

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017031506

黄丽敏, 靳强, 杨斌, 等. 位点能量分布理论及其在土壤和沉积物对污染物吸附研究中的应用[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2424-2433.

HUANG Limin, JIN Qiang, YANG Bin, et al. Site energy distribution theory and its applications in the adsorption of contaminants in soils and sediments[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(11): 2424-2433.

位点能量分布理论及其在土壤和沉积物 对污染物吸附研究中的应用*

黄丽敏 靳强** 杨斌 朱学远

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 位点能量分布理论(Site energy distribution theory, SEDT)是一种从能量的角度去研究吸附机理的理论方法,它可以提供吸附剂表面位点的吸附能量以及对应的分布函数.因此 SEDT 在吸附能不均匀的吸附剂表面上的应用有着独特的优势.该理论在化学化工领域的吸附剂材料上有着广泛的应用,尤其是在碳材料上有着较为深入的研究.土壤和沉积物是环境中重要的天然吸附剂,有着比碳材料表面更复杂的特性,因此已有研究将 SEDT 用于土壤和沉积物对污染物的吸附过程中.然而现有的研究在污染物对象的选取以及该理论的应用方式上存在一定的局限性.鉴于 SEDT 在土壤和沉积物上的应用潜能及重要意义,本文详细地介绍了 SEDT 的主要内容,并综述了 SEDT 在国内外吸附领域的应用研究进展,旨在将化学化工领域已有的 SEDT 应用与讨论方式迁移到环境领域中,最后对 SEDT 在土壤和沉积物上更深入的应用以及 SEDT 自身的发展提出了展望.

关键词 位点能量分布理论, 土壤, 沉积物, 吸附, 不均匀性.

Site energy distribution theory and its applications in the adsorption of contaminants in soils and sediments

HUANG Limin JIN Qiang** YANG Bin ZHU Xueyuan

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract: Site energy distribution theory (SEDT) is a method for studying the mechanism of adsorption processes from the energy perspective. It can provide the adsorption energy and the corresponding distribution function. Therefore, the application of SEDT on the adsorbent which contain heterogeneous adsorption energy on the surface has distinctly unique advantages. The theory has been widely used in the adsorption of materials in chemistry and chemical engineering field, especially concerning carbon materials. As important natural adsorbents in the environment, the surfaces of soils and sediments are more complex compared with the carbon materials. Thus, SEDT has been used to study the adsorption processes of contaminants on soils and sediments. However, the existing research is limited in terms of the types of pollutants and the application mode of the theory. In other words, SEDT still has great application prospect in soils and sediments. Considering

2017 年 3 月 15 日收稿(Received: March 15, 2017).

* 国家自然科学基金(21476139), 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07204-008)和上海交通大学 PRP 项目(T160PRP31010)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21476139), the Major Science and Technology Program of China for Water Pollution Control and Treatment (2014ZX07204-008) and Participation in Research Program (PRP) (T160PRP31010) from Shanghai Jiao Tong University.

* * 通讯联系人, E-mail: qiang.jin@outlook.com

Corresponding author, E-mail: qiang.jin@outlook.com

the potential application and significance of SEDT in soils and sediments, the current paper discusses the main contents of SEDT, the methods for obtaining the site energy distribution curves and the characteristic parameters of these curves. Furthermore, it also summarizes the application and research process of SEDT in adsorption field with the intensification of transferring the existing application and research methods of SEDT in the chemical field to the environmental field. According to the above, this paper brought forward the further research subjects of applying SEDT to soils and sediments and the own development of this theory in the end.

Keywords: site energy distribution theory, soil, sediment, adsorption, heterogeneity.

能量分布理论(site energy distribution theory, SEDT)是从能量的角度研究吸附剂表面吸附能量不均匀的吸附机理的理论方法,它可以提供吸附剂表面位点的能量以及对应的分布函数^[1].吸附位点的能量表示吸附质与吸附位点结合的强度^[2].SEDT扩展了研究吸附机理的分析方法,可与大多数吸附研究所用的等温吸附模型相结合来得到除最大吸附量和相应的等温参数外的有利信息.SEDT是最早为化学化工领域基于吸附剂表面的不均匀性所发展的理论^[3-6],其最先应用于化学化工领域的众多吸附剂材料中,特别是在碳材料上,后逐渐被环境领域学者所认识,从而得以应用于环境污染物或环境天然吸附剂的吸附机理研究.

环境中存在着各种各样的污染物,这些污染物对环境以及人类身体健康产生了严重的影响^[7-8].土壤和沉积物作为重要的环境介质以及污染物迁移转化过程中的关键场所^[9],对污染物的吸附受到了全球范围的关注.土壤和沉积物对污染物的吸附受吸附环境的物理和化学性质影响,且当吸附的污染物达到一定浓度时,污染物会释放出来重新进入环境从而造成更大的危害^[10].因此,对土壤和沉积物吸附污染物的行为与机理研究具有重要意义.土壤和沉积物表面的复杂性和不规则性,决定了土壤和沉积物活性吸附位点吸附能的差异性^[11].1999年,Yuan等^[12]首次将能量分布理论应用于土壤上,并表明了土壤上吸附位点能量的非均匀分布,开启了SEDT在土壤和沉积物上的应用.

目前,采用SEDT分析土壤和沉积物吸附污染物的研究相对较少,研究的污染物对象也比较局限.为了让更多该领域研究吸附问题的学者认识并发展这一理论方法,本文详细地介绍了SEDT的主要内容,并综述了SEDT在吸附领域的应用进展,最后对其在土壤和沉积物上的应用以及SEDT自身的发展提出了展望.

