

(美) M. A. 安德森 主编  
A. J. 鲁宾

# 水溶液吸附化学

无机物在固-液界面上的吸附作用



科学出版社

# 水溶液吸附化学

——无机物在固-液界面上的吸附作用

〔美〕M. A. 安德森 A. J. 鲁宾 主编

刘莲生 张正斌 刘国盛 译

刘贻麋 张正斌 校

科学出版社

1989

## 内 容 简 介

本书是全面、系统地介绍水溶液吸附化学内容的专门著作,各章作者均是对此领域研究成果显赫、有些还是对水溶液吸附化学的建立和发展作出过重大贡献的学者。

该书内容丰富,主要包括氧化物-水界面上的表面络合物、阴离子和阳离子吸附、吸附与沉淀、水化固体的表面酸度、在胶体/电解质水溶液界面上的表面电离和络合作用、吸附模型及其数学分析、活性炭上自溶液的吸附、水溶液吸附化学的前景和局限性,特别对目前国际上流行的表面络合理论作了系统而深入的介绍。

本书可供化学、化工、海洋、环境科学、地质、生物、农业、医药卫生、国防和资源开发等部门的科研人员参考,并且可作为有关学科高等院校教学用书。

Marc A. Anderson and Alan J. Rubin

### ADSORPTION OF INORGANICS AT SOLID-LIQUID INTERFACES

Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1981

### 水溶液吸附化学

——无机物在固-液界面上的吸附作用

[美] M. A. 安德森 A. J. 鲁宾 主编

刘莲生 张正斌 刘国盛 译

刘貽廉 张正斌 校

责任编辑 赵徐懿 缪琴仙

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1989年3月第一版 开本:787×1092 1/32

1989年3月第一次印刷 印张:12

印数:0001—2,700 字数:269,000

ISBN 7-03-000899-5/O·220

定价: 9.00 元

## 中 译 本 序

本书是水溶液吸附化学领域的一部重要著作，它比较系统和全面地总结了水溶液吸附化学主要研究成果。主要内容是无机物在固-液界面上的吸附作用，此外，还涉及有机物在固-液界面上的吸附、有机物对无机物在固-液界面上吸附的影响、界面三元络合物、吸附与沉淀的关系、水化固体的表面酸度与电位滴定等等。

水溶液吸附化学是化学学科中不可分割的一个部分，也是与国民经济建设密切相关的学科。工业建设中的水处理、矿物分离、催化、腐蚀、材料科学和核燃料等，农业生产中的土壤保护和改良、特种肥料研究等，环境科学中的海、湖、河水以及土壤和大气的污染和保护等，医药、食品等工业中的生产和纯化等等，都直接或间接地广泛应用了水溶液吸附化学的理论和技術。书中多次提到，水溶液吸附化学与天然水化学的关系尤为密切。海洋化学是天然水化学中最重要的一个领域，是研究海洋中一切化学物质的含量、分布、存在形式和迁移变化规律的一门边缘科学。海洋化学与水溶液吸附化学在许多内容方面是互相渗透、相辅相成的。

目前国内外比较流行的固-液界面吸附理论主要有三种，即化学吸附理论、界面分级离子/配位子交换理论和表面络合理论。本书各章的著者，从不同角度对表面络合理论作了较全面和系统的介绍。著者中例如P. W. Schindler, R. O. James, C. P. Huang 和 A. J. Rubin 等，都是对表面络合理论或化学吸附理论的创立和发展作出过重大贡献的学者，所写内容都

是他们自己研究有素的成果,因此全书写得丰富多彩、广博深邃;而对各个问题的陈述又条理分明、探骊得珠,不乏画龙点睛之妙笔。近年来,我们正从事海水中微量元素-有机物-固体粒子相互作用的研究工作,兼集有关文献或著作,今见此佳作,不敢据为己有,故将其译出,献给读者。读者如有收益,主要归功于原书诸位著者;若有点金成铁之咎,责在译者。如蒙不吝赐教,俾得修改,则更拜谢不已。

