

# 土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論

## II. ラングミュアの吸着式

石黒宗秀<sup>1</sup>

Basic theories of solute transport and adsorption in soils,

II. Langmuir's adsorption isotherm

Munehide ISHIGURO<sup>1</sup>

### 1. はじめに

米国の物理学者・化学者のアーヴィング・ラングミュアは、1932年に「界面化学の研究」でノーベル化学賞を受賞した。その研究の重要な部分が、ここに紹介するラングミュア式である。ラングミュアの式は、吸着の基礎理論として最も重要である。全ての吸着サイトが均質で同じ吸着エネルギーを持つ単純な固体表面に適用できる式であるため、複雑多様な土壌へ適用する際には、注意が必要である。しかし、種々の複雑な吸着現象も、この理論に立ち返ることにより理解を深めることができる。ここでは、カオリナイトへのストロンチウムイオンの吸着への適用例を紹介するとともに、3種類のラングミュア式の導き方を示す。

最初に、ラングミュアが求めた吸脱着速度による平衡式による展開を示す。次に、化学反応式を用いた質量作用の法則による方法について述べる。そして、ポテンシャルエネルギーによって状態を決定するボルツマン分布を用いた方法について記し、ラングミュア式の理解を深める。

ラングミュア式を土壌のイオン吸着現象に適用する際には、溶液条件が重要になる。その理由は、pHや電解質濃度といった溶液条件が変わると、土壌の表面電位、ひいては吸着サイトの吸着エネルギーが変化し、ラングミュア式の成立要件が揺らぐからである。

ラングミュア式は、硫酸イオンに対して強い吸着サイトと弱い吸着サイトのあるアロフェン質火山灰土にも適用できる。均質でない多種類の吸着サイトを備えた媒体に対しても、ラングミュア式を援用できる。具体的には、様々な吸着エネルギーを持った吸着サイトのそれぞれに対し、ラングミュア式に基づく吸着率を求め、その吸着率と全吸着サイト数に対する当該吸着サイト数の割合の

積を総和することを以て、媒体の実効吸着率を表す式を導出できる。この実効吸着率を表す式が、ラングミュア・フロインドリッヒ式と呼ばれる式である。

吸着分子が電荷の影響を受ける場合には、電気ポテンシャルを組み入れたラングミュア式を適用できる。この場合については、負電荷を持つ多腐植質土へのアニオン性界面活性剤の吸着に適用した例を示す。ラングミュア式の考え方は、多成分の吸着へも拡張可能であり、その展開式を紹介する。

### 2. ラングミュアの式

#### 2.1 ラングミュアの式の適用例

ラングミュアの式は、次式で表される。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad \text{or} \quad \theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

ここで、 $\theta$ は吸着率（最大吸着量に対する吸着量の割合）。 $K$ は吸着定数、 $C$ は吸着物質の溶液中濃度。

ラングミュアの吸着式は、全ての吸着サイトが同じ均質な吸着反応場を持つ固体表面に対する吸着理論式である。最も単純な理論式であるため、土壌の複雑な吸着には適合しないことが多いが、この式を出発点にして現象を理論的に解釈することが可能となる。

吸着サイトが均質な粘土鉱物には、ラングミュア式がよく一致することが報告されている (Ning et al., 2017, 2018)。カオリナイトへのストロンチウム ( $\text{Sr}^{2+}$ ) の吸着に対する適用例を、Fig. 1に示す。図中に点線で示したラングミュア式による計算値は、吸着定数と最大吸着量を未知数として、各実測吸着等温線に良く一致するように調整して求めた。広い濃度範囲の結果を検討するため、両対数目盛を用いている。NaCl濃度が、 $\text{Sr}^{2+}$ と比較して高濃度かつ一定で、一定のpH条件において、ラングミュア式が良く適合することがわかる。つまり、 $\text{Na}^+$ 濃度が高くなれば、あるいはpHが低くなれば、 $\text{Sr}^{2+}$ 吸

<sup>1</sup>Hokkaido University, Kita 9, Nishi 9, Sapporo, 600-8589, Japan. Corresponding author: 石黒宗秀, 北海道大学.  
2018年7月27日受稿 2018年10月8日受理

