

针铁矿-高岭石复合体的表面性质和吸附氟的特性

魏世勇, 杨小洪

(湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000)

摘要: 采用X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外(FT-IR)光谱、质子电位滴定、比表面及微孔分析方法对针铁矿、高岭石及其复合体的基本性质进行了表征;研究了供试样品对氟的吸附容量及吸附模型. 结果表明,在悬浮液体系中,针铁矿可包被在高岭石表面形成二元复合体. 复合体的孔径主要分布在0.42 nm和0.61 nm左右, BET表面积为 $34.08 \text{ m}^2/\text{g}$, 表面分形度 $D=2.726$, 质子电荷零点(pH_{PZNPC})位于5.50~6.50间. 初始 $\text{pH}=6.00$ 时, 针铁矿对氟的吸附容量(q_{max})为 4.506 mg/g , 高岭石的吸附容量为 0.608 mg/g , 复合体的吸附容量为 3.520 mg/g . 用Langmuir和Freundlich方程拟合了针铁矿、高岭石及复合体对氟的等温吸附数据, 其中Langmuir方程拟合的相关系数(R^2)分别为0.964、0.991和0.799, Freundlich方程拟合的相关系数分别为0.925、0.886和0.995. 3种矿物吸附氟的主要机制有阴离子配体交换、表面配位和静电作用;此外,“ F^- 键桥”对复合体吸附氟也有重要贡献. 与2种单体的平均值 $\bar{x}$ 相比, 针铁矿-高岭石复合体的孔体积和孔径分布无明显变化, 比表面积和表面分形度增加, 表面羟基含量和质子电荷量减少, 吸附氟的能力增强. 针铁矿和高岭石单体对氟的吸附属于单层吸附模式, 适合用Langmuir方程拟合;多层吸附模型Freundlich方程可很好地描述复合体对氟的吸附.

关键词: 针铁矿;高岭石;复合体;表面性质;吸附;氟

中图分类号:X131.3; X142 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)09-2134-09

Surface Properties and Adsorption Characteristics for Fluoride of Goethite, Kaolinite and Their Association

WEI Shi-yong, YANG Xiao-hong

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: The basic properties of goethite, kaolinite and their association were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopes (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), potentiometric titrations, specific surface area (SSA) and micropore analysis. Moreover, the adsorption capacity and adsorption models of fluoride by the investigated samples were studied. Results show that when kaolinite and goethite presented simultaneously in the same suspension system, goethite was apt to coat the surface of kaolinite and the interactions between them could occur rapidly. As a result, the binary association containing kaolinite and goethite was formed. The binary association possessed the pore diameter of 0.42 nm and 0.61 nm, specific surface area of $34.08 \text{ m}^2/\text{g}$, surface fractal dimension of $D=2.726$ and the pH_{PZNPC} (pH of point of zero net proton charge) in the range of 5.50-6.50. At the initial pH 6.00, the maximum adsorption capacity (q_{max}) of goethite, kaolinite and association was 4.506, 0.608 and 3.520 mg/g respectively. The adsorption of fluoride by the single kaolinite or goethite could be attributed to monolayer adsorption and the data of isotherm adsorption could be well fitted by Langmuir model ($R^2=0.991$ and $R^2=0.964$ respectively). The Freundlich model was suitable for describing the adsorption of fluoride by the binary association ($R^2=0.995$), which indicated that the surface of the binary association is heterogeneous and is probably provided with multilayer adsorption sites. The adsorption mechanisms for fluoride by the investigated samples include anion ligand exchange, surface coordination and electrostatic attraction. In addition, F^- acting as a bond bridge between the surfaces of kaolinite and goethite contributed to the adsorption of fluoride too. Compared to the single goethite or kaolinite, the binary association exhibited the higher specific surface area, surface fractal dimension and adsorption capacity for fluoride as well as the lower amount of hydroxyls and net proton charges on its surface, although no significant variation was found in the porosity structure of the association.

Key words: goethite; kaolinite; association; surface properties; adsorption; fluoride

氟是人类和动物生命活动中不可缺少的微量元素之一,但生物体内摄入过量的氟可导致氟中毒^[1~4]. 氟污染严重影响人类健康,人体氟中毒通常有氟斑牙、骨骼变形和肌肉萎缩等症状^[1,2,5]. 全球范围约有几亿人口受到氟污染威胁,其中东非、印度等地区氟污染最为严重^[5~7]. 我国大部分地区存在氟污染,氟病患者达一千多万^[8~10]. 高氟土壤及地

下水是造成动、植物体内氟含量过高的主要因素之一. 土壤和水体的氟含量出现异常,往往会通过物质循环或食物链的传递引起人畜和植物氟中

收稿日期:2009-11-17;修订日期:2009-12-28

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究项目(B200729007);湖北民族学院青年项目

作者简介:魏世勇(1974~),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为土壤化学与环境, E-mail: weishiyong2007@126.com

毒^[4,7,10,11]. 土壤/沉积物中的黏土矿物对氟有较高的亲和力,它们可有效吸附环境体系中的氟,并抑制氟在“土壤-水-植物-食物链”复合系统中的迁移^[12~14]. 黏土矿物在土壤/沉积物中很少以单体形式存在,它们往往相互胶结形成复合体^[1,12,14,15]. 因此,研究黏土矿物及其复合体对氟的吸附特性,对于了解氟在环境中的迁移行为具有重要价值.

针铁矿和高岭石是热带、亚热带地区常见的黏土矿物,它们作为一种单体吸附剂对氟的吸附特性已有大量报道^[13,16~18]. 针铁矿的比表面积大、结构羟基多、表面电荷零点高,对溶液中 F^- 的吸附能力强,其吸附机制主要有离子交换、表面配位和静电引力^[14,16,18]. 初始 pH 5~6 时,常温条件下 2 g/L 的针铁矿对氟的最大吸附量可达 15 mg/g 左右,其等温吸附数据与 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合的相关系数均达显著水平^[16,18]. 高岭石表面铝醇基 ($\equiv Al-OH$)、硅醇基 ($\equiv Si-OH$) 以及边缘断键处的 Al、Si 原子都是吸附氟的有效位点,但其吸附容量明显低于金属氧化物对氟的吸附量^[13,14,17]. 高岭石吸附氟的适宜酸碱度在 pH 6 附近,其等温吸附特性适合用 Langmuir 方程描述^[14,17]. 在悬浮液体系中,针铁矿和高岭石对氟的吸附反应可在 4~8 h 内达到平衡,吸附容量除了与矿物的基本性质有关外,也与介质溶液的 pH 值、离子强度、温度等因素密切相关^[14,17,18].

