

线性和非线性方法估计单宁酸共存下形成的无定形铝氧化物上菲的吸附等温线参数比较^①

王 涛^{1,2}, 余贵芬^{1,2}, 王 芳¹, 卞永荣¹, 王聪颖^{1,2}, 蒋 新^{1,2*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 本文采用批实验研究了菲在单宁酸干扰下形成的不同晶形铝氧化物上的吸附现象, 并用不同的吸附等温线方程对吸附平衡数据进行了拟合, 重点比较了线性和非线性回归方法对吸附等温线拟合吸附平衡数据的差异, 重点比较了线性和非线性回归方法估计吸附等温线参数的差异。结果表明: 菲在每种晶形的铝氧化物上都有明显的吸附, 但在各种晶形的铝氧化物上都有明显的吸附, 但并不是完全随着单宁酸含量和结晶度的变化而规律性变化。吸附平衡数据以 Langmuir、Redlich-Peterson 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温方程, 用不同的回归方法估计的方程参数值均有显著性差异, 用不同的回归方法估计的等温线参数值均有显著性差异。线性回归得到的吸附等温线参数有不确定性, 表明用线性回归来判断吸附等温线能否对吸附平衡数据进行最优拟合是不可靠的。相反, 非线性回归能较好地确定菲在不同晶形铝氧化物上的最佳吸附等温线, 及吸附等温线相应参数。采用 R^2 和 χ^2 共同检验发现, 菲在 4 种不同结晶度 (单宁酸与铝的摩尔比 (MR) = 0, 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1}) 铝氧化物上的最佳吸附等温线方程并不尽相同, 分别为 Freundlich, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 和 Freundlich, 反映了各种晶形的铝氧化物的表面异质性。修正的 Freundlich 方程比较不同晶形铝氧化物对菲的相对吸附容量顺序为: $MR=10^{-3} < MR=10^{-2} < MR=0 < MR=10^{-1}$ 。本文认为菲在不同晶形铝氧化物上的吸附是熵驱动的结果, 由此, 认为菲在无定形铝氧化物上的吸附是熵驱动的结果。

关键词: 菲; 单宁酸; 无定形铝氧化物; 回归方法; 吸附等温线

中图分类号: X131.3; S153.1

自然界中铝的水解过程会受到土壤中其他物质的影响, 有机酸是土壤物质的重要组成部分^[1], 大量研究证实^[2-3], 有机酸的存在会改变含铝矿物的结晶状态, 同时改变形成的铝氧化物的表面特性, 从而影响其表面活性及其与污染物质的作用机理, 进一步影响其环境意义。疏水性有机化合物在环境中广泛存在, 由于其特殊的性质和潜在危害性, 严重危害生态环境和人类健康, 从而受到广泛关注^[1]。吸附是影响污染物环境行为和归趋的重要因素, 而人们对不同结晶度的铝氧化物对疏水性有机物的吸附还缺乏了解。

吸附现象常用吸附等温线来描述^[5-6]。迄今为止, 文献已经报道了多种等温线模型描述吸附现象, 不同模型有不同的参数, 虽然有些学者认为吸附等温线仅是表现吸附现象的经验描述, 不能反映微观反应机理^[5], 但是在相对简单的体系中, 很多学者认为不同的模型所隐含不同的热力学假设、不同的参数能够提供吸附本质^[6]和吸附剂表面性质以及吸持强度的信息, 并依此进行工程设计^[7-9]。如今, 线性最小二乘法 (linear

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40771104, 40701078 和 40621001) 和中国科学院

* 通讯作者 (jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介: 王涛 (1985—), 男, 山东邹城人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究

least-squares method) 以及尝试法 (trial and error)^[10-11] 皆常用来进行等温线参数的估计, 但数据线性转换过程会造成原始数据误差分布 (original error distribution) 不确定性改变^[10]。因此, 不同的处理方法对同一组数据会得到不同的参数结果。然而, 国内在这方面的相关报道^[12]还比较少。本文以菲作为模式化合物研究了疏水性有机物在不同晶型铝氧化物上的吸附行为, 以菲作为模式化合物研究了疏水性有机物在不同晶形铝氧化物上的吸附行为, 吸附平衡数据用线性最小二乘法和非线性尝试法两种不同的方法拟合, 并比较了相应拟合参数, 旨在找出最理想吸附等温线拟合方法, 同时为吸附实验中吸附等温线的正确应用提供建议。

1 材料与方法

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40771104, 40701078 和 40621001)、中国科学院知识创新工程项目 (KZCX2-YW-404, ISSASIP0607) 资助。

* 通讯作者 (jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介: 王涛 (1985—), 男, 山东邹城人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: twang0000@hotmail.com

1.1 试剂

单宁酸 ($C_{76}H_{52}O_{46.5}$, 分子量 1701.20), 分析纯。菲 (纯度 99.4%), 购于美国 Supelco 公司。其他试剂皆为分析纯。

1.2 不同结晶度铝氧化物的合成

不同结晶度的铝氧化物用经典电位滴定法合

成, 具体方法和表面性质测定见文献[1]。简而述之: 在单宁酸存在下(单宁酸/铝摩尔比(MR))分别为: 0, 10^{-3} , 10^{-2} 和 10^{-1} , 在搅拌条件下向三氯化铝 ($AlCl_3$) 溶液中滴加氢氧化钠 (NaOH) 溶液, 直到 OH/Al 摩尔比为 3。悬浮液经孔径为 $0.1 \mu m$ 的 Millipore 微孔滤膜过滤, 沉淀物洗涤, 冷冻干燥。为叙述方便起见, 4 种合成的铝水解沉淀物统称为铝氧化物, 一些表面特性归纳如表 1。从表 1 可知, 单宁酸与铝的摩尔比 (MR) 不同, 氧化物性质有很大差异, 丹宁酸含量越高, 得到的铝氧化物晶形越差, 比表面越大, 微孔面积越大, 理应有更大的表面活性。

