

氧化铁对磷酸根和氟离子的竞争吸附*

季国亮

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

吸附在氧化铁表面上的磷酸根包括同位素可交换性的和非交换性的二种类型。当磷酸根的吸附量低时,非交换性磷酸根与磷酸根的吸附量之比大于磷酸根的吸附量,高时二者之比非交换性磷酸根的量不受平衡悬浮液中磷酸根的浓度的影响。

当磷酸根先被吸附,或磷酸根和氟离子同时吸附时,磷酸根的吸附不受氟离子的影响。当氟离子先被吸附时,它对磷酸根的吸附有一定的影响。

当氟离子的吸附量低时,大部分被吸附的氟不能被磷酸根取代。随着氟的吸附量的增加,可被取代的氟离子的比例增大。

氧化铁是土壤中常见的氧化物。它对土壤的物理化学性质有重要的影响。合成的氧化铁具有很好的结晶表面,往往被作为研究表面化学性质和离子吸附的机理等问题时的典型吸附剂。

氧化铁及其水合物是一种带可变电荷的胶体。它的表面电荷性质随介质的 pH 而变^[1]。当介质的 pH 低于它的电荷零点 (ZPC) 时,它的表面带正电荷,可以对 NO_3^- 等离子发生非专性吸附。在一定的条件下,其表面的配位羟基也可与磷酸根、氟离子等进行配位交换,发生专性吸附。

许多土壤化学家已经对氧化铁表面的离子吸附进行了大量的研究工作^[1,4,6,9]。但到目前为止,对于氧化铁的表面化学性质及其离子吸附中的许多问题,还是很不清楚的。除了阴离子的单独吸附以外,二种阴离子在氧化铁表面的竞争吸附,也是研究其表面化学性质的一个重要途径^[2]。但至今有关这方面的报道极少。

本工作的研究内容包括:磷酸根和氟离子的吸附性能的比较;被吸附的磷酸根的同位素可交换性;两种离子的吸附次序对离子吸附的影响;两种离子竞争吸附的相互关系。

一、材料和方法

(一) 氧化铁的制备 氧化铁是根据 Atkinson^[1] 的方法制备的。将 50 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 825 毫升去离子水中。在剧烈搅拌下,将 200 毫升 2.5 M NaOH 溶液以每分钟 5 毫升的速度逐

* 工作在英国 Reading 大学进行。工作中得到 C. J. B. Mott 博士的帮助。本文承于天仁教授校正。在此一并致谢。

滴加入上述溶液,得到 pH 接近 12 的悬浮液。将此悬浮液在 60℃ 的保温箱中老化 48 小时,并不时搅拌。最后将氧化铁的悬浮液逐渐至渗液液中检不出钠离子为止。用 BET 真空吸附法,测得氧化铁的比表面积为 80 米²/克。

(二) 吸附等温线的测定 在一系列含有 0.1 克左右氧化铁的塑料离心管中,加入不同量的磷酸盐或氟化钠溶液和一定量的支持电解质(NaCl)溶液。悬浮液中磷酸盐的初始浓度为 2.6×10^{-4} — 4.2×10^{-3} M。支持电解质的浓度为 0.1 M。用浓 NaOH 或 HCl 溶液调至一定的 pH。在 30℃ 下振荡 5—6 小时后,重测 pH。必要时重新调至原来的 pH,并继续振荡。经过总共 24 小时的振荡以后,将悬浮液离心。用 Murph 和 Rilay^[7] 的方法测定离心清液中磷酸根的浓度。同时用 Orion 94-09 型氟电极配以 pHM-63 型数字式 pH 计测定氟离子的浓度。根据平衡前后悬浮液中阴离子的浓度,计算吸附量,并绘制吸附等温线。

(三) 磷酸根与氟离子的竞争吸附 当研究两种阴离子的吸附次序对其吸附的影响时,先将一种阴离子加入含氧化铁的悬浮液中,用 0.1 M NaCl 作支持电解质,调至一定的 pH,振荡 5—6 小时后,重新将 pH 调至原来的值。经过总共 24 小时的振荡后,加入另一种阴离子的溶液,并重新调至原来的 pH。再经过 24 小时的振荡后,将悬浮液离心,取离心清液,用上述方法同样分别测定磷酸根和氟离子的浓度。当研究两种阴离子的同时吸附时,将两种阴离子同时加入悬浮液中,经过 24 小时的振荡后,分别测定离心清液中两种阴离子的浓度。

