

离子强度和 SO_4^{2-} 对土壤吸附 Al 的影响¹⁾

杨杰文²⁾ 蒋 新 徐仁扣 季国亮 赵其国

(中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008)

摘 要

研究了离子强度和 SO_4^{2-} 对土壤吸附 Al 的影响, 结果表明: 在所研究的 pH 范围内, 随着 NaCl 支持电解质浓度的提高, 土壤对 Al 的吸附量基本保持不变, 并且当 $\text{pH} < 3.9$ 时, 即土壤表面净电荷为正时, 土壤对 Al 的吸附量仍然很大, 超过最大吸附量的 50%, 而用 CaCl_2 作支持电解质时, 当 $\text{pH} < 4.5$ 时, 在溶液中 CaCl_2 浓度最高的情况下, Al 的吸附量最小, 在其余两种浓度条件下则基本相等; 当 $\text{pH} > 4.5$ 时, Al 的吸附量几乎不受 CaCl_2 浓度变化的影响. SO_4^{2-} 的加入对土壤吸附 Al 没有影响. 这些都说明土壤吸附 Al 的作用机制主要为专性吸附.

关键词: 离子强度, SO_4^{2-} , Al, 吸附.

铝在土壤固液相间的分配平衡对于解决酸性土壤地区铝的生物毒害性问题具有十分重要的意义. 土壤对铝的吸附是控制溶液中铝数量的一个重要的化学反应, 离子强度是溶液的一个很重要的参数, 它能影响到溶液中铝离子的形态和活度以及土壤表面化学性质. 同时, 其中的阳离子还能与铝产生竞争吸附. SO_4^{2-} 进入土壤后除了被吸附外, 还能与铝发生络合反应, 改变溶液中铝的存在形态, 这也可能影响到土壤对铝的吸附.

本文从离子强度和 SO_4^{2-} 的影响来揭示土壤吸附铝的本质.

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

土壤采自玄武岩发育的广东徐闻砖红壤, 其基本理化性质如下: $\text{pH} = 5.4$; 阳离子交换量 (CEC) $7.03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土 ($\text{pH} = 7.0$ 时); 交换性铝 $0.14 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土; 主要粘土矿物为高岭石和三水铝石; 全铁 (以 Fe_2O_3 计) 17.6%. 此外, 由于土样为 120—155cm 深的底层土壤, 有机质含量很低, 没有考虑它和铝之间的相互作用.

1.2 实验步骤

铝标准溶液的配制: 准确称取 37.513g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 置于烧杯中, 将其完全溶解后, 转移到 1L 容量瓶中, 并用微量加液器加入少量浓硝酸将其酸化, 然后定容至刻度线, 摇匀后便配得浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} < 3.0$ 的铝标准溶液. 将其保存在

1) 国家自然科学基金资助项目 (49831005) 和国家重点基础规划项目 (G19901180f 3). 2) 通讯联系人.

塑料容器中, 以此作为母液, 根据不同需要稀释成其它浓度的铝标准溶液。

SO_4^{2-} 标准溶液的配制: 准确称取在 120°C 下烘干 2h 的 Na_2SO_4 (分析纯) 14.204g, 完全溶解后移入 1L 容量瓶中定容至刻度线, 摇匀后便配得浓度为 $0.100\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\text{SO}_4^{2-}$ 标准溶液。将其保存在塑料容器中, 以此作为母液, 根据不同需要稀释成其它浓度的 SO_4^{2-} 标准溶液。

选用 NaCl 和 CaCl_2 作支持电解质, 研究 $0.1, 0.01, 0.001\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 三种不同初始浓度的影响。准确称取若干份 $0.5000\pm 0.0005\text{g}$ 土样于塑料离心管中, 加入 $0.2\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 支持电解质溶液和 $2.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Al}$ 溶液各 25ml (此时得到支持电解质和 Al 的初始浓度分别为 $0.1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 和 $1.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$)。再用自动电位测定仪 (TTT85, Autotitrator, Copenhagen) 向反应体系中加入适量 $0.1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 HNO_3 或 NaOH 以调节其 pH 在 3.5 至 6.0 范围内, 然后在往返式振荡机上振荡 24h, 离心过滤, 测定溶液 pH 值和 Al 的浓度, 研究其余两种初始浓度的影响步骤同上。

准确称取若干份 0.5000 ± 0.0005 土样置于塑料离心管中, 加入配制在 $0.1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl 中的 $2.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Al}$ 溶液和 $1.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{SO}_4^{2-}$ 溶液各 25ml (此时, Al 和 SO_4^{2-} 的初始浓度分别为 1.0 和 $0.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$)。研究 $0.5, 1.0, 4.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 三种不同初始浓度的影响。以下步骤同上。用相同的方法研究其余两种初始浓度的影响。

1.3 分析方法

在 $\text{pH}=8.3$ 的条件下, 以乙酸丁酯作萃取剂, 8-羟基喹啉分光光度比色法测定溶液中总无机单核铝, 比色波长为 395nm 。具体过程见文献 [1]。

pH 值用玻璃电极测定 (江苏电分析仪器厂产生, 231C 型); 参比电极为饱和甘汞电极; 离子计为 Orion720A 型 (Orion Research Inc. Boston, MA)。