对一本书,我们不可求全责备,但也不必隐疵掩瑕。首先,此书中对固-液界面吸附的主要内容之一的等温线问题讨论得很少,既没有全面总结现有的实验等温线,也没有对实验等温线作系统分类,更未从某种吸附理论推导出相应的定量等温式。其次,在此书中“界面离子交换”和“表面络合”词汇的使用比较混乱,甚至发生在同一篇文章之中。当然,目前要十分严格地区分此两者似不可能,但仍可区别使用。1974年我们提出了“海水中无机离子交换的分级平衡理论”,最近新著 *Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and its Applications*<sup>1)</sup> 中对分级离子/配位子交换理论及其在等温线研究中的应用作了详细介绍,弥补了此书以上两点不足。对此有兴趣的读者可参阅之。

本书翻译工作由刘莲生负责。具体分工如下:刘莲生译第二、五、九章,张正斌译第一、六、七章,刘国盛译第三、四、八章。全书由刘贻麴负责总校,张正斌从专业角度辅校。刘老先生认真为本书校改润色,对译文起了把关作用。为此,译者特敬致谢忱!

译者

1985年春,青岛

---

1) 1985年海洋出版社出版(英文版)。

## 序

早期的吸附模拟不过是简单地描述离子或分子在溶液和固相之间的分配情况。在实践中,问题涉及的是某一固体基质对某个溶质的吸附能力,诸如 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的简单模式经常被相当成功地使用。事实上,对具有许多变量基本上是不变的体系而言,使用更加详尽和精细的模型似嫌故弄玄虚,故没有必要。在许多实例中土壤是个范例,因为它们的 pH 和离子强度通常是不变的。甚至对离子型被吸附物,使用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行模拟已相当成功。

然而对比较复杂的体系,过分简化的吸附模型的用处是有限的。其实,就在 pH 和离子强度被视为常量的作法流行之前,已有迹象表明,这些简单的模型即使用来描述那些只有被吸附物浓度是明显变量的体系也是不行的。在许多场合下,就有必要考虑不同类型的表面位置,而每种位置各具不同的吸附能。通过研究,人们也开始怀疑现有的模型能否用来描述此类实验中经常使用的非常大浓度范围内的数据? 可变的分配(吸附)系数是否由于被吸附物而使表面上静电环境发生变更所引起的? 是否因被吸附物自身的横向相互作用,或可能是表面沉淀作用所引起的? 随着搜集到更多的资料,又有一些关于 pH 对可水解的阳离子和可质子化的阴离子吸附作用影响的问题立即变得很明显。最后,吸附反应对离子强度的依赖,作为双电层理论的天然延伸和由于化学平衡常数对活度系数的依赖,也变成了问题。

目前,我们对固-液界面上离子吸附的认识,已经从简单地和多少是经验主义地把吸附作用描述为溶解的被吸附物浓度的函数,发展到十分复杂的热力学表述,即把吸附过程不仅描述为浓度的函数,而且也是  $\text{pH}$  和离子强度的函数。本书编者的意图在于以一卷书的篇幅,展示出关于离子吸附的大部分现代理论,以使读者能较好地对比各种模型,从而能对某一假定的应用聪明地选择一种模型。此外,指出这些模型的若干假设和缺点,从而对今后的研究提供若干建议,也是本书的意图。

本书的章节并非根据吸附作用模拟的历史观点组织的,而是按帮助读者习惯于吸附化学词汇的形式安排的。在第一章中, Schindler 通过机械的、络合作用的观点提出用阳离子和阴离子反应,引入了这种新词汇。这一章对应用静电双层而带来的若干制约条件也是一篇导论。作者还系统地按化学格式叙述了浓度、 $\text{pH}$  和离子强度诸效应。

