

83-87

第25卷 第4期
1997年8月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 25 No. 4
Aug. 1997①
磷酸盐对垆土锌吸附热力学特性的影响吕家珑 张一平[√] 邹克琴 樊恒辉

(西北农业大学资源与环境科学系, 陕西杨凌 712100)

S153.61

摘 要 垆土对锌吸附的过程可以用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 方程进行描述, 利用 Langmuir 方程的平衡常数 (K_a) 可以推求出锌吸附反应的热力学函数——自由能 (ΔG°)、焓 (ΔH°) 和熵 (ΔS°), 并通过对这些热力学函数的研究得出, 垆土对锌的吸附是一个自发的吸热反应, 随加入磷浓度的增大, 锌的最大吸附量虽有所减小, 但吸附强度却在增大; 温度的升高, 不但会使最大吸附量增大, 而且增加土壤对锌的吸附强度。

关键词 垆土, 锌吸附, 热力学特性, 吸附等温线, 热力学函数, 吸附强度

中图分类号 S153.610.9

关于磷酸盐对土壤吸附锌的影响, 国内外学者已进行了许多研究, 总的看法是施用磷肥可以增加土壤对锌的吸附量而使锌的有效性降低^[1~6]; 也有人认为施用磷肥可以降低土壤对锌的吸附量而增大土壤对锌的吸附强度^[7], 由此而导致锌有效性降低; 但用热力学方法研究土壤对锌吸附的报道较少^[4], 而用热力学方法研究磷酸盐对土壤锌吸附方面的报道还未见到。本文试图以陕西关中的垆土为供试土壤, 研究施用磷酸盐对垆土锌吸附热力学特性的影响。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

采用西北农业大学农作一站垆土耕层土壤; 质地为重壤, 肥力中等, 有机质、全氮及全磷 (P_2O_5) 含量分别为 11.1, 0.78 及 1.60 g/kg; 碱解氮、速效磷含量依次为 54.2 和 6.96 mg/kg; CEC 为 14.6 cmol/kg, pH=8.20。

将采集、处理(风干、过筛)的土样称取 500 g 3 份, 分别为 0, 100 和 1 000 mg/L P 的 KH_2PO_4 溶液 200 mL, 静置, 风干, 5 个月后将土样磨碎, 过 1 mm 筛备用。

1.2 试验方法

分别称取 3 种处理的土样 1.000 g 各 7 份, 分别置于 100 mL 塑料离心管中, 然后依次加入锌浓度为 0, 10, 20, 40, 60, 80, 160 mg/L ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 的 0.01 mol/L KCl 溶液 50 mL, 加塞封严, 于规定温度下振荡 2 h, 然后放于恒温箱中培养 3 d, 培养期间每天振荡一次, 每次 2 h; 培养结束后, 在 4 000 r/min 的离心机上离心分离, 用原子吸收分光光度计测定上清液中的锌浓度, 由此可计算出吸附锌量。

本试验温度控制分别是 20℃ 和 40℃。

收稿日期 1997-04-03

作者简介 吕家珑, 男, 1962 年生, 副教授, 博士

1.3 计算方法

本试验所用吸附等温线方程分别是^[9]:

Langmuir 吸附等温线方程

$$c/Q = \frac{1}{KQ_m} + \frac{c}{Q_m} \quad (1)$$

Freundlich 吸附等温线方程

$$\text{Log}Q = \text{Log}K + \frac{1}{n}\text{Log}C \quad (2)$$

Temkin 吸附等温线方程

$$Q = A + B\text{Log}C \quad (3)$$

其中,式(1)~(3)中 C 为平衡液中锌浓度; Q 是土壤吸附量; Q_m 为最大吸附量; K 为与结合能有关的平衡常数; A, B 为常数项。

利用 Langmuir 方程中参数 K 还可进行吸附热力学参数的推求^[9]:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K \quad (4)$$

$$\Delta H^\circ = R \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T} \quad (6)$$

式(4)~(6)中 $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 分别为自由能、焓、熵; T 为反应的绝对温度; R 为普适气体常数。