(四) 被吸附磷酸根的可交换性 在含有一定量的氧化铁的塑料离心管中,加入不同量的磷酸盐,使悬浮液中磷酸盐的初始浓度为 1.7×10^{-4} — 2.8×10^{-3} M。用 0.1 M NaCl 作支持电解质。调至一定的 pH,在 30℃ 下振荡 5—6 小时后,重新测定并调 pH。经过共 24 小时的振荡后,将 1.0 毫升 ³²P 浓度为 10 微居里/毫升的磷酸盐溶液加入上述平衡液中,重新调 pH,并继续振荡 24 小时。测定离心清液中的磷酸盐的浓度,并用自动闪烁计数器测定其中 ³²P 的浓度。最后计算为被吸附的磷酸根的可交换率。

二、结果和讨论

(一) 磷酸根与氟离子的吸附性能的比较

图 1 为在 pH 3.2 时,氧化铁分别对磷酸根和氟离子的吸附等温线。由图可见,磷酸根和氟离子的最大吸附量分别为每克氧化铁 195 微克分子和 405 微克分子左右。Parfitt 等^[8]指出,每克合成的氧化铁的表面含有各为 400 微克分子的 A 型、B 型和 C 型羟基。以上结果说明,在氧化铁的表面,只有与一个铁原子连结的 A 型羟基才能参与阴离子的配位交换,而与三个或二个铁原子连结的 B 型和 C 型羟基不能参与这种配位交换。

从图 1 中两条吸附等温线的比较可知,在达到最大吸附量之前,磷酸根的吸附等温线的斜率比氟离子大得多。根据吸附等温线的理论,磷酸根的吸附有较大的吸附能,它的吸附比氟离子强得多。由图 1 还可看到,两种阴离子的吸附等温线都不符合单一的 Langmuir 方程式,似乎它们都可被分为 2—3 条连续的 Langmuir 吸附等温线。这与 Posner 等^[10]从理论上推导的结果相似。它反映出氧化物表面上的吸附点是不均匀的,它们对阴离子的亲和力不完全相同。从关于氧化铁吸附的磷酸根的同位素可交换性的研究,也可得到同样的结论。

图 2 中的 A, B, C 为在不同 pH 条件下同位素可交换性、非交换性和磷酸根总吸附量与平衡液中磷酸根浓度的关系。可见在各种 pH 条件下,氧化铁吸附的磷酸根都可分

为可交换性的和非交换性的两种类型。其中大部分为可交换性的，只有一小部分为非交换性的。当磷酸根的吸附量较低时，非交换性磷酸根在被吸附的磷酸根中所占的比例较大。当吸附量很低时，非交换性者甚至可能超过交换性者。当吸附量较大时，非交换性磷酸根所占的比例较小。这说明当氧化铁的表面磷酸根的覆盖度较低时，大部分被吸附的磷酸根是非交换性的。可以设想，这部分被吸附的磷酸根具有较高的吸附能。

考虑到同位素测定中可能产生的误差，可以认为非交换性磷酸根的吸附等温线为几乎平行于横坐标的直线。因此可以认为，在

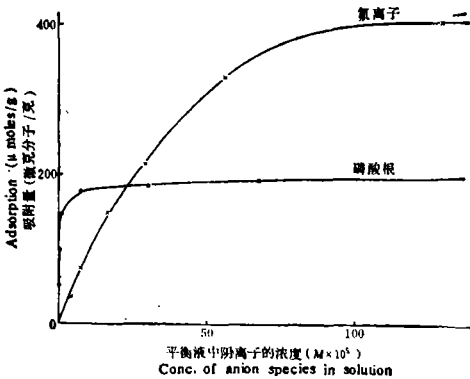


图1 磷酸根和氟离子的吸附等温线 (pH 3.2)
Fig. 1 Adsorption isotherms of phosphate and fluoride (pH 3.2)

