

测定土壤流动电位的装置及其检测方法

申请号：[201310209706.4](#)

申请日：2013-05-29

申请(专利权)人 [中国科学院南京土壤研究所](#)
地址 [210008 江苏省南京市玄武区北京东路71号](#)
发明(设计)人 [李忠意 徐仁扣 李九玉 刘源](#)
主分类号 [G01N27/26\(2006.01\)I](#)
分类号 [G01N27/26\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 [103323504A](#)
公开(公告)日 [2013-09-25](#)
专利代理机构 [南京经纬专利商标代理有限公司 32200](#)
代理人 [唐循文](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103323504 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201310209706. 4

(22) 申请日 2013. 05. 29

(73) 专利权人 中国科学院南京土壤研究所
地址 210008 江苏省南京市玄武区北京东路
71 号

(72) 发明人 李忠意 徐仁扣 李九玉 刘源

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 唐循文

(51) Int. Cl.

G01N 27/26(2006. 01)

审查员 郑瑜

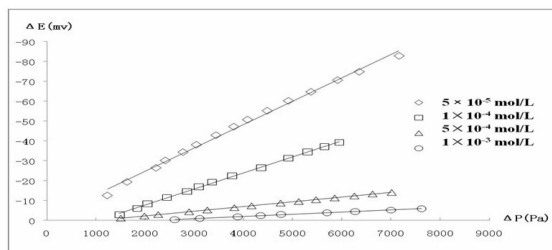
权利要求书1页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

测定土壤流动电位的装置及其检测方法

(57) 摘要

测定土壤流动电位的装置及其检测方法,步骤为:将土壤样品放入流动电位装置的测量室中,连接好电解质溶液循环管路,将液压计和电位计连接在测量室两端;把电解质溶液加入电解质储液箱中。接通水泵电源,打开水泵阀门,使电解质溶液流经测量室中的土样并循环回到电解质储液箱中。调节水泵阀门改变进入测量室电解质溶液的流量以产生不同的液压差。记录不同流量时液压计(ΔP)和电位计的读数(ΔE),获得流动电位系数($C = \Delta E / \Delta P$)。同时,用电导率仪测定电解质溶液充满测量室土壤时的总电导率。计算土壤表面的 zeta 电位。本发明可以根据测得的流动电位数据表征土壤的表面电化学特征。



1. 测定土壤流动电位的装置,包括电解质溶液储液箱(1)、测量室(2)、液压计(3)、电位计(4)、电导率仪(5)、水泵(6)及水泵阀门(7),其特征在于所述测量室(2)内部两侧分别为进水腔室(9-1)和出水腔室(9-2),进水腔室(9-1)下方设有电解质溶液进水口(13),上方设有液压计测量接口(18),出水腔室(9-2)上方设有电解质溶液出水口(15),下方设有废液排放口(14),测量室(2)内部中段套设样品管,样品管由样品管管身(17)和样品管管帽(16)组成,样品管管身(17)和样品管管帽(16)上各嵌有尼龙筛网以固定土壤和通过电解质溶液,测量室(2)的左右两端分别设有橡皮塞,每个橡皮塞均内嵌有 Ag/AgCl 电极和铂金电极,所述两个橡皮塞的 Ag/AgCl 电极之间和铂金电极之间平行相对,并紧邻尼龙筛网之间所辖空间的外侧区域,电位计(4)的正负极与两个 Ag/AgCl 电极一对一的分别相连,电导率仪的两极与两个铂金电极一对一的分别相连,液压计(3)与液压计测量接口(18)相连。

2. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于所述的电解质溶液储液箱(1)、测量室(2)、水泵(6)及水泵阀门(7)通过管道串联构成电解质溶液的循环管路,测量室(2)的相对高度大于电解质溶液储液箱(1)和水泵(6),电解质溶液流出测量室(2)后受重力作用流回电解质溶液储液箱(1)。

3. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于所述电解质溶液出水口(15)位置高于电解质溶液进水口(13)。

4. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于所述样品管的外径和测量室(2)内径相同,并嵌入到测量室(2)中央,密封连接。

5. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于所述土壤样品颗粒粒径小于 1mm、样品管内径为 1.1cm 时,样品管长为 1-2cm。

6. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于所述样品管管身(17)和样品管管帽(16)通过凹凸槽扣在一起。

7. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于所述进水腔室(9-1)和出水腔室(9-2)的尺寸大于样品管。

8. 根据权利要求 1 所述的测定土壤流动电位的装置,其特征在于将橡皮塞连接在测量室的两侧后,橡皮塞上的 Ag/AgCl 电极和铂金电极刚好与尼龙筛网接触。

9. 利用权利要求 1~8 任一所述装置测定土壤流动电位的方法,其特征在于测定步骤为:将土壤样品均匀填充至测量室的样品管中,连接好电解质溶液循环管路,将液压计和电位计连接在测量室两端;电解质溶液加入电解质溶液储液箱中,接通水泵电源,打开水泵阀门,使电解质溶液流经测量室中的土样并循环回到电解质溶液储液箱中,调节水泵阀门,记录不同流量时液压计和电位计的读数,同时,用电导率仪测定电解质溶液充满测量室时土壤样品管两端的总电导率,计算得到土壤表面的 zeta 电位。

10. 根据权利要求 9 所述测定土壤流动电位的方法,其特征在于所述土壤样品为野外采回的原状土壤样品或经风干研磨后过 10 目筛的土壤样品。

测定土壤流动电位的装置及其检测方法

技术领域

[0001] 本发明属于土壤性质测量技术领域,具体提供一种测定土壤流动电位的装置及其检测方法。涉及根据界面化学中流动电位的原理,通过测定土壤流动电位计算土壤表面的 zeta 电位。本方法无需对土壤进行复杂的前处理,简洁、快速、有效地表征土壤的表面电化特征。

背景技术

[0002] 土壤颗粒表面带电是土壤具有保持土壤肥力、形成良好土体结构等一系列特征的根本原因。不同类型的土壤具有不同的表面电化特征。因此采用合适的方法表征土壤的表面电化特征具有重要意义。但是,土壤的表面电位目前是无法直接测定的,因此常用带电颗粒在发生动电现象时剪切面处的电位(ζ 电位)来代替表面电位。目前商品化测定土壤 ζ 电位的仪器基于电泳原理。在采用该方法测定土壤 ζ 电位时,要求待测土壤颗粒粒径达到胶体粒径水平,因此需要对土壤样品进行复杂的前处理,而且所获得的结果仅代表土壤黏粒部分的性质,不能代表完整土体的性质。完整土体的性质更接近土壤在田间条件下的实际性质,因此完整土体表面电位的获得更具实际意义。

[0003] 流动电位是基于电解质溶液相对于静止的带电表面运动而产生电位差的现象。当电解质溶液在外力作用下通过带电毛细管或多孔介质时,由于固相带电表面和电解质中离子的相互作用,会在毛细管或多孔介质两端产生电位差(ΔE), ΔE 被称为流动电位。电解质溶液所受的外力常用毛细管或多孔介质两端所受液压差表示(ΔP)。当 ΔP 改变时, ΔE 的大小也会发生改变。对于给定的带电表面和电解质溶液, ΔE 与 ΔP 呈直线相关,两者的比值(直线斜率)是一特定值,称为流动电位系数($C = \Delta E / \Delta P$)。当电解质溶液浓度较高,可忽略表面电导的影响时,根据流动电位系数,采用 Helmholtz-Smoluchowski (H-S) 方程可计算带电表面的 ζ 电位:

$$[0004] \quad \xi = C \frac{\eta K}{\varepsilon} \quad (1)$$

[0005] 式中: ζ -zeta 电位, mV;

[0006] C- 流动电位系数, mV/Pa;

[0007] η - 电解质溶液黏性系数, Pa/S;

[0008] K- 电解质溶液的电导率, S/m;

[0009] ε - 电解质溶液的介电常数, F/m。

[0010] 在电解质浓度较低的情况下,表面电导占总电导率的比例较大,如果计算时不考虑表面电导,会对结果造成较大误差。考虑表面电导时,可以采用(2)式计算 zeta 电位。

$$[0011] \quad \xi = C \frac{\eta}{\varepsilon} \left(K + \frac{2K_s}{r} \right) \quad (2)$$

[0012] 式中: K_s - 表面电导率, S/m;

