

# 可变电荷土壤和矿物表面 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附过程中 $\text{H}^+$ 释放动力学

胡国松

(中国科学院南京土壤研究所, 南京, 210008)

## 摘 要

本文以硝酸根离子选择电极为参比电极, 低阻 pH 玻璃电极为指示电极, 研究了红壤和高岭石体系  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程中 pH 的变化情况, 并通过红壤和高岭石的酸碱滴定曲线求得了不同反应时间  $\text{H}^+$  释放的绝对量, 即  $\text{H}^+$  释放动力学。结果表明,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程中  $\text{H}^+$  释放大部分在反应刚开始时进行, 反应进行 5min 后, 两种  $\text{Cu}^{2+}$  起始反应浓度的高岭石和红壤体系  $\text{H}^+$  分别释放了 92% 和 82% 以上。  $\text{Cu}^{2+}$  起始反应浓度愈大,  $\text{H}^+$  释放量就愈大。在众多动力学方程中, 二级反应动力学方程可以完美地描述  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程中  $\text{H}^+$  释放动力学。线性化的二级反应动力学方程与实验观测结果的相关系数平均为 0.9989 ( $n > 30$ )。反应过程中  $\text{H}^+$  质子释放量与  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量之比 ( $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ ) 随反应时间的推移而逐渐上升, 说明  $\text{H}^+$  释放过程与  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程不是同步的, 且  $\text{H}^+$  释放速度滞后于  $\text{Cu}^{2+}$  吸附速度。

**关键词:** 动力学,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附,  $\text{H}^+$  释放。

我们陆续报道了双离子选择电极法研究  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在可变电荷表面吸附动力学的方法及一些结果<sup>[1,5-8]</sup>, 本文将介绍  $\text{Cu}^{2+}$  在红壤和高岭石表面吸附时, 所伴随的  $\text{H}^+$  释放动力学过程。

## 材 料 与 方 法

### 1. 材料

本研究所用样品为采自江西刘家站的红壤及江苏阳山的高岭石。标本的处理方法及其某些有关性质见文献 [5, 6]

### 2. 方法

$\text{Cu}^{2+}$  吸附所置换的  $\text{H}^+$  进入土壤悬液后, 必定会引起土壤悬液 pH 的变化, 这个变化可以用 pH 玻璃电极进行追踪监测, 但由于土壤和高岭石对  $\text{H}^+$  都具有很大的缓冲性, 因此, 所测到的 pH 变化值并不代表悬液中  $\text{H}^+$  释放的绝对量, 因为所释放的  $\text{H}^+$  有相当大

\* 国家自然科学基金资助项目: 可变电荷土壤和矿物表面  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  吸附动力学, VII.

一部分为土壤或高岭石表面所吸收。但  $H^+$  释放绝对量可以通过测定加入  $Cu^{2+}$  后红壤和高岭石体系 pH 变化后, 再由红壤和高岭石的酸碱滴定曲线求得。

### 2.1 酸碱滴定曲线

即每加入单位酸量或碱量时, 土壤悬液的 pH 变化, 或每改变单位 pH 时, 所需加入的酸量或碱量。具体测定方法为: 在含有 2.0000g 土壤样品的 100ml 烧杯中加入 50ml  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $NaNO_3$ , 平衡 24h 后, 加入 0.5ml  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $HNO_3$  或  $NaOH$ , 平衡 5min 后测定土壤 pH, 然后再加入 0.5ml  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $HNO_3$  或  $NaOH$ , 再平衡 5min, 测定土壤 pH, 直到土壤 pH 低至 3 或高至 8。整个过程都是在电磁搅拌状态下进行。以土壤悬液 pH 对所加的酸量或碱量作图, 即得土壤酸碱滴定曲线。