第二章和第三章是阴离子和阳离子吸附问题的文献综述。在第二章中, Hingston 对平衡阴离子吸附作用和经常被忽略的吸附动力学问题作了评述。在第三章中, Kinniburgh 详尽地评论了包括他自己的有关可水解阳离子的若干著作在内的阳离子吸附问题。尽管本书大部分是陈述离子在氢氧化物表面上的吸附作用,但 Kinniburgh 在此也讨论了粘土矿物吸附剂。

在第四章中, Corey 讨论了表面沉淀这一十分重要的概念,以及吸附反应和沉淀反应之间的差异。这不仅对实验工作者来说是一个务必要考虑的问题,而且也向模拟工作者在试图利用成批的前人所测得的具有较高的被吸附物浓度的吸附资料时提出了问题。在第五章中, Huang 讨论了在许多模型中利用的电位滴定,此法不仅用来测定表面电离的  $\text{pK}$

值，而且也用来测量表面电荷  $\sigma_s$ 。对比较精细的模型来说  $\sigma_s$  是一个输入变量。第四章和第五章总合起来对与吸附模拟密切相关的若干实验制约条件进行了说明。

第六章再次介绍了表面络合模型，但这里 James 增述了双层影响带来的制约条件所要求的精细内容。结果是一种十分精致的模型产生了，它主要应用于阳离子吸附反应。在这一章中，James 还讨论了双重外推技术，这是在缺乏离子强度和表面电位效应的情况下，用来测定内禀稳定常数的。在 Morel 的第七章中，可以看到吸附模型和模拟时所使用的假设的完美概括。这一章不仅叙述了作者的模拟工作，而且对前几章中提及的模型也起了评论的作用，有助于读者把这些模型联系起来。

在第八章中，Rubin 和 Mercer 讨论了离子在有机基质、活性炭上的吸附模拟。在模拟的预测性方面，考察了 Freundlich 方程和 Langmuir 方程式之间的差异。最后，在第九章中，Anderson 等讨论了水溶液吸附化学的前景和局限性。这一章评论了在该领域中目前存在的问题、假设和潜在危险，考察了新的分析方法和研究吸附反应的取舍技术。

在吸附模拟的领域中，一些严肃的问题尚待解答。如欲达到确实可靠的普遍性的预测，需有更多的实验验证。已经用来描述这些多相反应的热力学词汇，目前需要通过同样复杂和精确的实验来加以验证。

M. A. 安德森

A. J. 鲁宾



# 目 录

序.....	ix
<b>第一章 在氧化物-水界面上的表面络合物 .....</b>	
..... <b>Paul W. Schindler</b>	<b>1</b>
<b>引言.....</b>	<b>1</b>
<b>在氧化物-水界面上的配位现象 .....</b>	<b>1</b>
获得缺少的配位体 .....	1
羟基化表面的反应 .....	4
<b>配位化学模型的预言能力.....</b>	<b>30</b>
体系参数对金属离子吸附的影响 .....	31
吸附对表面电荷的影响 .....	39
<b>结论.....</b>	<b>44</b>
<b>第二章 阴离子吸附评述.....</b>	<b>45</b>
..... <b>Frank J. Hingston</b>	
<b>引言.....</b>	<b>45</b>
<b>概念和术语.....</b>	<b>46</b>
pH 与阴离子吸附之间的关系 .....	48
离子吸附作用的普遍模型 .....	52
<b>Bowden, Posner 和 Quirk 的模型.....</b>	<b>54</b>
共轭酸的 $pK_a$ 效应.....	54
带电和不带电存在形式的吸附作用 .....	55
各种类型等温线之间的关系 .....	56
离子强度的影响 .....	58
阳离子对吸附的影响 .....	59
阴离子在氧化物上吸附的可逆性 .....	60
<b>表面反应动力学.....</b>	<b>62</b>