1 SEDT 概述(Overview of SEDT)

1.1 SEDT 的发展及主要内容

早期有许多吸附剂表面能量分布的相关研究^[13-17],但是直到1995年,Carter等^[1]才建立了一套系统的SEDT的应用和分析方法,为后来SEDT的应用与发展奠定了基础.由于任何一种吸附模型都是以位点能量分布的假设为基础而得出的,因此吸附剂的位点能量分布可以由吸附等温线的参数演绎得到^[18].根据非均匀表面的吸附理论,位点能量分布可根据一般的积分方程来确定.该方程假设在一定能量范围内,非均匀的表面吸附剂对吸附质总的吸附量 $q_e(C_e)$ 等于能量均匀的局部吸附位点上吸附等温式 $q_h(E, C_e)$ 乘以能量分布函数 $F(E)$ 的积分^[1].此积分方程即非均匀表面上的吸附等温通式:

$$q_e(C_e) = \int_0^{+\infty} q_h(E, C_e) F(E) dE \quad (1)$$

式中, E 是指在特定吸附位点上溶质与溶剂的吸附能之间的差异^[19].对 $q_h(E, C_e) F(E)$ 积分的界限应基于吸附能的最小值和最大值.然而很难确定吸附能的最小值和最大值,该范围通常取 $(0, +\infty)$ ^[20].

公式(1)是Fredholm的第一种积分方程,没有一般解析式,很难解决,但基于该公式的重大意义,发展了许多的近似方法^[21-22].而在实际应用中,Cerofolini^[23]提出的“近似凝聚法”(assumption of approximation method)可以很好地取得近似表达式,其用一阶梯函数代替局部吸附等温式 $q_h(E, C_e)$:

$$q_h(E, C_e) = \begin{cases} 0, & 0 < E < E^* \\ q^0(E), & E \geq E^*(C_e) \end{cases} \quad (2)$$

式中, $q^0(E)$ 表示吸附能为 E 时局部均匀表面的最大吸附量, $E^*(C_e)$ 为平衡浓度 C_e 时发生吸附作用的

最低键能.该公式可解释为当平衡浓度为 C_e 时,如果吸附能大于或等于 $E^*(C_e)$,那么吸附位点全部饱和,反之吸附位点空闲.通过“近似凝聚法”可以得到以下 E^* 与 C_e 的关系式:

$$C_e = C_s \exp\left(-\frac{E-E_s}{RT}\right) = C_s \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, C_s 是溶质最大溶解度, C_e 表示平衡时溶液中吸附质的浓度, R 是通用气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), T 是绝对温度, E 是 C_e 时的吸附能, E_s 指的是 C_s 时的吸附能. E^* 指的是在参考点 E_s 的基础上的吸附剂表面的溶质和溶剂之间的吸附能量的差,是平衡浓度 C_e 时发生吸附作用的最低键和能.键能 E^* 越大说明解吸所需能量越大,即吸附越稳定.当 $C_e = C_s$ 时, $E^* = 0$,这说明了当溶质平衡浓度等于饱和浓度时,吸附剂表面对于溶质的吸附能力最弱. $E^* < 0$,则无意义^[23].

根据 C_e 和 E^* 之间的关系式,吸附等温线模型可以被描述为一个与 E^* 相关的函数 $q_e(E^*)$.然后通过求导即可得到近似的位点能量分布函数 $F(E^*)$:

$$F(E^*) = \frac{-dq_e(E^*)}{dE^*} = \frac{C_e dq_e(E^*)}{RT dC_e} \quad (4)$$

1.2 能量分布图

1.2.1 能量分布图的绘制方法

能量分布图是以 E^* 为横坐标, $F(E^*)$ 为纵坐标的用于直观表现吸附剂表面位点能量分布情况的关系图.某吸附过程的位点能量分布图可通过以下两种方式得到:①吸附模型拟合法:将吸附等温线数据选择最合适的等温模型进行拟合后得到 q_e-C_e 吸附等温式,然后通过公式(3)转换成函数 $q_e(E^*)$,最后对 $q_e(E^*)$ 求导即可得到位点能量分布函数 $F(E^*)$ 的表达式,因此可以根据该表达式绘制能量分布曲线^[18];②数值分析法:公式(4)中的 $dq_e(E^*)/dC_e$ 可通过吸附等温线数据,利用数值微分法进行计算得到实验中平衡浓度所对应的吸附能 E^* 及其分布 $F(E^*)$ ^[24].两种方法各有利弊,方法①较方法②更易得到光滑且全面的曲线,因此更易于分析曲线下的积分面积、最高分布位点能量、位点能量分布不均匀性等曲线特征.但并没有一个模型可以完全适用于一个吸附体系中的所有溶质浓度范围^[25],因此方法①需要提供能量分布曲线的置信区间.方法②与方法①相比得到的能量分布曲线的真实性更高.

1.2.2 不同等温吸附模型对应的能量分布表达式

大多数研究都选择使用上述方法中的吸附模型拟合法.表 1 是运用 SEDT 研究不同吸附过程时采用的等温吸附模型及其对应的能量分布表达式和能量分布曲线形状的汇总.不同吸附等温线获得的能量分布曲线形状不同,如基于 Toth 等温式的能量分布曲线呈不对称分布,且低能区的分布多于高能区的分布,也就是说用 Toth 模型可达到高度拟合的对象,在一定溶质浓度范围内其吸附位点能量分布便都有此特征^[26].

由表 1 可知,根据 SEDT,每一种等温吸附拟合模型都有其对应的能量分布表达式以及分布特征.在此选择一经典的等温吸附模型,Generalized Langmuir 模型(公式(5)),计算其能量分布表达式.

$$q_e = Q_g^0 \left[\frac{(b_g C_e)^m}{1 + (b_g C_e)^m} \right]^{\frac{n}{m}} \quad (5)$$

首先将公式(5)与公式(3)相结合,得到关于 E^* 的等温式:

$$q_e(E^*) = \frac{Q_g^0 [b_g C_s \exp(-\frac{E^*}{RT})]^n}{[1 + (b_g C_s \exp(-\frac{E^*}{RT}))^m]^{\frac{n}{m}}} \quad (6)$$

然后参照公式(4)对公式(6)进行求导得到以下基于 Generalized Langmuir 模型的能量分布表达式:

$$F(E^*) = \frac{nQ_g^0 (b_g C_s)^n}{RT} \exp\left(\frac{-nE^*}{RT}\right) [1 + (b_g C_s \exp(-E^*/RT))^m]^{-\frac{n}{m+1}} \quad (7)$$

