

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 温度对 Zn(II)-TiO<sub>2</sub> 体系吸附可逆性的影响

李 薇 潘 纲\* 陈 灏 张美一 何广智 李 晋 杨玉环

(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:** 用延展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)研究了不同温度对 Zn(II)-锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 吸附产物微观构型和吸附可逆性的影响机制. 宏观的吸附-解吸实验表明, 不同温度下的吸附等温线可以用 Langmuir 模型进行较好的描述( $R^2 \geq 0.990$ ). 随温度升高, 吸附等温线显著升高, Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面的饱和吸附量由 5 °C 时的 0.125 mmol·g<sup>-1</sup> 增至 40 °C 时的 0.446 mmol·g<sup>-1</sup>; 而体系的不可逆性明显减弱, 解吸滞后角  $\theta$  由 32.85° 减至 8.64°. 求得体系反应的热力学参数  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  分别为 24.55 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 159.13 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. EXAFS 结果表明, Zn(II)主要是通过共用水合 Zn(II)离子及 TiO<sub>2</sub> 表面上的 O 原子结合到 TiO<sub>2</sub> 表面上, 其平均 Zn-O 原子间距为  $R_{Zn-O} = (0.199 \pm 0.001)$  nm. 第二配位层(Zn-Ti 层)的 EXAFS 图谱分析结果表明, 存在两个典型的 Zn-Ti 原子间距, 即  $R_1 = (0.325 \pm 0.001)$  nm (边-边结合的强吸附)和  $R_2 = (0.369 \pm 0.001)$  nm (角-角结合的弱吸附). 随温度升高, 强吸附比例(CN<sub>1</sub>)基本不变而弱吸附比例(CN<sub>2</sub>)增加, 两者比值(CN<sub>1</sub>/CN<sub>2</sub>)逐渐减小. 该比值的变化从微观角度解释了宏观实验中温度升高, 不可逆性减弱的吸附现象.

**关键词:** EXAFS; 微观构型; 温度; 吸附-解吸; 吸附可逆性; Zn(II); 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>

中图分类号: O642

## Temperature Effects on Adsorption-Desorption Irreversibility of Zn(II) onto Anatase

LI Wei PAN Gang\* CHEN Hao ZHANG Mei-Yi

HE Guang-Zhi LI Jin YANG Yu-Huan

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

**Abstract:** Microscopic structures and mechanism of Zn(II) adsorbed onto anatase at different temperatures were studied using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. Macroscopic adsorption-desorption experiments indicated that adsorption isotherms and adsorption reversibility increased substantially with increasing temperature. When temperature increased from 5 °C to 40 °C, the adsorption capacity increased from 0.125 mmol·g<sup>-1</sup> to 0.446 mmol·g<sup>-1</sup>, while the desorption hysteresis angle ( $\theta$ ) decreased from 32.85° to 8.64°. The thermodynamic parameters  $\Delta H$  and  $\Delta S$  of the reaction were evaluated as 24.55 kJ·mol<sup>-1</sup> and 159.13 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, respectively. EXAFS spectra results showed that Zn(II) was adsorbed onto the solid surface in the form of octahedral hydrous Zn(II) ions, which were linked to TiO<sub>2</sub> surface by sharing O atoms, with an average bond length  $R_{Zn-O} = (0.199 \pm 0.001)$  nm. EXAFS analysis of the second Zn-Ti coordination sphere resulted in two Zn-Ti atomic distances of (0.325±0.001) nm and (0.369±0.001) nm, corresponding to edge-sharing linkage (stronger adsorption site) and corner-sharing linkage (weaker adsorption site), respectively. The number of stronger adsorption sites (CN<sub>1</sub>) remained relatively stable while the number of weaker adsorption sites (CN<sub>2</sub>) increased remarkably as the temperature increased, making the proportion of two adsorption modes (CN<sub>1</sub>/CN<sub>2</sub>) drop from 0.690 to 0.543. These results revealed that the increased adsorption capacity and reversibility at higher temperature were due to the increase in CN<sub>2</sub> and the decrease in CN<sub>1</sub>/CN<sub>2</sub>. This result implies that, in a given environment (soils or rivers), the bioavailability of zinc is higher at high temperature than that at low temperature.

Received: December 14, 2006; Revised: January 19, 2007; Published on Web: April 27, 2007.

\*Corresponding author. Email: gpan@rcees.ac.cn; Tel: +8610-62849686.

