

分子环境科学与亚稳平衡吸附理论研究进展*

潘 纲[†] 何广智

(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)

摘 要 环境界面是环境科学的重要研究内容,许多物质在环境中的分布、迁移、转化、及毒性都受到微界面的控制. 污染物在多介质、多界面上的分子结构直接影响着他们的宏观物理、化学、生物学行为,因此分子环境科学将是未来环境科学研究中重要的发展方向之一. 开展分子环境科学研究,首先需要发展可以直接用于环境样品(常有含水、生命、多组分、低浓度等特性)的分子结构测定手段和理论计算方法. 同步辐射是当前分子环境科学最基本和最重要的研究手段之一. 文章基于作者的课题组的研究工作进展,概括介绍了X射线精细结构(XAFS)技术及量子化学计算在分子环境科学中的一些应用及展望. 同时,简要介绍了界面科学中亚稳平衡吸附理论(MEA理论)的基本原理、研究进展及其在解决若干传统吸附理论解释不了的热力学和环境问题中的应用.

关键词 热力学, 吸附理论, 同步辐射, 量子化学计算, 环境科学, 界面化学

Molecular environmental science and metastable-equilibrium adsorption theory

PAN Gang[†] HE Guang-Zhi

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

Abstract The environmental interface is an important research field in environmental science. The concentration levels, distribution, transformation and transportation of pollutants are often controlled by micro-solid-liquid interface processes. The microscopic molecular structure of pollutants on various micro-surfaces in water, soil, and air is directly responsible for their toxicity and macroscopic environmental behavior. Molecular environmental science (MES) will therefore become more and more important in the near future. As the field develops, both experimental analysis and theoretical calculation methods that can be applied to environmental samples (often specimens that are live, contain water, consist of multi-elements, or contain low levels of the target element) must be developed to identify information at the molecular or atomic levels. For this purpose, synchrotron radiation is one of the most fundamental and important tools for MES. Here, based on our own research, some applications of both X-ray absorption fine structure analysis and quantum chemical computation to environmental systems are described. The basic principles of metastable equilibrium adsorption theory and its applications to chemical thermodynamics as well as to environmental problems that cannot be explained by existing theories are also briefly presented.

Keywords thermodynamics, adsorption theory, synchrotron radiation, quantum chemical calculation, kinetic process

* 国家自然科学基金(批准号 20777090 20621703)资助项目
2009-04-24 收到初稿 2009-05-27 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: gpan@rcees.ac.cn

1 分子环境科学与同步辐射技术

1.1 EXAFS 技术在环境科学中的应用

X 射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)是一种基于同步辐射技术的结构分析方法,它可以提供吸收原子近程的电子结构与几何结构信息.因为它与长程有序无关,所以它的样品可以是晶体,也可以是非晶体(而不像 X 射线衍射那样,样品必须是晶体);可以是固体,也可以是液体,可以是单一的物相,也可以是混合物等^[1].它的测定不需要超高真空环境,可以在室温、常压条件下进行. XAFS 技术可测试的样品如此广泛,对测试条件往往没有特殊要求,决定了它在诸多学科领域中都具有极其广泛的应用.目前, XAFS 在半导体材料、纳米科学、界面化学、环境化学、地球化学、催化、生物医学等许多领域中都发挥着非常重要的作用.

XAFS 具有元素选择特征,可通过调节 X 射线能量,研究样品中不同原子的近邻结构,提供所测原子与近邻原子的原子间距、配位数、配位原子种类、无序度、分布对称性和化学价态等信息^[1]. 20 世纪 90 年代初, EXAFS(extended X-ray absorption fine structure, 延展 X 射线吸收精细结构)技术逐渐开始被用于环境科学领域污染物离子在固液界面吸附行为的研究^[2,3]. 虽然,人们也可以使用许多其他不同种类的分子水平的探测技术,例如 X 射线、紫外线、可见光、拉曼、或者红外光谱等,但是,因环境样品浓度较低、环境条件复杂,或由于实验测试条件要求苛刻,从而使得许多技术无法直接获取到目标物在真实环境条件下的结构信息,因而同步光源的强辐射在克服上述困难中有独特的优势. EXAFS 可以对含水样品甚至活的生物样品进行原位测定,而且可测定的浓度接近环境样品水平,因此能够直接测试环境中污染物的真实状态,提供环境体系中污染物的形态组成、分子结构、成键特征、构型转化等微观信息.

EXAFS 可以得到无序表面的组成和结构信息,从而可以用于探讨界面反应机制.基于同步辐射的 EXAFS 等微观实验技术,应用到界面吸附,揭示了界面吸附反应机制和污染物结构与毒性之间的关系.这项具有代表性的研究工作,促进了美国科学家于 1995 年首先提出“分子环境科学”的概念,从而标志着环境科学的研究由主要以宏观的热力学和动力学实验为手段考察污染物的环境行为,开始向微

观领域发展,人们开始从原子、分子水平认识污染物的产毒机理和解决环境污染问题.近 20 年来, EXAFS 在研究固-液界面的吸附微观机理与结构,污染物在环境中的毒性与其化学结构间的关系等方面得到了广泛深入的应用.随着 EXAFS 为代表的微观实验技术的发展和运用,分子环境科学的研究水平也得到了长足的发展, EXAFS 技术已经成为目前研究环境中污染物界面行为最有效的微观手段之一.