自然环境中,针铁矿与高岭石常常相伴而生,它们之间可通过多种微观作用力彼此胶结而复合^[15,19]. 研究表明,针铁矿与高岭石之间的胶结作用可显著影响其表面特性,如降低表面电位和质子电荷量、促进微团聚体的形成与凝集、改变矿物表面吸附能力和阳离子交换量等^[13,15,17,19]. 可见,针铁矿-高岭石复合体的形成对土壤/沉积物的界面活性和环境容量等性质有重要影响. 既然针铁矿与高岭石之间的胶结作用可改变两单体的表面性质,则针铁矿-高岭石复合体对氟的吸附作用就应该不同于两单体的加和效应,然而迄今还鲜见这方面的文献或报道. 本研究主要目的是了解针铁矿-高岭石复合体的微观结构和表面性质,进而深入理解它对氟的吸附容量和吸附机制,其结果可为高氟地区的氟污染治理提供基础资料和科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验中所用 $Fe(NO_3)_3$ 、KOH、NaF、 $CaCl_2$ 均为

分析纯试剂. 高岭石购于广东茂名,用 30% 的 H_2O_2 去除有机质,根据沉降虹吸法提取粒径 $< 2 \mu m$ 的高岭石,用 $CaCl_2$ 溶液絮凝悬浮液. 离心沉淀物,并用 95% 乙醇反复清洗至上清液中无 Cl^- 存在. 样品 40℃ 烘干,碾磨过 100 目筛,保存于干燥器中.

1.2 样品制备

1.2.1 针铁矿的合成

搅拌状态下,将 180 mL 5 mol/L 的 KOH 溶液加入 100 mL 1 mol/L 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中,立即用去离子水稀释至 2 L,然后密闭塑料烧杯,70℃ 老化 60 h. 离心悬浮液,并用蒸馏水清洗至电导率 $< 6 \mu S/cm$. 样品 40℃ 烘干,碾磨过 100 目筛,保存于干燥器中^[20].

1.2.2 针铁矿-高岭石复合体的制备

针铁矿、高岭石粉末样品各取 0.500 0 g 于 100 mL 塑料烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,搅拌均匀后超声波分散 30 min,将其 pH 调至 6.00 ± 0.02 ,用蒸馏水定溶悬浮液至 100 mL,室温条件下磁力搅拌 48 h,然后静置 30 d. 离心样品,并用蒸馏水清洗至电导 $< 6 \mu S/cm$. 样品 40℃ 烘干,碾磨过 100 目筛,保存于干燥器中.

1.3 样品表征

1.3.1 X-射线衍射(XRD)分析

采用粉末压片法. 测试条件为:Cu $K\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度为 $10^\circ/min$,步长为 0.01° . 仪器型号为德国布鲁克公司 D8 ADVANCE.

1.3.2 扫描电镜(SEM)分析

粉末样品的 SEM 分析在 JEOL-场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F,日本电子)上进行. 真空镀膜后做 SEM 分析,观察矿物形貌以及包被情况. 测试加速电压为 5 kV.

1.3.3 孔径及表面分形度分析

微孔分析在 Quantachrome Autosorb-1 型全自动比表面和孔径分布分析仪上进行. 样品 80℃ 脱气处理约 12 h,除去水分和其它吸附质. 然后在相对压力 (P/P_0) 分别为 $10^{-6} \sim 0.991 6$ 和 $0.991 6 \sim 0.027 0$ 范围内进行 N_2 等温吸附/脱附实验. 根据 N_2 等温吸附曲线,用 HK (Horvath-Kawazoe) 方法分析矿物的孔径分布,用 FHH (Frenkel-Halsey-Hill) 方法分析矿物的表面分形度,根据接近饱和压力时的最大吸附量估算总孔体积,用 DR (Dubinin-Radushkevich) 方法计算矿物的微孔体积.

1.3.4 红外光谱(FT-IR)分析

样品的透射红外光谱在 Bruker Equinox 55 型傅立叶变换红外光谱仪上测试. 测试波数范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 扫描 15 次, 分辨率 4 cm^{-1} , DTGS 检测器. 数据处理软件为 OPUS 软件. 取适量粉末样品与无水 KBr (质量比 1:800) 在玛瑙碾钵中碾磨混合均匀, 压片 ($\Phi = 13\text{ mm}$) 后测试.

1.3.5 表面电荷分析

采用质子电位滴定测定样品的表面质子电荷量 (q_H). 所用仪器为 836 Titrando (Metrohm, Swiss) 自动电位滴定仪, 滴定装置由计算机、pH 计、自动进样器、酸碱配液器、磁力搅拌台、滴定瓶、SDC-6 恒温水槽及氮气瓶组成. 主要操作程序为: 取 $0.050\,0\text{ g}$ 样品于滴定瓶中, 加入 $40\text{ mL } 0.01\text{ mol/L KCl}$ 溶液. 超声波分散后, 置于磁力搅拌台上, 持续通入氮气并水浴恒温至 25°C 左右, 用 0.05 mol/L KOH 或 HCl 标准溶液将悬浮液 pH 调至 3.00 . 平衡 30 min 后, 逐滴加入 0.05 mol/L KOH 溶液至 pH 升到 11.00 . 再次平衡 30 min , 然后滴加 0.05 mol/L HCl 至 pH 降到 3.00 . 向悬浮液中添加 KCl 溶液使离子强度依次达到 0.05 、 0.1 mol/L , 重复上述酸碱滴定. 空白的操作步骤与样品的相同. 酸碱滴定操作由计算机通过自编程序控制, 主要参数设置为: 滴定液以每次 0.05 mL 等份加入, 搅拌 2 min 后测定悬浮液电位, 当电位漂移率 $< 0.5\text{ mV/min}$ 时继续下次滴定. 本研究选用将悬浮液从 pH 11.00 调到 pH 3.00 的实验数据, 计算各离子强度条件下矿物样品从 pH 11.00 到 pH 3.00 所消耗的 H^+ 量, 即样品悬浮液在该 pH 范围内所消耗的 H^+ 量减去空白在该 pH 范围内所消耗的 H^+ 量. 根据改进的 Davies 方程^[21], 得到不同离子强度条件下样品的 pH- q_H 关系曲线, 3 种不同离子强度的滴定曲线相交处的 pH 即为样品的质子电荷零点 (pH_{PZNPC}).

