

黄壤颗粒表面离子吸附动力学中的离子特异性效应*

吴英博[†] 刘新敏[†] 李睿 杜伟 田锐 李航

(西南大学资源环境学院, 土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 重庆 400715)

摘要 基于考虑离子非经典极化作用的离子吸附动力学模型, 以可变电荷黄壤颗粒为代表材料, 研究了锂离子 (Li^+)、钠离子 (Na^+) 和铯离子 (Cs^+) 在黄壤颗粒表面的吸附动力学特征, 进一步计算了离子在土壤/水界面的扩散距离与表面电化学参数。结果表明: (1) Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 在黄壤颗粒表面吸附仅存在一级动力学过程并存在明显的离子特异性差异, 这种差异随着电解质浓度降低而增大; (2) 离子非经典极化与体积效应的共同作用决定了离子在固/液界面的扩散距离, 在较高浓度电解质中, Na^+ 和 Li^+ 的离子体积和极化效应基本平衡, 导致 Na^+ 和 Li^+ 离子间差异不显著, 但 Cs^+ 由于强烈的非经典极化作用, 扩散距离表现为: $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{Li}^+$; 在低浓度电解质中, 离子非经典极化作用占主导, 扩散距离表现为: $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, 表明离子扩散距离在低浓度下差异大, 而高浓度下差异不显著; (3) 离子扩散距离的差异导致固/液界面电位的不同, Stern 电位、电荷密度和电场强度均受到离子扩散距离的影响, 表面电位 (绝对值) 在各个浓度下均表现为: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$, 说明表面电位仅受非经典极化作用的影响。本研究将对土壤/水界面反应理论的完善提供新思路。

关键词 离子吸附; 极化; 表面电位; 离子特异性效应; 电场

中图分类号 S153 **文献标识码** A

离子在固/液界面的交换吸附是一个非常重要的物理化学过程^[1-3]。近几十年来, 为了阐述离子在固/液界面交换吸附的机制, 研究者提出了诸多理论模型, 如抛物线扩散方程、分数阶动力方程、一级和二级速率方程和 Elovich 方程等^[4-7]。然而, 这些简单的质子扩散和表面反应模型均不能很好地描述离子在固/液界面的交换吸附行为。

土壤颗粒表面带有大量电荷, 这些电荷能够在颗粒/水界面空间形成很强的电场 (最大约 $10^8 \sim 10^9 \text{ V m}^{-1}$), 并连续分布于界面空间很长一段距离, 可达数十纳米^[8]。因此, 反离子在双电层的扩散可看作反离子在一个外加电场中的扩散。目前, 研究者通过 Fokker-Planck 方程和 Smoluchowski 方程描述离子在外加电场中的扩散行为^[9-10]。Li 和 Wu 等^[9,11-12]发现上述经典的非线性微分方程等于一个线性方程加上离子的通量方程, 同时证明了离子在双电层的扩散过程本质上为离子在颗粒表面的静电吸附或交换吸附过程^[12]。由此建立了电场作用下离子在固/液界面交换吸附的动力学新模型^[10,13-16]。

近年来, 离子特异性效应 (或称为 Hofmeister 效应) 引起了国际上物理、化学和生物界科学家的广泛关注^[17-18]。2012 年 Lo Nostro 和 Ninham^[19]在 *Chemical Review* 中撰文指出, 离子特异性效应下蕴藏的科学基础将是物理化学这座大厦坚实的基础。长期以来, 水合作用被

* 国家自然科学基金项目 (41530855)、重庆市自然科学基金项目 (cstc2015jcyjA80015) 和中国科协青年人才托举工程计划项目 (2015QNRC001) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41530855), the Natural Science Foundation of Chongqing in China (No. cstc2015jcyjA80015) and the Young Elite Scientist Sponsorship Program by China Association for Science and Technology (No. 2015QNRC001)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lucimir@163.com

作者简介: 吴英博 (1993—), 女, 重庆人, 硕士研究生, 主要从事土壤表面电化学研究。E-mail: 229771133@qq.com
收稿日期: 2018-02-01; 收到修改稿日期: 2018-06-12; 优先数字出版日期 (www.cnki.net):

认为是离子产生特异性效应的根本原因。但 Parsons 等^[20]指出水合作用并非离子特异性效应唯一作用因素, 并认为在高电解质浓度下(大于 0.1 mol L^{-1}) 离子特异性效应来源于色散力。

最近研究发现, 在低电解质浓度下离子特异性效应仍然存在^[8,21-25]。Liu 等^[8]发现 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ 在伊利石表面交换平衡中表现出强烈的离子特异性效应, 比如离子强度为 $1.296 \text{ mmol L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 和 Na^{+} 的偶极矩之差高达 448.6 D , 而经典值只有 0.013 D 。显然, 如此大的差异不能通过色散力、经典诱导力、体积效应与水合作用等因素来解释。因为处于强电场中的离子, 其量子涨落会被电场显著放大, 进而使离子—表面相互作用增强。由于离子外层电子云构象差异, 导致不同类型离子被电场放大的程度不同, 从而出现固/液界面离子偶极矩的巨大差异。这种效应称为“电场—量子涨落”耦合作用或离子非经典极化作用。Du 等^[26-27]运用离子吸附/扩散动力学新模型研究了不同碱金属离子在蒙脱石表面的吸附动力学过程, 并用离子非经典极化理论对碱金属离子在动力学吸附过程中产生离子特异性进行了合理的解释。