表 1 不同等温吸附模型对应的能量分布表达式

Table 1 Energy distribution expressions for different isothermal adsorption models

等温吸附模型 Isothermal adsorption model	能量分布表达式 Energy distribution expression	能量分布曲线形状 The shape of energy distribution curve	参考文献 References
Langmuir-Freundlich 模型 $q_e = Q_g^0 \left[\frac{(b_g C_e)^n}{1 + (b_g C_e)^n} \right]$	$F(E^*) = \frac{Q_g^0 n (b_g C_s)^n}{RT} \exp\left(\frac{-nE^*}{RT}\right) [1 + (b_g C_s)^n \exp(-nE^*/RT)]^{-2}$	对称的类似高斯分布 Symmetrical quasi-Gaussian distribution	[1]
Generalized Freundlich 模型 $q_e = Q_g^0 \left[\frac{(b_g C_e)^n}{1 + (b_g C_e)^n} \right]^n$	$F(E^*) = \frac{Q_g^0 n (b_g C_s)^n}{RT} \exp\left(\frac{-nE^*}{RT}\right) [1 + b_g C_s \exp(-E^*/RT)]^{-(n+1)}$	不对称分布或递减的指数型分布 Asymmetrical distribution or exponential decreasing distribution	[1]
Freundlich 模型 $q_e = K_f (b C_e)^n$	$F(E^*) = \frac{K_f n (b C_s)^n}{RT} \exp\left(\frac{-nE^*}{RT}\right)$	指数递减分布 Exponential decreasing distribution	[27]
Sips 模型 $n = \frac{n_{\max} K_s P^{m_s}}{1 + K_s P^{m_s}}$	$F(E^*) = \frac{\exp\left(-\frac{m_s E^*}{RT}\right) k_s m_s n_{\max} P^{m_s}}{\left(\exp\left(-\frac{m_s E^*}{RT}\right) k_s P^{m_s + 1} + 1\right) RT}$	单峰或指数分布 Single peak or exponential distribution	[28]
Toth 模型 (1) $q_e = \frac{q_m p}{(b + p^t)^{1/t}}$	$F(E^*) = \frac{q_m p_s b \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left((p_s \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right))^t + b \right)^{-t+1}}{RT}$	不对称分布 Asymmetrical distribution	[26]
Toth 模型 (2) $q_e = \frac{q_m b p}{(1 + (b p)^t)^{1/t}}$	$F(E^*) = \frac{q_m p_s b \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \left((p_s b \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right))^t + 1 \right)^{-t+1}}{RT}$	不对称分布 Asymmetrical distribution	[26]
Dubinin-Ashtakhov 模型 $\log Q_e = \log Q_0 - (\varepsilon_{sw}/E_d)^b$	$F(E^*) = \frac{\ln 10 \cdot b Q_0 E^{*(b-1)}}{E_d^b \cdot 10^{[(E^*/E_d)^b]}}$	不对称分布 Asymmetrical distribution	[29]
Fritz-Schlünder 模型 $q_e = \frac{\alpha_1 p^{\beta_1}}{1 + \alpha_2 p^{\beta_2}} \beta_2 < 1$	$F(E^*) = \frac{\alpha_1 (p_s \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)) (\beta_1 \alpha_2 p_s^{\beta_2} \exp\left(-\frac{\beta_2 E^*}{RT}\right) - \alpha_2 \beta_2 p_s^{\beta_2} \exp\left(-\frac{\beta_2 E^*}{RT}\right) + \beta_1)}{(\alpha_2 p_s^{\beta_2} \exp\left(-\frac{\beta_2 E^*}{RT}\right))^2 RT}$	取决于 β_1 和 β_2 的值, 一般为不对称分布 Depending on β_1 and β_2 , asymmetrical distribution generally	[30]

1.2.3 能量分布图的特征参数及其与等温吸附模型参数的关系

能量分布图是 SEDT 在吸附体系中应用的主要表现形式, 因此对能量分布图特征参数的解读十分关键, 本文选择呈不对称分布的能量分布曲线来绘制示意图(图 1).

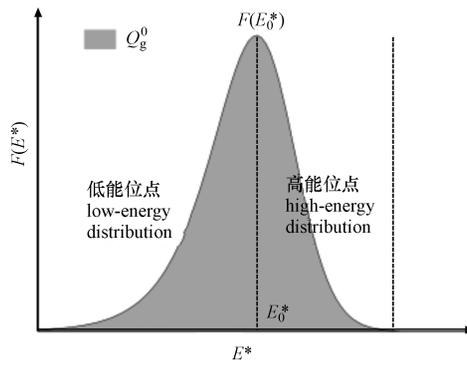


图1 能量分布曲线示意图

Fig.1 Schematic diagram of the energy distribution curve

如图1所示,位点能量分布曲线下方的面积相当于最大吸附量 Q_g^0 :

$$\int_0^{\infty} F(E^*) dE^* = Q_g^0 \quad (8)$$

能量分布曲线的峰值可表示为 $F(E_0^*)$, 含义是吸附位点能量的最大分布; 峰值对应的横轴值为 E_0^* , 代表吸附剂表面分布最多的能量. 有研究指出^[31], 吸附剂表面存在两种类型的吸附位, 即高能位点 (high-energy site) 和低能位点 (low-energy site). 能量分布图的右侧为高能区, 左侧为低能区, 不同吸附体系的取值范围不同, 且结合公式(3)可以得到 $\ln C_e$ 与 E^* 呈线性负相关关系, 也就是高能区和低能区往往分别对应于低浓区和高浓区, 因此在低浓度范围吸附时, 吸附质首先占据吸附剂上的高能吸附位, 从而使得吸附剂表面的均匀性增加.

