

用 EXAFS 研究 Zn 在水锰矿上的吸附-解吸机理

潘纲^{1,2}, 秦延文¹, 李贤良¹, 胡天斗³, 谢亚宁³, 吴自玉³ (1. 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; 2. 青岛科技大学, 青岛 266042; 3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射室, 北京 100039)

摘要: 用延展 X 光吸收精细结构光谱 (EXAFS) 研究了重金属 Zn(II) 在水锰矿 (≡ MnOOH) 上吸附产物的微观结构及其吸附机理. 结果表明, Zn(II)-水锰矿体系中 (pH 7.5, 0.1 mol/L NaNO₃ 介质, 25 °C), Zn²⁺ 主要是通过共用水合 Zn²⁺ 的 O 原子及水锰矿表面上的 O 原子形成 Zn—O 键, 从而结合到水锰矿固体表面上的. 平均 Zn—O 原子间距为 1.998 ± 0.010 Å (n = 3). 这个 Zn—O 键键长是六配位的 Zn(H₂O)₆²⁺ 及其水解产物四配位的 Zn(OH)₂ 或 Zn(OH)₄²⁻ 各以一定比例混合吸附于水锰矿表面而形成的. 同时, 对第二配位层 (Zn—Mn 相互作用) 的 EXAFS 图谱分析证明存在 2 个典型的 Zn—Mn 原子间距, 即 R₁ = 3.08 ± 0.024 Å (n = 3) 和 R₂ = 3.54 ± 0.018 Å (n = 3). 这 2 个 Zn—Mn 原子距分别对应于水锰矿结构单元 MnO₆ 八面体与 Zn 水合离子 ZnO 多面体结合的 2 种方式, 即共用 2 个 O 原子的边-边结合与共用 1 个 O 原子的角-角结合. 边-边结合是较强的吸附位, Zn—Mn 原子距较短 (R₁ = 3.08 Å), 吸附较不可逆. 角-角结合是较弱的吸附位, Zn—Mn 原子距较长 (R₂ = 3.54 Å), 吸附较为可逆. 这一结果从微观上证明了亚稳平衡态吸附理论 (MEA 理论) 的基本假设, 即具有相同吸附密度的同一吸附质由于吸附力强弱以及微观构型的不同可具有不同的化学位, 因而证明了修正传统吸附热力学的基本假设 (吸附密度为热力学状态函数) 的必要性. 宏观的吸附-解吸热力学实验表明 Zn(II) 在水锰矿上的吸附是不可逆的, EXAFS 结果指出这种不可逆性主要是由 Zn 水合离子中 ZnO 多面体与水锰矿结构单元 MnO₆ 八面体之间的边-边结合所导致的.

关键词: EXAFS; Zn(II); 水锰矿; 吸附-解吸机理; 微观结构; 吸附可逆性

中图分类号: O647.31 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)03-07-0001

EXAFS Studies on Adsorption-Desorption Mechanism of Zn at the Manganite-Water Interface

Pan Gang^{1,2}, Qin Yanwen¹, Li Xianliang¹, Hu Tiandou³, Xie Yaning³, Wu Ziyu³ (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China. Email: gpan@mail.rcees.ac.cn; 2. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China; 3. Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Microscopic structures of Zn(II) surface complexes adsorbed at the manganite (≡ MnOOH)-water interface were studied using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. Quantitative analysis of the EXAFS spectra showed that, in a 0.1 mol/L NaNO₃ solution of pH 7.5, Zn(II) was adsorbed onto the solid surface by sharing the oxygen atom in the hydrous Zn²⁺ ions and in the structural unit MnO₆ on the manganite surface. Most of the adsorbed Zn(II) was in the form of octahedral Zn(H₂O)₆²⁺, but part of Zn(II) was adsorbed as tetrahedral Zn(OH)₂ or Zn(OH)₄²⁻. The average Zn—O bond length was 1.998 ± 0.010 Å (n = 3). The ZnO polyhedron of the hydrous Zn²⁺ ions was linked to the octahedron MnO₆ of the manganite in two modes by sharing two O atoms on the edges of the polyhedral and/or one O atom on the corners of the polyhedral. EXAFS analysis of the second sphere indicated that Zn(II) adsorbed on the manganite resulted in two Zn—Mn atomic distances of 3.08 ± 0.024 Å (n = 3) (R₁) and 3.54 ± 0.018 Å (n = 3) (R₂), corresponding to the edge-linkage (stronger adsorption site) and corner-linkage (weaker

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20073060), 中国科学院“百人计划”资助项目

作者简介: 潘纲 (1958 ~), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为界面化学与天然水体修复和界面机理研究.