1.4 样品对氟的吸附

配制 4 g/L 的高岭石、针铁矿、针铁矿-高岭石复合体 3 种矿物悬浮液, 将其 pH 调至 6.00 ± 0.02 . 同时配制 F^- 浓度为 600 mg/L 的 NaF 储备溶液, 将其 pH 调至 6.00 ± 0.02 . 每种样品取 10 mL 悬浮液若干份注入 50 mL 离心管中, 加入不同体积的 NaF 储备溶液, 用蒸馏水调至总体积为 20 mL , 使混合体系中矿物浓度均为 2 g/L , F^- 初始浓度依次为 5 、 10 、 20 、 50 、 100 、 200 、 300 mg/L . 在 25°C 、 250 r/min 条件下振荡 24 h , 用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤吸附后的悬浮液. 用 F^- 选择电极法测定过滤液中 F^- 的平衡浓度 (c_e), 根据吸附前后 F^- 浓度之差计算矿物

吸附量 (q_e). 实验重复 3 次取平均值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为供试样品的 XRD 图谱. 高岭石、针铁矿图谱中出现了各自的主要特征衍射峰, 说明两单体结晶度良好而且不含杂质. 针铁矿-高岭石复合体中的衍射峰可分别归属于高岭石 (K) 和针铁矿 (G) 的特征衍射峰, 其中高岭石的衍射峰明显弱于高岭石单体的衍射峰, 说明复合物中高岭石部分表面被针铁矿所包被. 此外, 复合体中高岭石的特征峰对应的衍射角度与高岭石单体的完全相同, 说明两固相之间的胶结复合作用主要是在固相表面进行, 高岭石的层间结构没有受到显著影响.

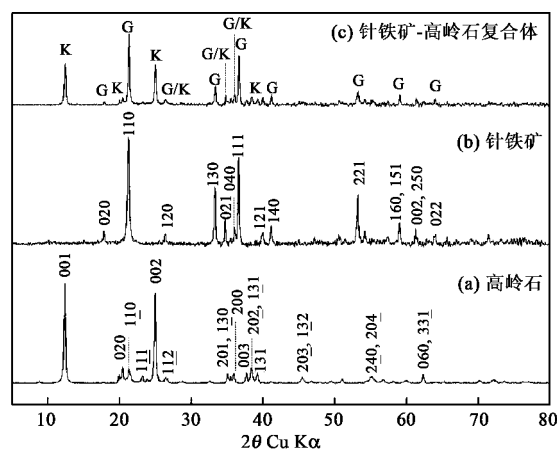


图 1 供试样品的 XRD 图谱

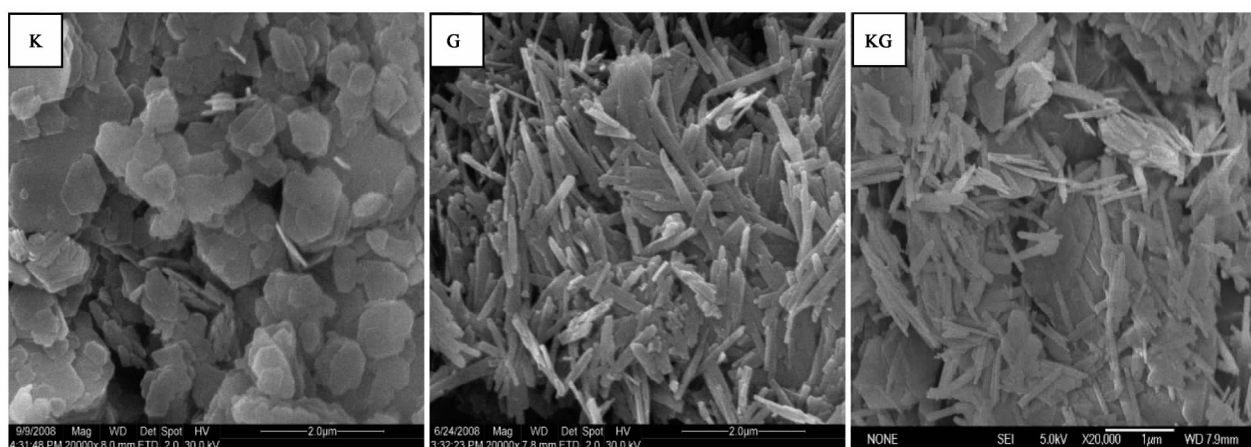
Fig. 1 XRD patterns of the investigated samples

2.2 扫描电镜分析

供试样品的 SEM 图见图 2. 高岭石为颗粒尺寸 $< 2\text{ }\mu\text{m}$ 的六边形片状体, 针铁矿为长度 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的针状单粒或团聚体. 2 种单体的形貌与它们常见的形貌一致, 说明实验样品具有良好的性能和代表性. 针铁矿-高岭石复合体中针铁矿不同程度地被包被在片状高岭石表面, 仅少部分高岭石表面呈裸露状态, 表明两固相发生了较好的包被复合, 这与 XRD 分析结果一致.