[0013] r- 平均毛管半径, m。

[0014] 但是表面电导率是难以直接测量的,Briggs (1928)提出(3)式来计算 ζ 电位,该公式和(2)式等效。高浓度电解质溶液下,表面电导占总电导的比例很小,可忽略不计。通过测定高浓度电解质溶液充满测量室时的电阻和该电解质溶液的电导率计算出测量室的几何参数,再除以某一指定浓度电解质溶液充满测量室的电阻得到总电导率。

$$[0015] \quad \xi = C \frac{\eta K_h R_h}{\varepsilon R}$$

[0016] 式中: K_h - 高浓度电解质溶液的电导率, S/m;

[0017] R_h - 高浓度电解质溶液充满测量室时的电阻, Ω ;

[0018] R - 指定浓度电解质溶液充满测量室时的电阻, Ω 。

[0019] 若能测定土壤的流动电位系数,便可由(3)式计算土壤表面的 zeta 电位,很好地表征土壤的表面电化学特征。测定土壤的流动电位,要求土壤颗粒足够大,以便于固定土粒和电解质溶液能顺利地由土粒形成的空隙中通过,因此只需将土壤根据测量需要过筛便可满足要求,前处理过程简单。

发明内容

[0020] 解决的技术问题:本发明主要是针对目前基于电泳法测定土壤 ζ 电位的前处理过于繁琐,需要对土壤提胶处理以分离粒径小于 $2 \mu\text{m}$ 的细颗粒,该过程会对土壤的理化性状产生影响,不能原位地反映土壤在田间条件下的实际情况。本发明的目的是提供一种测定土壤流动电位的装置及其检测方法,基于流动电位原理表征完整土体的表面电化学特征,该方法无需对土壤样品进行复杂的前处理,可以采用原状土或仅需对土壤样品进行风干和稍加研磨即可,对土壤结构没有破坏,能原位表征土壤的表面电化学特征,获取的土壤性质接近田间条件下的实际情况。

[0021] 技术方案:

[0022] 一种测定土壤流动电位的装置,包括电解质溶液储液箱、测量室、液压计、电位计、电导率仪、水泵及水泵阀门,所述测量室内部两侧分别为进水腔室和出水腔室,进水腔室下方设有电解质溶液进水口,上方设有液压计测量接口,出水腔室上方设有电解质溶液出水口,下方设有废液排放口,测量室内部中段套设样品管,样品管由样品管管身和样品管管帽组成,样品管管身和样品管管帽上各嵌有尼龙筛网以固定土壤和通过电解质溶液,测量室的左右两端分别设有橡皮塞,每个橡皮塞均内嵌有 Ag/AgCl 电极和铂金电极,所述两个橡皮塞的 Ag/AgCl 电极之间和铂金电极之间平行相对,并紧邻尼龙筛网之间所辖空间的外侧区域,电位计的正负极分别与两个 Ag/AgCl 电极相连,电导率仪的两极分别与两个铂金电极相连,液压计与液压计测量接口相连。

[0023] 所述的电解质溶液储液箱、测量室、水泵及水泵阀门通过管道串联构成电解质溶液的循环系统,测量室的相对高度大于电解质溶液储液箱和水泵,电解质溶液流出测量室后受重力作用流回电解质溶液储液箱。

[0024] 电解质溶液流入测量室所受外力作用是通过水泵的泵水作用达到,通过调节水泵阀门改变电解质溶液的流量达到调节样品管两端液压差的目的,因此,水泵阀门起到开关水泵和调节样品管两端液压差的双重作用。

[0025] 如图 14A 所示,测量室两端的 Ag/AgCl 电极和铂金电极是嵌入在橡胶塞中,通过橡

皮塞连接到测量室两端。采用电导率仪和铂金电极相连直接测定样品及电解质溶液的总电导率。

[0026] 电解质溶液出水口位置高于电解质溶液进水口,测量电解质溶液静止状态下充满样品管土样的总电导率时,只需打开水泵阀门让测量室充满电解质溶液后,再关闭水泵阀门,电解质溶液会自动充满样品管。

[0027] 样品管的外径和测量室内径相同,刚好能较紧实的嵌入到测量室中央,使电解质溶液不能从样品管和测量室间的缝隙流出,而全部流过样品管中的土样。

[0028] 土壤样品颗粒粒径小于 1mm、样品管内径为 1.1cm 时,样品管长为 1-2cm,以确保电解质溶液流经土壤样品时能产生稳定的流动电位。

[0029] 样品管管身和样品管管帽通过凹凸槽扣在一起。直接把样品填装到样品管管身中,然后扣上样品管管帽,将组装好的样品管放入测量室即可进行测量。

[0030] 当样品管放入测量室中央后,便可在测量室的两端形成进水腔室和出水腔室。其中进水腔室和出水腔室的尺寸大于样品管。

[0031] 电解质溶液进水口位于测量室进水腔室的下方,电解质溶液出水口位于测量室出水腔室的上方,这样电解质溶液流进测量室后能将空气排除干净。

[0032] 将橡皮塞连接在测量室的两侧后,橡皮塞上的 Ag/AgCl 电极和铂金电极刚好与尼龙筛网接触,以便尽可能准确地测定样品两端的电位差和电导。

[0033] 所述装置测定土壤流动电位的方法,测定步骤为:将土壤样品均匀填充至测量室的样品管中,连接好电解质溶液循环管路,将液压计和电位计连接在测量室两端;电解质溶液加入电解质溶液储液箱中,接通水泵电源,打开水泵阀门,使电解质溶液流经测量室中的土样并循环回到电解质溶液储液箱中,调节水泵阀门,记录不同流量时液压计和电位计的读数,同时,用电导率仪测定电解质溶液充满测量室时土壤样品管两端的总电导率,计算得到土壤表面的 zeta 电位。

[0034] 所述土壤样品为野外采回的原状土壤样品或经风干研磨后过 10 目筛的土壤样品,以使获得的土壤性质接近田间实际值。

[0035] 所述采用电导率仪直接测定含电解质溶液的土样两端的总电导率,该电导率包括了电解质溶液的电导率和土壤颗粒的表面电导率,使这一方法适用于不同浓度电解质溶液条件下土壤 zeta 电位的获取。

[0036] 有益效果:基于流动电位原理测定土壤表面电位的方法无需对土样进行复杂的前处理,只需将土壤风干后按需过筛或者直接测定原状土。红壤和砖红壤的测定结果表明,该方法具有较好的稳定性和重现性,能够便捷地表征土壤的表面电位。流动电位法测定的 ζ 电位与采用电泳法测定的 ζ 电位存在极显著的相关性,因此可以采用流动电位法来表征土壤的表面电化学特征。由于用完整土体进行测定,能获得接近田间条件下的土壤的实际电化学性质。

附图说明

[0037] 图 1 在 $\Delta P=4200\text{Pa}$ 时,不同土壤的流动电位随时间的变化曲线;

[0038] 图 2 红壤(江西)在 $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ NaCl 溶液中流动电位系数的平行实验;

[0039] 图 3 红壤(江西)在 $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ NaCl 溶液中流动电位系数的重复实验;

- [0040] 图 4 砖红壤(海南)在 1×10^{-4} mol/L NaCl 溶液中流动电位系数的平行实验；
- [0041] 图 5 砖红壤(海南)在 1×10^{-4} mol/L NaCl 溶液中流动电位系数的重复实验；
- [0042] 图 6 红壤(江西)在不同浓度 NaCl 溶液中的流动电位系数；
- [0043] 图 7 红壤(江西)在不同浓度 NaCl 溶液中的 ζ 电位；
- [0044] 图 8 不同土壤在 1×10^{-4} mol/L NaCl 溶液中的流动电位系数；
- [0045] 图 9 不同土壤在 1×10^{-4} mol/L NaCl 溶液中的 ζ 电位；
- [0046] 图 10 红壤(安徽)在浓度为 1×10^{-4} mol/L 的不同电解质溶液中的流动电位系数；
- [0047] 图 11 红壤(安徽)在浓度为 1×10^{-4} mol/L 的各电解质溶液中的 ζ 电位；
- [0048] 图 12 流动电位法和电泳法测定红壤(安徽)表面电位的相关关系；
- [0049] 图 13 是土壤流动电位测定装置的部件连接结构示意图。图中,1、电解质溶液储液箱 ;2、测量室 ;3、液压计 ;4、电位计 ;5、电导率仪 ;6、水泵 ;7、水泵阀门；
- [0050] 图 14A 是土壤流动电位测定装置测量室的剖视结构示意图,图中,8-1 橡皮塞 A, 8-2 橡皮塞 B,9-1 进水腔室,9-2 出水腔室,10-1Ag/AgCl 电极 A,10-2Ag/AgCl 电极 B,11-1 铂金电极 A,11-2 铂金电极 B,12-1 尼龙筛网 A,12-2 尼龙筛网 B,13 电解质溶液进水口,14 废液排放口,15 电解质溶液出水口,16 样品管管帽,17 样品管管身,18 液压计测量接口；
- [0051] 图 14B 为测量室的 A-A 向剖视图。

具体实施方式

[0052] 为了更好地理解本发明的内容,下面通过具体的实例来进一步说明本发明的技术方案。实施例 1 ~ 6 采用实施例 7 或 8 所记载的装置进行检测。

[0053] 实施例 1

[0054] 土壤样品测定的稳定性和重现性。

[0055] 称取过 1mm 筛的砖红壤(广东徐闻)样品 0.95g 填充于测量室中的长度 $L=1$ cm,内径 $R=1.1$ cm 的测量管中,加入 2×10^{-4} mol/L NaCl 溶液到电解质储液槽中 ;连接好电解质溶液管路,连接好电位计和压差计 ;打开水泵电源,打开水泵阀门,使电解质溶液在水泵的作用下流过测量室,弃去初始流出测量室的电解质溶液,这部分溶液由于含有粒径小于测量管筛网孔径的土粒而随电解质溶液流出 ;调节水泵阀门至液压计压差为 4200pa 时,每隔 30s 记录一次流动电位 ΔE 数值,直至测量时间达到 70min。采用同样的方法,分别测定了砖红壤(海南文昌)、红壤(安徽郎溪)、红壤(江西鹰潭)在 1×10^{-4} mol/L NaCl 溶液中,压差 $\Delta P=4200$ Pa 时,在 70min 内流动电位的稳定情况(图 1)。结果表明,砖红壤(广东)、红壤(安徽)、红壤(江西)在 8min 左右时, ΔE 的变化就趋于稳定。砖红壤(海南)的稳定性相对较差, ΔE 处于缓慢的变化中。

[0056] 采用与上述相同的样品填充方法,测量时调节水泵阀门,记录不同压差 ΔP 时, ΔE 的读数,计算流动电位系数。分别测定了红壤(江西)和砖红壤(海南)在 1×10^{-4} mol/L NaCl 的流动电位系数,以检验测定结果的重现性。每种类型的土壤测定三个平行,每个平行重复测量三次。结果表明,红壤(江西)的平行实验(图 2)和重复实验(图 3)均具有较好的重现性。在平行实验中,相同填装方式三个红壤(江西)的流动电位系数分别为 -0.0120 mV/Pa、 -0.0109 mV/Pa、 -0.0109 mV/Pa,且 ΔE 与 ΔP 的拟合直线基本接近重合。在红壤(江西)同一样品重复测定实验中,三次测量结果的流动电位系数分别为 -0.0118 mV/Pa、 -0.0109 mV/

Pa、-0.0101mV/Pa, ΔE 与 ΔP 的拟合直线重合度也较高。砖红壤(海南)的平行实验(图 4)和重复实验(图 5)的 ΔE 与 ΔP 的拟合直线重合度较差,这是由于砖红壤(海南) ΔE 的稳定性相对较差的原因。但是其平行实验和重复实验流动电位系数的差异却很小,平行实验的流动电位系数分别为 -0.0015mV/Pa、-0.0013mV/Pa、-0.0014mV/Pa,重复实验的流动电位系数分别为 -0.0013mV/Pa、-0.0012mV/Pa、-0.0010mV/Pa,这是由于完成一个样品所需的测量时间只需要几分钟,在较短的时间内,由于样品不稳定而造成 ΔE 的变化是较小的。此外,由于测量条件一致,样品颗粒均匀度、填充后所形成的毛管数量及样品表面电荷特征差异是较小的。因此,砖红壤(海南)流动电位系数的测定结果也具有较好的重现性。

[0057] 根据上述测定结果可以认为土壤流动电位的测定具有较好稳定性和重现性,因此可采用流动电位法表征土壤的表面电化学特征。

[0058] 实施例 2

[0059] 总电导率的测定及 ζ 电位的计算,各参数的含义在本文中通用:

[0060] 电阻与电导率的关系采用(4)式计算。对于同一种处理方式的土样来说,测量室样品的填充长度和填充后形成的有效截面积可认为是相同的。因此,(3)式可等效变化为(5)式。可以按(5)式中,测定出高浓度电解质溶液的电导率、高浓度电解质溶液充满填装好土样的测量室时的表观电导率以及待测电解质溶液充满填装好土样的测量室时的表观电导率,便可以计算出土样的 ζ 电位。

$$[0061] \quad R = \frac{1}{K} \times \frac{L}{S} \quad (4)$$

[0062] 式中:L-长度,m;

[0063] S-截面积,m²。

[0064]

$$\xi = C \times \frac{\eta}{\varepsilon} \times \frac{K_h \times K'_{总}}{K'_h} \quad (5)$$

[0065] 式中: K'_h -高浓度电解质溶液充满填装好土样的测量室时的表观电导率,S/m;

[0066] $K'_{总}$ -测量电解质溶液充满填装好土样的测量室时的表观电导率,S/m。

[0067] 在采用电导率仪直接测定测量室样品两端的电导率时,首先要采用一系列不同浓度但已知电导率的标准溶液对电导率仪进行矫正。其次,由于电导率仪测定结果受两电极的相对距离和有效截面积影响,因此,应尽量保证电极的几何参数在测量不同样品时的一致性。

[0068] 高浓度电解质溶液选用 0.1mol/L KCl 溶液。测得 0.1 mol/L KCl 溶液的电导率 K_h 为 11.62ms/cm。0.1 mol/L KCl 溶液充满含有四种土壤的测量管时的表观电导率 K'_h 分别为砖红壤(广东):6.04ms/cm、砖红壤(海南):5.25ms/cm、红壤(安徽):6.22ms/cm、红壤(江西):5.90ms/cm。

[0069] 红壤(江西)在不同浓度 NaCl 溶液中的表观电导率 $K'_{总}$ 和溶液电导率 K_h 分别为 5×10^{-5} mol/L :7.6 μ s/cm 和 5.9 μ s/cm、 1×10^{-4} mol/L :11.6 μ s/cm 和 11.8 μ s/cm、 5×10^{-4} mol/L :40.9 μ s/cm 和 56.7 μ s/cm、 1×10^{-3} mol/L :74.4 μ s/cm 和 110.1 μ s/cm。

[0070] 四种土壤在 1×10^{-4} mol/L NaCl 溶液中的表观电导率 $K'_{总}$ 为砖红壤(广东):

23.8 $\mu\text{s/cm}$ 、砖红壤(海南): 22.2 $\mu\text{s/cm}$ 、红壤(安徽):22.2 $\mu\text{s/cm}$ 、红壤(江西): 11.6 $\mu\text{s/cm}$ 。

[0071] 安徽红壤在不同种类的电解质溶液($1\times 10^{-4}\text{mol/L}$)中的表观电导率 $K'_{\text{总}}$ 为 NaCl : 22.2 $\mu\text{s/cm}$ 、KCl :25.5 $\mu\text{s/cm}$ 、 Na_2SO_4 :37.3 $\mu\text{s/cm}$ 、 K_2SO_4 :38.7 $\mu\text{s/cm}$ 、 MgSO_4 :30.6 $\mu\text{s/cm}$ 、 CaCl_2 :36.1 $\mu\text{s/cm}$ 、 MgCl_2 :32.1 $\mu\text{s/cm}$ 。

[0072] 由于所采用的电解质溶液浓度均较低,因此,不考虑不同浓度和不同种类电解质溶液的黏度和介电常数的差异。各电解质溶液的黏度按 $0.8973\times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{S}$ 计算,介电常数按 $6.933\times 10^{-10}\text{F/m}$ 计算。根据测得的上述参数,只需要再测定流动电位系数(C)便可按公式(1)和公式(5)计算出不考虑表面电导和考虑表面电导时样品的 ζ 电位。

[0073] 实施例 3

[0074] 不同浓度电解质对土壤流动电位和表面电位的影响。

[0075] 采用与实施例 1 基本相似的实验方法,测定红壤(江西)在不同浓度 NaCl 溶液中的流动电位系数,采用与实施例 2 相似的实验方法,测定总电导率。电解质 NaCl 溶液浓度分别为 $5\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 、 $1\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $5\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 。从图 6 可以看出,流动电位系数能够很好的表征不同浓度电解质溶液对土壤的影响,随着电解质溶液浓度增大,流动电位系数绝对值越来越低。分别根据(1)式和(5)式计算出未考虑表面电导和考虑表面电导的情况下,不同浓度电解质中红壤(江西)的电位 ζ_1 和 ζ_2 (图 7)。可以看出在未考虑表面电导的情况下,红壤(江西)从低浓度到高浓度电解质溶液中的 ζ 电位分别为 $-8.89\pm 0.89\text{mV}$ 、 $-10.28\pm 0.88\text{mV}$ 、 $-14.28\pm 1.95\text{mV}$ 、 $-10.49\pm 3.93\text{mV}$,随着电解质溶液浓度增加, ζ 电位绝对值先增大然后降低。一般认为,随着电解质溶液浓度增大,带电固体表面与电解质溶液所形成双电层的扩散层会被压缩,造成 ζ 电位减小。采用(5)式计算出的 ζ 电位随着电解质溶液浓度增加, ζ 电位分别为 $-23.41\pm 2.98\text{mV}$ 、 $-21.49\pm 1.88\text{mV}$ 、 $-21.38\pm 2.93\text{mV}$ 、 $-13.59\pm 5.01\text{mV}$ 。表现出随着电解质溶液浓度的增加,土壤的 ζ 电位绝对值逐渐降低的趋势,与理论预期相符。在流动电位测定中,当电解质溶液浓度较低时,表面电导对流动电位的影响不可忽略,在电解质溶液浓度较低时,如不考虑表面电导,计算得到的 ζ 电位低于实际值。因此,采用我们建立的流动电位法可以表征不同浓度电解质溶液对土壤表面电位的影响。

[0076] 实施例 4

[0077] 不同土壤的表面电化学特征。

[0078] 采用与实施例 1 基本相似的实验方法,测定在 $1\times 10^{-4}\text{mol/L}$ NaCl 溶液中,四个不同土壤的流动电位,采用与实施例 2 相似的实验方法,测定总电导率。这四个土样分别是:砖红壤(广东)、砖红壤(海南)、红壤(安徽)、红壤(江西)。从图 8 可以看出,四种土壤的流动电位系数绝对值大小关系为:红壤(江西) $>$ 红壤(安徽) $>$ 砖红壤(广东) $>$ 砖红壤(海南)。四种土壤的流动电位系数分别为:红壤(江西)是 $-0.0070\pm 0.0006\text{mV/Pa}$,红壤(安徽)是 $-0.0038\pm 0.0003\text{mV/Pa}$,砖红壤(广东)是 $-0.0027\pm 0.0002\text{mV/Pa}$,砖红壤(海南)是 $-0.0015\pm 0.0003\text{mV/Pa}$ 。用(5)式计算出各土壤在 $1\times 10^{-4}\text{mol/L}$ NaCl 溶液中的 ζ 电位分别为:红壤(江西)是 $-24.46\pm 2.22\text{mV}$,红壤(安徽)是 $-19.54\pm 3.37\text{mV}$,砖红壤(广东)是 $-15.90\pm 1.46\text{mV}$,砖红壤(海南)是 $-9.60\pm 2.12\text{mV}$ (图 9)。总的来说,在相同的测量条件下,红壤的流动电位系数和 ζ 电位的绝对值均大于砖红壤,这是由于红壤的表面负电荷

数量高于砖红壤所致。因此,采用流动电位法可以表征不同类型土壤的表面电化学特征。

[0079] 实施例 5

[0080] 电解质溶液的种类对土壤表面电化学特征的影响。

[0081] 采用与实施例 1 基本相似的实验方法,分别测定了七种电解质在浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 时对红壤(安徽)表面电位的影响,采用与实施例 2 相似的实验方法,测定总电导率。七种电解质溶液分别是 NaCl 、 KCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MgCl_2 。从图 10 可以看出,流动电位系数绝对值大小为 $\text{NaCl} (-0.0038 \pm 0.0004 \text{mV/Pa}) > \text{KCl} (-0.0025 \pm 0.0001 \text{mV/Pa}) > \text{Na}_2\text{SO}_4 (-0.0024 \pm 0.0003 \text{mV/Pa}) > \text{K}_2\text{SO}_4 (-0.0013 \pm 0.0002 \text{mV/Pa}) > \text{MgSO}_4 (-0.0010 \pm 0.0002 \text{mV/Pa}) > \text{CaCl}_2 (-0.0009 \pm 0.0001 \text{mV/Pa}) = \text{MgCl}_2 (-0.0009 \pm 0.0001 \text{mV/Pa})$ 。根据(5)式计算出红壤(安徽)在不同电解质溶液中的 ζ 电位如图 11 所示,其绝对值大小关系为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 (-21.25 \pm 2.60 \text{mV}) > \text{NaCl} (-20.26 \pm 1.91 \text{mV}) > \text{KCl} (-15.42 \pm 0.87 \text{mV}) > \text{K}_2\text{SO}_4 (-11.88 \pm 1.41 \text{mV}) > \text{CaCl}_2 (-7.71 \pm 0.66 \text{mV}) > \text{MgSO}_4 (-7.04 \pm 1.80 \text{mV}) > \text{MgCl}_2 (-6.61 \pm 0.65 \text{mV})$ 。可以看出,阳离子对土壤 ζ 电位的影响是含一价阳离子电解质溶液的 ζ 电位绝对值均显著高于含二价阳离子的电解质溶液。阴离子对土壤 ζ 电位的影响要小于阳离子。这是由于在电解质浓度相同的情况下,高价阳离子对于带负电的土壤表面具有更大的静电引力,其吸附能力也更大,会进入到吸附层中,从而使 ζ 电位数降低。而因此,采用流动电位法测定土壤表面电位,可以很好地表征不同离子对土壤表面电位的影响。

[0082] 实施例 6

[0083] 流动电位法和电泳法测定土壤表面电位的相关性。

[0084] 采用电泳法测定红壤(安徽朗溪)在不同电解质溶液中的 ζ 电位(ζ_3)。称取 0.1250g 过 300 目筛的土壤样品于 500ml 电解质溶液中,超声分散 1h 后采用 ζ 电位仪(ZetaPlus,布鲁克海文仪器公司,美国)测定土壤悬液的 ζ 电位,电解质溶液的种类和浓度与实施例 4 相同。将测得的 ζ 电位与实施例 4 采用流动电位法测得的 ζ 电位(ζ_2)进行相关性分析,结果如图 12 所示。可以看出,在不同浓度电解质溶液中,采用流动电位法与电泳法测定的 ζ 电位成极显著的相关性($r=0.829^{**}$)。因此,可以用更为方便的流动电位法测定土壤表面电位。

[0085] 实施例 7

[0086] 一种测定土壤流动电位的装置,包括电解质溶液储液箱 1、测量室 2、液压计 3、电位计 4、电导率仪 5、水泵 6 及水泵阀门 7,如图 14A 所示,所述测量室 2 内部两侧分别为进水腔室 9-1 和出水腔室 9-2,进水腔室 9-1 下方设有电解质溶液进水口 13,上方设有液压计测量接口 18,出水腔室 9-2 上方设有电解质溶液出水口 15,下方设有废液排放口 14,测量室 2 内部中段套设样品管,样品管由样品管管身 17 和样品管管帽 16 组成,样品管管身 17 和样品管管帽 16 上各嵌有尼龙筛网以固定土壤和通过电解质溶液,测量室 2 的左右两端分别设有橡皮塞,每个橡皮塞均内嵌有 Ag/AgCl 电极和铂金电极,所述两个橡皮塞的 Ag/AgCl 电极之间和铂金电极之间平行相对,并设于尼龙筛网之间所辖空间的外侧临近区域,电位计 4 的正负极分别与两个 Ag/AgCl 电极相连,电导率仪的两极分别与两个铂金电极相连,液压计 3 与液压计测量接口 18 相连。如图 13 所示,电解质溶液储液箱 1、测量室 2、水泵 6 及水泵阀门 7 通过管道串联构成电解质溶液的循环系统,测量室 2 的相对高度大于电解质溶液储液箱 1 和水泵 6,电解质溶液流出测量室 2 后受重力作用流回电解质溶液储液箱 1。

