

五氯苯酚在赤铁矿表面吸附的红外光谱研究

方继敏¹, 李山虎¹, 龚文琪¹, 孙振亚^{1,2}, 杨红刚¹

1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070
2. 武汉理工大学材料研究与测试中心, 湖北 武汉 430070

摘要 由静态实验得到了五氯苯酚在赤铁矿表面吸附的 pH 等温线, 最大吸附量发生在 pH 值 6.0 处, 赤铁矿等电点 pH 值 8.5 处的吸附量为最大吸附量的 31%。通过 FTIR 分析了赤铁矿吸附前后的变化, 研究了吸附时五氯苯酚、赤铁矿存在形态和比例, 结果表明: (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 565 cm^{-1} 处特征峰吸附前后未发生改变, 吸附发生在赤铁矿表面。(2) pH 6.0 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 OH 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰 3 438 cm^{-1} 位移到了 3 417 cm^{-1} , 1 643 cm^{-1} 表面的 H—O—H⁺ 的弯曲振动峰由于络合反应发生明显的减弱, 1 050~1 100 cm^{-1} 处的 Fe—OH 键峰位移到了 950 cm^{-1} 且强度增加。五氯苯酚中的 1 215 cm^{-1} 的 C—O 键伸缩振动峰位移到 1 122 cm^{-1} , 两者之间作用以静电吸附为主。(3) pH 8.5 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 OH 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰 3 438 cm^{-1} 位移到了 3 428 cm^{-1} , 1 643 cm^{-1} 处弯曲振动峰由于氢键反应发生明显的减弱, 1 050~1 100 cm^{-1} 处的 H—O—H⁺ 的弯曲振动峰位移到了 947 cm^{-1} 且强度明显增加, 两者之间主要是氢键作用。

关键词 五氯苯酚; 赤铁矿; 吸附; FTIR 分析

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0318-04

引言

持久性有机污染物因其具有持久性、高毒性、生物蓄积性和半挥发性而倍受关注。氯酚是一类重要的有机化合物, 同时也是一类常见的持久性有机污染物, 世界各国均将其列为优先控制污染物^[1]。氯酚类有机物是生物杀虫剂、木材防腐剂、染料、除锈剂等产品的主要成分^[1], 在炼油、炼焦、造纸、塑料、饮用水的消毒、市政垃圾处理 and 焚化等过程也会产生, 氯酚类的毒性随其芳环氯化度的增加而增加^[2,3]。五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)氯代度高, 毒性大, 由于卤代基强烈的吸电子作用, 以及 PCP 的杀菌作用, 使它不但难为一般氧化剂所降解, 同时也难于被水体、土壤中微生物所降解^[4,5], 因此 PCP 成为氯酚类化合物的典型代表之一。

铁(氢)氧化物矿物在地表土壤和水体沉积物中分布广泛, 比表面积巨大, 表面氧化还原活性高, 以及电子输运能力强, 因此铁矿物与 PCP 的表面作用对 PCP 的地球化学循环、环境效应起着重要的控制作用^[6,7]。其中尤以赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)对 PCP 作用最为显著^[8]。研究 PCP 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相互作用机理, 对深入了解 PCP 在土壤和水体沉积物中的

迁移、转化、降解及残留规律具有理论及实际意义。本文通过不同 pH 值下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 PCP 吸附性能分析, 结合高灵敏度的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析了吸附 PCP 前后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 红外光谱特征频率的变化, 以期为了解两者之间的作用机理提供有价值的结构信息。

1 材料和方法

1.1 试验材料

采用均匀沉淀法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。尿素为均匀沉淀剂, 氯化铁为原料, Fe^{3+} 浓度为 0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与尿素摩尔比为 1:3, 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 4 h, 反应完成后过滤洗至无氯离子(0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 检验), 滤渣在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 3 h。样品经 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)证实为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其比表面 26 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 粒径范围为 20~40 nm。