2.3 比表面、孔径及表面分形度分析

供试样品的氮气等温吸附/解吸曲线及孔径分布曲线见图 3. 样品对氮气吸附量的大小关系为针铁矿 $>$ 针铁矿-高岭石复合体 $>$ 高岭石 [图 3(a)]. 3 条等温吸附/解吸曲线在低压时呈 I 型, 高压范围时呈 II 型, 当相对气压接近 1 时, 由于颗粒外表面毛细



K、G 和 KG 分别代表高岭石、针铁矿和针铁矿-高岭石复合体

图 2 供试样品的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM micrographs of the investigated samples

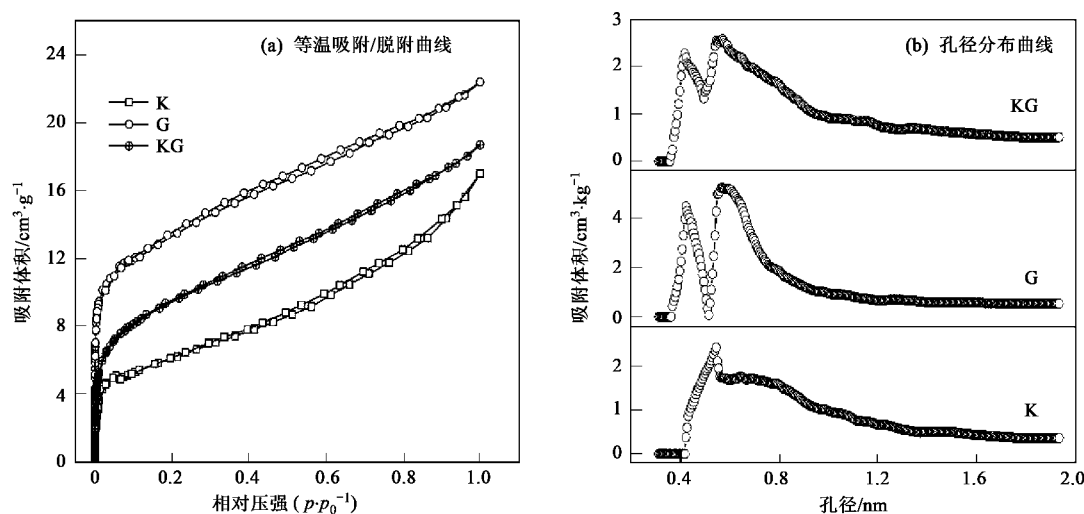


图 3 供试样品的氮气等温吸附/脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of the examined samples

管中氮气的凝聚而导致吸附曲线Ⅱ上翘.说明样品中的孔隙主要是微孔,有一定比例的中孔和极少量的大孔^[22].供试样品的孔径分布见图3(b),高岭石孔径主要分布在0.53~0.76 nm间,针铁矿的主要孔径分布在0.42 nm和0.58 nm左右,复合体的孔径主要分布在0.42 nm左右和0.61 nm左右.高岭石和针铁矿单体的孔径分布与理论上的预期值及文献报道相一致^[23~26].复合体的孔径是2种单体孔径的综合反映,说明针铁矿与高岭石之间的包被胶结作用没有产生新的孔径.

供试样品的比表面积、孔性结构参数及表面分形度列于表1.高岭石和针铁矿单体的这些孔性参数都在文献报道的范围内^[23,25,26].3种矿物孔体积

的相对大小与图3(a)中氮气吸附量的大小关系一致,平均孔径接近于图3(b)中的主要孔径,而且复合体的孔体积和平均孔径也与2种单体的平均值接近,这进一步说明针铁矿与高岭石之间的胶结作用没有影响两单体的孔性结构.3种矿物的BET表面积、微孔表面积、外表面积的大小关系为针铁矿>复合物>高岭石,其中复合体的BET表面积和外表面积明显大于两单体的平均值,而微孔表面积接近两单体的平均值,这说明针铁矿与高岭石之间的胶结作用增加了固相外表面积,导致BET表面积随之增加而微孔表面积没有明显改变.矿物的表面分形度可反映矿物表面的均匀性和光滑度.表面分形度 D 通常在2~3间,当 $D=2$ 时,表明矿物表面光滑、均

表 1 供试样品的孔性结构参数及表面分形度

Table 1 Pore structural properties and surface fractal dimensions of the investigated samples

供试样品	BET 表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	外表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 / nm	表面分形度 (D)
高岭石	16.62	3.07	13.58	0.020 3	0.637 5	2.314
针铁矿	41.26	8.21	33.05	0.048 2	0.548 3	2.271
复合物	34.08	5.76	28.32	0.033 5	0.564 1	2.726

匀, D 值升高则表明矿物表面均匀性变差、粗糙度增加^[22]. 3 种矿物的表面分形度 D 的大小关系为复合物 > 高岭石 > 针铁矿. 可见, 复合体的表面粗糙度和表面异质性比两单体的都高.

2.4 红外光谱分析

图 4 为供试样品的 FT-IR 图谱. 高岭石和针铁矿单体的红外光谱特征与文献报道相吻合^[27-29]. 与 2 种单体比较, 复合体的红外光谱吸收带有一定变化. 3 种样品的主要红外光谱特征表现在: ①高岭石单体的红外光谱中 369 5、365 8、362 6、938 和 912 cm^{-1} 附近的吸收带可分别归属于内表面铝羟基 (=Al-OH) 伸缩振动、外表面铝羟基伸缩振动、内层铝羟基伸缩振动、外表面铝羟基弯曲振动和内表面铝羟基弯曲振动. 可见, 高岭石表面富含铝羟基. 复合体中铝羟基的这些振动吸收带分别向低频移至 3 690、3 651、3 621、934 和 906 cm^{-1} 附近, 而且谱带减弱. 其原因可能为: 高岭石表面 =Al-OH 与针铁矿表面 =Fe-OH 之间的氢键作用使 O-H 键极性减弱, 导致铝羟基的振动频率下降; 在复合体形成过程中, 带正电荷的氧化铁取代高岭石表面 =Al-OH 中的 H^+ 以及高岭石表面铝的溶解都可导致 =Al-OH 减少, 致使它的吸收谱带减弱; ②高岭石和针铁矿表面吸附水的伸缩振动频率分别位于 3 461 cm^{-1} 和 3 410 cm^{-1} , 复合体表面吸附水的伸缩振动频率和吸收强度都介于两单体间. 高岭石、针铁矿单体表面吸附水的弯曲振动频率分别位于 1 639 cm^{-1} 和 1 638 cm^{-1} , 复合物表面吸附水的弯曲振动频率分别向低频移至 1 630 cm^{-1} , 吸收强度介于两单体间. 吸附水的红外吸收特征表明, 针铁矿与高岭石复合后, 两固相表面的吸附水发生了氢键作用; ③高岭石单体中 Si-O-Si 的反对称收缩振动频率、对称收缩振动频率和变角振动频率分别位于 1 045、1 014 和 466 cm^{-1} , O-Al-O 的伸缩振动频率位于 1 113 cm^{-1} , Al-O-Si 的变角振动频率位于 539 cm^{-1} , Si-O 的弯曲振动频率位于 698 cm^{-1} 和 425 cm^{-1} , 在复合物中这些基团的吸收带分别向低频移动. 这是由于胶结过程中高岭石表面 O 与针铁矿表面 Fe 配位作用后, 导致 Al-O 和 Si-O

