soil organic matter metal complexes: 6. Stability constants of zinc-Humic acid complexes at different pH values. Soil Sci., 99: 362—366.

STUDY ON THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COMPLEXATION AND ADSORPTION OF COPPER ION BY DIFFERENT SOIL HUMIC ACIDS

Yang Yati Zhang Yiping Bai Jinlin and Zhao Haishuang

(Northwestern Agricultural University, Yangling Shaanxi 712100)

Summary

Stability constant $\log K$, which tested three kinds of soil soluble humic acids reacted with copper ion to form the complexes, appeared in the following tendency: dark cultivated loessal soil > old manured loessal soil > yellow loessal soil. $\log K$ value was related to pH, temperature and ionic strength. The thermodynamic function variations in complexation were: $\Delta rGm^\theta < 0$, $\Delta rHm^\theta < 0$, and $\Delta rSm^\theta < 0$, showing that the complexation reaction was a spontaneous exothermic reaction and that negative value of $\Delta rSm^\theta < 0$ was in the same sequence with $\log K$, which was considered as the entropy effect of humic acid molecular deformation and complex stability in process of humic acid reaction with copper ion.

Freundlich equation, single surface Langmuir equation and double surface Langmuir equation were used to describe copper ion adsorption isotherms of different soil insoluble humic acids. Thermodynamic function variations in adsorption process were: $\Delta Gm^\theta < 0$, $\Delta Hm^\theta < 0$, and $\Delta Sm^\theta > 0$, suggesting that adsorption was a spontaneous, exothermic and increasingly confused process. ΔSm^θ value could characterize the entropy state of copper ion at surface of humic acid. Structure of copper ion adsorption at humic acid surface was similar to the diffuse electric double layer structure.

The differences of characteristics between adsorption and complexation were closely related to their different compound mechanisms.

Key words Soil humic acid, Copper ion, Complexation, Adsorption, Thermodynamics