近几年来,本课题组选取环境体系中的具有代表性的重金属及类金属离子(如 Zn(II)、As(V)),通过 EXAFS 技术系统研究了它们在水锰矿、锐钛矿表面的微观吸附特征(图 1)^[4-6].提出了用 EXAFS 测得的吸附构型配位数的比值作为指数,来表征在某一宏观条件(如 pH 值、温度、反应物浓度)下所得到的吸附样品中微观构型比例的变化.研究结果表明,对于一个给定的界面反应,在给定的热力学条件下,阴、阳离子都会以多种微观平衡状态(如单角、双角、单边等构型)吸附在矿物表面,而不是以唯一的平衡状态存在(即多种亚稳平衡态共存).实际的吸附平衡状态(即图 1 中的各种亚稳平衡态构型)可受动力学过程的影响.在同一热力学条件下所得到的污染物不同微观吸附构型的吸附-解吸可逆性不同,因而可在环境中(如在土壤或水体颗粒物界面)表现出不同的生物可利用性或毒性.

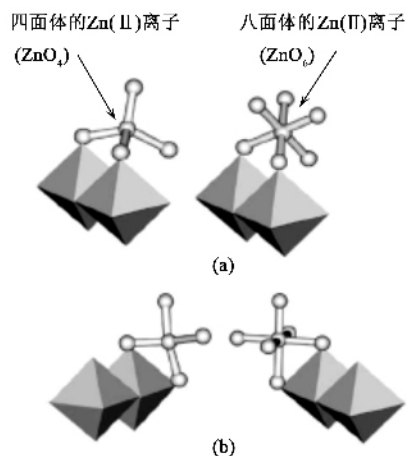


图 1 Zn(II)在水锰矿(γ -MnOOH)表面的两种微观吸附构型^[4](a)双角构型(b)单边构型

1.2 XANES 技术在环境科学中应用前景展望

XAFS 根据形成机制及处理方法的不同分为两部分:(1)从吸收边前到边后约 50eV 的区域,主要是由于光电子的多重散射效应造成的近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES);(2)从

吸收边后约 50eV 到 1000eV 的区域,主要是由于光电子的单重散射效应造成的延展结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)。EXAFS 主要反映的是吸收原子近邻几何结构的信息,而 XANES 主要反映的是吸收原子电子结构的特征^[1,7]。因 XANES 的理论处理要较 EXAFS 复杂,因而其发展比较晚,目前的应用也远不及 EXAFS 普遍,XAFS 技术在各领域中的广泛应用也主要是指 EXAFS 技术。但现代量子化学理论(从头计算及密度泛函理论)的进步大大推动了 XANES 技术的发展,因为 XANES 中蕴含着比 EXAFS 更多的信息^[1],所以日益被人们所重视。

XANES 的信号大大强于 EXAFS(大约是 EXAFS 强度的 20—30 倍),所以在低浓度样品(特别是环境样品及生物样品)分析上,显示出比 EXAFS 更强大的优势。EXAFS 技术是通过解谱的数学处理来获取吸收原子近邻几何结构信息,这就使得在拟合过程中不免引入人为误差;而 XANES 的模拟则是基于量子化学基本原理,对实验谱的分析也是完全基于原始实验谱图,因而可以减少误差。虽然 XANES 不能像 EXAFS 那样进行解谱处理,但随着量子化学理论不断发展,XANES 模拟技术的不断完善,可以肯定,XANES 将会在分子环境科学等学科领域中弥补 EXAFS 的缺点和不足,发挥越来越重要的作用。XANES 和 EXAFS 两种技术的结合将大大提高精细结构确定及表面络合特征分析的精度,现在我们已经可以通过 XANES 模拟技术来研究表面吸附反应规律(见图 2)。

本课题组已建立了把 XANES 指纹识别技术与量子化学密度泛函(DFT)计算相结合的结构分析方法,把 DFT-ONIOM(量子化学分层计算方法)分层计算优化的原子簇用于 XANES 模拟,大大提高了 XANES 计算谱与实验谱的可比性,为用 XANES 技术研究固液界面吸附机理提供了有力的分析手段,并应用该组合技术发现了 As(V)在 TiO₂ 表面的吸附构型随反应动力学进程而演变的现象,验证了 DFT 微观动力学计算结果所揭示的 As(V)在 TiO₂ 表面的两步吸附反应机理。

1.3 量子化学计算在分子环境科学中的应用

作为现代科学研究的重要组成部分,科学计算已经成为与理论科学、实验科学并列的自然科学研究的三大支柱。随着计算机技术的飞速发展,建立在量子力学和统计力学理论基础的量子化学计算

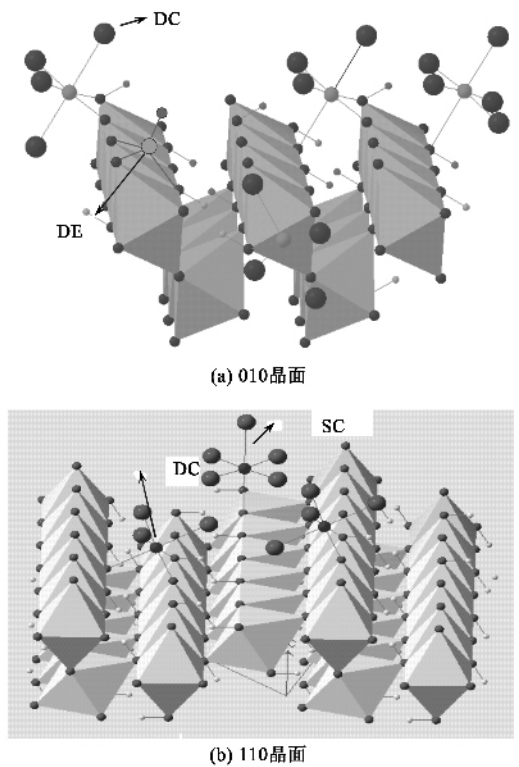


图 2 Zn(II)在水锰矿(γ -MnOOH)表面吸附的 XANES 模拟的簇模型(a)010 晶面(b)110 晶面。(图中 DC 为双角构型,DE 为双边构型,SC 为单角构型)

技术在许多领域中的应用取得了令人瞩目的成就。

虽然分子水平的实验方法已得到很大的发展,但是对于分子尺度的研究还远远不够。同时,一些物理量在目前的实验技术水平下还无法或很难精确测量(如固液界面吸附反应的过渡态结构、活化位垒、微观动力学反应路径等),因而科学计算不但可以验证和预测实验结果,而且在某些情况下还会起到代替实验和指导实验的作用。现在几乎所有涉及分子水平的研究,如在催化科学、半导体材料科学、分子生物学及药理学等领域中,理论计算都发挥着重要的作用。量子化学计算技术在本世纪初开始逐渐应用于分子环境科学的研究,通过近 10 年来的发展日趋成熟,目前也是环境科学研究中最为重要的理论方法之一。

我们通过量子化学密度泛函方法对 Zn(II)的水解与水化合物形态的结构及 Zn(II)在水锰矿(γ -MnOOH)、As(V)和锐钛矿(TiO₂)表面的吸附行为进行了模拟^[8-10],计算得到的优势吸附构型与 EXAFS 实验测得的结构能很好地吻合。图 3 是应用 DFT-B3LYP 方法计算的 Zn(II)在水锰矿(γ -MnOOH)表面的两种优势吸附构型。

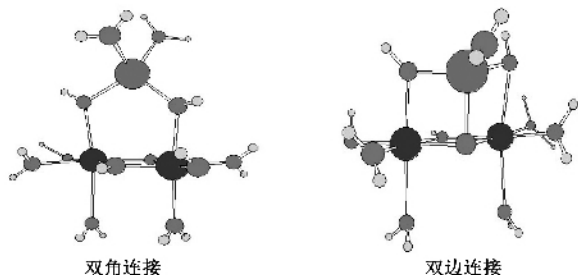


图3 DFT - B3LYP 方法计算的 $Zn(II)$ 在水锰矿 (γ - $MnOOH$) 表面的两种优势吸附构型^[10]

本课题组最近又发展了用量子化学计算技术研究复杂体系吸附反应机理的方法,在 DFT 水平定量表征表面吸附反应活性,使优化重金属离子吸附反应的过渡态结构成为可能,为从反应微观动力学水平研究吸附反应机理指明了方向,并应用于 $As(V)$ - TiO_2 吸附体系的研究,进而发现了 $As(V)$ 在 TiO_2 表面的两步反应机理,证明了吸附质在吸附剂表面络合的亚稳态本质,并解释了宏观实验中的初始浓度效应现象。

1.4 量子化学计算与 EXAFS、XANES 的关系

量子化学计算的结果(如键长、配位数及能量稳定性等)可以作为 EXAFS 解谱时路径函数选择及拟合参数范围设置的理论依据,具体的做法是在解谱时选择与计算的稳定结构接近的散射路径作为拟合路径函数,拟合时可以考虑把键长或配位数等结构参数限定在接近理论计算值的范围内,从而来考察其他目标参数的变化规律等等,而 EXAFS 的实验结果又可以反过来验证量子化学计算的合理性。把 EXAFS 实验及量子化学计算得到的优势吸附构型用于 XANES 模拟,通过理论谱提供的电子结构的信息(如特征峰的位置及数量,光谱的位移等等)来与实验谱对照,分析实验谱的规律性。同样, XANES 提供的电子态的信息可以很好地补充和佐证 EXAFS 拟合得到的结构信息。与实验 XANES 谱吻合得最好的计算结构,应该与量子化学计算的能量稳定性结果及 EXAFS 拟合得到的稳定结构相一致,从而获得 EXAFS 技术得不到的信息,并弥补 EXAFS 方法在拟合误差、分辨率等方面的不足。

除了 XAFS 及量子化学计算外,其他理论方法(如表面络合模型)及光谱技术在分子环境科学的研究中也发挥着重要的作用,例如我们用量子化学计算得到优势吸附构型的红外光谱与实验光谱对比,通过对特征振动频率的分析来判断各表面络合

态之间的作用关系。

2 亚稳平衡吸附理论基本原理及研究进展

2.1 亚稳平衡吸附(MEA)理论基本原理简介

现有吸附热力学理论是建立在吸附密度为热力学状态函数的基础之上的,即认为吸附反应平衡常数具有一般热力学常数性质,不受反应动力学过程的影响。然而随着分子环境科学及界面微观实验技术的发展,人们逐渐开始注意到传统吸附理论不能很好地解释一些实验室及工程上的科学现象(如固体浓度效应、初始浓度效应、柱吸附实验与批吸附实验的差异等)。1998年,潘纲等提出了亚平衡吸附理论(metastable equilibrium adsorption theory,简称 MEA 理论)的基本原理^[11,12],该原理指出,实际固液界面反应达到平衡时往往是亚稳平衡态,因而宏观物理量如吸附密度(或吸附平衡常数)本质上并非热力学状态函数。在此基本原理的基础上推导所得的 MEA 不等式指出:传统定义的吸附反应平衡常数具有热力学非常数性,它从根本上受反应过程(如可逆性、动力学)的影响,因此无法准确地描述实际吸附反应的真实平衡特征。只有建立了基于 MEA 基本原理的亚稳平衡吸附理论体系,才有可能准确地描述真实吸附反应的平衡限度^[13]。

在传统热力学吸附理论中,一直把吸附密度和平衡浓度作为描述热力学行为的基本物理量,并认为对于一个给定的固液界面的吸附反应,在一定热力学条件下(如温度、压力、pH 值、离子强度等)达到平衡时,对应一个唯一确定的吸附平衡常数。平衡常数已被广泛应用于计算反应的平衡限度及理论产率(如表面络合模型)。但随着现代微观实验技术的发展,人们开始逐渐注意到吸附质分子的微观结构对界面吸附反应的影响。MEA 理论指出,与溶液中的溶质浓度不同,固体表面上的吸附密度不是热力学状态函数,因为在给定的热力学条件下,对于给定的反应达到平衡时,被吸附的吸附质分子存在不只一种的微观结构,而且可以有多个热力学吸附状态与之对应(就如同量子力学所描述的一个能级上可存在多种简并态一样),吸附密度这样的宏观参数无法表达不同的亚稳平衡微观结构,因此,由吸附密度定义的吸附反应平衡常数本质上不具备热力学常数性质。吸附反应终了时,吸附态分子一般不

是以唯一的、能量最低的理想状态吸附于固体表面，而是会受反应动力学过程等的影响，以具有不同微观结构/能量状态的亚稳平衡态结合在固体表面，实际吸附反应的“平衡”性质是由亚稳平衡吸附态决定的^[11,14]。因此，用传统热力学定义的平衡常数来描述实际反应的平衡性质就会产生或大或小的偏差甚至错误。MEA 理论就是要解决准确描述实际吸附反应平衡性质的科学问题，根据 MEA 基本原理发展新的吸附理论将会对胶体与界面化学、环境水化学、土壤地球化学、化学工程、催化等若干学科领域产生广泛的影响。

2.2 MEA 理论基本方程式(不等式)

对于任一气/固和固/液界面吸附反应，基于物理化学基本原理及假设推导出的 MEA 热力学基本方程式如下(推导及证明过程见文献[11])：

$$K_{\text{real}} = K_{\text{me}} \cdot K_{\text{eq}}, \quad (1)$$

$$0 < K_{\text{me}} \leq 1 \text{ (“ < ” 为不可逆反应; “ = ” 为可逆反应),} \quad (2)$$

$$K_{\text{real}} \leq K_{\text{eq}} \text{ (“ < ” 为不可逆反应; “ = ” 为可逆反应),} \quad (3)$$

其中 K_{eq} 是理想的可逆吸附反应的平衡常数， K_{real} 是实际吸附反应的平衡常数， K_{me} 是亚稳平衡态系数，它衡量实际 MEA 吸附态偏离理想平衡吸附态的程度。以上三式指出，对于可逆的吸附反应， $K_{\text{me}} = 1$ ， K_{eq} 具有热力学常数性，与反应过程无关。对于实际的不可逆吸附反应， $0 < K_{\text{me}} < 1$ ， K_{real} 不具备热力学常数性质， K_{real} 随实际吸附态偏离理想平衡态的程度或过程不可逆性的增加而降低，因此，对应于微观上吸附质在吸附剂表面存在着多种吸附结构。所以，当 K_{real} 用吸附密度表达时，它从根本上受到过程动力学的影响。(1)–(3) 式是经过严格的物理化学原理推导得到的，因此 MEA 基本方程式代表了气/固和固/液界面吸附反应的一般规律。(1) 式揭示了传统平衡热力学与 MEA 基本原理之间的本质联系，为发展传统平衡吸附理论奠定了物理化学概念上的基础^[13]。

2.3 MEA 理论的应用举例及研究进展简介

2.3.1 固体浓度效应 (C_p 效应) 的基本物理化学原理

固体浓度效应，即吸附等温线或吸附平衡常数随吸附剂颗粒浓度升高而降低的现象，是国际环境与界面科学领域里长期悬而未解的科学之

谜^[15,16]。固体浓度是界面吸附反应中反应物(即吸附剂)的浓度，平衡常数受反应物浓度影响的现象是违反传统热力学吸附理论的。近三十年来，大量科学家对这一现象进行了研究并普遍认为这个“怪现象”是由各种实验误差导致的，比如固液分离时胶体颗粒的影响、固体颗粒物的絮凝、竞争吸附、以及颗粒物之间的相互作用等都可造成表观上的固体浓度效应现象^[17,18]。近年来随着实验技术的发展消除了上述的某些误差因素之后，发现在一些吸附体系中固体浓度效应仍然存在，这更增加了其疑难性。1998 年 MEA 理论的提出指明了固体浓度效应的存在有其更基本的物理化学原理。如图 4 所示(以 Zn 离子为例)，由于 Γ (吸附密度) 不是状态函数，所以相同的 Γ 对于图 4(a) 所示构型具有的固相中的化学位 $(\mu_{\text{Zn}})_a$ 比在图 4(b) 所示构型具有的固相中的化学位 $(\mu_{\text{Zn}})_b$ 要低，所以在固液界面吸附达到平衡时，图 4(a) 中的 Γ_a 与较低的液相浓度达到平衡，而图 4(b) 中 Γ_b 与较高的液相浓度达到平衡 ($\Gamma_a = \Gamma_b$)，从而使等温线随两种 MEA 吸附态(图 4(a)，(b))比例的不同而发生变化。固体浓度(吸附剂浓度)的增加通常会改变吸附反应的动力学过程，使反应达到不同的 MEA 终态而引起吸附等温线的改变^[11,13]。

类似的 C_p 效应现象在阴离子吸附体系 $\text{As(V)} - \text{TiO}_2$ 中也被观测到，MEA 基本原理对 Zn(II) 、 As(V) 离子在固体表面吸附的 C_p 效应的解释得到了 EXAFS 实验及 DFT 能量计算结果的证实。

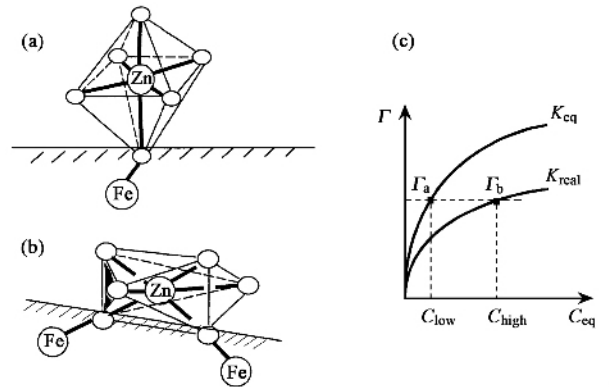


图 4 吸附等温线变化与 MEA 状态关系示意图^[13](图中 K_{eq} 为理想的吸附平衡常数， K_{real} 为实际的吸附平衡常数， C_{eq} 为平衡浓度， C_{low} 为低平衡浓度， C_{high} 为高平衡浓度)

2.3.2 初始浓度 (C_0) 效应的发现及其 MEA 原理

根据 MEA 基本原理，既然固体颗粒物(吸附剂)浓度的变化会对吸附反应的最终“平衡”状态产

生影响,那么吸附平衡常数也应该受另一种反应物,即吸附质浓度变化的影响.我们以 $As(V) - TiO_2$ 吸附体系为例,通过设计多批吸附等温实验,考察了吸附质添加方式的不同对吸附反应结果的影响.实验结果表明,在完全相同的热力学实验条件下(pH值、温度、离子强度、吸附剂浓度、吸附质总浓度),吸附等温线或吸附平衡常数随吸附质添加次数的增加而降低,表现为明显的“ C_0 效应”现象.该实验现象进一步被 multi-batch 动力学实验结果所证实.

EXAFS 实验结果表明, $As(V)$ 在 TiO_2 表面主要以单角和双角两种构型存在,而且双角/单角的比例随着吸附质添加次数的增加而增大,因为一个双角构型占用两个表面活性位,而一个单角构型占用一个表面活性位,从而对于相同数量的吸附位点,双角构型比例的增加就会表现为吸附等温线或吸附平衡常数的降低.量子化学反应路径的计算结果进一步揭示了 $As(V)$ 在 TiO_2 表面的两步反应机理,即 $As(V)$ 在 TiO_2 表面首先生成一个单角的亚稳构型,而后在表面吸附位充足条件下进而转化为能量更为稳定的双角吸附构型,否则将“不得不”呆在能量稍高的单角亚稳态上.这样的吸附动态机理得到了 multi-batch 动力学实验样品 XANES 指纹特征分析结果的证明,因为不同吸附构型的成键结构是不同的,导致了 As 原子局域电子结构的差异,从而表现为 XANES 指纹特征的变化.

2.3.3 反应物浓度效应(C_0 效应及 C_p 效应)的一般解释

以现代微观实验及计算模拟技术的结果为依据可知,各 MEA 状态的生成具有各自的微观动力学反应路径,而反应物浓度的变化会改变界面区吸附态分子与近邻吸附态分子、溶解态分子、表面活性位的相互作用,进而改变各 MEA 状态的生成能垒及不同 MEA 状态的最终比例关系,宏观上就表现为吸附密度或吸附平衡常数的变化.基于此,反应物浓度效应存在与否会因体系不同而异.对于一个吸附反应,若 C_0 或 C_p 的改变对吸附反应微观动力学过程产生明显影响,宏观上就会表现为明显的反应物浓度效应现象(即吸附平衡常数会随反应物浓度的变化而变化);反之,对于某些反应,若 C_0 或 C_p 的改变对吸附反应微观动力学过程没有产生明显影响,则宏观上就不会表现为显著的反应物浓度效应现象,这时 MEA 理论与传统热力学吸附理论在描述固液界面吸附问题时没有差别(对应于 MEA 理论基本方程式中 $K_{me} = 1$ 的理想情况).所以可以说,传统热

力学吸附理论描述的只是固/液、气/固界面吸附问题的一种理想化的情况,是 MEA 理论的一个理想化的特例.

2.3.4 根据 MEA 原理发现了有机污染物非均相光催化降解的新原理^[19,20]

根据 MEA 理论,在不同的 pH 值条件下, H-酸分别通过两种不同的模式(见图 5(a)(b))吸附在 TiO_2 表面上的推论能够很好地解释实验观测的现象:

(1) 能够很好地解释 H-酸饱和吸附量随 pH 值升高而下降的现象,以及用 Langmuir 方程式对实验数据进行拟合时,在 pH 值为 2.5 的条件下, $\Gamma_{max, 2.5}$ 大约是 pH 值为 5.0 的条件下 $\Gamma_{max, 5.0}$ 的两倍的现象.对于相同数目的 TiO_2 表面活性位点(即 C_p 相同时), pH 2.5 条件下 H-酸主要通过只占有一个表面活性位点的吸附模式 a 吸附在 TiO_2 表面, pH 5.0 条件下 H-酸主要通过须占有两个表面活性位点的吸附模式 b 吸附在 TiO_2 表面,故 pH 2.5 条件下饱和吸附量大约为 pH 5.0 条件下的两倍.

(2) 能够很好地描述 pH 值为 5.0 条件下 H-酸吸附较 pH 值为 2.5 条件下不可逆的实验现象,以及用 Langmuir 方程式对实验数据进行拟合时, pH 值为 2.5 条件下,代表吸附难易程度的吸附平衡常数 $K_{L, 2.5}$ 比 pH 值为 5.0 条件下 $K_{L, 5.0}$ 大的现象.在 pH 值为 5.0 条件下, H-酸主要通过吸附模式 b 吸附在 TiO_2 表面,吸附键合作用比较强,导致吸附上去的 H-酸较难解吸下来.因此,在 pH 值为 5.0 条件下, H-酸吸附较 pH 值为 2.5 条件下不可逆.同样,在 pH 值为 2.5 条件下的吸附模式 a 吸附键合作用虽然较弱,但也更容易吸附,故吸附平衡常数 $K_{L, 2.5}$ 比 $K_{L, 5.0}$ 大.

(3) 能够很好地解释 pH 5.0 条件下 H-酸降解速率明显高于 pH 2.5 条件下的实验现象. pH 2.5 条件下 H-酸主要以模式 a 吸附在 TiO_2 表面,主要通过反应途径 i 被降解;而 pH 5.0 条件下 H-酸主要以模式 b 吸附在 TiO_2 表面,主要通过反应途径 ii 被降解.催化剂表面的自由基在很短的时间内就会发生复合,倾向于吸附在 TiO_2 表面的磺酸基团. pH 2.5 条件下 H-酸主要以模式 a 吸附在 TiO_2 表面,通过反应途径 i 被降解,一个苯磺酸结构的基团先参与反应, pH 5.0 条件下 H-酸主要以模式 b 吸附在 TiO_2 表面,通过反应途径 ii 被降解,两个苯磺酸结构的基团同时参与反应.因此,尽管 pH 5.0 条件下 H-酸在 TiO_2 表面吸附容量较低, H-酸降解速

率却较快. 可见 H-酸在 TiO₂ 表面的光催化降解是由 H-酸在 TiO₂ 表面的吸附模式主导的: 吸附模式决定了降解反应途径, 进而决定了降解速率^[21].

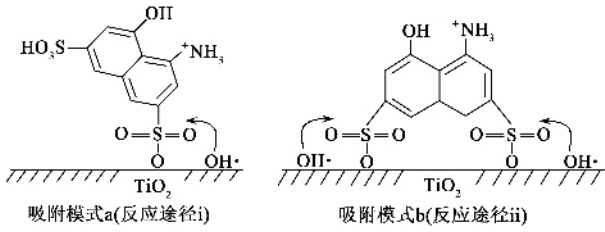


图5 H-酸在 TiO₂ 表面不同吸附模式及光催化降解途径

2.3.5 MEA 理论在环境地球化学中的应用——颗粒物在磷循环中的两性作用原理^[22]

自 20 世纪 80 年代以来, 就发现磷在天然土壤/沉积物上的吸附等温线是穿过浓度坐标而不通过原点的“交叉式”的^[23, 24]. 但是至今无论在物理化学或是环境科学领域尚未有任何理论可以定性、定量解释这一重要现象. 在陆地(河流)/海洋/大气(沙尘)相互作用中, 天然颗粒物究竟在什么条件下对磷起“源”和“汇”的作用, 国际上一直没有深入的认识, 且缺乏相应的基础理论, 限制了人们对生物地球化学核心问题之一磷循环的认识. 本部分将介绍如何用 MEA 理论发展新的磷吸附物理化学原理和它在研究天然水中磷循环等环境问题中的应用.

由于天然环境颗粒物样品中往往含有一定量待研究的吸附质, 而这部分原先结合在固体上的吸附质与吸附实验中吸附上的吸附质在固液分配性质/结合力上可能不同, 所以环境样品吸附实验中所测得的吸附密度(Γ)中应包含吸附-解吸性质/行为不同的两部分. 以磷吸附为代表可表达为

$$\Gamma = NAP + P_{sor} \quad (4)$$

式中 NAP 表示原先(吸附实验前)结合在固体样品上的、可解吸的磷; P_{sor} 是吸附实验中吸附的磷. 将(4)式代入 MEA 理论的推论公式中并进行一系列推导, 在某一温度和固体浓度条件下可得:

$$P_{sor} = NAP(\lambda^\beta - 1) \quad (5)$$

$$\text{其中 } \lambda = C/EPC_0 \quad (6)$$

式中 EPC_0 为临界平衡磷浓度, 它是等温线与平衡浓度坐标轴的交点, 具有浓度的单位. λ 为比浓度, 是平衡浓度与 EPC_0 之比. 在不同固体浓度条件下, 可得

$$P_{sor} = K_{sd} \cdot C_p^n \cdot (C^\beta - EPC_0^\beta) \quad (7)$$

式中 K_{sd} 为比吸附系数, C_p 为固体浓度, n 为固体浓度效应指数, C 为磷浓度, β 为经验性指数. (5)式

或(7)式是交叉型吸附等温式. 它指出了磷/天然颗粒物吸附体系中同时存在着吸附区和解吸区, 并揭示了这两个区之间的联系(见图6). 可通过下面对(7)式的讨论进一步说明其意义.

$$\text{当 } \lambda = 1 \text{ 或 } C = EPC_0 \text{ 时, } P_{sor} = 0 \text{ (} EPC_0 \text{点上);} \quad (8)$$

$$\text{当 } \lambda > 1 \text{ 或 } C > EPC_0 \text{ 时 } P_{sor} > 0 \text{ (吸附区);} \quad (9)$$

$$\text{当 } \lambda < 1 \text{ 或 } C < EPC_0 \text{ 时, } P_{sor} < 0 \text{ (解吸区);} \quad (10)$$

$$\text{当 } \lambda = 0 \text{ 或 } C = 0 \text{ 时, } P_{sor} = -NAP. \quad (11)$$

天然水中颗粒物到底是吸附磷(汇)还是解吸(源)磷决定于环境中磷的浓度以及当时介质条件下的 EPC_0 值: 若溶液的磷浓度高于体系的 EPC_0 值($\lambda > 1$), 则颗粒物吸附磷; 若环境的磷浓度低于体系的 EPC_0 值($\lambda < 1$), 则颗粒物释放磷. 固体浓度、溶液 PH 和盐度等的改变都会影响体系的 EPC_0 值. 因而当环境中浓度接近体系的 EPC_0 值时, 这些条件的改变可能会改变颗粒物对磷所起的作用.

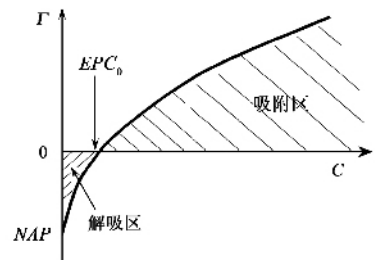


图6 交叉型吸附等温线图解(图中纵坐标 Γ 为实验中测得的环境样品的吸附密度, 横坐标 C 为磷的浓度, EPC_0 横坐标对应的是临界平衡磷浓度, NAP 为原先(吸附实验前)结合在固体样品上的可解析的磷)

相关的实验结果及其 λ 判据分析表明了颗粒物在磷循环中的两性作用原理, 否定了以往认为的“撒哈拉沙尘可能是一个巨大的磷汇, 是东地中海磷限制的原因”的假说^[13, 25].

颗粒物在磷循环中的两性作用原理可以解释尼罗河颗粒物与撒哈拉沙尘相反的吸附行为, 阐明了气生颗粒物和水生颗粒物对该地区磷循环的不同作用原理. 根据(7)式计算的世界上许多河流的磷通量值, 可以很好地预测实验观测值. λ 判据在解释以往看似困惑或矛盾的实验结果方面具有重要意义.

3 总结

吸附问题是界面化学、化学工程、环境科学、地球化学、催化与材料等诸多学科领域的重要组成部分。随着现代微观实验技术的发展,人们对微观世界的认识水平大大提高,开始逐渐认识到一些传统唯象理论不能精确地用于描述微观世界。MEA 基本原理以现代微观实验结果为基础,指出了传统吸附理论的局限性,为新吸附理论体系的建立和发展指明了方向。今后如果能结合非平衡态统计力学和不可逆反应过程动力学理论的研究成果,进一步发展这个新的吸附理论体系,很有可能会建立起一个新的科学分支,并对与之相关的广泛科学技术问题产生深远影响。

参考文献

- [1] 马礼敦,杨福家. 同步辐射应用概论. 上海:复旦大学出版社. 2005[Ma L D, Yang F J. Introduction to synchrotron Radiation Application. Shanghai: Fudan University Press, 2005(in Chinese)]
- [2] Waychunas G A, Rea B A, Fuller C C *et al.* *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 10 2251
- [3] D 'Angelo P, Di Nola A, Filipponi A *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1994, 100 985
- [4] Pan G, Qin Y W, Li X L *et al.* *J. Colloid. Interface Sci.*, 2004, 201 28
- [5] Li X L, Pan G, Qin Y W *et al.* *J. Colloid. Interface Sci.*, 2004, 201 35
- [6] Li W, Pan G, Zhang M *et al.* *J. Colloid. Interface Sci.*, 2008, 319 385
- [7] Ankudinov A L, Ravel B, Rehr J J *et al.* *Phys. Rev. B*, 1998, 58 7565
- [8] Zhu M Q, Pan G. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109 7648
- [9] 夏树伟,马晓楠,于良民,潘纲. 高等学校化学学报, 2008, 29: 1804[Xia S W, Ma X N, Yu L M, Pan G. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2008, 29 1804(in Chinese)]
- [10] 朱孟强. 中国科学院研究生院硕士学位论文研究论文. 北京:中国科学院研究生院, 2005
- [11] Pan G, Liss P S. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1998, 201 71
- [12] Pan G, Liss P S. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1998, 201 77
- [13] 潘纲. 环境科学学报, 2003, 23 :156[Pan G. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2003 23 :156(in Chinese)]
- [14] Pan G, Liss P S, Krom M D. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 151 :127
- [15] O 'Connor D J, Connolly J P. *Water Res.*, 1980, 14 :1517
- [16] Honeyman B D, Santschi P H. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22 862
- [17] Di Toro D M, Mahony J D, Kirchner P R *et al.* *Environ. Technol.*, 1986, 20 55
- [18] Cheng T, Barnett M O, Roden E E *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40 3243
- [19] 刘媛媛,潘纲. 环境化学, 2006, 25 :1[Liu Y Y, Pan G. *Environmental Chemistry*, 2006 25 :1(in Chinese)]
- [20] 刘媛媛,潘纲. 环境化学, 2006, 25 :6[Liu Y Y, Pan G. *Environmental Chemistry*, 2006 25 :6(in Chinese)]
- [21] 潘纲,刘媛媛. 环境化学, 2006, 25 :11[Pan G, Liu Y Y. *Environmental Chemistry* 2006 25 :11(in Chinese)]
- [22] Munoa - Parz A, Diaz S, Perez P J *et al.* *Physica B*, 1995, 208/209 395
- [23] Bajt S, Lee J F, Clark S B *et al.* *BNL Activity Report*, B93. New York: NSLS, 1995
- [24] 姜晓明等. 同步辐射及其应用. 北京:北京科学技术出版社, 1996[Jiang X M *et al.* *Synradiation Radiation and Its Application*. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1996(in Chinese)]
- [25] Pan G, Krom M D, Herut B. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 3519

· 物理新闻和动态 ·

用纳米粒子观察活体内部组织

荷兰的研究人员使用一种叫做磁粒子成像(MPI)的医学技术首次对活体组织中的血流造影。他们将氧化铁纳米粒子注入到老鼠的血流中,然后使用类似核磁共振成像(MRI)的技术跟踪血液流过重要器官的情况。如果这种技术能够用于人体,将有助于心脏病和肿瘤的诊断,并且可以监视身体对这些疾病治疗的反应。

在过去的数年中,医学成像方法如X射线与核磁共振成像都只能对体内骨骼和硬组织产生高质量的快照。但是当需要分辨软组织和血液时,这些方法只得到有限的成功。然而,注入到体内的氧化铁粒子很容易被观测到,这是由于在血流中没有天然存在的磁性粒子。

2001年,Philips的研究人员提出了MPI技术的构思,2005年,他们制作了最初的MPI扫描仪。那时MPI只能产生二维的影像,而且处理过程太慢,不适合医用。

在过去的4年中,研究人员改进了这种技术,使其可以在短到十五分之一秒内获得高分辨的三维影像。在获得这些最新的进展后,研究人员将MPI技术由对无机物质的演示转到正式的活体组织的临床试验。一系列活体组织的试验包括使用示踪物浓度在8—45 μmol 的氧化铁对18只老鼠进行扫描。为了证实MPI信号真实地反映了老鼠的解剖结构,研究人员还将老鼠用标准的核磁共振技术进行扫描,并得到一系列参考影像(有关论文见*Phys. Med. Bio.*, 2009 54(5) L1—L10)。

(树华 编译自*Physics World News*, 31 March 2009)