键减弱, 因而其相关基团的振动频率下降; ④高岭石单体中 797 和 755 cm^{-1} 处的吸收峰为少量石英的振动吸收带, 复合体中它们的振动频率向低频移动. 说明石英表面 O 与针铁矿表面 Fe 也存在配位作用; ⑤针铁矿单体中铁羟基 (=Fe-OH) 的伸缩振动频率、面内弯曲振动频率和面外弯曲振动频率分别位于 3 132、890 和 792 cm^{-1} 附近, 在复合体中它们都向高频移动, 而且带谱减弱. 其中, =Fe-OH 的面内弯曲振动频率与高岭石内表面 =Al-OH 的弯曲振动频率在复合体中重合于 906 cm^{-1} 附近, =Fe-OH 的面外弯曲振动频率与石英的吸收带在复合物中重合于 795 cm^{-1} 处. 针铁矿单体中 Fe-O 的伸缩振动频率位于 643 cm^{-1} , 在复合物中向低频移至 634 cm^{-1} 附近. 可见, 高岭石与针铁矿相互作用后, =Fe-OH 中 O-H 的极性增强而 Fe-O 键减弱. 这是针铁矿表面 Fe 原子与高岭石表面 O 原子之间的配位作用及其诱导效应引起的. 此外, 在复合体形成过程中, 带负电荷的高岭石可通过阴离子交换作用取代针铁矿表面的羟基, 从而导致 =Fe-OH 的带谱变弱. 红外吸收光谱分析表明, 氢键、离子交换和配位作用是高岭石与针铁矿相互作用的重要机制.

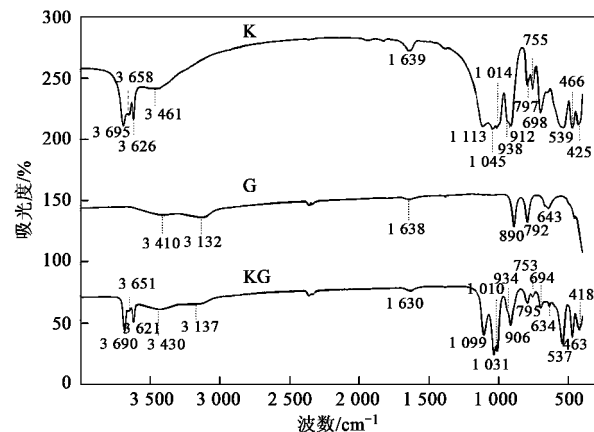


图 4 供试样品的红外光谱图

Fig. 4 Infrared transmittance spectra of the examined samples

2.5 表面电荷分析

在不同离子强度条件下, 供试样品的表面质子

电荷量(q_H)与 pH 的关系曲线见图 5. 可见, 3 种样品都是可变电荷矿物, 表面电荷量依赖于介质溶液的 pH 和离子强度. 在低 pH 时, 随 pH 降低矿物表面羟基发生质子化, 致使正电荷量升高; 相反, 在高 pH 时, 随 pH 升高矿物表面羟基发生去质子化过程, 导致负电荷量增加. 当 pH 相同时, 矿物表面的净质子电荷量随离子强度的增大而增加, 不同离子强度的酸碱滴定曲线相交处的 pH 为矿物表面质子电荷零点(pH_{PZNPC}). 高岭石的 pH_{PZNPC} 在 3.80 ~ 4.20 间, 针铁矿的 pH_{PZNPC} 在 7.90 附近, 复合体的 pH_{PZNPC} 在 5.50 ~ 6.50 间. 高岭石和针铁矿单体的 pH_{PZNPC} 接近文献报道的结果^[17,26,30,31], 复合体的 pH_{PZNPC} 介于两单体之间, 而且非常接近两单体的平均值, 这与理论上的预期结果一致. 介质溶液的 pH 等于矿物的 pH_{PZNPC} 时, 矿物表面质子电荷量为 0, 而且不随 pH 和离子强度的变化而改变; 当介质溶液的 pH 接近矿物的 pH_{PZNPC} 时, 矿物表面质子电荷量低, 且随 pH 和离子强度的变化而改变的趋势缓慢; 当介质溶液的 pH 远离矿物的 pH_{PZNPC} 时, 矿物表面质子电荷量高, 随 pH 和离子强度的变化而改变的趋势加剧.

供试样品的质子电位滴定的部分结果见表 2. 矿物悬浮液从 pH 11.00 降到 pH 3.00 消耗的 H^+ 量可反映该 pH 范围内矿物表面质子电荷总量, 它与矿物表面羟基含量正相关. 在相同离子强度条件下, 针铁矿从 pH 11.00 降到 pH 3.00 消耗的 H^+ 量最多, 这可归属于针铁矿的比表面积大、表面羟基多, 对 H^+/OH^- 具有较强的吸附能力, 从而表现出强的酸碱两性, 使其悬浮液体系的 pH 难以改变. 复合体从 pH 11.00 降到 pH 3.00 消耗的 H^+ 量明显低于两单体消耗 H^+ 量的平均值, 而接近高岭石单体消耗的 H^+ 量. 可见, 与 2 种单体比较, 复合体表面羟基量明显减少了, 这与红外分析结果一致. 带负电荷的高岭石可通过阴离子交换作用取代针铁矿表面的羟基, 或带正电荷的针铁矿可通过阳离子交换作用可取代高岭石表面的 H^+ , 这些作用都可导致复合体表面羟基含量减少. 相同离子强度条件下, pH 3.00 时复合体的正电荷量介于两单体的正电荷量之间, 但小于它们的平均值; pH 11.00 时复合体的负电荷量比两单体的负电荷量都小. 可见, 复合体的质子电荷量相对两单体的明显减少. 其原因主要有: ①在悬浮液体系中, 表面带正电荷的针铁矿与带负电荷的高岭石接触后, 其表面电荷将彼此削弱或掩蔽; ②针铁矿与高岭石交互作用后, 其表面羟基量减少. 矿物表面电荷性质由其 pH_{PZNPC} 与矿物体系实际

