

土壤和氧化铁对氟化物的吸附和解吸

邵宗臣 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了两种土壤(砖红壤和黄棕壤)和两种合成氧化铁(无定形氧化铁和针铁矿)对氟化钠溶液的吸附和解吸现象,讨论了氟离子吸附的吸附等温线特征。根据实验资料和吸附等温线的拟合情况,我们认为,砖红壤和无定形氧化铁用 Langmuir 公式来描述,黄棕壤和针铁矿用 Freundlich 公式来描述更为适宜。氟离子的解吸量均低于吸附量。研究表明,由于水洗和醇洗,一部分以静电引力所吸附的氟离子被洗去,造成氟离子解吸量偏低。

氟化物是目前人们关注的环境污染物之一,它与人类生活和动植物的活动有着极其密切的关系。因此,氟化物进入土壤后的命运逐渐引起了土壤化学和环境化学工作者的极大兴趣。

土壤对氟化物的反应过程是比较复杂的。氟化物与某些土壤,层状硅酸盐和氧化物作用时,发生氟离子吸附,同时释放出大量羟基离子。对这一作用的机理,许多人曾利用吸附反应,络合作用,新化合物如冰晶石的生成以及配位体交换等来解释^[1]。近年来,一些作者认为,某些土壤和氧化物对氟化物的吸附服从 Langmuir 吸附等温线^[5-8,10,12],也有人尝试用 Freundlich 吸附公式来描述对氟化物的吸附^[4,12]。

本工作主要以砖红壤和黄棕壤,和两种合成氧化铁(无定形氧化铁和针铁矿)为试样,以代表酸性和中性土壤中不同类型的表面构成。主要研究其从氟化钠溶液中对氟离子的吸附和解吸,为研究氟化物污染的环境化学特点提供部分资料和依据。

一、样本和方法

(一) 供试样本

1. 土壤样本 (1) 砖红壤(L), 采自广东省徐闻县, 系由玄武岩风化壳发育的底土。含有机质 0.86%, 其粘土矿物组成以高岭石、三水铝石和氧化铁为主。(2) 黄棕壤(Y), 采自江苏省江宁县, 系由下蜀系黄土发育的底土。含有机质 0.66%, 其粘土矿物组成以伊利石为主。供试土壤样品均过 60 孔筛。

2. 人工合成氧化铁样本 两种合成氧化铁为无定形氧化铁(A)和针铁矿(G)。它们的制备方法和基本性质参见文献[1]。供试样品均过 100 孔筛。

两组样本的一些基本性质列于表 1。

(二) 试验方法

1. 氟化物吸附的测定 取土壤样本 1 克或氧化铁样本 100 毫克, 加入 25 毫升 NaF 溶液, 其浓度分别约为 0.0005 N, 0.001 N, 0.002 N, 0.005 N, 0.01 N 和 0.02 N。氟化钠的起始浓度对每 100 克土壤样本相当于 1.25, 2.5, 5, 12.5, 25 和 50 毫克当量, 而对氧化铁相当于每 100 克样本为 12.5, 25, 50, 125, 250 和 500 毫克当量。NaF 溶液的 pH 分别为 6.60, 6.10, 6.10, 6.04, 6.28 和 6.64。在室温下, 振荡 3 小时后, 离心。用氟离子选择性电极测定离心清液中氟离子浓度。从加入的氟化钠溶液和离心清液中测定的氟离子浓度之差, 可得到供试样本的氟吸附量。

2. 氟解吸量的测定 上述测定试验中, 离心分离后的沉淀, 用 25 毫升蒸馏水洗一次, 再用 95% 乙醇洗二次, 基本上无游离氟化物。然后向离心管中沉淀加 20 毫升 0.1 N KOH 溶液, 振荡 30 分钟, 离心。清液供测定氟离子用。沉淀反复用 20 毫升 0.1 N KOH 解吸 5 次。最后, 再用通常使用的 20 毫升 0.05 N HNO₃ 振荡 30 分钟, 接着再加 20 毫升 0.1 N KOH 振荡 30 分钟的方法^[2] 提取一次。用氟电极测定各次提取溶液中的氟离子量, 并计算为供试样本的各次氟离子解吸量。测定结果表明, 用 0.1 N KOH 提取两次的氟离子的解吸量, 均达五次提取总解吸量的 97% 以上。而在 KOH 提取以后, 再用常法 HNO₃ 和 KOH 交替提取^[2] 的氟量甚微, 可以忽略。所以在本文讨论中, 以 0.1 N KOH 两次提取量作为解吸量, 第 3—5 次的提取量则予以省略。

