

恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究

II. 阴离子吸附和 pH 的影响*

李成保 季国亮

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 本工作研究了阴离子吸附和 pH 对恒电荷土壤(黄棕壤和黑土)和可变电荷土壤(砖红壤)动电性质的影响。结果表明, 砖红壤吸附不同阴离子后的 ζ 电位随 pH 升高由正电位移至负电位, 在 ζ 电位—pH 曲线上均有一个等电点(IEP); 在 pH3.5~8 之间, 相同 pH 下, 砖红壤的 ζ 电位随吸附阴离子的负移顺序是 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。作为恒电荷土壤的黄棕壤和黑土, 在不同电解质溶液中的 ζ 电位均为负值, 没有等电点; ζ 电位—pH 曲线的形状随土壤、溶液和 pH 而异。在 pH5.5~9 之间, 黄棕壤和黑土吸附阴离子后 ζ 电位负移具有相同的顺序: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。

关键词 阴离子吸附, pH, 动电电位, 恒电荷土壤, 可变电荷土壤

中图分类号 S153.2

依据土壤电化学理论^[1,2], 其它条件相同时, 吸附离子的种类和 pH 是影响土壤动电性质的二大因素。上一工作研究了阳离子吸附和 pH 与土壤动电性质的关系^[3]。本工作系研究土壤在不同 pH 下吸附阴离子后动电电位的变化规律。我们选用 2 种恒电荷土壤和 1 种可变电荷土壤作供试土样, 研究它们分别吸附 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 和 HPO_4^{2-} 阴离子后土壤粘粒 ζ 电位随 pH 的变化规律, 以探讨吸附阴离子和 pH 对不同土壤动电性质的影响, 进而阐明阴离子配位吸附^[2]对恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质影响规律的异同点。

1 样品与方法

1.1 样品制备

供试土壤为砖红壤(广东徐闻)、黄棕壤(江苏南京)和黑土(黑龙江哈尔滨), 取土深度为 80~100cm; 风干粉碎后提取 $< 2\mu\text{m}$ 的粘粒, 电析成 H-Al 质, 烘干后磨碎过 60 目筛备用。供试土壤的某些化学性质列于表 1。

电泳测量前, 称取一定量的 H-Al 质粘粒若干份, 分置于各三角瓶内, 加入 $\frac{10^{-4}}{Z}$ mol/L 阴离子溶液, 使粘粒浓度为 0.5g/L, 然后分别滴加 10^{-2} mol/L HCl 或 NaOH, 使每个测定系列的悬液 pH 落在

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49471041、49631010和49771046)

收稿日期: 1999-02-24; 收到修改稿日期: 1999-06-10

表1 供试土壤的某些化学性质

Table 1 Some chemical properties of soils tested

土壤 Soil	有机质 Organic matter (g/kg)	游离氧化铁 Free Fe ₂ O ₃ (g/kg)	阳离子交换量 Cation exchange capacity (cmol/kg)	pH (H ₂ O)
砖红壤	5.4	159	7.0	5.15
黄棕壤	4.3	15.3	16.6	6.45
黑壤	13.5	8.56	25.0	6.85