Shen 等^[29] 分别利用数学期望和标准偏差构建量化吸附位点能量的平均值 (E_m) 和能量分布不均匀度 (σ_e^*) 的公式:

$$E_m = E_p(E^*) \quad (9)$$

$$\sigma_e^* = \sqrt{E_p(E^{*2}) - E_p(E^*)^2} = \sqrt{E_p(E^{*2}) - E_m^2} \quad (10)$$

其中, $E_p(E^*)$ 和 $E_p(E^{*2})$ 分别为 E^* 和 E^{*2} 在一定溶质浓度范围内的数学期望值. 吸附位点能量的平均值和吸附剂能量分布不均匀度的量化又进一步发展了 SEDT 在吸附机理上的应用模式.

大多数研究都选择用吸附模型拟合法来得到能量分布曲线, 因此等温吸附模型的参数在能量分布图中一定有着相应的信息^[32]. 探究两者之间的关系对于吸附位点能量分布特征的认识以及吸附学模型的发展都有着重要意义. Carter 等^[1] 使用 Langmuir-Freundlich 模型进行拟合, 并通过改变其参数 Q_g^0 (最大吸附量), b_g (Langmuir 常数) 和 n (不均匀性参数), 绘制对应的能量分布图, 来研究这些等温参数的变化与能量分布之间的关系, 并得到了以下重要结论: Q_g^0 决定了能量分布曲线下方面积, Q_g^0 的增大导致能量分布曲线的峰值 $F(E_0^*)$ 增大; b_g 决定了与能量分布曲线轴 (E_0^*) 的位置, 二者满足如下函数关系式 (公式(11)); n 决定了能量分布的不均匀性, n 越大, 能量分布的均匀性越高.

$$b_g = f[\exp(E_0/RT)] \quad (11)$$

Toth^[33] 基于 Generalized Langmuir 模型探讨了不均匀性参数 m, n 的 3 种取值情况对能量分布图的影响. 这 3 种特殊情况分别为: $n < m = 1$, $m = n \neq 1$ 和 $m < n = 1$, 它们对应的等温吸附模型分别为 Generalized Freundlich (GF) 模型, Langmuir-Freundlich (LF) 模型以及 Toth 模型. 笔者基于这 3 种模型并自定义 m, n 的取值, 绘制了相应的能量分布图 (图 2), 可以得到这些信息: 与 $n = m$ 的能量分布图相比, 当 $n < m$ 时, 高能区的吸附位点增加, 当 $n > m$ 时, 低能区的吸附位点增加, 且随着 m 或 n 的增大, 能量分布曲线峰值越高, m 对峰值的影响较 n 明显. 简言之, m 和 n 与能量分布的不均匀性相关, m 和 n 越接近 1, 能量分布的越均匀; m 决定低能区的不均匀性, n 决定高能区的不均匀性; m, n 的变化对能量分布不均匀性的影响效果不同.

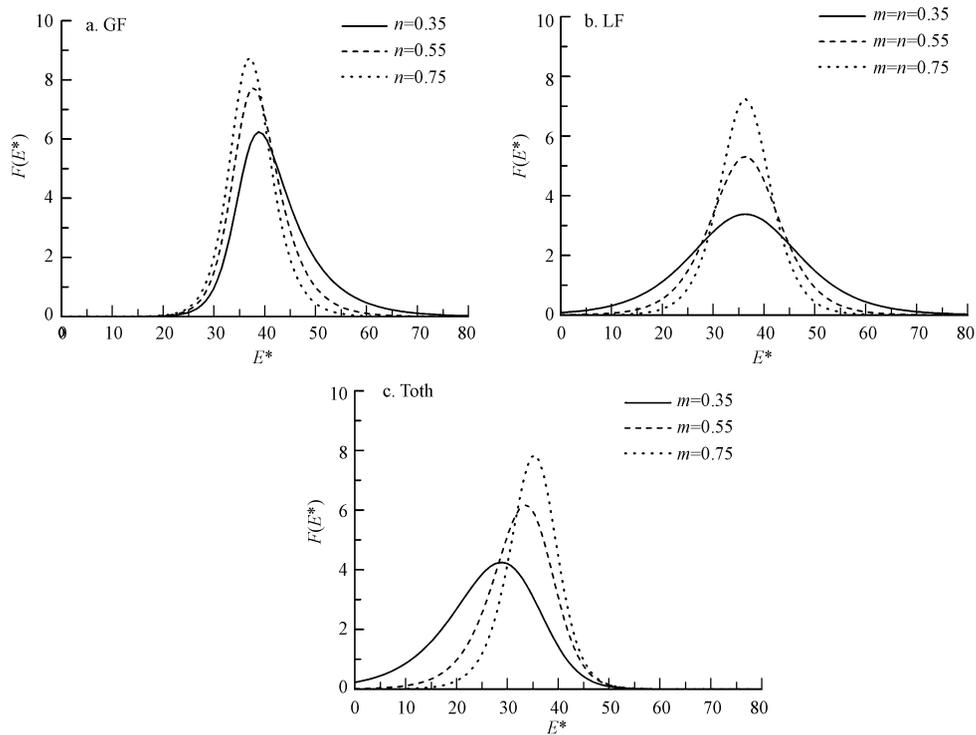


图2 不同 m, n 下的能量分布图, m (或 n) 取 0.35、0.55、0.75

(a) 基于 Generalized Freundlich 模型的能量分布图; (b) 基于 Langmuir-Freundlich 模型的能量分布图;
(c) 基于 Toth 模型的能量分布图

Fig.2 The energy distribution curves with various m and n , m (or n): 0.35, 0.55, 0.75

(a) The energy distribution curve corresponding to the Generalized Freundlich model.

(b) The energy distribution curve corresponding to the Langmuir-Freundlich model.

(c) The energy distribution curve corresponding to the Toth model

2 SEDT 在吸附领域的应用进展 (Application progress of SEDT in adsorption field)

SEDT 因其可提供吸附剂吸附位点的能量分布等重要信息,在国内外吸附机理的研究中具有广泛的应用. SEDT 最先应用于化学化工领域的吸附剂材料上,特别是碳材料上,后被引入环境领域,且 SEDT 在研究吸附机理上的应用方式也逐渐趋于多样化.

