

3 种农用腐植酸的钾离子吸附及解吸特性

罗建新^{1,2}, 郭维¹, 燕慧¹, 杨琼¹, 董心亮¹, 杨文强¹

(1.湖南农业大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410128; 2.中国烟草中南农业试验站, 湖南 长沙 410128)

摘 要: 研究了在湖南烟草专用肥中普遍使用的 A、B、C 3 种农用腐植酸对钾的饱和吸附、解吸及 pH 对其吸附和解吸钾离子的影响。结果表明: C 腐植酸属于钾饱和腐植酸钾盐型, 较 A、B 腐植酸具有更强的解吸活性, 阳离子交换量达 375.74 cmol/kg, 解吸反应进行到 60 min 时趋于最大解吸量(71.00 mg/g); A、B 腐植酸对钾离子的吸附趋势基本相似, A 腐植酸在反应到 60 min 时达到吸附饱和, 单位吸附量为 10.2 mg/g, B 腐植酸在反应到 20 min 时达吸附饱和, 单位吸附量为 7.72 mg/g; 3 种腐植酸对介质的 pH 变化都有较强的缓冲能力, 在其有效的缓冲范围内, 随着 pH 值的升高, A、B 腐植酸对钾的吸附量有所降低, 而 C 腐植酸对钾离子的解吸量则在 pH 3~5 时增大, 其后趋于稳定。

关 键 词: 农用腐植酸; 阳离子交换量; 钾离子; 吸附; 解吸

中图分类号: S158.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2011)01-0103-04

Adsorption and desorption properties of three types of agricultural humic acids for K⁺

LUO Jian-xin^{1,2}, GUO Wei¹, YAN Hui¹, YANG Qiong¹, DONG Xin-liang¹, YANG Wen-qiang¹

(1.College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Middle South Agricultural Experimental Station of China Tobacco, Changsha 410128, China)

Abstract: The experiment studied: The saturated adsorption and desorption of the 3 types (A, B, C) of agricultural humic acids for K⁺, and the effects of pH on the adsorption and desorption. Results showed that: Compared with A and B, potassium-saturated humic acid C exhibited stronger adsorption and desorption activities of its cation exchange capacity (CEC) 375.74 cmol/kg, the maximum desorption 71.00 mg/g. Besides, in the first 60 min of desorption reaction the capacity of desorption was very close to the maximum; the properties of humic acid A, B were similar in their K⁺ adsorption capacity. The adsorption saturation was reached in the first 60 min for humic acid A, and the adsorption quantity per unit was 10.2 mg/g. The adsorption saturation was reached in the first 20 min for humic acid B, and the adsorption quantity per unit was 7.72 mg/g. However, the adsorptive rate of K⁺ for humic acid B was faster than A, and B could reach saturated adsorption in a shorter period of time. All of the 3 types of humic acid had a strong buffering capacity to adapt to the changes in the medium pH. With the rise of pH value, the adsorptive quantity for K⁺ of humic acid A and B decreased within the effective buffering range, but the desorption of K⁺ for humic acid C appeared to reach a plateau after an ascent in pH range of 3-5.

Key words: agricultural humic acid; cation exchange capacity; K⁺; adsorption; desorption

由于腐植酸具有很高的反应活性^[1-3], 能与金属离子发生离子交换和络合作用^[4-6], 同时又具有突出的吸附、解吸特性和酸碱缓冲能力, 在改良土壤、提高化肥利用效率、促进作物生长发育、增强作物

抗逆性能、改善农产品品质等方面应用非常广泛, 作用效果显著。在不同 pH 值的介质溶液中, 腐植酸对氮、磷、钾的吸附和解吸特性不尽相同。腐植酸对钾的吸附和解吸作用在中性条件下更易发生^[7-10]。

收稿日期: 2010-10-10

项目基金: 湖南省烟草公司项目(08-10Aa02)

作者简介: 罗建新(1963—), 男, 湖南益阳人, 教授, 主要从事烟草营养与施肥技术研究, hndljx@sina.com

笔者以湖南烟草专用肥中普遍使用的3种腐植酸为材料,研究其对钾离子的吸附及解吸特性,以期为腐植酸肥料在烟草生产中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

烟草专用肥中使用的A、B、C3种腐植酸,由湖南金叶肥料有限责任公司提供。

1.2 方法

1.2.1 腐植酸基本理化性质测定

测定3种腐植酸的基本理化性质,容重、pH(水浸)值、灰分和钾含量等指标测定按文献[11]方法进行。

1.2.2 腐植酸阳离子交换量的测定

称取腐植酸样品2.0000 g于100 mL离心管中,加入1 mol/L 乙酸铵溶液75 mL,在25 °C,180 r/min条件下振荡120 min后离心,将上清液转入250 mL容量瓶中,重复3次,再用乙酸铵溶液定容,摇匀备用。