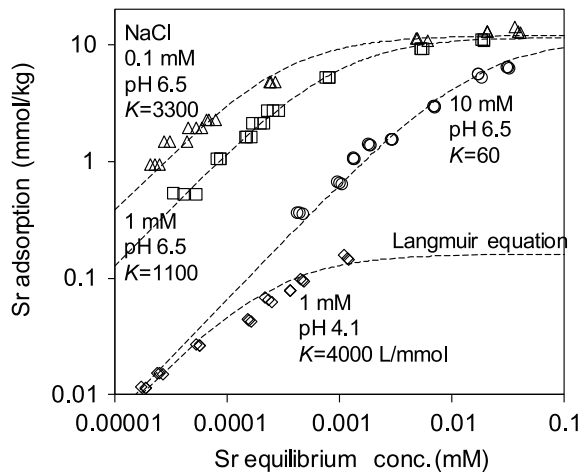


Fig. 1 カオリナイトへのストロンチウムの吸着等温線の実測値 ( $\Delta$  $\square$  $\circ$  $\diamond$ )とラングミュア式による計算値 (Ning et al., 2017 の図を改変)。

着量が減少する。この場合、 $\text{Sr}^{2+}$  はカオリナイトに静電気力で吸着している。カオリナイトの主要な電荷は変異電荷で、pHによって電荷密度が変化し、最大吸着量が変化する。また、同じカチオンの $\text{Na}^+$ と競合吸着を起すため、pHとイオン濃度を一定にし、競合する $\text{Na}^+$ 濃度を $\text{Sr}^{2+}$ 濃度より相対的に大きくして、 $\text{Sr}^{2+}$ 以外の溶液条件を一定にした条件で適用可能となる。つまり、異なるpHやイオン濃度で測定した吸着量を、全て同じラングミュア式の曲線に乗せることはできない。また、 $\text{Sr}^{2+}$ 濃度と $\text{Na}^+$ 濃度が同程度になれば、 $\text{Sr}^{2+}$ 濃度が相対的に小さい場合と比べて、両者の価数の相違によって、粘土表面近傍の電位分布が多量の $\text{Sr}^{2+}$ の影響で変化してラングミュア式から離れると考えられる。このように、ラングミュア式を適用する際には、pHおよびイオン組成やイオン濃度のような溶液条件を揃えて適用する必要がある。それを考慮せずに、とにかく当てはめている発表を見かけることがある。現象の持つ意味を理解して適用したいものである。

## 2.2 ラングミュアの式の物理的意味 (吸着平衡)

アーヴィング・ラングミュアは、金属表面への分子吸着の式を、吸着速度と脱着速度の平衡関係から導いた。吸着速度は、空き吸着サイト数と、空間中の分子の個数あるいは濃度に比例する。これは、ランダム運動をする分子拡散で吸着確率が決まるためである。つまり、空いている吸着サイトの数が2倍になれば、その場に分子拡散で衝突して吸着する確率が2倍になり、空間中の分子数が2倍になれば、空いている吸着サイトに分子拡散で衝突して吸着する確率が2倍になる。従って、吸着速度 $V_a$ は、

$$V_a = k_a C Q (1 - \theta) \quad (2)$$

となる。ここで $k_a$ は比例定数、 $C$ は分子の空間中濃度、 $Q$ は全吸着サイト数、 $\theta$ は吸着率。吸着している分子の脱着速度 $V_b$ は、吸着分子数に比例するから、

$$V_b = k_b Q \theta \quad (3)$$

となる。ここで、 $k_b$ は比例定数。吸着平衡にあるときは、吸着速度 $V_a$ と脱着速度 $V_b$ が等しいから、(2)式と(3)式から、 $K = k_b/k_a$ と置けば、先述のラングミュアの吸着式(1)を得る。

## 2.3 質量作用の法則によるラングミュア式

ラングミュアの式は、質量作用の法則からも導ける。これは、質量作用の法則が、前節の吸着速度と脱着速度を用いた平衡関係と類似の考え方の法則だからである。吸着反応を式で表すと、