以上结论均来自恒电荷表面的离子吸附动力学研究。然而自然界中土壤颗粒大多数为可变电荷表面, 比如金属氧化物和硅表面, 其表面通常表现为水合氧化物型表面 (M-OH)。碱金属离子由于其体积效应不易进入 Stern 层, 只能吸附在扩散层中。Liu 等^[28]发现在 Stern 层中离子的体积效应对有效电荷系数的影响远远大于极化作用, 说明体积效应对离子在土壤颗粒表面的吸附也起到很重要的作用。Parsons 和 Salis^[29]发现在低浓度下, 表面电荷转移及色散力导致了低浓度下发生离子特异性效应。因此, 土壤颗粒表面的离子交换吸附动力学中的离子特异性效应机制较恒电荷表面更为复杂。

锂离子 (Li^{+})、钠离子 (Na^{+}) 和铯离子 (Cs^{+}) 在元素周期表中同为第一主族元素, 在土壤吸附过程中具有不发生价态变化和溶解度较高等优点。早在 1991 年, Anderson 和 Sposito^[30]就已将 Cs^{+} 作为指示离子测定土壤表面电荷。并且, 与其他价态离子相比, 碱金属离子在土壤颗粒表面多为静电吸附, 更加有助于阐明离子界面反应中的吸附机理。黄壤作为我国重要的土壤类型, 在我国分布广泛, 与其他土壤类型相比, 风化程度较低, 具有黏性大、酸性强和阳离子交换量低等特点^[31-32]。因此, 本研究以可变电荷的黄壤为材料, 表征几种碱金属离子在黄壤颗粒表面吸附动力学中的离子特异性效应, 阐明碱金属离子在可变电荷表面的吸附机制, 以期进一步揭示土壤颗粒表面碱金属离子吸附动力学过程中产生离子特异效应的原因, 为进一步明确可变电荷颗粒/水界面反应机制提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试材料为采自重庆市北碚区鸡公山的黄壤。测得 pH 为 5.12 时黄壤的阳离子交换量为 $0.2166 \text{ mmol g}^{-1}$, 比表面积为 $3500 \text{ dm}^2 \text{ g}^{-1}$, 等电点为 pH2.2。取一份 50 g 黄壤样品加入 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液 1000 mL , 并于三角瓶中恒温振荡 24 h , 离心去掉上清液, 反复处理 3 次, 使黄壤颗粒表面负电荷全部被钾离子 (K^{+}) 吸附饱和。然后将离子吸附饱和后的样品用超纯水洗去本体溶液中多余的 K^{+} , 将所得样品 70°C 烘干后磨细过 0.25 mm 筛备用。

1.2 固/液界面的离子吸附实验

离子吸附实验采用静态恒流法^[10]。称取黄壤 K^{+} 饱和样 0.5 g 左右(实验完成后, 烘干样品再精确称得样品的实际质量), 均匀平铺在铺有滤纸的交换柱上。为尽可能消除纵向浓度梯度对离子扩散的影响, 样品层应尽可能薄。本实验设计的样品层厚度约为 $0.2\sim 0.3 \text{ mm}$, 样品面积约为 15 cm^2 。然后在 298 K 的恒温条件下分别与浓度为 $1\times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $1\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $1\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (酸度调至 pH4) 的交换液 LiNO_3 、 NaNO_3 和 CsNO_3 以 1 mL min^{-1}

的恒定流速通过交换柱上的待交换样品,用自动部分收集器按 3 min (由于低浓度下 Cs⁺和 Na⁺测定的灵敏度不高,所以 1×10⁻⁴ mol L⁻¹的 Cs⁺和 Na⁺为 10 min) 的设定时间间隔收集从实验装置中流出的流动液。用火焰光度计(傲浦 AP1500, 上海)分别测定流出液和原液中 Li⁺、Na⁺、Cs⁺浓度。分别称取实验前后试管各自的质量,计算出 Li⁺、Na⁺、Cs⁺的吸附速率与平衡吸附量。

1.3 数据处理

Li 等^[14-16]建立了考虑离子特异性效应的离子吸附动力学模型,当离子在双电层内层吸附时可能存在零级动力学过程,其动力学方程为:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = k_{i(0)}N_i(t)^0 \quad (1)$$

式中, $k_{i(0)}$ 为速率常数,且:

$$k_{i(0)} = \frac{\pi^2 D_{i0}}{2l} S f_{i0} \exp\left(\frac{-ZF\beta_i\phi_0}{2RT}\right) \quad (2)$$

式中, $N_i(t)$ 为离子在 t 时的吸附量, mmol g⁻¹; D_{i0} 为 i 离子的扩散常数; f_{i0} 为 i 离子在主体溶液中的浓度, mol L⁻¹; S 为比表面积, m² g⁻¹; l 为扩散距离, dm; Z 为离子的化合价; R 为气体常数; F 为法拉第常数; T 为绝对温度, K; β_i 为 i 离子的有效电荷系数,表征离子非经典极化的强弱^[8]。

当表面的强静电力吸附作用至饱和后,离子将在弱静电力作用下继续扩散,并且扩散距离将由 $0-l$ 缩短至 $0-l'$, 此时,动力学吸附过程表现为一级动力学特征,其速率方程为:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = k_{i(1)}\left[1 - \frac{N_i(t)}{N_{i(\text{eq})}}\right] \quad (3)$$

