

土壤—水体系中离子反应平衡时间的电导法检测*

姜 军 李成保[†] 赵安珍 王玉军 徐仁扣

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 采用电导法检测了土壤—水体系中离子反应达到平衡所需的时间。5 种土壤和硝酸盐溶液 (10^{-4} / $3z$ mol L⁻¹) 配制的 20 种悬液 (30 g kg⁻¹) 的电导率时间变化曲线表明, 所有悬液的电导率均呈下降趋势, 在平衡 100~300 h 后不再变化。含 Cu(NO₃)₂ 和 Pb(NO₃)₂ 溶液 (10^{-4} mol L⁻¹) 的黄棕壤悬液 (10 g kg⁻¹) 的 Wien 效应曲线的位置和形状随平衡时间而变, 但当平衡时间 ≥ 480 h, 曲线出现重叠。含 NaNO₃ 和 KNO₃ 溶液 (2×10^{-4} mol L⁻¹) 的黄棕壤悬液 (10 g kg⁻¹) 的电导率与离心清液中 Na⁺ 和 K⁺ 离子浓度随平衡时间呈同步变化趋势, 平衡初期均不断下降, 分别在平衡 70 h 和 30 h 后趋达稳定。这些实验结果表明, 电导法确是一种检测土壤—水体系中离子反应平衡时间的简易手段。

关键词 电导率; Wien 效应曲线; 土壤—水体系; 离子反应平衡

中图分类号 S153.2 文献标识码 A

土壤—水体系的离子交换特性使土壤具有肥力属性, 因而长期以来对土壤中的离子交换进行了大量研究^[1~5], 其中以土壤中的离子吸附与解吸研究尤为明显^[2,4], 土壤中离子吸附等温线的测定及吸附公式的拟合在土壤学文献中屡见不鲜。根据土壤化学平衡原理^[6], 这些吸附等温线的测定应当在离子反应达到平衡的条件下进行。早在 20 世纪 30 年代, Jenny 对胶态铝硅酸盐中的离子交换机理进行了深入研究^[7], 他所示的研究结果是在交换反应时间为 7~10 d 的情况下测得的, 显然这是离子反应达到平衡所需的时间。然而离子反应平衡状态的确定往往被忽视, 如 Kelly 在他的专著中论述土壤中的离子交换时指出^[8], 含水云母型粘粒中的离子反应平衡的建立要比蒙脱土型粘粒快得多, 但他又指出, 由于土壤组成的繁杂多变, 离子交换平衡的确定常常是凭经验的。土壤中的离子交换速率是随土壤性质、离子类型和浓度而异的, 既有快速的离子交换, 又有缓慢的离子交换^[4]。国内在研究土壤的离子吸附特性时, 大多以振荡 1~2 h 或者平衡 1~2 d 就认为已达到平衡^[2,9,10]。导致这种做法的原因, 除了对离子反应平衡状态对

实验测量的重要性认识不足外, 主要是缺少检测离子反应平衡的简易、快速手段。

众所周知, 一个体系的电导率是其所含导电质点的性质(淌度)和数量的反映^[2,11], 电导法又是无损测量法, 故可预期, 电导法可用于在线连续检测土壤—水体系中离子反应的动态过程^[12,13], 并可指示出离子反应平衡与否。本文采用电导法测量了土壤悬液的电导率^[14]和 Wien 效应^[15]的时间变化, 辅以化学分析法来探讨土壤—水体系中离子反应的平衡时间问题。

1 材料与方 法

1.1 土样处理

供试土壤为水稻土, 分别采自广东乐昌、江苏常熟、浙江湖州、浙江嘉兴和江苏南京的黄棕壤。水稻土均取自表层 0~20 cm, 黄棕壤取自 50~100 cm 的底土。由风干过 60 目筛土样提取小于 2 μm 的粘粒, 电析成 H、Al 质, 烘干、磨碎, 供制备悬液之用。土壤的一些基本性质示于表 1。

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410808)、国家自然科学基金项目(40401030)和南京市科技发展计划项目(200305003)资助