表 1 供试样本的基本性质

Table 1 Some properties of the samples

样 本 Sample	pH (H ₂ O)	电荷零点 (ZPC) pH _{ZPC}	游离氧化铁 Free iron oxide Fe ₂ O ₃ %	氧化铁的活化度 Degree of activity of iron oxide Fe _o /Fe _d
砖红壤 (L) Latosol	5.70		13.0	0.025
黄棕壤 (Y) Yellow-brown earth	6.71		2.40	0.145
无定形氧化铁 (A) Amorphous iron oxide	3.68	7.72	55.9	0.980
针铁矿 (G) Goethite	6.71	8.01	84.3	0.005

二、结果和讨论

(一) 吸附特征

两种土壤和两种合成氧化铁从 6 种不同浓度的 NaF 溶液中, 对氟离子的吸附量列于表 2。本文拟用吸附等温方程式来表述供试样本的吸氟特征。近几年来, 从文献[3, 9, 13] 可以看到常用的等温吸附方程式有以下几种。

Langmuir 公式, 该式特点是假定在整个表面上的吸附能是恒定的, 不受表面覆盖度影响。其一般形式是:

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{K}{X_m} \cdot \frac{1}{C} \quad (1)$$

和

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{a \cdot X_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2)$$

表 2 氟离子的吸附量和解吸量

Table 2 The amount of F⁻ adsorbed and desorbed

平衡溶液中 F ⁻ 量 (meq/100g) F ⁻ in equilibrium solution	F ⁻ 吸附量 (meq/100g) F ⁻ adsorbed	F ⁻ 解吸量 F ⁻ desorbed (meq/100g)		
		第 1 次 KOH 提取 1st KOH extraction	第 2 次 KOH 提取 2nd KOH extraction	总 量 Total
砖红壤 (L) Latosol				
0.065	1.12	1.06	0.07	1.13
0.300	2.07	1.88	0.10	1.98
1.35	3.51	2.83	0.17	3.00
6.75	5.53	4.01	0.30	4.31
17.8	6.71	4.94	0.34	5.28
40.0	9.87	6.22	0.37	6.59
黄棕壤 (Y) Yellow-brown earth				
0.60	0.55	0.30	0.03	0.33
1.48	0.87	0.40	0.05	0.45
3.50	1.41	0.61	0.06	0.67
9.75	2.30	0.87	0.08	0.95
20.5	3.75	1.12	0.10	1.22
42.5	6.25	1.85	0.14	1.99
无定形氧化铁 (A) Amorphous iron oxide				
0.825	10.7	10.8	0.10	10.9
1.32	22.3	22.2	0.42	22.6
16.5	33.9	30.3	0.53	30.8
95.0	37.9	32.9	0.56	33.5
222.5	39.5	33.9	0.50	34.4
450	39.5	37.5	2.24	39.7
针铁矿 (G) Goethite				
11.0	0.46	0.31	0	0.31
21.8	1.95	0.65	0.03	0.68
47.5	2.87	1.15	0.05	1.20
125	5.90	1.73	0.10	1.83
250	11.9	2.48	0.18	2.66
487.5	13.1	2.79	0.32	3.11

式中, X 为吸附量; C 为平衡溶液的浓度; X_m 为最大吸附量; K 和 a 为常数, 与吸附结合能有关。该两式均为直线方程, 不同的是 (1) 式中直线在 Y 轴上的截距的倒数为最大吸附量, 而 (2) 式则以直线斜率的倒数为最大吸附量, a 和 K 两个常数则相反。因此, Langmuir 方程式 (1)、(2) 两表述方式求得的最大吸附量的数值和意义是不同的。该方程式仅适用于一个有限的浓度范围, 如式 (2) 以 $\frac{C}{X}$ 对 C 作图在一定的范围常不呈直线, 因为实际上吸附能随着覆盖度的增加而降低^[13]。

