

氟离子、磷酸根和铬酸根在可变电荷土壤表面 吸附过程中羟基释放动力学^①

姜 军^{1,2}, 徐仁扣^{1*}, 王 永^{1,2}, 赵安珍¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 用恒 pH 自动电位滴定装置研究了氟离子 (F^-)、磷酸根 ($H_2PO_4^-$) 和铬酸根 (CrO_4^{2-}) 在 3 种可变电荷土壤表面吸附过程中羟基 (-OH) 释放的动力学。研究结果表明, 3 种阴离子在可变电荷土壤表面吸附时 -OH 释放量的大小顺序为: $F^- >> H_2PO_4^- > CrO_4^{2-}$, 这与土壤对 3 种阴离子吸附量的大小顺序一致。pH 对不同阴离子体系中 -OH 释放的影响不同, 在 F^- 体系中, pH 5.0 时 -OH 释放量最高, 其次为 pH 6.0 时, pH 4.0 时 -OH 释放量最小; CrO_4^{2-} 体系中 -OH 释放量随 pH 的增加而减小; pH 对 $H_2PO_4^-$ 体系中 -OH 释放的影响较小。Elovich 方程 ($Y = a + k \ln(t)$) 能够很好拟合 2 ~ 60 min 之间的动力学数据, 说明 -OH 释放的速率随时间增加而减小。比较速率常数 k 的大小可以发现, 虽然 F^- 体系中 3 种可变电荷土壤在前 2 min 释放的 -OH 量有很大差异, 但在 2 ~ 60 min 内, -OH 释放速率差别不大。在 $H_2PO_4^-$ 和 CrO_4^{2-} 体系中, -OH 释放速率的大小顺序是: 昆明砖红壤 > 徐闻砖红壤 > 江西红壤, 与土壤铁、铝氧化物含量一致。

关键词: 可变电荷土壤; 氟离子; 磷酸根; 铬酸根; 专性吸附; 羟基释放

中图分类号: S153

在中国南方热带、亚热带地区分布有大面积的可变电荷土壤。由于遭受强烈的风化和淋溶作用, 这类土壤含有丰富的铁、铝氧化物, 导致它们不仅带有负电荷, 还带一定量的可变正电荷, 具有与恒电荷土壤明显不同的特征。可变电荷土壤既可吸附阳离子也可吸附阴离子, 而且对某些阴离子具有一定程度的专性吸附^[1]。专性吸附一般发生在土壤铁、铝氧化物表面, 阴离子与表面的羟基 (-OH) 或水基 (-OH₂) 发生配位体交换反应, 在表面形成化学键, 土壤表面的 -OH 或 -OH₂ 释放进入土壤溶液^[2]。因此, -OH 释放是阴离子专性吸附的一个重要后果。Zhong 等^[3]发现随着磷酸盐在针铁矿表面覆盖度增加, -OH 释放量与磷酸根 ($H_2PO_4^-$) 吸附量的比值增加, 表明 $H_2PO_4^-$ 在表面形成的络合物由低覆盖度时的单齿型转变为高覆盖度时的双齿型。Jain 等^[4]研究发现砷酸根 (AsO_4^{3-}) 在水铁矿表面吸附时释放的 -OH 量与其吸附量的比值大于亚砷酸根 (AsO_3^{3-})。可变电荷土壤中的研究结果表明,

硫酸根 (SO_4^{2-}) 吸附时羟基释放量与其吸附量的比值比氟离子 (F^-) 和 $H_2PO_4^-$ 的小得多, 说明后 2 种阴离子的吸附强度比 SO_4^{2-} 大^[1]。 F^- 、 CrO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 是常见的 3 种专性吸附阴离子, 目前比较 3 种阴离子在可变电荷土壤表面吸附时 -OH 释放的研究还不多。动力学研究可以为吸附机制的解释提供进一步的证据。本文研究了 F^- 、 CrO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 等阴离子在可变电荷土壤表面吸附时 -OH 释放动力学, 其结果可加深对阴离子吸附机制的认识。