[†] 通讯作者, E-mail: chli@issas.ac.cn

作者简介: 姜 军(1978~), 男, 研究实习员, 主要从事土壤表面化学研究

收稿日期: 2005-08-10; 收到修改稿日期: 2006-04-13

表 1 土壤的某些基本性质
Table 1 Some basic properties of the soils

序号 No.	土壤 Soil	地点 Locality	深度 Depth (cm)	pH (H ₂ O)	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (mol kg ⁻¹)	Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)
I	水稻土 Paddy soil	广东乐昌 Lechang, Guangdong	0~20	5.83	22.70	7.86	19.0
II	水稻土 Paddy soil	江苏常熟 Changshu, Jiangsu	0~20	7.51	36.67	19.29	12.6
III	水稻土 Paddy soil	浙江湖州 Huzhou, Zhejiang	0~20	5.55	34.49	8.61	5.9
IV	水稻土 Paddy soil	浙江嘉兴 Jiaxing, Zhejiang	0~20	6.03	39.41	20.24	12.4
V	黄棕壤 Yellow-brown soil	江苏南京 Nanjing, Jiangsu	50~100	6.46	5.4	16.61	16.9

1.2 悬液制备

称取一定量的电析土样,与一定体积、一定浓度的硝酸盐溶液配制成悬液,超声分散 45 min,在恒温(25℃)平衡期间,定期取出恒温(25℃)振荡,前 3 天

每天 2 次,以后每天 1 次,每次 1 h。定时测量悬液的电导率和 Wien 效应。表 2 列示了用于测量电导率时间变化的土壤悬液的组成及 pH。

表 2 土壤悬液(30 g kg⁻¹)的组成与 pH¹⁾

Table 2 Composition and pH of soil suspensions with clay concentration of 30 g kg⁻¹

序号 No.	土壤 Soil	电解质溶液 Electrolyte solutions (10 ⁻⁴ /3z mol L ⁻¹)			
		NaNO ₃	Cu(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂
I	水稻土 Paddy soil	4.97	4.82	4.71	4.71
II	水稻土 Paddy soil	4.53	4.39	4.39	4.47
III	水稻土 Paddy soil	4.62	4.37	4.35	4.45
IV	水稻土 Paddy soil	4.52	4.50	4.39	4.47
V	黄棕壤 Yellow-brown soil	5.22	5.06	5.00	5.01

1) 最后一次测量悬液电导后测定 Determined after the last measurements of electrical conductivities of the suspensions

1.3 悬液电导率和 Wien 效应测量

将供试土壤悬液(表 2)振荡平衡 2 d 后,室温下用 DDS-11 型电导仪(上海第二分析仪器厂)定时测量悬液的电导率,观测悬液电导率的时间变化。这是实验室内常用的交流电导测量法^[2,14]。

将另行配制、平衡一定时间的待测悬液倒入专用的电导池内^[16],恒温(25℃)下用 SHP-1 型强电场直流电导测量装置^[16]由起始电压 1.5 kV 开始逐渐升高外加电压,测量不同电压下悬液的电导率,直至电导池内出现介电击穿火花为止。在每个电压下,要反复搅动电导池内的悬液,在确保土粒悬浮和

电极表面上没有淀积泥粒的情况下,重复测量电导池内悬液的电导率,直至重复读数误差小于 2%。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤悬液电导率的时间变化

分别由 10⁻⁴/3 mol L⁻¹ NaNO₃ 和 10⁻⁴/6 mol L⁻¹ Cu(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂ 溶液与 5 种土壤粘粒配制的粘粒浓度为 30 g kg⁻¹ 待测悬液(表 2),在振荡平衡 2 d 至 45 d 内定期测定的电导率(25℃)变化示于图 1。从图 1 可以获取悬液电导率的变化参数,列于表 3。