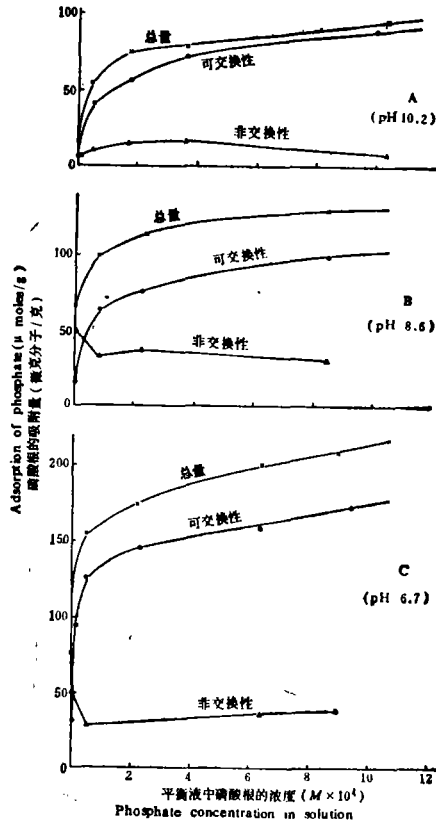


图2 同位素可交换性、非交换性和磷酸根总吸附量与平衡液中磷酸根浓度的关系(30°C)

Fig. 2 Relationship between isotopically exchangeable, non-exchangeable, total adsorbed phosphate and phosphate concentration in suspension (30°C)

一定的 pH 条件下,氧化铁表面的非交换性磷酸根的吸附点的数量是一定的,它不受悬浮液中磷酸根的浓度的影响。从直线在纵坐标上的截距,可以知道这种非交换性的吸附点的数量。从图看到,其值有随 pH 的降低而增加的趋势。

(二) 吸附次序对磷酸根吸附的影响

将氟离子与磷酸根按不同的次序吸附于氧化铁的表面,以观察氟离子对磷酸根的吸附等温线的影响。图3中的A为当磷酸根与氟离子同时吸附时的吸附等温线。当磷酸根先被吸附,氟离子后被吸附时,线的形状和位置与此相同。B为当氟离子先被吸附,磷酸根后被吸附时的吸附等温线。从两条曲线可见,当磷酸根先被吸附,或者氟离子和磷酸根同时被吸附时,氟的存在对磷酸根的吸附毫无影响。这时,即使多达每克氧化铁400微克分子的氟离子加入悬浮液中,磷酸根的吸附等温线的形状和位置也无任何变化。这些结果也说明,磷酸根的吸附比氟离子强得多。当氟离子先被吸附时,磷酸根的吸附量比没有氟

