

# 几种氧化铁的离子吸附特性研究

邵宗臣 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

氧化铁是土壤中常见的氧化物,其中较为普遍的是针铁矿和赤铁矿,在某些土壤中也含有纤铁矿和无定形氧化铁。它们通常以极小的颗粒单独存在,或以胶膜状包裹在其它矿物颗粒的外面,有较大的比表面积,易受环境的影响,因此具有较高的活性,并对许多土壤的物理化学性质产生重要的影响。某些重金属离子和某些污染物进入土壤后的动向和行为,也深受土壤中氧化铁的影响。

氧化铁及其水合物是恒表面电位、可变电荷胶体<sup>[1]</sup>,其表面电荷具有pH因变性质。当定位离子 $H^+$ 和 $OH^-$ 离子等量时,氧化铁表面上净电荷则为零,此时体系pH值称为氧化铁的电荷零点(ZPC)。当pH低于ZPC时,氧化铁表面带正电荷,对阴离子如 $Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 离子发生非专性吸附。而在一定条件下,氧化铁又可与含氧酸和氟离子进行配位体交换,发生对阴离子的专性吸附。这两种吸附机理已为较多人用来解释氧化铁的离子吸附特征<sup>[2,3-15,20]</sup>。

土壤中的氧化铁和其它组分之间可能发生相互作用,要研究土壤中氧化铁的作用而又不受其它组分的干扰是困难的。因此,近年来广泛使用合成氧化铁,模拟土壤的发生条件来研究氧化铁在土壤中作用<sup>[34]</sup>。本研究使用合成氧化铁和模拟土壤条件的氧化铁与石英砂混合物为试样,观察其在 $NH_4Cl$ 和 $NaF$ 溶液中的吸附现象,了解氧化铁的某些表面化学性质,为研究土壤对某些阴离子的专性吸附提供部分资料和方法。

## 一、试样制备和试验方法

### (一) 试样制备

试样共三组,其中一组为合成氧化铁试样,其余二组为模拟土壤情况的石英砂包以氧化铁的混合试样。所有试样均过100孔筛。

1. 合成氧化铁试样组。(1) 针铁矿(代号G),按Atkinson等(1967)<sup>[11]</sup>合成针铁矿的方法制备。(2) 无定形氧化铁(代号A)用0.2M  $Fe(NO_3)_3$ 溶液加浓氨水至pH 7.0沉淀而成。沉淀用蒸馏水渗析到无 $NO_3^-$ 离子,30℃干燥。(3) 试样AH的制备方法开始同试样A,在完成渗析后,把沉淀连同水一并移入烧杯中,在100℃烘箱中老化三天,并让其自然干燥。(4) 赤铁矿(代号H),如上述,烘箱温度改为160℃,老化2天,并让其自然干燥,则可得到赤铁矿<sup>[19]</sup>。我们按此法所得的赤铁矿含部分无定形氧化铁。(5) 纤铁矿(代号L)是按Greenland和Oades(1968)<sup>[12]</sup>合成纤铁矿方法制备。

2. 石英砂和氧化铁混合试样,制备了二组。第1组试样含铁量较高,第2组则较低。石英砂均过100孔筛。

第1组混合试样共五个:依照上述制备针铁矿(G)、无定形氧化铁(A)、赤铁矿(H)和纤铁矿(L)的方法制备。但在沉淀氧化铁之前,加入一定量的石英砂,让氧化铁沉淀其表面。但实际情况可能是

包有氧化铁胶膜的石英砂和氧化铁的混合试样,并依次以 GQ-1, AQ-1, HQ-1 和 LQ-1 为代号。另按 Borggaard(1976)<sup>[4]</sup> 方法制备了针铁矿和赤铁矿混合样(代号 GHQ-1)。

第 2 组混合试样共五个:其中 GQ-2 按 Atkinson 等 (1967)<sup>[2]</sup> 制备针铁矿方法制备。AQ-2-1, AQ-2-2, AHQ-2 和 HQ-2 等样本则按前面制备试样 A 的方法,沉淀分别在 30℃, 60℃, 100℃ 和 160℃ 老化干燥而成。由于含铁量较低,未能得到 X 射线衍射鉴定。

三组氧化铁样本基本情况见表 1。样本的无定形氧化铁 ( $Fe_0$ ) 用 Schwertmann (1964) 的酸性草酸铵方法提取<sup>[17,22]</sup>。全铁 ( $Fe_t$ ) 用 1:1 HCl 温热溶解。提取的铁量均用邻菲罗啉比色法测定。