吸附和解吸 .....	62
同位素交换 .....	67
包含特性吸附的阴离子之交换 .....	69
吸附问题的研究应用于天然体系 .....	72
土壤中营养盐的可利用性 .....	73
阴离子的吸附和迁移 .....	78
结论 .....	79
<b>第三章 水合金属氧化物和粘土矿物对阳离子的吸附作用</b> .....	<b>David</b>
<b>G. Kinniburgh and Marion L. Jackson</b>	<b>81</b>
引言 .....	81
水合金属氧化物对阳离子的吸附作用 .....	81
动力学 .....	83
与 pH 的依赖关系 .....	87
对阳离子的选择性 .....	103
共沉淀和双氢氧化物的生成 .....	109
与浓度的依赖关系 .....	111
形成络合物的影响 .....	117
与温度的依赖关系 .....	119
粘土矿物对阳离子的吸附作用 .....	120
页硅酸盐及有关矿物的结构 .....	120
其它粘土的结构 .....	123
铁铝硅酸盐粘土阳离子交换作用 .....	124
包括结构阳离子的吸附作用 .....	133
埋藏成岩过程中的阳离子互换作用 .....	139
结论 .....	139
<b>第四章 吸附与沉淀</b> .....	<b>Richard B. Corey</b>
引言 .....	143
沉淀过程 .....	144

溶度积 .....	144
核晶作用和晶体生长 .....	146
吸附-沉淀界限 .....	157
作为二维固溶体的吸附作用 .....	157
第二固相的核晶过程 .....	158
吸附-沉淀的界限问题 .....	162
结论 .....	163
<b>第五章 水化固体的表面酸度 .....</b>	<b>C. P. Huang 165</b>
引言 .....	165
电位滴定 .....	167
滴定装置 .....	167
滴定步骤和等温式评定 .....	171
零电荷点 .....	175
表面电荷 .....	176
表面电位 .....	177
表面酸度的测定 .....	177
水合氧化物的两性性质 .....	177
M-OH 基的酸度 .....	178
官能团的总和(酸度密度)和 $K_{int}$ , $K'$ .....	180
不同固体的表面酸度 .....	185
难点 .....	187
在特殊吸附的金属离子存在情况下水化固体的碱量	
滴定 .....	189
与碱土金属离子的配位作用 .....	190
与重金属离子的配位作用 .....	193
结论 .....	197
<b>第六章 在胶体/电解质水溶液界面上表面电离和络合</b>	
作用 .....	<b>R. O. James 199</b>
引言 .....	199

• v •

氧化物-水界面的模型——用类推法 .....	201
在 Hg-H <sub>2</sub> O 和 AgI-H <sub>2</sub> O 界面上的双电层 (EDL) .....	201
可逆电极双电层模型的扩展 .....	202
表面电位-电荷的关系 .....	204
两性表面模型 .....	205
两性离子表面 .....	211
单一的和混合的位置之表面 .....	212
压紧层和扩散层的双电层之表面电离和络合作用...	215
表面电离平衡 .....	216
内禀电离常数和络合常数的确定 .....	220
聚合物胶体的表面特性 .....	228
稀胶态分散体的比电导率 .....	238
结论 .....	239

## 第七章 吸附模型: 一般平衡计算范围内的数学分析.....

**Francois M. M. Morel, John C. Westall  
and Joseph G. Yeasted .....** 241

引言 .....	241
天然水的吸附模型 .....	242
表面存在形式 .....	243
质量定律方程 .....	246
库仑相互作用的公式化 .....	248
数学公式化 .....	251
第一个模型 .....	251
第二个模型 .....	252
第三个模型 .....	254
第四个模型 .....	256
表面存在形式的选择 .....	256
拟合酸-碱滴定数据 .....	256
拟合吸附等温线 .....	262