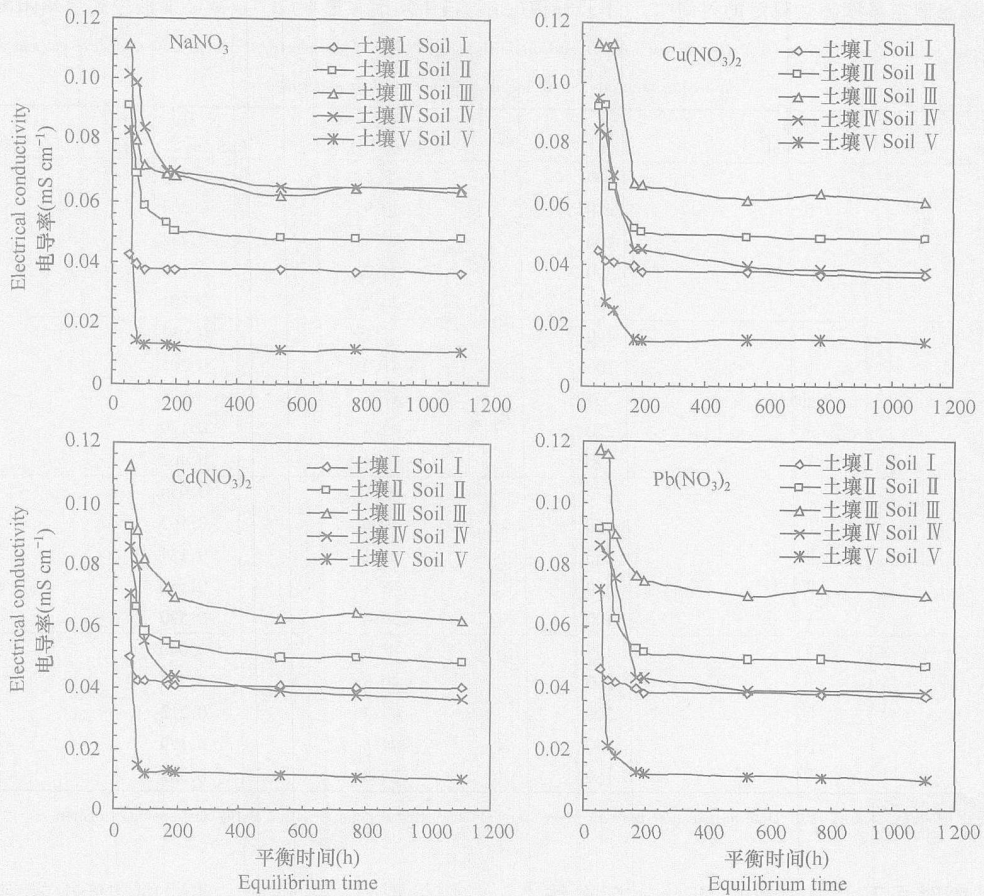


图 1 4 种硝酸盐 ($10^{-4}/3z \text{ mol L}^{-1}$) 的土壤悬液 (30 g kg^{-1}) 的电导率与平衡时间的关系

Fig 1 Electrical conductivities of 4 soil suspensions (30 g kg^{-1}) different in nitrate content ($10^{-4}/3z \text{ mol L}^{-1}$) in relation to equilibrium time

从图 1 看出, 在平衡初期, 所有悬液的电导率均呈下降趋势, 在振荡平衡 100~300 h 后, 悬液电导率基本上不再随时间而变化。悬液电导率趋达稳定所需的平衡时间随土壤和电解质而异, 由表 3 看出, 黄棕壤和水稻土平衡时间较短 (100~200 h), 其余土壤则较长 (200~300 h)。黄棕壤的平衡时间较短可能与其有机质含量低 (5.4 g kg^{-1}) 有关, 而水稻土的平衡时间较短则可能主要与阳离子交换量低 ($7.86 \text{ cmol kg}^{-1}$) 有关。其余土壤的平衡时间较长可能是由于有机质含量较高 (表 1) 所致。在不同硝酸盐之间, 则以 NaNO_3 的平衡时间最短, 在 100~200 h 之间, 其余硝酸盐一般在 200 h 以上。这是因为 Na^+ 的交换在相同条件下较 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 快^[4,6,11]。稳定的悬液电导率表示悬液中的导电质点之组成和数量已为稳定, 即悬液中的离子反应达到平衡。这些悬液电导率达到

稳定的时间与 Jenny 在研究电析铝硅酸盐中的离子交换反应所测定的平衡时间 (7~10 d)^[7] 很接近。还可看出, 在振荡平衡期间, 悬液电导率的递减速率主要与土壤有关, 水稻土 I 的递减速率最小, 为 $0.037\sim 0.052 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 黄棕壤最大, 为 $0.332\sim 0.701 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 其余土壤介于其间, 为 $0.150\sim 0.236 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。土壤悬液振荡平衡 45 d 后, 将悬液离心, 用火焰分光光度法和原子吸收光谱法测定离心清液中的阳离子浓度 (表 3)。由此可以得知, 供试土壤粘粒由于离子交换 (吸附) 而使清液中 Na^+ 浓度由加入量 ($333 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) 减少 13%~41%, 而 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 则由初始浓度 ($167 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) 减少 95%~99.8%。清液中二价阳离子的浓度要比 Na^+ 浓度低得很多, 显然与这些二价阳离子的取代能力较 Na^+ 强得多有关^[4,8]。