电解质溶液流入测量室 2 所受外力作用是通过水泵 6 的泵水作用达到,通过调节水泵阀门 7 改变电解质溶液的流量达到调节样品管两端液压差的目的,因此,水泵阀门 7 起到开关水泵和调节样品管两端液压差的双重作用。如图 14A 所示,测量室 2 两端的 Ag/AgCl 电极和铂金电极是嵌入在橡胶塞中,通过橡皮塞连接到测量室 2 两端。采用电导率仪 5 和铂金电极相连直接测定样品及电解质溶液的总电导率。电解质溶液出水口 15 位置高于电解质溶液进水口 13,测量电解质溶液静止状态下充满样品管土样的总电导率时,只需打开水泵阀门 7 让测量室 2 充满电解质溶液后,再关闭水泵阀门 7,电解质溶液会自动充满样品管。样品管的外径和测量室 2 内径相同,刚好能较紧实的嵌入到测量室 2 中央,使电解质溶液不能从样品管和测量室 2 间的缝隙流出,而全部流过样品管中的土样。样品管管身 17 和样品管管帽 16 通过凹凸槽扣在一起。直接把样品填装到样品管管身 17 中,然后扣上样品管管帽 16,将组装好的样品管放入测量室 2 即可进行测量。当样品管放入测量室 2 中央后,便可在测量室 2 的两端形成进水腔室 9-1 和出水腔室 9-2。其中进水腔室 9-1 和出水腔室 9-2 的尺寸大于样品管。电解质溶液进水口 13 位于测量室 2 进水腔室 9-1 的下方,电解质溶液出水口 15 位于测量室 2 出水腔室 9-2 的上方,这样电解质溶液流进测量室 2 后能将空气排除干净。橡皮塞上的 Ag/AgCl 电极和铂金电极通过橡皮塞连接到测量室两侧后,刚好与样品管两端的尼龙筛网接触,以便尽可能准确地测定样品两端的电位差和电导。

[0087] 使用方法为:将待测土壤样品紧实和均匀地填充到样品管管身 17 中,扣上样品管管帽 16,将组装好的样品管放进测量室 2 中间;连接好橡皮塞,连接好电解质溶液循环管路、液压计 3、电位计 4、电导率仪 5;接通电源,打开水泵阀门 7,打开废液排放口 14,弃去初始流出样品室的电解质溶液后关闭废液排放口 14;通过调节水泵流速以达到调节样品管两端压差的目的,当读数稳定时,记录流动电位数值和液压差,测定在不同液压差时的流动电位数值,获取相关数据用以计算流动电位系数。

[0088] 测定土壤流动电位的方法,测定步骤为:将土壤样品均匀填充至测量室的样品管中,连接好电解质溶液循环管路,将液压计和电位计连接在测量室两端;电解质溶液加入电解质溶液储液箱中,接通水泵电源,打开水泵阀门,使电解质溶液流经测量室中的土样并循环回到电解质溶液储液箱中,调节水泵阀门,记录不同流量时液压计和电位计的读数,同时,用电导率仪测定电解质溶液充满测量室时土壤样品管两端的总电导率,计算得到土壤表面的 zeta 电位。所述土壤样品为野外采回的原状土壤样品或经风干研磨后过 10 目筛的土壤样品,以使获得的土壤性质接近田间实际值。所述采用电导率仪直接测定含电解质溶液的土样两端的总电导率,该电导率包括了电解质溶液的电导率和土壤颗粒的表面电导率,使这一方法适用于不同浓度电解质溶液条件下土壤 zeta 电位的获取。

[0089] 实施例 8

[0090] 一种测定土壤流动电位的装置,本土壤流动电位测定装置的部件连接结构示意图如图 13 所示,包括电解质溶液储液箱 1,测量室 2,液压计 3,电位计 4,电导率仪 5,水泵 6,水泵阀门 7。水泵 6 与电解质溶液储液箱 1 相连,用于调节流速的水泵阀门 7 位于电解质溶液储液箱 1 和测量室 2 之间,测定流动电位、压差及总电导率的电位计 4、液压计 3 及电导率仪 5 连接在测量室 2 的两端。

[0091] 测量室 2 的内部结构图如图 14A 所示,包括 8-1 橡皮塞 A,8-2 橡皮塞 B,9-1 进水腔室,9-2 出水腔室,10-1Ag/AgCl 电极 A,10-2Ag/AgCl 电极 B,11-1 铂金电极 A,11-2 铂金

电极 B, 12-1 尼龙筛网 A, 12-2 尼龙筛网 B, 13 电解质溶液进水口, 14 废液排放口, 15 电解质溶液出水口, 16 样品管管帽, 17 样品管管身, 18 液压计测量接口。测量室 2 两侧为进水腔室 9-1 和出水腔室 9-2, 进水腔室 9-1 下方为电解质溶液进水口 13, 上方有液压计测量接口 18, 出水腔室 9-2 上方有电解质溶液出水口 15, 下方为废液排放口 14。测量室 2 内部中段放置样品管, 样品管由样品管管身 17 和样品管管帽 16 组成, 样品管管身 17 和样品管管帽 16 上各嵌有尼龙筛网 A12-1 和尼龙筛网 B12-2 以固定土壤和通过电解质溶液。测量室 2 的左右两侧分别连接有内嵌 Ag/AgCl 电极 A10-1、Ag/AgCl 电极 B10-2、铂金电极 A11-1 和铂金电极 B11-2 的橡皮塞 A8-1、橡皮塞 B8-2。电位计 4 的正负极通过与 Ag/AgCl 电极相连以测定流动电位。电导率仪 5 的两极通过与铂金电极相连以测定总电导率。

[0092] 本装置的操作过程为: 将待测土壤样品较紧实和均匀地填充到样品管管身 17 中, 扣上样品管管帽 16, 将组装好的样品管放进测量室 2 中间; 连接好橡皮塞, 连接好电解质溶液循环管路、液压计 3、电位计 4、电导率仪 5; 接通电源, 打开水泵阀门 7, 打开废液排放口 14, 弃去初始流出样品室的电解质溶液后关闭废液排放口 14; 通过调节水泵流速以达到调节样品管两端压差的目的, 当读数稳定时, 记录流动电位数值和液压差, 测定在不同液压差时的流动电位数值, 以获取一组数据用以计算流动电位系数。

[0093] 测定土壤流动电位的方法, 测定步骤为: 将土壤样品均匀填充至测量室的样品管中, 连接好电解质溶液循环管路, 将液压计和电位计连接在测量室两端; 电解质溶液加入电解质溶液储液箱中, 接通水泵电源, 打开水泵阀门, 使电解质溶液流经测量室中的土样并循环回到电解质溶液储液箱中, 调节水泵阀门, 记录不同流量时液压计和电位计的读数, 同时, 用电导率仪测定电解质溶液充满测量室时土壤样品管两端的总电导率, 计算得到土壤表面的 zeta 电位。所述土壤样品为野外采回的原状土壤样品或经风干研磨后过 10 目筛的土壤样品, 以使获得的土壤性质接近田间实际值。所述采用电导率仪直接测定含电解质溶液的土样两端的总电导率, 该电导率包括了电解质溶液的电导率和土壤颗粒的表面电导率, 使这一方法适用于不同浓度电解质溶液条件下土壤 zeta 电位的获取。

