

杨 敏, 豆小敏, 张 昱. 2006. 固液界面吸附机制与模型 [J]. 环境科学学报, 26(10): 1581 - 1585

Yang M, Dou X M, Zhang Y. 2006. Mechanism and models of adsorption process on solid/water interface [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(10): 1581 - 1585

固液界面吸附机制与模型 ——“环境水质学前沿专栏”序言

杨 敏*, 豆小敏, 张 昱

中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2006-09-28 录用日期: 2006-09-30

摘要: 固液界面吸附是环境水化学及水处理技术研究中的一项重要内容. 本文阐述了目前固液界面吸附研究方面取得的主要进展, 对吸附剂表面性质、吸附络合物形态、表面反应描述中使用的一些重要实验技术、理论计算方法和模型模拟手段进行了系统的介绍, 并展望了固液界面吸附研究的发展趋势. 表面表征技术、理论计算及表面络合模型的发展、应用和结合有力地促进了人们对各种固液界面体系吸附机制的深入理解, 对于阐明污染物在水环境中迁移转化规律, 及开发新型吸附剂有着重要的科学意义.

关键词: 固液界面; 吸附; 表面分析; 表面络合模型

文章编号: 0253-2468(2006)10-1581-05

中图分类号: X705

文献标识码: A

Mechanism and models of adsorption process on solid/water interface

YANG Min*, DOU Xiaomin, ZHANG Yu

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 28 September 2006;

accepted 30 September 2006

Abstract: Adsorption plays an important role in the fields of aquatic chemistry and water treatment. This paper reviewed the progresses achieved in the research field of adsorption and introduced some important experimental techniques, theory calculation method and models used to explore the adsorption mechanisms at the solid/water interface, and showed the trend of related research. The development, application and combination of them will enhance the research of adsorption at the solid/water interface, which was helpful to know the nature of pollutant migration and retention in aquatic environment, and was instructive for development of new efficient adsorbents.

Keyword: Solid/water interface; adsorption; surface characteristic; surface complexation model

1 引言 (Introduction)

固液吸附作为一种重要的物理化学现象, 在环境科学研究中占有非常重要的地位. 深入研究固液吸附行为不仅能为阐明污染物在环境中的持留、分布、迁移、转化及归宿规律提供重要的理论基础, 而且能够为新型吸附剂的开发与工程应用提供有效的理论指导. 以 Freundlich 等温式和 Langmuir 等温式为代表的吸附等温式以及基于这些等温式的吸附模型至今仍然是用于描述吸附现象、评价吸附材料性能的重要工具. 然而, 传统的吸附模型将所有

的吸附过程简单地划分为单层吸附、多层吸附等几种简单的类型, 吸附剂表面性质及吸附质在吸附剂表面吸附形态的差异没有得到很好的表达, 因而无法揭示固液吸附的内在机制, 也就很难为环境中污染物吸附行为的预测以及特异性吸附剂的开发提供有效的理论指导. 相对于这些以描述吸附现象为主的经验模式 (empirical model), 建立在热力学基础上的机制模式 (mechanistic model) 近年来得到了长足的发展. 使用机制模型描述吸附反应时, 发生在固液表面吸附剂与吸附质相互作用的自由能被分为两部分, 化学作用能和库仑静电能. 相对于以往

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金 (No. 50525824)

Supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars from Natural Science Foundation of China (No. 50525824)

作者简介: 杨 敏 (1964—), 男, 研究员; E-mail: yangmin@rcees.ac.cn, 010-62923475; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: YANG Min (1964—), male, Professor; E-mail: yangmin@rcees.ac.cn; * Corresponding author

经验模式只考虑化学自由能,并对吸附位进行均一化的描述,机制模式考虑了表面电荷作用(charge action),同时考虑了吸附剂表面位和吸附质分子的特异性、吸附后表面络合物分子的形态、相互之间的质量作用规律(mass action)、物质平衡规律(material balance)等多种微观和宏观的作用机制与过程,有助于对发生在吸附剂表面化学反应本质的理解(Huang *et al*, 1995).

20世纪70年代初,Stumm首先提出用于描述水合氧化物表面专属吸附作用的表面络合理论,采用类似溶液中配位常数的计算方法,应用质量作用规律进行界面吸附平衡反应的计算(Huang *et al*, 1995).该理论认为,以羟基化的氧化物为主的吸附材料其表面羟基参与各种氧化物-水界面的配体交换和络合反应,是决定材料对阴离子吸附和离子交换能力的主要因素之一.相对于经验模式只能得到依赖于实验条件的条件常数,表面络合模式可以求得用于描述吸附剂与吸附质相互作用的固有结合常数,具有更普遍的适用性.同时,X射线光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FTR)、X射线吸收(XAS)等现代表面研究手段以及量子化学计算技术的快速发展与应用可以提供构建表面反应所必需的表面位类型、位密度、活性位点、吸附后分子形态等信息,为深入研究吸附机制、开展准确的理论模拟提供了有力的科学支持.

在汤鸿霄院士的带动下,环境水质学国家重点实验室早在上世纪80年代就着手开展了水体颗粒物的吸附机制及表面络合模型的应用研究.近年来,实验室在继续开展有关水体颗粒物表面特征及吸附特性研究的同时,又进一步在高效吸附剂的开发与应用方面开展了大量的科学研究工作.

本专栏两期共8篇论文是对实验室近年来在吸附剂开发和吸附机制研究方面取得的主要进展的总结,基本上可以反映表面表征及固液界面吸附机制的研究方法与思路,对于进一步推动吸附的理论与应用研究具有重要的意义.本文将重点介绍固液界面吸附研究中使用的一些重要实验方法和模型模拟手段,以方便读者了解专栏中的研究内容.

2 固液界面吸附研究的实验方法 (Experimental methods related to the research on the solid/water interface)

固液界面反应包括吸附离子与质子或羟基的反应、表面位质子化反应、表面位与吸附离子的作

用、表面位与背景电解质离子的反应、电解质离解反应等化学过程.对表面反应的定量描述,需要确定主导的表面位、主导的表面络合物形态及主导的表面反应过程,具体信息包括吸附剂表面活性位类型(单位或多位)及密度、表面络合物分子形态(内层或外层、单齿或多齿、单核或多核、质子化形式)及构型.只有将宏观的实验证据与微观的光谱、能谱表面表征以及量子化学计算结合起来,才能比较完整地阐明吸附剂的特征和吸附机制.

2.1 宏观实验方法

目前表征吸附剂表面电荷特性及吸附后络合物类型常用的宏观实验手段包括表面电位滴定、Zeta电位及Zeta电位偏移实验、离子强度依赖性实验(Ion strength dependency, IS)等(Lützenkirchen, 1997; Goldberg *et al*, 2001).

2.1.1 表面电位滴定 表面电位滴定是进行吸附剂表面性质研究最常用且极为重要的表征手段,可以获得不同pH下吸附剂表面电荷密度、表面羟基位密度及零电荷点(Point of zero charge, PZC)等重要信息.表面电位滴定也是定量描述材料表面性质构建表面反应的基础,在假定表面质子化机制(1pK或2pK),确认表面位类型的基础上,可以模拟滴定曲线得到表面的质子结合常数、位密度等重要参数,这些参数是用来描述吸附剂表面性质的固有常数.经典的表面滴定实验方法参见Sigg(1981)和Park(1986)等人的工作.

2.1.2 Zeta电位及Zeta电位偏移 Zeta电位实验同样可以得到吸附剂表面电荷特性、PZC等表面信息,另外,Zeta电位实验可以用来研究离子在吸附剂表面的竞争吸附及表面沉淀反应(Zhao *et al*, 2001).通过Zeta电位曲线偏移的宏观实验,即测试不同负荷量下吸附剂悬浮液Zeta曲线的移动和PZC的偏移,可以大致推测吸附络合物类型.随着吸附量增加,如果PZC及Zeta电位曲线向低pH方向移动,可以推断吸附后形成的是内层络合物,如果PZC不移动,意味着吸附后的络合物可能是内层,也可能是外层络合形态,因为内层络合物的形成并不总是伴随着矿物表面电荷的改变(Goldberg *et al*, 2001).

2.1.3 IS实验 Hayes(1998)等人通过对 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 在针铁矿(goethite)和水合羟基铁氧化物(Hydrous Ferric Oxide, HFO)上的吸附行为研究发现,IS实验是另外一种用于推测络合物类型的方

法.形成外层络合物在宏观上表现为吸附量随着溶液离子强度增加而趋于减少;形成内层络合物表现为吸附量对离子强度没有依赖性,或者随着离子强度增加,吸附量增大.

2.2 微观实验及量子化学计算方法

在界面吸附微观机制研究中通常使用的实验技术及理论手段包括 FTIR、拉曼光谱 (Raman)、XPS、XAS、核磁共振 (NMR)及量子化学计算等.

2.2.1 FTIR FTIR是表征分子结构的一种有效手段,通过对吸附前后吸附剂的 FTIR 分析可以获得有关吸附活性位及吸附物种的信息,在探讨吸附机理方面能发挥重要作用. FTIR 分析技术依据制样和测试方式的不同分为 T-FTIR (透射)、DR-FTIR (漫反射)及 ATR-FTIR (衰减全发射). Zhang等 (2005)使用 T-FTIR 研究揭示了铁钼复合氧化物上一种特殊的表面羟基的存在,发现羟基与 As(V)的定量配体交换作用是该材料除砷的微观机制. *In-situ* ATR-FTIR 技术可以在水介质存在的条件下采集到样品吸收的红外谱图,并可根据分子对称性和吸收峰简并性的关系,如简并或裂分、子峰位置及数目等,得到原位的络合物形态信息 (Bargar *et al.*, 2005),能为揭示原位条件下的反应本质提供直接证据. 研究者已经建立了一些阴离子,如磷酸、硫酸、碳酸等分子对称性和活性吸收峰位置和数目的关系.

2.2.2 XPS XPS是一种表面灵敏的分析方法,能够给出表面原子组成、价态及比例等信息. 在吸附研究中,对于关注的表面经元素窄扫描得到能谱图后,可以通过 XPSPeak 等软件,以分峰及子峰拟合重建的解析方式对元素在不同化学环境中的状态和存在比例进行解析.

Nesbitt等人 (1998)使用 XPS 分峰技术将水锰矿 (bimessite)中 O 分解为氧化物氧 (oxide oxygen, O^{2-})、羟基氧 (hydroxide oxygen, OH^-) 及吸附水 (sorbed water, H_2O). Zhang等 (2005)利用 XPS 技术研究了铁钼复合氧化物吸附材料和铁氧化物及钼氧化物的表面羟基氧含量,发现铁钼复合氧化物上可与 As(V)作用的表面羟基含量显著高于另外 2 种参照物,同时根据吸附 As(V)后表面铁原子比例和窄扫描峰的显著变化推测铁羟基可能是目标阴离子主要的活性吸附位.

2.2.3 XAS XAS是一种基于同步辐射的结构分析方法,可提供目标原子的键长、配位数、配位原子

种类、无序度因子、分布对称性和化学价态等信息,在确定复合金属氧化物与吸附质作用的活性位点以及络合物结构信息方面发挥重要作用. XAS是针对整体元素的能谱法,特别适用于研究无序体系,如溶液中的聚合物和凝胶等,其显著特点在于能对湿态样品进行原位测定. XAS依据形成机制及处理方法的不同,一般被分为两区,包括 XANES (X射线吸收近边结构区)和 EXAFS (扩展 X射线精细结构区). Sheman 等 (2003)和 Peacock 等 (2004)用 EXAFS 结合量子化学计算、表面络合模型研究了 As(V)、V(V)在铁氧化物上吸附后的分子构型,并比较准确地描述了表面反应.

2.2.4 其它微观表征方法 还有其它一些技术如 Raman、NMR 等,能用于吸附机制研究. 拉曼光谱是一种基于非弹性光散射所形成的发射光谱,与 IR 一样能得到表面特征基团及吸附络合物的活性吸收峰. 同时由于水的拉曼信号很弱,能够很方便地进行水溶液条件下的原位吸附测试,与 FTIR 光谱互为补充.

2.2.5 量子化学计算 在建立各种可能的表面羟基位分子簇模型后,通过量子化学计算其红外或拉曼光谱,并结合实验光谱验证可以推测表面羟基的可能构型. 同时,通过计算可以给出吸附后表面络合物分子簇的稳定构型,以及不同络合物空间构型稳定后的能量,从而推断可能的吸附络合物形态. Sheman 等 (2003)用密度泛函法 (DFT)计算 As(V)吸附在 HFO 上的模型分子簇来预测吸附后的表面络合物构型,结合 EXAFS 证据,得出了只存在双齿双核络合物的结论.

3 吸附模型的发展与应用 (Development and application of adsorption models)

表面络合模型 (Surface Complexation Model, SCMs)的出现为理解吸附行为与机制提供了重要的科学基础. 恒定容量模型 (CCM)、双层模型 (DLM)及三层模型 (TLM)是 3 个经典的计算模式,它们均假定吸附位为 1 位,质子化反应为 2 步 (2pK),在固液界面吸附研究中得到了广泛的应用. 汤鸿霄先生对上述 3 个模型的发展历程及其应用进行了详细的介绍 (汤鸿霄, 2000a; 2000b).

表面络合模式 理论的最新发展包括以下几个方面: (1)进一步认识到表面位的异质性和多样性. 在表面络合模型发展的早期,对于表面位描述使用了均一化、概括性的平均位的概念,但是,晶体学研

究以及 FTIR、XPS等表面分析结果表明,表面位的异质性和多样性普遍存在.最新发展的电荷分布多位络合模型 (Charge distribution multisite complexation model, CD MUSIC)从矿物或氧化物晶面角度考虑了表面吸附位的异质性和多样性、吸附离子在表面电层中空间分布、中心原子对相邻电层氧原子电荷中和的贡献,结合实验证据,该模型可以准确描述固液界面的反应,近年来受到了越来越多的关注 (Hiemstra *et al*, 1996a, 1996b). CD MUSIC模型已经被成功地用于针铁矿表面酸碱特性的模拟 (Hiemstra *et al*, 1996a)以及针铁矿对砷酸、磷酸、硒酸及苯羧酸等的吸附 (Hiemstra *et al*, 1999; Boily *et al*, 2000; Rietra *et al*, 2001; Antelo *et al*, 2005). Aeteb等 (2005)使用 CD MUSIC模型成功地模拟了针铁矿在不同离子强度下吸附 AsO_4^{3-} 和 PO_4^{3-} 时的 Zeta电位曲线; (2)在络合物形态描述和表面反应构建上越来越多地使用通过 *In-situ* ATR-FTIR、EXAFS等原位的光谱、能谱实验手段及量子化学计算手段获取的结构信息; (3)对于表面电层结构及电荷密度与电位关系的研究不断深入,提出了更多的电层结构类型,如 TPM (Triple Layer Model)、FLM (Four Layer Model)、SM II (Smit Model)等.经典的 CCM、DLM及 TLM模式等电荷密度电势的描述使用线性或 Gouy-Chapman方程描述,近年来有人开始采用超网链积分方程 (hypermetted chain, HNC)来描述扩散层电荷密度与电势的关系 (Lützenkirchen, 2002); (4)建立实用的有环境意义的矿物/氧化物对吸附质作用的表面络合常数数据库. Dozmac和 Morel (1990)建立了 HFO对有显著环境意义的离子的 DLM模型吸附常数数据库.德国辐射化学研究所已经建立了一个包含更多氧化物及吸附离子的络合物数据库 RES3T (Rossendorf expert system for surface and sorption thermodynamics) (Brendler *et al*, 2003).这些数据库的建立对于模拟预测自然界环境水体中污染离子的迁移、归宿规律有着重要意义.

4 结语 (conclusion)

表面表征技术,特别是原位技术,如 *In-situ* ATR-FTIR、EXAFS等,为深入认识吸附反应机制提供了实验证据;量子化学计算方法为理解表面吸附形态的分子构型提供了有力的理论证据;在此基础上,表面络合模型可以用来准确定量地描述发生在

固液界面的反应过程,并对污染物环境行为进行有效的预测.表面表征技术、理论计算及表面络合模型的发展、应用和结合有力地促进了人们对各种固液界面体系吸附机制的深入理解,对于阐明水环境中普遍存在的各种吸附现象,掌握污染物的迁移转化规律具有重要的科学意义.同时,随着对固液界面吸附机制理解的不断加深,有望在开发新的高效吸附剂及吸附技术方面取得更多的突破.

Reference:

- Antelo J, Avena M, Fiol S, *et al* 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285 (2): 476—486
- Arai Y, Elzinga E J, Sparks D L. 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235 (1): 80—88
- Bargar J R, Kubicki J D, Reimeyer R, *et al* 2005. ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (6): 1527—1542
- Boily J-F, Persson P, Sjöberg S. 2000. Benzenecarboxylate surface complexation at the goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)/water interface: II. Linking IR spectroscopic observations to mechanistic surface complexation models for phthalate, trimellitate, and pyromellitate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (20): 3453—3470
- Brendler V, Vahle A, Arnold T, *et al* 2003. RES3T-Rossendorf expert system for surface and sorption thermodynamics [J]. *J Contam Hydrol*, 61 (1-4): 281—91
- Cargill I G S, Matsuura M. 1992. EXAFS studies of arsenic in amorphous silicon [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 150 (1-3): 347—350
- Dzombak D A, Morel F. 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide [M]. New York: Wiley
- Gao Y, Mucci A. 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (14): 2361—2378
- Goldberg S, Johnston C T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234 (1): 204—216
- Grossl P R E M, Sparks D L, Goldberg S, *et al* 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique [J]. *Environ Sci Technol*, 31 (2): 321—326
- Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. 1996a. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 (2): 488—508

- Hiemstra T, Venema P, Riemsdijk W H V. 1996b Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr) oxides: The Bond Valence Principle [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2): 680—692
- Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. 1999. Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal (Hydr) oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(1): 182—193
- Hind A R, Bhargava S K, McKinnon A. 2001. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR -- the tool of choice [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3): 91—114
- Huang C P, O'Melia C R, Morgan J J, *et al* 1995. *Aquatic chemistry: interfacial and interspecies processes* [M]. Washington DC: American Chemical Society
- Kim C S, Rytuba J J, Brown J G E. 2004. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr) oxides: I Effects of pH [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(1): 1—15
- Kipichchikova T A, Manceau A, Spadini L, *et al* 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9): 2163—2190
- Lützenkirchen J. 1997. Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Their Significance in Microscopic Interpretation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 195(1): 149—155
- Nesbitt H C, G W. Bancroft, G M. 1998. XPS study of reductive dissolution of 7Å-bimessite by H_3AsO_3 with constraints on reaction mechanism [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 2097—2110
- Park S W, Hung C P. 1986. The Surface Acidity of Hydrated Cds (S) [J]. *J Colloid and Interf Sci*, 117: 431—441
- Peacock C L, Sherman D M. 2004. Vanadium (V) adsorption onto goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) at pH 1.5 to 12: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8): 1723—1733
- Rietra R P J J, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. 2001. Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(2): 384—390
- Sherman D M, Randall S R. 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr) oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4223—4230
- Sigg L, Stumm W. 1981. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) surface [J]. *Colloids Surf*, 2: 101—117
- Tang H X. 2000a. Application of surface coordination principle and modeling on aquatic micro-interfacial processes impacting the water quality [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20(1): 1—9 (in Chinese)
- Tang H X, Qian Y, Wen X H. 2000b. Characteristic and control theory of natural particle and nondegradable organic matter (Part I) [M]. Beijing: China Environmental Science Press (in Chinese)
- Zhang Y, Yang M, Dou X M, *et al* 2005. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties [J]. *Environ Sci Technol*, 39(18): 7246—7253
- Zhao H S, Robert S. 2001. Competitive Adsorption of Phosphate and Arsenate on Goethite [J]. *Environ Sci Technol*, 35(24): 4753—4757

中文参考文献:

- 汤鸿霄, 2000a. 微界面水质过程的理论与模式应用 [J]. *环境科学学报*, 20(1): 1—9
- 汤鸿霄, 钱易, 文湘华. 2000b. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理 (上卷) [M]. 北京: 中国环境科学出版社