### 2.2 $Cu^{2+}$ 吸附过程中 $H^+$ 释放动力学

称取 2.0000g 土样于 100 ml 烧杯中, 加入 50mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $NaNO_3$  作支持电解质, 平衡 24h, 测定悬液 pH。在 50mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $NaNO_3$  溶液中, 以硝酸根电极作参比电极, 低阻 pH 玻璃电极为指示电极, 作 pH 标准曲线。然后, 将硝酸根电极和玻璃电极插入已经平衡 24h 的土壤悬液中, 用快速移液器加入 0.5 ml  $Cu(NO_3)_2$  溶液, 此  $Cu(NO_3)_2$  溶液 pH 已预先调节至与平衡后的土壤悬液 pH 一致。在加入  $Cu(NO_3)_2$  溶液的同时, 启动计算机自动监测系统, 自动采集不同反应时间时的 pH 变化值。通过上述酸碱滴定曲线将采集到的不同时间的 pH 值转换为  $H^+$  释放绝对量。同时监测  $Cu^{2+}$  浓度随时间的变化。

## 结果与讨论

### 1. $H^+$ 释放动力学

图 1 是红壤和高岭石的酸碱滴定曲线。图 2 是红壤和高岭石悬液中加入  $Cu^{2+}$  后, 体系 pH 随时间的变化曲线。由图 1 和图 2 我们可以求出  $Cu^{2+}$  吸附中, 不同时间时  $H^+$  释放绝对量 (如图 3 所示)。图 3 表明,  $Cu^{2+}$  吸附所引起的质子释放大部分在反应刚开始时发

表 1 不同时间质子释放百分率

Table 1 The amount of  $H^+$  released at different reaction time

时间/s	高岭石/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$		红壤/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$		时间/s	高岭石/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$		红壤/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	
	$Cu^{2+}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )	$Cu^{2+}$ ( $1 \times 10^{-3}$ )	$Cu^{2+}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )	$Cu^{2+}$ ( $1 \times 10^{-3}$ )		$Cu^{2+}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )	$Cu^{2+}$ ( $1 \times 10^{-3}$ )	$Cu^{2+}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )	$Cu^{2+}$ ( $1 \times 10^{-3}$ )
0	0	0	0	0	300	92.8	94.9	82.2	82.7
10	30.2	38.5	13.3	13.8	600	96.3	97.4	90.2	90.5
30	56.5	65.3	31.6	32.4	900	97.5	98.3	93.3	93.5
60	72.2	79.0	48.0	48.9	1200	98.1	98.7	94.9	95.0
120	83.8	88.3	64.9	65.7	1500	98.5	98.9	95.9	96.0
180	88.6	91.8	73.5	74.2	1800	98.7	99.1	96.5	96.6
240	91.2	93.8	78.7	79.3					

生. 在反应进行 5min 后, 红壤和高岭石体系已分别释放了 82% 和 92% 以上, 半小时后, 释放率达 96% 以上 (表 1).  $\text{Cu}^{2+}$  起始反应浓度愈高, 同等时间时  $\text{H}^+$  释放百分率也愈高, 即质子释放速度也愈快, 这同  $\text{Pb}^{2+}$  吸附时  $\text{H}^+$  释放过程相似<sup>[10]</sup>. 图 3 同时也指出, 对同一种样品,  $\text{Cu}^{2+}$  起始反应浓度愈高, 反应中释放的  $\text{H}^+$  量愈多. 在起始反应浓度相同时, 红壤体系所释放的  $\text{H}^+$  量大于高岭石体系.

## 2. 与不同动力学方程的拟合情况

常用来描述离子解吸动力学的方程包括抛物线扩散方程、Elovich 方程、双常数方程、指数方程、一级反应动力学方程和二级反应动力学方程<sup>[2,3,4,6,7,9,10]</sup>, 它们的线性形式分别为:

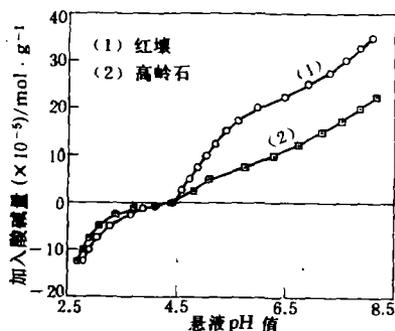


图 1 红壤和高岭石酸碱滴定曲线  
(图中纵坐标的负值表示加入的酸量)

