

一种求算土壤流动法中动力学参数的数值微分法

龙怀玉 李韵珠 蒋以超

(中国农业大学资源与环境学院)

摘要 本研究在辨析了土壤流动法中动力学参数的传统求算法的一些缺点之后,重新考察了流动法的特征,在此基础上提出了一种先通过数值微分——五点三次多项式——求算出反应速率之后,再依据反应速率求算动力学参数的方法,并运用该法求算了潮土对钾离子的吸附、解吸附动力学参数。结果说明该法具有很好的可靠性。

关键词 土壤流动研究法; 数值微分法; 动力学参数

分类号 S453.1

A Numerical Differential Method for Solving the Parameters in Soil Kinetic Study with Displacement Technique

Long Huaiyu LI Yunzhu Jiang Yichao

(College of Resource and Environmental Sciences, CAU)

Abstract Some shortcoming of the traditional method for solving the parameters in soil kinetic study with displacement techniques was reviewed, and the characteristics of displacement techniques were evaluated. A numerical differential method was brought forward, in which the reaction velocity can be calculated with five-dot-cubic-polynomial. The application of this method demonstrated that it was quite reliable in solving the kinetic parameters of soil potassium adsorption and desorption.

Key words displacement techniques; kinetic parameters; numerical differential method

由 Sparks 等^[1]发明的流动法(flow or displacement techniques)在土壤吸附、解吸附动力学研究中已成为一种非常重要的方法^[1-4],然而流动法往往不能直接测得土壤对离子的吸附、解吸速率,通过实验只能得到一组累计吸附量或累计解吸量与时间的有序数列。于是研究者们将描述吸附、解吸动力学的微分表达式进行积分,得到动力学的积分表达式,确定在实验时段内累计吸附量或累计解吸量与时间的关系式,然后通过直线转化,运用最小二乘法对实验数据进行拟合,从而确定动力学参数。然而在土壤离子吸附、解吸动力学研究中,需要研究的本质是土壤的吸附、解吸速率特征。由于积分式不是直接考察速率特征,因此在上述的转换过程中,许多重要的信息将被抹煞掉,而且至少可能会产生 2 种麻烦:

产生定义上的歧义。例如一级动力学方程(1)式中的平衡吸附量或平衡解吸量是指当时时间无限大时的吸附或解吸量,因此不论实验进行多长时间,也不可能得到理论上的平衡吸附量或平衡解吸量。在以往的研究中,如果在实验时段内能观察到一个不随时间而显著改变的吸附

收稿日期: 1999-04-11

龙怀玉,现在北京林业大学博士后流动站工作,北京清华东路 35 号,100083

或解吸量, 大部分研究者便将其视为平衡吸附量或平衡解吸量, 由于受仪器精度的限制和实验误差的客观存在, 这样的平衡量与真正的平衡量必然存在一定的误差, 而且有时是比较大的。现在已有研究表明: 平衡吸附量或平衡解吸量的不正确, 必然会导致错误的结论^[5]。对于那些在实验时段内未能观察到一个不随时间而显著改变的吸附量或解吸量的情况, 平衡量的确定更为困难。有些研究者用一 Logistic 生长曲线拟合得出平衡量^[6], 这种外推法缺乏严密性, 因为在实验时间以外, 吸附机制也许发生了重大变化。而且这种方法会使人们感到迷惑, 既然吸附或解吸过程可用一 Logistic 生长曲线拟合, 那为什么还要回过头来用其他的动力学方程去研究它?

参数求算困难, 例如 Elovich 动力学方程 (2) 式是不可能转化成直线式, 再通过最小二乘法而求出 α, β 这两个参数的, 只好编写非线性的优化计算程序求参。

如果能求得吸附或解吸动力学过程中各个测点的速率, 不但解决了以上传统求参所遇到的两个问题, 而且是通过速率特征直接考察动力学过程, 能从中得到更多更本质的信息。因此本研究打算对流动法的特点进行重新考察, 以期能通过数值微分找到一种客观可靠的求算一级动力学方程 (1) 式和 Elovich 动力学方程 (2) 式之参数的方法。

一级吸附动力学方程:
$$\ln\left(-\frac{q_t}{q}\right) = -k \cdot t \tag{1}$$

式中: q_t ——时刻 t 时的累计吸附量; q ——平衡吸附量; k ——吸附速率常数。

Elovich 动力学方程:
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln\{1 + \alpha\beta t\} \tag{2}$$