となる。ここで、 $S$ は空いている吸着サイト、 $A$ は吸着分子、 $SA$ は $A$ を吸着したサイトだから、それぞれ吸着率と濃度に対応させて、 $S = 1 - \theta$ 、 $A = C$ 、 $SA = \theta$ である。従って、質量作用の法則により、この反応の熱力学的平衡定数は、次式で表せる。

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)C} \quad (5)$$

これは、(1)式のラングミュアの式と同じである。質量作用の法則においては、標準反応ギブスエネルギー $\Delta G_0$ を用いて、

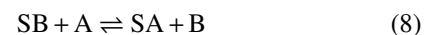
$$k_B T \ln K = -\Delta G_0 = -(\mu_{SA0} - \mu_{S0} - \mu_{A0}) \quad (6)$$

の関係式となる(アトキンス, 2001)。ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\mu_0$ はそれぞれの分子の標準化学ポテンシャルである。 $\Delta G_0$ は、I章で説明した吸着エネルギー $\varepsilon$ に対応するから、

$$k_B T \ln K = -\varepsilon \quad (7)$$

であり、ラングミュアの吸着式を、吸着エネルギーで表現できる。

吸着反応式(4)では、完全な空きサイトに分子 $A$ が吸着する場合を示しているが、土壌溶液中では、別の分子 $B$ が吸着しているサイトに、分子 $A$ が置き換わる、次の反応であることが多い。



この場合も、 $SB$ を吸着可能サイトと考えて吸着前後の吸着エネルギー差 $\varepsilon$ を用いて同様に考えることができる。この反応の平衡定数は、

$$K' = \frac{\theta C_B}{(1 - \theta)C_A} \quad (9)$$

ここで、 $C_A$ は $A$ の濃度、 $C_B$ は $B$ の濃度。分子 $B$ の溶

液中濃度が，反応前後でほとんど一定の場合は，

$$K = K'/C_B = \text{const.} \quad (10)$$

と置くと，先述と同じラングミュアの式となる．

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)C} \quad (11)$$

分子 B の溶液中濃度が，反応前後でほとんど一定になるのは，B が溶媒であったり，2.1 で示した例のように，B が溶液中で圧倒的に A よりも多い条件の様な場合である．

#### 2.4 ボルツマン分布によるラングミュア式

ボルツマン分布を用いてラングミュア式を導くこともできる．ボルツマン分布は，平衡状態で熱運動している大気的气体分子や土壌の表面近傍のイオンなどの分布状態を表すことができる．外部ポテンシャルを  $u$  とすると， $\exp(-u/k_B T)$  がボルツマン分布である．大気中の気体分子がポテンシャルエネルギーの小さい地表面近傍に集まり，高度が上がるに従い希薄になることからわかるように，分子の分布は外部ポテンシャルの低い位置に多く分布する．ボルツマン分布を用いると，自然の平衡状態を，エネルギーの大きさによる確率分布で表せる．

分子が溶液相から吸着相に移動して吸着し，それに伴い分子のエネルギーが  $\delta$  になる場合を考えよう．溶液相で分子は化学ポテンシャル  $\mu$  を持っているとするれば，吸着相と溶液相の分子のエネルギーの差は  $\delta - \mu$  である．これをボルツマン分布を用いて表すと，次式となる．

$$\frac{\text{吸着する確率}}{\text{吸着しない確率}} = \frac{\text{吸着したサイト数}}{\text{空きサイト数}} \quad (12)$$

$$= \frac{\theta}{1-\theta} = \exp\left(-\frac{\delta-\mu}{k_B T}\right)$$

式 (12) は， $\delta = \mu$  であれば 50 % の吸着率， $\delta < \mu$  であれば 50 % を超える吸着率になることを示している．化学ポテンシャル  $\mu$  と濃度  $C$  の関係は，

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln C \quad (13)$$

である．ここで， $\mu_0$  は標準化学ポテンシャル．厳密には，濃度は活量とすべきだが，簡略化して，濃度が小さく活量と等しいとしておく．この式を用いると，(12) 式は，次のラングミュアの式となる (大井ら，2000a)．