表 1 在不同单宁酸/铝摩尔比下形成的铝氧化物 (老化 40 天后) 的特性^[1]

Table 1 Characteristics of Al (oxy)hydroxides formed under influence of tannic acid after 40d aging

单宁酸/铝摩尔比	矿物类别	比表面积(m^2/g)	微孔面积(m^2/g)	平均孔直径(nm)	PZSE	有机碳(g/kg)
0	三羟铝石、水铝矿	$19.2 \pm 0.3^*$	0	6.6 ± 0.3	9.9 ± 0.8	0
10^{-3}	弱晶质	109.2 ± 0.5	12.0 ± 0.5	5.0 ± 0.0	8.8 ± 0.3	9.7 ± 0.7
10^{-2}	非晶质	114.6 ± 0.5	14.9 ± 0.1	3.5 ± 0.1	7.2 ± 0.7	113.1 ± 0.7
10^{-1}	非晶质	185.9 ± 0.9	43.8 ± 0.8	2.4 ± 0.1	4.8 ± 0.4	328.8 ± 1.4

*注: 本文的数据“ \pm ”前后分别为均值和标准偏差 (SD)。

1.3 吸附实验

吸附实验采取批平衡方法。用万分之一天平准确称取 50.00 mg 铝氧化物置于 30 ml 带聚四氟乙烯内垫的玻璃离心管中, 然后加入 5 ml 不同初始浓度的菲的水溶液 ($0.09 \text{ mg/L} \sim 0.9 \text{ mg/L}$), 0.05 mol/L 硝酸钠作支持电解质, 添加 1 000 mg/L $HgCl_2$ 作杀菌剂, 助溶剂甲醇不超过 0.1%, 预实验已验证助溶剂对吸附无影响; pH 调至 $5.5 \sim 6.5$, 盖紧盖子减少挥发损失, 黑暗中 $20^\circ C \pm 0.5^\circ C$ 恒温振荡 48 h (预实验确定 48 h 已达到吸附平衡) 后, 5 000 rpm/min 离心 30 min, 取上

清液用 HPLC 测定菲浓度, 差减法确定菲的吸附量。

菲的分析: 用 HPLC (日本岛津, LC-20A) 测定, 荧光检测器 (日本岛津, RF-10AXL), Supelco PAHs 专用柱 ($25 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm}$, 美国 Supelco), 柱温箱 CTO-20A, 二元梯度泵 LC-20AT- (AB)。激发波长 245 nm, 发射波长 365 nm, 柱温为 $40^\circ C$, 甲醇/水比例 90%, 流速 1 ml/min, 进样量 20 μl 。

1.4 等温线类型

本文选用了吸附平衡实验中数据描述比较常用的几种等温线方程^[9-10, 13], 方程和参数归纳于表 2 中。

表 2 几种吸附等温线及其线性形式

Table 2 Selected sorption isotherms and their linear forms

等温线类型	方程表达式*	方程线性转换形式	线性作图求解参数方法
Linear	$q_e = K_d C_e$	$q_e = K_d C_e$	q_e 对 C_e
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\lg(q_e) = \lg(K_f) + 1/n \lg(C_e)$	$\lg(q_e)$ 对 $\lg(C_e)$
Langmuir			
Langmuir - I	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/q_e = 1/(K_L q_m) \cdot (1/C_e) + 1/q_m$	$1/q_e$ 对 $1/C_e$
Langmuir - II		$q_e/C_e = K_L q_m - K_L q_e$	q_e/C_e 对 q_e
Langmuir - III		$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L q_m)$	C_e/q_e 对 C_e

Langmuir - IV		$q_e = q_m - 1/K_L \cdot q_e / C_e$	q_e 对 q_e / C_e
Redlich-Peterson	$q_e = AC_e / (1 + BC_e^g)$	$\ln(AC_e / q_e - 1) = g \ln(C_e) + \ln(B)$	$\ln(AC_e / q_e - 1)$ 对 $\ln(C_e)$
Temkin	$q_e = RT / b \ln(AC_e)$	$q_e = RT / b \ln A + RT / b \ln C_e$	q_e 对 $\ln C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \lg q_m - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ 对 ε^2

注: q_e : 氧化物表面平衡吸附量 (mg/kg); C_e : 平衡时溶液中菲的浓度 (mg/L); q_m : 单位最大吸附量 (mg/kg); $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$, R 理想气体常数 (8.3145 J/(mol·K)), T 温度 (K); $K_d, K_F, 1/n, K_L, A, B, b, g, \varepsilon, \beta$ 分别对应各相应方程的常数, 为方便比较, 单位略。