五氯苯酚(PCP)为上海试剂一厂产品, 分析纯, 含量 $\geq 98\%$, 分子量 266.3, pK_a 4.7, 在 pH 7 和 30 $^{\circ}\text{C}$ 时水中溶解度为 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 五氯苯酚含量测定

用 754PC 型紫外可见分光光度计对 PCP 水溶液扫描,

收稿日期: 2007-10-06, 修订日期: 2008-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372028), 教育部重点科学技术研究项目(02052)和湖北省自然科学基金项目(2005ABA009)资助

作者简介: 方继敏, 1963 年生, 武汉理工大学资源与环境工程学院副教授 e-mail: 196379@163.com

最大吸收峰波长为 220 nm, 吸光度与 PCP 浓度之间的相关性方程为 $y=0.1373x+0.0251$, 相关系数 $R^2=0.9976$, 因此采用 220 nm 波长进行定量分析。

1.3 pH 吸附等温线

准确称取 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0.5 ± 0.0003) g 分别放置入 250 mL 磨口锥形瓶中, 然后分别加入 100 mL 起始浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PCP 溶液(离子强度 $I=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, NaCl 溶液) 分别用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 溶液调节体系的 pH 值, 然后置于恒温振荡器上, 于 25°C , $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下避光振荡反应 24 h。反应后的悬浮液在 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min 后用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 立即进行 PCP 浓度测定, 根据式(1)计算吸附容量:

$$q = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中 q 为吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为被吸附溶液体积(L), c_0 为吸附前溶液浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_e 为平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用量(g), 每个样品同时做 3 个平行样并取平均值。将 pH 6 和 8.5 条件下吸附 PCP 饱和的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用蒸馏水洗涤 3 次, 然后将沉淀物在 50°C 真空干燥 8 h 后作红外光谱分析。

1.4 红外光谱测定

分别将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 pH 6 和 8.5 条件下吸附 PCP 饱和的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用美国 Nicolet 60SXB 型傅里叶变换红外光谱仪(分辨率为 4 cm^{-1})作红外光谱分析(KBr 压片法)。

2 结果与讨论

2.1 pH 吸附等温线

图 1 表示不同 pH 值条件下 PCP 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的吸附情况, 最大吸附量发生在 pH 6 处。由 PCP 电离常数计算出, pH 6 时离子态 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 为 95.1%, 分子态 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ 为 4.9%; 等电点 pH 8.5 时 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 为 99.99%, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ 为 0.01%。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体为刚玉结构, 即 6 个氧原子形成一个八面体围绕着一个 Fe 原子, 每个氧原子与 4 个 Fe 原子配位。图 2 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面与表面电荷变化示意图^[9], 其表面的化合态有 $>\text{FeOH}_2^+$, $>\text{FeOH}$ 和 $>\text{FeO}^-$ 三种, 在 $8.5 > \text{pH} > 3$ 范围内, 表面化合态为 $>\text{FeOH}_2^+$ 和 $>\text{FeOH}$, 且以 FeOH_2^+ 为主。此时离子态 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 既可与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的质子态 $>\text{FeOH}_2^+$ 发生表面静电吸附反应式(2), 又可通过氢键作用, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面中性态 $>\text{FeOH}$ 发生表面络合吸附反应式(3)^[10,11]:

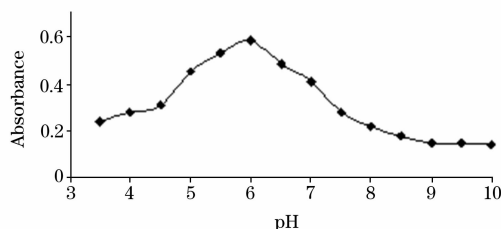
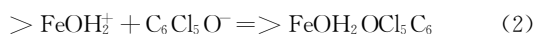


Fig. 1 PCP equilibrium adsorption as a function of pH

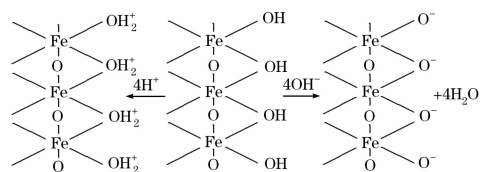


Fig. 2 Schematic diagram of formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface and surface charge