式中: q_t ——时刻 t 时的累计解吸或吸附量; α ——时间 t 为 0 时的速率; β ——速率常数。

1 流动法的基本原理和特征

流动法的装置如图 1, 其原理是利用部分收集器 (fraction collector) 具有能按一定时间步长连续自动取样, 蠕动泵能提供高度稳定的液体流速的功能, 将一定的反应液通过土柱, 根据流入浓度和流出浓度的差值, 根据 (3) 式计算出土壤对离子的累计吸附或解吸量, 得到离子累计吸附或解吸量与时间的有序数据, 从而对土壤的吸附或解吸动力学进行研究。

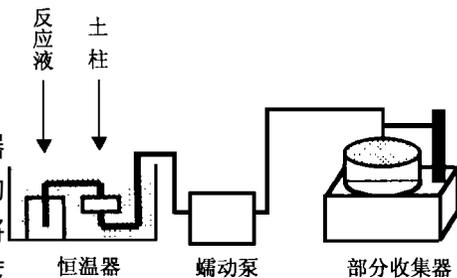


图 1 流动法装置示意图

$$q_i = \sum_{k=0}^{k=i} (C_{out} - C_{in}) \cdot V_k \tag{3.1}$$

$$t_i = \sum_{k=0}^{k=i} \Delta t_k \tag{3.2}$$

式中: q_i ——累计吸附或解吸量; t_i ——累计时间; i ——第 i 个时段;

C_{out}, C_{in} ——流出、流入液中离子的浓度; V_k ——第 k 个时段的收集体积。

流动法取得的数据具有以下特点:

累积吸附、解吸量在一般情况下是时间的不减函数;

数据量大, 一次实验可以获得近百个数据点 (在实际实验时, 一般不要求这么多的点);

取样时间间隔即时间步长非常稳定且精确, 可以精确到 0.1 min。

2 数值微分格式的选择

有了吸附量或解吸量与时间的有序数列后, 尽管可以用形式简单的微商直接计算各点的速率, 但如果时间步长选取不当, 在微商过程中误差将被恶性放大^[7], 在实验中是很难保证将时间步长选得恰到好处的。实验误差又是不可避免的, 因此在微分过程要求对有误差的数据要有些平滑, 其次要求误差不要在整个数据系列中传播, 即某一点的误差只对前后有限的数据点产生影响。土壤离子的吸附或解吸过程可能由好几个不同的机制组成, 不同机制之间的转换可能是非常迅速的, 因此在微分过程中要求某点的速率只受邻近点的影响。考虑到数学上的要求和吸附与解吸的物理过程, 可以假设某点的速率只受前后两点的的影响。因为累计吸附量或解吸量 q 是时间 t 的不减函数, 而且时间步长稳定, 无疑, 经常被用来平滑数据的五点三次多项式是满足以上条件的。因此在每个数据点 (q_i, t_i) 前后各取两点, 即 (q_{i-2}, t_{i-2}) 、 (q_{i-1}, t_{i-1}) 和 (q_{i+1}, t_{i+1}) 、 (q_{i+2}, t_{i+2}) , 用三次多项式(4)对这5点的数据进行拟和, 其中系数 a_1, a_2, a_3, a_4 根据最小二乘法确定, 并可用(4)式计算平滑吸附量或解吸量, 用(5)式计算各点的速率, 当 i 等于 1, 2 时, 采用 i 为 3 的系数; 当 i 等于 $n-1, n-2$ 时, 采用 i 为 $n-3$ 的系数:

$$q = a_1 + a_2 t + a_3 t^2 + a_4 t^3 \quad (4)$$

$$v_i = a_2 + 2 \cdot a_3 t_i + 3 \cdot a_4 t_i^2 \quad (5)$$

一级动力学的微分为

$$v_i = \frac{dq_i}{dt} k (q - q_1) \quad (6)$$

因为 q_i, v_i 已知, 则可以通过对 $q_i \sim v_i$ 作直线最小二乘法求出 k, q_1 。

同样也可以通过(4)式、(5)式求算 Elovich 方程的动力学参数, Elovich 动力学方程的微分式为:

$$v_i = \frac{dq_i}{dt} = \alpha e^{-\beta q_i} \quad (7)$$

两边取对数得:

$$\ln\{v_i\} = \ln\{\alpha\} - \beta q_i \quad (8)$$

因为 q_i, v_i 已知, 则可以通过对 $\ln\{v_i\} \sim q_i$ 作直线最小二乘法求出 α, β

3 运用实例

为了验证前边提出的求算动力学参数的方法的可靠性, 本研究测定了一种土壤对钾的吸附和解吸动力学参数。

3.1 材料与方法

供试土壤 取自北京市海淀区温泉乡白家滩村潮土的表层, 土壤 pH 7.8, 全钾含量 1.6%, 交换性钾含量 $73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 非交换性钾含量 $801 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质 2.2%, 阳离子代换量 $12.1 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤自然风干后过 1 mm 筛。

解吸和吸附过程 称 0.5000 g 土壤置于用微孔过滤器改制而成的交换柱中, 铺成小于 1.2 mm 的土层。先用去离子水自上而下以 $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速流经土柱, 检验流出液中 K^+ 的

浓度,直到检测不到 K^+ 为止,至此解吸过程完成。接着进行吸附试验,将土柱中多余水分抽干后,用 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 自上而下以 $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速流经土柱。在 $0 \sim 15, 16 \sim 50, 51 \sim 200 \text{ min}$ 的时段内取样时间间隔分别为 $1, 2.5, 5 \text{ min}$ 。为了防止流入液中的气泡和滴落过程中液体蒸发带来的误差,在测定前用万分之一的天平精确测定流出液的体积(经实验测得流出液的密度约等于 $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。溶液中钾离子的浓度用火焰光度计测定。

3.2 结果

3.2.1 吸附过程 从图 2 可看出:在试验时间内,尽管吸附量增长的幅度越来越慢,但是没有观察到吸附量不随时间而显著改变的情况,即无法用试验数据直接估算平衡吸附量,也就无法用一级动力学的积分式求算一级动力学参数,然而从图 3 中可以非常明显地看出,根据(5)式计算出的吸附速率与吸附量成显著的线形相关,两者可用以下方程描述:

$$v = 1.71 \times 10^{-4} - 1.8814 \times 10^{-2} \cdot q \quad r^2 = 0.9794, \quad n = 36 \quad (9)$$

根据(9)式,所试潮土对钾的吸附一级动力学参数:速率常数为 $1.8814 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,平衡吸附量为 $9.091 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 2 和图 6 看出,将以上 2 个动力学参数代入一级动力学的积分式所计算出的累计吸附量与实测值十分吻合,36 个数据点相对误差的绝对值的平均值只有 0.9%,误差最大点的相对误差也不到 2.6%,计算值与实测值表现为一斜率几乎等于 1 且过原点的直线。以上说明:在流动研究法中,运用(5)式、(6)式求算土壤对钾吸附的一级动力学参数是可靠的。

