

Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程 应用于土壤吸附锌的比较

林 玉 锁

(国家环境保护局南京环境科学研究所)

摘 要

本文分别用 Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程拟合土壤吸附锌的等温线。结果表明, 吸附数据能很好地符合 Freundlich 方程, 而 Langmuir 和 Temkin 方程拟合程度较差。作者从吸附热角度证明了土壤表面不均匀性是造成这种差别的最主要因子。土壤吸附锌过程中吸附热与吸附量的关系满足 Freundlich 方程模型中关于能量的假设。所以 Freundlich 方程能比较真实地反映土壤吸附锌的本质, 可用于锌吸附机制的探讨。

用平衡法研究土壤体系吸附现象时, 常常用吸附方程来描述实验测得的等温线, 以帮助说明吸附的机制。文献中经常用到的有 Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程, 其中以 Langmuir 和 Freundlich 方程应用得最多。众所周知, 这些方程原先为描述气—固体系吸附规律的实验方程, 并能从理论上推导得到。长期以来, 作为一种数据处理的实验方程曾被广泛应用于土壤体系的吸附研究, 至于方程对所研究的体系是否适用也往往不加分析。有些作者也曾对这几种吸附方程在土壤体系中的应用作过评价^[1,3,6]。一般认为, 土壤中许多吸附数据都能比较好地用 Freundlich 方程来描述, 适用浓度范围较宽; 而 Langmuir 方程虽然一直受到人们的偏爱, 因为由方程中可以求出物理意义较明确的两个常数, 但是在确定 Langmuir 方程中的参数的过程中, 最通常使用的线性估计方法其所得结果往往是不可靠的, 从方程中求出的最大吸附量与实际值相差甚远^[3,5,7,8]。事实上, 在较宽的浓度范围内, 土壤体系中许多吸附结果用 Langmuir 方程线性作图为一曲线。有些作者则采用双表面 Langmuir 方程或竞争性 Langmuir 方程来拟合实验等温线^[9,10]。作者认为, 吸附数据符合哪种吸附方程, 是由该吸附的本质决定的, 它是吸附过程中能量变化的反映, 因此, 必须从吸附过程中能量变化关系来比较这些吸附方程的模型在土壤体系中的适用性。本文拟从吸附热的能量角度来比较确定适用于描述土壤吸附锌规律的吸附方程。

一、理论部分

(一) 吸附方程介绍

1. Langmuir 方程 对均匀表面的单分子层吸附, Langmuir 方程可表示为:

$$x = \frac{x_m kc}{1 + kc} \quad (1)$$

式中: c 为平衡浓度, x 为吸附量; k 和 x_m 为方程中两个常数, 其中 x_m 为最大吸附量, k 是与能量项有关的常数。对可逆离子交换反应来说, k 也可作为吸附—解吸平衡常数。

(1) 式直线方程可化成下列形式:

$$c/x = \frac{c}{x_m} + \frac{1}{kx_m} \quad (2)$$

由式(2)可见, 若吸附符合 Langmuir 吸附模型, 分别以 c/x 对 c 作图应为一一直线, 从直线的斜率和截距可求出 k 和 x_m 的值。

2. Temkin 方程 简单的方程形式为:

$$x = A + B \log C \quad (3)$$

式中: x 和 c 的意义同前, A 和 B 分别为方程的两个常数。以 x 对 $\log C$ 作图为一一直线, 可确定该方程对实验数据的拟合程度。

3. Freundlich 方程 一般形式为:

$$x = kC^{1/n} \quad (4)$$

式中 x 和 c 的意义同前, k 和 n 为方程的两个常数。将式(4)写成下列形式:

$$\log x = \frac{1}{n} \log c + \log k \quad (5)$$

以 $\log x$ 对 $\log c$ 作图为一一直线来拟合实验等温线。

以上 3 种吸附方程都具有非常简单的形式, 而且都能化为某一直线方程进行作图拟合, 所以使用方便。但是, 根据吸附模型中有关能量的假设, 这 3 种吸附方程则反映了吸附过程中不同的能量关系。Langmuir 方程所代表的能量关系是: 吸附热不随吸附而变化, 每一个吸附点的能量不变, 这显然是一种理想的吸附。Temkin 方程所描述的能量关系是: 吸附热随吸附量线性降低, Freundlich 方程所代表的能量关系是: 吸附热随吸附量呈对数形式降低, 由此可见, Temkin 方程和 Freundlich 方程适用于不均匀表面的吸附。

