

张迪男,蒋先军. 不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附动力学[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):375-377.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.133

# 不同 pH 值紫色土对 $\text{NH}_4^+$ 的吸附动力学

张迪男, 蒋先军

(西南大学资源环境学院,重庆北碚 400716)

**摘要:**研究了不同 pH 值条件下紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附/解吸性能。结果表明:3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量和解吸量均随着加入  $\text{NH}_4^+$  浓度的增大而增大,其中 pH 值为 6.0 的紫色土的最大吸附量是 10.3 mg/g,最大解吸量是 7.96 mg/g;pH 值为 7.2 的紫色土的最大吸附量是 12.8 mg/g,最大解吸量是 4.62 mg/g;pH 值为 8.0 的紫色土的最大吸附量是 13.5 mg/g,最大解吸量是 2.23 mg/g。Freundlich 方程能很好地描述紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温吸附动力学过程,其  $R$  值均在 0.95 以上。本研究表明紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附属于不均匀表面的多分子层吸附。

**关键词:** $\text{NH}_4^+$ ; 吸附; 解吸; pH 值; 等温吸附方程

**中图分类号:** S158.3      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0375-03

氮肥施入土壤后主要形成  $\text{NH}_4^+$ <sup>[1-2]</sup>, 这些  $\text{NH}_4^+$  除了部分发生氨挥发、生物吸收、土壤吸附等作用被消耗和滞留外, 还有相当部分发生硝化作用形成  $\text{NO}_3^-$  随载体淋滤进入土壤深部, 由此引发地下水污染<sup>[3]</sup>, 并有可能进入到地表水中, 导致水体富营养化<sup>[4-5]</sup>, 对水环境质量产生影响<sup>[6]</sup>。土壤对  $\text{NH}_4^+$  的吸附作用可以抑制氮素流失, 因此探讨土壤对  $\text{NH}_4^+$  吸附/解吸的特点, 是了解氮素在土壤中迁移转化等过程的重要基础, 也是减少氮素流失、防止地下水污染的理论依据。紫色土主要形成于中国西南部的四川盆地, 在联合国粮食及农业组织 (FAO) 分类法中被分为粗骨土, 在美国农业部 (USDA) 分类法中被分为新成土<sup>[7]</sup>。紫色土母质松软, 易于风化崩解, 抗蚀性较差, 土层浅薄, 水土流失严重, 易造成非点源污染<sup>[8]</sup>。尽管前人对  $\text{NH}_4^+$  的吸附作用研究比较多, 但是对紫色土的相关报道却比较少, 谢红梅等虽然进行了相关研究<sup>[9]</sup>, 但并没有指出 pH 值对紫色土吸附/解吸  $\text{NH}_4^+$  的影响。本试验主要针对重庆市北碚区不同 pH 值的紫色土进行研究, 以揭示不同 pH 值紫色土  $\text{NH}_4^+$  的吸附/解吸性能, 定量化考察其吸附/解吸规律, 并用 3 种传统的等温吸附方程对研究结果进行模拟, 判断土壤对  $\text{NH}_4^+$  的吸附/解吸特征符合哪种方程。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤采自重庆市北碚区 (东经 106°25'45", 北纬 29°49'18"), 土壤类型为侏罗纪沙溪庙组紫色泥岩发育而成的石灰性紫色土, 采集 0~20 cm 的表土, 样品经风干后过

1 mm 筛备用。土壤基本性质如下: pH 值为 8.0, 有机质含量为 0.69%, 全氮、全磷、全钾含量分别为 0.1%、0.13%、2.9%, 速效磷和速效钾含量分别为 6.5 mg/kg、110.4 mg/kg。

通过加入 HCl 调配 pH 值为 6.0 和 7.2 的紫色土。具体步骤是: 称取过 1 mm 筛的风干土样 100 g 于 500 mL 的大烧杯中, 加入 250 mL 去离子水, 使土水比为 1:2.5, 用玻璃棒剧烈搅动 1~2 min, 静置 30 min 后用 pH 值电极测定土壤悬浊液的 pH 值, 并在测定过程中边搅拌边缓慢加入浓度为 0.1 mol/L 的 HCl, 直到其 pH 值变为 6.0 或 7.2。调节好以后把土样放在 (40±1) °C 条件下的培养箱内烘干, 干燥后磨细过 1 mm 筛, 并测定调节后土样的准确 pH 值以备用。