收稿日期: 2002-11-27; 修订日期: 2003-01-27

adsorption site), respectively. This result confirmed the basic hypothesis of Metastable Equilibrium Adsorption (MEA) theory from a molecular level that adsorption density Γ (mol/m^2) is not a state variable, because adsorption density for the same adsorbate may have different chemical potential values due to different microscopic structure and adsorbate energy status. Macroscopic adsorption-desorption experiments showed that adsorption of $\text{Zn}(\text{II})$ onto manganite was largely irreversible (big adsorption hysteresis). EXAFS results indicated that the microscopic mechanism for the adsorption irreversibility was corresponded to the strong adsorption sites of edge sharing linkage between the adsorbate and adsorbent polyhedra.

Keywords: EXAFS; $\text{Zn}(\text{II})$; manganite; adsorption-desorption mechanism; microscopic structure; adsorption reversibility

重金属在天然颗粒物、土壤、沉积物上的吸附作用是影响其在环境中的浓度、迁移、转化、生物可利用性及毒性的重要过程。由于固-液界面体系的复杂性,许多用于气-固界面体系的表面分析仪无法有效地应用于溶液吸附的微观研究。几十年来无论在物理化学或是环境化学领域中,固液界面吸附主要停留在宏观热力学和动力学研究水平上。从分子水平上直接测定和研究溶液中吸附质在固-液界面上的微观吸附机理对表面物理化学的发展、污染物在环境中的行为、以及多相催化反应都具有重要的意义。

近年来,由于同步辐射技术及其相应理论的突破性发展使 EXAFS(延展 X 光精细结构吸收光谱)技术在研究固液界面吸附态分子微观结构方面得到了实际的应用。通过 EXAFS 测定可以直接得到吸附产物的微观结构信息,如与吸附态金属相结合的周围原子的种类、个数以及原子间距。这些微观结构信息可以用于判断界面反应机制^[1]。EXAFS 测定不需要超高真空环境,可以在室温、常压条件下对含水固体表面、溶液,甚至生物样品等进行直接测定,可测定的浓度接近于环境水平(0.05 Wt %)^[2],因而可以更加接近水环境中吸附态分子的真实状态。

近几年 XAFS 技术已迅速成为国际上研究固液界面吸附的热点之一,但在我国鲜见报道。本文将 EXAFS 技术与宏观的吸附-解吸热力学实验相结合,以水溶液中 $\text{Zn}(\text{II})$ 在水锰矿上的吸附体系为研究对象,对吸附态分子的微观构型、金属离子的吸附机制以及吸附力本质/类型与吸附可逆性的关系进行了研究,并综合上述结果验证了 MEA 理论的基本假设(Pan and

Liss, 1998),即具有相同吸附密度的同一吸附质由于吸附力强弱以及微观构型的不同可具有不同的化学位。

1 实验部分

1.1 试剂与样品制备

(1) 本研究中所用试剂均为分析纯。称取 0.0997 g Zn 粉溶解于 8 mL 26% 稀硝酸中,加去离子水定容至 100 mL,制成 1000 mg/L $\text{Zn}(\text{II})$ 标准贮备液。取 5.0 mL 该 $\text{Zn}(\text{II})$ 标准贮备液稀释至 100 mL,制成 50 mg/L $\text{Zn}(\text{II})$ 标准使用液。

(2) 水锰矿(manganite, MnOOH)的合成参照 Diovanoli 等人^[3]的方法,室温下用 30% H_2O_2 氧化 MnSO_4 ,加入 0.2 mol/L 氨水形成棕色沉淀,加热至 90℃,搅拌 4h,静置过夜,离心,去离子水反复清洗沉淀至 pH 为 7 左右,然后配成浓度为 3.0 g/L 的悬浮液备用。经 X 光粉末衍射法鉴定,所合成的水锰矿含量超过 95%。BET 比表面法测定水锰矿颗粒物的比表面为 57.64 m^2/g 。对合成的水锰矿进行粒度分析(Mastersizer 2000, 英国马尔文公司),约 90% 的粒子分布在 0.02 ~ 77.3 μm 粒径范围之内,体积平均粒径^[4,3]为 35.548 μm 。