国家自然科学基金(20073060)和中国科学院优秀“百人计划”资助项目

**Key Words:** EXAFS; Microscopic structures; Temperature; Adsorption-desorption; Adsorption reversibility; Zn(II); Anatase

目前, 污染物在颗粒物表面的吸附可逆性问题已成为环境研究领域的一个热点. 污染物在颗粒物表面吸附-解吸的可逆程度直接决定着其在水环境中的浓度、生物可利用性与毒性. 已有大量文献报道了 pH<sup>[1-3]</sup>、离子强度<sup>[4,5]</sup>、金属阳离子浓度<sup>[6,7]</sup>、吸附剂浓度及表面特征<sup>[8-11]</sup>、反应时间<sup>[12,13]</sup>等对金属离子在颗粒物表面的吸附可逆性的影响. 然而, 温度对吸附可逆性的影响却鲜见报道<sup>[14-16]</sup>. 众所周知, 温度是环境的一个重要变量, 不但季节的变化可以导致上下 40 °C 左右的温度波动, 湖泊、海洋等天然水体的水深变化同样会引起温度的很大差异<sup>[17]</sup>. 环境中的温度变化可以通过影响重金属在颗粒物表面的吸附-解吸过程而影响其在水体中的浓度、迁移和转化. 因此, 研究固-液界面吸附-解吸的宏观温度效应及微观机理, 对于解释和预测环境中重金属污染物的污染行为具有重要意义.

几十年来, 由于固-液界面体系的复杂性, 其吸附可逆性的研究主要停留在宏观的动力学和热力学水平上<sup>[18-20]</sup>. 1998 年, Pan 等人<sup>[21]</sup>提出的亚稳平衡态吸附(MEA)理论, 为固-液界面科学向分子水平发展提供了理论依据. 它指出, 对于理想的可逆吸附过程, 吸附态分子在固体表面以平衡态存在; 而对于不可逆吸附过程, 吸附态分子是以不同的亚稳平衡态结合于固体表面, 具有较大的亚稳平衡态效应. 而反应过程和可逆性可以直接影响实际反应终态的微观结构, 这一行为是传统热力学所不能解释因而无法预测的. 近几年, 随着 EXAFS(延展 X 射线精细结构吸收光谱)技术在吸附产物的微观构型研究中的广泛应用<sup>[22-25]</sup>, MEA 理论亦得到多方验证. 作者的前期研究表明, 金属吸附在固体表面的微观构型与可逆性密切相关<sup>[26-29]</sup>. 但是, 一直以来, 人们尚未认识到温度对吸附可逆性的宏观影响, 也未见相应的微观机理研究.

本文将 EXAFS 技术与宏观的吸附-解吸实验相结合, 以水溶液中 Zn(II)-TiO<sub>2</sub> 吸附体系为研究对象, 对吸附可逆性的宏观温度效应及微观机理进行了研究. 这对解释和认识金属污染物的吸附本质及从分子水平发展环境界面科学具有重要意义.

## 1 实验部分

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 的表征

本实验所用的吸附剂 TiO<sub>2</sub> 由北京化学试剂公司提供. 经 XRD 鉴定(图 1), 该吸附剂为纯的锐钛矿, 对其进行粒度分析(Mastersizer 2000, 英国马尔文公司), 所得体积平均粒径  $D[4,3]$  为 0.979  $\mu\text{m}$ . BET 比表面法测得该 TiO<sub>2</sub> 颗粒物的比表面为 201.3  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 1.2 吸附-解吸实验

参照文献[30]的方法, 根据吸附 pH 曲线, 选取 pH=6.30, 浓度 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaNO<sub>3</sub> 的支持电解质, 颗粒物浓度 1.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在温度分别为 5、20、40 °C 下测定 Zn(II) 在 TiO<sub>2</sub> 的吸附等温线. 在 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 依次加入 TiO<sub>2</sub> 悬浊液, 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaNO<sub>3</sub> 溶液和 Zn(II) 溶液, 总体积为 30 mL, 得到固体颗粒物浓度为 1.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 一系列 Zn(II) 初始浓度不同的悬浊液. 在设定温度下振荡 24 h, 用 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 或 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HNO<sub>3</sub> 多次调节 pH 到 6.30 $\pm$ 0.02. 然后, 离心 20 min (4500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 用 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 取滤液, 用伏安极谱仪(Metrohm, 797 型)测定反应终了时 Zn(II) 的平衡浓度, 由总初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量得到吸附等温线. 离心之后的固体选取具有相近平衡浓度、不同吸附量的三个样品 S<sub>5</sub>、S<sub>20</sub>、S<sub>40</sub> 用于 EXAFS 测定(实验条件见表 1).