### 1.2 吸附试验

准确称取 1.5 g 风干后的紫色土于具塞离心管中, 加入含系列浓度的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 30 mL (用 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液配制)。系列浓度为: 0、50、100、200、400、700、1 000 mg/L, 土水比为 1:20。在 (25±1) °C 条件下连续恒温振荡 24 h 后在转速 4 000 r/min 条件下离心 5 min, 之后过滤测定其上清液中  $\text{NH}_4^+$  浓度, 用差量法计算出  $\text{NH}_4^+$  吸附量, 并描绘紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附曲线。

### 1.3 解吸试验

在上述过滤后的离心管中加入 30 mL 去离子水清洗 2 次, 再加入电解质为 2 mol/L 的 KCl 溶液 30 mL, 在 (25±1) °C 条件下连续恒温振荡 2 h, 在转速 4 000 r/min 条件下离心 5 min 后过滤, 其上清液即为解吸液, 计算  $\text{NH}_4^+$  的解吸量, 作  $\text{NH}_4^+$  的等温解吸曲线。

### 1.4 测定方法

采取扩散法测定  $\text{NH}_4^+$  的浓度<sup>[10]</sup>。

### 1.5 计算公式与动力学模型

#### 1.5.1 计算公式

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

式中:  $Q$  为吸附量/解吸量, mg/g;  $C_0$  为  $\text{NH}_4^+$  初始浓度, mg/L;  $C_e$  为吸附/解吸平衡时  $\text{NH}_4^+$  浓度, mg/L;  $V$  为加入系列浓度

收稿日期: 2013-01-06

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 41271267); 国家科技支撑计划 (编号: 2013BAJ11B03); 公益性行业 (环保) 科研专项 (编号 2013467036)。

作者简介: 张迪男 (1990—), 女, 贵州铜仁人, 硕士研究生, 主要从事土壤肥力与生态研究。E-mail: zhangdn3@sina.com。

通信作者: 蒋先军, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤化学与生物化学研究。E-mail: jiangxj@swu.edu.cn。

的体积, mL;  $m$  为称取的土样质量, g。

1.5.2 动力学模型 Langmuir 等温吸附方程、Freundlich 等温吸附方程和 Temkin 等温吸附方程。

1.6 数据分析

用 Excel 作图及等温吸附方程模拟。

2 结果与分析

2.1 不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  等温吸附的影响

不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附等温线见图 1。由图 1 可知, 3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量均随着加入  $\text{NH}_4^+$  浓度的增大而增大, 其吸附量范围在 0.659 ~ 13.5 mg/g 之间。随着 pH 值的增大, 紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量也增多, pH 值为 8.0 的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量最大, 其最大吸附量为 13.5 mg/g; pH 值为 7.2 的紫色土其次, 最大吸附量为 12.8 mg/g; pH 值为 6.0 的紫色土最小, 最大吸附量为 10.3 mg/g。

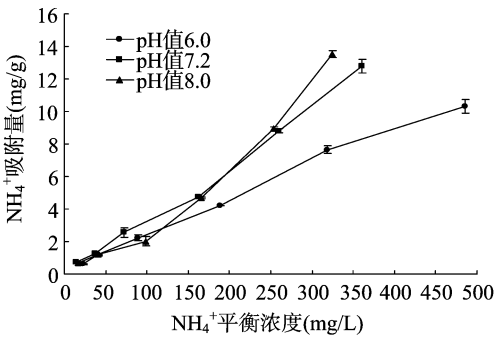


图1 不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温吸附

2.2 不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  等温解吸的影响

不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸等温线见图 2。由图 2 可知, 3 种 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量基本上也随着加入  $\text{NH}_4^+$  浓度的增大而增大, 其解吸量范围在 0.115 ~ 7.96 mg/g 之间。随着 pH 值的增大, 紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量减小, pH 值为 8.0 的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量最小, 其最大解吸量为 2.23 mg/g; pH 值为 7.2 的紫色土其次, 最大解吸量为 4.62 mg/g; pH 值为 6.0 的紫色土最大, 最大解吸量为 7.96 mg/g。