2.1 SEDT 在化学化工领域吸附剂材料上的应用

2.1.1 SEDT 在碳材料上的应用

碳材料是吸附领域的常用吸附剂,因此对其吸附机理的研究很多.许多研究表明 SEDT 对于解释碳材料上的吸附机理具有独特的优势.

(1) SEDT 可提供吸附位点能量信息,如高能位点、低能位点和吸附位点能量的平均值等,基于不同位点的能量强弱来揭示吸附的机理.如 Carter 等^[1]用 SEDT 分析三氯乙烯(TCE)在预载了三氯苯(TCB)的活性炭上的吸附机理,得出结论,被不可解吸的溶质预加载会导致吸附剂表面不均匀性的降低,表现为高能位点最先消失,而低能位点的数量增加.且高能位点的减少导致了在低浓度范围内吸附量的显著降低. Kumar 等^[26]针对气-固吸附系统建立了基于 Toth 等温式的能量分布表达式.并将该公式应用于 3 种沥青基活性炭对氢气的吸附研究中,发现氢气在这 3 种沥青基活性炭上的能量分布主要集中在高能区,整体趋势相同,随着位点能量的增大,分布越小,且能量越高,3 种吸附剂的能量分布越接近.同样的方式, Kumar 等^[28]将基于 Sips 模型推得的能量分布公式应用于活性炭、活性炭纤维以及单壁碳纳米管(SWCNT)对氮气和三氯乙烯气体的吸附研究中,分析它们的能量分布曲线.发现氮气在不同活性炭上吸附的位点能量分布图存在明显差异;三氯乙烯气体在 SWCNT 上的能量分布曲线与在活性炭纤维上的相比,能量分布更偏向于低能位点,且超过 E_0^* 后能量分布逐渐下降,也就是在低能位点处三氯乙

烯气体在 SWCNT 上的吸附优于活性炭纤维。Shen 等^[29]从能量分布的角度分析十种碳材料对萘、林丹、阿特拉津的吸附机理时发现吸附剂中含氧官能团的引入使得吸附剂的平均吸附能量降低,且吸附量随着平均吸附能量的降低而显著降低,因此碳材料含氧量越高,对萘、林丹、阿特拉津的吸附能力越弱。

(2) SEDT 可提供吸附剂表面的不均匀性信息。如 Donnet 等^[34]在有限浓度下利用反相气相色谱得到解析曲线,通过 SEDT 对解吸曲线的分析来描述炭黑表面能量的不均匀性。Shen 等^[29]基于 10 种碳材料对萘、林丹、阿特拉津的吸附的能量分布图通过数学方法计算得到能量分布不均匀度(σ_e^*),发现含氧量增大使得吸附剂吸附位点非均匀性减小,解释了吸附剂含氧量对能量分布均匀性的影响。

2.1.2 SEDT 在其它吸附剂上的应用

SEDT 可应用于各种表面吸附能不均匀的吸附剂上,研究 pH、压力、温度、吸附质与吸附剂的成分及结构等对吸附的影响。如 Shim 等^[35]将其应用于研究不同挥发性有机化合物在介孔硅酸盐上的吸附机理以及温度对吸附过程的影响。钱焕群等^[36]通过 CO₂、CH₄分别在全硅 MFI 沸石和 MFI(2Na⁺)沸石吸附过程中能量分布曲线的变化来说明 Na⁺的影响以及压力的影响。Na⁺的加入使得 CO₂吸附的能量分布曲线从单峰变为双峰,而 CH₄基本不变,因此得到,MFI 中 Na⁺的存在对 CH₄的吸附没有影响,主要影响其对 CO₂的吸附。在吸附初期,即压力较低时,吸附首先发生在 Na⁺附近的强吸附位上,待两强吸附位饱和后,吸附才发生在较弱的吸附位上。罗沛等^[37]在研究了纳米氧化硅对菲的吸附行为时结合 SEDT 考察了高温灼烧、pH 值和重金属离子(Ni²⁺)等对吸附行为的影响。发现纳米氧化硅灼烧后明显增加了吸附点位,特别是低能点位;pH 值明显改变了灼烧纳米氧化硅的吸附位点的能量分布,pH 值越低,吸附点位数量越多,而原始纳米氧化硅的能量位点分布受 pH 值影响较小,仅仅 pH 值为 4 时较其他 pH 值增加了少量低能点位;Ni²⁺的加入并没有减少高能点位,但显著降低了低能点位。

2.2 SEDT 与热力学分析相结合的应用

吸附反应的重要信息除溶质浓度、吸附量和吸附能外,还包括吸附反应中的热力学信息,且 Tsutsumi 等^[38-39]发现可从非均匀表面的能量分布估计出吸附热,相反的,也可以从吸附热估计出非均匀表面的能量分布。由此见得吸附能与热力学信息之间具有紧密的联系。因此可将 SEDT 与热力学分析相结合来研究吸附问题。

2.2.1 热力学参数

重要的热力学参数主要有标准吉布斯自由能变化(ΔG^0),标准焓变(ΔH^0)和标准熵变(ΔS^0)。 ΔG^0 可由平衡吸附量和平衡溶质浓度通过公式(12)和公式(13)计算得到。

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (12)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (13)$$

ΔG^0 与 ΔH^0 和 ΔS^0 的关系如公式(14)所示,因此 ΔH^0 与 ΔS^0 的值可根据 ΔG^0 和温度得到。

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

若 ΔG^0 为负值说明吸附反应是自发的, ΔG^0 越低,说明吸附反应越易自发进行。若 ΔH^0 为负值,说明吸附反应是放热的,反之则为吸热反应,且 Wu 等^[40]表明当 $\Delta H^0 < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,为物理吸附,当 $\Delta H^0 > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,为化学吸附。 ΔS^0 可用于评估系统的混乱程度,若 ΔS^0 为负值,说明随着吸附反应的进行,体系的混乱度降低。