2 结果与分析

2.1 3 种吸附等温线方程的拟合

分别以 3 种吸附等温线方程拟合后结果见表 1,可见 3 种吸附等温线方程都适合描述壤土对锌的吸附过程,都达到极显著水平。

表 1 锌吸附等温线及显著性

处理	温度 (°C)	Langmuir 方程		Freundlich 方程		Temkin 方程	
		线性方程	r	线性方程	r	线性方程	r
壤土	20	$c/Q=0.0722+7.965 \times 10^{-3}C$	0.942	$\text{Log}Q=1.164+0.536\text{Log}C$	0.990	$Q=11.091+50.246\text{Log}C$	0.944
	40	$c/Q=0.0636+7.521 \times 10^{-3}C$	0.957	$\text{Log}Q=1.232+0.544\text{Log}C$	0.989	$Q=17.434+52.822\text{Log}C$	0.949
壤土+100 mg/L P	20	$c/Q=0.0613+9.199 \times 10^{-3}C$	0.958	$\text{Log}Q=1.335+0.454\text{Log}C$	0.990	$Q=29.080+28.714\text{Log}C$	0.885
	40	$c/Q=0.0554+9.076 \times 10^{-3}C$	0.966	$\text{Log}Q=1.258+0.427\text{Log}C$	0.997	$Q=21.436+36.494\text{Log}C$	0.928
壤土+1000 mg/L P	20	$c/Q=0.0755+0.0126 \times 10^{-3}C$	0.959	$\text{Log}Q=0.855+0.336\text{Log}C$	0.983	$Q=-4.784+5.981\text{Log}C$	0.974
	40	$c/Q=0.0668+0.0116 \times 10^{-3}C$	0.968	$\text{Log}Q=1.163+0.337\text{Log}C$	0.993	$Q=15.557+22.456\text{Log}C$	0.920

注: $r_{0.05,6}=0.707, r_{0.01,6}=0.834$

Langmuir 方程的平衡常数 K 是一个重要参数,它可以反映吸附剂与吸附物的结合强度;Langmuir 方程的最大吸附量(Q_m)是个容量因子,代表吸附的数量限度^[9]。Fre-

undlich 方程的斜率 $1/n$ 表示吸附强度, $1/n$ 值愈大, 显示吸附强度愈弱^[9]。将 K_s 、 Q_m 和 $1/n$ 值列于表 2。

表 2 壤土吸附锌的 Q_m 、 K_s 和 $1/n$

处 理	温 度 (°C)	最大吸附量 (Q_m) ($\mu\text{g/g}$)	平衡常数 (K_s) (L/mol)	强度因子 ($1/n$)
壤 土	20	125.6	0.110	0.556
	40	133.0	0.140	0.544
壤土+100 mg/L P	20	108.7	0.150	0.454
	40	110.2	0.164	0.427
壤土+1 000 mg/L P	20	79.7	0.166	0.336
	40	85.8	0.175	0.337

由表 2 可知,利用 Langmuir 方程计算出的最大吸附量(Q_m)表现为,在同一温度时,壤土>壤土+100 mg/L P>壤土+1 000 mg/L P,而同一处理,温度较高时的 Q_m 值要大于低温时,说明施入磷酸盐减少了单位重量土壤对锌的吸附数量,而升高温度却能增加土壤对锌的吸附数量,这亦说明壤土对锌的吸附是吸热反应。

在同一温度条件下,Langmuir 方程的平衡常数 K_s 表现为,壤土+1 000 mg/L P>壤土+100 mg/L P>壤土;同一处理,在不同温度时表现为,高温时的 Langmuir 方程的平衡常数 K_s 大于低温时的,说明加入磷酸盐可以使壤土对锌的吸附强度增大,并且加入磷酸盐浓度越高,吸附强度越大。

利用 Freundlich 方程的 $1/n$ 也可以说明壤土对锌的吸附强度。从表 2 中可以看出,在同一温度下, $1/n$ 值表现为壤土>壤土+100 mg/L P>壤土+1 000 mg/L P;同一处理,在不同温度条件时,除了壤土+1 000 mg/L P 处理异常外,基本上表现出随温度升高, $1/n$ 值有所降低的趋势;这同样说明施入磷酸盐和升高温度可以增加壤土对锌的吸附强度。

2.2 壤土对锌吸附的热力学函数

为了进一步探讨土壤吸附锌的特征,利用 Langmuir 方程中的平衡常数 K_s 和式(4)~(6)可求出热力学函数列于表 3。

表 3 壤土吸附锌的热力学函数

处 理	温 度 (°C)	热力学函数		
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
壤 土	20	-20.181	9.137	100.061
	40	-20.775		95.565
壤土+100 mg/L P	20	-20.945	3.332	83.583
	40	-21.158		77.211
壤土+1 000 mg/L P	20	-21.198	1.834	78.608
	40	-21.318		73.968

在等温等压下, $\Delta G^\circ \leq 0$ 表示过程自发进行的方向和限度。表 3 列出壤土不同处理对锌吸附的反应是自发进行的。 ΔG° 值愈小,反应愈易进行,表 2 中在同一温度条件下, ΔG°

值表现为 瘠土 > 瘠土 + 100 mg/L P > 瘠土 + 1 000 mg/L P, 也就是说施用磷肥的瘠土更易吸附锌, 而且加入磷浓度愈大, 瘠土愈易吸附锌。温度较高时, ΔG° 值要小于温度较低时, 所以, 升高温度可以促进瘠土对锌的吸附, 这也证明了瘠土对锌的吸附是个吸热反应。

ΔH° 反映在等压下的热效应。 ΔH° 为正值, 表明瘠土对锌的吸附是吸热反应; 由表 3 可知, 3 种处理的 ΔH° 值大小顺序是: 瘠土 > 瘠土 + 100 mg/L P > 瘠土 + 1 000 mg/L P; 说明加入磷酸盐使瘠土与锌发生反应所需要的热量降低^[9,10]。