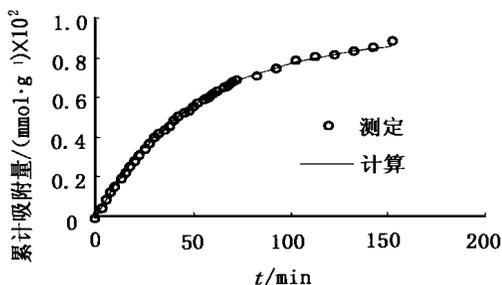


图 2 钾的累计吸附曲线

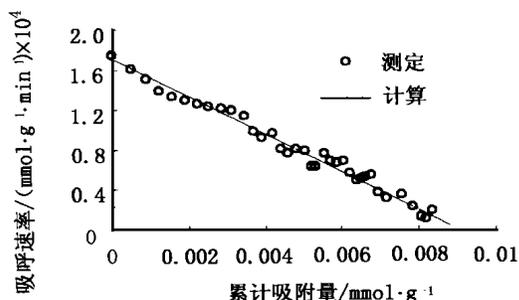


图 3 钾的吸附速率和吸附量的关系

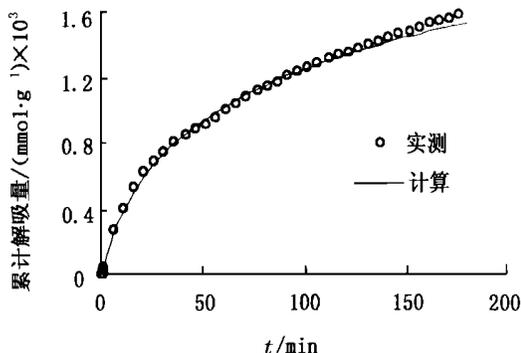


图 4 钾的累计解吸附曲线

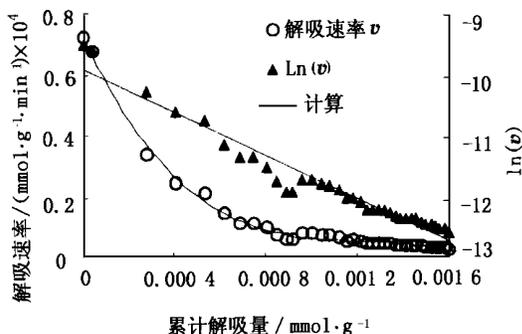


图 5 钾的吸附速率和吸附量的关系

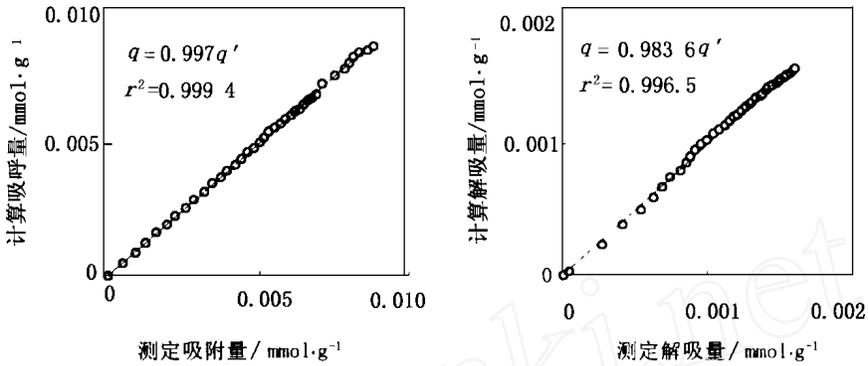


图6 钾吸附、解吸附的测定值与计算值的关系

3.2.2 解吸附过程 从图5可看出,土壤钾的解吸速率随解吸量的增加而呈指数下降,解吸速率的自然对数与解吸量的关系可用直线方程(10)式表示,这说明土壤钾的解吸过程符合Elovich方程。

$$\ln(v) = -1.9122q - 9.7965 \quad r^2 = 0.9546 \quad n = 38 \quad (10)$$

根据(10)式,描述此土壤钾解吸过程的Elovich方程动力学参数: β 为 $1.9122 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, α 为 $5.56 \times 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,从图4和图6看出,将这2个动力学参数代入Elovich方程的积分式所计算出的累计解吸量与实测值总体上是比较吻合的,但在150min后,误差开始逐渐变大,这很可能是由检测仪器的误差所造成,因为此时每份取样淋洗出来的钾离子非常少了,仪器上非常微小的读数必然带有较大的相对误差。然而尽管如此,38个数据点相对误差的绝对值的平均值也只有1.9%,误差最大点的相对误差也不到8.0%,从图6也可看出,计算值与实测值表现为一斜率几乎等于1且过原点的直线,以上说明:在流动研究法中,运用(5)式、(7)式求算的Elovich动力学方程的参数是可靠的。

参 考 文 献

- 1 Sparks D L, Zelazny L W, Matens D C. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44: 1205~ 1208
- 2 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
- 3 Sparks D L. Potassium dynamics in soils. *Advances in Soil Science*, 1987, 6: 1~ 62
- 4 Sparks D L, Jardine P M. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and mixed systems. *Soil Sci*, 1984, 138: 115~ 122
- 5 Sparks D L, Rechigl J E. Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsorption kinetics in Delaware soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1982, 46: 875~ 877
- 6 李航, 薛家骅. 离子扩散与交换的一级动力学中平衡吸附量的讨论与确定. *土壤学报*, 1997, 34(4): 353~ 358
- 7 樊小林, 张一平, 李玲. 嵴土固定态 NH_4^+ 释放动力学的研究. *土壤学报*, 1996, 33(3): 287~ 292
- 8 冯康. 数值计算方法. 第一、二、四章. 北京: 国防工业出版社, 1978