Temkin 公式可从 Langmuir 公式推导而来,但修正了其缺点,即假定吸附能随着表面覆盖的增加而直线下降。如忽略很高和很低的吸附值时,公式则可写为:

$$X = a + K \log C \quad (3)$$

式中 X 和 C 的意义同 (1)、(2) 式, a 和 K 为常数。

Freundlich 公式为一经验式,应用范围较 (1)、(2) 和 (3) 式要广,与实验数据的拟合程度也较好^[9]。但也限于一定浓度的范围,因为它不能给出一个最大吸附值。该公式的直线方程式为:

$$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

式中 X 和 C 与 (1)、(2) 和 (3) 式同, K 和 $\frac{1}{n}$ 为常数。

根据 (1)、(2)、(3) 和 (4) 式,对表 2 所列氟离子的吸附量与平衡溶液中氟离子浓度之间关系作了处理,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,两种土壤和两种合成氧化铁的氟离子吸附等温线均服从上述各式,且达显著水平。但实际情况则是复杂的。对 Langmuir 公式 (1),虽然相关性均达很显著水平,但是从式 (1) 的最大吸附量 (X_m) 的计算值,除无定形氧化铁之外,均与实测值相距很大,尤其针铁矿竟出现了最大吸附量为负值,这与实际情况是不相符合的,是一种假相关现象。对 Langmuir 公式 (2),除针铁矿外,两种土壤和无定形氧化铁均很好地拟合资料,尤其 L 和 A 两个试样,根据式 (2) 计算的最大吸附量 (X_m) 与实测值极为一致。对 Temkin 公式 (3),四个样本的拟合情况均达很显著水准。除针铁矿外,其余样本的拟合情况稍差于 Langmuir 公式 (2)。从图 1 看出, Temkin 吸附等温线往往也是一条曲线,而不是理论上的直线。对 Freundlich 公式(式 4),无定形氧化铁拟合稍差一些,其余三个样本均达极显著标准,甚至比 Langmuir 公式 (2) 拟合更好。看来,对砖红壤,黄棕壤和针铁矿,用 Freundlich 公式来描述是适宜的。

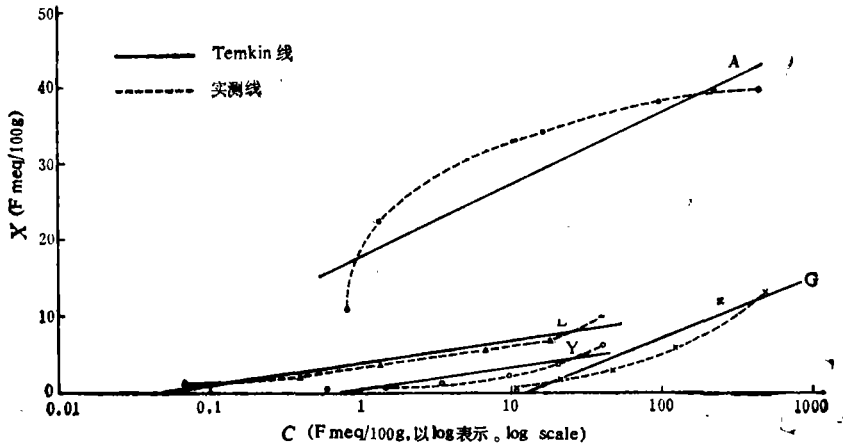
下面就具体每个样本进行分析,因式 (1) 总的来说对描述氟离子吸附不太理想,这里不再予以讨论。砖红壤的拟合程度是式 (4) > 式 (2) > 式 (3),即用 Freundlich 公式拟合最好,但 Langmuir 式 (2) 拟合程度与 Freundlich 公式相仿,并且能计算最大吸附值,与实测 X_m 值吻合很好,所以我们倾向于用 Langmuir 公式 (2) 来描述砖红壤对氟离子的吸附。黄棕壤为式 (4) > 式 (2) > 式 (3),即用 Freundlich 公式拟合最好。无定形氧化铁为式 (2) > 式 (3) > 式 (4),我们使用 Langmuir 公式 (2) 来描述对氟离子的吸附,并能计算出与实测值极为一致的吸附最大值。针铁矿为式 (4) > 式 (3) > 式 (2),使用 Freundlich 公式较适宜。

综上所述, Langmuir 公式, Freundlich 公式和 Temkin 公式均能描述所用土壤和氧化铁对氟离子的吸附。但根据本研究实验数据和吸附等温线类型拟合情况,我们认为砖红壤和无定形氧化铁用 Langmuir 公式 (2) 来描述,黄棕壤和针铁矿用 Freundlich 公式来描述更为适宜。这样就从等温吸附方程式区分出供试样本的对氟离子的吸附特征,其机理如何尚有待研究,但可以认为,在研究土壤吸附时,力图用一个公式来描述各种土壤的吸附特征的后果,反而是掩盖了各自的特征。