1 材料与方法

1.1 土壤

自然植被下 3 种可变电荷土壤的底土用于本研究。样品自然风干、磨细过 60 目筛, 再用电析方法制成 H/Al 饱和样品, 经红外灯烘干、过 60 目筛后用于 -OH 释放实验。供试原土的性质见表 1。

1.2 -OH 释放实验

①基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-409)资助。

* 通讯作者 (rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 姜军 (1978—), 江苏常州人, 助理研究员, 主要从事土壤表面电化学研究。E-mail: jjiang@issas.ac.cn

表 1 供试土壤基本性质
Table 1 Basic properties of tested soil samples

土壤	地点	深度 (cm)	有机质 (g/kg)	pH (H ₂ O)	CEC (cmol/kg)	游离 Fe ₂ O ₃ (g/kg)	游离 Al ₂ O ₃ (g/kg)	主要黏土矿物
砖红壤	云南昆明	50~110	12.89	5.48	11.88	148.4	30.7	高岭石、三水铝石、赤铁矿和针铁矿
砖红壤	广东徐闻	40~70	13.8	5.10	8.02	108.3	22.6	高岭石、三水铝石、赤铁矿和针铁矿
红壤	江西进贤	80~130	4.4	4.80	8.91	51.1	11.5	高岭石、水云母和少量蛭石

阴离子吸附过程中-OH 释放实验设定的 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0。称 1.000 g 土样于聚乙烯塑料烧杯中, 加入 50 ml 0.001 mol/L 的 NaNO₃ 溶液, 用 1 mol/L HClO₄ 或 NaOH 将悬液 pH 调节至目标值, 维持 3~4 天。分别用分析纯 NaF、Na₂CrO₄·H₂O 和 NaH₂PO₄·2H₂O 配制成 0.2、0.1 和 0.2 mol/L 的 F⁻、CrO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻ 溶液, 并调节 pH。向悬液体系中加入 1.0 ml 和悬液 pH 相同的 3 种阴离子溶液后, 立即启动自动滴定装置, 用复合电极监测体系 pH, 用已标定的约 0.01 mol/L 的 HClO₄ 中和反应过程中释放的-OH, 使体系 pH 维持恒定值。同时做 NaClO₄ 的空白实验, 酸的消耗量即等于-OH 释放量。自动滴定装置为法国 Radiometer 公司 TIM854 全自动电位滴定仪, 两次读数间隔为 2 s。所有实验均重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 下阴离子在昆明砖红壤表面吸附时-OH 释放动力学

3 种阴离子在昆明砖红壤表面吸附过程中-OH 释放动力学曲线如图 1 所示。在含 F⁻ 体系中 pH 5.0 时释放-OH 量最大, 其次是 pH 6.0 时的, pH 4.0 时释放的-OH 量最小。这一趋势与不同 pH 下土壤对 F⁻ 吸附量的大小相一致, 该土壤对 F⁻ 的吸附量先随 pH 的增加而增加, 约在 pH 5.0 左右达最大, 然后随 pH 的进一步升高而减小, 这是由于低 pH 时 H⁺ 与 F⁻ 生成氢氟酸, 降低了体系中游离 F⁻ 的浓度, 导致其吸附量降低; 高 pH 时, 土壤表面负电荷增加, 对 F⁻ 的静电排斥作用增加, 使 F⁻ 不易靠近土壤胶体表面, 土壤对其吸附量降低。Harrington 等^[5]研究 F⁻ 在采自美国的两种老成土表面吸附时也观察到类似趋势。这说明土壤对 F⁻ 吸附量越大, 吸附过程中释放的-OH 越多。

CrO₄²⁻ 吸附过程中-OH 释放量随 pH 的增加而减小, 这与其在可变电荷土壤表面的吸附量随 pH 的变化趋势相一致, CrO₄²⁻ 在可变电荷土壤表面的吸附量随

