

土壤吸附乙草胺的热力学研究

谢国红, 高扬帆, 程杰, 郭恒, 陈锡岭 (河南科技学院植物保护系, 河南新乡 453003)

摘要 在实验室条件下, 采用平衡振荡法在288 K、298 K和308 K温度下对乙草胺在土壤中的吸附进行了研究。结果表明, 乙草胺在土壤中的吸附符合Freundlich吸附等温线, 吸附量随温度的增加而增加。通过对土壤吸附乙草胺的热力学特征进行研究发现, 乙草胺在土壤中的吸附过程为自发的吸热反应。乙草胺在土壤吸附的推动力是配位基交换, 属于化学吸附行为。

关键词 吸附; 乙草胺; 土壤; 热力学

中图分类号 S154 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2006)11-2467-02

Study on the Thermodynamics of the Soil Adsorption to Acetochlor

XIE Guo-hong et al (Department of Plant Protection, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003)

Abstract The thermodynamic adsorption of soil to acetochlor was studied. The results showed that: the adsorption of acetochlor in soil fitted with Freundlich isotherm equation well, the adsorption capacity was increased with the increasing of temperature; the sorption process was spontaneous endothermic reaction and the force of concerted radical exchange was the driving force of sorption.

Key words Adsorption; Acetochlor; Soil; Thermodynamics

乙草胺, 英文通用名为acetochlor, 是一种酰胺类除草剂, 主要用于大豆、花生、玉米、棉花等作物芽前防除1年生禾本科杂草和部分阔叶杂草^[1]。我国从20世纪90年代初开始引进和生产乙草胺。随着化学除草技术的迅猛发展和除草剂市场扩容, 乙草胺以杀草谱广和价格低等优势迅速占领市场, 由1994年千吨级品种跃升为1998年的万吨级品种, 至2001年全国已有22个省、区、市参与生产。按我国农药毒性分级标准, 乙草胺属低毒除草剂, 但其原药对大鼠、小鼠有致肿瘤作用^[1], 美国环保局将其定为B2类致癌物。

研究乙草胺在土壤中的吸附行为, 可用来预测其在土壤环境中的移动、残留以及生物有效性, 为评价该农药对地下水的潜在威胁以及对植物的毒性提供理论基础。

笔者对乙草胺在土壤中的吸附行为以及吸附热力学进行了研究, 并对吸附机理进行了初步的探讨。

1 材料与方法

1.1 供试土壤 供试土壤取自河南科技学院东校区0~10 cm的表层土, 经自然风干, 过筛(孔径为1.0 mm)后备用。土样的pH值为8.30, 有机质含量为3.30 g/kg, 阳离子交换量(CEC)为3.26 cmol/kg, 粉砂为57.6%, 砂为17.3%, 黏土为25.1%。

1.2 试剂和仪器 乙草胺原药含量>98%, 氯化钙为分析纯, 实验用水为纯净水。

UV-1600紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司), LXJ-64-01离心机(北京医疗仪器修理厂), ZD-85气浴恒温振荡器(常州国华电器有限公司)。

1.3 溶液的配制 将乙草胺配制成浓度1 000 mg/L溶液, 作为乙草胺储备液。

1.4 实验步骤 吸附实验采用平衡振荡法, 实验土水比为1:10(g/ml)。分别称取1.000 g土样置于50 ml磨口三角瓶中, 分别加入10 ml含不同浓度(10、20、40、60、100 mg/L)乙草胺的水溶液, 以CaCl₂溶液(5 mmol/L)为支持电解质, 然后分别在288 K、298 K和308 K的温度下恒温振荡24 h(预实验表

明已达到吸附平衡时间), 静置2 h, 将混浊液转移至离心管, 以4 000 r/min的速度离心20 min, 上清液用0.45 μm水系滤膜过滤, 同时进行土壤空白和化合物空白实验以消除误差, 所有实验重复3次。用紫外分光光度法测定乙草胺在滤液中的残留量C_e(ng/L), 检测波长211 nm, 检测限为0.08 μg/ml。土壤中乙草胺的吸附量Q(ng/kg)通过下式计算得到:

$$Q = (C_0 - C_e) \times V / W$$

式中, C₀为水相中乙草胺的初始浓度, V为水相体积, W为所加土壤重量。实验表明, 吸附处理过程中, 乙草胺的挥发、水解、光解和微生物降解均可忽略不计。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线 在不同温度条件下乙草胺在土壤中的吸附见图1。

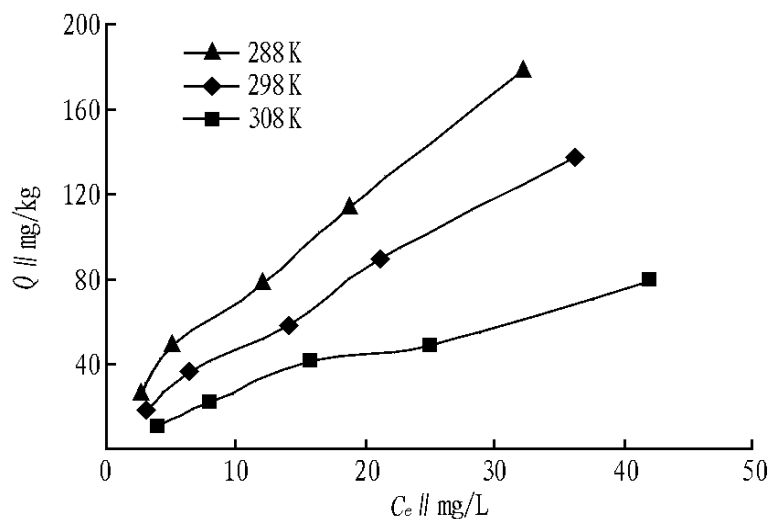


图1 乙草胺在土壤中的吸附等温线

用Freundlich等温方程 $Q = K_d \times C_e^{1/n}$ 和Langmuir等温方程 $Q/C_e = 1/(KB + C_e/B)$ 对实验结果进行拟合, 结果见表1。式中, K_d和1/n是Freundlich吸附系数, K_d表示吸附能力的强弱, 而1/n表示吸附等温线的非线性程度^[2], B和K是Langmuir吸附系数, B表示最大吸附量, K为系数, R²是等温方程拟合的相关系数。

表1 不同等温式计算出的乙草胺吸附常数及相关系数

温度 K	Freundlich 吸附等温线			Langmuir 吸附等温线		
	K _d	1/n	R ²	1/KB	1/B	R ²
288	3.811 1	0.818 1	0.987 5	-53.07	167.6	0.855 1
298	7.501 7	0.808 0	0.991 5	-45.29	283.3	0.806 1
308	12.786 0	0.756 1	0.990 8	-29.81	310.7	0.847 5

基金项目 河南科技学院资助项目。

作者简介 谢国红(1968-), 男, 河南新乡人, 讲师, 从事农药环境行为方面的研究。

收稿日期 2006-03-16

从表1 可以看出, Freundlich 吸附等温式拟合得到的相关系数均大于0.98, 说明 Freundlich 吸附等温式可以很好地描述乙草胺在土壤中的吸附, $1/n$ 均小于1, 表明是优惠吸附。

2.2 吸附热力学 由表1 及图1 可见, 在实验温度范围内, 土壤对乙草胺的吸附量随温度升高而显著升高。

假设吸附相是理想的, 可以应用 Gibbs 方程计算各热力学函数:

$$G^0 = - RT \ln K \quad (1)$$

$$G^0 = H^0 - T S^0 \quad (2)$$

由(1)、(2) 式可得:

$$\ln K = - H^0 / RT + S^0 / R \quad (3)$$

式中, G^0 为标准吸附自由能变; H^0 为标准吸附焓变; S^0 为标准吸附熵变; R 为气体摩尔常数[$8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$]; T 为绝对温度; K 为吸附系数(实验中即为 K_d)。利用(1) 式可得 G^0 值; 将实验得到的 K_d 和 $1/T$ 作图($R^2 > 0.995$), 从所得的线性方程可得出 H^0 值; S^0 值利用(2) 式得出。结果见表2。

表2 土壤吸附乙草胺的热力学函数

T K	H^0 kJ/mol	G^0 kJ/mol	S^0 J/(mol·K)
288	44.68	-3.203	166.3
298		-4.992	166.7
308		-6.526	166.3

吸附是吸附剂和吸附质之间各种作用力共同作用的结果, 通过测定吸附热可以判断出吸附过程的主要作用力。

从表2 可以看出, 土壤对乙草胺的吸附焓变是正值, 表明吸附是一个吸热过程, 升高温度有利于乙草胺在土壤上的吸附, 其 $H^0 = 44.68 \text{ kJ/mol}$, 表明吸附过程是配位基交换作用的结果^[3], 属于化学吸附的范畴。吸附自由能变是吸附驱动力的体现, 自由能变为负值, 表明吸附是自发过程, 而且在不同温度条件下自由能的绝对值变化较大, 也体现了化学吸附的特征。吸附熵变为正值, 表明吸附过程是熵增加的过程。

3 结论

研究表明, 在实验的温度条件下乙草胺在土壤中的吸附过程可以很好地用 Freundlich 等温线方程描述, 土壤对乙草胺具有较强的吸附作用, 且随着温度的升高土壤对乙草胺的吸附量逐渐增加。

通过土壤对乙草胺吸附的热力学研究表明, 乙草胺在土壤上的吸附热(即吸附焓变) $H^0 = 44.68 \text{ kJ/mol}$, 表明土壤吸附乙草胺是一个吸热过程, 主要作用力为配位基交换, 属于化学吸附; $G^0 < 0$, 说明该吸附为自发的反应; $S^0 > 0$, 表明吸附过程是一个熵增过程。

参考文献

- [1] 农业部农药检定所. 新编农药手册(续集) [M]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- [2] 叶常明, 雷志芳, 王杏君. 丁草胺在土壤中的吸附及环境物质的影响 [J]. 环境化学, 2003, 22(1): 14-18.
- [3] VON OPEN B, KORDEL W, KLEIN W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD guideline [J]. Chemosphere, 1991, 22: 285-304.