2 结果和讨论

2.1 离子强度对土壤吸附 Al 的影响

土壤吸附阳离子通常有以下两种作用方式: (1) 电性吸附, 主要是由土壤表面负电荷与阳离子之间的静电力引起的; (2) 专性吸附, 即阳离子与土壤表面活性功能团直接通过共价键或配位键结合形成所谓的内圈表面络合物, 当土壤表面不带电荷 (即中性表面) 甚至带有正电荷时, 它仍然存在, 这是电性吸附所不具备的特征。此外, 电性吸附还受离子强度的强烈影响, 根据质量作用定律可知: 如果离子强度足够高, 电性吸附对阳离子吸附量的贡献可完全忽略。因此, Stumm 指出研究离子强度对阳离子吸附的影响是区分上述两种作用方式的一种非常简便的手段^[2], 如 Hayers 等通过该方法得出针铁矿是以专性吸附的方式吸附 Pb 和 Cd^[3]。

本实验首先使用了 $0.001, 0.01$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 等三种浓度的 NaCl 作为支持电解质来考察离子强度对土壤吸附 Al 的影响。如果土壤吸附 Al 的主要作用方式是电性吸附, 那么提高离子强度后 Al 的吸附量将下降。但如图 1 所示, 在这三种不同浓度的 NaCl 作为支持电解质的条件下, 土壤对铝的吸附量几乎不变。这意味着土壤吸附 Al 的主要方式

是专性吸附而不是电性吸附. 其可能的方程式如下:

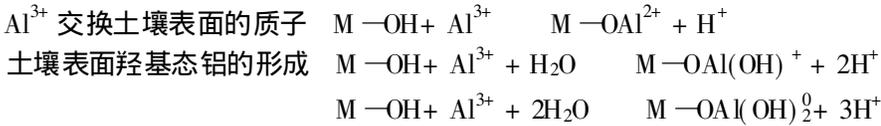


图2为不同浓度的CaCl₂作支持电解质时,土壤对Al的吸附情况.与图1有所不同的是,当pH < 4.5时,在溶液中CaCl₂浓度最高的情况下,Al的吸附量最小,而在其余两种浓度条件下则基本相等;当pH > 4.5时,Al的吸附量几乎不受CaCl₂浓度变化的影响.对此可作如下解释:与典型电性吸附为主的Na⁺相比,Ca²⁺可以使土壤表面动电位升高,这将削弱土壤表面负电荷点位与Al的静电吸引;另一方面,Ca²⁺在一定程度上也存在专性吸附^[4],它同样可以通过和土壤表面的活性功能团结合或置换表面-OH基中的H而形成内圈表面络合物^[5],从而与Al发生竞争吸附.因此,正是上述两方面因素导致在该pH范围内,提高Ca²⁺的数量将抑制土壤对铝的吸附.类似地,Cowan等也发现Ca²⁺的这种性质能降低针铁矿对Cd的吸附^[6].但是如果溶液pH值大于4.5以后,Al水解程度增强,溶液中羟基离子的数量增加,由于离子所带正电荷数量减少,导致二级水合能大幅度减小,使离子向土壤表面靠近时所需克服的能垒降低,大大增强了土壤对Al的亲合力,所以在这段pH范围内,Ca²⁺与Al竞争土壤表面吸附位点的能力下降,以至于在这三种浓度CaCl₂情况下,Al的吸附量几乎相等.

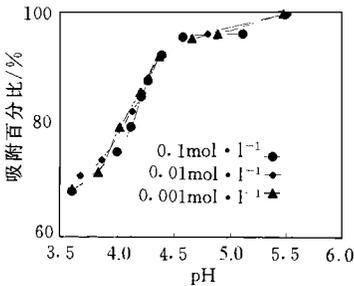


图1 pH值和不同浓度的NaCl支持电解质对土壤吸附Al的影响

Fig. 1 Sorption of aluminum by soil as affected by pH and different concentrations of NaCl as supporting electrolyte

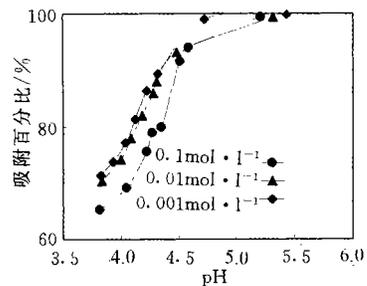


图2 pH值和不同浓度的CaCl₂支持电解质对土壤吸附铝的影响

Fig. 2 Sorption of aluminum by soil as affected by pH and different concentrations of CaCl₂ as supporting electrolyte

此外,本实验供试土壤的主要粘土矿物为高岭石和三水铝石,氧化铁含量高.这种土壤所带的负电荷少,而且没有明显的永久负电荷.其表面电荷随pH变化的趋势是pH值低时正电荷多于负电荷.该土壤的净电荷零点(ZPNC),即表面所带的正、负电荷量相等时的pH值为3.9^[7].但从图1可以看出,当pH值 < 3.9时,即土壤的净电荷为正时,土壤对Al的吸附量仍然很大,超过最大吸附量50%.在这种情况下,电性吸附将不存在,此时土壤对Al的吸附只能归结为专性吸附.