表 1 氧化铁样本的基本性质  
Table 1 Basic properties of iron oxides

样 本 Sample	pH ( $H_2O$ )	全 铁 Total iron $Fe_t$	无定形氧化铁 Amorphous iron oxide $Fe_0$	活 化 度 Degree of activity $Fe_0/Fe_t$	主要氧化铁组成* Main iron oxides
— $Fe_2O_3, \%$ —					
G	6.71	84.3	0.39	0.0046	针铁矿 Goethite
A	3.68	55.9	54.8	0.980	无定形氧化铁 Amorphous iron oxide
AH	3.31	75.3	61.5	0.817	无定形氧化铁,赤铁矿 Amorphous iron oxide, Hematite
H	3.06	83.0	32.8	0.395	赤铁矿 Hematite
L	3.82	82.8	43.3	0.523	纤铁矿 Lepidocite
GQ-1	7.12	9.02	0.157	0.0174	针铁矿 Goethite
AQ-1	3.88	9.84	9.52	0.967	无定形氧化铁 Amorphous iron oxide
HQ-1	3.16	9.28	6.56	0.707	赤铁矿,无定形氧化铁 Hema- tite, Amorphous iron oxide
LQ-1	4.20	5.23	4.03	0.771	纤铁矿 Lepidocite
GHQ-1	6.95	9.48	0.114	0.012	针铁矿,赤铁矿 Goethite, Hematite
GQ-2	7.29	3.40	0.051	0.015	未鉴定 N. D.
AQ-2-1	3.75	2.77	2.74	0.989	
AQ-2-2	3.62	3.10	3.17	1.02	
AHQ-2	3.59	2.67	2.57	0.962	
HQ-2	3.84	2.31	2.13	0.922	

\* 由杨德湧同志进行 X 射线衍射鉴定。

氧化铁的活化度 ( $Fe_0/Fe_t$ ) 常被用作氧化铁的结晶程度的相对量度<sup>[17,22]</sup>。Schwertmann 和 Taylor (1977)<sup>[23]</sup> 曾报告,结晶针铁矿和赤铁矿能溶于酸性草酸铵溶液中的仅 0.1%, 纤铁矿被溶解的约 68%, 而水铁矿(无定形氧化铁)则完全溶解。表 1 所示的结果与其颇为一致。

## (二) 试验方法

1. 氧化铁在  $NH_4Cl$  溶液中的吸附试验 500 毫克氧化铁样本加入 100 毫升不同 pH 的 0.01 N  $NH_4Cl$  溶液,振荡 3 小时,放置过夜,离心。测定上层清液的 pH 值、 $Cl^-$  离子和  $NH_4^+$  离子含量。用差减法求得该试样对离子的吸附量。pH 值用玻璃电极法测定。 $Cl^-$  离子用硝酸汞滴定法测定,用苯胍碳偶氮苯作指示剂。 $NH_4^+$  离子用蒸馏法测定。

2. 氧化铁表面羟基释放量的测定 依照 Huang 和 Jackson (1965) 方法<sup>[16]</sup>, 略有修改。在塑料瓶中, 称入 100 毫克氧化铁样本(或 1 克氧化铁与石英砂混合试样), 加 50 毫升中性 1 N NaF 溶液, 振荡 3 小时, 离心。清液贮于塑料瓶中测羟基释放量。沉淀留在离心管中供测氟离子吸附量用。

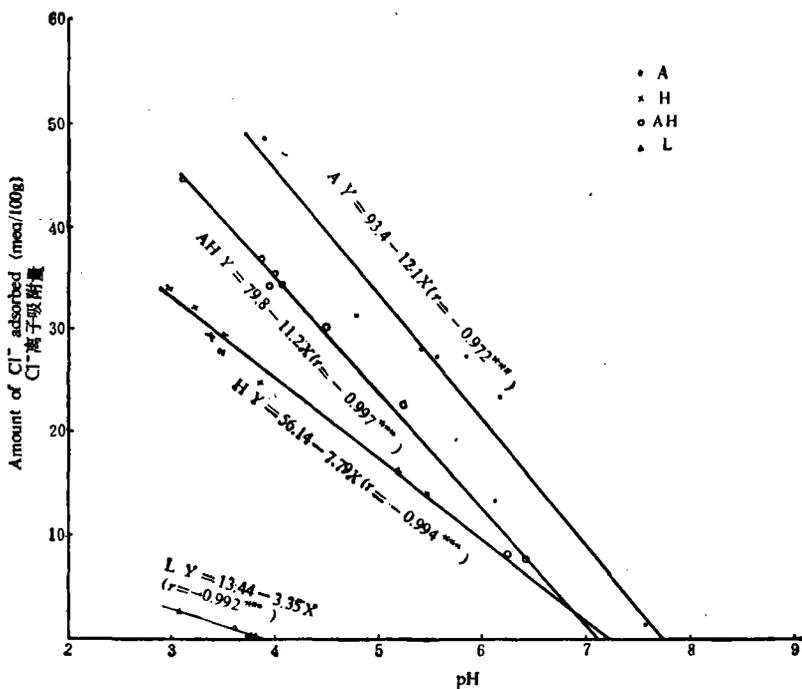
取一定体积的清液, 加过量的 HCl (浓度和体积已知), 然后用已知浓度的 NaOH 反滴定, 用酚酞作指示剂。同时吸取与待测液相同体积的 1 N NaF 溶液, 加入相等数量 HCl, 进行空白测定。从所消耗的 NaOH 量之差可计算羟基释放量值。