在等电点 pH 8.5 时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处于电中性, 表面的化合态以 $>\text{FeOH}$ 为主, PCP 99.99% 以离子态 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 形式存在, 由吸附容量数据推测 PCP 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的吸附机理主要是式(3)氢键与表面络合吸附反应为主; 由图 1 可见, 此时吸附量为最大吸附量的 31%, 而最大吸附量时, 表面的化合态以 $>\text{FeOH}_2^+$ 为主, 五氯苯酚分子态 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ 仅为 4.9%, 由吸附容量数据推测 PCP 在最大吸附量 pH 6 处 69% 以上为表面静电吸附反应(2)式所贡献。

2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附 PCP 的红外光谱分析

图 3 中 d 曲线为 PCP 的红外光谱图, $3\,419 \text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 键的伸缩振动吸收峰^[12], $1\,547 \text{ cm}^{-1}$ 苯环中 C=C 共轭双键伸缩振动吸收峰, $1\,215 \text{ cm}^{-1}$ 为 C—O 键的伸缩振动特征吸收峰, 771 cm^{-1} 为 C—Cl 振动吸收峰^[13]。 c 曲线为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的红外光谱图, $3\,438 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是其表面 O—H 与水形成的氢键产生的伸缩振动, $1\,643 \text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰是 H—O—H⁺ 的弯曲振动引起的, 565 cm^{-1} 处的峰是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 内部的 Fe—O 键的特征峰^[9,10]。 a, b 两曲线分别是 pH 6 和 8.5 条件下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附 PCP 后的红外光谱图。对比 a, b, c 曲线, 三者 565 cm^{-1} 处的 Fe—O 键特征峰未发生变化, 因此认为吸附是由表面作用引起。 b, c 两曲线与 a 的不同之处有 5 点: (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 pH 6 和 8.5 条件下吸附 PCP 后表面 O—H 与水形成的氢键产生的伸缩振动宽峰 $3\,438 \text{ cm}^{-1}$ 分别红移到 $3\,417$ 和 $3\,428 \text{ cm}^{-1}$, 表明吸附过程中 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面水合羟基之间形成了“氢键”形式的结合, 使得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面水合羟基的缔合程度增高, 波数下移; (2) a, b 中分别出现了一个弱峰, 波数分别为 950 和 945 cm^{-1} , 这是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 $1\,050 \sim 1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 之间有一个很弱的代表 Fe—OH 键的峰, 在 c 曲线中由于峰强度弱没有显示, a, b 曲线中由于“氢键”效应强度增加, 波数由 $1\,050 \sim 1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 分别移到了 950 和 945 cm^{-1} ; (3) a 曲线中出现了 $1\,120 \text{ cm}^{-1}$ 的弱峰, 意味着在 pH 6 时, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 $>\text{FeOH}_2^+$ 之间强烈的静电吸附反应, 使得 C—O 键的力常数降低, PCP 中 $1\,215 \text{ cm}^{-1}$ 的 C—O 键吸收频率下降到了 $1\,122 \text{ cm}^{-1}$; (4) a, b 曲线中 $1\,643 \text{ cm}^{-1}$ 处原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 H—O—H⁺ 的弯曲振动峰吸附后均发生明显的减弱, 其原因在于络合反应及氢键效应使得 H—O—H⁺ 的对称性增加^[14]。表面的 H—O—H⁺ 的弯曲振动峰减弱。 b 曲线中的强度略大于 a 曲线, 原因在于 pH 6 时 $>\text{FeOH}_2^+$ 与 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 产生式(2)的络合吸附反应, 静电中和使 H—O—H 的对称性大于 H—O—H⁺ 偶极距(pH 8.5 时, 氢键作用形成)。(5) b 曲线

中未出现 C—O 键的伸缩振动特征吸收峰, 原因在于等电点的吸附量只有最大吸附量的 31%, 等电点时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附 PCP 量少致使 C—O 键的伸缩振动特征吸收峰未出现。

结合上面 5 点分析, 可以认为在最大吸附量 pH 6 处 PCP 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上吸附的作用主要是静电作用; 等电点 pH 8.5 处 PCP 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上吸附的作用主要是“氢键”作用。作用方式分别表示为图 4、图 5。

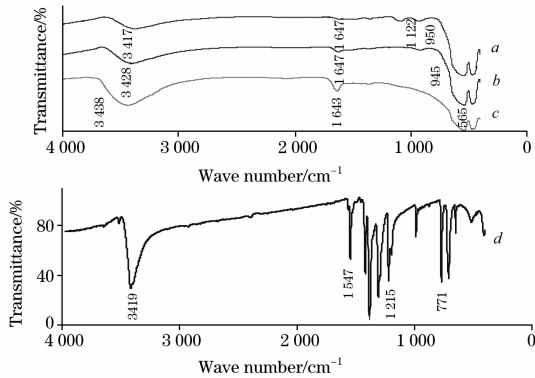


Fig. 3 Variation of IR spectra of hematite after PCP adsorption at different pH

a: IR spectrum of hematite after PCP adsorption at pH 6.0; b: IR spectrum of hematite after PCP adsorption at pH 8.5; c: IR spectrum of hematite; d: IR spectrum of PCP

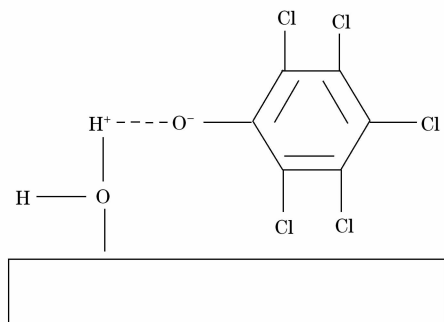


Fig. 4 Schematic diagram of adsorption of PCP on hematite at pH 6.0

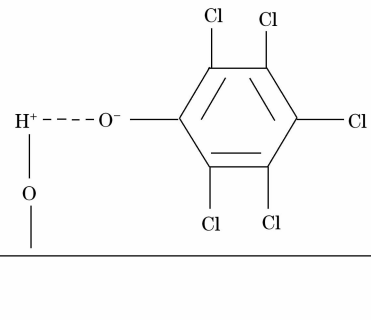


Fig. 5 Schematic diagram of adsorption of PCP on hematite at pH 8.5

3 结 语

(1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 PCP 的吸附量随 pH 值不同而变化, 最大吸附量发生在 pH 6.0 处, 在等电点 pH 8.5 处的吸附量为最大吸附量的 31%。

(2) pH 6.0 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附 PCP 后, 由于“氢键”作用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 OH 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰 3438 cm^{-1} 位移到了 3417 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} 处 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 H—O—H⁺ 弯曲振动峰由于络合反应发生明显的减弱, $1050\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的 Fe—OH 键峰位移到了 950 cm^{-1} , 且强度增加。PCP 中的 1215 cm^{-1} 的 C—O 键伸缩振动特征吸收峰由于吸附过程中 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 $>\text{FeOH}_2^+$ 之间强烈的静电吸附反应, 使得 C—O 键的力常数降低, C—O 键吸收频率下降到了 1122 cm^{-1} , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 PCP 两者之间作用以静电吸附为主, 氢键作用为辅。

(3) pH 8.5 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附 PCP 后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 OH 与水形成的氢键产生的伸缩振动峰 3438 cm^{-1} 位移到了 3428 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} 处 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 H—O—H⁺ 的弯曲振动峰由于氢键反应发生明显的减弱, $1050\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处的 H—O—H⁺ 的弯曲振动峰位移到了 947 cm^{-1} , 且强度明显增加, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 PCP 之间主要以氢键作用产生吸附。

参 考 文 献

- [1] Ocomell J E, Fox P F. International Dairy Journal, 2001, 11(3): 103.
- [2] Hileman B. Chem. Eng. News, 1993, 71(16): 11.
- [3] Lee C C, Huffman G L. Environ. Prog., 1989, 28: 14.
- [4] Stuart S L, Woods S L, Lemmon T L. Biotechnology and Bioengineering, 1999, 63(1): 69.
- [5] Tuomela M, Lyytikäinen M, Oivanen P, et al. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31(1): 65.
- [6] Stumm W, Sulzberger B. Geochim. et Cosmochimica Acta, 1992, 56(8): 3233.
- [7] SUN Zhen-ya, DU Jian-hua, CHEN He-sheng, et al(孙振亚, 杜建华, 陈和生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1226.
- [8] WU Da-qing, DIAO Gui-yi, YUAN Peng, et al(吴大清, 刁桂仪, 袁 鹏, 等). Geochimica(地球化学), 2005, 34(3): 31.
- [9] Ruan H D, Frost R L, Klopprogge J T, et al. Spectrochimica, Acta Part A, 2002, 58: 967.
- [10] Schindler P W. Co Adsorption of Metal Ions and Organic Ligands: Formation of Ternary Surface Complexes. Hochella Jr M F, White A F. Mineral-Water Interface Geochemi-Stry. Washington DC: Min. Society of Am., 1990. 281.
- [11] Koretsky C M, Sverjensky D A, Sahai N. Am. J. Sci., 1998, 298(5): 349.

- [12] OUYANG Tian-zhi, ZHAO Zhen-hua, GU Xiao-man, et al(欧阳天贽, 赵振华, 顾小曼, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1097.
- [13] FENG Jin-cheng(冯金诚). Analysis and Appraisal of Organic Compound Structure(有机化合物结构分析与鉴定). Beijing: National Defence Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2003. 16.
- [14] XUE Song(薛松). Organic Structure Analysis(有机结构分析). Hefei: University of Science and Technology of China Press(合肥: 中国科学技术大学出版社), 2005. 288.

FTIR Study of Adsorption of PCP on Hematite Surface

FANG Ji-min¹, LI Shan-hu¹, GONG Wen-qi¹, SUN Zhen-ya^{1,2}, YANG Hong-gang¹

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

2. Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract The adsorption of pentachlorophenol on hematite was studied through adsorption experiments and FTIR analysis. The pH adsorption isotherms of pentachlorophenol onto hematite were obtained by the static state experiments. The largest adsorption quantity occurred at about pH 6. The adsorption quantity at pH 8.5 of the isoelectric point of hematite was about 31% of the largest adsorption quantity. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to analyse the change of hematite before and after PCP adsorption, and the species of PCP on hematite. It was discovered that: (1) the typical peak at 565 cm^{-1} of the Fe—O bond in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ did not change before and after adsorption, and the adsorption occurred on the surface of hematite. (2) At pH 6.0, the stretching vibration peak at $3\,438\text{ cm}^{-1}$ due to the hydrogen bond formed between O—H on the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and water molecules shifted to $3\,417\text{ cm}^{-1}$. The bending vibration peak of H—O—H⁺ on the surface at $1\,643\text{ cm}^{-1}$ was weakened because of complex reaction. The peak owing to Fe—OH bond was displaced from $1\,050\text{--}1\,100\text{ cm}^{-1}$ to 950 cm^{-1} with increased intensity. The C—O bond stretching vibration peak of PCP was displaced from $1\,215$ to $1\,222\text{ cm}^{-1}$. The main interaction between PCP and hematite was static electric interaction. (3) At pH 8.5, the stretching vibration peak of the hydrogen bond formed between O—H on the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and water molecules was displaced from $3\,438$ to $3\,428\text{ cm}^{-1}$. The bending vibration peak at $1\,643\text{ cm}^{-1}$ was obviously weakened because of the hydrogen bonding. The H—O—H⁺ bending vibration peak at $1\,050\text{--}1\,100\text{ cm}^{-1}$ was displaced to 947 cm^{-1} with obviously increased intensity, indicating that the interaction was mainly through hydrogen bond.

Keywords Pentachlorophenol; Hematite; Adsorption; FTIR analysis

(Received Oct. 6, 2007; accepted Jan. 16, 2008)