解吸实验: 将离心之后的吸附样品除去大部分上清液, 留 10 mL, 加入 20 mL 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaNO<sub>3</sub> 溶液. 振荡均匀后, 用 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 或 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HNO<sub>3</sub> 调节体系 pH 值到 6.30 $\pm$ 0.02(与吸附反应条件一致), 在设定温度下恒温振荡 24 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两次, 从而得到解吸等温线上的三个实验点.

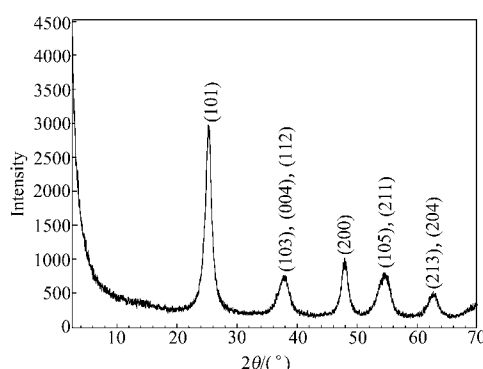


图 1 锐钛型 TiO<sub>2</sub> X 射线衍射图谱  
Fig.1 XRD pattern of anatase TiO<sub>2</sub>

表 1 Zn-TiO<sub>2</sub> 的 EXAFS 样品吸附实验条件

Table 1 The adsorption conditions of EXAFS samples

| Sample          | Zn-TiO <sub>2</sub> adsorption data |  |   |  |  |
|-----------------|-------------------------------------|--|---|--|--|
|                 | pH                                  | C <sub>p</sub><br>(g·L <sup>-1</sup> ) | C <sub>0</sub><br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | C <sub>eq</sub><br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | q <sub>eq</sub><br>(mmol·g <sup>-1</sup> ) |
| S <sub>5</sub>  | 6.30                                | 1.0                                    | 0.189                                     | 0.090                                      | 0.093                                      |
| S <sub>20</sub> | 6.30                                | 1.0                                    | 0.314                                     | 0.092                                      | 0.213                                      |
| S <sub>40</sub> | 6.30                                | 1.0                                    | 0.393                                     | 0.092                                      | 0.290                                      |

EXAFS samples are indicated by S<sub>T</sub>, where T represents different temperatures (°C). C<sub>p</sub>: concentration of particles; C<sub>0</sub>: initial concentration; C<sub>eq</sub>: equilibrium concentration; q<sub>eq</sub>: equilibrium adsorption

### 1.3 EXAFS 样品的制备及 EXAFS 数据的采集

将用于 EXAFS 实验的吸附样品装入有机玻璃小槽中,用胶带将小槽固定在 EXAFS 测定器上测定.对于液体参照物(如 Zn(II)溶液),用微量进样器将液体注入一个有机玻璃容器中;对于固体参照物(如 ZnO),将研磨之后的固体粉末均匀地涂于胶带上,折叠之后用于 EXAFS 测定.

EXAFS 实验测定在日本光子工厂高能加速器研究机构的 BL-12C 实验站进行.因该实验站的光束线具有电子流强大、能量高、分辨率高、探测信号强等优点.储存环电子能量为 2.5 GeV,平均电流强度为 300 mA,平面双晶 Si(111)为单色器,前电离室为有效长度 5 cm 的充氩电离室.由于吸附样品中 Zn 含量较低,故采用荧光模式测定,探测器用 19 元 SSD 探测器,每元通路都经过调试只允许 Zn 信号通过,因此,测定过程中不需滤波片.参照样品 ZnO 固体和 Zn(II)水样采用透射模式测定.所有样品采集的均是 Zn 原子的 K 吸收边(9659 eV)EXAFS 谱,能量扫描范围在 9159–10759 eV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观吸附-解吸实验及吸附热力学

在 pH 为 6.30±0.02, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaNO<sub>3</sub> 介质中, 5、20、40 °C 下的吸附-解吸等温线见图 2. 由图 2 可以看出, Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附具有明显的温度效应和解吸滞后现象. 随温度升高, 吸附等温线明

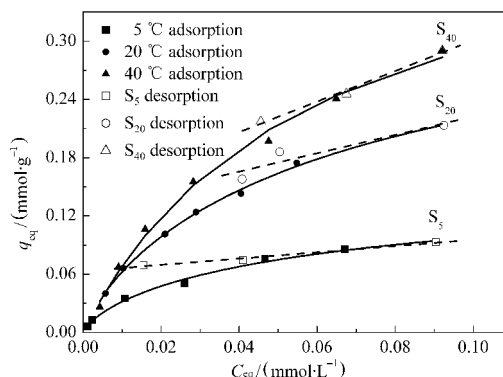


图 2 不同温度下 Zn(II)-TiO<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线  
Fig.2 Adsorption-desorption isotherms of Zn(II) onto TiO<sub>2</sub> at different temperatures

Solid curves represent Langmuir-type adsorption isotherms, while dotted curves represent desorption isotherms.