速率常数为:

$$k_{i(1)} = \frac{\pi^2 D_{i0}}{2l'} S f_{i0} \exp\left(\frac{-ZF\beta_i\phi_0}{2RT}\right) \quad (4)$$

为了便于运用实验数据,将式(1)和式(3)分别表达为差分形式:

$$\frac{N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)}{t_{m+1} - t_m} = k_{i(0)} \quad (5)$$

$$\frac{N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)}{t_{m+1} - t_m} = k_{i(1)} \left[1 - \frac{N_i(t_{m+1/2})}{N_{i(\text{eq})}}\right] \quad (6)$$

式中, $m=1, 2, 3\dots$; $N_i(t_{m+1/2})=N_i(t_m)+0.5[N_i(t_{m+1})-N_i(t_m)]$ 。

据前面分析,如果体系同时存在零级和一级速率过程,则所得实验数据通过 $[N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)]/(t_{m+1}-t_m)$ 对 $N_i(t_{m+1/2})$ 作图应得两条直线,即先出现一条截距等于 $k_{i(0)}$ 且平行于横轴的直线,然后转为一条截距等于 $k_{i(1)}$ 且斜率等于 $\pi^2 D_{i0}/4l'^2 S$ 的直线。这两条直线的转折点出现的时间代表体系由强吸附作用转为弱吸附作用的时间。

采用软件 Origin 2017 进行数据分析和图表处理。

2 结果与讨论

2.1 黄壤颗粒表面的离子吸附动力学特征

图 1 表示各种体系中 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 的累积吸附量随时间的变化关系。可以看出，各离子的累积吸附量随时间的增加而增加，达到一定时间后增加的速率减缓，最终趋于平衡。 Cs^+ 的吸附量显著高于 Li^+ 和 Na^+ ， Li^+ 和 Na^+ 的吸附量差别不显著（图 1）。

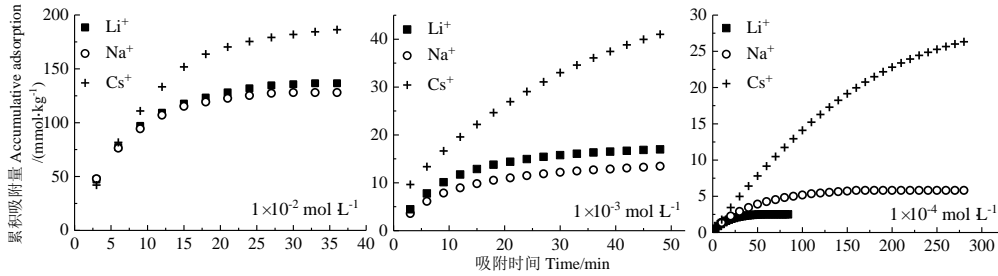


图 1 不同浓度 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 累积吸附量随时间的变化关系

Fig. 1 Temporal variation of accumulative adsorption (N_i) of Li^+ , Na^+ and Cs^+ relative to electrolyte concentrations

直接利用图 1 中的动力学实验结果，用 $[N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)] / (t_{m+1} - t_m)$ 对 $N_i(t_{m+1/2})$ 作图，结果列于图 2。根据一级速率方程的定义，可由图 2 离子吸附动力学结果获得动力学参数结果，列于表 1。由图 2 与表 1 可以看出：(1) 不同浓度的 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 的吸附实验均呈现出一级速率特征，说明该条件下 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 在黄壤颗粒表面为弱作用下的吸附。Du 等^[26-27]发现，不同碱金属离子在蒙脱石表面的吸附动力学实验中，同一浓度下 Na^+ 与 Cs^+ 均出现强的“零级”吸附过程，说明黄壤颗粒表面对碱金属离子的吸附能力小于蒙脱石表面对碱金属离子的吸附，这是由于蒙脱石的表面电荷数量远远高于黄壤颗粒表面，同时 H^+ 对碱金属离子的吸附存在显著的竞争作用。(2) 同一离子 $\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$ 值随离子浓度的增大而增大，这是因为单位时间内进入扩散双电层的 i 离子数量增加，致使下一单位时间内进入双电层的 i 离子实际扩散路径 l' 缩减，导致 $\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$ 变大。同一浓度下 Cs^+ 的 $\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$ 值明显低于 Li^+ 和 Na^+ ，而 Li^+ 和 Na^+ 的 $\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$ 值接近，这可能是因为 Cs^+ 半径较大，其电子云较柔软，极化效应显著，导致 D_{pi} 减小。(3) 同一离子的吸附速率常数、平衡吸附量随离子浓度的增大而增大，由于体系的化学势能随离子浓度的增大而增加，此时，与吸附态 K^+ 之间的能量势垒差减小，更多的离子与表面发生了吸附。(4) 当电解质浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 时，平衡吸附量和吸附速率均呈现为： $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ；当电解质浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 时，平衡吸附量和吸附速率则呈现为： $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{Li}^+$ ，在较高浓度下离子的体积效应可能对吸附量存在影响。