2.2 SO₄²⁻对土壤吸附Al的影响

SO₄²⁻能够与Al形成AlSO₄⁺ (lgK⁰ = 3.20)和Al(SO₄)₂⁻ (lgK⁰ = 1.90)等络合物,

这一方面降低了 Al 的生物毒性, 同时又改变了溶液中 Al 的存在形态. 图 3 所反映出的现象是随着溶液中 SO₄²⁻ 浓度的增加, 土壤对 Al 的吸附量基本保持不变. 造成这种现象的原因是土壤对 Al 的专性吸附以及 Al-SO₄络合物本身的稳定性较低. Kiniburgh 等指出, 络合物的形成对金属离子总的吸附作用的影响, 取决于该络合物的稳定性及表面对自由态和络合态的亲合力如何^[8]. 如果阳离子-固体之间的亲合力大于溶液中金属离子络合物的稳定性, 则溶液中络合物的形成对金属离子的吸附没有什么影响. 其反应为:



前文已经提到土壤与 Al 之间有极强的亲合力, 同时土壤对 SO₄²⁻ 也存在很大程度上的专性吸附以及 SO₄²⁻ 对 Al 的络合能力不是很强. 因此, 根据化学平衡原理可知, 反应 (2) 和 (3) 向右移动引起反应 (1) 向左移动, 最终将可能导致 AlSO₄ 络合物的解离, 以至于 SO₄²⁻ 的加入对土壤吸附 Al 不产生影响. Elrashidi 等的研究也认为由于土壤对 Zn 的专性吸附, 土壤吸附 Zn 不受 SO₄²⁻ 加入的影响^[9]. 此外, 即使土壤能够吸附 Al-SO₄ 络合物, Al-SO₄ 络合物、自由态铝两者与土壤之间的亲合力也只能相等. 否则任何大于或小于的情况都将导致 SO₄²⁻ 促进或抑制土壤对 Al 的吸附.

参 考 文 献

[1] 徐仁扣, HH、温度和水土比对酸性土壤溶液中铝离子形态分布的影响. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7: 27

[2] Stumm W, Chemistry of The Solid-Water Interface. John Wiley & Sons: New York, 1992, 23

[3] Hayes K F, Leckie J O, Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interface. *J. Colloid Inteface Sci.*, 1987, 115: 564-572

[4] Huang C P, Stumm W, Specific Adsorption of Cations on Hydrous γ -Al₂O₃. *J. Colloid Inteface Sci.*, 1973, 43: 409-420

[5] Kinniburgh D G, Syers J K, Jackson M L, Specific Adsorption of Trace Amounts of Calcium and Strontium by Hydrous Oxides of Iron and Aluminum. *Soil Soc. Am. J.*, 1975, 39: 464-470

[6] Cowan C E, Zachara J M, Resch C, Cadmium Adsorption on Iron Oxide in the Presence of Alkaline Earth Elements. *Environ. Sa. Technol.*, 1991, 25: 437-446

[7] 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, 32

[8] 安德森 M A, 鲁宾 A J 编 (刘莲生等译), 水溶液吸附化学——无机物在固液界面上的吸附作用, 北京: 科学出版社, 1989, 117

[9] Elrashidi M A, Ó Connor G A, Influence of Solution Composition on Sorption of Zinc by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46: 1153-1158

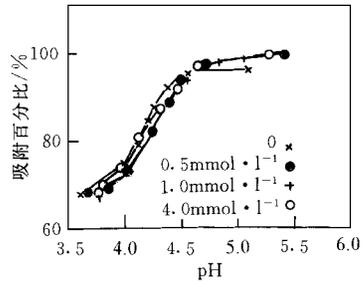


图 3 pH 值和不同浓度 SO₄²⁻ 对土壤吸附 Al 的影响

Fig. 3 Effect of pH and different concentrations of sulfate on the sorption of aluminum by soil

SORPTION OF ALUMINUM BY SOIL AS AFFECTED BY IONIC STRENGTH AND SULFATE

YANG Jie-wen JIANG Xin Xu Ren-kou Ji Guo-liang Zhao Qi-guo

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

ABSTRACT

The influence of ionic strength and sulfate on the sorption of aluminum by soil was investigated. It was shown that the supporting electrolyte of NaCl under three concentrations affected Al sorption insignificantly within the range of pH studied, suggesting the specific adsorption of aluminum on soil by formation surface inner sphere complexes. The mechanism was also confirmed by the existence of aluminum sorption even the solution pH below the ZPNC of the soil studied where the net charge of soil surface was positive and electrostatic adsorption disappeared. As for CaCl₂, it inhibited aluminum sorption when the largest amount of Ca²⁺ added and solution pH below 4.5, while which eliminated after solution pH raised above 4.5 due to the extreme affinity of soil for aluminum hydrolysis products. The effect of sulfate on aluminum sorption was not detected which may attribute to the high selection of soil for aluminum and the weak bond between Al and SO₄²⁻.

Keywords: ionic strength, sulfate, aluminum, sorption.