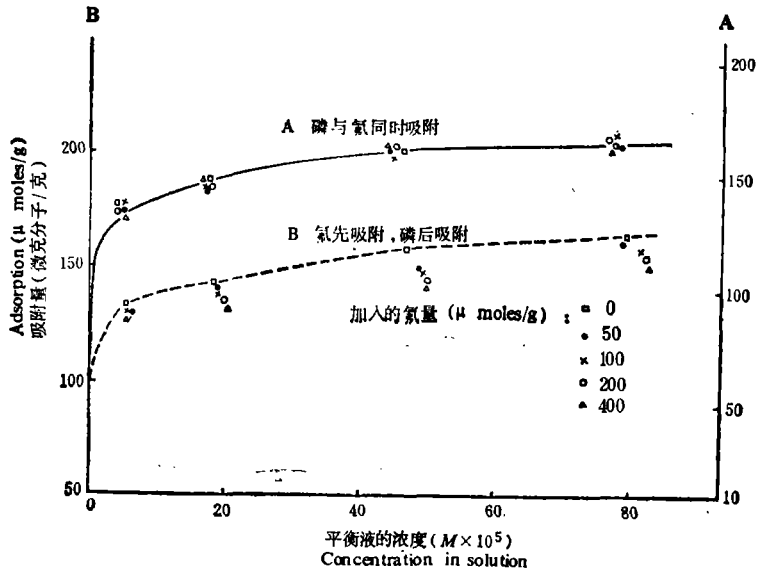


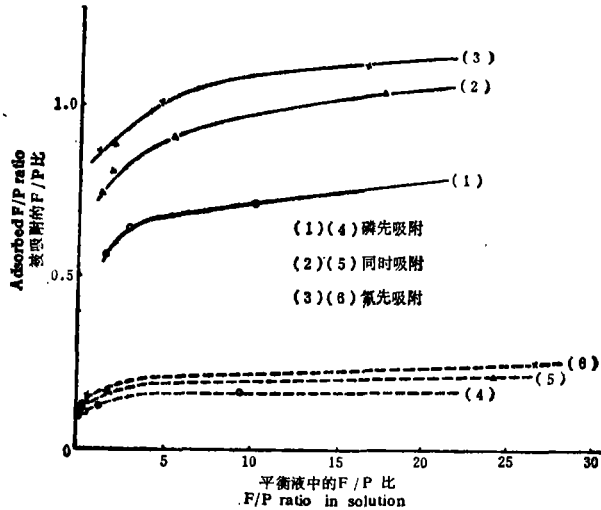
图 3 吸附次序对磷酸根的吸附等温线的影响

Fig. 3 Effect of adsorption sequence of anion species on adsorption of phosphate

离子时略低。可能这是因为在氧化铁的表面上仍有少量吸附点被氟离子所占据，妨碍了磷酸根的进一步吸附。

(三) 吸附次序对氟离子吸附的影响

如果以被吸附的氟离子与磷酸根的比例对平衡液中两种离子的比例作图(图4)，可



(1—3, 加入氟量 400 微克分子/克, pH 3.2, 4—6, 加入氟量 50 微克分子/克, pH 4.2)

图 4 吸附次序对被吸附的 F/P 比例的影响

Fig. 4 Effect of adsorption sequence of anion species on adsorbed F/P ratio (1—3, addition of fluoride 400 μ mol/g, pH 3.2; 4—6, addition of fluoride 50 μ mol/g, pH 4.2)

以明显地看出吸附次序对被吸附的两种离子的比例的影响。如前所述，只有当氟离子先被吸附时，氟离子才对磷酸根的吸附有微小的影响。因此吸附次序对氟离子的吸附有较大的影响。在平衡液中氟离子与磷酸根的比例一定的情况下，当氟先被吸附时，氟离子的吸附量最大；当氟离子与磷酸根同时吸附时，吸附量次之；当磷酸根先被吸附时，吸附量最小。

(四) 磷酸根吸附与氟离子吸附的关系

图 5 示悬浮液中磷酸根对氟的吸附的影响。由图可见，当氧化物表面氟离子的覆盖度较低时，即使磷酸根的吸附量达到最大值，氟离子的吸附也几乎不受磷酸根吸附的影响。随着氟离子的覆盖度的增大，被吸附的氟离子中可被磷酸根取代的数量也增加，而且不能被磷酸根取代的数量也增加。但即使在磷酸根的吸附达到最大吸附量时，仍然有相当数量的氟离子被吸附在氧化铁的表面上，而这些氟离子并不影响磷酸根的吸附。因此可以认为，在氧化铁的表面上，一部分吸附点比较有利于氟离子的吸附，而不利磷酸根的吸附；一部分吸附点既可吸附氟离子，又可吸附磷酸根。从磷酸根与氟离子单独吸附

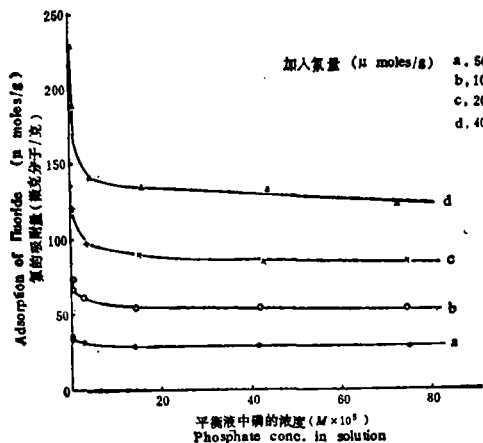
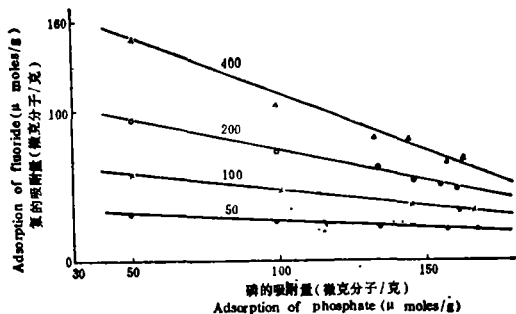


图 5 磷酸根对氟的吸附的影响

Fig. 5 Effect of phosphate on fluoride adsorption



(图中数值为氟的初始浓度，每克氧化铁的微克分子氟)