1.2 吸附实验

参照 Pan and Liss^[4]的方法,测定恒定 pH 及离子强度条件下 $\text{Zn}(\text{II})$ 在水锰矿上的吸附等温线。在 8 个 50 mL 的离心管中,分别移入 3.33 mL 浓度为 3.0 g/L 的水锰矿固体悬浮液。依次加入 1, 2, 2.5, 3.5, 4, 5, 6, 7 mL 浓度为 50 mg/L 的 $\text{Zn}(\text{II})$ 使用液,并用 0.1 mol/L NaNO_3 溶液定容至 25 mL,制得固体浓度为 400 mg/L, Zn 初始浓度为 2.0, 4.0, 5.0,

7.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 mg/L 的悬浮液. 用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HNO₃ 调节体系 pH 到 7.50 ± 0.05. 在 25 °C 下, 振荡 24 h. 离心(4500 r/min) 20 min, 用火焰原子吸收分光光度计(AAS)测定上清液中 Zn(II) 的平衡浓度. 由初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量. 离心之后的固体用于 EXAFS 测定. EXAFS 测定样品的初始 Zn 浓度(*c*₀) 依次为 10, 12, 14 mg/L, 对应的吸附量依次为 15.3, 17.4, 20.5 mg/g, 具体吸附条件见表 1.

表 1 EXAFS 样品的吸附条件

EXAFS 样品	初始浓度 <i>c</i> ₀	平衡浓度 <i>c</i> _{eq}	吸附量 <i>Γ</i>
	/ mg·L ⁻¹	/ mg·L ⁻¹	/ mg·g ⁻¹
Sample 1	10	3.9	15.3
Sample 2	12	5.1	17.4
Sample 3	14	5.8	20.5

1.3 解吸实验

样品 1, 2, 3 的解吸实验具体操作如下. 首先将离心之后的吸附样品倾去大部分上清液, 留 5 mL 上清液, 加入 20 mL 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液. 摇晃均匀之后, 用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HNO₃ 调节体系 pH 到 7.50 ± 0.05 (与吸附反应条件一致). 25 °C 恒温振荡 12 h. 其他操作条件同吸附实验. 每一点的解吸实验如上述操作重复 2 次, 从而得到解吸等温线上的 3 个实验点.

1.4 EXAFS 样品的制备

将吸附实验中离心后所得的湿的、吸附了 Zn(II) 的水锰矿固体装入一个 30 mm × 3 mm × 2 mm 的有机玻璃小槽中, 用胶带将小槽固定于 EXAFS 测定器中. 参照物的制备分为 2 种, 对于固体参照物(如 ZnO) 是将研磨之后的固体粉末均匀地涂于 10 cm × 1.5 cm 的胶带上, 折叠之后用于 EXAFS 测定; 对于液体参照物(如 Zn²⁺ 水溶液) 则是用微量进样器将液体注入一个有机玻璃小槽(约 25 mm × 8 mm × 5 mm) 中用于 EXAFS 测定.

1.5 EXAFS 光谱数据的采集与处理

EXAFS 实验是在北京同步辐射装置

(BSRF) 的 4 W1 B 束线上进行. 储存环电子能量为 2.2 GeV, 电子流强为 70 ~ 110 mA. 采用双晶 Si(111) 单色器. 由于吸附样品中 Zn 含量低, 所以采用荧光模式测定, 探测器采用 Lyter 型荧光电离室. 用 6 个吸收长度的 Cu 滤波片, 以消除吸附样品中大量 Mn 原子的散射信号. 对参照样 ZnO 和 Zn²⁺ 水溶液采用透射模式测定. 所有样品采集的均是 Zn 原子 K 吸收边(9.659 keV) 的 EXAFS 谱, 能量扫描范围是 9.459 ~ 10.259 keV. 其中荧光模式的能量步长分别为 5, 0.8, 3, 5, 6 keV; 透射模式的能量步长分别为 6, 1, 3, 5, 6.5 keV.

数据采用 Cerius 3.5 EXAFS 程序计算. EXAFS 原始数据在经过背景扣除之后通过 Fourier 变换转换成径向函数. 依照样品的具体噪声水平, 波矢 *k* 范围选择 2 ~ 10 Å⁻¹ 或 2 ~ 12 Å⁻¹. 采用 Hanning 窗函数分别对第一、第二配位层进行 Fourier 反变换, 每个配层的 Fourier 滤波分别采用曲线拟合法进行拟合处理以得到每个配位层中配位原子的种类、数目以及配位原子与中心原子间距等参数.

2 结果与讨论

2.1 宏观吸附实验

2.1.1 吸附-解吸等温线

吸附、解吸等温线测定结果见图 1. Zn(II) 在水锰矿上的吸附等温线可以用 Freundlich 型吸附等温式($\Gamma = 6.32 c_{eq}^{0.86}$) 进行经验性描述, 拟合系数 *R*² 为 0.994.

EXAFS 样品 1, 2, 3 的解吸等温线可用 Freundlich 型解吸等温式进行描述, 其解吸等温式分别为($\Gamma_1 = 14.4 c_{eq}^{0.115}$, $\Gamma_2 = 18.0 c_{eq}^{0.08}$, $\Gamma_3 = 21.6 c_{eq}^{0.07}$), 拟合系数 *R*² 均大于 0.95. Zn-水锰矿吸附-解吸实验结果表明该体系的吸附反应是不可逆的. 吸附滞后角(即解吸等温线与吸附等温线之间的夹角) 可以作为衡量吸附可逆性程度的一个标志. 在同一条吸附等温线上, 样品 1, 2, 3 的吸附滞后角随吸附量的增加无明显变化, 这说明样品 1, 2, 3 的吸附不可逆性大体一致.

2.1.2 吸附-pH 曲线

Zn 离子在水锰矿上的 pH 吸附曲线呈典型的“S”型.吸附率随 pH 升高而增大.当 $\text{pH} < 5$ 时,Zn 离子在水锰矿上的吸附率近似为 0,同时当 $\text{pH} > 8$ 之后,Zn 离子在水锰矿上的吸附率超过 90 %.在 $\text{pH} 6.5$ 左右吸附率达到 50 %.在本实验吸附体系下($\text{pH} 7.5$),Zn 离子在水锰矿上的吸附率大约为 80 %(图 2).

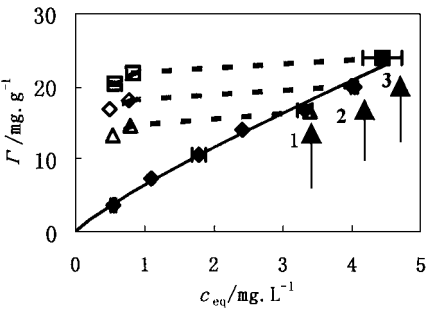


图1 Zn(Ⅱ)-水锰矿吸附-解吸等温线(恒温 25℃,吸附平衡时间 24 h,解吸平衡时间 12 h, $\text{pH} 7.50 \pm 0.05$,固体浓度为 400 mg/L,箭头标记的点用来做 EXAFS 实验,实线为 Freundlich 型拟合曲线, $\Gamma = 6.32 c_{\text{eq}}^{0.8559}$,相关系数 R^2 为 0.994,虚线表示解吸等温线)

Fig.1 Zn(Ⅱ) adsorption-desorption isotherms on manganite [at 25℃, pH 7.5, solid concentration 400 mg/L, equilibration time for adsorption and desorption are 24 h and 12 h, respectively. Solid curve represents a Freundlich-type adsorption isotherm ($\Gamma = 6.32 c_{\text{eq}}^{0.8559}$, $R^2 = 0.994$), and dotted curves represent desorption isotherms. EXAFS samples are indicated by arrows]

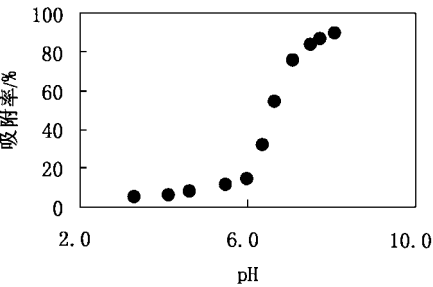


图2 Zn(Ⅱ)-水锰矿吸附-pH 曲线[Zn(Ⅱ) 初始浓度为 2.0 mg/L,固体浓度为 400 mg/L,恒温 25℃,平衡时间 24h]
Fig.2 Zn(Ⅱ) adsorption on manganite as a function of pH [at 25℃, the initial concentration of Zn(Ⅱ) 2.0 mg/L, solid concentration 400 mg/L, equilibration time for adsorption is 24h]

2.2 Zn(Ⅱ)- γ -MnOOH 吸附产物的微观构型
参照物 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 、ZnO 以及 Zn 在水锰矿

上的吸附样品的 EXAFS 谱图分别见图 3 和图 4. EXAFS 第一配位层、第二配位层的分析结果分别见表 2 和表 3. 四配位的四面体以及六配位的八面体构型是 $\text{Zn}(\text{Ⅱ})$ 最常见的配位构型^[5]. 在典型的四面体构型(如 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等)中 $\text{Zn}-\text{O}$ 平均距离为 1.95 Å^[5~7],而在一个典型的八面体构型(如 Zn 水合离子)中 $\text{Zn}-\text{O}$ 平均距离为 2.10 Å^[6,7], $\text{Zn}-\text{O}$ 原子间距可以用来判定 $\text{Zn}(\text{Ⅱ})$ 的配位构型^[5,7,8]. 从表 2 可以看出 Zn 水合离子($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$)是典型的六配位八面体构型,而固体 ZnO 是四配位的四面体构型. 固体 ZnO 中的 $\text{Zn}-\text{O}$ 原子间距 (1.970 Å) 要比水合锌离子 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中的 $\text{Zn}-\text{O}$ 原子间距 (2.098 Å) 短,这与文献值^[5,6]相吻合.

表2 EXAFS 样品第一配位层(Zn—O)拟合结果

Table 2 EXAFS results of first Zn—O coordination sphere				
Sample	$R/\text{\AA}$	N	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	R factor
Sample-1	1.993	3.9	0.006	29.40
Sample-2	1.992	4.1	0.008	23.79
Sample-3	2.010	4.0	0.006	19.63
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	2.098 ¹⁾	5.8	0.006	18.04
ZnO	1.970 ²⁾	4.3	0.004	17.30

1) 文献参考值为 2.07 ~ 2.10 Å^[5] 2) 文献参考值为 1.96 Å^[6]

表3 EXAFS 样品第二配位层(Zn—Mn)拟合结果

Table 3 EXAFS results of second Zn—Mn coordination sphere						
Sample	First Zn—Mn shell			Second Zn—Mn shell		
	$R_1/\text{\AA}$	N_1	$\sigma^2/\text{\AA}^{-1}$	$R_1/\text{\AA}$	N_1	$\sigma^2/\text{\AA}^{-1}$
Sample-1	3.102	0.8	0.005	3.564	1.3	0.005
Sample-2	3.071	0.7	0.005	3.537	1.2	0.005
Sample-3	3.054	0.8	0.005	3.529	1.0	0.005

本实验 EXAFS 测得的吸附样品平均 $\text{Zn}-\text{O}$ 键长 (1.998 Å) 介于 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 水合离子 (2.098 Å) 与固体 ZnO (1.970 Å) 之间,这一结果表明吸附样品的配位构型介于四配位与六配位之间.在酸性条件下, $\text{Zn}(\text{Ⅱ})$ 主要以六配位的 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 水合离子形式存在.当 $\text{pH} \geq 6$ 时, Zn^{2+} 离子极易水解,形成 $\text{Zn}(\text{OH})_n^{2-n}$ 一系列水解形式^[9]. Bochatay 和 Persson^[6] 用 EXAFS 研究了 pH 对 Zn 在水锰矿吸附的影响.研究发现

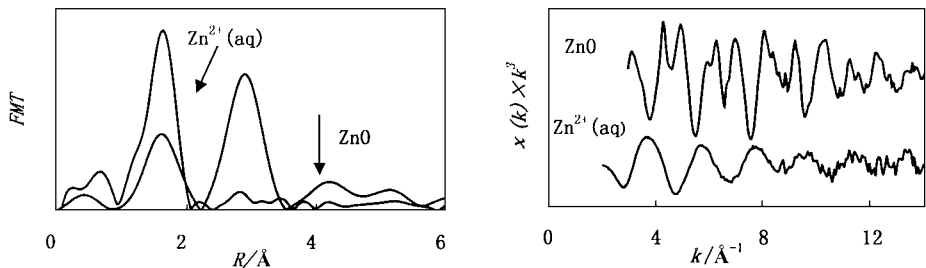


图 3 参照物 Zn K 边 EXAFS 谱 (k^3 权重) 以及相应的径向结构函数

Fig.3 Normalized, background-subtracted k^3 -weighted EXAFS of ZnO and $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ references and their corresponding radial distribution functions obtained by Fourier transformation(uncorrected for phase shift)

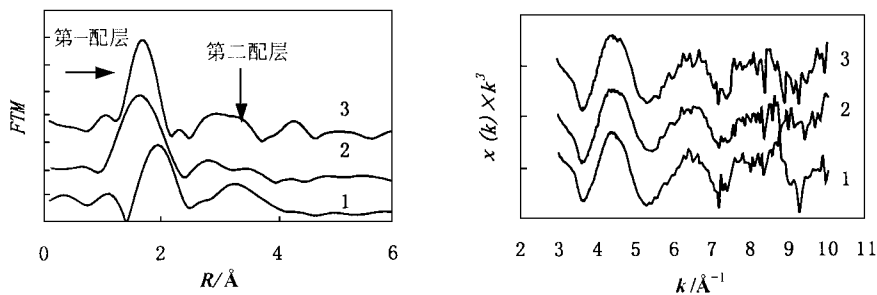


图 4 Zn 水锰矿吸附样品 Zn K 边 EXAFS 谱 (k^3 权重) 以及相应的径向结构函数

Fig.4 Normalized, background-subtracted k^3 -weighted EXAFS of Zn(II) adsorbed on manganite and its corresponding radial distribution function obtained by Fourier transformation(uncorrected for phase shift)

当体系的 pH 由小到大变化时,吸附样品的 Zn—O 键长从 2.04 $\text{\AA}$ 缩短到 1.96 $\text{\AA}$,配位数也由 6 减少到 4.笔者认为在酸性体系中 Zn(II) 以六配位的 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 水合离子形式吸附于水锰矿表面.而在中性或弱碱性条件下,吸附样品中由于包含了六配位的 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 水合离子以及其水解产物,因此 EXAFS 所测得的 Zn—O 键长比酸性体系的 Zn—O 键长要短一些.随体系碱性的增加,Zn(II) 会在水锰矿表面形成固体 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 ZnO 类似,也是典型的四面体构型,其 Zn—O 键长在 1.94 ~ 1.98 $\text{\AA}$ [7, 8] 之间.所以在碱性条件下,Zn (II)-水锰矿吸附样品的配位由六配位进一步转变为四配位,Zn—O 键长接近固体 ZnO (1.96 $\text{\AA}$).总之,吸附体系 pH 的变化,将导致 Zn (II) 吸附形式的改变.当吸附体系由酸性向中性、碱性变化时,Zn(II) 由六配位向四配位转变,固液界面作用力加强,Zn—O 原子间距相

应地变短.

在 MnOOH 的空间结构中, MnO_6 八面体以边-边联结成列,而列与列之间通过角-角相连接 [10].Zn(II) 水合离子一般可以通过 3 种方式与水锰矿 MnO_6 八面体相衔接,即通过共用氧原子而使水合锌离子多面体与水锰矿的八面体以面-面,边-边,或角-角相结合,相应构型见图 5.这 3 种不同结合方式将导致不同的 Zn—Mn 原子间距 (R), $R_{\text{面-面}} < R_{\text{边-边}} < R_{\text{角-角}}$.本实验的 EXAFS 结果分析进一步表明第二配位层分别在 3.08 $\text{\AA}$ (R_1) 与 3.54 $\text{\AA}$ (R_2) 左右出现 2 个 Zn—Mn 配位层,分别对应着由边-边与角-角结合方式所形成的 Zn—Mn 原子间距.较短的边-边结合对应着较强的固液界面作用力(强吸附位),而较长的角-角结合则对应着较弱的固液界面作用力(弱吸附位).

传统吸附热力学是建立在吸附密度或吸附量 (mol/m^2) 为热力学状态函数的基础之上的.