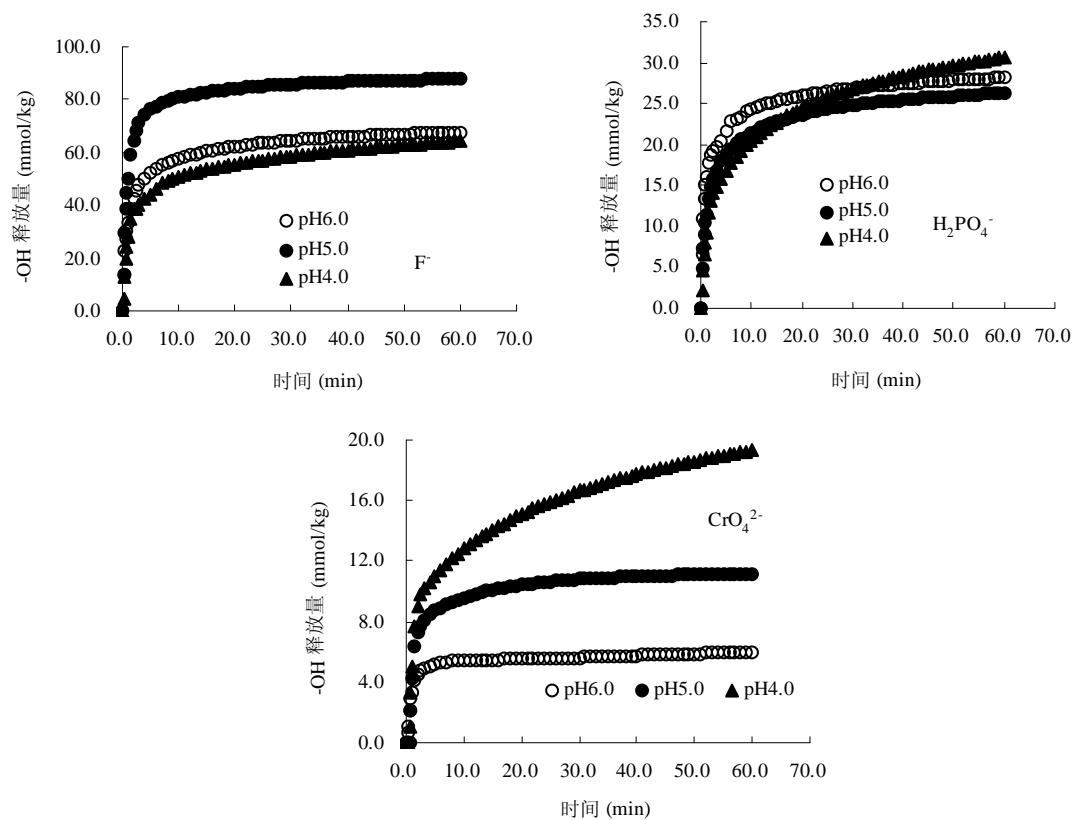
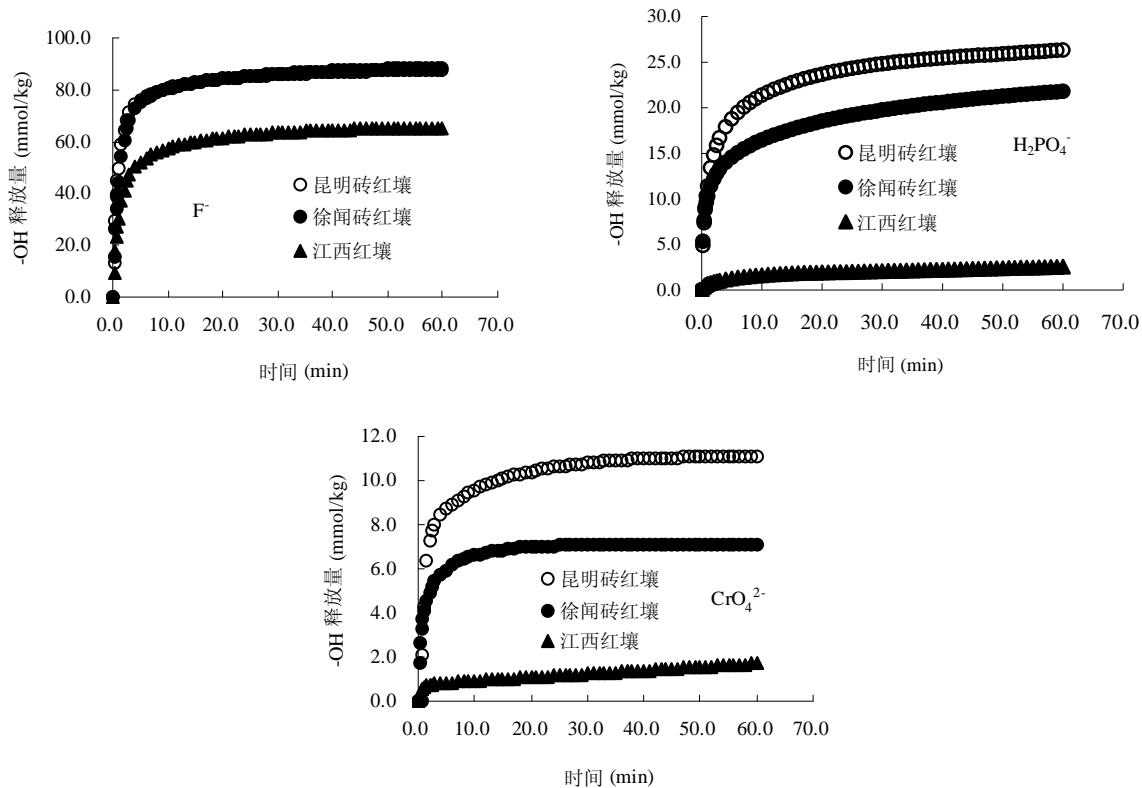
pH 增加而显著减小^[6-7], 这与 F⁻ 的吸附行为有所不同, 主要由于 pH 增加, 土壤表面净负电荷量增加, 对阴离子的排斥力增强。H₂PO₄⁻ 吸附过程中-OH 释放量随 pH 的变化比前 2 种阴离子小, 这也与它在可变电荷土壤表面的吸附行为有关。H₂PO₄⁻ 在富 Fe 的可变电荷土壤表面的吸附量随 pH 的变化很小^[8], 这是-OH 释放量随 pH 而变化的程度较小的主要原因。Ryden 等^[9]研究 H₂PO₄⁻ 在可变电荷土壤表面吸附时也观察到类似现象。图 1 中的结果说明, 对某一阴离子在不同实验条件下-OH 释放量的多少主要决定于它在土壤表面的吸附量的大小。

当 3 种阴离子比较时, 可以发现它们释放-OH 量的大小顺序为: F⁻>H₂PO₄⁻>CrO₄²⁻, 这与可变电荷土壤对 3 种阴离子吸附量的大小一致, 也与不同离子存在不同吸附机制有关。F⁻ 吸附过程中主要与土壤铁、铝氧化物表面的-OH 发生交换反应, 而 CrO₄²⁻ 与 SO₄²⁻ 相似, 吸附过程可能更多地与铁、铝氧化物表面的-OH₂ 发生交换, 释放的-OH 量很小^[11]。

3 种阴离子在徐闻砖红壤和江西红壤表面吸附时-OH 释放的动力学行为与昆明砖红壤者相似, 具体实验数据省略。

2.2 pH 5.0 时不同土壤对 F⁻、CrO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻ 吸附时-OH 释放动力学

图 2 是 3 种阴离子在 3 种可变电荷土壤中吸附时-OH 释放量的比较, 可以看出, F⁻ 在昆明砖红壤和徐闻砖红壤表面吸附过程中-OH 释放的动力学曲线基本重合, 但其释放量高于它在江西红壤表面吸附时释放的-OH 量。2 种含氧酸根阴离子在 3 种土壤表面吸附时-OH 释放量的大小顺序相同, 均为: 昆明砖红壤>徐闻砖红壤>江西红壤, 这与这些土壤中游离氧化铁的含量的大小顺序一致。土壤铁、铝氧化物是阴离子吸附的主要载体, 氧化物含量越高, 对阴离子的吸附量越高, 阴离子吸附过程中释放的-OH 量越大。

图1 不同pH下 F^- 、 $H_2PO_4^-$ 和 CrO_4^{2-} 在昆明砖红壤表面吸附时-OH释放动力学曲线Fig. 1 Release kinetics of hydroxyl from latosol in Kunming due to adsorption of F^- , $H_2PO_4^-$ and CrO_4^{2-} at different pH values图2 F^- 、 $H_2PO_4^-$ 和 CrO_4^{2-} 在3种可变电荷土壤表面吸附时-OH释放动力学的比较 (pH 5.0)Fig. 2 Release of hydroxyl from 3 variable charge soils due to adsorption of F^- , $H_2PO_4^-$ and CrO_4^{2-} at pH 5.0

2.3 动力学方程对实验数据的拟合

用动力学方程对图 2 中的数据进行拟合, 结果表明, 2~60 min 之间的动力学数据可以用 Elovich 方程 ($Y = a + k \ln(t)$) 很好地拟合, 该方程的导数形式 ($Y' = k/t$) 表示反应速率, k 为速率常数, 可以用来比较-OH 释放速率的大小。方程 $Y' = k/t$ 中, 反应速率与时间的倒数成正比, 说明阴离子吸附过程中-OH 的释放速率随时间的增加而减小。反应 2 min 之内, -OH 释放速率非常快, 这部分-OH 主要存在于土壤表面的低能反应位上, 还有部分通过静电力吸附于土壤表面正电荷位上, 这部分-OH 很容易释放。随着反应时间的增加, 部分高能反应位上的-OH 也参与与阴离子的配位体交

换反应, 但反应速度变慢。将 Elovich 方程对图 2 中-OH 释放动力学数据拟合所获得的参数以及反应 2 min 时释放的-OH 总量列于表 2 中。比较表中 k 值的结果可以看出, 3 种阴离子与土壤反应释放-OH 的速率的大小顺序是: $F^- > H_2PO_4^- > CrO_4^{2-}$ 。对 F^- , 虽然反应 2 min 时红壤表面释放的-OH 量比 2 种砖红壤低, 但在 2~60 min 之内, 3 种土壤表面-OH 释放速率的差异不大。但对 $H_2PO_4^-$ 和 CrO_4^{2-} , 3 种土壤表面-OH 释放速率的大小顺序是: 昆明砖红壤 > 徐闻砖红壤 > 江西红壤, 与土壤游离铁、铝氧化物含量的大小一致。说明土壤游离铁、铝氧化物含量越高, 土壤对阴离子的吸附量越大, -OH 释放的速率越快。

表 2 Elovich 方程对图 2 中-OH 释放动力学数据的拟合参数及 2 min 时释放的-OH 量

Table 2 Parameters of Elovich equation fitting kinetics data of hydroxyl release from variable charge soils
and the quantity of hydroxyl released within the 2 minutes

土壤	阴离子	2 min 内的-OH 释放量 (mmol/kg)	a	k	R^2
昆明砖红壤	F^-	64.62	66.81	5.46	0.93
	$H_2PO_4^-$	14.81	13.76	3.18	0.98
	CrO_4^{2-}	7.25	7.06	1.06	0.97
徐闻砖红壤	F^-	60.67	63.52	6.50	0.93
	$H_2PO_4^-$	12.18	9.92	2.89	1.00
	CrO_4^{2-}	4.93	5.25	0.50	0.82
江西红壤	F^-	41.44	42.31	6.04	0.95
	$H_2PO_4^-$	0.86	0.50	0.48	0.99
	CrO_4^{2-}	0.74	0.29	0.30	0.87