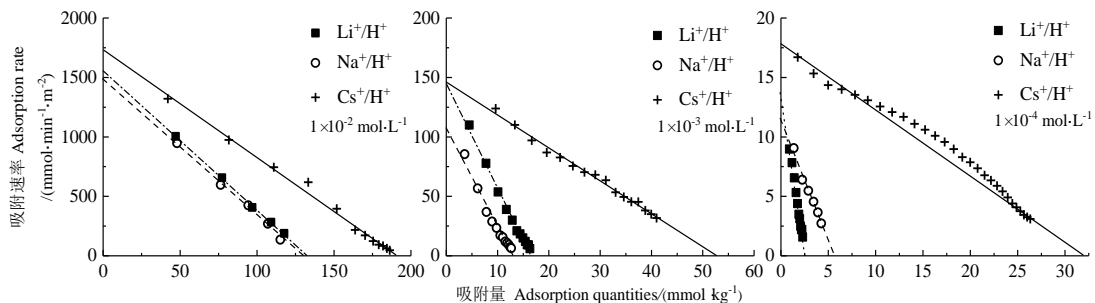


图 2 不同浓度 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 的在黄壤颗粒表面的吸附动力学关系曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics relationship curves of Li^+ , Na^+ and Cs^+ on the surface of yellow earth particles relative to electrolyte concentrations

表 1 离子吸附速率方程中的有关参数

Table 1 Relevant parameters in the ion adsorption rate equation

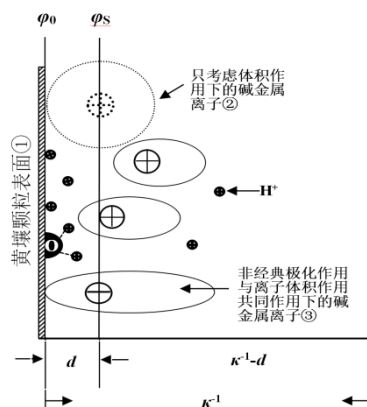
电解质类型 Electrolyte type	c /(mol L ⁻¹)	$\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$	k_i /(mmol min ⁻¹ m ⁻²)	$N_{i(eq)}$ /(mmol g ⁻¹)
Li ⁺	1×10 ⁻²	11.36	1.532×10 ⁶	0.1348
	1×10 ⁻³	8.670	1.444×10 ⁵	0.01666
	1×10 ⁻⁴	5.425	1.400×10 ⁴	0.002578
Na ⁺	1×10 ⁻²	11.54	1.495×10 ⁶	0.1295
	1×10 ⁻³	8.365	1.085×10 ⁵	0.01297
	1×10 ⁻⁴	2.058	1.153×10 ⁴	0.005602
Cs ⁺	1×10 ⁻²	9.032	1.730×10 ⁶	0.1915
	1×10 ⁻³	2.7678	1.459×10 ⁵	0.05271
	1×10 ⁻⁴	0.5747	1.846×10 ⁴	0.03212

注: c 表示电解质浓度; k_i 表示 i 离子动力学吸附速率; $N_{i(eq)}$ 表示金属离子的平衡吸附量; $\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$ 表示速率方程的斜率 Note: c stands for electrolyte concentration; k_i for kinetic adsorption rate; $N_{i(eq)}$ for the equilibrium adsorption quantities; and $\pi^2 D_{pi} (4l^2 S)^{-1}$ for slop of the rate equation

$1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cs}^+$ 的平衡吸附量可近似等于黄壤的阳离子交换量, 表明 pH4 条件下 Cs^+ 的吸附量在数值上近似 pH5.12 条件的表面电荷数量。这是由于极化效应显著增大了 Cs^+ 的吸附能力。虽然 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 同为一价离子, 但是不同浓度的 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 的吸附速率和平衡吸附量存在明显差异, 说明阳离子在黄壤颗粒表面交换吸附过程中存在显著的离子特异性效应。实验结果不能仅仅通过高浓度下起作用的离子大小、水合作用和色散力来解释^[20]。在固/液界面中, 另一至关重要的作用力, 即离子的非经典极化作用强烈影响着离子与表面相互作用^[8,21-22,28], 进而影响着离子的吸附动力学行为。本研究中, 不同浓度体系中离子吸附的特异性序列不同, 说明在该体系中离子体积效应和非经典极化作用共同作用来影响离子在黄壤颗粒表面的吸附。根据以上实验结果, 进一步计算黄壤颗粒/水界面电位。

2.2 黄壤颗粒/水界面电位

双电层中, 由于碱金属离子外层电子, 存在空间位阻和极化效应 (图 3)。



注: d 为 Stern 层的厚度, κ^{-1} 为双电层的厚度, $\kappa^{-1}-d$ 为扩散层厚度; ϕ_0 为表面电位; ϕ_s 为 Stern 电位 Note: d stands for thickness of the Stern layer; κ^{-1} for the thickness of the double layer; $\kappa^{-1}-d$ for thickness of the diffusion layer; ϕ_0 and ϕ_s for surface potential and Stern potential, respectively. ①Surface of yellow earth particles ②Alkali metal ion with volume effect ③Alkali metal ion with the volume effect and the non-classical polarization

图3 金属离子在黄壤颗粒表面吸附示意图

Fig. 3 Schematic representation of adsorptions of metal ion on the surface of yellow earth particles