表 3 吸附等温
Table 3 The characteristics of

样 本 Sample	样本数 Sample number (n)	实测 X_m observation	(1)		
			$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{K}{X_m} \cdot \frac{1}{C}$		
			r	X_m	K
砖红壤 (L)	6	9.87	0.963***	5.19	0.246
黄棕壤 (Y)	6	6.25	0.975***	3.27	3.16
无定形氧化铁 (A)	6	39.5	0.946**	41.5	2.03
针铁矿 (G)	6	13.1	0.959**	-12.3	-275

1) X 为吸附量 (F meq/100g); C 为平衡溶液浓度 (F meq/100g); X_m 为最大吸附量 (F meq/100g);
2) *** $P < 0.001$; ** $P < 0.01$; * $P < 0.05$.



L: 砖红壤, Y: 黄棕壤, A: 无定形氧化铁, G: 针铁矿。

图 1 氟化物吸附的 Temkin 图

Fig. 1 Temkin plot of fluoride adsorption (L: Latosol, Y: Yellow brown earth, A: Amorphous iron oxide, G: Goethite.)

(二) 氟离子的解吸

供试样本上氟离子的解吸测定结果分别列于表2。我们看到氟离子解吸量大部分均小于吸附量。一般认为,氟化物是容易解吸的,如氟化物被针铁矿吸附时形成单齿配位体,不大可能生成多齿键合,所以是容易解吸的,等温线是可逆的^[11]。但在本研究中出现解吸量与吸附量之间的差距,这是否由于有吸附更为紧密而不易解吸的氟离子存在,而导致解吸不完全,还是由于其它原因所造成。我们进行了下列一些试验加以讨论。

首先,对氟离子解吸后的样本进行全氟量测定研究。我们选用 0.01 N NaF 溶液时的吸附为代表,试样在用 6 次提取以解吸氟后(方法与前完全一样),再用直接水蒸汽蒸馏法^[2]和氟电极测定氟离子解吸后试样中残余全氟量。测定结果表明,残余全氟量均为零,即用 0.1 N KOH 提取,被吸附的氟离子解吸完全或几乎完全,无残余氟量存在。与此同时,我们还进行了水蒸汽蒸馏全氟的回收试验。100 毫克氧化铁铁样本(无定形氧化铁

线的特征

adsorption isotherm

(2)			(3)			(4)		
$\frac{C}{X} = \frac{1}{a \cdot X_m} + \frac{C}{X_m}$			$X = a + K \log C$			$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log C$		
r	X_m	a	r	a	K	r	K	$1/n$
0.979***	9.90	0.329	0.961**	3.79	2.90	0.996***	2.92	0.324
0.932**	7.73	0.0665	0.925**	0.426	2.84	0.998***	0.702	0.562
1.000***	39.7	0.420	0.936**	17.6	9.50	0.874*	16.3	0.170
0.834*	25.3	0.00252	0.962**	-9.14	8.10	0.967**	0.0979	0.839

其余均为常数。

和针铁矿),分别加含氟离子量为 0.001 毫克当量和 0.005 毫克当量的溶液。干燥后,用直接水蒸汽蒸馏法测定全氟,蒸馏时分别加 100 毫克无定形 SiO_2 和不加 SiO_2 ,以考查在蒸馏过程中被蒸馏出来的氟离子有无可能与土壤中无定形 SiO_2 相作用而残留在溶液中。结果指出,不论在什么样条件下,加入的氟量均能全部回收。这些试验表明,表 2 中所示氟离子吸附量大于解吸量,非解吸不完全之故,也不可能是由于有吸附更为紧密而不易解吸的氟离子的存在之故。

此外,我们以两种土壤和两种氧化铁为试样,测定在 0.01 N NaF 溶液中吸附的氟离子量,用直接水蒸汽蒸馏法测定其解吸量。结果指出,解吸量仍小于吸附量。这些试验结果充分证明,造成解吸量低于吸附量的原因,只可能是由于洗涤损失。