3 小结

本文的研究可以得出如下几点结论: ①3 种阴离子在可变电荷土壤表面吸附时-OH 释放量的大小顺序为: $F^- > H_2PO_4^- > CrO_4^{2-}$ 。②pH 对不同阴离子体系中-OH 释放的影响不同, 在 F^- 体系中, pH 5.0 时-OH 释放量最高, 其次为 pH 6.0 时, pH 4.0 时-OH 释放量最小; CrO_4^{2-} 体系中-OH 释放量随 pH 的增加而减小; pH 对 $H_2PO_4^-$ 体系中-OH 释放的影响较小。③Elovich 方程 ($Y = a + k \ln(t)$) 能够很好拟合 2~60 min 之间的动力学数据, 说明-OH 释放的速率随时间增加而减小。速率常数 k 的大小可以用来比较不同阴离子在不同土壤中吸附时-OH 释放的速率。

参考文献:

- [1] 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
- [2] Zhou SW, Zhang GY, Zhang XN. Exchange reaction between

selenite and hydroxyl ion of variable charge soil surfaces: II. Kinetics of hydroxyl release. Pedosphere, 2003, 13(4): 317~322

- [3] Zhong B, Stanforth R, Wu SN, Chen JP. Proton interaction in phosphate adsorption on goethite. J. Colloid Interface Sci., 2007, 308: 40~48
- [4] Jain A, Raven KP, Loepert RH. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 1179~1184
- [5] Harrington LF, Cooper EM, Vasudevan D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. J. Colloid Interface Sci., 2003, 267: 302~313
- [6] 徐仁扣, 赵安珍, 季国亮. CrO_4^{2-} 对两种可变电荷土壤表面电荷的影响. 土壤, 2005, 37(3): 317~320
- [7] Jiang J, Xu RK, Wang Y, Zhao AZ. The mechanism of chromate sorption by three variable charge soils. Chemosphere, 2008, 71: 1469~1475
- [8] Xu RK, Xiao SC, Zhang H, Jiang J, Ji GL. Adsorption of phthalic acid and salicylic acid by two variable charge soils as influenced

- by sulfate and phosphate. Eur. J. Soil Sci., 2007, 58(1):335–342
[9] Ryden JC, McLaughlin JR, Syers JKJ. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. Soil Sci., 1977, 28: 72–92

Kinetics of Hydroxyl Release from Three Variable Charge Soils due to Specific Adsorption of F⁻, Phosphate and Chromate

JIANG Jun^{1,2}, XU Ren-kou¹, WANG Yong^{1,2}, ZHAO An-zhen¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The kinetics of hydroxyl released from three variable charge soils due to specific adsorption of F⁻, phosphate and chromate were investigated with automatic potentiometric titration meter. The results indicated that the amount of hydroxyl released by three anions followed the order: F⁻>H₂PO₄⁻>CrO₄²⁻, which was consistent with the data of adsorption of these anions by the soils. pH showed different effects on hydroxyl release from the soils in different anions' systems. In F⁻ system, the highest amount of hydroxyl release was observed at pH 5.0, followed by pH 6.0 and the lowest amount of hydroxyl was released at pH 4.0. In chromate system, the amount of hydroxyl released decreased with the increase of system pH, while the effect of pH on hydroxyl release in phosphate system was small. The Elovich equation fits the kinetics data from 2 to 60 minute well and the rate of hydroxyl release decreased with the increase of reaction time. Although a big difference of hydroxyl release due to F⁻ adsorption was observed within the first 2 minutes, small difference was found in F⁻ system for the rate of hydroxyl release from three different soils from 2 to 60 minute. While in phosphate and chromate systems, the rate of hydroxyl release from the three soils followed the order: Latosol from Kunming > latosol from Xuwen > red soil from Jiangxi, which was consistent with the content of iron and aluminum oxides in these soils.

Key words: Variable charge soil, Fluoride, Phosphate, Chromate, Specific adsorption, Hydroxyl release