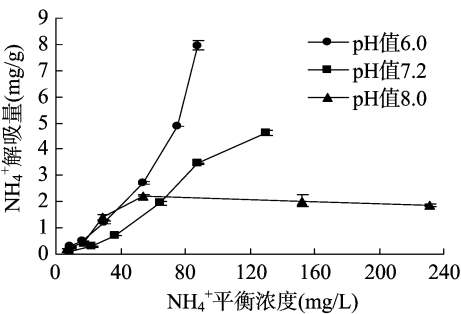


图2 不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温解吸

2.3 不同 pH 值紫色土等温吸附方程模拟

表 1 列出了不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温吸附方程模拟的相关参数。由表 1 可知, 紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温吸附与 Freundlich 方程具有很好的相关性,  $R$  值均在 0.95 以上; 与 Temkin 方程具有较好的相关性, 其  $R$  值在 0.72 ~ 0.89 之间; 而与 Langmuir 方程的相关性较差, 其  $R$  值均在 0.74 以下; pH 值为 7.2 的紫色土甚至只有 0.043。因此, 本试验用 Freundlich 方程来描述  $\text{NH}_4^+$  的吸附特性是适合的。

表 1 不同 pH 值紫色土等温方程模拟

pH 值	Langmuir: $X = (KX_m C) / (1 + KC)$			Freundlich: $\ln X = \ln K + (\ln C) / n$			Temkin: $X = K_1 \ln (K_2 C)$		
	$X_m$	$K$	$R$	$K$	$1/n$	$R$	$K_1$	$K_2$	$R$
6.0	46.95	0.000 24	0.732	0.037 0	0.914	0.998	3.05	0.036 2	0.885
7.2	-222.22	-0.000 05	0.043	0.057 9	0.895	0.987	3.45	0.048 9	0.721
8.0	-19.12	-0.000 56	0.391	0.029 7	1.013	0.952	3.83	0.039 1	0.726

注:  $X$  为单位土壤的吸附量/解吸量 (mg/g);  $C$  为平衡液浓度 (mg/L);  $X_m$  为最大吸附量/解吸量 (mg/g);  $K$  为吸附强度因子;  $R$  为相关系数;  $n$  为试验常数;  $K_1$ 、 $K_2$  均为系数。

3 讨论

3.1 不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  等温吸附及解吸的影响

由图 1 可知, 3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量范围在 0.659 ~ 13.5 mg/g 之间, 均随着加入  $\text{NH}_4^+$  浓度的增大而增大。根据化学平衡理论可知, 在其他条件不变时, 底物浓度越大越有利于正反应的进行, 平衡会朝着生成物的方向发展, 所以  $\text{NH}_4^+$  的浓度越大越有利于吸附的进行; 而且在  $\text{NH}_4^+$  浓度较高时,  $\text{NH}_4^+$  与吸附剂表面之间的碰撞概率高<sup>[11]</sup>。此外, 吸附剂都有一定的水吸附能力, 随着初始浓度的增加, 更多的离子进入吸附剂的内部结构直到吸附饱和<sup>[12]</sup>, 因此 3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量均随着加入  $\text{NH}_4^+$  浓度的增大而增大。

pH 值为 6.0、7.2、8.0 的紫色土的最大吸附量依次为 10.3、12.8、13.5 mg/g, 由此可知随着 pH 值的增大, 紫色土对

$\text{NH}_4^+$  的吸附量也增大。这可能是因为  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{H}^+$  有相同的吸附点位, pH 值的变化势必引起  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{H}^+$  对吸附点位的竞争, 低 pH 值时  $\text{H}^+$  浓度高, 吸附剂表面的阴离子基团较易选择吸附  $\text{H}^+$ 。pH 值越小, 这种竞争就越激烈, pH 值较高的土壤能够减小  $\text{H}^+$  与  $\text{NH}_4^+$  对吸附点位的竞争, 从而使  $\text{NH}_4^+$  的吸附量增加<sup>[13-16]</sup>。此外, 吸附表面静电位和表面电荷的变化也能够影响 pH 值对  $\text{NH}_4^+$  的吸附, 而可变电荷表面的静电位随 pH 值的增大而降低, 而使得表面负电荷越来越多<sup>[17]</sup>, 因此 pH 增高有利于土壤对  $\text{NH}_4^+$  的吸附。