1.5 拟合参数误差分析

决定系数 R^2 是最小化实测值和吸附等温线预测值误差分布最常用的参数^[7,14], 因此, 本文把 R^2 作为吸附等温线对数据拟合优劣的一个评价参数。但是, 吸附等温线方程线性转换会导致一些固有偏差^[15], 仅比较 R^2 来比较各种吸附等温线对吸附平衡数据的优劣并不完全恰当^[5,14]。非线性回归 χ^2 检验可以弥补 R^2 的缺陷^[14], 本文选用 χ^2 检验作为等温线描述数据好坏的另一个标准, 表达式如下:

$$\chi^2 = \sum[(q_e - q_c)^2 / q_c] \quad (1)$$

式中 q_e : 实验计算得到的平衡吸附量 (mg/kg); q_c : 吸附等温线计算得到的平衡吸附量 (mg/kg)。

χ^2 检验的优势在于可以在同一纵横坐标范围内比较各吸附等温线的拟合效果。 χ^2 值越低, 说明等温线对数据的拟合效果越好^[14-15]。考虑到 q_e 很小时, 对应计算得到的 q_c 可能是负值, 从而可能造成 $\chi^2 < 0$, 因此本文建议必要时修正为:

$$\chi^2 = \sum[(q_e - q_c)^2 / |q_c|] \quad (2)$$

已有文献报道^[15], 使用 R^2 和 χ^2 共同检验能够更好的确定最佳的吸附等温线方程。

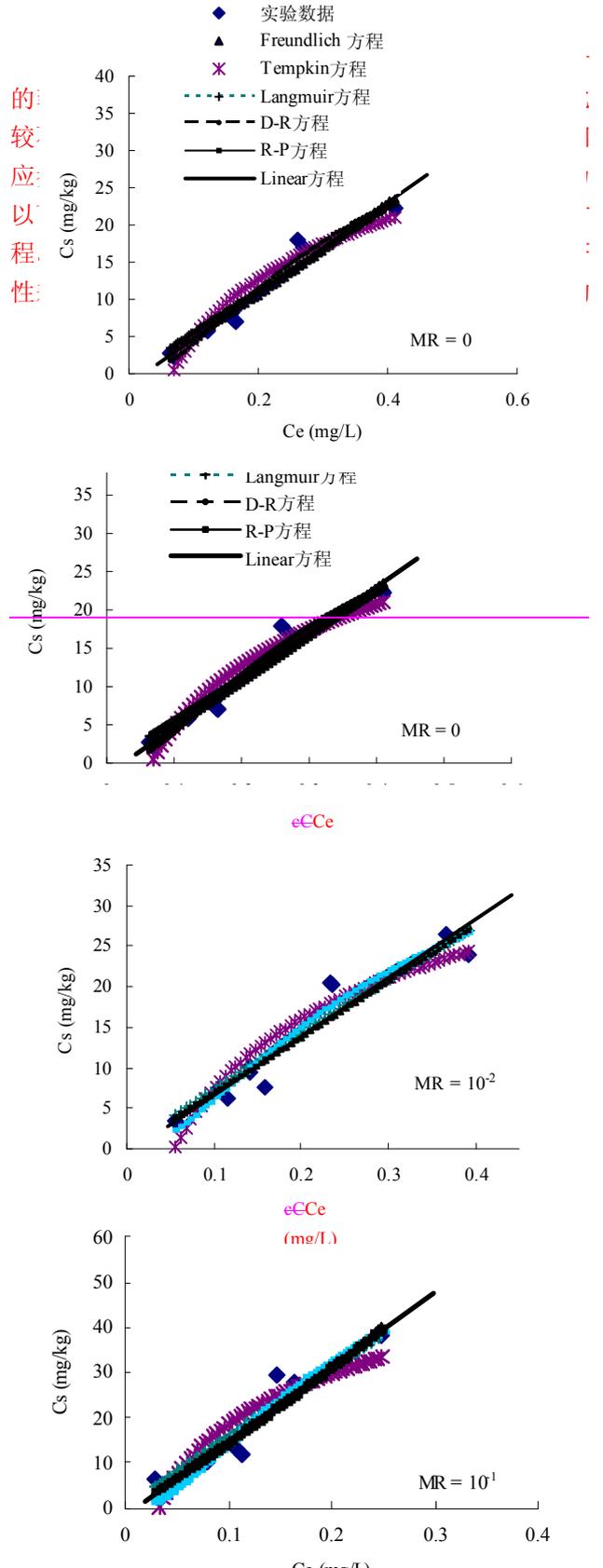
本文数据分析拟合使用 Solver Microsoft Excel 插件和 Origin 软件进行, 迭代次数分别为 1 000 次和 100 次。

2 结果与讨论

2.1 不同吸附等温线对吸附平衡数据的拟合

用不同的吸附等温线拟合菲在不同晶形的铝氧化物上的吸附平衡数据曲线如图 1 所示。菲在每种晶形的铝氧化物上都有明显的吸附, 在本实验设计的浓度范围内并没有达到饱和和吸附量。菲的吸附量并没有完全随着铝氧化物中单宁酸含量的增加而增加, MR = 10⁻³ 的铝氧化物吸附菲的能力最差, 随之, MR = 0, MR = 10⁻², MR = 10⁻¹ 的铝氧化物吸附菲的能力依次增强。由于数据的离散性, 很难从图上看哪种吸附等温线具有最佳的拟合效果, 因此要通过拟合的参数确定描述平衡数据的最佳吸附等温线。