由图4可知：(1)在同一电解质体系中，随着电解质浓度的增加， d 减小。因为体系的化学势能随离子浓度的增大而增加，使化学势能与活化能之间的势垒逐渐降低，离子能够达到离 Stern 面更近的地方，导致 d 值越小。该计算结果与 Brown 等^[33]的研究结果趋势一致。(2)在电解质浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 的体系中， $d_{\text{Na}} > d_{\text{Li}} > d_{\text{Cs}}$ ，由于 Cs^+ 在颗粒表面的非经典极化作用最强，因此， Cs^+ 存在的体系中 Stern 层最窄。另一方面，根据 Stern 理论，离子体积效应显著影响着双电层的结构。双电层中离子浓度远远高于本体溶液，尽管 Na^+ 的极化作用大于 Li^+ ，但其极化作用较弱，不能克服体积效应，因此，该浓度下 Li^+ 和 Na^+ 电解质溶液中离子的体积效应在离子吸附过程中可能占主导作用，从而导致 d_{Na} 大于 d_{Li} 。(3)在低电解质浓度的 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 体系中，离子体积效应减弱，并且低浓度下离子对表面电场的屏蔽能力减弱， Li^+ 和 Na^+ 电解质溶液中离子的极化作用增强，此时非经典极化作用占主导，则表现为： $d_{\text{Li}} > d_{\text{Na}} > d_{\text{Cs}}$ 。

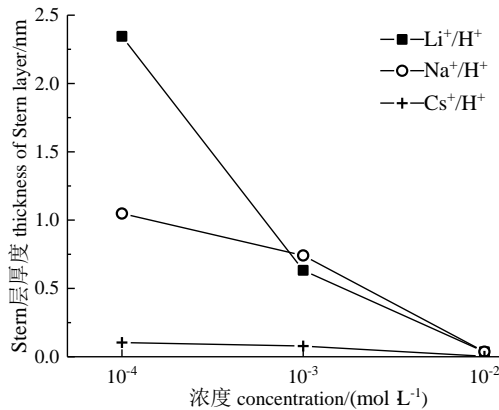
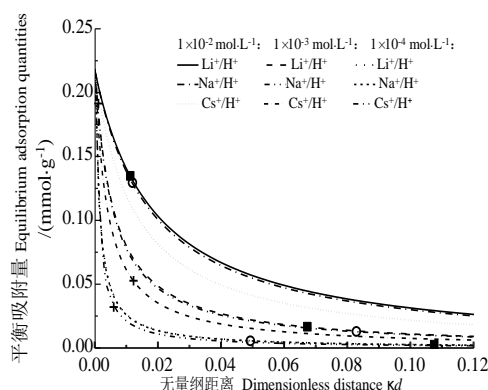


图4 不同浓度的 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 电解质溶液中 Stern 层的厚度

Fig. 4 Thickness of the Stern layer in Li^+ , Na^+ and Cs^+ electrolyte solutions relative to concentration

图5表明，随着 kd 值的增加平衡吸附量 $N_{i(\text{eq})}$ 减小，同一浓度相同 kd 值对应 $N_{i(\text{eq})}$ 的大小顺序为： $N_{\text{Cs}(\text{eq})} < N_{\text{Na}(\text{eq})} < N_{\text{Li}(\text{eq})}$ 。由于 Cs^+ 的极化作用最强，对表面电位的屏蔽作用最强，从而导致 λ 值减小，所以，理论上同一位置下 $N_{\text{Cs}(\text{eq})}$ 最小。但是不同离子类型，由于离子体积以及极化效应的差异，导致其扩散距离不等，因此， Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 的平衡吸附量实际上不可能达到距离表面相同的位置 (如图5中实际点所示)。 Cs^+ 由于其强烈的极化作用能够达到表面更近的位置，所以其吸附量均大于同浓度下的 Na^+ 和 Li^+ 。由于 Na^+ 和 Li^+ 的极化作用弱于 Cs^+ ，在 $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 浓度下，体积效应对吸附量的影响占主导， Li^+ 由于其半径更小，能够达到离表面更近的位置，所以其吸附量大于 Na^+ 。随着浓度的降低，表面电位的升高，极化作用占主导，导致低浓度下 $N_{\text{Li}(\text{eq})}$ 小于 $N_{\text{Na}(\text{eq})}$ 。从而解释了图2中 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 浓度下离子吸附量大小序列与其他两个浓度不同。



注: ■、○和+分别表示不同浓度下 Li⁺、Na⁺和 Cs⁺实际达到距离表面的位置; kd 表示无量纲距离 Note: ■、○ and + stands for actual location of Li⁺, Na⁺ and Cs⁺ from the surface, respectively, relative to concentration; and kd for dimensionless distance

图 5 不同浓度 Li⁺、Na⁺和 Cs⁺ 电解质溶液中 kd 与 $N_{i(\text{eq})}$ 的方程曲线

Fig.5 Equation curves of $N_{i(\text{eq})}$ vs. kd in Li⁺, Na⁺ and Cs⁺ electrolyte solutions relative to electrolyte concentration

由表 2 可知, 同一电解质类型, φ_0 (绝对值) 随着体系电解质浓度的降低而升高, 说明低电解质浓度对表面电位的屏蔽作用弱, 同一浓度不同电解质类型体系中, 表面电位大小顺序为: $\varphi_{0(\text{Li})} > \varphi_{0(\text{Na})} > \varphi_{0(\text{Cs})}$, 说明颗粒表面电位主要受离子非经典极化效应, 离子体积效应起次要作用。然而, Stern 面的电荷密度和电场强度随着电解质浓度的升高而增大。虽然不同电解浓度下的 pH 相同 (pH4), 由于离子非经典极化作用, 离子在双电层的扩散距离不同 (图 4), 导致对应位置的电荷密度及电场强度存在差异。尽管电荷密度存在一定差异, 但是电场强度均可高达 10^8 V m^{-1} 的数量级, 说明固/液界面交换体系的确处在颗粒表面强电场中, 离子吸附动力学受到颗粒表面电场的强烈影响。 φ_S (绝对值) 整体上表现为: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$, 但是在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 的低浓度下为: $\varphi_{S(\text{Na})} > \varphi_{S(\text{Li})} > \varphi_{S(\text{Cs})}$, 由于离子体积效应导致 Stern 层厚度不同所致。虽然 Na⁺ 较 Li⁺ 的非经典极化强, 但是 $d_{(\text{Li})}$ 大于 $d_{(\text{Na})}$ (图 4), 从而也证明了离子非经典极化与离子体积效应共同控制着离子—表面相互作用。