3. 氧化铁对氟离子吸附量的测定 在羟基释放量测定试验中, 离心分离后的沉淀, 用 25 毫升蒸馏水洗 2 次, 再用 95% 乙醇洗 4 次, 基本上无游离氟化物。然后向离心管中的沉淀加 20 毫升 0.05 N HNO<sub>3</sub>, 振荡 30 分钟, 接着再加 20 毫升 0.1 N KOH, 振荡 30 分钟, 离心。用氟离子选择电极测定溶液中氟离子量<sup>[17]</sup>。从溶液中氟离子含量可计算氧化铁对氟离子的吸附量。

## 二、结果和讨论

### (一) 氧化铁表面电荷与 pH 的关系及其电荷零点 (ZPC)

五个氧化铁样本在 0.01 N NH<sub>4</sub>Cl 溶液中对 Cl<sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子的吸附结果表明, 在低 pH 时, 氧化铁表面带正电荷, 以静电力吸附 Cl<sup>-</sup> 离子, 吸附量随着体系 pH 的升高而降低, 直至一定 pH 值时, 吸附量为零, 此时也不发生对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子的吸附, 即氧化铁表面净电荷为零。pH 再升高, 则发生氧化铁对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子的吸附, 说明表面带负电荷。随着 pH



注: 图中 G, A, H, AH, L 分别代表样品号, 详见文中说明(下同)

图 1a 氧化铁的 Cl<sup>-</sup> 离子吸附量与 pH 的关系 (0.01 N NH<sub>4</sub>Cl 溶液)

Fig. 1a The relationship between amount of Cl<sup>-</sup> adsorbed and pH (in 0.01N NH<sub>4</sub>Cl solution)

的升高,  $\text{NH}_4^+$  离子吸附量随之增加。

氧化铁对  $\text{Cl}^-$  离子的吸附量与体系 pH 之间呈极显著的负相关 (图 1-a)。样本 A (无定形氧化铁), H (赤铁矿), AH (无定形氧化铁和赤铁矿) 和 L (纤铁矿) 的相关系数  $r$  依次为  $-0.972^{***}$ ,  $-0.994^{***}$ ,  $-0.997^{***}$  和  $-0.992^{***}$ 。样本 G (针铁矿), 因试验中仅有一个 pH 发生对  $\text{Cl}^-$  离子的吸附, 未作回归线图。但它对  $\text{NH}_4^+$  离子的吸附量与 pH 呈良好的正相关(图 1-b), 其相关系数为  $0.984^*$ 。

氧化物的电荷零点 (ZPC) 其测定方法一般使用电位滴定法<sup>[2,7,8,25]</sup>。也有用反离子吸附法测定 ZPC<sup>[7]</sup>。本研究中, 氧化铁的定位离子仅为  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  离子, 所以其正电荷表现为对  $\text{Cl}^-$  离子的吸附, 负电荷表现为对  $\text{NH}_4^+$  离子的吸附。当体系的 pH 值相当于样本的 ZPC 时,  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{NH}_4^+$  离子的吸附量均应为零。反之,  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{NH}_4^+$  离子吸附量为零时 pH 值也可作为该氧化铁样本的 ZPC。因此, 根据图 1 回归方程式, 当  $Y = 0$  时,  $X$  值即相当于该样本的 ZPC。这样, 标本 G, A, H, AH 和 L 的 ZPC 依次为 pH 8.01, 7.72, 7.21, 7.12 和 4.01。这些结果与文献中报告的结果<sup>[2,7,8,24,25,33]</sup> 颇为接近。个别样本结果稍低一些, 可能与样本曾经干燥和磨细处理过有关<sup>[7]</sup>。

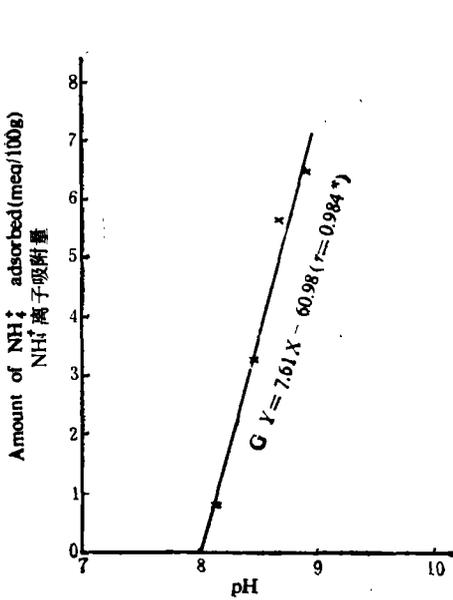


图 1b 氧化铁的  $\text{NH}_4^+$  离子吸附量与 pH 的关系 (0.01 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液)