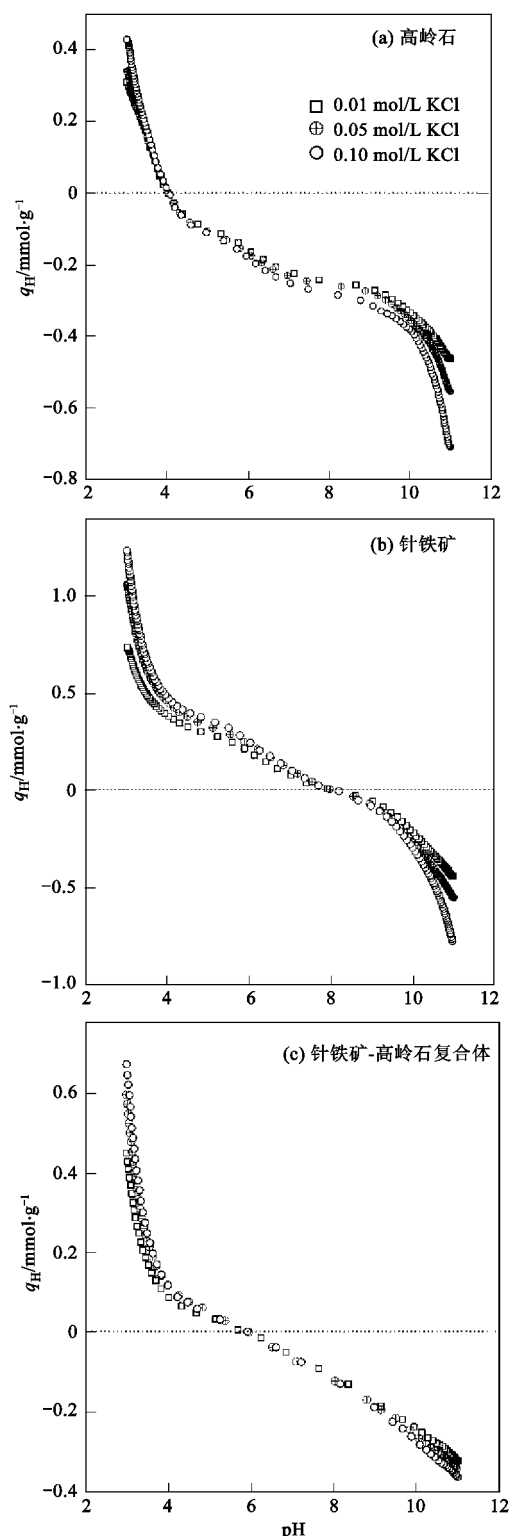


图 5 不同离子强度时样品的 pH- q_H 关系曲线

Fig. 5 Proton binding isotherms of the examined samples as a function of pH at different KCl concentrations

pH 的相对高低决定, 当 $pH = 6.00$ 时, 高岭石表面带少量的负电荷, 针铁矿表面带一定的正电荷量, 而

表 2 样品的质子电位滴定结果

Table 2 Results of proton potentiometric titrations of the examined samples

供试样品	支持电解质浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH 11.00 $\rightarrow$ pH 3.00 消耗的 H^+ 总量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	pH 3.00 时表面质子电荷量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	pH 11.00 时表面质子电荷量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	pH 6.00 时表面质子电荷量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
高岭石	0.01	0.763	0.311	- 0.462	- 0.163
	0.05	0.884	0.341	- 0.554	- 0.174
	0.10	1.052	0.430	- 0.689	- 0.176
针铁矿	0.01	1.214	0.738	- 0.438	0.185
	0.05	1.801	1.061	- 0.547	0.223
	0.10	2.203	1.235	- 0.771	0.247
复合体	0.01	0.774	0.450	- 0.322	~ 0
	0.05	0.924	0.596	- 0.341	~ 0
	0.10	1.038	0.673	- 0.362	~ 0

复合体表面几乎呈电中性.

2.6 样品对氟的吸附特性

图 6 为供试样品的悬浮液对氟的等温吸附曲线. 等温吸附数据表明, 初始 pH = 6.00 时, 针铁矿对氟的吸附量(q_e)最高, 而高岭石对氟的吸附量最低. 矿物表面的吸附能力主要与其表面性质和吸附机制相关. 根据针铁矿和高岭石的表面性质, 可推断以下 4 个因素决定了针铁矿吸附氟的能力大于高岭石的: ①针铁矿的比表面积接近高岭石的 2.5 倍(表 1). 固相比表面积越大, 表面能就越高, 越有利于表面吸附微小粒子^[19,21,30]; ②羟基与 F^- 之间的配体交换是固相表面吸附氟的重要机制. 针铁矿表面活性羟基密度大而且分布于整个矿物表面, 高岭石表面的羟基量少而且集中分布于高岭石晶体结构的边面^[24,31,32]. 显然, 针铁矿表面的羟基与 F^- 间的交换作用明显强于高岭石; ③静电作用普遍存在于表面吸附过程中, 针铁矿的电荷零点高, 带正电荷的表面有利于吸附 F^- . 相反, 高岭石的电荷零点低, 带负电荷的表面与 F^- 之间存在静电排斥作用; ④针铁矿表面配位不饱和的 Fe 原子与阴离子之间的亲和力

强于高岭石表面的 Al、Si 原子, 这也有利于针铁矿表面吸附 F^- ^[12,30,31]. 可见, 针铁矿与高岭石吸附氟的差异是由它们的表面性质和相关的吸附机制等因素决定的. 复合体对氟的吸附容量明显高于 2 种单体吸附容量的平均值, 甚至接近针铁矿单体的吸附能力, 表明复合体中针铁矿和高岭石对氟的吸附表现为协同作用. 分析其原因可能有: ①针铁矿和高岭石之间的胶结作用使分散的胶体颗粒形成了微团聚体. 与分散的胶体单粒 $\bar{r}$, 团聚体有更强的表面吸附能力^[19,25]; ②针铁矿与高岭石复合后, 比表面积(尤其是外表面积)和表面分形度的增加都有利于复合体的表面吸附^[22-24]; ③在悬浮液体系中, F^- 可充当针铁矿和高岭石两固相界面之间的“键桥”, 这也是复合体吸附 F^- 的一种方式. 另一方面, 针铁矿与高岭石之间的复合作用也有不利于吸附氟的倾向, 具体包括: ①与针铁矿和高岭石单体比较, 复合体表面羟基含量减少, 这不利于表面羟基与 F^- 间的交换作用; ②高岭石与针铁矿彼此之间的静电掩蔽作用, 导致针铁矿表面正电荷量降低, 致使 pH 6.00 时复合体表面几乎呈电中性, 从而不利于静电吸附