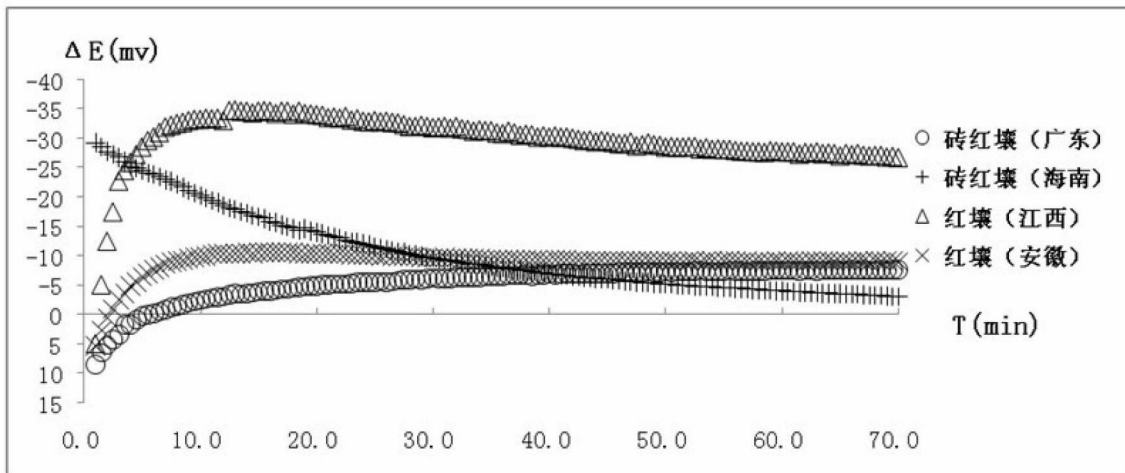


图 1

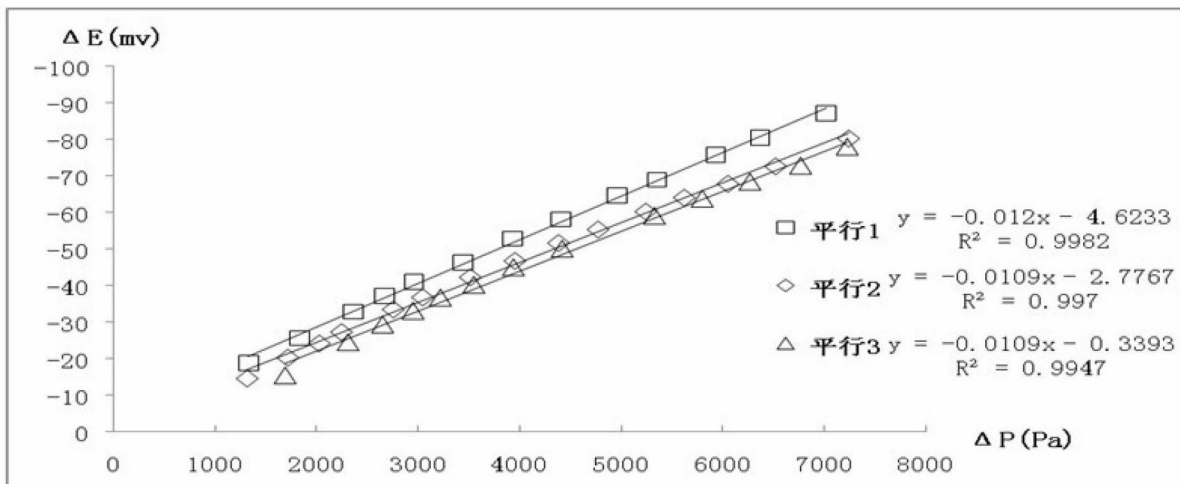


图 2

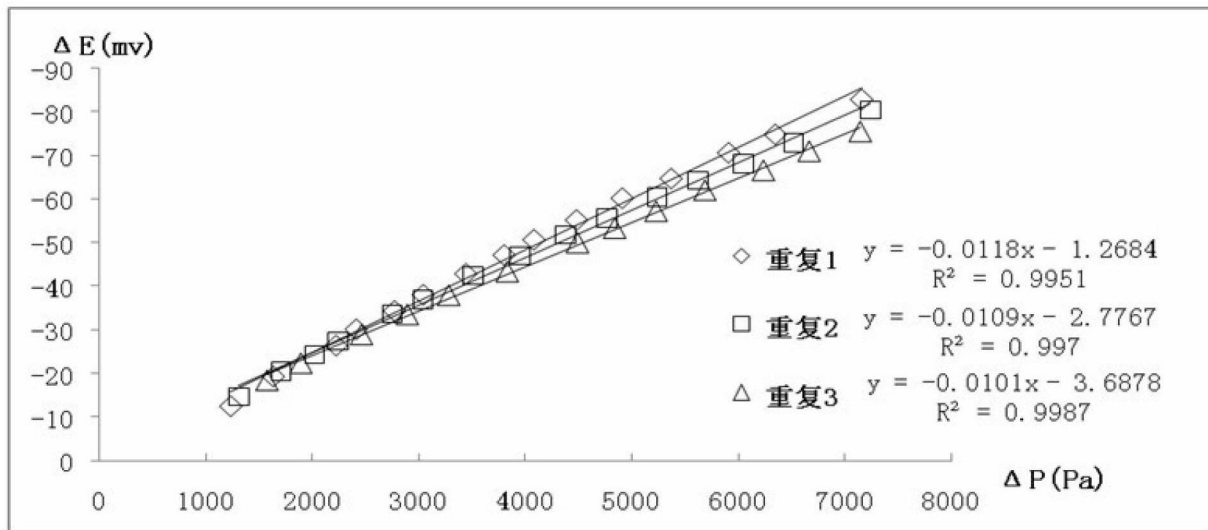


图 3

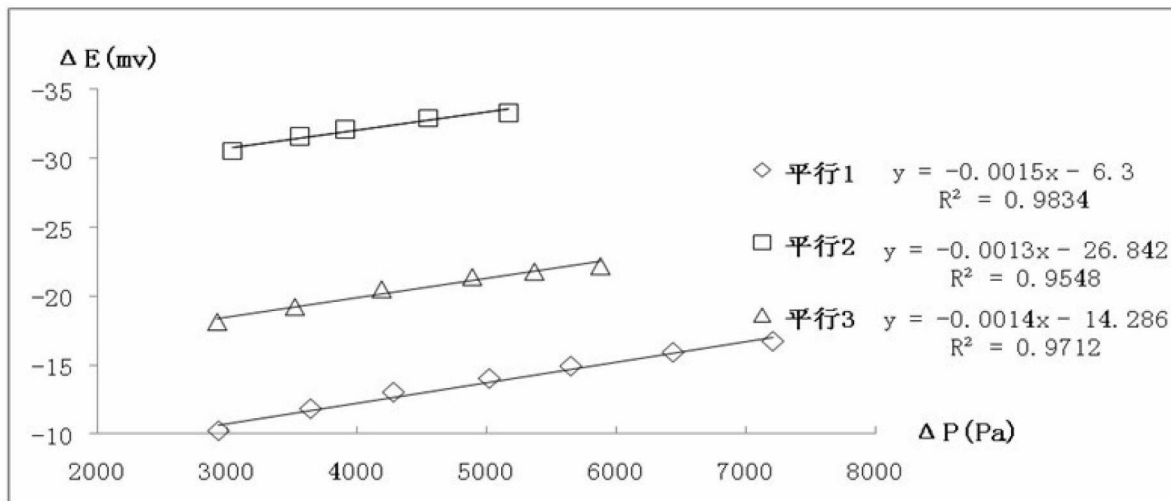


图 4

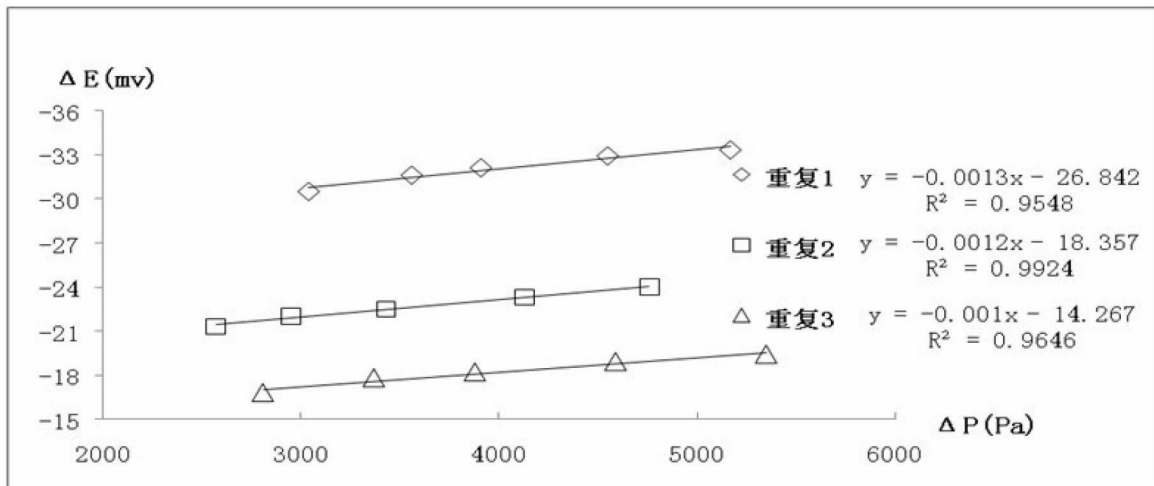