Fig. 1b The relationship between amount of  $\text{NH}_4^+$  adsorbed and pH (in 0.01N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution)

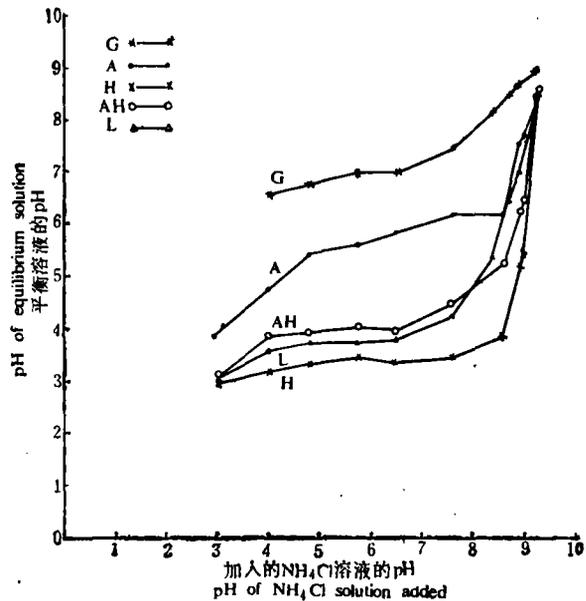


图 2 加入的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的 pH 和平衡溶液的 pH 之间关系

Fig. 2 The relationship between pH of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution added and pH of equilibrium solution

### (二) 氧化铁的缓冲性能

从图 2 可以看出, 加入的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液在一定的 pH 值以下时, 氧化铁样本表现出对溶液 pH 有较大的缓冲性, 溶液 pH 超过 8.0 时, 曲线出现突跃。作者在研究氧化铁标本对 0.01 N  $\text{KNO}_3$  溶液吸附时也发现类似情况。

氧化铁表面对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 pH 表现出的缓冲性可能与其两性性质有关。氧化铁表面的羟基是两性的,一半羟基是酸性的,另一半是碱性的<sup>[3]</sup>。但是否易于解离出质子或吸附质子,又受到羟基配位的影响。例如,Russell 等(1974)<sup>[30]</sup>提出了针铁矿表面(100)面上有 A, C 和 B 型三类羟基,它们分别与 1 个, 2 个及 3 个  $\text{Fe}^{3+}$  离子配位。这对它们的酸-碱行为有不同影响,其中活性最大的 A 型羟基是最碱性的<sup>[18]</sup>。所以针铁矿表面在酸性范围表现出对酸的 ( $\text{H}^+$  的) 缓冲作用。其它氧化铁在水溶液体系中,由于表面羟基化,也有类似的表面结构和活性<sup>[3,24,25,33]</sup>,因而也表现出缓冲性。

### (三) 氧化铁的氟离子吸附量和羟基释放量

氧化铁与  $\text{NaF}$  溶液作用时,氧化铁表面上部分配位体(配位羟基和配位水合基)与  $\text{F}^-$  离子进行配位体交换,发生  $\text{F}^-$  离子专性吸附<sup>[13-15]</sup>,同时释放出大量  $\text{OH}^-$  离子,导致体系 pH 上升和表面正电荷减少或负电荷增加。由表 2 可见,氧化铁样本与中性 1 N  $\text{NaF}$  溶液作用时,虽然溶液 pH 与氧化铁标本的 ZPC 相近,氧化铁表面几乎不带电荷或带负电荷,但仍表现出对氟离子的吸附,同时释放出  $\text{OH}^-$  离子使溶液 pH 上升。氟离子的吸附量与羟基释放量呈极显著的正相关,同时还发现氧化铁对氟离子的吸附量和羟基释放量均与样本中无定形氧化铁含量呈极显著正相关(表 3)。氟离子吸附量与羟基释放量的比值 ( $\text{F}/\text{OH}$ ) 也与无定形氧化铁含量呈极显著正相关。实际上,上述合成氧化铁样本老化程度是不同的,而无定形氧化铁含量才反映了氧化铁试样的活性变化。Huang 和 Jackson (1965)<sup>[16]</sup>, Bracewell 等(1970)<sup>[6]</sup>和 Perrott 等(1976)<sup>[26,27]</sup>也发现在与氟化物作用时, X 射

表 2 氧化铁的氟离子吸附量和羟基释放量  
(在 1 N  $\text{NaF}$  溶液中)

Table 2 The  $\text{F}^-$  adsorbed and  $\text{OH}^-$  released of iron oxides  
(in 1N  $\text{NaF}$  solution)

样 本 Sample	pH		$\text{F}^-$ 吸附量 (meq/100g) $\text{F}^-$ adsorbed	$\text{OH}^-$ 释放量 (meq/100g) $\text{OH}^-$ released	F/OH
	NaF 溶液 NaF solution	平衡溶液 Equilibrium solution			
G	7.55	8.24	17.5	9.25	1.89
A	7.55	8.45	75.3	13.8	5.46
AH	7.55	8.18	57.3	11.5	4.98
H	7.55	8.17	55.7	9.20	6.05
L	7.55	8.11	57.8	7.69	7.52
GQ-1	7.64	8.27	1.28	0.93	1.37
AQ-1	7.64	8.54	7.10	2.23	3.18
HQ-1	7.64	8.21	5.56	1.36	4.09
LQ-1	7.64	8.15	3.66	0.82	4.46
GHQ-1	7.64	8.31	1.28	0.88	1.45
GQ-2	7.69	8.22	1.24	0.97	1.57
AQ-2-1	7.69	8.51	3.26	1.52	2.14
AQ-2-2	7.69	8.39	4.29	1.56	2.75
AHQ-2	7.69	8.40	3.00	1.57	1.91
HQ-2	7.69	8.39	2.16	1.04	2.08

线衍射无定形的或结晶不良的物质比结晶良好的矿物产生较多的  $\text{OH}^-$  离子。此外,还可以看到氟离子吸附量 ( $Y_1$ ) 和羟基释放量 ( $Y_2$ ) (以  $\text{meq}/100\text{g Fe}_2\text{O}_3$  表示时) 均与氧化铁的活化度 ( $X$ ) 呈显著的指数正相关,即  $Y_1 = 20.8(5.54^x)$ ,  $r = 0.918^{***}$ ,  $n = 15$ ;  $Y_2 = 10.0(3.16^x)$ ,  $r = 0.703^{**}$ ,  $n = 15$ 。这也进一步支持了氧化铁的活性在氟离子吸附和羟基释放中起的重要作用。

表 3 氟离子吸附量 (F) 和羟基释放量 (OH) 与无定形氧化铁含量 ( $\text{Fe}_0$ ) 之间的关系

Table 3 The correlation of  $\text{F}^-$  adsorbed (F) and  $\text{OH}^-$  released (OH) with content of amorphous iron oxide ( $\text{Fe}_0$ )

变 量 Variable		相 关 系 数 Correlation coefficient $r$	样 本 数 Sample number $n$	迴 归 方 程 式 Regression equation
Y	X			
F	$\text{Fe}_0$	0.952***	15	$Y = 2.25 + 1.17X$
OH	$\text{Fe}_0$	0.856***	15	$Y = 1.57 + 0.18X$
F/OH	$\text{Fe}_0$	0.805***	15	$Y = 2.33 + 0.072X$
OH	F	0.930***	15	$Y = 1.12 + 0.16X$

\*\*\* 显著性 0.1%。

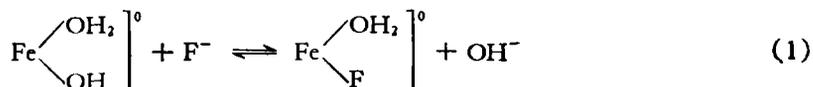
Significant at 0.1% level.

#### (四) 影响氟离子吸附和羟基释放因子的探讨

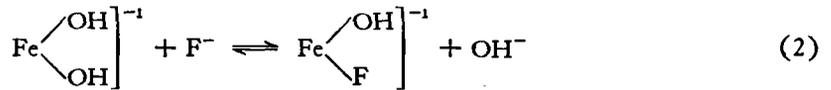
氟化物溶液与某些土壤,铝硅酸盐和氧化物作用时,发生氟离子吸附,同时释放出大量  $\text{OH}^-$  离子,使溶液 pH 升高,这曾引起土壤化学工作者的兴趣,不少人研究了与氟化物作用的机理。一部分人认为主要是吸附反应,即晶格表面  $\text{OH}^-$  基与  $\text{F}^-$  离子进行化学当量的交换<sup>[5,10,29]</sup>,另一部分人则认为主要是生成新的化合物如氟铝酸盐络合物<sup>[16,31]</sup>或冰晶石<sup>[32]</sup>等,破坏了矿物结构释放出  $\text{OH}^-$  离子。但大部分研究偏重于铝硅酸盐矿物及氧化铝与氟化物的作用。对氧化铁与氟化物作用的研究则很少。

自 Hingston 等 (1967, 1968, 1972)<sup>[13-15]</sup> 提出了针铁矿表面的配位体交换理论以来,倾向于以氧化铁表面配位体与氟离子的交换来解释氧化铁对氟离子的专性吸附。Russell 等 (1974)<sup>[30]</sup> 曾提出了针铁矿表面的模式,后为 Parfitt 等 (1976)<sup>[23]</sup> 和 Parfitt 与 Russell (1977)<sup>[22]</sup> 所证实,并认为 A 型 OH 基是涉及配位体交换的唯一基团。所以  $\text{F}^-$  离子只与 A 型 OH 基发生配位体交换,而不能置换 B 型和 C 型 OH 基。一个 A 型  $\text{Fe}-\text{OH}$  基与一个  $\text{F}^-$  离子交换生成单键复合体<sup>[20,21]</sup>。

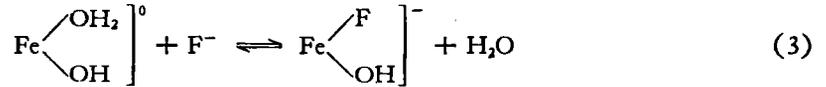
本研究使用中性 1 N NaF 溶液,溶液 pH 接近氧化铁 ZPC,氧化铁表面几乎中性或带少量负电荷。配位 OH 基与 F 离子交换反应为



或



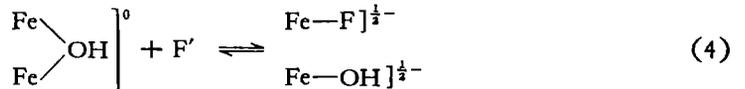
从上述反应来看,  $\text{F}^{-}$  离子与  $\text{OH}^{-}$  离子应进行等当量交换,  $\text{F}/\text{OH}$  当量比值应接近于 1。但从实验结果(表 2)看出,  $\text{F}/\text{OH}$  比值均大于 1。所以,  $\text{F}^{-}$  离子除了与配位羟基发生配位体交换而吸附外,还同时与配位水合基发生配位体交换而被吸附<sup>[13-15,28]</sup>。



这样,  $\text{F}/\text{OH}$  当量比值至多只可达到 2, 还不足以解释  $\text{F}/\text{OH}$  比值更大的情况。

Rajan 等(1974)<sup>[28]</sup>认为,在酸性 pH 值时,配位体基团与磷酸盐发生配位体交换的反应能力为配位水合基  $\geq$  配位羟基  $>$  桥接羟基。在氟化物与氧化铁表面配位体进行配位体交换时,是否可能也存在这样情况,即大部分  $\text{F}^{-}$  离子先与配位水合基进行交换,然后小部分与配位羟基进行交换。当反应平衡时,如 100 个  $\text{F}^{-}$  离子与 90 个配位  $-\text{OH}_2$  基和 10 个配位,  $-\text{OH}$  基发生交换,这样  $\text{F}/\text{OH}$  比值就成了 10。当然,这尚需进一步研究加以确证。

Rajan 等(1974)<sup>[28]</sup>在研究氧化铝对磷酸盐的吸附时,认为在较高的磷酸盐浓度时除了主要依取代配位羟基和配位水合基发生吸附外,还提出桥接羟基( $\text{Al}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Al}$ )的破裂而产生新的吸附位的机理,来解释磷酸盐的追加吸附。对氧化铁与氟化物的作用中是否也有可能存在类似反应(如下式示意),而发生氧化铁对氟离子的吸附。



Huang 和 Jackson (1965)<sup>[36]</sup>曾提出氟化物与氧化铁生成氟铁酸盐络合物的反应机理。我们认为在使用中性当量 NaF 溶液的条件下,这是不太可能的。早在 1952 年,Turner 和 Rice<sup>[36]</sup>就证明,中性 1N  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液与新合成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或三水铝矿作用能生成难溶性  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , 而中性的 1N  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  不发生作用,  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  仅在酸性条件下是稳定的,在中性或碱性条件下被破坏生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。Brydon 和 Day (1970)<sup>[9]</sup>也已证明,其反应式为:



在中性 1N NaF 溶液中,当 M 是 Al 时反应向右进行,而 M 是  $\text{Fe}^{+3}$  时,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  是最稳定的,不大可能生成六氟铁酸盐。何群(1981)曾使用合成针铁矿(样本 G)经中性 1N NaF 溶液处理 72 小时,发现处理前后的 X 射线衍射没有什么变化,也没有发现  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  的生成。

上面讨论中提到,氟离子的吸附量 (F) 以及氟离子吸附量与羟基释放量比值 ( $\text{F}/\text{OH}$ ) 均与氧化铁样本中无定形氧化铁含量呈极显著正相关(表 2, 3)。从表 2 中发现,其中几个以针铁矿为主而无定形氧化铁含量很低的样本如 G, GQ-1, GHQ-1 和 GQ-2 等的  $\text{F}/\text{OH}$  比值稍接近于 1, 而无定形氧化铁含量大的样本如 A, AH, H, L, AQ-1, HQ-1 和 LQ-1 等比值就大,这是否与无定形氧化铁有较大的比表面积和较大的活性有关。

Perrott 等 (1976)<sup>[27]</sup> 研究了 pH 对 NaF 与无定形氧化铁反应的影响, 发现在 pH 7.5 时氧化铁的 OH 基释放量仅是在 pH 6.0 时释放量的  $\frac{1}{5}$ 。所以在本研究的 pH 范围内 (pH 7.55—7.69), 释放的 OH 量是很少的, 这是否也是造成无定形氧化铁含量高的样本的 F/OH 比值大的一个原因。

### 三、结 语

我们采用氧化铁与 0.01 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液平衡法, 研究了氧化铁的表面性质。结果表明, 氧化铁表面电荷与体系 pH 密切相关。氧化铁的正电荷 (用  $\text{Cl}^-$  离子吸附量表示) 与 pH 呈极好的负相关, 而负电荷 (用  $\text{NH}_4^+$  离子吸附量表示) 与 pH 呈良好的正相关。对纯合成氧化铁体系, 从反离子吸附量为零时 pH 得到的 ZPC 值接近于用电位滴定法得到的 ZPC 值。氧化铁表面羟基的碱性在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的酸性溶液中表现出对  $\text{H}^+$  离子的缓冲性。

氧化铁样本在中性 1 N NaF 溶液中的氟离子吸附量, 羟基释放量以及两者的比值 (F/OH) 均与试样中无定形氧化铁含量成极显著正相关, 说明无定形氧化铁是氧化铁中极活性的部分。氟离子吸附量也与羟基释放量呈很好的正相关。氟离子吸附量大于羟基释放量是否可解释为: (1) 氧化铁除了依配位羟基与氟离子发生配位体交换外, 配位水

合基也会同时或先于羟基与氟离子发生交换。(2) 氧化铁样本中桥接羟基 ( $\text{Fe}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Fe}$ ) 的破裂, 产生新的 Fe—F 键合, 发生氧化铁对氟离子的吸附。(3) 无定形氧化铁的含量也是一个重要的因素。

### 参 考 文 献

- [1] 吴方正、叶兆杰、汤良玉、蒋式洪, 1979: 用氟离子选择性电极测定植物和土壤中的氟。土壤通报, 第3期, 22—24页。
- [2] Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1967: Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 71:550—558.
- [3] Boehm, H. P., 1971: Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. *Dis. Faraday Soc.*, 52:264—275.
- [4] Borggaard, O. K., 1976: Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a mixture of amorphous iron oxides, goethite and hematite. *J. Soil Sci.*, 27:478—486.
- [5] Bower, C. A. and Hatcher, J. T., 1967: Adsorption of fluoride by soils and minerals. *Soil Sci.*, 103:151—154.
- [6] Bracewell, J. M., Campbell, A. S. and Mitchell, B. D., 1970: An assessment of some thermal and chemical techniques used in the study of the poorly-ordered aluminosilicates in soil clays. *Clay Minerals*, 8:325—335.
- [7] Breeuwsma, A. and Lyklema, J., 1971: Interfacial electrochemistry of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *Dis. Faraday Soc.*, 52:324—333.
- [8] Breeuwsma, A. and Lyklema, J., 1973: Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *J. Colloid. Interface Sci.*, 43: 437—448.
- [9] Brydon, J. E. and Day, J. H., 1970: Use of the Fieldes and Perrouts sodium fluoride test to distinguish the B horizons of podzols in the field. *Can. J. Soil Sci.*, 50:35—41.