图 6 氟离子吸附量与磷酸根吸附量的关系 (pH 4.2)

Fig. 6 Relationship between adsorbed fluoride and adsorbed phosphate (pH 4.2) (numerals: initial concentrations of fluoride, $\mu\text{mol/g}$)

时的等温线知道，它们的最大吸附量分别为每克氧化铁 195 微克分子和 405 微克分子。根据配位交换理论，吸附一个磷酸根将解吸二个氟离子。在一个实验中，我们将少量磷酸盐和氟化钠溶液分别加入 4 个含 0.1 克左右氧化铁的塑料离心管中，使悬浮液中氟离子的初始浓度为 $2.63 \times 10^{-3} M$ ，它足以使氟离子的吸附达到最大值。磷酸盐的初始浓度为 $0.33 \times 10^{-3} M$ 。调 pH 至 3.8。经 24 小时振荡后，取两个样品，测得磷酸根的吸附量为每克氧化铁 99.8 微克分子，氟离子的吸附量为每克氧化铁 282.1 微克分子。再将同样数量的磷酸盐加入另外两个样品中，经振荡后，测得磷酸根和氟离子的吸附量分别为每克氧化铁 154.6 微克分子和 233.4 微克分子。由此可知，第二次吸附的磷酸根与解吸的氟离子的比例为 $\frac{154.6 - 99.8}{282.1 - 233.4} = 1$ 。它大大超过了 1:2。因此可以认为，当发生竞争吸附时，在氧化铁的表面上还有一部分吸附点比较有利于磷酸根的吸附，而不利氟离子的吸附。

当悬浮液中磷酸根的平衡浓度达 $5 \times 10^{-4} M$ 时, 磷酸根的吸附量即可达最大值。由图 5 可知, 当磷酸根与氟离子发生竞争吸附时, 它们的吸附量的总和远远超过根据配位交换理论计算的数值。其原因目前还不清楚。可能这是由于被吸附的磷酸根与氟离子的相互作用, 使总吸附量增加。此外, 一般认为只有氧化铁表面上的 A 型羟基才能参与阴离子的配位交换反应。但当两种阴离子发生竞争吸附时, 配合水合基和桥接羟基参与配位交换的可能性也是一个值得探讨的问题^[1]。由图 5 也可看出, 当悬浮液中磷酸根的浓度不太高时, 绝大部分可以被取代的氟离子都可被取代出来, 这也说明磷酸根的吸附比氟离子强得多。

图 6 表明氟离子的吸附量与磷酸根的吸附量的关系。图中每一条直线的最后一点相当的吸附量, 都已达到磷酸根的最大吸附量。由图可见, 氟离子的吸附量与磷酸根的吸附量成负相关。通过对不同 pH 和各种氟离子初始浓度条件下氟离子与磷酸根的吸附量的比例(即图 6 中各直线的斜率)的计算可以发现, 这个比例只与氟离子的初始浓度有关(表 1)。只要氟离子的初始浓度一定, 无论两种阴离子的吸附次序如何, 在 pH 3 和 pH 4 时, 两种离子吸附的比例都不变。而且这个比例与氟离子的初始浓度成正相关。这是一个很有意思的现象。关于这种现象的真正原因, 还有待于进一步的探讨。从表面上看, 似乎这种现象与当两种阴离子发生竞争吸附时它们的吸附总量超过理论计算值的现象有关。

表 1 氟与磷的吸附的比例

Table 1 Ratio of adsorbed fluoride to adsorbed phosphate

吸 附 次 序 Sequence of adsorption	pH	氟的初始浓度 ($M \times 10^{-3}$) Initial concentration of fluoride			
		0.16	0.32	0.66	1.31
磷先吸附 Phosphate adsorbed first	3	0.09	0.18	0.44	0.84
	4	0.10	0.19	0.42	0.70
同时吸附 Simultaneously	3	0.08	0.18	0.46	0.83
	4	0.11	0.21	0.42	0.80
氟先吸附 Fluoride adsorbed first	3	0.08	0.20	0.42	0.81
	4	0.10	0.22	0.40	0.80