表3 不同土壤悬液电导率趋达稳定的时间(T_s)、下降幅值(ΔEC)与平均递减速率(R_d)及离心清液中的金属阳离子浓度(C)¹⁾Table 3 Times to reach equilibrium (T_s), decrement (ΔEC) and diminishing rate (R_d) of the electrical conductivities of different soil suspensions, and concentrations (C) of metallic cations in their supernatants

电解质 Electrolyte	土样号 No. of soil	T_s (h)	ΔEC ($\mu S\ cm^{-1}$)	R_d ($\mu S\ cm^{-1}\ h^{-1}$)	C ($\times 10^{-7}\ mol\ L^{-1}$)
NaNO ₃	I	100	- 5.2	0.052	290
	II	200	- 40.9	0.204	250
	III	200	- 46.1	0.232	276
	IV	200	- 34.7	0.174	
	V	100	- 70.1	0.701	198
Cu(NO ₃) ₂	I	190	- 7.1	0.037	2.61
	II	200	- 41.0	0.205	22.3
	III	200	- 47.3	0.236	16.8
	IV	250	- 42.4	0.170	6.34
	V	170	- 79.4	0.467	72.72
Cd(NO ₃) ₂	I	170	- 9.5	0.056	4.23
	II	250	- 40.6	0.162	6.13
	III	250	- 46.1	0.184	16.0
	IV	300	- 45.1	0.150	4.36
	V	100	- 59.0	0.590	0.688
Pb(NO ₃) ₂	I	190	- 7.6	0.040	8.00
	II	200	- 40.3	0.202	8.63
	III	200	- 42.4	0.212	8.18
	IV	250	- 44.8	0.179	9.69
	V	180	- 59.8	0.332	10.2

1) 悬液电导定时测量结束后测定 Determined after periodic measurement of electrical conductivities of the suspensions finished

2.2 不同平衡时间下土壤悬液的 Wien 效应曲线

分别用 $10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ Cu(NO_3)_2$ 和 $Pb(NO_3)_2$ 溶液配制的黄棕壤悬液 ($10\ g\ kg^{-1}$), 在不同平衡时间测量的悬液 Wien 效应曲线如图 2 所示。可以看出, 在 500h 以内, 二种黄棕壤悬液的 Wien 效应曲线随着时间的延长而下移, 即悬液电导率下降; 曲线的形状也有所变化。当超过 480 h, 在不同平衡时间测量的 Wien 效应曲线出现重叠(图 2A)。这表明, Wien 效应曲线也可反映土壤-水体系中离子反应的平衡情况。

如图 2 所示, 除了悬液的初始电导率随时间而异外, 曲线的下凹程度也随时间而不同。这里可用 2 个参数——谷底电导率减幅和谷底场强来表示曲

线呈现凹谷的特征。曲线的初始电导率减去凹谷段上的最小电导率称为谷底电导率减幅, 凹谷段上最小电导率点所对应的场强称为谷底场强。图 2 所示的 Wien 效应曲线的这些特性参数汇示于表 4。可以看出, 当平衡时间在 500 h 以内, 2 种悬液的初始电导率均随平衡时间的延长而减小, 曲线的下凹愈明显, 谷底电导率减幅变大, 谷底场强也随之增大。含 $Cu(NO_3)_2$ 的黄棕壤悬液, 当平衡时间大于 20 d 直至 60 d, Wien 效应曲线的特性参数几乎没有变化。这些结果表明, 土壤-水体系中的 Wien 效应曲线及其特性参数是随平衡时间而变的, 因而与悬液中的离子反应历程有关。

表4 Wien 效应曲线的初始电导率(EC_0)、谷底电导率减幅(ΔEC_v)和谷底场强(FS_v)Table 4 Characteristic parameters: initial electrical conductivity (EC_0), decrement of electrical conductivity (ΔEC_v) and field strength (FS_v) at the bottom of the valley of the Wien effect curves