图 5

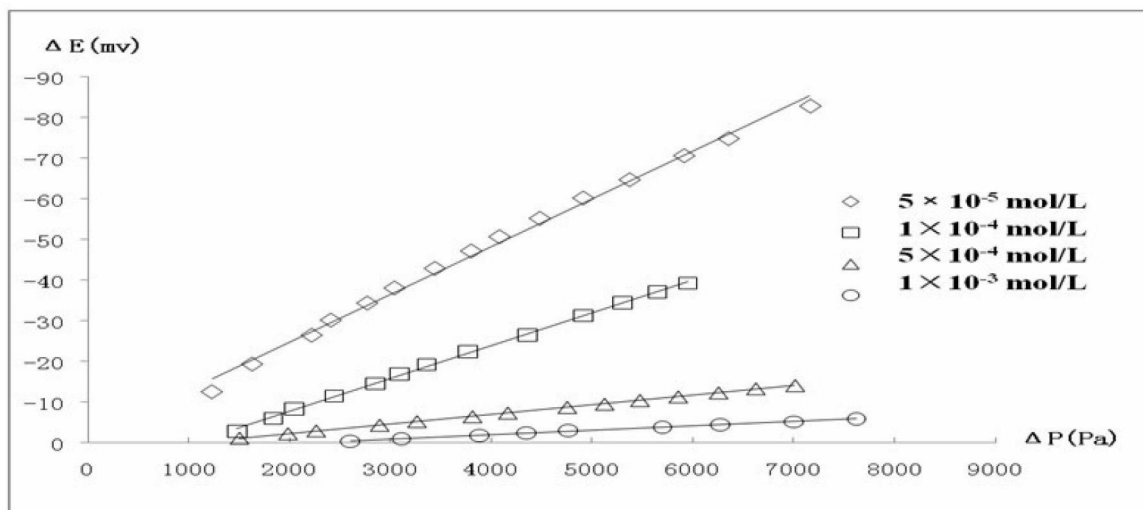


图 6

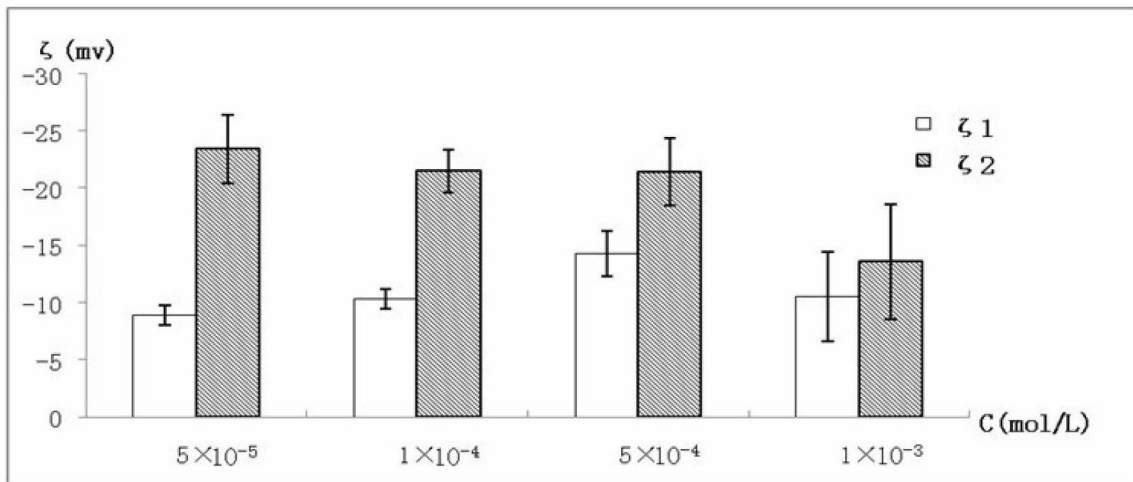


图 7

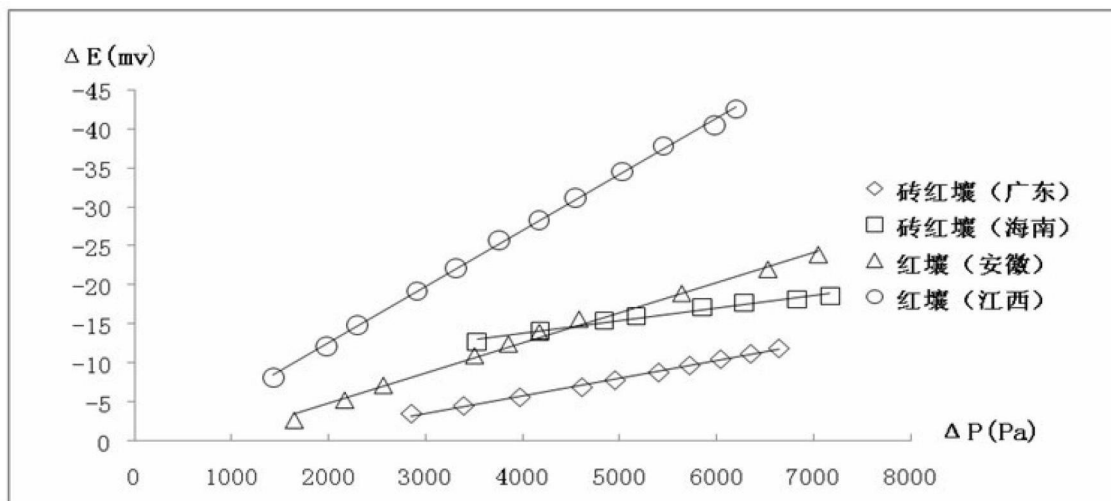


图 8

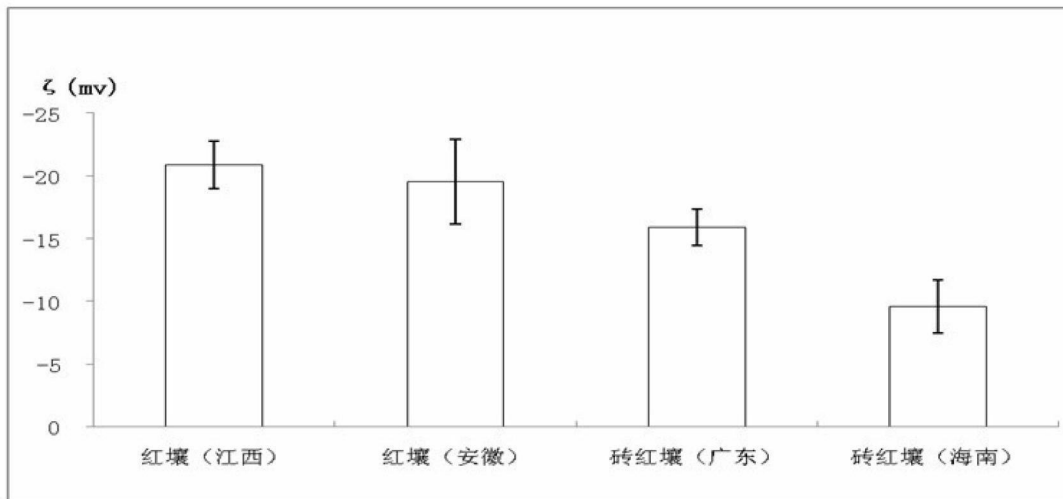


图 9

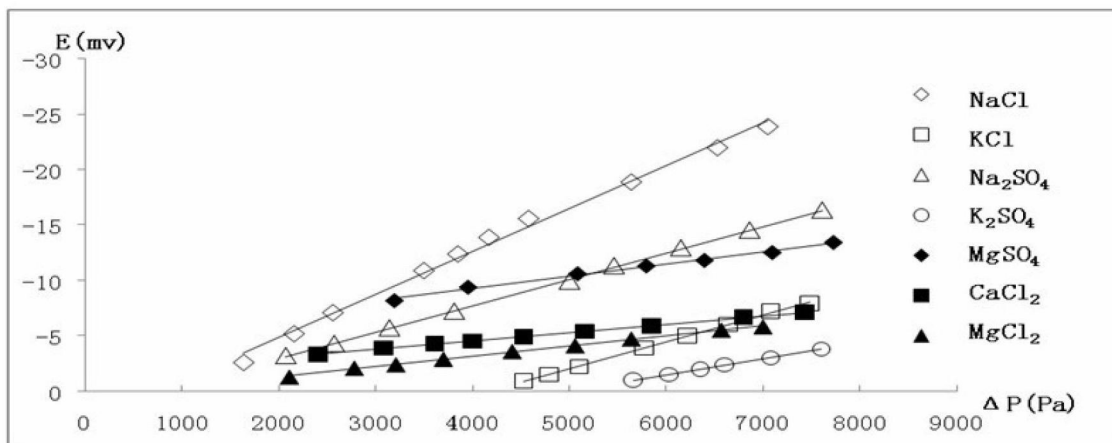