Fig. 1 The acid-base titration curves of red soil and kaolinite

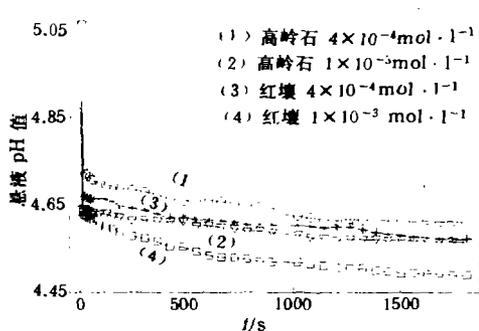


图 2  $\text{Cu}^{2+}$  过程中体系 pH 随时间的变化

Fig. 2 Effect of reaction time on pH in  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption

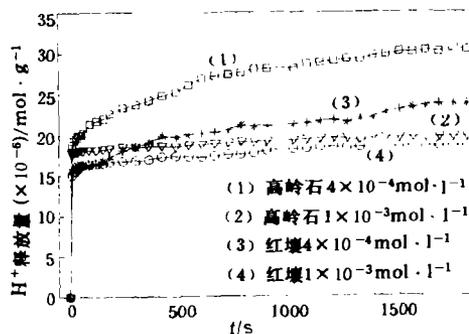


图 3  $\text{Cu}^{2+}$  过程中  $\text{H}^+$  释放动力学

Fig. 3 The kinetics of  $\text{H}^+$  releasing in  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption

抛物线扩散方程  $H=a+blnt$

Elovich 方程  $H=a+bt^{1/2}$

双常数方程  $\ln H=a+blnt$

指数方程  $\ln H=a+bt$

一级反应动力学方程  $\ln(H_m+H)=a+bt$

二级反应动力学方程  $t/H=a+bt$

在上述各种方程中,  $H$  表示时间  $t$  时  $H^+$  释放量,  $a$  和  $b$  代表各种常数. 在二级反应动力学中,  $a=t_{1/2}/H_m$ ,  $b=1/H_m$ . 这里  $t_{1/2}$  是质子释放到最大释放量一半时所用的时间,  $H_m$  代表最大释放量.

图 4 是  $Cu^{2+}$  吸附时  $H^+$  释放动力学结果与上述各种方程的拟合情况. 表 2 是上述各个线性方程的相关系数及常数. 图 4 及表 2 表明: 在所有动力学方程中, 二级反应动力学方程拟合  $H^+$  释放动力学最好, 相关系数达到 0.99 以上 ( $n>30$ ), 这同  $Pb^{2+}$  吸附过程中  $H^+$  释放动力学结果相似<sup>[10]</sup>, 而其它方程只能较好地描述某一个样品在某一个起始浓度时的  $H^+$  释放动力学. 例如一级反应动力学方程可以较好地描述  $Cu^{2+}$  起始反应浓度为  $1 \times 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$  时红壤上质子释放动力学; 抛物线扩散方程可以较好地描述两种  $Cu^{2+}$  起始反应浓度时红壤上  $H^+$  释放动力学; 而 Elovich 方程、双常数方程和指数方程对所有的实验结果都拟合得很差. 各种方程对实验结果拟合的平均相关系数为: 二级动力学方程 (0.9989) > 抛物线方程 (0.9870) > 双常数方程 (0.9598) > Elovich 方程 (0.9653) > 指数方程 (0.9400) > 一级反应动力学方程 (0.9288). 表 3 是二级反应动力学中的各种