硝酸盐 Nitrate	平衡时间 Equilibrium time (h)	EC_0 ($\mu S\ cm^{-1}$)	ΔEC_v ($\mu S\ cm^{-1}$)	FS_v ($kV\ cm^{-1}$)
$Cu(NO_3)_2$	121	36.6	- 0.1	38
	168	36.2	- 0.2	56
	480	33.1	- 0.6	66
	1632	33.1	- 0.5	59
	126	37.1	- 0.2	40
$Pb(NO_3)_2$	173	36.9	- 0.3	47
	486	34.3	- 0.4	66

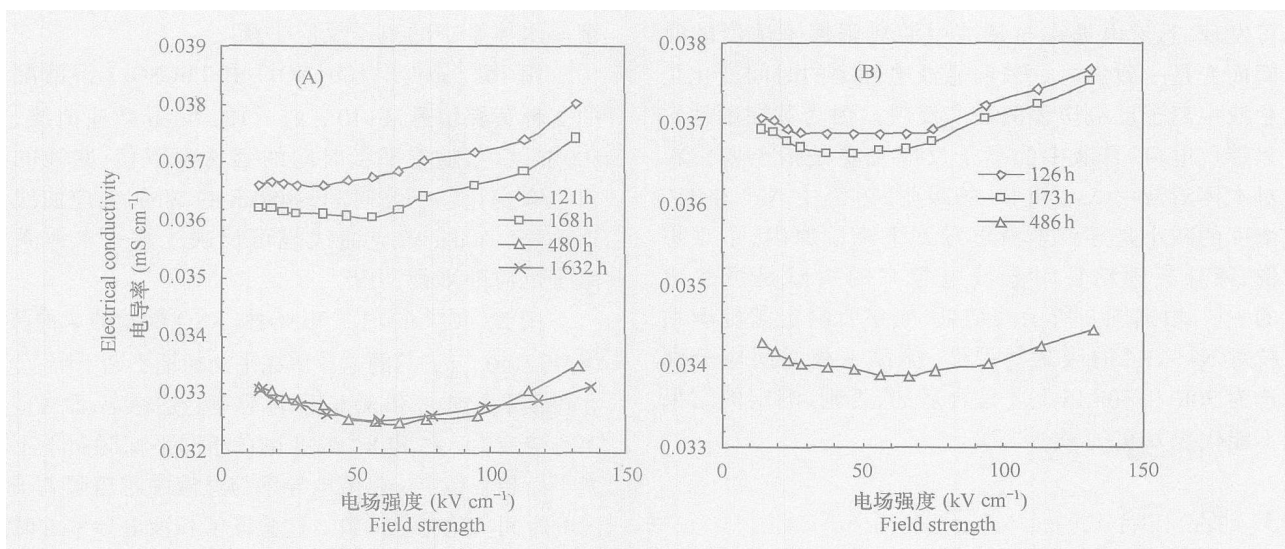


图2 硝酸铜(A)和硝酸铅(B) ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) 的黄棕壤悬液 (10 g kg^{-1}) 在不同时间的 Wien 效应曲线

Fig. 2 Curves of Wien effects of the suspensions (10 g kg^{-1}) of yellow-brown soil in copper nitrate (A) and lead nitrate (B) solutions ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) at different equilibrium times

2.3 土壤溶液中阳离子浓度的时间变化

为了进一步验证电导法用于检测土壤—水体系中离子反应平衡的可行性, 分别用 $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 和 KNO_3 溶液配制粘粒浓度为 10 g kg^{-1} 的黄棕壤悬液, 在振荡平衡过程中定时测量悬液的电导率, 同时从中取部分悬液立即离心, 用火焰分光光度

法测定离心清液中 Na^+ 和 K^+ 的浓度。图 3 绘示了这方面的结果。由图 3(A) 看出, 黄棕壤悬液的电导率在初期不断下降, 含 NaNO_3 和 KNO_3 的黄棕壤悬液分别在振荡平衡 70 h 和 30 h 后, 电导率趋达稳定; 而对应的离心清液中 Na^+ 和 K^+ 离子的浓度也在相同时间下趋于稳定(图 3(B))。比较图 3(A)、图 3(B)