取定容后的溶液50 mL,移入瓷蒸发皿中,在100 °C水浴锅上蒸干。蒸干后将瓷蒸发皿放入470~500 °C高温电炉中灼烧15 min,冷却后加0.1 mol/L盐酸溶液25.00 mL,用带橡皮头玻璃棒小心擦洗瓷蒸发皿的内壁并搅匀,使残留物溶解(慎防产生的二氧化碳气体溅湿溶液),在电炉上低温加热5 min,冷却后加甲基红指示剂1滴,用1.00 mol/L的NaOH标准溶液滴定至突变为黄色。根据NaOH标准溶液的消耗量计算出腐植酸的阳离子交换量^[11]。

1.2.3 腐植酸等温饱和吸附量或解吸量的测定

称取腐植酸样品5.00 g于100 mL塑料瓶中,加入0.1 mol/L的KCl溶液,使溶液pH=6,或加蒸馏水50 mL,在25 °C、180 r/min条件下分别振荡10、20、30、40、60、90、150、240、480 min后过滤。根据前后溶液中钾离子的浓度差值计算腐植酸样品对钾的单位吸附量或解吸量^[9]。

1.2.4 pH对腐植酸吸附或解吸钾离子的影响

称取腐植酸样品0.5000 g于100 mL塑料瓶中,

加入pH值分别为3、4、5、6、7、8、9、10、11、12共10个pH梯度的0.1 mol/L KCl溶液75 mL,在25 °C、180 r/min条件下,振荡240 min后测定溶液的pH,并将溶液过滤,测得滤液钾离子的浓度。根据前后溶液中钾离子的浓度差值计算出腐植酸样品对钾的吸附或解吸量^[9]。

2 结果与分析

2.1 腐植酸的主要理化性质

从表1可知,C腐植酸的容重、水浸pH、灰分率、阳离子交换量(CEC)和交换性钾等都明显大于A、B腐植酸,交换性钾和阳离子交换量分别是A腐植酸的1143、7.8倍,B腐植酸的134.5、9.4倍;A、B腐植酸的容重、水浸pH等接近,但灰分率相差近1倍,阳离子交换量相差20%左右,交换性钾含量相差8倍;因此,腐植酸C应属于饱和的腐植酸钾盐类,与A、B腐植酸存在本质的差别。由于C腐植酸的阳离子交换量远高于A、B腐植酸,表明C腐植酸可能具有更强的交换能力与活性,与其他肥料一起施用,有更好的保肥能力和缓冲能力;C腐植酸的交换性钾含量很高,而烟草又是喜钾作物,可能对其生长发育和烟叶质量具有特殊的意义。

表1 3种腐植酸的主要理化性质

Table 1 The main physiological and biochemical characteristics of 3 types of agricultural humic acid

腐植酸	容重 (g·cm ⁻³)	pH	交换性钾 (g·kg ⁻¹)	灰分率 /%	CEC (cmol·g ⁻¹)
A	0.594	3.3	0.06	14.23	48.23
B	0.584	3.0	0.51	7.40	40.07
C	0.776	10.2	68.57	32.77	375.74

2.2 腐植酸的等温饱和吸附与解吸特性

2.2.1 A、B腐植酸的钾吸附特性

从图1可以看出,随着吸附时间的延长,A、B腐植酸吸附钾离子的数量的变化趋势相近。不同的是,A腐植酸在吸附60 min后才达到吸附饱和,单位吸附量为10.2 mg/g;B腐植酸则在吸附20 min后即达到吸附饱和,且单位吸附量为7.72 mg/g。虽然A、B2种腐植酸对钾离子的吸附特征曲线的变化趋势相似,即在一定时间范围内,随着吸附时间的延长,腐植酸对钾离子的单位吸附量逐渐增加,之后达到稳定,并基本保持不变,但A腐植酸达到

饱和吸附所经历的时间和钾离子的饱和吸附量都明显大于 B 腐植酸,说明 A 腐植酸对钾离子的吸附能力明显强于 B 腐植酸,但 B 腐植酸的钾离子吸附速率则明显快于 A 腐植酸。