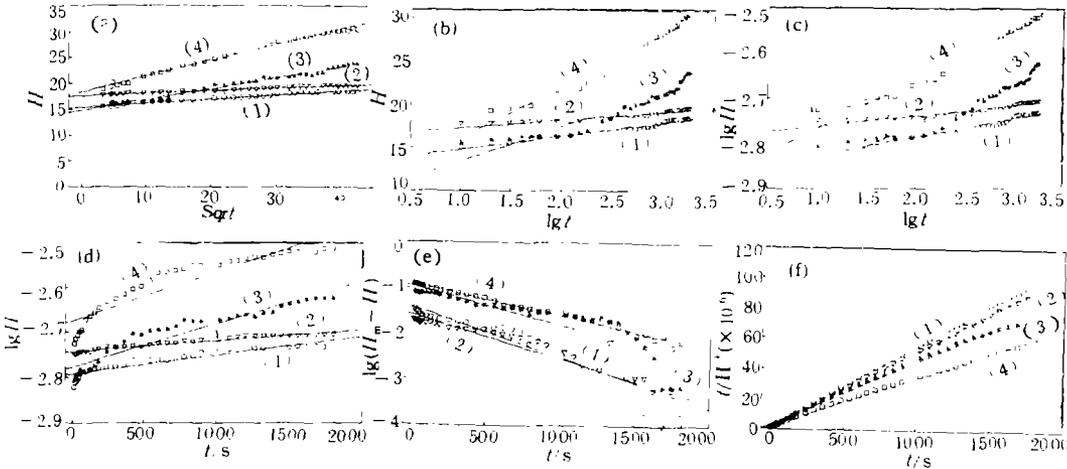


图 4  $Cu^{2+}$  过程中  $H^+$  释放动力学与各种动力学方程的拟合

- a. 抛物线扩散方程, b. Elovich 方程, c. 双常数方程, d. 指数方程,
- e. 一级反应动力学方程, f. 二级反应动力学方程
- (1) 高岭石  $4 \times 10^{-4} mol/l$ , (3) 红壤  $4 \times 10^{-4} mol/l$
- (2) 高岭石  $1 \times 10^{-3} mol/l$ , (4) 红壤  $1 \times 10^{-3} mol/l$

Fig. 4 The kinetics of  $H^+$  releasing in  $Cu^{2+}$  adsorption by six equations tested

动力学参数, 动力学参数  $t_{1/2}$  反映了  $\text{H}^+$  释放速度的快慢. 由表 3 可见, 对于同一种样品,  $\text{Cu}^{2+}$  浓度愈高,  $t_{1/2}$  愈小, 即反应进行得愈快. 而对于不同的样品, 高岭石的  $t_{1/2}$  远小于红壤的  $t_{1/2}$ , 即前者  $\text{H}^+$  释放快于后者.

表 2 不同动力学方程与质子释放动力学的拟合结果

Table 2 Correlation coefficient of six linear equation

		抛物线 方程	Elovich 方程	双常数 方程	指 数 方 程	一级反应 方 程	二级反应 方 程	
高 岭 石 ( $1 \cdot \text{mol}$ )	$\text{Cu}^{2+}$ $4 \times 10^{-4}$	$r$	0. 9803	0. 9720	0. 9730	0. 9229	-0. 9775	0. 9997
		$a$	$1. 54 \times 10^{-5}$	$1. 32 \times 10^{-5}$	-11. 21	-11. 03	-12. 68	1243056
		$b$	$8. 02 \times 10^{-8}$	$6. 94 \times 10^{-7}$	0. 0408	$9. 41 \times 10^{-5}$	$-1. 81 \times 10^{-3}$	53573
	$\text{Cu}^{2+}$ $1 \times 10^{-3}$	$r$	0. 9835	0. 9320	0. 9235	0. 9530	-0. 9359	0. 9998
		$a$	$1. 77 \times 10^{-5}$	$1. 64 \times 10^{-5}$	-11. 01	-10. 92	-13. 01	779568
		$b$	$5. 07 \times 10^{-8}$	$4. 21 \times 10^{-7}$	0. 0225	$5. 58 \times 10^{-5}$	$-1. 85 \times 10^{-3}$	50587
红 壤 ( $1 \cdot \text{mol}$ )	$\text{Cu}^{2+}$ $4 \times 10^{-4}$	$r$	0. 9917	0. 9467	0. 9582	0. 9562	-0. 8116	0. 9974
		$a$	$1. 48 \times 10^{-5}$	$9. 35 \times 10^{-6}$	-11. 38	-11. 00	-11. 35	2744262
		$b$	$2. 12 \times 10^{-7}$	$1. 76 \times 10^{-6}$	0. 0921	$2. 23 \times 10^{-4}$	$-2. 13 \times 10^{-3}$	42233
	$\text{Cu}^{2+}$ $1 \times 10^{-3}$	$r$	0. 9924	0. 9744	0. 9844	0. 9297	-0. 9900	0. 9987
		$a$	$1. 83 \times 10^{-5}$	$9. 93 \times 10^{-6}$	-11. 23	-10. 76	-11. 31	2026258
		$b$	$3. 10 \times 10^{-7}$	$2. 66 \times 10^{-6}$	0. 1090	$2. 50 \times 10^{-4}$	$-1. 69 \times 10^{-3}$	32328