2.2.2 SEDT 与热力学分析相结合的应用实例

近几年,国内外均涌现出一些将 SEDT 与热力学分析相结合来解释各种碳纳米管上有机物吸附行为的研究案例。Liu 等^[41]在研究 3 种天然有机物,水杨酸(SA),邻苯二甲酸(PA)和邻苯二酚(CA)在多层壁碳纳米管及粉状活性炭上的吸附机理时采用了基于 Freundlich 模型的能量分布图及热力学参数与平衡吸附量的关系图。研究发现,在这些吸附体系中 ΔG^0 均随平衡吸附量的增大而增大,也就是说吸附的动力变弱了,这与得到的 E^* 随平衡吸附量的增大而减小本质上是一致的, E^* 越小说明吸附越难发生。根据 ΔH^0 可得到 SA 和 PA 在两种吸附剂上的吸附过程是放热反应,而 CA 的吸附是吸热反应。SA 和 PA 在两种吸附剂上,同一 E^* 对应的分布数量随着温度的升高而降低,而对于 CA,这种现象则相反。Li 等^[42]通过能量分布分析与热力学分析相结合的方法研究了抗生素环丙沙星在 4 种碳纳米管上的吸附

机理.如抗生素环丙沙星在单壁碳纳米管上的吸附的 E^* 随着温度的增加而增加,且反应的 ΔH^0 为正值,两者均表明高温有利于该吸附反应的发生.Abdul 等^[43]对邻苯二甲酸二乙酯在碳纳米管上的吸附行为进行研究,热力学分析得出该吸附过程为自发且放热的,SEDT 得出邻苯二甲酸二乙酯首先吸附在高能位点上.Ghaffar 等^[44]也用同样的方法研究了亚甲基蓝染料在多层壁碳纳米管上吸附的热力学与能量机理.这些研究所得到的结论均说明了 SEDT 与热力学分析所得信息相辅相成,两者的结合对于吸附机理的深入研究具有重要的作用.

2.3 SEDT 在土壤和沉积物上的应用

土壤和沉积物作为重要的环境介质,是众多污染物在环境中迁移转化的载体、归宿和蓄积库.土壤和沉积物颗粒表面形貌复杂、不规则,存在不同程度的结构不完整性和组成不均匀性,其吸附位点能量存在差异,且能量高的区域往往会形成吸附中心和活性中心^[45].因此,土壤和沉积物是具有不同吸附位能的非均相吸附剂.基于此特性,SEDT 逐渐被应用在国内对土壤和沉积物上污染物的吸附研究中,为研究污染物在土壤和沉积物中的环境化学行为和迁移转化规律提供更全面的理论依据,且具有很大的发展空间.

2.3.1 SEDT 在土壤和沉积物吸附有机污染物中的应用

SEDT 在土壤和沉积物上的应用大多是针对有机污染物的吸附的.Yuan 等^[12]用基于 Freundlich 模型的能量分布公式对阿特拉津和扑灭通在土壤腐殖质上的竞争吸附进行了研究.这是首次将 SEDT 应用于土壤吸附中,并发现该理论对于解释吸附数据以及土壤的表面不均匀性十分有利.李克斌等^[46]根据异丙甲草胺、乙草胺、丙草胺和丁草胺在 6 种土壤上的等温吸附结果,计算了它们在 6 种土壤上的位置能量分布,结果表明,低浓度范围内,农药在土壤上的吸附首先发生在土壤表面的高能吸附位上;土壤表面位点能量分布的具体情况与被吸附农药性质有关;土壤上的吸附位点数或吸附容量主要与土壤有机质含量有关.Wang 等^[27]通过研究沉积物及土壤中芘被菲取代过程前后的能量分布变化来说明沉积物及土壤中芘被菲取代的机理,能量分布的变化表现为高能吸附位显著减少.吴颖虹等^[47]采用位点能量分布分析不同浓度吸附态壬基酚(NP)的颗粒物对菲吸附的影响机理,结果表明,亲水界面上菲的吸附位点能量较低,低浓度吸附态 NP 存在时,降低了吸附位点的数量,对菲在颗粒物亲水界面上的吸附产生一定抑制作用,但较高浓度的 NP 存在时,则可为菲的吸附提供新的低能量位点,从而促进菲的吸附.

2.3.2 SEDT 在土壤和沉积物吸附重金属中的应用

近几年,逐渐出现运用 SEDT 分析土壤或沉积物吸附重金属污染物的研究.Shi 等^[48]用该理论分析来自黄河的不同沉积物的能量特征,通过这些沉积物对 Pb 的吸附过程的能量分布曲线可看出 $F(E^*)$ 随着 E^* 的增大而减小,Pb 在黄河沉积物上的吸附首先占据有限的高能位点,高能位点数量减少,而低能位点数量增加.河津和三门峡处的黄河沉积物上 Pb 吸附过程的能量分布曲线在每种吸附能上的位点分布数量相差不大.Jin 等^[24]研究了沉积物不同组分及温度对沉积物吸附铜的影响,并将实验所得的等温吸附数据通过五点法数值分析得到对应的能量分布图,从能量的角度去分析沉积物组分及温度对铜吸附的影响,发现水合铁锰氧化物和有机质具有较高的吸附能,但由于含量较少,对整体位点能量分布的影响不大,矿物质组分具有较低的吸附能,但含量较大,所以在低浓度时铁锰氧化物和有机质起主要作用,在高浓度时矿物质起主要作用;低温时高能区对铜的吸附位点变少,低能区对铜的吸附位点变多,也就是温度降低不利于铜的吸附.

3 结论与展望(Conclusion and prospect)

(1)SEDT 作为研究吸附机理的有效工具,已与等温吸附模型和热力学分析这类广泛用于研究吸附机理的经典方法相结合,得到了更为全面的吸附学信息.然而关于等温吸附模型中各参数、热力学参数与能量分布图特征参数的本质关系还需进一步进行讨论.

(2)可发展 SEDT 与其它经典方法相结合的新型讨论模式,如表面络合理论^[49],常用的吸附动力学模型^[50]以及 X-射线吸收精细结构光谱(XAFS)^[51]等现代分析技术.将这些经典方法提供的信息与能量分布相结合,深入探讨吸附机理.