三、结 语

磷酸根和氟离子在氧化铁表面上的吸附等温线都不服从单一的 Langmuir 方程式。从吸附等温线的斜率的比较可知, 磷酸根的吸附比氟离子强得多。

被氧化铁吸附的磷酸根中包括同位素可交换性的和非交换性的两种类型。当吸附量较低时, 其中大部分为非交换性的。当 pH 一定时, 非交换性磷酸根的数量是一定的, 它不受悬浮液中磷酸根的浓度的影响。但可交换性磷酸根的数量与悬浮液中磷酸根的浓度有关。

如果磷酸根先被吸附, 或者磷酸根与氟离子同时被吸附, 当两种离子发生竞争吸附时, 氟离子不影响磷酸根的吸附。如果氟离子先被吸附, 则它对磷酸根的吸附稍有影响。

虽然两种离子的吸附次序对磷酸根的吸附影响不大,但它对氟离子的吸附有一定的影响。当氟离子先被吸附时,氟离子的吸附量最大;当磷酸根先被吸附时,吸附量最小。

氟的吸附与平衡悬浮液中磷酸根的浓度的关系表明,当氧化铁表面上氟离子的覆盖度较低时,大部分被吸附的氟离子都不能被磷酸根取代出来。当悬浮液中磷酸根浓度不太高时,绝大部分可被磷酸根取代的被吸附氟离子可被取代出来。但即使磷酸根的吸附已经达到最大吸附量,氧化铁的表面仍有相当数量的被吸附氟离子。说明当发生竞争吸附时,两种阴离子的吸附量的总和超过根据配位交换理论计算的数值。

氟离子的吸附量与磷酸根的吸附量成负相关。它们的吸附量之比与氟离子的初始浓度成正比例关系。

参 考 文 献

- [1] Atkinson, R. J., Posner, A. M., and Quirk, J. P., 1967: Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte. *J. Phys. Chem.*, 71: 550—558.
- [2] Atkinson, R. J., 1969: Competitive Adsorption of Anions on Goethite. Ph. D. Thesis, University of Western Australia, Perth.
- [3] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M., and Quirk, J. P., 1967: Specific adsorption of anions. *Nature*, 215: 1459—1461.
- [4] 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.*, I: 669—678.
- [5] Hingston, F. J., Posner, A. M., and Quirk, J. P., 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite, 1. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23: 177—193.
- [6] Hingston, F. J., Posner, A. M., and Quirk, J. P., 1974: Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 25: 16—26.
- [7] Murph, J., and Rilay, J. P., 1962: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31—36.
- [8] Parfitt, R. L., and Atkinson, R. J., 1976: Phosphate adsorption on goethite. *Nature*, 264: 740—742.
- [9] 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.
- [10] Posner, A. M., and Bowden, J. W., 1980 Adsorption isotherms: should they be split? *J. Soil Sci.*, 31: 438—447.
- [11] 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 adsorption at constant pH values. *J. Soil Sci.*, 25: 438—447.

COMPETITIVE ADSORPTION OF PHOSPHATE AND FLUORIDE ON GOETHITE

Ji Guoliang

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

A comparison between the slope of the adsorption isotherm of phosphate and that of fluoride shows that the adsorption of phosphate is stronger than that of fluoride.

The adsorbed phosphate on goethite surface is made up of two types, i.e., the isotopically exchangeable and non-exchangeable. The proportion of non-exchangeable phosphate to total adsorbed phosphate at a low level of adsorption is greater than that at a high level of adsorption. The amount of non-exchangeable phosphate is not affected by the equilibrium concentration of phosphate in suspension.

The effect of fluoride on the adsorption of phosphate is very weak. On the other hand, phosphate has a strong effect on the adsorption of fluoride when a competitive adsorption of these anion species occurs. The adsorption of phosphate is not affected by fluoride when phosphate is adsorbed first, or when phosphate and fluoride are adsorbed simultaneously. However, fluoride has certain effect on the adsorption of phosphate if fluoride is adsorbed first. When phosphate is adsorbed first, the amount of adsorbed fluoride is always less than that when fluoride and phosphate are adsorbed simultaneously, and it is greatest when fluoride is adsorbed first.

Most of the adsorbed fluoride are not replaced by phosphate at a low level of adsorption. The proportion of replaceable fluoride increases with the increase in adsorbed fluoride. This part of fluoride can be replaced by phosphate even though the equilibrium concentration of phosphate in suspension is very low.