表 3 二级反应动力学方程参数

Table 3 The parameters of second-order equation

	高岭石/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$		红 壤/ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	
	$\text{Cu}^{2+}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )	$\text{Cu}^{2+}$ ( $1 \times 10^{-3}$ )	$\text{Cu}^{2+}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )	$\text{Cu}^{2+}$ ( $1 \times 10^{-3}$ )
$t_{1/2}/\text{s}$	23. 2	15. 4	65. 0	62. 7
$H_m/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	$1. 87 \times 10^{-5}$	$1. 98 \times 10^{-5}$	$2. 38 \times 10^{-5}$	$3. 66 \times 10^{-5}$

### 3. $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 随时间的变化

这里,  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  不是指溶液中  $\text{H}^+$  浓度与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的比值, 而是释放  $\text{H}^+$  量与吸附  $\text{Cu}^{2+}$  量的比值, 即吸附单位  $\text{Cu}^{2+}$  时所释放的  $\text{H}^+$  量. 图 5 中  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  随时间的变化曲线是由  $\text{H}^+$  释放二级动力学方程和  $\text{Cu}^{2+}$  吸附二级动力学方程的比值求得. 由图 5 可见,  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  比值是随反应时间的推移而逐渐上升的, 反应刚开始时,  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  上升较快, 然后逐渐缓慢上升. 反应进行 30min 后,  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  已基本接近平衡. 接近平衡时, 高岭石体系  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  比值接近于 2, 而红壤体系  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  比约为 2.5 左右.  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  随时间的推移而上升,  $\text{H}^+$  释放与  $\text{Cu}^{2+}$  吸附反应不是同步的.  $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$  随时间上升说明开始反应时,  $\text{Cu}^{2+}$  吸附速度快于  $\text{H}^+$  释放速率, 即有一部分  $\text{Cu}^{2+}$  被吸附后,  $\text{H}^+$  并没有立即释放, 而是有一个滞后效应.

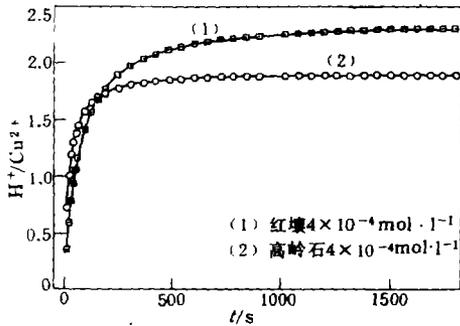


图5  $H^+/Cu^{2+}$  比随时间的变化  
Fig. 5 Effect of reaction time on  $H^+$  released and  $Cu^{2+}$  adsorption

## 结 论

1.  $Cu^{2+}$  吸附过程中  $H^+$  释放大部分在反应刚开始时发生;  $Cu^{2+}$  起始浓度愈大,  $H^+$  释放量愈多, 且半释放量时间  $t_{1/2}$  愈小, 即  $H^+$  释放速度愈快.

2. 在众多化学动力学方程中, 二级反应动力学方程可以极好地描述  $Cu^{2+}$  吸附时  $H^+$  释放动力过程.