显升高, 而解吸滞后逐渐减弱. 不同温度下的吸附等温线可以用 Langmuir 吸附模型<sup>[31]</sup>进行较好的拟合(拟合参数见表 2).

Langmuir 吸附模型:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

式中,  $q_{eq}$  (mmol·g<sup>-1</sup>) 为反应终了时 Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附量,  $C_{eq}$  (mmol·L<sup>-1</sup>) 为反应终了时溶液中的 Zn(II)浓度,  $K_L$  (L·mmol<sup>-1</sup>) 为 Langmuir 型等温式的拟合常数,  $q_{max}$  (mmol·g<sup>-1</sup>) 为拟合所得的饱和吸附量. 吸附反应的不可逆性可以用解吸滞后角( $\theta$ )进行定性描述, 其大小可以根据文献[27]计算求出(见表 2).

由表 2 可以看出, 随温度由 5 °C 升高至 40 °C, Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面的饱和吸附量  $q_{max}$  由 0.125 mmol·g<sup>-1</sup> 增加至 0.446 mmol·g<sup>-1</sup>; 而解吸滞后角由 32.85° 减小至 8.64°. 这初步说明该体系的吸附反应为吸热过程, 温度升高有利于吸附反应的进行; 同时, 体系的吸附-解吸不可逆性随温度升高明显减弱.

针对不同温度下的吸附等温线, 参照 Khan 和 Singh 的方法<sup>[32]</sup>, 将  $\ln(q_{eq}/C_{eq})$  对  $q_{eq}$  作图(见图 3), 线性拟合后的截距即为不同温度下的吸附热力学平衡常数  $K$  的自然对数值  $\ln K$ ; 然后, 由 Van't Hoff 方程(2)

表 2 Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的热力学参数Table 2 Thermodynamic parameters of the Zn adsorption onto TiO<sub>2</sub> at different temperatures

| T/°C | Langmuir-type parameters |   |   | $\theta/(\text{°})$ | Thermodynamic parameters |                    |  |   |  |
|------|--------------------------|---|---|---------------------|--------------------------|--------------------|--|---|--|
|      | R <sup>2</sup>           | q <sub>max</sub> /(mmol·g <sup>-1</sup> ) | K <sub>L</sub> /(L·mmol <sup>-1</sup> ) |                     | R                        | 10 <sup>-3</sup> K | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
| 5    | 0.990                    | 0.125                                     | 31.71                                   | 32.85               | 0.958                    | 4.76               | -19.58                                     |   |  |
| 20   | 0.995                    | 0.307                                     | 23.73                                   | 21.35               | 0.995                    | 9.36               | -22.28                                     | 159.13  | 24.55                                      |
| 40   | 0.992                    | 0.446                                     | 18.11                                   | 8.64                | 0.985                    | 15.71              | -25.04                                     |   |  |

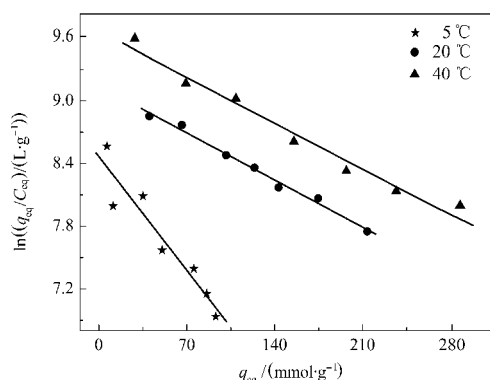


图3 不同温度下 Zn(II)-TiO<sub>2</sub> 的  $\ln(q_{eq}/C_{eq})$  对  $q_{eq}$  图  
Fig.3 Plots of  $\ln(q_{eq}/C_{eq})$  vs  $q_{eq}$  for the Zn(II) adsorption onto TiO<sub>2</sub> at 5, 20, 40 °C