模型参数的确定.....	265
一般平衡方案中纳入模型 .....	269
结论.....	272
<b>第八章 活性炭对溶液中自由态和络合态金属的吸附作用.....</b>	
<b>Alan J. Rubin and Danny L. Mercer</b>	<b>274</b>
引言.....	274
吸附模型 .....	275
文献综述 .....	278
方法和材料.....	282
实验结果.....	284
pH, EDTA 和吸附剂投量的影响 .....	284
等温线和模型的比较 .....	285
1, 10-二氮杂菲的影响 .....	290
与别的碳和金属之比较 .....	290
讨论与结论.....	293
Langmuir 参数的估计 .....	293
吸附剂的影响 .....	303
螯合剂的影响 .....	304
<b>第九章 水溶液吸附化学的前景和局限性.....</b>	
..... <b>Marc Anderson,</b>	
<b>Christopher Bauer, Douglas Hansmann,</b>	
<b>Nicholas Loux and Robert Stanforth</b>	<b>308</b>
引言.....	308
理论和实验的匹配.....	308
实验缺陷 .....	308
理论上的缺陷 .....	313
内禀稳定常数的计算 .....	314
模拟吸附作用的各个侧面 .....	316

吸附质浓度相对高时的吸附作用 .....	320
对 future 工作的建议 .....	322
继承气体吸附的研究方法 .....	323
目前研究工作的方向 .....	324
探测胶体表面 .....	324
回到滴定方法 .....	326
实验的标准化 .....	327
结论 .....	327
<b>参考文献</b> .....	<b>329</b>

# 第一章 在氧化物-水界面上的表面络合物

## 引言

固体表面上的原子、离子和分子处于化学力不均衡的状况之中。此种不均衡可通过表面能来表达。于是，一种高度分散的固体物相具有降低其表面能的趋势，这是通过减少它们的表面积，或从邻近相中吸附分子和离子的方式进行的。

这一章从配位化学的观点来讨论吸附作用，将上述化学力的不均衡理解为配位的不饱和。尽管这一方法已广泛地应用在多相催化领域中，但在氧化物-水界面上自水溶液中吸附，则多半是在简单的和较精细的双电层模型的基础上予以讨论的。然而在过去几年中，曾试图假设生成表面络合物<sup>[1-5]</sup>，来解释金属离子在氧化物-水界面上的吸附作用。在同一时期，也提出了在氧化物表面阴离子吸附的配位化学模型<sup>[6-10]</sup>。最近两篇论文<sup>[11,12]</sup>用三元络合物的生成解释了金属离子和小配位体的同时吸附。下面几节试图总结和评论这些配位化学模型，重点介绍统一模型及检验其预言能力。