3~10 之间; 摇匀后用超声波法分散 45 分钟, 冷却后再振荡 1 小时, 静置平衡数目后作电泳测量。

1.2 测量方法

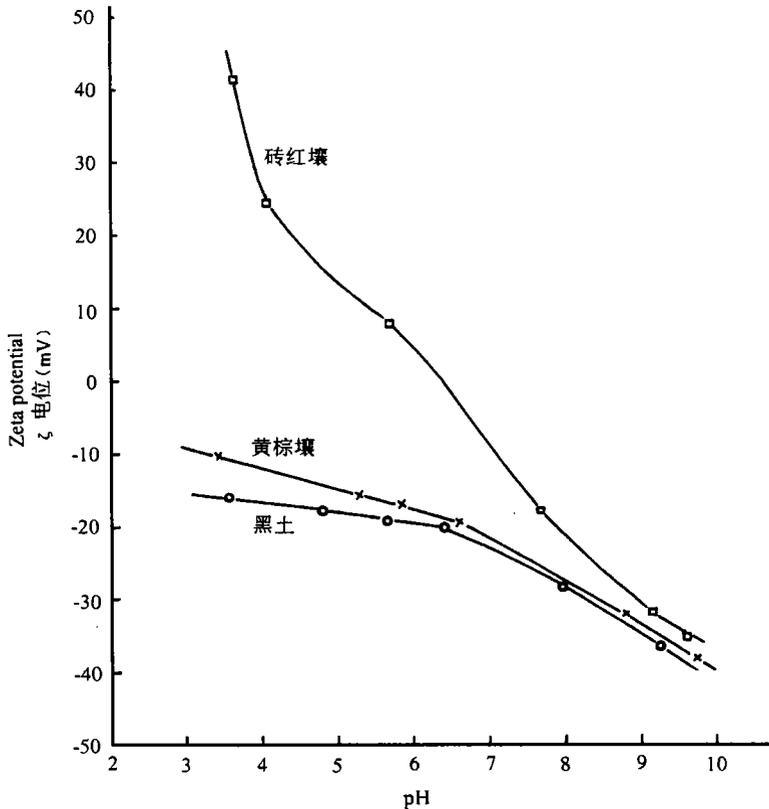
具体测量方法与 ζ 电位的计算与上一工作^[3]相同。

在作电泳观测时, 由于不同胶粒, 特别是不同粒径 ($< 2\mu\text{m}$) 的胶粒在同一电场中的泳动速率可能有很大的差别, 所以在每次测量平均电泳速度时, 不仅要选择测量 10 个胶粒的双向移动速度, 而且要使 10 个被观测的胶粒真正具有被测悬液的整体代表性。如能做到这两点, 各平均电泳速度值间的误差 $< 5\%$ 是可以达到的。

2 结果与讨论

2.1 同一电解质溶液中不同土壤的动电性质

由于土壤对 NO_3^- 和 Na^+ 的吸附基本上是纯电性的^[2], 本工作选用 10^{-4} mol/L NaNO_3 配制粘粒浓度为 0.5g/L 的土壤悬液, 用 HCl 和 NaOH 调节每个土壤悬液系列的 pH 为 3~10 左右, 测定每个悬液中土壤粘粒的 ζ 电位, 以比较不同土壤电性吸附、阳离子后的动电性质。由测定结果 (图 1) 看出, 在 pH 3.5~7 之间, 随着 pH 的降低, 砖红壤的 ζ 电位与黄棕壤和黑土者的差别增大; 砖红壤的 ζ 电位由 40

图 1 不同土壤在 10^{-4} mol/L NaNO_3 中的 ζ 电位随 pH 的变化Fig.1 Change in zeta potential with pH for different soils in 10^{-4} mol/L NaNO_3 solution

多 mV 负移至 -10mV 左右, 出现一个 ζ 电位等于 0 的 pH 点, 即等电点^[2] (pH6.45); 黄棕壤和黑土的 ζ 电位分别约由 -10 和 -15mV 负移至 -20mV 左右, 没有等电点。pH7 以上, 黄棕壤和黑土的 ζ 电位随 pH 的负移速率相同, 砖红壤的负移速率稍高。在测定 pH 范围 (3.5~10) 内, 相同 pH 下, 不同土壤间 ζ 电位的顺序是砖红壤 > 黄棕壤 > 黑土。不同土壤电性吸附阴、阳离子后所表现出来的 ζ 电位的上述变化, 看来主要与土壤中游离氧化铁的含量 (表 1) 有关^[2,4], 是两类土壤电荷特性不同的反映。