表 2 吸附实验中各交换体系的表面电化学参数

Table 2 Surface electrochemical parameters in the adsorption experiment relative to exchange system

电解质类型 Electrolyte type	c /(mol L ⁻¹)	φ_0 /mV	φ_S /mV	σ_S /(C m ⁻²)	E_S /(10 ⁸ V m ⁻¹)
Li ⁺	1×10^{-2}	-239.9	-215.9	0.4620	6.520
	1×10^{-3}	-299.4	-170.5	0.1771	2.500
	1×10^{-4}	-373.9	-149.7	0.07906	1.116
Na ⁺	1×10^{-2}	-218.1	-194.4	0.3945	5.567
	1×10^{-3}	-272.2	-144.2	0.09392	1.325
	1×10^{-4}	-337.6	-169.8	0.08243	1.163
Cs ⁺	1×10^{-2}	-111.0	-108.8	0.5649	7.971
	1×10^{-3}	-135.8	-105.1	0.2002	2.825
	1×10^{-4}	-164.7	-122.7	0.1418	2.000

注: φ_0 为表面电位; φ_S 为 Stern 电位; σ_S 为 Stern 面的电荷密度; E_S 为 Stern 面的电场强度 Note: φ_0 stands for surface potential; φ_S , σ_S and E_S for potential, charge density and electric field intensity in the Stern layer, respectively

2.3 不同浓度碱金属离子吸附选择性

选择系数 $K_{i/H}^{diff}$ 反映两种离子在扩散层中的吸附能力, 当 $K_{i/H}^{diff} > 1$ 时, 表明 i 离子的吸附能力强于 H^+ , 相反则表示 i 离子的吸附能力弱于 H^+ 。计算结果列于图 6。 $K_{Li/H}^{diff}$ 在不同的电解质浓度中均等于 1, 说明 Li^+ 和 H^+ 在扩散层的吸附能力相等。这是由于 Li^+ 核外仅含一个电子, 其极化作用最弱, 即: $\beta_{Li}Z_{Li} \approx \beta_{H}Z_{H} = 1$ 。 $K_{Na/H}^{diff}$ 和 $K_{Cs/H}^{diff}$ 均大于 1, 说明在扩散层中 Na^+ 和 Cs^+ 的吸附能力均较 H^+ 强, 这是由于 Cs^+ 和 Na^+ 在外电场中量子涨落产生的非经典极化作用导致其吸附能力增强, 并且在扩散层中离子体积效应不明显^[34]。 $K_{Cs/H}^{diff}$ 远远大于 $K_{Na/H}^{diff}$, 说明 Cs^+ 非经典极化作用较 Na^+ 更强。同一种电解质溶液中 $K_{i/H}^{diff}$ 值随着电解质浓度的降低而升高, 说明电解质浓度越低 i 离子在扩散层中的吸附能力越强, 因为电解质浓度越低, ϕ_s 升高, 选择系数增大。该结果似乎与实际不符, H^+ 的吸附能力远远大于 Li^+ 和 Na^+ ^[28]。这是因为此处的选择系数反映的是扩散层中各离子的吸附能力, 扩散层中的 H^+ 一般为物理吸附。绝大多数 H_3O^+ 在土壤颗粒表面强电场作用下发生脱水作用, 由于 H^+ 无电子外壳可以被看成点电荷, 进入 Stern 层达到土壤固相表面, 随后进入矿物层间结构与 Al^{3+} 进行交换, 达到反应平衡时 95% H^+ 转化为水溶态 Al^{3+} ^[35]。由于 H^+ 的这部分作用机理不属于静电吸附范畴, 因此, 本文不讨论 H^+ 与颗粒表面的相互作用。本研究中, 扩散层中的选择系数也正好验证了前期得出的结论, 即扩散层中离子体积效应不明显^[35]。

碱金属离子在土壤颗粒表面一般为物理吸附, 本研究有助于阐明离子界面反应中静电吸附机理, 离子界面反应深刻影响土壤中发生的诸多过程, 如土壤团聚体稳定性、土壤侵蚀、土壤水分入渗和土壤胶体凝聚等。因此, 开展有关离子界面反应的微观机理研究对洞悉土壤中各种重要过程的发生机制是十分必要的。钙、镁、铁、铝离子在土壤表面的吸附不仅具物理吸附, 还有更多的化学吸附过程, 其机理更为复杂。土壤有机质与微生物等的表面性质与矿物存在较大差异, 这些物质的加入能够使土壤颗粒形成有机/无机复合体。其表面性质发生很大变化, 作用方式更为复杂, 这也是后期的研究重点。本研究从机理上研究了土壤/水界面反应过程, 对金属离子在黄壤颗粒表面存在离子特异性效应的分析为洞察离子在土壤/水界面反应的微观机理提供重要的切入点。