ΔS° 是体系内部物质有序性的反映。 ΔS° 值为负值, 表明吸附后体系熵由大变小, 标志着被吸离子结合状态更有序, 相反, ΔS° 值为正值, 表明吸附后体系熵由小变大, 体系更无序。表 3 中熵 (ΔS°) 均为正值, 说明瘠土吸附锌后混乱度相对增大。在同一温度条件下, ΔS° 表现出 瘠土 > 瘠土 + 100 mg/L P > 瘠土 + 1 000 mg/L P; 说明加入磷酸盐可导致瘠土可导致吸附锌更加有序, 而且随加入磷酸盐浓度的增大, 有序性也有所增加; 同一处理, 温度升高, ΔS° 值有所下降, 说明升高温度有利于瘠土吸附锌的更加稳定、有序^[10]。

3 小 结

1) 瘠土及加入磷酸盐的瘠土对锌的吸附反应, 均可用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温曲线方程拟合, 相关系数均达极显著水平。

2) 瘠土中加入磷酸盐会使瘠土对锌的最大吸附量减少, 而且加入磷酸盐的浓度愈高, 瘠土对锌的最大吸附量减少的幅度愈大; 但是加入磷酸盐, 却增加了瘠土对锌的吸附强度。

3) 瘠土对锌的吸附反应是一个自发进行的过程, 而且它也是一个吸热反应; 锌在瘠土上呈多级能位点吸附, 故锌被瘠土吸附后混乱度相对增大。加入磷酸盐, 可以促进瘠土对锌的吸附, 增大瘠土对锌的亲合力, 增加瘠土吸附锌的牢固程度和有序性, 升高温度, 不但有利于瘠土对锌的最大吸附量的增大, 而且还促使瘠土对锌的吸附反应更易进行, 形成的瘠土吸附锌的产物更加稳定、有序。

参 考 文 献

- 1 林五镇, 薛家骅. 锌在石灰性土壤中的吸附. 土壤学报, 1987, 24(2), 135~140
- 2 李鼎新, 党廷辉. 在 MAP 和 DAP 体系中土壤锌吸附的初步研究. 土壤学报, 1991, 28(1), 24~28
- 3 罗厚远, 董元彦, 李学恒. 可变电荷土壤吸附磷酸根后对 Zn 的吸附——解吸及形态的影响. 土壤资源的特性与利用. 北京: 北京农业大学出版社, 1992
- 4 马义兵, 程展旗, 蒋以超. 碳酸钙对土壤中锌的吸附和解吸的影响. 土壤学报, 1993, 30(增刊), 71~76
- 5 马义兵, 徐红, 黄友宝. 碳酸盐对土壤中锌吸附和解吸的影响. 土壤学报, 1993, 30(增刊), 77~83
- 6 蒋以超, 马义兵. 类腐殖酸锌络合物在褐土中的吸附热力学. 土壤学报, 1993, 30(增刊), 57~64
- 7 Barrow N J. The effects of phosphate on Zinc sorption by a soil. J Soil Sci, 1987, 38, 453~459
- 8 Xie R J, Mackenzie A F. Zinc sorption, desorption, and fraction in three autoclaved soils treated with pyrophosphate. Soil Sci Soc Am J, 1990, 54, 71~77
- 9 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 10 虞镇富. 几种土壤的 Zn-Ca 交换平衡. 土壤学报, 1988, 25(3), 288~293

Effect of Phosphate on the Thermodynamic Character of Lou Soil Zinc Absorption

Lü Jialong Zhang Yiping Zou Keqin Fan Henghui

(Department of Resources and Environmental Science, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract The reaction of Lou soil zinc absorption can be described with Langmuir, Freundlich and Temkin equations. The thermodynamic parameters, free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) of zinc absorption are calculated by using the equilibrium constant (K_s) of Langmuir equation. The results indicate that it is inevitable for the Lou soil to carry on the absorption process of zinc automatically and endothermically. Though the maximum absorption capacity of zinc is reduced with the increment of phosphate concentration, the absorption strength is increased. Both the maximum absorption capacity and absorption strength are increased with temperature rising.

Key words Lou soil, zinc absorption, thermodynamic character, isothermal line, thermodynamic parameter, absorption strength

欢迎订阅 1998 年《西北农业学报》

《西北农业学报》由西北五省(区)农(林、垦)业科学院和新疆青海畜牧(兽医)科学院等八院联合主办的农牧业学术期刊。主要报道体现西北地方特色的农牧业各专业学科在基础理论研究和应用技术理论研究方面,具有创见的学术论文、领先水平的科研成果、学术报告、研究简报及有新意的文献综述等。主要读者对象是国内外农牧业科技人员,农业院校师生及高级农业技术管理和推广人员。

本刊 1992 年创刊,在西北乃至全国已初具影响,现已被国内外 12 家权威性文摘期刊和数据库固定转载或收录。

本刊为季刊,大 16 开本,96 页,另附进口铜版纸图版。国内外公开发行,邮发代号 52—111,每期定价 4.50 元,全年 18 元。国外代号 Q4380。全国各邮局均可订阅,亦可直接向编辑部订阅。

编辑部地址:陕西·杨陵 陕西农业科学院 《西北农业学报》编辑部 邮编:712100