图 10

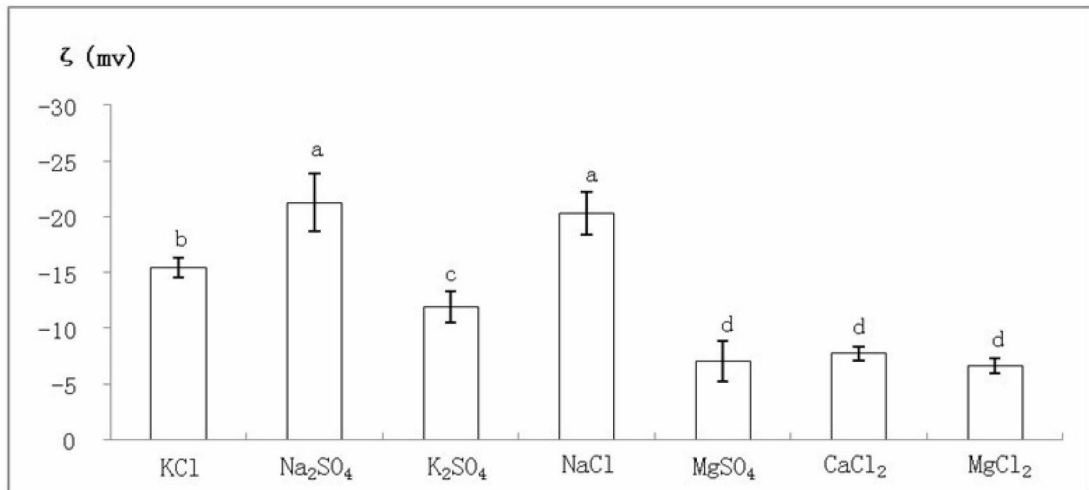


图 11

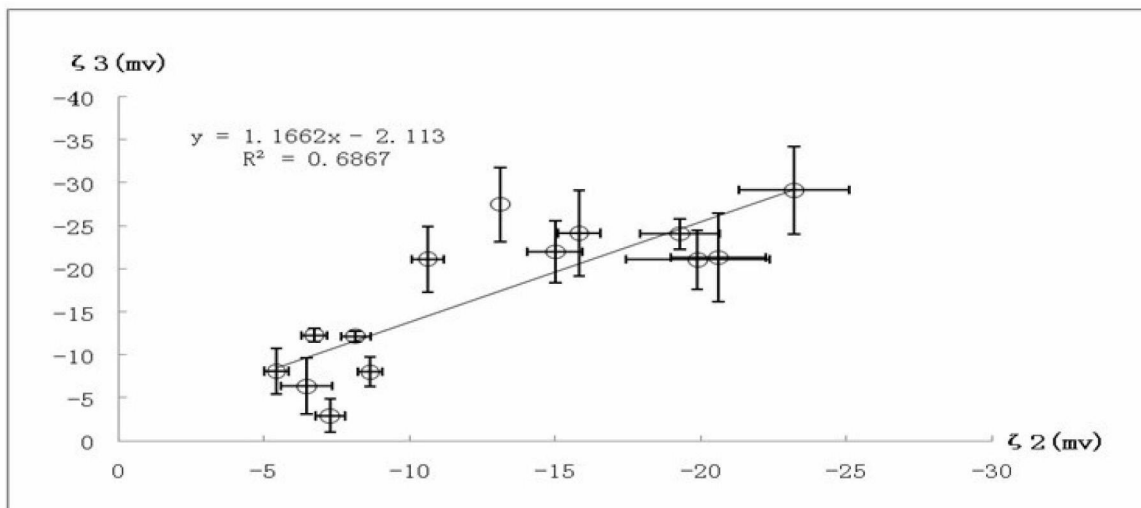


图 12

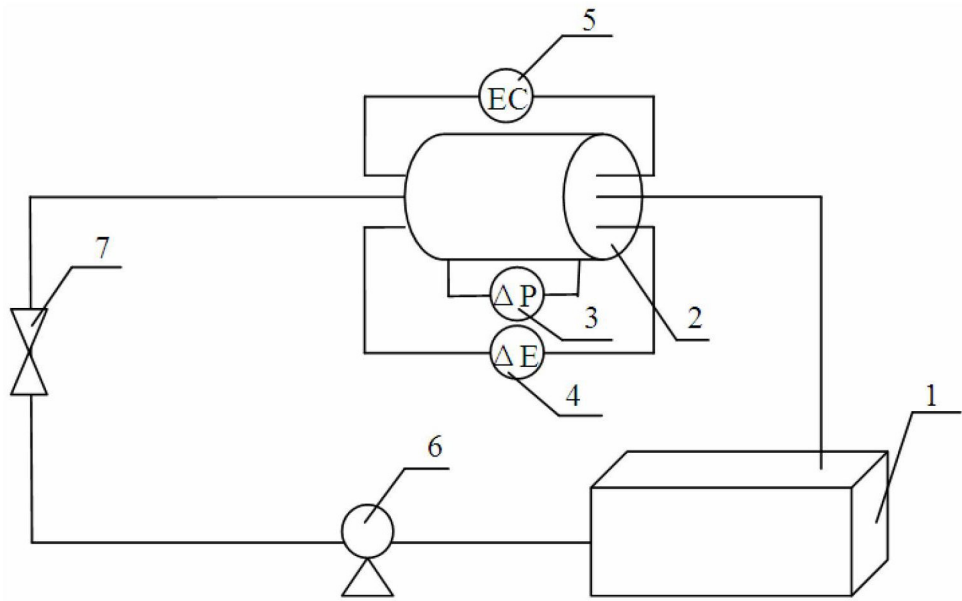


图 13

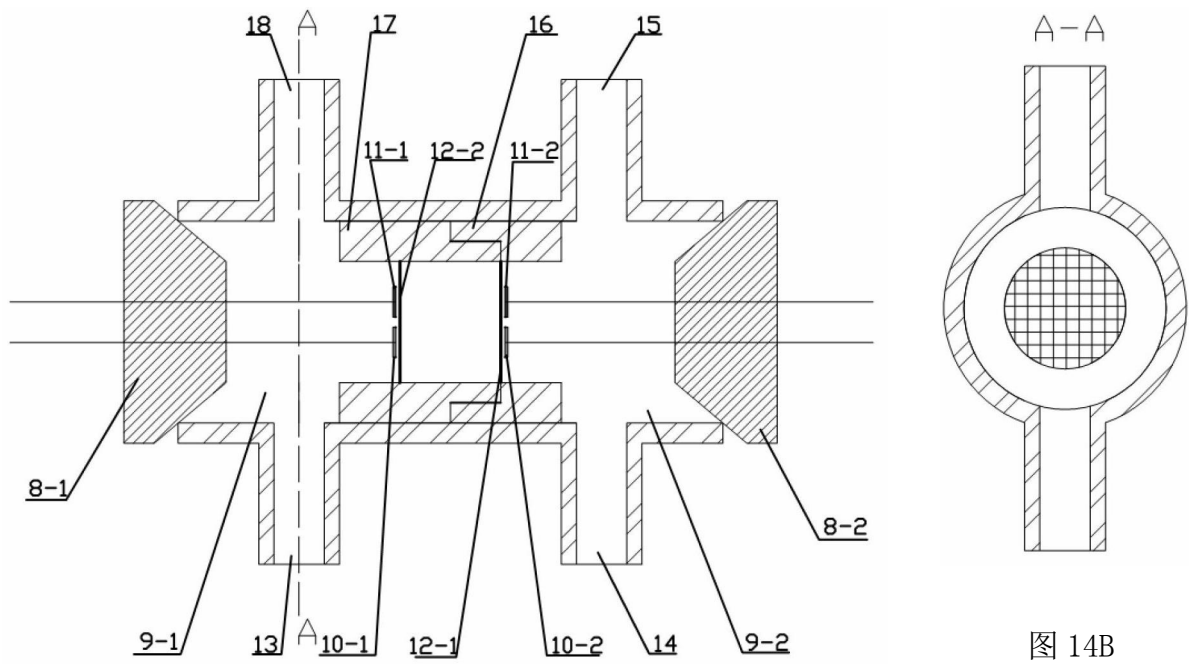


图 14A

图 14B