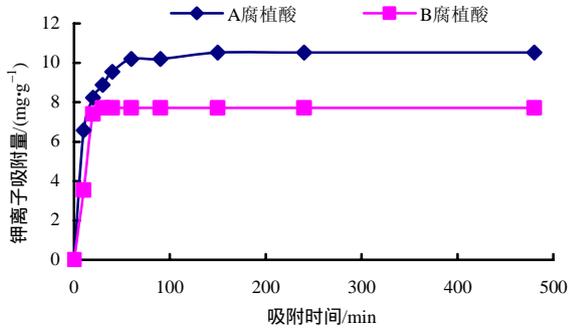


图 1 A、B 腐植酸对钾离子的吸附特征曲线

Fig. 1 Adsorption characteristics curve of potassium ion of A, B type of humic acid

2.2.2 C 腐植酸的钾解吸特性

根据 C 腐植酸的阳离子交换量和交换性钾含量等指标综合判断, C 腐植酸应属于钾饱和的腐植酸盐类。C 腐植酸在一定浓度的钾离子溶液中的解吸结果如图 2 所示。在钾离子解吸的初始阶段,随着时间的持续,钾离子的单位解吸量迅速增加,继而随着解吸反应的进行,增幅逐渐减小,反应进行到 60 min 时达到 67.84 mg/g 的峰值解吸量,之后保持相对稳定,最后达到 71.00 mg/g 的最大解吸量。

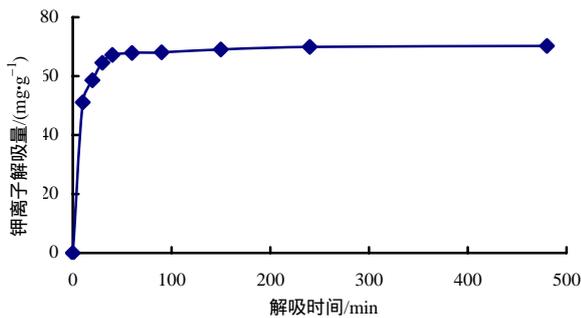


图 2 C 腐植酸对钾离子的解吸特征曲线

Fig.2 Desorption characteristics curve of potassium ion of C type of humic acid

2.3 pH 对腐植酸吸附与解吸特性的影响

2.3.1 pH 对腐植酸吸附特性的影响

不同 pH 条件下, A、B 腐植酸对吸附溶液的 pH 和钾离子吸附量的变化如图 3 所示。A、B 腐植酸对吸附溶液 pH 的变化具有较强的缓冲能力,当

介质溶液的 pH 由 3 升高至 11 时,吸附平衡后的溶液 pH 仅在 3~4 间变化;但当介质溶液的 pH 由 11 升高至 12 时,吸附平衡后 2 种溶液的 pH 分别突变至 6.53 和 5.63,而中国耕地土壤的 pH 值多在 4.5~8.9^[12];因此,施用腐植酸 A 和 B,有利于提高土壤的酸碱缓冲能力,稳定土壤的 pH 值。同时,随着吸附溶液 pH 值的逐渐升高,A、B 腐植酸对钾离子的单位吸附量均呈现先减小,中间平稳,其后再增大的趋势。通过分析发现,腐植酸 A 和 B 对钾离子的单位吸附量主要受吸附平衡后溶液 pH 值的影响,其单位吸附量(y)与吸附平衡后溶液的 pH(x)存在线性关系。在 3.16 < pH < 3.61 时,A 腐植酸的线性方程为: $y = -13.318x + 50.924 (R^2=0.9395)$;而在 3.61 < pH < 6.53 时, $y = 0.5972x + 0.3819 (R^2=0.9688)$ 。B 腐植酸在 3.0 pH < 3.44 时的线性方程为: $y = -11.159x + 38.601 (R^2=0.6902)$ 。

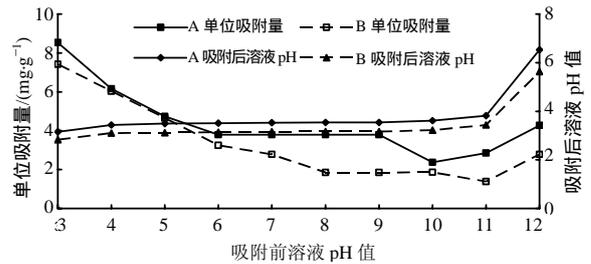


图 3 不同 pH 条件下 A、B 腐植酸对钾离子的吸附量及吸附后溶液的 pH

Fig.3 Adsorption of potassium ion and the number of pH of humic acid A and B under different pH conditions