(二) 吸附热的计算

吸附总是伴随有体系能量的变化, 吸附热则是吸附过程中能量变化的综合结果。吸附发生后, 体系可以放出一定量热量或吸收一定量热量, 它取决于吸附活化能和脱附活化能的相对大小。因此, 吸附热的大小以及吸附热的变化反映了吸附作用力(或吸附键)的强弱和吸附作用力的改变。为了讨论吸附过程中能量的变化, 可用微分吸附热或等量吸附热来表示(等量吸附热与微分吸附热的关系为 $q_{\text{等量}} = q + RT$, 在常温下, RT 与 q 相比小得多, 因而可忽略两者的差别)。所谓微分吸附热即为吸附过程的某一阶段, 如果吸附量改变 dn , 此时热量变化

为 dq , 则 $\left(-\frac{\partial q}{\partial n}\right)_T = q$ 。习惯上近似地称为等量吸附热。等量吸附热可采用 Clausius—

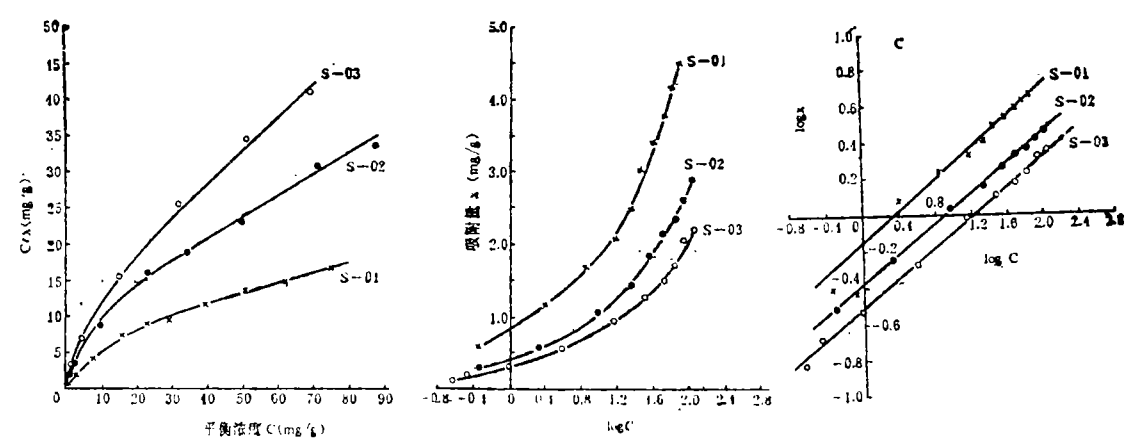
Clapeyron 方程从吸附等温线求得^[2]。

二、结果与讨论

本文所用的土壤样品的性质以及吸附锌等温线的制作方法见文献^[4]。

分别用 Langmuir 方程(式(2))、Temkin 方程(式(3))和 Freundlich 方程(式(5))对土

壤吸附锌的结果作图(图 1)。线性拟合程度(相关系数 R 和标准差 SE)以及方程的常数值列于表 1 中。



- a. Langmuir 方程: $c/x = \frac{c}{x_m} + \frac{1}{x_m k}$
- b. Temkin 方程: $x = A + B \log C$
- c. Freundlich 方程: $\log x = \frac{1}{n} \log C + \log k$

图 1 3 种吸附方程对吸附数据的拟合作图(20℃)

表 1 3 种 吸 附 方 程 线 性 拟 合 结 果 (20℃)

样 品	Langmuir 方程 $c/x = \frac{c}{x_m} + \frac{1}{x_m k}$	Temkin 方程 $x = A + B \log C$	Freundlich 方程 $\log x = \frac{1}{n} \log C + \log k$
S-01	$c/x = 0.204C + 2.807$ $R = 0.972, SE = 1.34$	$x = 0.570 + 1.864 \log C$ $R = 0.906, SE = 0.65$	$\log x = 0.385 \log C - 0.090$ $R = 0.996, SE = 0.025$
S-02	$c/x = 0.327C + 5.193$ $R = 0.980, SE = 2.76$	$x = 0.341 + 1.071 \log C$ $R = 0.957, SE = 0.28$	$\log x = 0.406 \log C - 0.371$ $R = 0.999, SE = 0.013$
S-03	$c/x = 0.449c + 5.567$ $R = 0.972, SE = 4.62$	$x = 0.394 + 0.718 \log C$ $R = 0.950, SE = 0.26$	$\log x = 0.422 \log C - 0.524$ $R = 0.998, SE = 0.026$