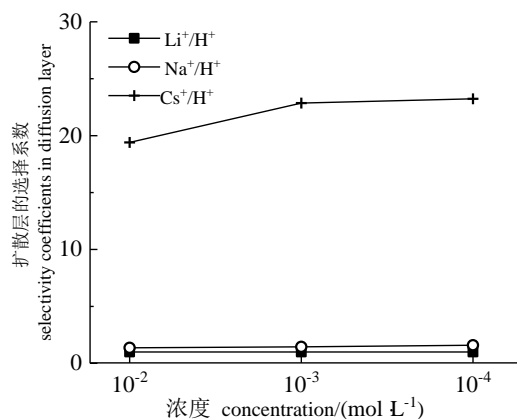


图 6 不同浓度 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 电解质溶液中扩散层的选择系数 $K_{i/H}^{diff}$

Fig. 6 Selectivity coefficients $K_{i/H}^{diff}$ in the diffusion layer of Li^+ , Na^+ and Cs^+ electrolyte solutions relative to concentration

3 结论

通过不同浓度 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 在黄壤颗粒表面交换吸附动力学研究, 得出如下结论: 碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 在黄壤颗粒表面的吸附存在强烈的特异性效应, 并且 H^+ 的存在对共存离子的吸附具有显著的抑制作用。离子吸附动力学过程受到离子非经典极化与体积效应的共同作用, 在较高电解质浓度中, 离子体积效应占主导, 在低电解质浓度中, 离子非经典极化作用占主导。由于离子扩散距离的差异, 导致固/液界面电位的变化趋势也存在差异, Stern 电位、电荷密度和电场强度均受到离子扩散距离的影响。而不同电解质浓度下扩散层中离子选择系数为: $K_{\text{Cs}/\text{H}}^{\text{diff}} > K_{\text{Na}/\text{H}}^{\text{diff}} > K_{\text{Li}/\text{H}}^{\text{diff}} = 1$, 表明在扩散层中离子静电吸附顺序为: $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ = \text{H}^+$, 从而也证明了体积效应在扩散层中的作用不明显。水体系中可变电荷土壤颗粒表面离子界面反应的深入研究, 有利于进一步探索土壤颗粒间相互作用方式和强度, 从而明确土壤团聚体稳定性机制, 为阐明土壤中一系列宏观现象, 如土壤水分运动、土壤侵蚀、土壤中营养元素的迁移等, 提供理论基础。

参 考 文 献

- [1] Albadarin A, Mangwandi C, Muhtaseb A, et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179:193-202
- [2] Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 2005, 263: 1-29
- [3] Yu W, Li N, Tong D, et al. Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review. *Applied Clay Science*, 2013, 80/81: 443-452
- [4] Aharoni C, Sparks D L, Levinson S, et al. Kinetics of soil chemical reactions relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55: 1307-1312
- [5] Azizian S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276: 47-52
- [6] Qiu H, Lü L, Pan B, et al. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2009, 10: 716-724
- [7] Sparks D L. Kinetics of ionic reaction in clay minerals and soils. *Advances in Agronomy*, 1985, 38: 231-266
- [8] Liu X, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects. *Science Report*, 2014, 4, Article number: 5047
- [9] Li H, Wu L. A generalized linear equation for non-linear diffusion in external fields and non-ideal systems. *New Journal of Physics*, 2007, 9(10): 357
- [10] Li H, Wu L, Zhu H, et al. Ion diffusion in the time-dependent potential of the dynamic electric double layer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 13241-13248
- [11] Li H, Wu L. On the relationship between thermal diffusion and molecular interaction energy in binary mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 13821-13826
- [12] Li H, Wu L. A new approach to estimate ion distribution between the exchanger and solution phases. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71: 1694-1698
- [13] Li H, Li R, Zhu H, et al. Influence of electrostatic field from soil particle surfaces on ion adsorption-diffusion. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74: 1129
- [14] Li R, Li H, Zhu H, et al. Kinetics of cation adsorption on charged soil mineral as strong electrostatic force presence or absence. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11: 53-61
- [15] Li R, Li H, Xu C, et al. Analytical models for describing cation adsorption/desorption kinetics as considering the electrostatic field from surface charges of particles. *Colloids and Surfaces A*, 2011, 392: 55-66
- [16] Li R, Li H, Liu X, et al. Combined measurement of surface properties of particles and equilibrium parameters of cation exchange from a single kinetic experiment. *RSC Advances*, 2014, 4: 24671-24678
- [17] Tobias D J, Hemminger J C. Chemistry - Getting specific about specific ion effects. *Science*, 2008, 319: 1197-1198