(3) SEDT 的应用基本都是基于 q_e-C_e 吸附数据的,因此发展通过测量方法直接得到吸附剂表面的能量信息的通用方法也有着潜在的价值.如 Staszczuk^[5] 运用差热分析仪对固体吸附剂表面的不均匀性进行了研究,可以直接得到能量分布.Rudzinski 等^[6] 用程序升温脱附的方法对固体表面不均匀性进行了定量计算.然而这种直接获取能量分布信息的方法与 SEDT 得到的结果的关系还有待研究.

(4) 关于 SEDT 的应用,国内外趋势不同,国外早期针对的吸附剂对象比较广泛,后主要集中于研究活性炭、碳纳米管等碳材料的吸附机理上.国内该理论的应用较国外晚,研究对象也较广,除了碳材料,还包括沸石、纳米材料、土壤和沉积物等.土壤和沉积物作为自然环境中污染物的重要迁移转化的场所,针对土壤和沉积物的吸附研究一直是环境领域的重要研究问题,且其表面结构与组成成分较之碳材料等吸附剂更为复杂,因此引入针对表面能量不均匀的吸附剂的 SEDT 对于研究土壤和沉积物的吸附行为有着重大的意义.目前研究的对象污染物以有机物为主,也有少量的关于重金属的研究,因此可发展 SEDT 在土壤和沉积物上更多种类污染物吸附机理的研究,或是将其应用于环境中其它天然吸附剂上.而且目前为止 SEDT 与热力学结合的分析方法仅运用于化学化工领域吸附剂材料中,因此可发展其在土壤和沉积物上的应用.

参考文献 (References)

- [1] CARTER M C, KILDUFF J E, WEBER W J. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(7): 1773-1780.
- [2] KALIES G, BRÄUER P, SZOMBATHELY M. Design of liquid/solid adsorption isotherms by energy distribution functions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 331(2): 329-334.
- [3] BUSHENKOV V A, RAMALHO J P, SMIRNOV G V. Adsorption integral equation *via* complex approximation with constraints: The Langmuir kernel[J]. Journal of Computational Chemistry, 2000, 21(3): 191-200.
- [4] KATSANOS N A, ARVANITOPOULOU E, ROUBANI-KALANTZOPOULOU F, et al. Time distribution of adsorption energies, local monolayer capacities, and local isotherms on heterogeneous surfaces by inverse gas chromatography[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(7): 1152-1157.
- [5] STASZCZUK P. The studies of the heterogeneous properties of solid surfaces by means of the derivatograph Q-1500 D[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, 53(2): 597-616.
- [6] RUDZINSKI W, BOROWIECKI T, PANCZYK T, et al. A quantitative approach to calculating the energetic heterogeneity of solid surfaces from an analysis of TPD peaks: Comparison of the results obtained using the absolute rate theory and the statistical rate theory of interfacial transport[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(9): 1984-1997.
- [7] DZIONEK A, WOJCIESZYŃSKA D, GUZIK U. Natural carriers in bioremediation: A review[J]. Electronic Journal of Biotechnology, 2016, 23: 28-36.
- [8] ZHAO Q H, WANG Y, CAO Y, et al. Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui province, Eastern China[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470: 340-347.
- [9] ANITESCU G, TAVLARIDES L L. Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2006, 38(2): 167-180.
- [10] ZOUMIS T, SCHMIDT A, GRIGOROVA L, et al. Contaminants in sediments: Remobilisation and demobilisation[J]. Science of the Total Environment, 2001, 266(1): 195-202.
- [11] 赵旭, 王毅力, 郭瑾琬, 等. 颗粒物微界面吸附模型的分形修正——朗格缪尔(Langmuir)、弗伦德利希(Freundlich)和表面络合模型[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 52-57.
ZHAO X, WANG Y L, GUO J L, et al. Modification of the micro-interface adsorption model on particles with fractal theory-Langmuir, Freundlich and surface complexation adsorption model[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1): 52-57 (in Chinese).
- [12] YUAN Q S, XING B S. Site-energy distribution analysis of organic chemical sorption by soil organic matter[J]. Soil Science, 1999, 164(7): 503-509.
- [13] JARONIEC M, MARCZEWSKI A W. Physical adsorption of gases on energetically heterogeneous solids I. Generalized Langmuir equation and its energy distribution[J]. Monatshefte Für Chemie/Chemical Monthly, 1984, 115(8/9): 997-1012.
- [14] MAYAGOITIA V, ROJAS F, RICCARDO J L, et al. Dual site-bond description of heterogeneous surfaces[J]. Physical Review B, 1990, 41(10): 7150-7155.
- [15] MITANI Y, TSUTSUMI K, TAKAHASHI H. Validity of energy distribution derived from heat of adsorption in an ammonia/cation-exchanged Y zeolite system[J]. Colloid & Polymer Science, 1986, 264(5): 445-448.
- [16] FÜNFSCILLING J, ZSCHOKKE-GRÄNACHER I, WILLIAMS D F. The determination of the site-energy distribution of organic molecules dissolved in glassy matrices[J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, 75(8): 3669-3673.
- [17] CHOUDHARY V R, AKOLEKAR D B. Site energy distribution and catalytic properties of microporous crystalline AlPO₄-5[J]. Journal of Catalysis, 1987, 103(1): 115-125.
- [18] DERYLO-MARCZEWSKA A, JARONIEC M, GELBIN D, et al. Heterogeneity effects in single-solute adsorption from dilute solutions on solids[J]. Chemica Scripta, 1984, 24(4/5): 239-246.
- [19] SIRCAR S, MYERS A L. Equilibrium adsorption of gases and liquids on heterogeneous adsorbents—A practical viewpoint[J]. Surface Science, 1988, 205(3): 353-386.
- [20] MISRA D N. New adsorption isotherm for heterogeneous surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 52(11): 5499-5501.