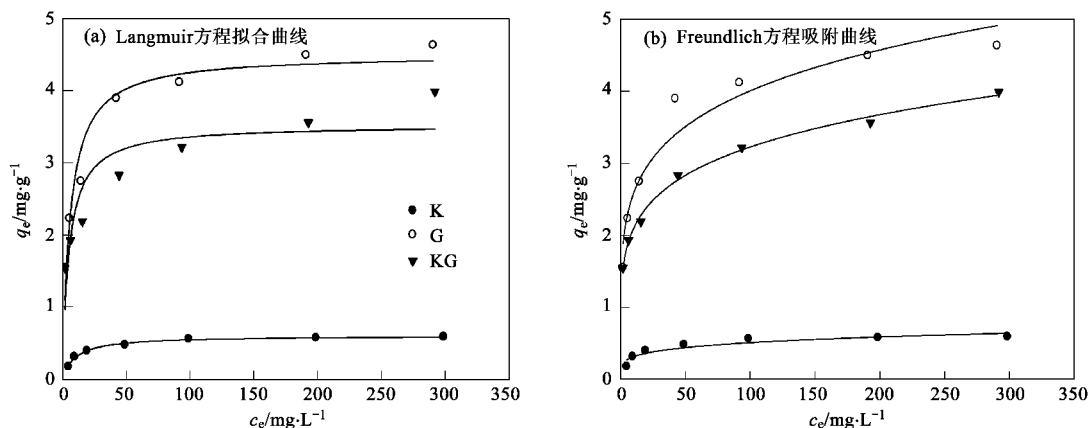


图 6 供试样品吸附氟的 Langmuir 方程拟合曲线和 Freundlich 方程拟合曲线

Fig. 6 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of fluoride by the examined samples

作用.可见,针铁矿与高岭石间的胶结作用对其表面吸附具有双重性影响,综合结果表现为吸附容量增加.

本研究选用 Langmuir 吸附方程和 Freundlich 吸附方程对等温吸附数据进行拟合. Langmuir 方程适合描述匀质性表面单层吸附模式,其表达式为:

$$q_e = q_{\max} \cdot b \cdot c_e / (1 + b \cdot c_e)$$

式中, q_e 表示单位质量矿物对吸附质的吸附量 (mg/g), $q_{\max}$ 表示最大吸附容量 (mg/g), c_e 是吸附质的平衡浓度 (mg/L), b 为与吸附结合能及亲和力相关的常数 (L/mg)^[17,32,33]; Freundlich 方程适合描述异质性表面的多层吸附,其表达式为:

$$q_e = k \cdot c_e^{1/n}$$

式中, q_e 表示单位质量矿物对吸附质的吸附量 (mg/g), k 为与吸附容量有关的常数, c_e 是吸附质的平衡浓度 (mg/L), n 为与吸附强度相关的经验系数^[17,34].

Langmuir 方程和 Freundlich 方程对等温吸附数据的拟合曲线见图 6, 拟合参数列于表 3. Langmuir 方程拟合结果中, 高岭石和针铁矿的最大吸附量 $q_{\max}$ 与其等温吸附数据基本相符, 但复合体的最大吸附量 $q_{\max}$ 明显低于等温吸附数据. 3 种矿物的等温吸附常数 b 都在 0~1 间, 说明它能够有效反映吸附亲和力和力^[18,32], 即 3 种矿物对氟的吸附亲和力表现为复合物 > 针铁矿 > 高岭石. 表 3 中的相关系数 (R^2) 表明, Langmuir 方程可很好地描述高岭石对氟的吸附

($R^2 = 0.991$), 也可描述针铁矿对氟的吸附 ($R^2 = 0.964$), 但不能有效地反映复合体对氟的吸附 ($R^2 = 0.799$). Freundlich 方程拟合结果中, 吸附容量常数 (k) 所反映的 3 种矿物吸附容量的相对大小与等温吸附数据一致. 与吸附强度相关的经验系数 (n) 都在 1~10 间, 说明 n 值的大小可反映 3 种矿物对氟的吸附强度^[33~35], 具体表现为复合体 > 针铁矿 > 高岭石, 这与 Langmuir 方程拟合的吸附亲和力常数 (b) 的相对大小一致. Freundlich 方程拟合的相关系数 (R^2) 表明, 该方程可很好地描述复合体对氟的吸附 ($R^2 = 0.995$), 但它与 2 种单体的等温吸附数据之间的拟合度都较低 (R^2 分别为 0.886 和 0.915). 2 种吸附模型对等温吸附数据的拟合结果与供试样品的表面性质相吻合. 高岭石和针铁矿表面的主要官能团分别为 $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$, 表面分形度 D 值分别为 2.314 和 2.271, 说明其表面吸附位点单一而且匀质性强, 故适合用 Langmuir 模型拟合它们对 F^- 的吸附作用; 相反, 复合体表面分形度 D 高达 2.726, 说明其表面异质性强, 而且其表面兼具 2 种单体的吸附位点, 所以复合体对 F^- 的吸附作用更适合用 Freundlich 模型描述. 另外, 拟合结果也有助于进一步理解样品的吸附容量. 高岭石表面羟基仅集中分布于结构边缘, 而且 F^- 在高岭石表面成单层覆盖模式, 所以吸附量小; F^- 在复合体表面主要是多层吸附模式, 所以单位表面积上可容纳的 F^- 多, 导致其吸附容量大.