以上 EXAFS 实验结果表明具有相同吸附密度的同一吸附质可以不同的结合方式与固体表面的结构单元相结合,由于吸附力的强弱以及微

观构型的不同可具有不同的化学位,这从分子水平证实了亚稳平衡态理论(MEA 理论)^[11]的基本假设,即实际反应的吸附密度具有非状态

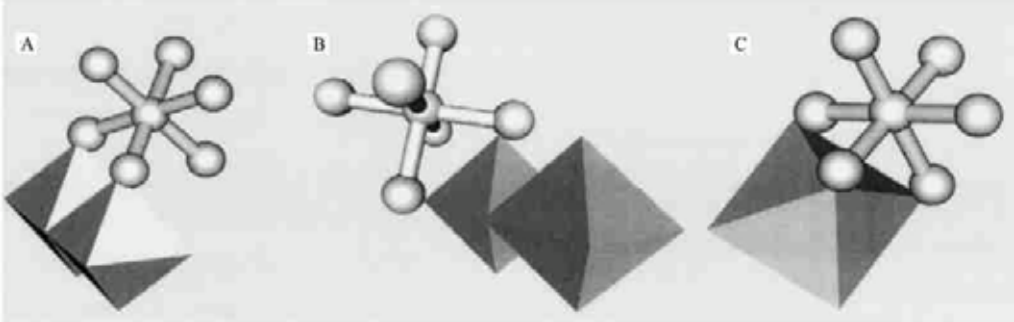


图 5 Zn 水合离子 ZnO_6 八面体与水锰矿结构单元 MnO_6 八面体的 3 种结合方式(A. Zn 水合离子中 ZnO_6 八面体分别与 2 个并列的水锰矿结构单元 MnO_6 八面体的 2 个角共用 2 个 O 原子 B. Zn 水合离子中 ZnO_6 八面体与 1 个水锰矿结构单元 MnO_6 八面体的一条边共用 2 个 O 原子 C. Zn 水合离子中 ZnO_6 八面体与 1 个水锰矿结构单元 MnO_6 八面体的一个平面共用 3 个 O 原子)

Fig. 5 Three types of octahedra linkages in Zn^{2+} manganite adsorption system
(A. double-corner linkage, B. edge linkage and C. face linkage)

函数的本质.

2.3 Zn(II) 在水锰矿($\gamma\text{-MnOOH}$) 界面上的吸附机制

吸附质可以通过多种作用力吸附于金属氧化物表面.依据作用力的性质将吸附划分为非特定吸附(non-specific adsorption) 和特定吸附(specific adsorption).物理吸附、静电吸附以及离子交换吸附通常被认为是非特定吸附,而特定吸附一般指化学吸附^[12].非特定吸附与特定性吸附所形成的吸附产物则分别被称为外层吸附产物(outer sphere complex) 和内层吸附产物(inner sphere complex).目前,EXAFS 技术被广泛地应用于区分吸附产物类型的研究中^[1, 13, 14].

Zn(II)-水锰矿吸附样品的 EXAFS 第二配位层中检测到较强的 Zn—Mn 相互作用,这表明 Zn(II) 离子在水锰矿表面形成的吸附产物是内层吸附产物,由此可以推断 Zn(II) 离子在水锰矿表面的吸附是一种化学吸附反应.

吸附产物的类型将会影响到吸附产物的微观构型、活性、吸附速率以及可逆性^[14].一般认为,大多数非特定吸附反应的可逆性较高,吸附

过程中大多保留其水合层,吸附产物往往存在于固体吸附剂外表面,与界面的结合力较弱,吸附质的性质在吸附前后变化不大.化学吸附的不可逆性较高,吸附过程中可完全或部分失去其水合层,吸附产物往往会深入到固体内部,结合力较强,吸附质的性质在吸附前后发生较大改变.

本实验结果表明水合 Zn 离子中的 ZnO_6 多面体与水锰矿结构单元 MnO_6 八面体存在 2 种结合方式,较强的边-边结合以及较弱的角-角结合.其中边-边结合使吸附之后的 Zn(II) 离子不易从水锰矿表面解脱,因此宏观的吸附-解吸实验表明 Zn(II) 离子在水锰矿表面的吸附不可逆性较高,这与内层络合物的特点相吻合^[15].而 Zn(II) 在另一种 Mn 氧化物 $\delta\text{-MnO}_2$ 上的吸附却只存在一种结合方式即较弱的角-角结合方式($R_{\text{Zn-Mn}} = 3.52 \pm 0.02 \text{ \AA}$), 吸附之后的 Zn(II) 离子比较容易从 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面解脱下来,吸附可逆性高.因此通过 EXAFS 技术可以从微观上解释 Zn(II) 在 2 种锰氧化物($\gamma\text{-MnOOH}$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$) 上存在吸附可逆性的差异.

3 结 论

Zn(II)-水锰矿体系中 (pH 7.5 ,0.1 mol/ L NaNO₃ 介质 ,25 ℃) ,Zn(II) 离子主要是通过共用 水合 Zn 离子的氧原子及水锰矿表面上的氧原子形成 Zn—O 键 ,从而结合到 γ- MnOOH 固 体表面上的 ,平均 Zn—O 原子间距 R_{Zn-O} 为 1.998 Å ,介于六配位 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 水合离子 (2.10 Å) 与四配位的 ZnO(1.97 Å) 之间 .说明在 该体系中 ,Zn(II) 是以六配位的 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 及 其水解产物四配位的 Zn(OH)₂ 或 Zn(OH)₄²⁻ 混合形式吸附于 γ- MnOOH 表面上的 .