由图 2 可知, 3 种 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量范围在 0.115 ~ 7.96 mg/g 之间, 基本随着加入溶液浓度的增大而增大, 这与吸附量的增加是相同的原理。pH 值为 6.0、7.2、8.0 的紫色土的最大解吸量依次为 7.96、4.62、2.23 mg/g。由此可知, 随着 pH 值的增大, 紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量减小, 这是因为  $\text{NH}_4^+$  的吸附和解吸主要是电荷的吸附作用, 其吸附和解

吸过程属于扩散过程<sup>[18]</sup>。 $\text{NH}_4^+$  吸附到土壤上的原因是土壤胶体表面阴离子的影响,当解吸溶液的 pH 值较低时,溶液中的  $\text{H}^+$  代替  $\text{NH}_4^+$  与阴离子结合,从而使低 pH 值溶液中  $\text{NH}_4^+$  的浓度增加<sup>[12]</sup>。因此,pH 值越低,解吸量越大。

### 3.2 不同 pH 值紫色土等温吸附方程模拟

研究土壤对  $\text{NH}_4^+$  的吸附特征时,经常用到等温吸附曲线法,它是一种热力学方法。等温吸附线是指在恒温条件下溶液中的吸附物的平衡浓度或活度与固体颗粒表面的被吸附物数量之间的关系曲线,平衡吸附等温方程可以用来定量描述离子在固相之间的分配问题<sup>[19]</sup>。常用等温曲线方程包括 Langmuir、Freundlich 和 Temkin。

由表 1 可知,紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温吸附与 Freundlich 方程具有最好的相关性,其  $R$  值均在 0.95 以上,因而本试验用 Freundlich 方程来描述  $\text{NH}_4^+$  的吸附特性。吸附常数  $K$  值在一定程度上反映了土壤吸附溶质的能级, $K$  值为正时,说明反应能在常温下自发进行。 $K$  值的大小反映了该吸附反应的自发程度,值越大,其自发程度越强,生成物也越稳定,对溶质的吸附能力较强,而提供溶质的能力较弱<sup>[20]</sup>。pH 值为 7.2 的紫色土的  $K$  值最大,为 0.057 9;pH 值为 6.0 的紫色土其次,为 0.037 0;pH 值为 8.0 的紫色土最小,为 0.029 7。由此可知,3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附均能在常温下自发进行,且 pH 值为 7.2 的紫色土的自发吸附能力最大;其次是 pH 值为 6.0 的紫色土,最后是 pH 值为 8.0 的紫色土。Freundlich 方程里的  $n$  用来指示吸附等温线的非线性大小, $n=1$  时为线性分配等温线<sup>[21]</sup>, $n$  值越接近 1,表明线性越好<sup>[22]</sup>。一般认为  $1/n$  在 0.1~0.5 之间时容易吸附, $1/n>2$  时则难于吸附<sup>[23-24]</sup>。本研究中 pH 值为 8.0 的紫色土  $1/n$  最大,为 1.013;pH 值为 6.0 的紫色土其次,为 0.914;pH 值为 7.2 的紫色土最小,为 0.895。由此可知,3 种 pH 值紫色土的  $1/n$  虽然都不在 0.1~0.5 之间,但是都小于 2,所以都较容易吸附;而 pH 值为 8.0 的紫色土的  $1/n$  最接近 1,其线性吸附最好;其次是 pH 值为 6.0 的紫色土,pH 值为 7.2 的紫色土的  $1/n$  与 1 差得最多,其线性吸附在这 3 种紫色土中是最差的。