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \exp\left(-\frac{\delta-\mu}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\delta-\mu_0}{k_B T} - \frac{\mu_0-\mu}{k_B T}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{\delta-\mu_0}{k_B T} + \ln C\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{\delta-\mu_0}{k_B T}\right) C = KC \quad (14)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\delta-\mu_0}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

#### 2.5 分配係数

濃度が小さく， $KC \ll 1$  になると，ラングミュア式

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

は，次の式に近似できる．

$$\theta = KC \quad (15)$$

吸着率を吸着量  $q$  に変更すると，I 章で紹介した次の線形吸着式になる．

$$q = K_d C \quad (16)$$

ここで  $K_d$  は，分配係数である．低濃度では，吸着量が濃度に比例するもっとも単純な関係となることから，ラングミュア式からわかる．低濃度の場合は，ほとんどの吸着サイトが空いており，吸着量は，分子拡散による衝突回数に比例する濃度だけで決まることを示している．環境中に微量に存在する汚染物質の吸着において，この式と分配係数が良く使われる．Fig. 1 の 4 本の曲線の例においても，低濃度領域で吸着等温線が直線関係になっていることがわかる．

#### 2.6 ラングミュア式の制約条件

ラングミュア式は，先述したように，均一な吸着サイトを持ち，固体の単位量当たりの最大吸着量が決まっている場合に適用できる理論式である．異なる吸着エネルギーサイトを持つ固体表面への吸着には，単一のラングミュア吸着式は適用できない．また，2.1 のカオリナイトへのストロンチウムの吸着例で示したように，電荷を持つ固体表面の電場は，支持電解質の濃度で変化するため，支持電解質濃度を一定にしておかないと吸着サイトの吸着エネルギーが変化してしまう．変異電荷を持つ固体表面の電場も，pH によって電場が変化する．永久電荷が卓越する粘土への吸着においても，pH が低くなると，プロトン濃度が高くなり，吸着するカチオンとの競合関係に変化が生じる．ストロンチウムは支持電解質のナトリウムより吸着の選択性が高く，よって，ストロンチウムの濃度が支持電解質であるナトリウムの濃度に近づいて来ると，ストロンチウムの吸着が吸着サイト近傍の電場に影響し，ラングミュア式が適用できなくなると考えられる．ラングミュア式が適用できるのは，吸着サイトの吸着エネルギーが均一であることが条件である．よって，静電気力によるイオン吸着の場合，支持電解質濃度および pH が一定であるような条件に限られる．また，支持電解質と吸着イオンに吸着力の相違がある場合は，適用範囲は，支持電解質が支配的な吸着イオンの低濃度領域に限られる．

### 3. 均質でない吸着サイトの場合

#### 3.1.2 段階ラングミュア式

土壌表面に、強い吸着サイトと弱い吸着サイトの2種類の吸着サイトがある場合、2段階のラングミュア式を適用できる(大井ら, 2000b). 全吸着サイトに占める強い吸着サイトの割合が  $f_1$ , 弱い吸着サイトの割合が  $f_2$  の場合を考えると、吸着率  $\theta$  は、次式で示される.

$$\theta = f_1\theta_1 + f_2\theta_2 \quad (17)$$

$$\theta_1 = \frac{K_1C}{1+K_1C} \quad (18)$$

$$\theta_2 = \frac{K_2C}{1+K_2C} \quad (19)$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (20)$$

ここで、 $\theta_1$  は強い吸着サイトの吸着率、 $\theta_2$  は弱い吸着サイトの吸着率、 $K_1$  は強い吸着サイトの吸着定数、 $K_2$  は弱い吸着サイトの吸着定数で、 $K_1 > K_2$ .  $f_1 = f_2 = 0.5$  の場合の(17)式を片対数グラフに描くと、Fig. 2の様になる. 低濃度で強い吸着サイトへの吸着が進み、更に濃度が上昇すると弱い吸着サイトへの吸着が進行することがわかる.

Fig. 3に、硫酸イオンのアロフェン質火山灰土への吸着の実測値と、2段階ラングミュア式による計算値を示す. この計算モデルでは、2つの吸着定数  $K_1$ ,  $K_2$  および強い吸着サイト量と全吸着サイト量が未知数であり、実測値と合うように計算値をフィッティングにより求めた. 計算値が、実測吸着等温線に良く一致している. 硫酸イオンは、内圏錯体と外圏錯体として表面に直接吸着し、拡散電気二重層中に存在する割合は少ないことが知られている(Ishiguro and Makino, 2011). 強い吸着サイトは内圏錯体、弱い吸着サイトは外圏錯体に対応すると考えられる. 硫酸イオン濃度が高濃度側で、2段階ラングミュア式と実測値のずれが見られるが、これは、高濃度領域において硫酸ナトリウムの表面沈殿が形成され始めた影響と考えられる(Ishiguro et al., 2006).

### 3.2 ラングミュア・フロイドリッヒ式

異なる吸着エネルギーを持つ吸着サイトが多数ある場合についても、ラングミュアの吸着式を用いて、次の式で考えることができる.

$$\theta = \sum_i f_i\theta_i \quad (21)$$

$$\sum_i f_i = 1 \quad (22)$$

ここで、 $f_i$  は吸着エネルギーが均質な吸着サイト  $i$  の割合、 $\theta_i$  は吸着サイト  $i$  の吸着率. これを、吸着エネルギーが連続分布していると考えて積分で記述すると、式(7)等により  $f(\varepsilon)d\varepsilon \propto f(\ln K)d(\ln K)$  と考えられることから、

次の式となる.

$$\theta = \int_{-\infty}^{\infty} \theta_L f(\ln K) d(\ln K) \quad (23)$$

$$\theta_L = \frac{KC}{1+KC} \quad (24)$$

吸着エネルギーの分布関数  $f(\ln K)$  に、ガウス分布に近いシップス分布を用いると、(23)式から次のラングミュア・フロイドリッヒ式が導かれる(Sips, 1948).

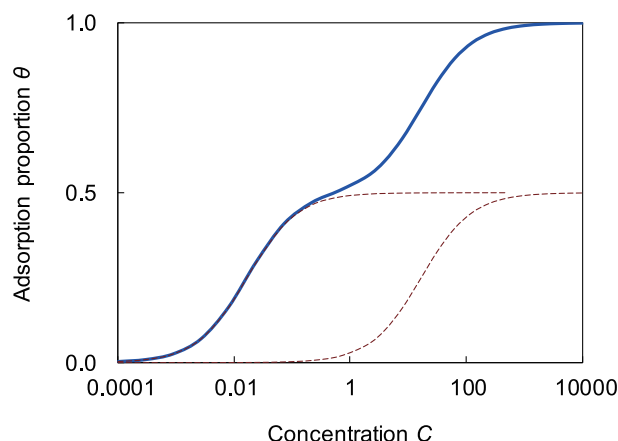


Fig. 2 2段階ラングミュア吸着式による吸着等温線. 図中の左側の点線は強い吸着サイトへの吸着等温線 ( $K_1 = 60$ ), 右側の点線は弱い吸着サイトへの吸着等温線 ( $K_2 = 0.6$ ) を表す.

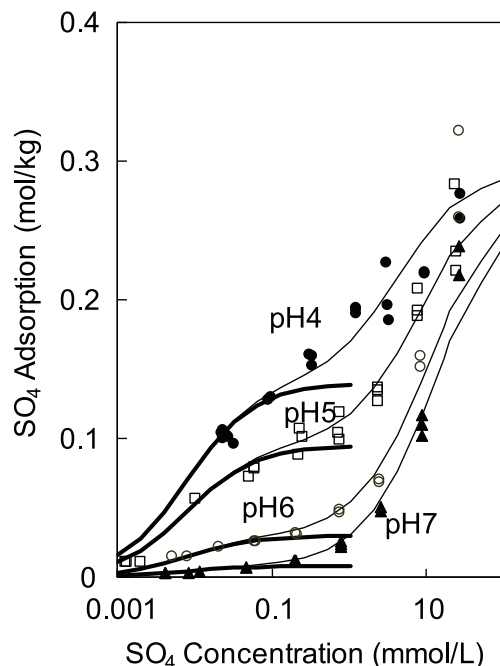


Fig. 3 アロフェン質火山灰土の硫酸イオン吸着等温線. 実測値と2段階ラングミュア吸着式による計算値との比較. 太線は、強い吸着サイトの計算値、細線は強い吸着サイトと弱い吸着サイトの合計値. (Ishiguro et al., 2006を改変)