3. 反应中  $H^+$  释放量与  $Cu^{2+}$  吸附量之比  $H^+/Cu^{2+}$  随反应时间的推移而上升, 说明  $H^+$  释放过程与  $Cu^{2+}$  吸附过程不是同步的, 且  $H^+$  释放速度滞后于  $Cu^{2+}$  吸附速度.

## 参 考 文 献

- [1] 胡国松, 赵春生, 1994. 可变电荷土壤和矿物对  $Pb^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的吸附动力学, W. 搅拌速度和水土比对吸附动力学的影响. 热带亚热带土壤科学, 3 (3): 146
- [2] Chien S H, Clayton W R, 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 265—268
- [3] Gramme H, 1979. The Use of Rate Equations for a Quantitative Description from Soils in an External Electric Field. *Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 142: 57—68
- [4] Havlin. J L, Westfall D G, Olsen S R, 1985. Mathematical Models for Potassium Release Kinetics in Calcareous Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 371—376
- [5] Hu G S, 1993a. Adsorption Kinetics of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  on Variable Charge Soils and Minerals, I. Technique. *Pedosphere*, 3: 57—66
- [6] Hu G S, 1993b. Adsorption Kinetics of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  on Variable Charge Soils and Minerals, I. Equations for Describing Experimental Data. *Pedosphere*, 3: 161—172
- [7] Hu G S, Yu M F, 1993. Adsorption Kinetics of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  on Variable Charge Soils and Minerals, II. The Adsorption Kinetics of  $Pb^{2+}$  within 30 Minutes. *Pedosphere*, 3: 349—359
- [8] Hu G S, Dong Y Y, Li X Y, 1994. Adsorption Kinetics of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  on Variable Charge Soils and Minerals, IV. The Adsorption Kinetics of  $Cu^{2+}$  within 30 Minutes. In Zhao Q G (ed.), Proceedings of the Second Workshop of the Laboratory of Material Cycling in Pedosphere. Jiangsu Science and Technology Publishing House. Nanjing. pp. 484—495
- [9] Martin H W, Sparks D L, 1983. Kinetics of Non-Exchangeable Potassium Release from Two Coastal Plain Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 883—887
- [10] Onken A B, Matheson R L, 1982. Dissolution Rate of EDTA-Extractable Phosphate from Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 276—279

1994年1月29日收到.

## KINETICS OF $\text{H}^+$ RELEASING AS $\text{Cu}^{2+}$ ADSORBED ON VARIABLE CHARGE SOILS AND MINERALS

*Hu Guosong*

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

### ABSTRACT

The changes of suspension pH of red soil and kaolinite suspension at different time after  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on red soil and kaolinite was detected by using a low-resistant pH glass electrode as working electrode and a nitrate selection electrode as reference electrode, and the amount of  $\text{H}^+$  released at different time, that was, the kinetics of  $\text{H}^+$  releasing was calculated by the combination of the time-dependent data of suspension pH and the acid-base titration curves of red soil and kaolinite. The results showed that the suspension pH of red soil and kaolinite dropped sharply and most of  $\text{H}^+$ , more than 92% and 82% in kaolinite and red soil system, was displaced out within the five minute after  $\text{Cu}^{2+}$  was added into the suspension and then the amount of  $\text{H}^+$  released increased gradually. More  $\text{H}^+$  was released at a higher concentration for a given sample and the amount of  $\text{H}^+$  released in red soil system was more than that of kaolinite system at a given concentration. The time-dependent data of  $\text{H}^+$  releasing of red soil and kaolinite at two concentrations could be fitted best by second-order equation among six equations tested, and the average correlation coefficient for the linear form of second-order equation was 0.9989 ( $n > 30$ ). The ratio of the amount  $\text{H}^+$  released to amount of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbed,  $\text{H}^+ / \text{Cu}^{2+}$ , increased with time, which suggested that the speed of  $\text{H}^+$  releasing and the speed of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption were not synchronous, but the releasing of  $\text{H}^+$  was hysteretic to the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Keywords:** kinetics,  $\text{H}^+$  releasing,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption.