第 34 卷 第 4 期
1997 年 11 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol.34, No.4
Nov., 1997

不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点*

刘 凡 介晓磊 贺纪正 周代华
徐凤琳 李学垣
(华中农业大学，武汉 430070)

摘 要

应用 XPS 技术研究了不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点。结果表明：磷浓度一定时，低 pH 值有利于形成磷的单基配位，高 pH 值有利于形成磷的双基配位。体系 pH 值升高，针铁矿表面的单基配位磷即较快地向双基配位磷转化；pH 降低，双基配位磷则缓慢地向单基配位磷转化。分析认为，体系 pH 通过影响溶液中磷酸根的离子类型来影响针铁矿表面吸附磷的配位形式，pH 变化引起表面磷酸根质子的解离和缔合，是导致针铁矿表面磷配位形式转变的重要原因。双基配位磷的稳定性比单基配位磷的高，原因在于两种表面配合物的键能和结构不同。

关键词 针铁矿，磷，吸附，配合物。

热带和亚热带是我国主要的农区之一，主要土壤为红，黄壤或砖红壤，缺磷或施磷不当往往是限制作物高产的重要因素。铁铝氧化物是这一地区土壤中最常见和含量高的氧化物，其可变电荷表面对磷的固定，是影响磷素在土壤中的浓度，形态，化学行为和生物有效性的重要原因。有关此类研究一直是土壤化学领域里的热点，对铁铝氧化物表面固磷机理的探讨，则是这些研究的核心和前沿[1—6]。目前认为，磷在氧化物表面的吸附是以化学键形式与表面吸附点的键合，但这些研究所采用的是平衡吸附，追加吸附，解吸或红外光谱等分析方法，得到的多是间接证据[1—5]。随着测试手段的改进，近年来应用 X 射线光电子能谱(XPS)分析，直接探测了氧化铁表面吸附磷的结构信息和化学状态。初步证实专性吸附的磷在针铁矿表面有两种相近的化学状态，分别为单基配位和双基配位形式；随着溶液中含磷浓度的增加，由单-双基配位向单基配位转化[7]。但就有关不同 pH 体系和体系 pH 转化条件下，氧化铁表面吸附磷的化学状态及其配位稳定性仍不清楚，本文就此作进一步探讨。

* 国家自然科学基金资助课题(批准号：49471044)。
收稿日期：1995-09-29；收到修改稿日期：1996-08-22

1 材料与方法

1.1 针铁矿的制备

制备方法见参考文献[7]。将针铁矿合成样经去离子水洗数次后，用电渗析法净化，50℃下烘干备用。

1.2 针铁矿对磷的吸附

取8份针铁矿试样分别置于8个小烧杯中，各加去离子水并用稀HCl或稀KOH溶液分别调节悬液pH为4.5，7.0和9.0，再分别加入对应pH的KH_2PO_4溶液(使样/液比为1/50)，其中G4-G6，G8-G10号样液中磷酸盐浓度为1×10^{-2} mol/L，G7为3×10^{-2} mol/L，G11为1×10^{-3} mol/L。用AT-117型自动电位滴定仪搅拌，监测pH值，滴加0.02967mol/L盐酸以中和反应过程中释放的羟基，保持体系pH值恒定。一个小时后反应基本结束，记下实际所耗的HCl量，25±1℃下平衡24h后，离心G4-G7，G11号样，测定磷吸附量。G8(pH4.5)，G9(pH9.0)的pH分别调至9.0和4.5，继续平衡24小时，离心测磷，G10(pH9.0)的pH调至4.5后，继续平衡72小时，离心测磷。上述试样经不同处理后的磷吸附量见表1。所有试样的残留物先用去离子水洗一次，接着再用乙醇洗三次，最后将残留物在50℃下烘干，备用。

1.3 X射线光电子能谱(XPS)分析

取上述烘干样在ESCALAB MKⅢ X射线光电子能谱仪上，用MgK_α X射线分析P_{2P}电子结合能(BE)。分析时的真空为3×10^{-7}Pa，电子出射角40°，能量准确度±0.1eV，用C_{1s} = 284.60eV进行能量校正，灵敏度因子为0.39。

2 结果与分析

2.1 不同处理条件下针铁矿表面的磷吸附量

由表1中的数据可以看出：(1)G4，G5和G6号样的磷溶液浓度相同，恒定pH值分别为4.5，7.0和9.0，它们的磷吸附量随pH值升高而降低；(2)G4与G11，G5与G7的pH值相

表1 针铁矿表面的磷吸附量

Table 1 Phosphate adsorption amount of goethite surfaces

样号 No.	处理 treatment	加入磷浓度 Concentration of p added (mol/L)	磷吸附量 P adsorbed (μ mol/g)	消耗的H^+量 H^+ consumed (μ mol/g)
G4	pH4.5,24h	1×10^{-2}	188.84	88.3
G5	pH7.0,24h	1×10^{-2}	158.52	235.5
G6	pH9.0,24h	1×10^{-2}	132.03	107.8
G7	pH7.0,24h	3×10^{-2}	168.90	—
G8	pH4.5,24h—pH9.0,24h	1×10^{-2}	139.65	—
G9	pH9.0,24h—pH4.5,24h	1×10^{-2}	194.52	—
G10	pH9.0,24h—pH4.5,72h	1×10^{-2}	195.69	—
G11	pH4.5,24h	1×10^{-3}	49.50	—

同，但磷的初始浓度高者，其吸附量大；(3)在 pH4.5 下平衡 24 小时的针铁矿样，磷吸附量为 188.84μmol / g(G4)，当将其 pH 调至 9.0，并继续平衡 24 小时后，其磷吸附量下降为 139.65μ mol / g(G8)。这说明随着体系 pH 升高，针铁矿表面有部分磷被解吸；(4)在 pH9.0 下平衡 24 小时，针铁矿吸附磷量为 132.03μmol / g(G6)。当将其 pH 调至 4.5，并继续平衡 24 或 72 小时后，它们的磷吸附分别增至 194.52 和 195.69μmol / g(G9)和(G10)。这表明随着体系 pH 值的降低，针铁矿表面吸附磷量有显著增加，且增加量主要是在 pH 改变后的前 24 小时平衡期间完成的；(5)试样 G4，G5 和 G6 在吸附过程中，磷酸根置换出的 OH^- 被中和所消耗的 H^+ 量分别为 88.3，235.5 和 107.8μ mol / g，即在 pH7 的条件下，磷酸根置换针铁矿表面的 OH^- 最多，pH9.0 时其次，pH4.5 时最少。

2.2　三种 pH 下针铁矿表面磷的配位形式

试样 G4 至 G11 表面 P_{2P} 电子结合能 (BE)值为 132.75—133.50eV(表 2)。与标准数据对照[8]，它们介于 HPO_4^{2-} 的 BE 值(132.30eV)和 $H_2PO_4^-$ 的 BE 值(133.50eV)之间。退卷积处理后，上述试样的 P_{2P} 谱均分裂为 BE1(132.27—132.85eV)和 BE2(133.28—133.86eV)两种化学状态，这两种化学状态分别是 HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$。它们在针铁矿表面所对应的配位形式为双基配位和单基配位[7]。

试样 P_{2P} 退卷积的分峰拟合结果(表 2，图 1)表明，样品 G4(pH4.5)和 G6(pH9.0)吸附磷的化学状态分别是以单基配位为主(75%)和以双基配位为主(77%)。在 pH7 的条件下，试样 G5 的单基配位磷为 41%，双基配位磷为 59%。这说明当磷的浓度相同时，随溶液 pH 值的升高，针铁矿表面吸附磷的化学状态由单基配位为主转变为以双基配位为主。上述 pH 条件下磷的配位形式，与对应 pH 时溶液中磷酸根离子类型的分布特点较

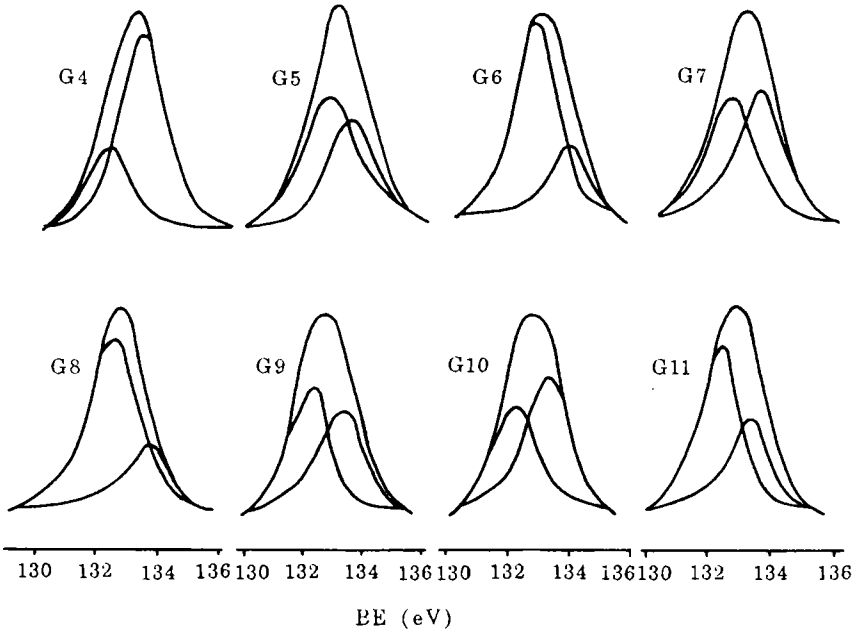


图1　针铁矿表面P_{2P}电子结合能的分峰拟合谱

Fig.1　Fitting spectra of P_{2P} on goetnite surfaces

表 2 针铁矿表面P_{2P}电子结合能(BE)和配位百分比

Table 2 P_{2P} electron binding energies (BE) and percentage of coordination of phosphate

样号 Sample No.	BE (eV)	双基配位 Biradical coordination BE1 (eV)	原子% atom %	μ mol/g	单基配位 Monoradical coordination BE2 (eV)	原子% atom %	μ mol/g	总配位 Total coordination μ mol/g
G4	133.10	132.27	25	48	133.45	75	141	237
G5	133.00	132.64	59	94	133.28	41	65	253
G6	132.95	132.74	77	102	133.86	23	31	235
G7	133.25	132.74	49	82	133.68	51	87	215
G8	132.75	132.56	77	107	133.80	23	33	247
G9	133.45	132.85	58	113	133.62	42	81	307
G10	133.45	132.75	43	84	133.56	57	112	280
G11	133.10	132.71	64	32	133.62	36	18	82

为一致。可见,溶液 pH 通过影响溶液中磷酸根的离子类型来影响针铁矿表面吸附磷的化学状态。

试样 G4 与 G11 相比,以及 G7 与 G5 相比,前者的磷浓度高于后者,其磷的单基配位百分比(75% 和 59%)也显著高于后者(35% 和 41%)。即 pH 值相同时,加入的磷浓度越高,越有利于其单基配位吸附。这意味着,除 pH 外,溶液中磷浓度仍是影响氧化铁表面吸附磷化学状态的重要因素。磷浓度提高,可能使原试样表面占据两个吸附点位(双基配位)的单个磷酸根基团趋于只占据一个吸附点位(单基配位),并导致磷吸附量增加。

2.3 体系 pH 值的变化与针铁矿表面磷的配位

从表 2 可以看出,体系 pH 为 4.5 时,针铁矿 (G4) 表面的单,双基配位磷量分别为 141 和 48μ mol / g,各占磷吸附量的 75% 和 25%。将体系 pH 调至 9.0,继续平衡 24 小时后,G8 的单,双基配位磷量分别为 33 和 107μ mol / g,各占磷吸附量的 23% 和 77%。这说明体系 pH 值由 4.5 升至 9.0, 平衡 24 小时后, 针铁矿表面有 42% 和 35% 的单基配位磷分别转变为双基配位磷和解吸, 其表面吸附磷由单基配位为主转变为以双基配位为主。

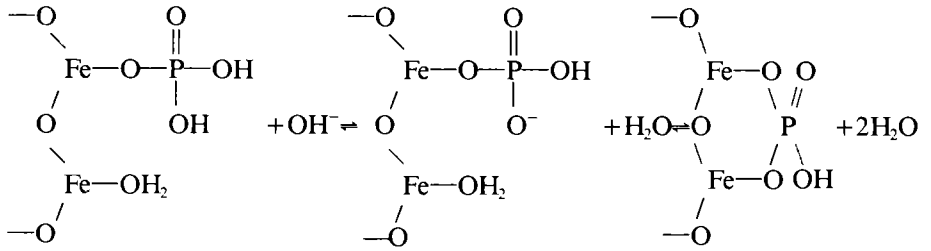
体系 pH 为 9.0 时,针铁矿 G6 表面单,双基配位磷量分别为 30 和 102μ mol / g,各点磷吸附量的 23% 和 77%。将体系 pH 调至 4.5,继续平衡 24 小时 (G9) 和 72 小时 (G10),表面单基配位磷分别增至 81 和 112μ mol / g,各占磷吸附量的 42% 和 57%;双基配位磷分别为 113 和 84μ mol / g,各占磷吸附量的 58% 和 43%,即在 pH 下降后的 24 小时内,样品 G9 表面单,双基配位磷分别增加 51 和 12μ mol / g。说明这段时间内,两者都有追加吸附,但单基配位磷增加的比例比双基配位磷的大,以致双基配位磷的比例相对下降,随着平衡时间延长,在最后的 48 小时 (G10) 内,双基配位磷量减少 30μ mol / g,单基配位磷量增加 31μmol / g,两者的大小相近。根据这些事实,可以认为:双基配位磷的减少,主要是因为它转化成了单基配位磷,这种转化是一个相对缓慢的过程。

3 讨论

3.1 体系 pH 变化对针铁矿表面磷配位形式转变影响的机制

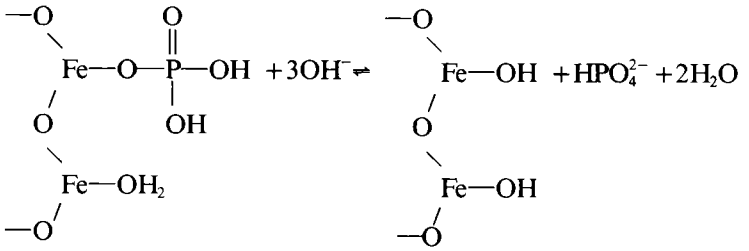
针铁矿表面磷在体系 pH 从 4.5 升至 9.0 时，由单基配位为主转变为双基配位为主，并伴有部分单基配位磷的解吸，使磷吸附量下降。体系 pH 从 9.0 降到 4.5 时，针铁矿表面有磷的追加吸附，且有双基配位磷缓慢地转变为单基配位磷。这些说明体系 pH 的变化明显地影响着针铁矿表面磷的配位形式。

随着体系 pH 的升高，针铁矿表面与溶液中离子间发生的反应有三个可能：(1)溶液的 OH^- 增多，诱使表面上部分单基配位磷($H_2PO_4^-$)脱去质子，转变为 HPO_4^{2-}，再与表面上相邻的 OH^- 或 $-OH_2$ 进行配位交换，形成双基配合物。反应式如(1)：



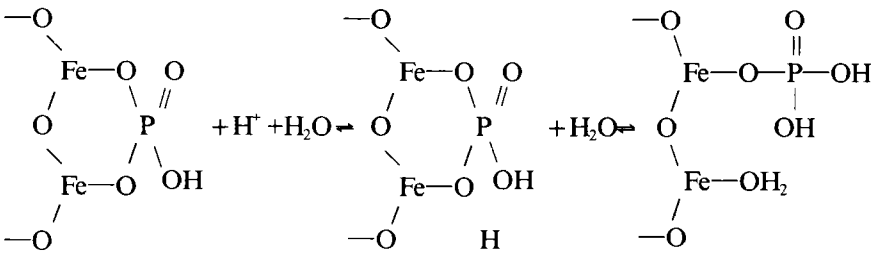
(1)

这时一个磷占据两个表面活性点位。在活性点位数量一定的情况下，使连接磷的数量减少，吸附量下降。(2)溶液中的 OH^- 与表面上单基配位磷竞争，使部分磷解吸，导致吸附量降低。反应式如(2)：



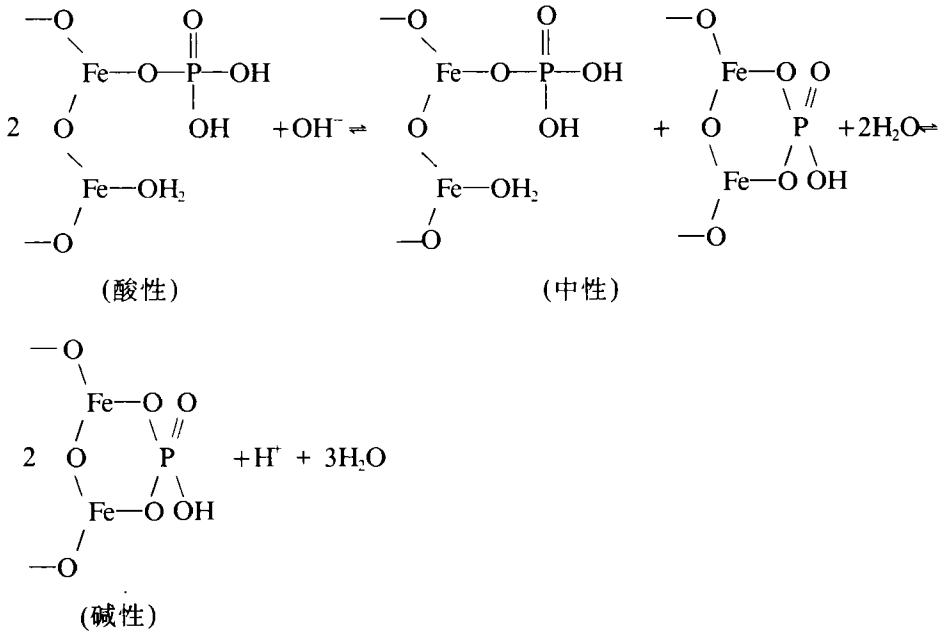
(2)

(3)pH 升高，溶液中的 $H_2PO_4^-$ 转变为 HPO_4^{2-}，也影响着针铁矿表面磷的配位反应。体系 pH 下降，溶液中 H^+ 增多，表面双基配位磷 P－O－Fe 键中的 O 可与 H^+ 缔合。由于氢原子的电负性(2.1)比铁原子的(1.7)大，形成的 P－O－H 键的键能比 P－O－Fe 键的高，从而使 Fe－O 键被削弱以致断裂，表面上吸附的磷由 HPO_4^{2-} 变为单基配位的 $H_2PO_4^-$。断裂的 Fe-(O)键重新与 H_2O 或 OH^- 键合，反应式如(3)：



(3)

在低 pH 下，溶液中 HPO_4^{2-} 质子化变成 $H_2PO_4^-$，再与表面的 OH^- 或 OH_2 进行配位交换，呈现一定量的追加吸附，(1)与(3)合并可得：



(4)

(4)式表明，体系在酸性条件下，针铁矿表面的磷以单基配位为主，pH 升高至中性，表面有利于磷的单－双基配位共存，pH 进一步升高至碱性，则双基配位磷占优势。由此可见，溶液中 H^+ 或 OH^- 的浓度是影响针铁矿表面单，双基配合物相互转化的主要因素。体系 pH 变化不仅决定着溶液中离子的类型，而且可促使针铁矿表面磷酸根离子的质子解离或缔合，改变其化学状态和配位形式。

3.2 针铁矿表面磷的两种配位形式的稳定性

将体系 pH 由 4.5 调至 9.0 后，平衡 24 小时，针铁矿表面磷由以单基配位为主(75%)转变为以双基配位为主(77%)，并有较多的单基配位磷解吸；而当体系 pH 由 9.0 调至 4.5 后，平衡 24 小时，针铁矿表面的双基配位磷(77%)虽向单基配位转化(42%)，但转化速率相对较慢，平衡 72 小时的情况下，其表面仍存在较多的双基配位磷(43%)。这说明针铁矿表面的单基配位磷稳定性较差，易于解吸和向双基配位磷转化，双基配位磷具有较强的稳定性，比较难解吸，且也不太容易向单基配位磷转化。

针铁矿表面上单，双基配位磷的稳定性有明显差异，其原因可能是：(1)双基配位磷比单基配位磷多了一个 P－O－Fe 键，后者比前者多了一个 P－O－H 键。Fe 原子电负性比 H 原子的小，电子诱导效应使得双基配位磷 P－O－Fe 键的键能高于单基配位磷 Fe－O－P 键的键能。因此，双基配位磷比单基配位磷较难以发生键的断裂。(2)在诱导效应下，单基配位磷($H_2PO_4^-$)的－OH 较易发生二级质子解离，并与表面上相邻点位进行双基配位，形成双基配合物。(3)两种表面配合物的结构不同。双基配合物中，磷氧四面体与针铁矿表面上两个铁氧八面体共用两个氧原子，形成六元环结构。而单基配合物中，磷氧四面体只有一个顶角氧原子与表面的一个铁氧八面体共用，未形成六元环结构。所以，双基

配位磷比单基配位磷稳定。

3.3 针铁矿表面参与磷交换的配位基与 pH 的关系

在针铁矿表面，磷以单基配位时，一个磷酸根基团只占据一个配位基点位；双基配位时，一个磷酸根基团则占据两个配位基点位。因此双基配位的磷吸附量乘以 2 后即为实际双基配位所占表面的配位基点数，加上单基配位的磷吸附量（即单基配位磷所占点位数）就是其总磷所占的总配位基位点数。表 2 的数据表明，供试针铁矿表面参与吸附磷的总配位基数在80—310μ mol / g 之间。表面磷吸附量高，且双基配位磷多，其总配位基数大。

在上述三种 pH 下，pH7.0 时被磷酸根置换的羟基最多（235.5μ mol / g），约占总配位基数的 93%；其次是 pH9.0（107.8μ mol / g，46%），在 pH4.5 时最少（88.3μ mol / g，37%）。我们知道，不同 pH 条件下针铁矿表面的羟基和水合基不一样。pH 高时，以羟基为主，pH 低时以水合基为主。本实验中，磷酸根以 pH7.0 时置换的羟基量及百分数量高，说明在此 pH 下，针铁矿表面的羟基最易与磷酸根进行配位体交换。pH9.0 时，虽然针铁矿表面的 OH^- 较多，但由于溶液中的 OH^- 也多，以致磷酸根置换羟基的反应较 pH7.0 时困难。pH4.5 时，溶液中的 H^+ 多，OH^- 少，这有利于磷酸根与针铁矿表面的羟基配位交换，但此时的针铁矿表面 OH^- 少，表面基团以水合基为主，可能是其羟基置换率低的重要原因。

参　考　文　献

1. 熊　毅，陈家坊等，1990：土壤胶体（第三册）科学出版社，376—428 页。
2. 赵美芝，1988：几种土壤和粘土矿物上磷的解吸。土壤学报，第 25 卷 2 期，156—163 页。
3. Mott, C.J.B., 1981: Anion and ligand exchange in "The Chemistry of Soil Process" de. by greenland, D.J., and Hayes, M.H.B., 179—220.
4. Atkinson, R.J., 1974: Parfitt, R.L. and Swart, R. St. C. Infrared study of Phosphate on goethite. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 70: 1472—1479.
5. Parfitt, R.L. and Atkinson, R.J. 1976: Phosphate adsorption on goethite($\alpha-Fe_2O_3$). nature. 264: 740—742.
6. Martin, R.R. and Smart, R. St. C. 1987: X－ray photoelectron studies of anion adsorption on goethité. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 54—56.
7. 刘　凡，贺纪正，李学垣等，1994：磷溶液浓度与针铁矿表面吸附磷的化学状态。科学通报，第 39 卷 21 期，1996—1999 页。
8. Wanger. C.D., Riggs, W.M., Davis, L. E., et al. 1979: Handbook of X－ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin－Elmer Corp. Eden Prairie. MN. USA. 58—59.

COORDINATION FORMS AND TRANSFORMATIONS OF PHOSPHATE ADSORBED BY GOETHITE SURFACE ON DIFFERENT pH

Liu Fan Jie Xiaolei He Jizheng Zhou Daihua
Xu Fenglin and Li Xueyuan
(*Huazhong Agricultural University, Wuhan* 430070)

Summary

X－ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique was used to study the coordination forms and transformation characteristics of P on goethite surfaces at different pH. The results showed that the chemical forms of P on goethite surfaces changed from the dominance of monoradical ligands to that of biradical ones with increasing pH of the solutions. For a given P concentration, increasing the pH of suspension could cause a faster transformation of monoradical ligands of P to the biradical ones on goethite surfaces, while lowering the pH, the biradical ligands converted slowly to the monoradical ones. By influencing types of phosphate ions in the solution, pH affected the coordination forms of P on goethite surfaces. The dissociation and association of protons of the sorbed P caused by pH changes were considered as a major reason leading to the transformation of the coordination forms of P on the surfaces. The stability of biradical ligands of P was greater than that of monoradical ones, and the possible reasons were disscussed in the paper.

Key words Goethite, Phosphate, Adsorption, Coordination compound.