2.2 两种回归方法估计菲在无定形铝氧化物上吸附



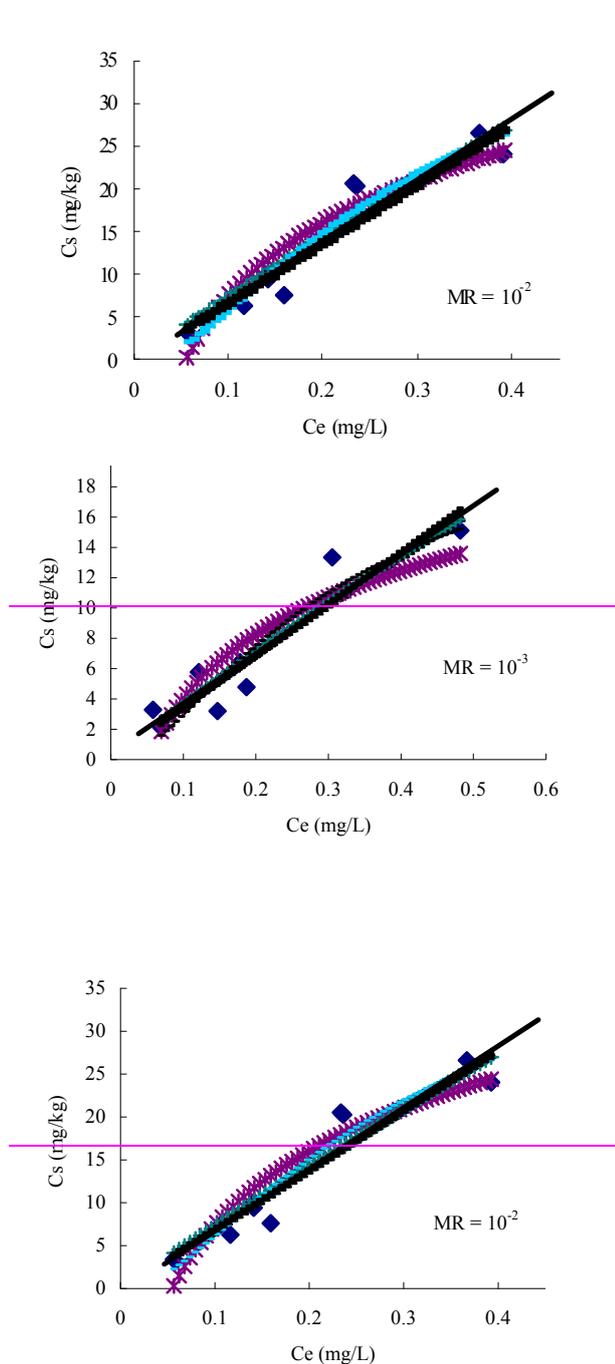


图1 不同吸附等温线方程对吸附平衡数据的非线性拟合曲线

Fig. 1 Nonlinear fit of equilibrium data by different sorption isotherms

参数值(表3); ②Langmuir 和 Redlich-Peterson 吸附等温线。线性和非线性回归拟合平衡数据得到的 R^2 和相应参数值均有显著性差异。对原始数据线性转化, 然后再进行线性回归后, R^2 很小, 说明原始数据和吸附等温线预测值相关性很差, 即吸附等温线不能很好地描述实验数据。而直接对原始数据进行曲线回归, 得到的 R^2 都很显著 ($R^2 \geq 0.89$, $n \geq 9$), 说明这两种吸附等温线都能对数据进行较好的描述, 两种回归方法得到了不同的结论(表4); ③Dubinin-Radushkevich 等温线。两种拟合方法都可以得到很好的 R^2 ($R^2 \geq 0.81$, $n \geq 9$) 值, 但得到的等温线方程参数 (q_m , β) 却相差很多。

2.2 两种回归方法估计菲在无定形铝氧化物上吸附等温线参数的比较

表3~5 列出了线性和非线性回归两种方法估计的菲在无定形铝氧化物上吸附等温线参数。表3列出了线性和非线性回归两种方法估计的菲在不同晶形铝氧化物上吸附等温线参数。通过比较不同回归方法得到的决定系数 r^2 、 r^2 和各吸附等温线相应参数值, 上述吸附等温线对数据的拟合优劣可分为以下3种情况: ① Freundlich 和 Temkin 吸附等温线方程。两种回归方法得到的 r^2 、 r^2 和相应参数值均没有显著性差异, 特别是对 Temkin 等温线, 得到了几乎一样的参数值(表3); ②Langmuir 和 Redlich-Peterson 吸附等温线。线性和非线性回归拟合平衡数据得到的 r^2 、 r^2 和相应参数值均

有显著性差异。对原始数据线性转化,然后再进行线性回归后, r^2 很小,说明原始数据和吸附等温线预测值相关性很差,即吸附等温线不能很好的描述实验数据。而直接对原始数据进行曲线回归,得到的 r^2 都很显著($r^2 \geq 0.89, n \geq 9$),说明这两种吸附等温线都能对数据进行较好的描述,两种回归方法得到了不同的结论(表 4); ③Dubinin-Radushkevich 等温线。两种拟合方法都可以得到很好的 r^2 值($r^2 \geq 0.81, n \geq 9$)值,但得到的等温线方程参数(q_m, β)却相差很多。

因为线性转换改变了误差结构,破坏了误差方差(error variance)和最小二乘的正态分布假设^[16],所以 Langmuir, Redlich-Peterson 和 Dubinin-Radushkevich 用不同的回归方法得到了不同的结论。同时,我们无法确定哪种线性转换形式有最好的拟合效果,如同上文给出的 Langmuir 等温线的 4 种线性形式一样,很多文献^[10, 13]指出表 2 中的 $C_e/Langmuir-1/K_L q_m$ 拟合效果最好,认为其能使拟合偏差最小,并能得到最好的误差分布,但是本文的结果并不是这样(Langmuir III, $R^2 \leq 0.4, n \leq 11$),而是 Langmuir I ($1/q_e = 1/K_L q_m(1/C_e) + 1/q_m$)得到的 R^2 最好($R^2 \geq 0.67, n \geq 9$)。虽然线性转换方式的数据拟合过程相对比较简单,但是和非线性拟合相比,结果差异太大,并不是可靠的方法。因此,我们建议选用吸附等温线拟合吸附平衡数据时使用非线性回归的方法。