- [10] Dickman, S. R. and Bray, R. H., 1941: Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Sci.*, 52:263—273.
- [11] Gast, R. G., 1977: Surface and colloid chemistry. In Dixon, J. B. and Weed, S. B. ed. "Minerals in Soil Environments." pp. 27—73, Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Madison. Wisconsin.
- [12] Greenland, D. J. and Oades, J. M., 1968: Iron hydroxides and clay surfaces. *Trans. 9th. Inter. Congr. Soil Sci.*, 1:657—668.
- [13] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1967: Specific adsorption of anions. *Nature*, 215:1459—1461.
- [14] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1968: Specific adsorption of anions on goethite. *Trans. 9th. Inter. Congr. Soil Sci.*, 1:669—678.
- [15] Hingston, F. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23:177—192.
- [16] Huang, P. M. and Jackson, M. L., 1965: Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29:661—665.
- [17] Landa, F. R. and Gast, R. G., 1973: Evaluation of crystallinity in hydrated ferric oxides. *Clays Clay Miner.*, 21:121—130.
- [18] Madrid, L. and de Arambarri, P. 1978: Adsorption isotherms and hysteresis of proton adsorption by goethite. *Geoderma*. 21:199—208.
- [19] Milligan, W. O. 1952: Hydrous and hydrated ferric oxides. In "Problems of Clay and Leterites Genesis". pp. 232—233. *Am. Inst. Mining. Met. Eng. New York*.
- [20] Parfitt, R. L., 1978: Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30:1—50.
- [21] Parfitt, R. L., 1980: Chemical properties of variable charge soils. In Theng, B. K. G. ed. "Soil with Variable Charge". pp. 167—194, *New Zealand Soc. Soil Sci.*
- [22] Parfitt, R. L. and Russell, J. D., 1977: Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Sci.*, 28: 297—305.
- [23] Parfitt, R. L., Russell, J. D. and Farmer, V. C., 1976: Confirmation of the surface structures of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and phosphated goethite by infrared spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I*. 72: 1082—1087.
- [24] Parks, G. A., 1965: The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65:177—198.
- [25] Parks, G. A. and de Bruyn, P. L. 1962: The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66: 967—972.
- [26] Perrott, K. W., Smith, B. F. L. and Inkson, R. H. E., 1976: The reaction of fluoride with soils and soil minerals. *J. Soil Sci.*, 27:58—67.
- [27] Perrott, K. W., Smith, B. F. L. and Mitchell, B. D., 1976: Effect of pH on the reaction of sodium fluoride with hydrous oxides of silicon, aluminium, and iron, and with poorly ordered aluminosilicates. *J. Soil Sci.*, 27:348—356.
- [28] Rajan, S. S. S., Perrott, K. W. and Saunders, W. M. H., 1974: Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate at constant pH values. *J. Soil Sci.*, 25:438—447.
- [29] Romo, L. A., 1954: Role of lattice hydroxyls of kaolinite in phosphate fixation and their replacement by fluoride. *J. Colloid Sci.*, 9:385—392.
- [30] Russell, J. D., Parfitt, R. L., Fraser, A. R. and Farmer, V. C., 1974: Surface structure of gibbsite, goethite and phosphated goethite. *Nature.*, 248: 220—221.
- [31] Samson, H. R., 1952: Fluoride adsorption by clay minerals and hydrated alumina. *Clay Miner. Bull.*, 1:266—271.
- [32] Schwertmann, U., 1964: The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction

- with acid ammonium oxalate. Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenkd., 105:194—201.
- [33] Schwertmann, U., and Taylor, R. M., 1977: Iron oxides. In Dixon, J. B. and Weed, S. B. ed. "Minerals in Soil Environments". pp. 145—180, Soil Sci. Soc. Amer. Inc. Madison. Wisconsin.
- [34] Schwertmann, U. and Taylor, R. M., 1981: The significance of oxides for the surface properties of soils and the usefulness of synthetic oxides as models for their study. Bull. Inter. Soc. Soil Sci., No. 60, 1981/2. pp. 62—66.
- [35] Semmens, B. and Meggy, A. B. 1966: The reaction of kaoline with fluoride. I. Effect of neutral and acid sodium fluoride solutions. J. Appl. Chem. 16:122—125.
- [36] Turner, R. C. and Rich, H. M., 1952: Role of the fluoride ion in release of phosphate adsorbed by aluminium and iron hydroxides. Soil Sci., 74:141—148.

## STUDY ON ION ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SOME IRON OXIDES

Shao Zongchen and Chen Jiafang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

### Summary

The present paper deals with the surface properties of some iron oxides by means of the equilibrium of iron oxides with 0.01N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution. The results showed that surface charge of iron oxide was closely related with the pH. Positive charge of iron oxides (represented by  $\text{Cl}^-$  ion adsorbed) was significantly negatively correlated with the pH, but negative charge (represented by  $\text{NH}_4^+$  ion adsorbed) was positively correlated with the pH. For synthetic iron oxides, the zero point of charge (ZPC) obtained when the adsorption capacity of counterions was equal to zero approximated that obtained from the potentiometric titration. Basic property of surface hydroxyl of iron oxide showed buffering effect on the  $\text{H}^+$  ions in acid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution.

Adsorption capacity of fluoride ion (F), amount of hydroxyl released (OH) and the ratio of F to OH (F/OH) of iron oxides were significantly positively correlated with the content of amorphous iron oxide in neutral 1 N NaF solution. It indicates that amorphous iron oxide is a very active fraction of iron oxides. F adsorbed was positively correlated with the OH released. The phenomenon of F adsorbed more than OH released in some iron oxides may imply that in addition to ligand exchange between hydroxo-groups of iron oxide and fluoride ions, there occurs simultaneously or previously the ligand exchange between

quo groups of iron oxide and fluoride ions; breaking of  $\text{Fe}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Fe}$  and linking of new  $\text{Fe}-\text{F}$  may also be responsible for the additional adsorption of fluoride; in addition, amorphous iron oxide content is also a important factor.