和(3)可以求得反应的吉布斯自由能( $\Delta G$ )、熵变( $\Delta S$ )和焓变( $\Delta H$ )(结果见表 2).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

结果表明, 体系吸附反应的  $\Delta H$  为  $24.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明体系的吸附过程为化学吸附, 且是吸热反应, 与吸附等温线得出的结论一致. 三个温度下的  $\Delta G < 0$ , 表明体系的吸附反应是自发的, 且温度越高, 自发程度越大.  $\Delta S > 0$ , 吸附过程是熵驱动过程. 在固液吸附体系中, 同时存在溶质的吸附和溶剂的解吸. 溶质分子吸附在吸附剂上, 自由度减小, 是一熵减小过程, 而溶剂分子的解吸是一熵增大的过程. 吸附过程的熵变是两者的总和. 对于 Zn(II) 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附, Zn(II) 是以  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  水合离子及其四配位的水解产物  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  或  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  混合形式结合在 TiO<sub>2</sub> 表面, 每个 Zn(II) 的吸附会对应着多个 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 的释放<sup>[33]</sup>. 由于 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 的释放引起的熵增加的速度大于熵减小的速度, 致使总和  $\Delta S > 0$ . 因此, Zn(II) 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附是一个熵增大过程.

## 2.2 EXAFS 结果

经 Cordt3U、FMT 程序处理后的 EXAFS 数据采用 Winxas 3.1 软件进行分析处理. 扣除背景后的 EXAFS 数据通过 Fourier 变换得到径向分布函数. 然后, 在波矢  $\kappa$  范围  $22\text{--}108 \text{ nm}^{-1}$ , 采用 Bessel 窗函数分别对第一、第二配位层进行 Fourier 反变换, 每个配位层的 Fourier 滤波分别采用曲线拟合法进行拟合处理得到每个配位层中配位原子的种类、数目(CN)、配位原子与中心原子间距( $R$ )、Debye-Waller 因子( $\sigma^2$ )等结构参数.

吸附样品及参照物 Zn(II)(aq) 和 ZnO 固体的归

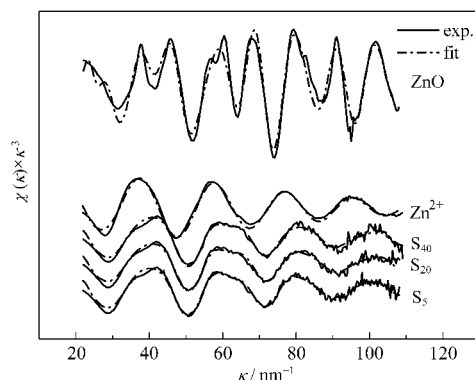


图4 归一化、扣除背景后  $\kappa^3$  权重的 EXAFS 图谱  
Fig.4 Normalized, background-subtracted and  $\kappa^3$ -weighted EXAFS spectra

一化的  $\kappa^3$  权重的 EXAFS 图谱和没有相位修正的 Fourier transformation (FT) 图分别见图 4、图 5. 从样品的 FT 图可以看出, 样品的第一个峰主要在  $0.16 \text{ nm}$  附近, 第二个峰在  $0.28 \text{ nm}$  附近. 用曲线拟合法分别对这两个峰进行分析, 得到第一层、第二层的拟合结果如配位数、原子间距等(见表 3), 实验与拟合图谱见图 6、图 7. 距离中心原子 Zn 最近一层为 O 原子, 表明第一配位层为 Zn-O 层. Zn(II) (aq) 的 Zn-O 原子间距为  $0.207 \text{ nm}$ , 配位数为  $6.30$ ; ZnO 固体的 Zn-O 原子间距为  $0.195 \text{ nm}$ , 配位数为  $4.04$ . 样品 Zn-O 的平均原子间距  $R = (0.199 \pm 0.001) \text{ nm}$ , 配位数  $4.5$  左右. 随着温度的升高, Zn-O 原子间距和配位数无明显变化. 第二配位层存在两个 Zn-Ti 原子间距, 即  $R_1 = (0.325 \pm 0.001) \text{ nm}$  和  $R_2 = (0.369 \pm 0.001) \text{ nm}$ .