## 4 结论

本试验研究了重庆市北碚区不同 pH 值紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附/解吸性能的影响,结果表明:3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量均随着加入  $\text{NH}_4^+$  浓度的增大而增大。随着 pH 值的增大,紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量也增多。3 种 pH 值的紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量也随着加入溶液浓度的增大而增大,但随着 pH 值的增大,紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的解吸量减小。紫色土对  $\text{NH}_4^+$  的等温吸附与 Freundlich 方程具有最好的相关性,其  $R$  值均在 0.95 以上,其次是与 Temkin 方程具有较好的相关性,而与 Langmuir 方程的相关性较差。

### 参考文献:

- [1] 张炎,史军辉,李磐,等. 农田土壤氮素损失与环境污染[J]. 新疆农业科学,2004,41(1):57-60.
- [2] 马兴华,于振文,梁晓芳,等. 施氮量和底施追施比例对土壤硝态氮和铵态氮含量时空变化的影响[J]. 应用生态学报,2006,17(4):630-634.

- [3] 姜桂华. 铵态氮在土壤中吸附性能探讨[J]. 长安大学学报:建筑与环境科学版,2004,21(2):32-34,38.
- [4] Nijboer R C, Verdonchot P F. Variable selection for modelling effects of eutrophication on stream and river ecosystems[J]. Ecological Modelling,2004,177(1/2):17-39.
- [5] Meyer-Reil L A, Köster M. Eutrophication of marine waters; effects on benthic microbial communities[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000(41):255-263.
- [6] Miladinovic N, Weatherley L R. Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column[J]. Chemical Engineering Journal,2008,135(1/2):15-24.
- [7] Zheng S, Chen C, Li Y, et al. Characterizing the release of cadmium from 13 purple soils by batch leaching tests[J]. Chemosphere,2013, 91(11):1502-1507.
- [8] 王茹,陈晓燕,周继. 人工模拟降雨紫色土坡耕地土壤颗粒空间分布特征研究[J]. 西南大学学报:自然科学版,2012,34(8):59-65.
- [9] 谢红梅,朱波,朱钟麟. 紫色土  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  的吸附-解吸特性研究[J]. 土壤肥料,2006(2):19-22.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000:150-152.
- [11] Liu H, Dong Y, Wang H, et al. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent - Boston ivy leaf powder[J]. Journal of Environmental Sciences - China,2010,22(10):1513-1518.
- [12] Ma Z, Li Q, Yue Q, et al. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3):1209-1217.
- [13] Wang F L, Alva A K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils[J]. Soil Science Society of America Journal,2000,64(5):1669-1674.
- [14] Karadag D, Koc Y, Turan M, et al. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,144(1/2):432-437.
- [15] Maraño E, Ulmanu M, Fernández Y, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff[J]. Journal of Hazardous Materials,2006,137(3):1402-1409.
- [16] Saltali K, Sari A, Aydin M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,141(1):258-263.
- [17] Barrow N J. Testing a mechanistic model. IV. Describing the effect of pH on Zn retention by soils[J]. Soil Science,1986,37:295-302.
- [18] 伍华. 主要养分离子在不同质地土壤中的吸附-解吸及运移特性[D]. 北京:中国农业大学,2006:2-3.
- [19] 付海曼,贾黎明. 土壤对氮、磷吸附/解吸特性研究进展[J]. 中国农学通报,2009,25(21):198-203.
- [20] 夏瑶,娄运生,杨超光,等. 几种水稻土对磷的吸附与解吸特性研究[J]. 中国农业科学,2002,35(11):1369-1374.
- [21] 梁重山,党志,刘丛强,等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. 土壤学报,2004,41(3):329-335.
- [22] 周洪波,陈坚,邱冠周,等. 五氯苯酚在厌氧颗粒污泥中的吸附研究[J]. 环境污染与防治,2006,28(4):248-251.
- [23] 张丽芳,孙玉凤. 新生  $\text{MnO}_2$  对茜素红吸附脱色的研究[J]. 辽宁化工,2006,35(5):260-263.
- [24] 金晓丹,王敦球,张华,等. 鸡蛋壳对磷的吸附特性研究[J]. 水处理技术,2010,36(4):56-59.