2.3.2 pH 对 C 腐植酸解吸特性的影响

在一定浓度(0.1 mol/L)的 KCl 溶液中,不同 pH 条件下, C 腐植酸对钾离子的单位解吸量如图 4 所

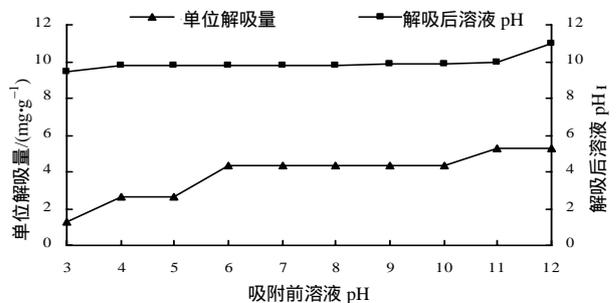


图 4 不同 pH 条件下 C 腐植酸的钾离子解吸量及解吸后溶液 pH 值

Fig.4 Desorption of potassium ion and the number of pH after adsorbing of C type of humic acid with different pH conditions

示。虽然 C 腐植酸呈碱性(pH=10.20),但仍对吸附溶液的 pH 变化具有较强的缓冲能力。随着解吸溶液 pH 的逐渐升高,平衡溶液的 pH 稳定在 9.5~10.0; C 腐植酸对钾离子的单位吸附量也随溶液介质 pH 的升高而呈现增大-平稳-增大的变化趋势,且钾的解吸量受解吸后平衡溶液 pH 的影响较大,在 $9.45 < \text{pH} < 9.98$ 时,解吸量(y)与解吸后平衡溶液的 pH(x)之间的线性关系为: $y = 7.8175x + 73.034$ ($R^2 = 0.777$)。

3 结 论

A、B 腐植酸呈酸性, C 腐植酸呈碱性。A、B 腐植酸的容重、水浸 pH、灰分含量和阳离子交换量等相对较相近,而 C 腐植酸的灰分含量、阳离子交换量、交换性钾含量等都明显高于 A、B 腐植酸。A、B 腐植酸对钾离子具有良好的吸附性能。相对而言, A 腐植酸比 B 腐植酸具有更强的钾吸附能力,但 B 腐植酸具有较快的吸钾速度,能更快达到钾的饱和和吸附。钾离子吸附饱和时, A 腐植酸对钾离子的单位吸附量较 B 腐植酸高 2.48 mg/g。C 腐植酸则属于钾离子饱和的腐植酸钾盐类,可以通过解吸释放大量的钾离子。A、B、C 3 种腐植酸对吸附溶液 pH 的变化都有较强的缓冲能力,能在较大范围内稳定介质的 pH; 在 pH3~6 内, A、B 腐植酸对钾离子的单位吸附量随吸附溶液 pH 的升高而下降,而 C 腐植酸对钾离子的单位解吸量则随 pH 的升高而增加; 因此, C 腐植酸应用于烟草生产中,对改善烟株生育后期的钾素营养状况具有积极的意义。

参考文献:

- [1] 曾完成. 腐植酸是关怀人类的绿色产业[J]. 中国农资, 2008(1): 48-49.
- [2] 郭晓峰. 腐植酸的胶体性质[J]. 腐植酸, 1996(1): 1-2.
- [3] 王高伟, 胡光洲, 孔倩, 等. 煤炭腐植酸的基本性能及其工农业应用[J]. 煤炭技术, 2007, 26(11): 111-113.
- [4] 罗道成, 易平贵, 陈安国, 等. 腐植酸树脂对电镀废水中重金属离子的吸附[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 54-56.
- [5] 明绍福, 席梅兰, 李修田, 等. 风化煤腐植酸吸附镉离子的研究[J]. 哈尔滨科学技术大学学报, 1995, 19(3): 99-102.
- [6] 徐启杰, 张果, 崔元臣. 腐植酸的吸附性能及其金属络合物的应用[J]. 天中学刊, 2007, 22(5): 22-25.
- [7] 刘方春, 邢尚军, 刘春生, 等. 褐煤腐植酸对铵的吸附特性研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(4): 514-518.
- [8] 刘方春, 邢尚军, 刘春生, 等. 褐煤腐植酸对钾的吸附特性研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(8): 27-31.
- [9] 张树清, 刘秀梅, 冯兆滨. 腐植酸对氮、磷、钾的吸附和解吸特性研究[J]. 腐植酸, 2007(2): 15-21.
- [10] 刘秀梅, 张夫道, 冯兆滨, 等. 风化煤腐植酸对氮、磷、钾的吸附和解吸特性[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(5): 641-646.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000: 19-35, 269-270, 306-307.
- [12] 吴礼树. 土壤肥料学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 81.

责任编辑: 刘目前

英文编辑: 罗文翠