2.3 通过 r^2 和 χ^2 共同检验确定菲在不同晶形铝氧化物上的最佳吸附等温线

非线性回归描述吸附等温线数据具有最佳效果,单从决定系数 R^2 (表 6, $R^2 \geq 0.8, n \geq 11$)来看,每种等温线都能很好地描述菲在各种晶质的铝氧化物上的吸附数据,此时就不能通过仅比较其大小来比较各种等温线的优劣^[5]。非线性的 χ^2 检验可以弥补上述缺陷,其优势在于可以在同一纵横坐标范围内比较各吸附等温线的拟合效果^[7-14],因此,本文采用 R^2 和 χ^2 共同检验确定菲在不同晶形铝氧化物上的最佳吸附等温线。不同吸附等温线对数据的非线性拟合 R^2 和 χ^2 值见表 6。由于 χ^2 值越小,吸附等温线对吸附平衡数据的拟合效果越好^[14-15]。表 6 中, Temkin 方程拟合菲在 MR = 0 和 MR = 10⁻¹ 氧化物上的吸附平衡数据时, χ^2 分别为-10.38 和-21.29,均为负值,这源于吸附等温线计算得到的平衡吸附量

$q_c q_e < 0$, 因此,得到的 χ^2 值用方程(2)分别校正为 35.87 和 72.0。

对 MR = 0 和 MR = 10⁻³ 的铝氧化物,采用 Freundlich 拟合时 χ^2 最小,分别只有 2.33 和 3.21,说明 Freundlich 方程能最好的拟合菲在低单宁酸/铝摩尔比的铝氧化物上的吸附平衡数据。对 MR = 10⁻² 的铝氧化物,吸附平衡数据用 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 方程拟合的 χ^2 没有显著性差异(3.80 和 3.76),但 Dubinin-Radushkevich 方程拟合原始数据得到的 $r^2 = R^2 = 0.94$ 稍大,确定 Dubinin-Radushkevich 方程描述此时的吸附平衡数据较佳。同理,对 MR = 10⁻¹ 的铝氧化物, Freundlich 方程和 Langmuir 方程都有较小的 χ^2 值,并且没有显著性差异(分别为 6.01(?) 和 5.97(?)),因此,确定 Freundlich 方程描述此时的吸附平衡数据。

由表 1 可知, MR = 0 的铝氧化物虽然晶形较好,但也含有多种矿物类别, MR = 10⁻³、MR = 10⁻² 和 MR = 10⁻¹ 的铝氧化物分别为弱晶形、非晶形和非晶形,这些氧化物表面是异质性的,吸附平衡数据能用 Freundlich 方程或 Dubinin-Radushkevich 方程拟合恰好反映了这一点^[18]。

但是,仅通过吸附等温线很难完全解释清楚不同晶形铝氧化物对菲的吸附机理^[5]。众所周知,土壤中矿物成分和有机质成分都会影响疏水性有机化合物在土壤中的吸附,两者的比例决定了各自对吸附的贡献。有机质含量越高,相对于矿物相,有机组分对吸附的贡献表现的越明显。MR = 0、MR = 10⁻³、MR = 10⁻¹ 的铝氧化物,单宁酸含量依次增加,即有机相比重增大,吸附机理也应当发生了变化,控制菲吸附的成分也由矿物相转化为有机相。但是本文中这 3 种晶形的铝氧化物对菲的吸附平衡数据都是用 Freundlich 方程达到最佳拟合,并没有体现出差异。机理是微观的过程,要通过光谱学的手段探讨^[5]。

2.4 Freundlich 吸附等温线的修正形式在描述无定形铝氧化物上菲吸附的应用

虽然 Dubinin-Radushkevich 方程描述菲在 MR = 10⁻² 的铝氧化物上的吸附现象具有最佳效果,但为了方便比较菲在各种晶形铝氧化物上的吸附,并结合上面的讨论,本文选用 Freundlich 吸附等温线拟合所有吸附平衡数据。 Freundlich 吸附等温线参数 K_F 和 $1/n$ 分别是相对吸附容量和吸附强度^[17]。由于 $1/n$ 不同, K_F 量纲也不同,不同吸附剂的 K_F 是无法相互比较的。于是本文引入 Freundlich 吸附等温线的修正形式^[19]:

$$C_s = K'_F C_r^{1/n}$$

(3)

$$C_r = C_s / S_{sw} \tag{4}$$

(4)

式中: K'_F 是修正的 Freundlich 常数; C_r 是简化浓度, 无量纲; S_{sw} 是过冷液体状态下菲的水溶解度, 约为 5.9 mg/L。于是, 得到菲在不同晶形铝氧化物上修正的 Freundlich 吸附等温线参数 (表 7)。4 种晶形的铝氧化物的相对吸附容量 K'_F/K'_F 顺序为: $MR = 10^{-3}$ (165.33) < $MR = 10^{-2}$ (407.86) < $MR = 0$ (437.23) < $MR = 10^{-1}$ (1265.22), 其中 $MR = 10^{-2}$ (407.86) < $MR = 0$ (437.23), 是由于 $1/n$ 不同造成的。4 种晶形的铝氧化物的相对吸附强度 $1/n$ 顺序为 $MR = 10^{-3}$ (0.93) < $MR = 10^{-2}$ (1.00) = 1 < $MR = 10^{-1}$ (1.09) < $MR = 0$ (1.10)。当 $1/n = 1$ 时, Freundlich 变成了 Linear 方程。本文的结果 $1/n \geq 1$ 出现在 $MR = 0$ 、 $MR = 10^{-2}$ 和 $MR = 10^{-1}$ 这 3 种晶形的铝氧化物上, 这和 Hundal 等^[19]的结果是一致的。说明菲在不同晶形铝氧化物上的吸附是熵驱动的结果, 菲从水中转移到疏水的固相表面有利于整个体系的熵增加。单宁酸的引入, 造成了铝氧化物表面亲水性增强, 比表面和微孔面积增加 (图 1)。亲水性增强, 不利于菲的吸附, 而比表面和微孔面积增加有利于菲的吸附, 菲的吸附量的变化是这两方面中和的结果。 $MR=10^{-3}$ 的铝氧化物上的 K'_F 和 $1/n$ 都最小, 说明此时单宁酸的引入造成的氧化物表面亲水性增强的贡献大于比表面和微孔面积增加的贡献, 而对 $MR = 10^{-2}$ 、 $MR = 10^{-1}$ 的铝氧化物, 比表面和微孔面积增加克服了氧化物表面亲水性增加对菲吸附的抑制, 从

而表现出菲吸附量的增加。

最后, 谈谈一些非线性拟合吸附等温线时应注意的细节。由于 Solver 插件和 Origin 都是有限次迭代, 不同迭代次数得到的结果可能有小的差异。因此, 这里建议用尝试法 (trial and error) 进行非线性拟合要说明迭代次数。另外, 很多研究证实, 拟合时选用不同的误差函数 (error function) 也会造成非线性拟合得到的参数的差异^[9-10, 20-21], 所以非线性拟合的结果要说明使用的误差函数或者指明所用的作图软件。

3 结论

线性转换形式通常忽略了原始数据的误差分布特征, 造成等温线参数的偏误估计, 因此线性回归得到的吸附等温线参数有一些不确定性, 用线性回归来判断吸附等温线能否对吸附平衡数据进行最优拟合是不可靠的。相反, 非线性回归拟合等温线描述菲在不同晶形铝氧化物上的吸附数据具有最佳效果。 R^2 、 r^2 是吸附等温线拟合时最常用的参数, 但是并不能完全依此确定最佳的吸附等温线, 如果辅以 χ^2/χ^2 , 就能很好地确定能描述吸附平衡数据的最优吸附等温线。通过比较 χ^2/χ^2 值大小, 本文得到了菲在 4 种不同结晶度 ($MR=0$, $MR=10^{-3}$, $MR=10^{-2}$, $MR=10^{-1}$) 的铝氧化物上的最佳等温线方程分别为 Freundlich, Freundlich, Dubinin-Radushkevich 和 Freundlich 方程, 反映了不同晶形的铝氧化物表面的异质性。修正的 Freundlich 方程能够用来比较不同晶形铝氧化物的相对吸附容量和吸附强度, 本文认为菲在不同晶形铝氧化物上的吸附是熵驱动的结果。

表 3 Freundlich 和 Temkin 吸附等温线拟合参数表

Table 3 Parameter values of Freundlich and Temkin isotherms for phenanthrene sorption by Al (oxy)hydroxides

单宁酸/铝摩尔比	Freundlich 方程
Freundlich 方程	
单宁酸/铝摩尔比	
0	
10^{-3}	
10^{-2}	
10^{-1}	
Temkin 方程	
单宁酸/铝摩尔比	
0	
10^{-3}	

	线性					
	线性			非线性		
	$K_F K_F^{-1}$	$1/n1/n$	$R^2 r^2$	$K_F K_F^{-1}$	$1/n1/n$	$R^2 r^2$
10^{-2}	77.37 ± 4.90	1.26 ± 0.08	0.97	62.43 ± 7.78	1.10 ± 0.10	0.95
10^{-3}	28.59 ± 3.70	0.89 ± 0.16	0.82	39.85 ± 7.42	0.99 ± 0.14	0.89
10^{-2}	82.94 ± 6.32	1.13 ± 0.09	0.95	67.81 ± 8.95	1.05 ± 0.10	0.92
10^{-1}	139.90 ± 14.57	0.97 ± 0.10	0.91	104.09 ± 9.43	1.08 ± 0.07	0.94

单宁酸/铝摩尔比	Temkin 方程					
	线性			非线性		
	$A A$	$b b$	$R^2 r^2$	$A A$	$b b$	$R^2 r^2$
0	15.03 ± 1.89	210.48 ± 21.72	0.96	15.02 ± 1.72	210.48 ± 21.72	0.91
10^{-3}	19.46 ± 4.36	401.22 ± 75.69	0.89	19.46 ± 5.02	401.22 ± 75.69	0.80
10^{-2}	18.11 ± 2.66	195.87 ± 23.74	0.94	18.11 ± 2.61	195.87 ± 23.73	0.88
10^{-1}	31.09 ± 6.36	149.34 ± 25.10	0.89	31.09 ± 6.90	149.34 ± 25.10	0.80

单宁酸/铝摩尔比													
----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

表 4 Langmuir 和 Redlich-Peterson 吸附等温线拟合参数表

Table 4 Parameter values of Langmuir and Redlich-Peterson isotherms for phenanthrene sorption by Al (oxy)hydroxides