表 3 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合等温吸附数据的参数

Table 3 Fitted Langmuir and Freundlich isotherm parameters of fluoride adsorption by the examined samples

供试样品	Langmuir 方程拟合参数			Freundlich 方程拟合参数		
	$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	k	n	R^2
高岭石	0.608	0.097	0.991	0.191	4.738	0.886
针铁矿	4.506	0.168	0.964	1.660	5.236	0.925
复合物	3.520	0.198	0.799	1.357	5.319	0.995

3 结论

(1) 针铁矿-高岭石复合体的孔性结构可归属于 2 种单体孔性结构的综合反映. 与两单体比较, 复合体的比表面积和表面分形度增加, 表面羟基含量和质子电荷量减少, 电荷零点向两单体的中间值靠拢.

(2) 在弱酸性条件下, 3 种样品对氟的吸附容量表现为针铁矿 > 复合物 > 高岭石, 其中复合体的吸附容量明显高于 2 种单体吸附容量的平均值. 高岭石和针铁矿单体对氟的吸附属于匀质性表面的单

层吸附模式, 适合用 Langmuir 方程描述; 而复合物表面异质性强, 表面吸附位点多, 对氟的吸附更适合用多层吸附模型 Freundlich 方程拟合.

(3) 阴离子交换、表面配位、静电作用和“ F^- 键桥”是 3 种矿物吸附氟的重要机制, 样品的比表面积、表面分形度、团聚状态、表面羟基含量、表面电荷性质及其电荷量等特性是影响它们吸附氟的主要内在因素.

参考文献:

- [1] Reardon E J, Wang Y. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water [J]. Appl Geochem, 2001, 16: 531-539.

- [2] Eskandarpour A, Onyango M S, Ochieng A, *et al.* Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **152**: 571-579.
- [3] Shu W S, Zhang Z Q, Lan C Y, *et al.* Fluoride and aluminium concentrations of tea plants and tea products from Sichuan Province, P R China [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1475-1482.
- [4] Jha S K, Nayak A K, Sharma Y K. Fluoride toxicity effects in onion grown in contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**: 353-356.
- [5] Gaciri S J, Davies T C. The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya [J]. *J Hydrol*, 1993, **143**: 395-412.
- [6] Gizaw B. The origin of high bicarbonate and fluoride concentrations in waters of the main Ethiopian Rift Valley [J]. *J Afr Earth Sci*, 1996, **22**: 391-402.
- [7] Subba R N, Devadas D J. Fluoride incidence in groundwater in an area of peninsular India [J]. *Environ Geol*, 2003, **45**: 243-251.
- [8] Wang G X, Cheng G D. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China [J]. *J Arid Environ*, 2001, **49**: 601-14.
- [9] Zhang B, Hong M, Zhao Y, *et al.* Distribution and risk assessment of fluoride in drinking water in the west plain region of Jilin Province, China [J]. *Environ Geochem Health*, 2003, **25**: 421-431.
- [10] Zhu L, Zhang H H, Xia B, *et al.* Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: Spatial distribution and vertical variation [J]. *Environ Int*, 2007, **33**: 302-308.
- [11] Pickering W F. The mobility of soluble fluoride in soils [J]. *Environ Pollut B Chem Phys*, 1985, **9**: 281-308.
- [12] Chaturvedi A K, Pathak K C, Singh V N. Fluoride removal from water by adsorption on china clay [J]. *Appl Clay Sci*, 1988, **3**: 337-346.
- [13] Agarwal M, Rai K, Shrivastav R, *et al.* Defluoridation of water using amended clay [J]. *J Cleaner Prod*, 2003, **11**: 439-444.
- [14] Cengeloglu Y, Kir E, Ersoz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud [J]. *Sep Purif Technol*, 2002, **28**: 81-86.
- [15] Duiker S W, Rhoton F E, Torrente J, *et al.* Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2003, **67**: 606-611.
- [16] Hiemstra T, Van-Riemsdijk W H. Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, **225**: 94-104.
- [17] Meenakshi S, Sundaram C S, Sukumar R. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **153**: 164-172.
- [18] Sujana M G, Pradhan H K, Anand S. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **161**: 120-125.
- [19] Nachtegaal M, Sparks D L. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **276**: 13-23.
- [20] Schwertmann U, Cornell R M. *Iron Oxides in the Laboratory: preparation and Characterization* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1991.
- [21] Tan W F, Koopal L K, Weng L P, *et al.* Humic acid protein complexation [J]. *Geochi Cosmochim Ac*, 2008, **72**: 2090-2099.
- [22] Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption Surface Area and Porosity* [M]. (2nd Ed). London: Academic Press, 1982.
- [23] Amin A. Effect of compaction and acid treatment on the surface area and porosity of kaolinite, alumina and silica gel [J]. *Colloid Surface A*, 1996, **110**: 181-190.
- [24] Persson P, Nilsson N, Sjöberg S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, **177**: 263-275.
- [25] Gu B, Mehlhorn T L, Liang L, *et al.* Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport [J]. *Geochi Cosmochim Ac*, 1996, **60**: 2977-2992.
- [26] Angove M J, Wells J D, Johnson B B. Adsorption of cadmium (II) onto goethite and kaolinite in the presence of benzene carboxylic acids [J]. *Colloid Surface A*, 1999, **146**: 243-251.
- [27] Qtaitat M A, Al-Trawneh I N. Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta A*, 2005, **61**: 1519-1523.
- [28] Frost R L, Makó É, Kristóf J, *et al.* Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment-a mid-IR and near-IR spectroscopic study [J]. *Spectrochim Acta A*, 2002, **58**: 2849-2859.
- [29] Weckler B, Lutz H D. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the Fe oxide hydroxides goethite (α), Akaganeite (β), Lepidocrocite (γ) and ferroxhyte (δ) [J]. *Eur J Sol State Inor*, 1998, **35**: 531-544.
- [30] Tombácz E, Libor Z, Illés E, *et al.* The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles [J]. *Org Geochem*, 2004, **35**: 257-267.
- [31] Meier M, Namjesnik-Dejanovic K, Maurice P A, *et al.* Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite [J]. *Chem Geol*, 1999, **157**: 275-284.
- [32] Langmuir I. The adsorption of gases in plane surface of glass, mica and platinum [J]. *J Am Chem Soc*, 1916, **40**: 1361-1368.
- [33] Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite [J]. *Desalination*, 2006, **201**: 267-276.
- [34] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution [J]. *J Phys Chem B*, 1906, **57**: 385-470.