2.2 不同电解质溶液中土壤粘粒 ζ 电位随 pH 的变化

2.2.1 砖红壤 砖红壤在 $\frac{10^{-4}}{Z}$ mol/L 不同电解质溶液中的 ζ 电位-pH 曲线绘于图 2。

显然, 砖红壤在不同溶液中的 ζ 电位均随 pH 升高由正电位移向负电位。在 pH3.5~8 之间, 同一 pH 下, 砖红壤 ζ 电位随电解质的负移顺序是 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 > \text{NaF} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$ 。这与红壤 ζ 电位的负移规律^[5] 是基本一致的。由于土壤对 NO_3^- 的吸附基本上是纯电性的, 不同溶液中 Na^+ 浓度又相同, 所以不同溶液中砖红壤 ζ 电位相对含 NaNO_3 者的负移值应是阴离子专性吸附 (配位吸附) 强度的反映。据此, 图 2 中的 ζ 电位-pH 曲线可

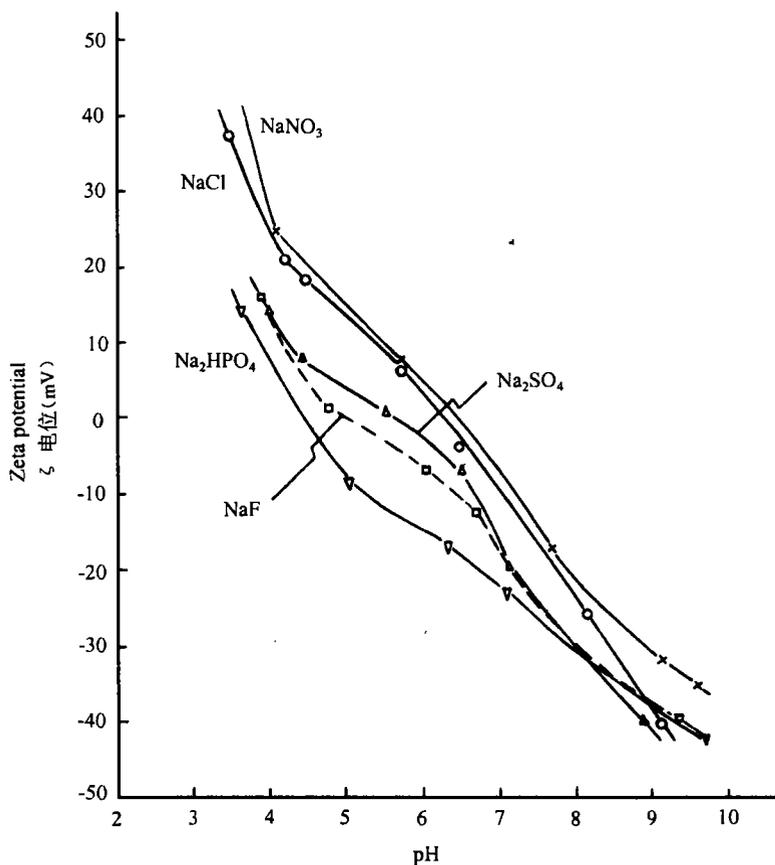


图 2 砖红壤在不同电解质溶液 ($\frac{10^{-4}}{Z}$ mol/L) 中 ζ 电位随 pH 的变化

Fig.2 Change in zeta potential with pH for Latosol in different electrolyte solutions ($\frac{10^{-4}}{Z}$ mol/L)

反映试验条件 $\left(\frac{10^{-4}}{Z} \text{ mol/L}, \text{pH} < 8\right)$ 下砖红壤专性吸附阴离子的强度顺序大致为: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。还可看出,图2中5条曲线各有一个等电点,含 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaF 或 Na_2HPO_4 悬液的等电点分别为6.45, 6.25, 5.60, 5.00和4.45。这表明等电点随着砖红壤对阴离子吸附合力的增大而下降。由此可见,砖红壤对阴离子的配位吸附愈强, ζ 电位负移和等电点下降愈显著。

2.2.2 黄棕壤 黄棕壤在 10^{-4} mol/L NaNO_3 、 NaCl 和 NaF 中的 ζ 电位-pH曲线(图3A)示明,在pH4.5—10之间,分别含 NaNO_3 、 NaCl 和 NaF 的黄棕壤悬液的 ζ 电位-pH曲线依次负移1~5mV,含 NaCl 曲线居中。由图3B看出,pH3.5~9之间,分别含有 NaNO_3 、 Na_2HPO_4 和 Na_2SO_4 的黄棕壤悬液的 ζ 电位-pH曲线依次负移。由于土壤对 NaNO_3 基本上是没有专性吸附的^[2],所以含有不同电解质的黄棕壤悬液的 ζ 电位相对 NaNO_3 中者的负移是阴离子配位吸附的结果。把图3中的A、B二图重迭后可以发现,在pH5.5~9之间,黄棕壤 ζ 电位负移随吸附阴离子种类而异,不同阴离子使 ζ 电位负移的顺序是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} = \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。这一顺序中 $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$,与土壤中阴离子吸附的一般顺

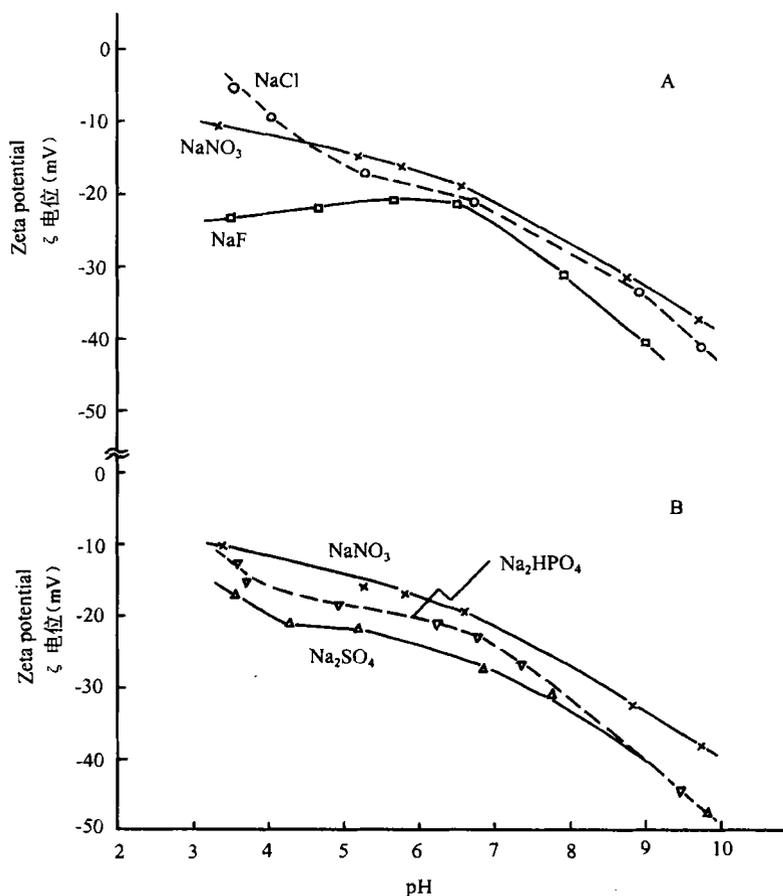


图3 黄棕壤在不同电解质溶液 $\left(\frac{10^{-4}}{Z} \text{ mol/L}\right)$ 中 ζ 电位随pH的变化

Fig.3 Change in zeta potential with pH for yellow brown soil in different electrolyte solutions $\left(\frac{10^{-4}}{Z} \text{ mol/L}\right)$

序^[6]刚好相反。由于不完全离解的 HPO_4^{2-} 出现最大吸附的 pH 为 7.2 左右^[6]，所以这一异常不大可能是 pH 的影响所致。关于这一异常的起因目下尚不清楚，有待进一步研究。当 $\text{pH} < 5.5$ 时，含 NaF 曲线随 pH 降低而负移。低 pH 下，由于粘粒表面 M-OH 基的质子化^[6]，除了增加对 F^- 的电性吸附外，还可能由于氢键作用增加对 F^- 的专性吸附，使粘粒表面负电荷增加， ζ 电位负移。

综观图 3，在测试 pH 范围 (3.5—10) 内，黄棕壤在不同电解质溶液中的 ζ 电位一般随 pH 的升高而逐渐负移， ζ 电位均为负值，没有等电点。

2.2.3 黑土 由黑土在相应电解质溶液中的 ζ 电位—pH 曲线 (图 4) 看出，在测试 pH 范

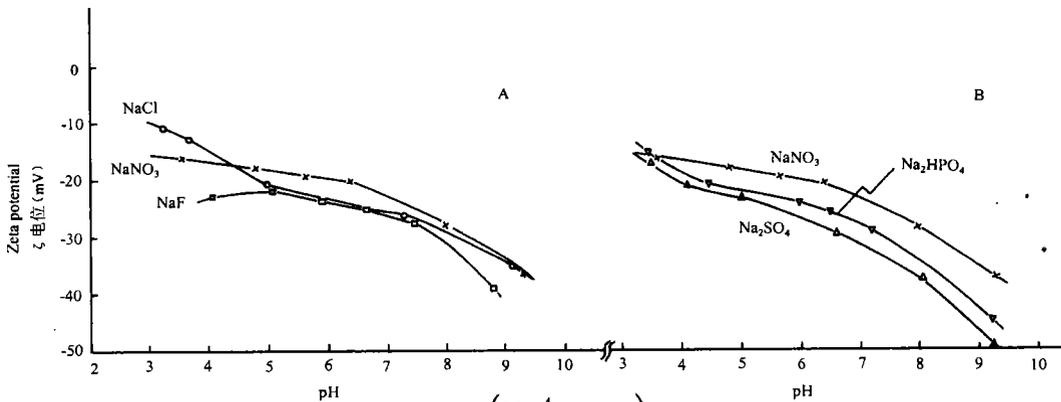


图 4 黑土在不同电解质溶液 ($\frac{10^{-4}}{Z}$ mol / L) 中 ζ 电位随 pH 的变化

Fig.4 Change in zeta potential with pH for Phaeozem in different electrolyte solutions ($\frac{10^{-4}}{Z}$ mol / L)

围 (3.5~9.5) 内，黑土的 ζ 电位一般多随 pH 升高而负移，不过 pH 7.5 以上，含二价阴离子和 F^- 离子的负移速率 ($10\text{mV} / \text{pH}$) 大于含 Cl^- 和 NO_3^- 者 ($6\text{mV} / \text{pH}$)。若把图 4 中 A、B 二图迭合一起，可以发现，黑土 ζ 电位的负移也随吸附阴离子和 pH 而异。在 pH 5~9.5 之间，不同阴离子使 ζ 电位负移的顺序是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ；当 $\text{pH} < 5$ 时，含 NaF 曲线也呈现随 pH 下降而负移的趋势。总之，在测试条件下，黑土悬液的 ζ 电位均为负电位，因而没有等电点。

从以上对 3 种土壤在不同电解质溶液中的 ζ 电位—pH 曲线的分析，可以得知，土壤粘粒 ζ 电位负移的原因是土壤与阴离子间的相互作用， ζ 电位负移值是阴离子吸附强度的反映。砖红壤对阴离子的吸附顺序为 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ；黄棕壤和黑土的顺序相同： $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。显然，对 SO_4^{2-} 的吸附强度 (量) 由砖红壤序列中次于 HPO_4^{2-} 和 F^- 的第 3 位升高到黄棕壤和黑土序列中大于其它阴离子的第 1 位。这可能与两类土壤中游离氧化铁含量悬殊有关。黄棕壤和黑土的氧化铁含量较低 (表 1)，导致 HPO_4^{2-} 、 F^- 的吸附减少，但是 SO_4^{2-} 是通过何种吸附机制导致 ζ 电位负移，有待进一步研究。