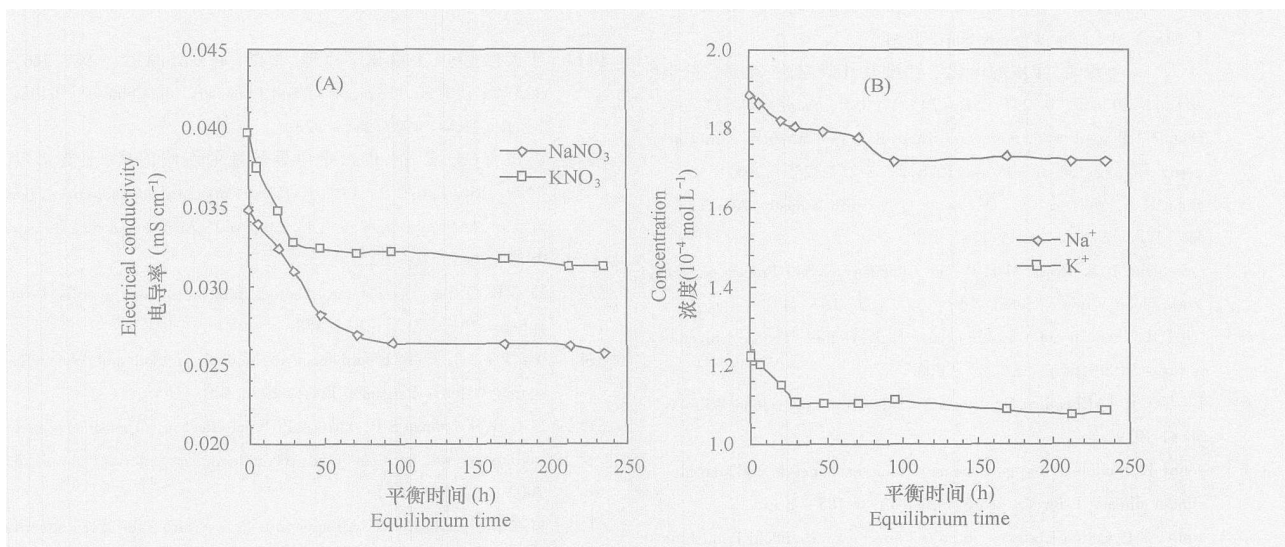


图3 2种硝酸盐($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) 的黄棕壤悬液(10 g kg^{-1}) 的电导率(A)和清液中 Na^+ 、 K^+ 浓度(B) 与平衡时间的关系

Fig. 3 Electrical conductivity (A) of two yellow-brown soil suspensions (10 g kg^{-1}) different in nitrate concentration ($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), and concentrations (B) of Na^+ and K^+ ions in their supernatants in relation to equilibrium time

可发现,悬液电导率与悬液中游离阳离子浓度随时间而变是一致的。这表明悬液电导率的时间变化是悬液中离子反应历程的真实反映。因为黄棕壤粘粒只带负电荷,悬液中的离子反应主要是指土壤粘粒对本体溶液中 Na^+ 和 K^+ 的吸附,溶液中 Na^+ 和 K^+ 浓度的减小是导致悬液电导率下降的原因,不难想像,稀悬液中粘粒对悬液电导率的贡献是可忽略的^[17]。根据图3所示的结果,如果要测定黄棕壤粘粒对 Na^+ 、 K^+ 的吸附等温线,振荡平衡时间应分别选为70h和30h以上才是合适的,否则,测定的结果不能代表真实的平衡情况。

3 结 语

由5种土壤和4种硝酸盐溶液($10^{-4}/3z \text{ mol L}^{-1}$)配制而成的20种土壤悬液(30 g kg^{-1})的电导率时间变化曲线表明,在平衡初期,所有供试悬液的电导率均呈下降趋势,在振荡平衡100~300h后,悬液电导率基本上不再随时间而变化。悬液电导率趋达稳定所需的平衡时间因土壤和电解质而异。土壤悬液电导率的时间变化曲线可以表征土

壤—水体系中的离子反应平衡。

用 $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液配制的2种黄棕壤悬液(10 g kg^{-1})的Wien效应曲线,在500h以内,随着平衡时间的延长而下移;曲线的形状也有变化。平衡时间 $\geq 480 \text{ h}$ 的Wien效应曲线出现重叠。Wien效应曲线也可反映土壤—水体系中离子反应的平衡情况。

用 $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 和 KNO_3 配制的2种黄棕壤悬液(10 g kg^{-1})的电导率在平衡初期不断下降,分别在振荡平衡70h和30h后,电导率趋达稳定;而对应的离心清液中 Na^+ 和 K^+ 浓度也在相同平衡时间下不再变小而趋于稳定。悬液电导率与悬液中游离阳离子浓度的时间变化完全一致。这验证了悬液电导率的时间变化是悬液中离子反应历程的反映。