- [21] JARONIEC M, MADEY R. Studies in physical and theoretical chemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 1988:59.
- [22] RUDZINSKI W, EVERETT D H. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces[M]. London: Academic Press, 1992:420.
- [23] CEROFOLINI G F. Localized adsorption on heterogeneous surfaces[J]. Thin Solid Films, 1974, 23(2): 129-152.
- [24] JIN Q, YANG Y, DONG X B, et al. Site energy distribution analysis of Cu (II) adsorption on sediments and residues by sequential extraction method[J]. Environmental Pollution, 2016, 208: 450-457.
- [25] GIMBERT F, MORIN-CRINI N, RENAULT F, et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system; error analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1): 34-46.
- [26] KUMAR K V, DE CASTRO M M, MARTINEZ-ESCANDELL M, et al. A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(13): 5753-5759.
- [27] WANG X L, SATO T, XING B S. Sorption and displacement of pyrene in soils and sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8712-8718.
- [28] KUMAR K V, SERRANO-RUIZ J C, SOUZA H K S, et al. Site energy distribution function for the sips isotherm by the condensation approximation method and its application to characterization of porous materials[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(5): 2218-2224.
- [29] SHEN X F, GUO X Y, ZHANG M, et al. Sorption mechanisms of organic compounds by carbonaceous materials; Site energy distribution consideration[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(8): 4894-4902.
- [30] KUMAR K V, MONTEIRO DE CASTRO M C, MARTINEZ-ESCANDELL M, et al. Adsorption on heterogeneous surfaces: Site energy distribution functions from Fritz-Schlüender isotherms[J]. ChemPhysChem, 2010, 11(12): 2555-2560.
- [31] VAN NOORT P. Gibbs free energies for dual langmuir-like adsorption onto hard carbon materials in sediment and soils[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(12): 3125-3132.
- [32] UMPLEBY R J, BAXTER S C, RAMPEY A M, et al. Characterization of the heterogeneous binding site affinity distributions in molecularly imprinted polymers[J]. Journal of Chromatography B, 2004, 804(1): 141-149.
- [33] TOTH J. Adsorption[M]. Boca Raton: CRC Press, 2002, 110.
- [34] DONNET J B, CUSTODÉRO E, WANG T K, et al. Energy site distribution of carbon black surfaces by inverse gas chromatography at finite concentration conditions[J]. Carbon, 2002, 40(2): 163-167.
- [35] SHIM W G, LEE J W, MOON H. Heterogeneous adsorption characteristics of volatile organic compounds (VOCs) on MCM-48[J]. Separation Science and Technology, 2006, 41(16): 3693-3719.
- [36] 钱焕群, 李保瑞, 张林华. CO₂、CH₄在全硅 MFI 和 MFI (2Na⁺)沸石吸附的分子模拟[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(6): 546-554.
- QIAN H Q, LI B R, ZHANG L H. Molecular simulation of CO₂, CH₄ adsorption in all-silica MFI and MFI (2Na⁺) zeolites[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2011, 27(6): 546-554(in Chinese).
- [37] 罗沛, 孙红文, 张鹏. pH 和 Ni²⁺对人工纳米氧化硅吸附菲的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2882-2888.
- LUO P, SUN H W, ZHANG P. Effects of pH and Ni²⁺ on sorption behavior of phenanthrene on engineered nano-silica[J]. Environmental Science, 2012, 33(8): 2882-2888(in Chinese).
- [38] TSUTSUMI K, MITANI Y, TAKAHASHI H. Estimation of heat of adsorption from energy distribution on heterogeneous surfaces by a theoretical analysis of adsorption process[J]. Colloid & Polymer Science, 1985, 263(10): 832-837.
- [39] TSUTSUMI K, MITANI Y, TAKAHASHI H. Evaluation of energy distribution on a heterogeneous surface from heat of adsorption and its application to the ammonia/Na-Y zeolite system[J]. Colloid & Polymer Science, 1985, 263(10): 838-841.
- [40] WU X Q, XIAO B D, LI R H, et al. Mechanisms and factors affecting sorption of microcystins onto natural sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2641-2647.
- [41] LIU F F, FAN J L, WANG S G, et al. Adsorption of natural organic matter analogues by multi-walled carbon nanotubes: Comparison with powdered activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 450-458.
- [42] LI H B, ZHANG D, HAN X Z, et al. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics[J]. Chemosphere, 2014, 95: 150-155.
- [43] ABDUL G, WANG P, ZHANG D, et al. Adsorption of diethyl phthalate on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics[J]. Environmental Engineering Science, 2015, 32(2): 103-110.
- [44] GHAFAR A, YOUNIS M N. Interaction and thermodynamics of methylene blue adsorption on oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. Green Processing and Synthesis, 2015, 4(3): 209-217.
- [45] FAULKNER B R, OLIVAS Y, WARE M W, et al. Removal efficiencies and attachment coefficients for *Cryptosporidium* in sandy alluvial riverbank sediment[J]. Water Research, 2010, 44(9): 2725-2734.
- [46] 李克斌, 刘广深, 刘维屏. 酰胺类除草剂在土壤上吸附的位置能量分布分析[J]. 土壤学报, 2003, 40(4): 574-580.
- LI K B, LIU G S, LIU W P. Site-energy distribution analysis for adsorption of selected acetanilide herbicides in soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(4): 574-580(in Chinese).
- [47] 吴颖虹, 汪磊, 商博东, 等. 吸附态壬基酚对菲吸附的影响及位点能量分布分析[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 334-338.
- WU Y H, WANG L, SHANG B D, et al. Site energy distribution analysis for effect of sorbed nonylphenol on sorption of phenanthrene[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(3): 334-338(in Chinese).
- [48] SHI H, SUN Y P, ZHAO X G, et al. Influence on sorption property of Pb by fractal and site energy distribution about sediment of Yellow River[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 464-471.
- [49] WANG F Y, CHEN J S, FORSLING W. Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(2): 448-453.
- [50] HO Y S, MCKAY G. Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat[J]. Adsorption Science & Technology, 2002, 20(8): 797-815.
- [51] FLOGEAC K, GUILLON E, APLINCOURT M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil: Isotherms and XAFS studies[J]. Geoderma, 2007, 139: 180-189.