## 在氧化物-水界面上的配位现象

### 获得缺少的配位体

图1是金属氧化物表面层的横断面示意图。表面层中的

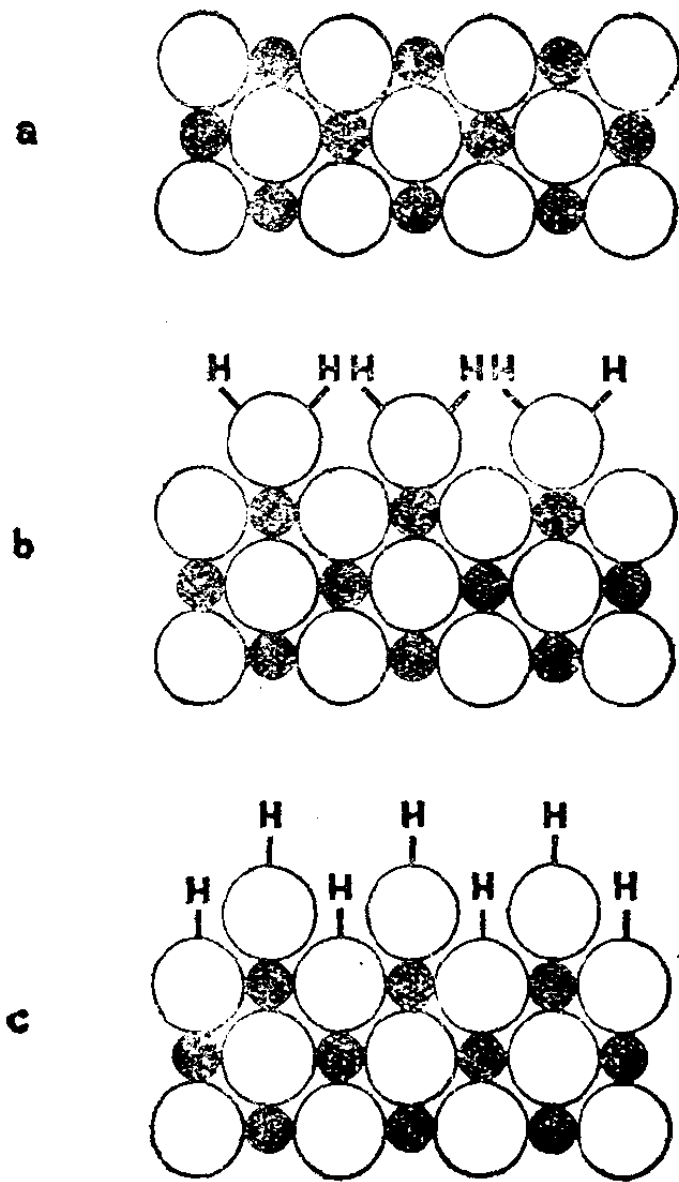


图1 金属氧化物表面层的横断面图

(a) 表面离子配位未饱和; (b) 有水时, 表面金属离子可配位  $H_2O$  分子; (c) 解离性化学吸着导至表面羟基化  
 ● 金属离子; ○ 氧化物离子

金属离子具有较小的配位数, 因此表现为路易斯酸. 在干燥氧化物样品的表面上出现路易斯酸的点位, 这曾被众多的研究者所证实. 在有水的情况下, 表面金属离子首先倾向于配位水分子<sup>[13]</sup>(图 1b). 对大多数的氧化物, 水分子的解离性化学吸着(图 1c) 似极易进行. 红外 (IR) 光谱已经揭示, 在各种氧化物表面上存在着表面羟基. 通过加热失重、水蒸汽吸



附的 BET 处理、D<sub>2</sub>O 交换, 以及与诸如 HClO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH 和 CH<sub>3</sub>MgI 等各种试剂的反应等方法, 估算出了表面羟基的浓度, 代表性的结果列于表 1。因此, 典型的氧化物表面每 100(Å)<sup>2</sup> 具有 4 至 10 个羟基<sup>[2]</sup>, 实际数目取决于晶体结构的几何形状、裂面本质和样品的预处理情况。因为各个氧化物就羟基化和脱羟基化的速率而言是不同的。SiO<sub>2</sub> 的羟基化已知是一个缓慢的过程, 而 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ThO<sub>2</sub> 上的羟基生成很快<sup>[18]</sup>。

表1 表面羟基的浓度

氧化物	OH/100(Å) <sup>2</sup> 的数目	方法	参考文献
SiO <sub>2</sub> 无定形	4.8	D <sub>2</sub> O	13
	5.1	NaOH	4
TiO <sub>2</sub> 锐钛矿	4.5	NaOH	14
	4.9	D <sub>2</sub> O	14
	2.8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	14
	4.3	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	14
SnO <sub>2</sub>	2.0	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	14
η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	CH <sub>3</sub> MgI	14
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	失重	15
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5	BET	16
ZnO	9.1	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	14
	6.8—7.5	BET	17

由图 1c 可见表面具有两种不同类型的基团: (1) 与一个金属离子键合的羟基 (a 型); (2) 与两个 (或更多) 金属离子键合的羟基 (b 型)。这一观点首先是 Boehm<sup>[14]</sup> 提出的, 他设想与碱性的 a 型基团相比, b 型基团是酸性的。他的模型基于表 1 中实验结果的观察, 即 D<sub>2</sub>O 与 TiO<sub>2</sub> 的交换 (假设它包括了 a 型和 b 型两种基团) 产生的碱性基团数大体上是 TiO<sub>2</sub> 与 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 反应时的两倍。而且, 红外光谱已经对