γ- MnOOH 表面的 MnO₆ 八面体与 ZnO₄ 或 ZnO₆ 多面体有 2 种结合方式 ,即共用 2 个氧 原子的边-边结合与共用 1 个氧原子的角-角结 合 .边-边结合的吸附力较强 ,其平均 Zn—Mn 原子间距为 3.10 Å ;角-角结合的吸附力较弱 , 平均 Zn—Mn 原子间距为 3.49 Å .这一结果表 明 Zn 在 γ- MnOOH 表面的吸附是化学吸附 ,所 形成的吸附产物是一种内层络合物 .同时这一 结果也从微观上证明了亚稳平衡态吸附理论 (MEA 理论) 的基本假设 ,即具有相同吸附密度 的同一吸附质由于吸附力强弱以及微观构型的 不同可具有不同的化学位 .较强的边-边结合使 得吸附态 Zn(II) 与水锰矿表面的作用力加强 , 不易从水锰矿表面解脱 ,因此 Zn(II)- 水锰矿体 系吸附反应的不可逆性较高 ,从微观上解释了 宏观吸附-解吸实验中的不可逆性 .

参考文献 :

1 Sparks D L , Grundl T J (eds) . Mineral water interface reactions : kinetics and mechanisms . ACS Symposium , 1998 , 14 ~ 19 .
2 Spadini L , Manceau A , Schindler P W , Charlet L . Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides I . Results and EXAFS Spectroscopy . J. Colloid Interface Sci. , 1994 , 168 : 73 ~ 86 .
3 Diovanolli R , Leuenberger U . Über Oxydation von

Manganoxid Hydroxid . Helv . Chim . Acta , 1969 , 52 :2333 ~ 2337 .
4 Pan G , Liss P S . Metastable-equilibrium adsorption theory II . Experimental . J. Colloid Interface Sci. , 1998 , 201 : 77 ~ 85 .
5 Pavlov M , Siegbahn P E M , Sandstrom M . Hydration of Beryllium , Magnesium , Calcium , and Zinc ions using density functional theory . J. Phys . Chem . A , 1998 , 102 :219 ~ 228 .
6 Bochatay L , Persson P . Metal ion coordination at the water-manganite (γ- MnOOH) interface II . An EXAFS study of Zinc(II) . J. Colloid Interface Sci. , 2000 , 229 :593 ~ 599 .
7 Trainor T P , Jr Brown G E , Parks G A . Adsorption and precipitation of aqueous Zn(II) on alumina powders . J. Colloid Interface Sci. , 2000 , 231 :359 ~ 372 .
8 Sarret G , Manceau A , Hazemann J L , Gomez A , Mench M . EXAFS study of the nature of zinc complexation sites in humic substances as a function of Zn concentration , J. Phys . IV France , 1997 , 7 :C2-799 ~ C2-802 .
9 Baes C F , Mesmer R E (eds) . The Hydrolysis of Cations . New York : Wiley , 1976 .287 ~ 293 .
10 Bochatay L , Persson P , Sjöberg S . Metal ion coordination at the water-manganite (γ- MnOOH) interface I . An EXAFS study of cadmium (II) . J. Colloid Interface Sci. , 2000 , 229 :584 ~ 592 .
11 Pan G , Liss P S . Metastable-equilibrium adsorption theory I . Theoretical . J. Colloid Interface Sci. , 1998 , 201 :71 ~ 76 .
12 Koretsky C . The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems : a geochemist's perspective . J. of Hydrology , 2000 , 230 :127 ~ 171 .
13 Hayes K F , Roe L , Brown JR G E , Hodgson K O , Keckie J O , Parks G A . In situ X-ray absorption study of surface complexes : selenium oxyanions on α-FeOOH , Science , 1987 , 238 :783 ~ 785 .
14 Scheidegger A M , Sparks D L . A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/ water interface . Soil Sci. , 1996 , 161(12) :813 ~ 831 .
15 O' Day P A , Parks G A , Brown Jr G E . Molecular structure and binding site of cobalt(II) multinuclear surface complexes on kaolinite from X-ray absorption spectroscopy . Clays and Clay Minerals , 1994 , 42 :337 ~ 355 .