一次水洗和两次醇洗去了一部分由正电荷以静电引力吸附的、位于扩散层的氟离子。因在本研究的 pH 条件下 (pH 6.04—6.64),溶液的 pH 均低于氧化铁的电荷零点 (ZPC),此时氧化铁表面带正电荷。氧化铁除了依配位羟基和水合基与氟离子发生配位体交换而吸附氟离子外,氧化铁表面所带正电荷也能以静电引力吸附部分氟离子,但这部分氟离子在用水和乙醇洗涤时容易被洗去,所以造成结果偏低。由于针铁矿的 ZPC 高于无定形氧化铁,而表面积低于无定形氧化铁。所以,在同样条件下针铁矿每单位表面上所带正电荷高于无定形氧化铁,静电引力所吸附的氟离子量在整个吸附量中比例也较大,因此洗涤损失也较大。针铁矿的氟离子解吸量与吸附量之间偏差也比无定形氧化铁显著(表 2)。在砖红壤和黄棕壤情况下,由于游离氧化铁的存在,实际上土壤存在着两种表面,即带负电荷的层状硅酸盐矿物表面和带正电荷的氧化铁的表面。由于氧化铁的正电荷也可能对氟离子产生静电吸附,这部分位于扩散层,以静电引力吸附的氟离子易于被水洗和醇洗去除。Sumner (1963)^[1]得到,在测定含铁土壤电荷时,使用两次醇洗引起测定的正、负电荷明显降低,正、负电荷大约以当量损失,导致作为盐吸附的阳离子和阴离子的损失。醇洗导致土壤的正、负电荷的损失,可能也是本研究中氟离子解吸量低于吸附量的重要原因之一。

参 考 文 献

- [1] 邵宗臣、陈家坊, 1984: 几种氧化铁的离子吸附特性研究。土壤学报,第 21 卷, 2 期, 153—162 页。

- [2] 环境污染分析方法编辑组编, 1980: 环境污染分析方法。科学出版社。
- [3] Barrow, N. J., 1978: The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29: 447—462.
- [4] Barrow, N. J. and Shaw, T. S., 1977: The slow reaction between soil and anions. 6. Effect of time and temperature of contact of fluoride. *Soil Sci.*, 124: 265—278.
- [5] Bower, C. A. and Hatcher, J. T., 1967: Adsorption of fluoride by soils and minerals. *Soil Sci.*, 103: 151—154.
- [6] Chhabra, R., Singh, A. and Abrol, I. P., 1980: Fluorine in sodic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44: 33—36.
- [7] Gupta, P. K., Chhabra, R. and Abrol, I. P., 1982: Fluorine adsorption behavior in alkali soils: Relative roles of pH and sodicity. *Soil Sci.*, 133: 364—368.
- [8] Häni, H., 1978: Interactions by fluoride with a mineral soil containing illite and alterations of maize plants grown in this soil. *Fluoride.*, 11:18—24.
- [9] Hayward, D. O. and Trapnell, B. M. W. 1964: *Chemisorption*. (2nd. Ed.) Butterworth and Co. Ltd. London.
- [10] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P. 1968: Specific adsorption of anion on goethite. 9th. Inter. Congr. Soil Sci., I: 669—678.
- [11] Hingston, F. J., Posner, A. M. and Quirk, J.P. 1974: Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surface. *J. Soil Sci.*, 25: 16—26.
- [12] Omueti, J. A. and Jones, R. L., 1977: Fluoride adsorption by Illinois soils. *J. Soil Sci.*, 28: 564—572.
- [13] Parfitt, R. L., 1978: Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 30: 1—50.
- [14] Sumner, M. E., 1963: Effect of alcohol washing and pH value of leaching solution on positive and negative charges in ferruginous soils. *Nature.*, 198: 1018—1019.

ADSORPTION AND DESORPTION OF FLUORIDE BY SOME SOILS AND IRON OXIDES

Shao Zongchen and Chen Jiafang
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

The present paper deals with the adsorption and desorption of fluoride by two soils (latosol and yellow brown earth) and two synthetic iron oxides (amorphous iron oxide and goethite) in NaF solutions. On the basis of the characteristics of adsorption isotherms, Langmuir equation $\left(\frac{C}{X} = \frac{1}{a \cdot X_m} + \frac{C}{X_m}\right)$ fits best for the experimental data of latosol and amorphous iron oxide, but Freundlich equation fits best for those of yellow brown earth and goethite. The amount of fluoride desorbed is lower than that of the fluoride adsorbed. It is possible that part of the fluoride adsorbed by electrostatic force was removed due to washing with water and alcohol.