3 结 论

1. 含 $10^{-4}\text{mol} / \text{L}$ NaNO_3 的砖红壤、黄棕壤和黑土悬液，在 pH 3.5~7 之间，pH 愈低，砖

红壤的 ζ 电位愈高于黄棕壤和黑土, 约由 -10mV 上升至 40 多 mV , 等电点为 $\text{pH}6.45$; 黄棕壤和黑土的 ζ 电位变化平缓, 上升幅值分别约为 10 和 5mV 。 $\text{pH}7$ 以上, 黄棕壤和黑土的 ζ 电位随 pH 上升的负移速率相同, 砖红壤者较高。 相同 pH 下, 不同土壤间 ζ 电位的顺序为砖红壤 $>$ 黄棕壤 $>$ 黑土。

2. 砖红壤吸附不同阴离子 $\left(\frac{10^{-4}}{Z} \text{ mol / L}\right)$ 后的 ζ 电位随 pH 升高由正电位移至负电位。 在 $\text{pH}3.5\sim 8$ 之间, 同一 pH 下, 砖红壤的 ζ 电位随吸附阴离子的负移顺序是 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。 含 NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , NaF 和 Na_2HPO_4 悬液的 ζ 电位— pH 曲线的等电点 pH 分别为 6.45 , 6.25 , 5.60 , 5.00 和 4.45 。 砖红壤对阴离子的配位吸附愈强, ζ 电位的负移和等电点的下降愈显著。

3. 含不同电解质溶液 $\left(\frac{10^{-4}}{Z} \text{ mol / L}\right)$ 的黄棕壤和黑土悬液, 在测试 pH 范围 ($3.5\sim 10$) 内 ζ 电位均为负电位, 没有等电点。 ζ 电位的负移顺序 ($\text{pH}5.5\sim 9$) 相同: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。 当 $\text{pH} < 5$ 时, 含 NaF 悬液中粘粒的 ζ 电位随 pH 降低有负移趋势, 这是恒电荷土壤与可变电荷土壤的又一个不同点。

参 考 文 献

1. 于天仁等编著. 土壤的电化学性质及其研究法(修订本). 北京: 科学出版社, 1976. 49~93
2. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 9~24, 88~165
3. 李成保, 季国亮. 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究 I. 阳离子吸附和 pH 的影响. 土壤学报, 1999, 36(3): 354~360
4. Zhang H, Zhang X N. Contribution of iron and aluminum oxides to electrokinetic characteristics of variable charge soils in relation to surface charge. Pedosphere, 1992, 2(1): 31~42
5. Zhang H, Zhang X N. Effect of specific adsorption of anions on electrokinetic properties of variable charge soils. Pedosphere, 1991, 1(1): 45~50
6. Parfitt R L. Anion adsorption by soils and soil materials. In: Brady N C ed. Advances in Agronomy. New York: Academic Press, 1978. 30: 7~41

STUDIES ON ELECTROKINETIC PROPERTIES OF CONSTANT CHARGE SOILS AND VARIABLE CHARGE SOILS II. EFFECT OF ANION ADSORPTION AND pH

Li Cheng-bao Ji Guo-liang

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Summary

In this work, effects of anion adsorption and pH on the electrokinetic properties of constant charge soils and variable charge soils were studied. Yellow Brown soil

and Phaeozem were used as representatives of constant charge soils, and Latosol was used as representative of variable charge soils.

The results showed that the zeta potential of Latosol particles which had adsorbed different anions changed to negative from positive in sign with the increase in pH and an isoelectric point (IEP) occurred on all the zeta potential-pH curves. In the pH range of 3.5—8.0, the absolute value of change in zeta potential of Latosol particles adsorbed different anions was of the order $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. The zeta potentials of yellow brown soil and Phaeozem particles referred as constant charge soil were always negative in sign and no IEP occurred on zeta potential-pH curves. The shape of zeta potential-pH curves varied with the soil type, the anion kind and the pH. In the pH range of 5.5~9, the absolute value of change in zeta potential of yellow brown soil and Phaeozem which had adsorbed different anions was of the order $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} \geq \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

Key words Anion adsorption, pH, Electrokinetic potential, Constant charge soil, Variable charge soil