- [18] Jungwirth P, Cremer P S. Beyond Hofmeister. *Nature Chemistry*, 2014, 6: 261-263
- [19] Lo Nostro P, Ninham B W. Hofmeister phenomena: An update on ion specificity in biology. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2286-2322
- [20] Parsons D F, Bostroem M, Lo Nostro P, et al. Hofmeister effects: Interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352-12367
- [21] Tian R, Yang G, Li H, et al. Activation energies of colloidal particle aggregation: towards a quantitative characterization of specific ion effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 8828-8836
- [22] Xu C Y, Li H, Hu F N, et al. Non-classical polarization of cations increases the stability of clay aggregates: Specific ion effects on the stability of aggregates. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66: 615-623
- [23] Liu X, Li H, Du W Q, et al. Hofmeister effects on cation exchange equilibrium: quantification of ion exchange selectivity. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 6245-6251
- [24] Hu F N, Li H, Liu X, et al. Quantitative characterization of non-classic polarization of cations on clay aggregate stability. *PLoS One*, 2015, 10(4): e0122460
- [25] Tian R, Yang G, Zhu C, et al. Specific anion effects for aggregation of colloidal minerals: a joint experimental and theoretical study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 4856-4864
- [26] Du W, Li R, Liu X M, et al. Estimating Hofmeister energy in ion-clay mineral interactions from the Gouy-Chapman theory. *Applied Clay Science*, 2017, 146: 122-130
- [27] Du W, Li R, Liu X, et al. Specific ion effects on ion exchange kinetics in charged clay. *Colloids and Surfaces A*, 2016, 509: 427-432
- [28] Liu X, Hu F N, Ding W Q, et al. A how-to approach for estimation of surface/Stern potentials considering ionic size and polarization. *Analyst*, 2015, 140: 7217-7224
- [29] Parsons D F, Salis A. Hofmeister effects at low salt concentration due to surface charge transfer. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 23: 41-49
- [30] Anderson S J, Sposito G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55: 1569-1576
- [31] 张雅蓉, 李渝, 刘彦伶, 等. 长期施肥对黄壤有机碳平衡及玉米产量的影响. *土壤学报*, 2016, 53(5): 1275-1285
Zhang Y R, Li Y, Liu Y L, et al. Effects of long-term fertilization on soil organic carbon balance and maize yield in yellow soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(5): 1275-1285
- [32] 李兵, 李航, 朱华玲, 等. 不同 pH 条件下黄壤胶体凝聚的动态光散射研究. *土壤学报*, 2013, 50(1): 89-95
Li B, Li H, Zhu H L, et al. Dynamic light scattering of aggregation of colloids in yellow earth different in pH (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1): 89-95
- [33] Brown M A, Goel A, Abbas Z. Effect of electrolyte concentration on the Stern layer thickness at a charged interface. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016, 55(11): 3790-3794
- [34] Liu X, Ding W, Tian R, et al. How ionic polarization affects Stern potential: An insight into Hofmeister effects. *Soil Science Society of America Journal*, 2016, 80: 1181-1189
- [35] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
Yu T R, Ji G L, Ding C P, et al. *Electrochemistry of variable charge soil* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996

Hofmeister Effect in Ion Adsorption Kinetics on Surface of Yellow Earth Particles

WU Yingbo LIU Xinmin[†] LI Rui DU Wei TIAN Rui LI Hang

Abstract 【Objective】 A number of studies have reported that specific ion effects possibly exist universally in cation adsorption processes. In this study, based on the ion adsorption kinetics model that takes into account non-classical polarization of ions, adsorption kinetics of alkali metal ions on the surface of yellow earth particles (a surface with variable charges) was characterized. In addition, origins of the Hofmeister effects in the ion adsorption kinetics on surface of yellow earth particles were investigated. 【Method】 Kinetics of Li^+ , Na^+ and Cs^+ adsorptions in the K^+ -saturated yellow soil was studied with the miscible displacement technique under a steady flow condition. In the flowing liquid Li^+ , Na^+ and Cs^+ was spiked at $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ respectively and pH adjusted to 4. 【Result】 (1) Li^+ , Na^+ and Cs^+ varied sharply in adsorption rate and equilibrium adsorption capacity, when they were the same in concentration, which shows apparent ion specificity in the ions exchange process. The three metals exhibited an order of $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, in adsorption rate and equilibrium adsorption capacity, when in solutions low in electrolyte concentration ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), and an order of $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{Li}^+$ when in solutions high in electrolyte concentration ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), which suggests that volume is a major factor affecting equilibrium adsorption capacity in solutions high in electrolyte concentration. (2) It was also found that d (thickness of the Stern layer) decreased with increasing electrolyte concentration in the same electrolyte system, exhibiting an order of $d_{\text{Na}} > d_{\text{Li}} > d_{\text{Cs}}$ in solutions high in electrolyte concentration ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ and $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), and a different order of $d_{\text{Li}} > d_{\text{Na}} > d_{\text{Cs}}$ in solutions low in electrolyte concentration ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). The Stern layer of Cs^+ was the lowest in d , regardless of electrolyte concentration, and too thin for the more softer electric cloud of Cs^+ , thus possessing relatively stronger non-classical polarization than Na^+ and Li^+ , but for Na^+ and Li^+ , volume might play a dominant role affecting ion adsorption processes in solutions high in electrolyte concentration, and consequently d_{Na} was found higher than d_{Li} ; otherwise the non-classical polarization would play a dominant role in solutions low in electrolyte concentration, weakening the volume effect, and reversing the order as $d_{\text{Li}} > d_{\text{Na}}$. Therefore diffusion distance and then equilibrium adsorption capacity is determined by volume effect and non-classical polarization. (3) The order of $K_{\text{Cs/H}}^{\text{diff}} > K_{\text{Na/H}}^{\text{diff}} > K_{\text{Li/H}}^{\text{diff}} \approx 1$ means that the sequence of Li^+ , Na^+ and Cs^+ in electric adsorption in the K^+ -saturated yellow soil is $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ \approx \text{H}^+$, and also demonstrates that volume does not have much effect on ion adsorption in the double diffusion layer. And in terms of surface potential (absolute value), the three metals follows an order $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ in solutions the same in concentration, indicating that the surface potential is only affected by non-classical polarization. 【Conclusion】 The interaction of ion-surface is determined by ion non-classical polarization and ion volume effect.

Key words Ion adsorption; Polarization; Surface potential; Ion specific effects; Electric field

(责任编辑: 陈荣府)