由此可见，3 种吸附等温式用于描述土壤吸附锌的拟合情况是不相同的，在本实验较宽的整个浓度范围内，Freundlich 方程作图得到一条直线(图 1 中 c)，拟合程度最好(表 1)；而 Langmuir 方程和 Temkin 方程作图结果都为一条曲线(图 1 中 a、b)，拟合程度也较差(表 1)。为了说明上述的拟合结果，作者讨论了吸附过程中的吸附热变化情况示于图 2。图 2 中的曲线分别是由 20℃ 和 30℃ 时吸附等温线计算得到的。由图 2 可见，随着土壤吸附锌量的增加，吸附热按对数规律降低，说明土壤表面上各种类型吸附位对锌离子而言在能量上不相等，表面是不均匀的，

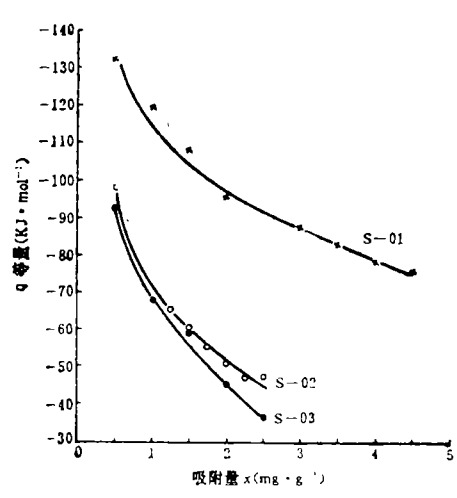


图 2 土壤吸附锌过程中吸附热变化的关系曲线

Freundlich 方程模型适用于土壤对锌的吸附过程中能量变化的关系的描述。

表 2 Langmuir 方程求出的最大吸附量与实测值的比较(mg · g⁻¹)

样 品	单表面Langmuir方程		双表面Langmuir方程		实测值
	(1)	(2)	(3)	(4)	
S-01	4.91	2.85	3.34	8.11	7.51
S-02	3.05	1.79	2.18	5.99	4.46
S-03	2.23	1.13	1.56	*	3.72

(1) $c/\lambda = c/\lambda_u + 1/\lambda_v k$; (2) $1/x = 1/kx_m \cdot \frac{1}{c} + 1/x_m$; (3) $x = x_n - \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{c}$;

(4) $x = \frac{x_m^I k^I c}{1 + k^I c} + \frac{x_m^{II} k^{II} c}{1 + k^{II} c}$ (方程中 4 个常数由计算机逐渐逼近法确定)

* 由于实验数据偏小，误差大，所以此值难以确定。

关于 Langmuir 方程，其吸附模型中最重要的一点，即关于所有吸附位在能量上都相等这一假设实际上是不真实的，所以作图得到一曲线是可理解的。因此严格地说，Langmuir 方程不能反映土壤对锌的吸附本质。但是作为一种数据处理的方法，来拟合实验等温线也未尝不可，例如，用双表面 Langmuir 复合方程或考虑其他离子存在的竞争，Langmuir 方程都可能得到满意的拟合结果，然而由此得到的常数可能存在较大的误差。表 2 列出了不同的 Langmuir 方程的拟合方法求出的最大吸附量与实际测得的最大吸附量的相差结果。

上述讨论清楚地说明，Freundlich 方程适用于土壤对锌吸附的描述，方程中常数较能真实地反映吸附的本质，可用于吸附机制的讨论。

参 考 文 献

[1] 熊毅等，土壤胶体(第二册)，科学出版社，1985。
[2] 邓景发，催化作用原理导论，吉林科学技术出版社，1984。
[3] 安德森等，水溶液吸附化学——无机物在固-液界面上的吸附作用(中译本)，科学出版社，1988。
[4] 林玉锁、薛家骅，锌在石灰性土壤中的吸附，土壤学报，24(2):135，1987。
[5] 武政玲，土壤对铜离子的专性吸附及其特征的研究，土壤学报，28(1):41，1989。
[6] Kelley, W. P., Cation-exchange in Soil Rein. Pub. Corp., N. Y., 1948.
[7] Robert, D. Harter, SSSA J. 48: 749, 1984.
[8] Robert, D. Harter, SSSAJ. 41: 1077, 1977.
[9] Syers, J. K. et al., SSAJ. 37: 358, 1973.
[10] R. A. Griffin et al., SSAJ. 41: 880, 1977.