## 2.3 Zn 在 TiO<sub>2</sub> 上吸附的微观构型与可逆性的关系

最常见的 Zn(II) 配位构型为六配位的八面体构型和四配位的四面体构型<sup>[34,35]</sup>, 典型的八面体构型 Zn-O 间平均距离为  $0.210 \text{ nm}$ <sup>[35,36]</sup>, 四面体构型的 Zn-O 间距为  $0.195 \text{ nm}$ <sup>[34-36]</sup>. 可以依据样品的 Zn-O 原子间

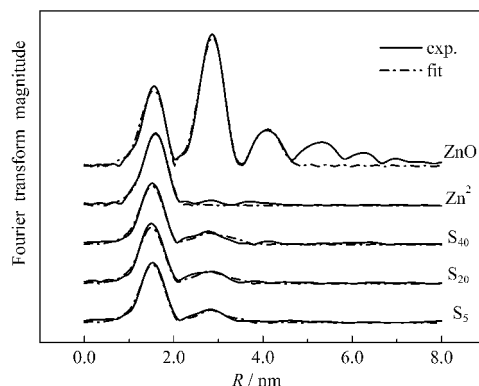


图5 傅立叶变换后的半径分布函数  
Fig.5 Radial distribution functions obtained by Fourier transformation (FT)

表 3 Zn-TiO<sub>2</sub> 吸附样品第一配位层(Zn-O 层)、第二配位层(Zn-Ti 层)EXAFS 结果

Table 3 EXAFS results of the first Zn-O coordination sphere and the second Zn-Ti coordination sphere

| Reference        | Zn-O shell |      | Sample          | Zn-O shell |      | First Zn-Ti shell  |                 | Second Zn-Ti shell |                 | CN <sub>1</sub> /CN <sub>2</sub> |
|------------------|------------|------|-----------------|------------|------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|----------------------------------|
|                  | R/nm       | CN   |                 | R/nm       | CN   | R <sub>1</sub> /nm | CN <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> /nm | CN <sub>2</sub> |                                  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.207      | 6.30 | S <sub>5</sub>  | 0.199      | 4.50 | 0.326              | 1.13            | 0.370              | 1.64            | 0.690                            |
| ZnO              | 0.195      | 4.04 | S <sub>20</sub> | 0.199      | 4.46 | 0.324              | 1.14            | 0.368              | 1.80            | 0.634                            |
|                  |            |      | S <sub>40</sub> | 0.198      | 4.49 | 0.325              | 1.17            | 0.369              | 2.15            | 0.543                            |

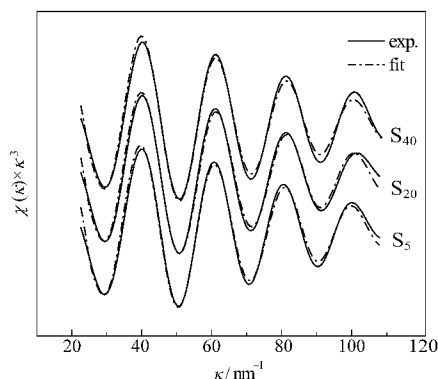


图 6 第一配位层(Zn-O)滤波后的 EXAFS 谱(线)及拟合结果(点)

Fig.6 EXAFS spectra (solid line) and fit results (dashed line) for Zn-O shell

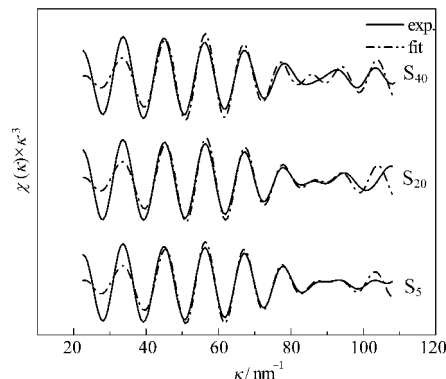


图 7 第二配位层(Zn-Ti)滤波后的 EXAFS 谱(线)及拟合结果(点)

Fig.7 EXAFS spectra (solid line) and fit results (dashed line) for Zn-Ti shell

距和配位数判断Zn(II)的构型,因此本研究中的参照物Zn(II)(aq)是以六配位的Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>水合离子形式存在,6个水分子围绕在Zn周围形成八面体构型;ZnO(s)则是以四配位的四面体形式存在,中心原子Zn被4个O原子围绕,与文献值相吻合<sup>[37,38]</sup>.