单宁酸/铝摩尔比	Langmuir 方程									
	非线性			线性						
	K_L	q_m	R^2	I		II		III	IV	
			K_L	q_m	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	
0	0.04 ± 0.41	1297.41 ± 12140.0	0.95	-1.59	-21.14 ± 0.47	0.93	0.58	0.40	0.58	
10^{-3}	0.32 ± 0.64	117.56 ± 209.07	0.89	2.39	19.65 ± 0.99	0.67	0.002	0.007	0.002	
10^{-2}	0.19 ± 0.56	385.39 ± 1065.3	0.92	-0.81	-68.59 ± 0.70	0.97	0.36	0.12	0.36	
10^{-1}	0.07 ± 0.75	2405.02 ± 27107.4	0.93	3.34	57.80 ± 0.61	0.86	0.068	0.013	0.068	

单宁酸/铝摩尔比	Redlich-Peterson 方程								
	线性				非线性				
	A	b	g	R^2	A	b	g	R^2	
0	30.56	1.67	1	0.35	37.64	-0.32	0	0.95	
10^{-3}	55.81	2.37	1	0.24	28.93	-0.15	0	0.89	
10^{-2}	55.86	0.80	1	0.36	42.41	-0.39	0	0.92	
10^{-1}	214.03	2.69	1	0.19	18.10	-0.90	0.012	0.94	

注: K_F 的 SD 很小, 相对 K_F 可忽略不计, 因此未标出。

Langmuir 方程

单宁酸/ 铝摩尔比	非线性			线性						
	K_L	q_m	r^2	II III	K_L^*	q_m	r^2	r^2	r^2	r^2
0	0.04±0.41	1297.41±12140.0	0.95		-1.59	-21.14±0.47	0.93	0.58	0.40	0.58
10 ⁻³	0.32±0.64	117.56±209.07	0.89		2.39	19.65±0.99	0.67	0.002	0.007	0.00
10 ⁻²	0.19±0.56	385.39±1065.3	0.92		-0.81	-68.59±0.7	0.97	0.36	0.12	0.36
10 ⁻¹	0.07±0.75	2405.02±27107.4	0.93		3.34	57.80±0.61	0.86	0.068	0.013	0.06

*SD 很小, 相对 K_L 可忽略不计, 因此未标出

单宁酸/ 铝摩尔比	线性				非线性			
	A	B	g	r^2	A	B	g	r^2
0	30.56	1.67	1	0.35	37.64	-0.32	0	0.95
10 ⁻³	55.81	2.37	1	0.24	28.93	-0.15	0	0.89
10 ⁻²	55.86	0.80	1	0.36	42.41	-0.39	0	0.92
10 ⁻¹	214.03	2.69	1	0.19	18.10	-0.90	0.012	0.94

表 5 Dubinin-Radushkevich 等温线拟合参数表

Table 5 Parameter values of Dubinin-Radushkevich isotherm for phenanthrene sorption by Al (oxy)hydroxides

Dubinin-Radushkevich 方程	Dubinin-Radushkevich 方程					
	线性			非线性		
	q_m	$\beta \times 10^4$	$\beta \times 10^4$	R^2	q_m	$B \times 10^8$
0	151.05 ± 5.26	6.09 ± 0.36	0.97	43.17 ± 3.26	6.96 ± 0.53	0.97
10 ⁻³	45.05 ± 4.63	4.26 ± 0.79	0.81	24.13 ± 3.84	6.15 ± 1.11	0.88
10 ⁻²	144.92 ± 6.23	5.37 ± 0.42	0.95	47.02 ± 5.00	5.97 ± 0.65	0.94
10 ⁻¹	193.71 ± 10.64	4.36 ± 0.48	0.90	88.24 ± 11.82	5.24 ± 0.59	0.94

表 6 不同吸附等温线对数据的非线性拟合 R^2 和 χ^2 值

Table 6 Values of determination coefficient R^2 and Chi-square χ^2 of phenanthrene sorption data fitting by different sorption isotherms

单宁酸/铝 铝摩尔比	Linear 方程		Freundlich 方程		Langmuir 方程		R-P 方程		Temkin 方程		D-R 方程	
	R^2	χ^2	R^2	χ^2	R^2	χ^2	R^2	χ^2	R^2	χ^2	R^2	χ^2
0	0.96	4.03	0.95	2.33	0.95	3.25	0.95	3.26	0.91	-10.38*	0.97	20.53
10 ⁻³	0.89	3.37	0.89	3.21	0.89	3.24	0.89	13.63	0.80	12.79	0.88	7.09
10 ⁻²	0.92	4.59	0.92	3.80	0.92	4.01	0.92	4.51	0.88	46.92	0.94	3.76
10 ⁻¹	0.94	6.61	0.94	6.01	0.93	5.97	0.94	63.34	0.80	-21.29**	0.94	18.09

注: **校正为 35.87, **校正为 72.05, 校正公式 $\chi^2 = \sum[(q_e - q_c)^2 / |q_c|]$ 。 $\chi^2 = \sum[(q_e - q_c)^2 / |q_c|]$

表 7 修正的 Freundlich 吸附等温线对吸附平衡数据的拟合
Table 7 Parameter values of modified Freundlich isotherm parameters
for phenanthrene sorption by Al (oxy)hydroxides

单宁酸/铝摩尔比	K'_F	$1/n$	R^2
0	437.23±130.57	1.10±0.10	0.95
10^{-3}	165.33±71.16	0.93±0.15	0.89
10^{-2}	407.86±152.57	1.00±0.12	0.92
10^{-1}	1265.22±502.26	1.09±0.11	0.94