电导法不仅操作简易,而且又是无损测量法,电导测量不影响被测体系中的离子反应。虽然电导法对离子是非专性的,但只要待测体系中导电质点的种类和数量发生变化,其电导率也将随之变化。上述结果表明,电导法可以作为检测土壤—水体系中离子反应平衡的一种常用方法。

参 考 文 献

- [1] Marshall C E. The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils, Vol. 1. New York: John Wiley & Sons, 1964
- [2] 于天仁, 等编著. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1978. 222~257, 258~295. Yu T R, et al. eds. Electrochemical Properties of Soils and Their Research Methods (In Chinese). Beijing: Science Press, 1978. 222~257, 258~295
- [3] Bohn H L, McNeal B L, O' Connor G A. Soil Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1985. 178~180
- [4] Greenland D J, Hayes M H B. The Chemistry of Soil Processes. New York: John Wiley & Sons, 1981. 159~162, 167~171
- [5] Yu T R. Chemistry of Variable Charge Soils. Oxford: Oxford University Press, 1996. 64~218, 272~308
- [6] Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils. New York: John Wiley & Sons, 1979
- [7] Jenny H. Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicate. J. Phys. Chem., 1939, 43: 1185~1196
- [8] Kelly W P. Cation Exchange in Soils. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1950. 51~53
- [9] 于天仁, 王振权主编. 土壤化学分析. 北京: 科学出版社, 1988. 192~221. Yu T R, Wang Z Q. eds. Chemical Analyses of Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1988. 192~221
- [10] 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析. 北京: 科学出版社, 1983. 177~194. Agrochemical Committee of Soil Science Society of China. ed. Routine Analyses of Soil and Agro-Chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 177~194
- [11] 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 246~322. Yu T R. ed. Principles of Soil Chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987. 246~322
- [12] 李成保. 土壤—水体系中电导频散的影响因素. 土壤学报, 1989, 26(1): 16~22. Li C B. Factors affecting conductivity dispersion in soil-water systems (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1989, 26(1): 16~22
- [13] Li C B, Yang C Q. Factors affecting diffusion of ions in soils. Pedosphere, 1993, 3(2): 181~188
- [14] Yu T R, Ji G L. Electrochemical Methods in Soil and Water Research. Oxford: Pergamon Press, 1993. 340~365
- [15] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Wien effect in suspensions of electrodyalized soil particles and its influencing factors. Pedosphere, 2002, 12: 235~242
- [16] Li C B, Friedman S P. An apparatus for measuring the Wien effect in suspensions. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, 222: 133~140
- [17] Grosse C, Pedrosa S, Shilov V N. Corrected results for the influence of size, ζ potential, and state of motion of dispersed particles on the conductivity of a colloidal suspension. J. Colloid Interface Sci., 2003, 265: 197~201

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM TIME OF IONS IN REACTION IN SOIL-WATER SYSTEM BY MEASURING ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Jiang Jun Li Chengbao[†] Zhao Anzhen Wang Yujun Xu Renkou
(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract By measuring electrical conductivity (EC), the time it takes for ions to reach equilibrium in reaction in the soil-water system was investigated. The EG time curves of 20 soil suspensions (30 g kg^{-1}) prepared out of 5 tested soils and 4 nitrate solutions of $10^{-4}/3 \text{ mol L}^{-1}$ showed that ECs of the suspensions all decreased until the ion reaction reached equilibrium after 100 ~ 300 hours. The curves of Wien effect of two yellow-brown soil suspensions (10 g kg^{-1}) that contained $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectively, varied with the equilibrium time in location and shape, and overlapped when the equilibrium time reached or exceed 480 hours. The EC value of suspensions (10 g kg^{-1}) of yellow-brown soil containing $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 and KNO_3 and the concentrations of Na^+ and K^+ ions in their supernatants showed a similar tendency at first and reached equilibrium after 70 hours and 30 hours, respectively. These experimental results show that conductometry is indeed a simple means to determine time it takes for ions to reach equilibrium in reaction in the soil-water system.

Key words Electrical conductivity (EC); Wien effect curve; Soil-water system; Ion reaction equilibrium