Zn(II)等金属水合离子与金属氧化物发生吸附时以共用边-边和角-角的两种方式结合最常见<sup>[39,40]</sup>,对应的原子间距 $R_{\text{边-边}} < R_{\text{角-角}}$ . Zn-TiO<sub>2</sub>吸附样品 Zn-O 平均键长(0.199 nm)介于 Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>水合离子(0.207 nm)与固体 ZnO(0.195 nm)之间,这表明吸附样品的配位构型介于四配位与六配位之间,Zn(II)是以六配位的 Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>及其四配位的水解产物 Zn(OH)<sub>2</sub> 或 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>混合形式结合在 TiO<sub>2</sub> 表面. EXAFS 结果分析进一步表明第二配位层分别在 0.325 和 0.369 nm 左右出现两个 Zn-Ti 配位层,它们分别对应着边-边和角-角两种结合方式. Zn-Ti 原子间距较短的边-边结合方式对应着较强的固-液界面作用力(强吸附),吸附较不可逆;而原子间距较长的角-角结合方式则对应着较弱的固-液界面作用力(弱吸附),吸附较为可逆. Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面上的两种不同的结合方式所具有的能量状态是不一样的.

对于吸附等温线上平衡浓度相近、吸附量不同的三个样品 (S<sub>5</sub>、S<sub>20</sub>、S<sub>40</sub>),其 EXAFS 图谱结果表明,

随温度升高、吸附量增大,边-边结合的强吸附比例 CN<sub>1</sub> 基本不变,而角-角结合的弱吸附比例 CN<sub>2</sub> 增加,从而导致所对应的强吸附位与弱吸附位之比 CN<sub>1</sub>/CN<sub>2</sub> 从 0.690 降至 0.543. 由于以边-边结合和角-角结合的吸附态 Zn(II)的能量状态是不一样的,而且两种结合方式的比例是随着温度的变化而变化的. 因此,高温下吸附态 Zn(II)更多的以弱吸附位结合,具有较高而不稳的能量状态,易于解吸;而低温下主要以强吸附位结合,对应着较低而稳定的能量状态,较不易解吸. 所以,高温下吸附态 Zn(II)的吸附可逆性比低温时强. 这一发现预示着高温下(如夏季)某一环境(河流、土壤)中锌的生物可给性比低温下(如冬季)要高. 这可为研究污染物在环境中的毒性/生物可给性机理提供一个新的视角.

### 3 结论

在 pH 6.30、0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 介质中, Zn (II) 在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附-解吸具有明显的温度效应. 随温度升高, Zn(II) 的吸附量显著增大;而不可逆性明显减弱.

Zn(II) 主要是通过共用水合 Zn(II) 及 TiO<sub>2</sub> 表面上的 O 原子结合到 TiO<sub>2</sub> 固体表面上,配位构型介于四配位和六配位之间,其平均 Zn-O 原子间距为

(0.199±0.001) nm.

Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面存在两种结合方式, 即吸附力较强的边-边结合与吸附力较弱的角-角结合, 分别对应的平均 Zn-Ti 原子间距为 0.325 和 0.369 nm.

平衡浓度相近的吸附态 Zn(II)在不同温度下所占据的吸附位不同. 低温下主要以强吸附位结合, 较不易解吸; 而高温下则更多的以弱吸附位结合, 易于解吸. 所以, 高温下 Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附可逆性比低温时强.

Zn(II)在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附可逆性随温度变化的规律预示着高温下环境中锌的毒性/生物可给性比低温下要高. 这将为污染物在环境中的毒性/生物可给性的机理研究提供一个新的方向.

**致谢:** 感谢日本光子工厂 XAFS 实验站的 NOMURA 教授、中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室的谢亚宁教授在日本光子工厂 BL-12C 实验站的支持和帮助!