表 7 修正的 Freundlich 吸附等温线对吸附平衡数据的拟合

Table 7 Parameter values of modified Freundlich isotherm parameters
for phenanthrene sorption by Al (oxy)hydroxides

单宁酸/铝摩尔比	K'_F	$1/n$	R^2
0	437.23 ± 130.57	1.10 ± 0.10	0.95
10^{-3}	165.33 ± 71.16	0.93 ± 0.15	0.89
10^{-2}	407.86 ± 152.57	1.00 ± 0.12	0.92
10^{-1}	1 265.22 ± 502.26	1.09 ± 0.11	0.94

参考文献:

- [1] Huang PM. Soil mineral-organic matter-microorganism interactions: Fundamentals and impacts. *Adv. Agron.*, 2004, 82: 391-472
- [2] Yu G, Saha UK, Kozak LM, Huang PM. Kinetics of cadmium adsorption on aluminum precipitation products formed under the influence of tannate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(20): 5 134-5 145
- [3] Hu YF, Xu RK, Dynes JJ, Blyth RIR, Yu G, Kozak LM, Huang PM. Coordination nature of aluminum (oxy)hydroxides formed under the influence of tannic acid studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72(8): 1 959-1 969
- [4] 罗雪梅, 杨志峰, 何孟常, 刘昌明. 土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用. *土壤*, 2005, 37(1): 25-40
- [5] Sparks DL. *Environmental Soil Chemistry*. San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, 1995
- [6] 林玉锁. Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较. *土壤*, 1994, 26(5): 269-272
- [7] Kumar KV. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes Pigm.*, 2007, 74(3): 595-597
- [8] Kumar KV, Porkodi K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. *Dyes Pigm.*, 2007, 74 (3): 590-594
- [9] Rengaraj S, Yeon JW, Kim Y, Kim WH. Application of Mg-Mesoporous Alumina Prepared by Using Magnesium Stearate as a Template for the Removal of Nickel: Kinetics, Isotherm, and Error Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46(9): 2 834-2 842
- [10] Kinniburgh DG. General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20(9): 895-904
- [11] Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 150(1): 158-165
- [12] 张延红, 程国斌, 马伟. 利用 Origin 软件对吸附等温线拟合进行分析. *计算机与应用化学*, 2005, 22(10): 899-902
- [13] Longhinotti E, Pozza F, Furlan L, Sanchez M, Klug M, Laranjeira MCM, Fere VT. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, 9: 435-440
- [14] Ho YS. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 2004, 42(10): 2 115-2 116
- [15] Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow CWK, Saint C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem. Eng. J.* ~~In Press, Corrected Proof (?)~~, 2009, 148(2/3): 354-364
- [16] Ratkowsky DA. *Handbook of Nonlinear Regression Models*. New York: Marcel Dekker Inc., 1990
- [17] 卞永荣, 蒋新, 王代长, 赵振华, 孙磊, 陈亮, 周道斌. 五氯酚在酸性土壤表面的吸附-解吸特征研究. *土壤*, 2004, 36(2): 181-186
- [18] Dabrowski A. Adsorption-from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, 93(1/3): 135-224
- [19] Hundal LS, Thompson ML, Laird DA, Carmo AM. Sorption of Phenanthrene by Reference Smectites. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(17): 3 456-3 461
- [20] Ng JCY, Cheung WH, McKay G. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 255(1): 64-74

- [21] Rudzinski W, Plazinski W. Theoretical description of the kinetics of surface reaction kinetics models. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253 (13): 5827-584
- the possibility of distinguishing between the diffusional and the [21]

Comparative Analysis of Linear and Non-linear Method in Estimating Sorption Isotherm Parameters for Phenanthrene Sorption onto Al (Oxy)hydroxides Formed ~~under~~ Under Influence of Tannic Acid

WANG Tao^{1,2}, YU Gui-fen^{1,2}, WANG Fang¹, BIAN Yong-rong¹, WANG Cong-ying^{1,2}, JIANG Xin^{1,2}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

2 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: A batch experiment was conducted to study the sorption of phenanthrene onto Al (oxy)hydroxides formed under the influence of tannic acid. The sorption isotherms were employed to describe the sorption behavior. Linear and nonlinear regression methods were compared to select the optimal isotherm. Results showed that significant sorption of phenanthrene occurred on the surfaces of all Al (hydro)oxides, but the sorption capacity didn't completely conform with tannic acid content and crystal form. Results generated with linear regression showed some uncertainties, indicating that linear regression was not good to determine the best fitting isotherm. In contrast, nonlinear regression was found to be better to obtain the parameters involved in the isotherms and also the optimal isotherm. By comparing $-r^2$, R^2 and χ^2/χ^2 values, the optimal isotherm for sorption of phenanthrene onto different Al (oxy)hydroxides with different tannic acid/Al molecular ratios (MRs=0, 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1}) were Freundlich, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Freundlich isotherm, respectively, which implied the heterogeneity of Al (oxy) hydroxides surfaces. Modified Freundlich isotherm was adopted to compare directly phenanthrene sorption characteristics of different Al (oxy)hydroxides formed under the influence of tannic acid and found the sorption capacity increasing with the order of $MR=10^{-3} < MR=10^{-2} < MR=0 < MR=10^{-1}$. We deduced that phenanthrene sorption is entropy-driven.

Key words: Phenanthrene; Tannic acid; Al (oxy)hydroxides; Regression methods; Sorption isotherms

注：请将文中所有原图件激活，以便排版人员能打开图件进行线条和图例等的统一性修改和文字编辑。
注意文中用红色标注的地方。