## References

- Gerth, J.; Brummer, G. W.; Tiller, K. G. *Zeitsc. Pflanzener. Boden.*, **1993**, **156**: 123
- Davis, A. P.; Upadhyaya, M. *Water Res.*, **1996**, **30**: 1894
- Ghulam, M.; Balwant, S.; Rai S. K. *Chemosphere*, **2004**, **57**: 1325
- Boekhold, A. E.; Temminghoff, E. J. M.; van der Zee, S. E. A. T. *M. J. Soil Sci.*, **1993**, **44**: 85
- Jia, C. X.; Pan, G.; Chen, H. *Acta Sci. Circum.*, **2006**, **26**(10): 1611 [贾成霞, 潘纲, 陈灏. 环境科学学报, **2006**, **26**(10): 1611]
- Li, J.; Chen, H.; Pan, G.; Gao, M. Y. *Acta Sci. Circum.*, **2006**, **26**(10): 1606 [李晋, 陈灏, 潘纲, 高美媛. 环境科学学报, **2006**, **26**(10): 1606]
- Christensen, T. H. *Water Air Soil Pollut.*, **1984**, **21b**: 115
- Pan, G.; Liss, P. S.; Krom, M. D. *Colloids and Surfaces A*, **1999**, **151**: 127
- Naidu, R.; Bolan, N. S.; Kookana, R. S.; Tiller, K. G. *Eur. J. Soil Sci.*, **1994**, **45**: 419
- Naidu, R.; Kookana, R. S.; Sumner, M. E.; Harter, R. D.; Tiller, K. G. *J. Environ. Qual.*, **1997**, **26**: 602
- Hettiarachchi, G. M.; Ryan, J. A.; Chaney, R. L.; La Fleur, C. M. *J. Environ. Qual.*, **2003**, **32**: 1684
- Gray, C. W.; McLaren, R. G.; Roberts, A. H. C.; Condron, L. M. *Aust. J. Soil Res.*, **1998**, **36**: 199
- Glover II, L. J.; Eick, M. J.; Brady, P. V. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2002**, **66**: 797
- Mustafa, G.; Kookana, R. S.; Singh, B. *Chemosphere*, **2006**, **64**(5): 856
- Johnson, B. B. *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, **24**: 112
- Brady, P. V.; Cygan, R. T.; Nagy, K. L. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, **183**: 356
- Zhu, D. W.; Shi, L.; Liu, W. D. *Pedosphere*, **1999**, **9**(3): 243
- Bruemmer, G. W.; Gerth, J.; Tiller, K. G. *J. Soil Sci.*, **1988**, **39**: 37
- Ford, R. G.; Bertsch, P. M.; Farley, K. J. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, **31**: 2028
- Gray, C. W.; McLaren, R. G.; Roberts, A. H. C.; Condron, L. M. *Eur. J. Soil Sci.*, **1999**, **50**: 127
- Pan, G.; Liss, P. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **201**: 71
- Randall, S. R.; Sherman, D. M.; Ragnarsdottir, K. V.; Collins, C. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, **63**(19-20): 2971
- Matocha, C. J.; Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, **35**: 2967
- Elzinga, E. J.; Reeder, R. J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2002**, **66**(22): 3943
- Zhu, M. Q.; Pan, G.; Li, X. L.; Liu, T.; Yang, Y. H. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2005**, **21**(10): 1169 [朱孟强, 潘纲, 李贤良, 刘涛, 杨玉环. 物理化学学报, **2005**, **21**(10): 1169]
- Li, X. L.; Pan, G.; Qin, Y. W.; Hu, T. D.; Xie, Y. N.; Chen, H.; Du, Y. H. *High Energy Phys. Nuc. Phys.*, **2003**, **27**: 23
- Pan, G.; Qin, Y. W.; Li, X. L.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **271**: 28
- Li, X. L.; Pan, G.; Qin, Y. W.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **271**: 35
- Pan, G.; Li, X. L.; Qin, Y. W.; Chen, H.; Jia, C. X.; Chang, G. H.; Yang, Y. H. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2004**, **228**: 640
- Pan, G.; Liss, P. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **201**: 77
- Lyubchik, S. I.; Lyubchik, A. I.; Galushko, O. L.; Tikhonova, L. P.; Vital, J.; Fonseca, I. M.; Lyubchik, S. B. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, **242**: 151
- Khan, A. A.; Singh, R. P. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1987**, **24**: 33
- Zhu, M. Q.; Pan, G.; Liu, T.; Li, X. L.; Yang, Y. H.; Li, W.; Li, J.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(12): 1378 [朱孟强, 潘纲, 刘涛, 李贤良, 杨玉环, 李薇, 李晋, 胡天斗, 吴自玉, 谢亚宁. 物理化学学报, **2005**, **21**(12): 1378]
- Zhu, M.; Pan, G. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**: 7648
- Pavlov, M.; Siegbahn, P. E. M.; Sandstrom, M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 219
- Trainor, T. P.; Brown, Jr. G. E.; Parks, G. A. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **231**: 359
- Mokili, B.; Charreire, Y.; Cortes, R.; Lincot, D. *Thin Solid Films*, **1996**, **288**: 21
- Munoz, P. A.; Diaz, S.; Perez, P. J.; Martín-Zamora, M. E.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. *Physica B: Condensed Matter*, **1995**, **208&209**: 395
- Bochatay, L.; Persson, P. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, **229**: 593
- Manceau, A.; Schlegel, M. L.; Musso, M.; Sole, V. A.; Gauthier, C.; Petit, P. E.; Trolard, F. *Geochim Cosmochim. Acta*, **2000**, **64**(21): 3643