$$\theta = \frac{K_f C^n}{1 + K_f C^n} \quad (25)$$

ここで、 $K_f$ ,  $n$  は正の定数で、 $n \leq 1$ . 低濃度で、 $K_f C^n \ll 1$  であれば、次のフロインドリッヒ式となる.

$$\theta = K_f C^n \quad (26)$$

フロインドリッヒ式が経験式として土壌への吸着によく用いられているが、この様に、多種類の吸着サイトを持つ場合と考えれば、ラングミュア式を用いて理論的な説明が可能である (大井ら, 2000b).

#### 4. 電気ポテンシャルの影響がある場合

吸着物質が電荷を持つ場合、吸着量は、吸着サイトの電気ポテンシャルの影響を受ける。(1) 式のラングミュア式においてこの影響を考慮すると、(7) 式の  $K$  は、次式のように拡張される.

$$K = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{k_B T}\right) = \kappa \exp\left(-\frac{ze\varphi}{k_B T}\right) \quad (27)$$

ここで、 $\varepsilon_1$  は電気エネルギー以外の吸着エネルギー、 $\varepsilon_2$  は電位による吸着エネルギー  $= ze\varphi$ ,  $\kappa$  は電位の影響を除いた固有定数  $= \exp(-\varepsilon_1/k_B T)$ ,  $\varphi$  は吸着サイトの電位、 $z$  は電荷符号を含む吸着イオンの価数、 $e$  は電気素量.

(27) 式を用いたラングミュア式を適用した例を Fig. 4 に示す. これは、アニオン性界面活性剤の厚層多腐植質黒ぼく土への吸着実験の結果である. 界面活性剤も黒ぼく土も負電荷を持つため、電気的には反発力が働くが、互いの疎水基表面間に働く疎水性相互作用によって吸着している. 電解質濃度が高くなると、電場の遮蔽効果により電氣的相互作用が弱くなって、吸着量が増大していることがわかる (Fig. 4a). 測定値にラングミュア式を適

用した計算結果を実線で示している. その際に求めた吸着サイトの電位も図示している (Fig. 4b). 電位の項を加えたラングミュア式は、電解質濃度が高くなると、遮蔽効果により吸着サイトの電位の絶対値が小さくなり、そのために吸着量が減少する様子を示している. 実測の吸着等温線の低濃度側は協同吸着の領域、高濃度側は界面活性剤のミセル形成領域でラングミュア式が適用できないため、その中間の部分のみに適用している (Ahmed and Ishiguro, 2015).

#### 5. 競合吸着の場合

吸着サイトは均一で、吸着分子が多成分の場合について、ラングミュア式を拡張してみよう. 各吸着サイトが独立に溶液相と平衡関係にあるとき、吸着確率は、吸着した時のエネルギー状態のみで決まる. 分子  $i$  が溶液相で  $\mu_i$  の化学ポテンシャルを持ち、吸着して  $\delta_i$  のエネルギーとなる場合、2.4 で示したように差し引き  $\delta_i - \mu_i$  のエネルギーを得る. このエネルギー差によって、分子  $i$  の吸着率が決まる. ただし、他種の分子の吸着しているサイトは存在しないとみなして、空きサイトとの関係で、次式で表される.

$$\frac{\theta_i}{\theta_{\text{ref}}} = \exp\left(-\frac{\delta_i - \mu_i}{k_B T}\right) = K_i C_i \quad (28)$$

ここで  $\theta_i$  は全サイトに対する分子  $i$  の吸着したサイトの割合、 $\theta_{\text{ref}}$  は全サイトに対する空きサイトの割合、 $K_i$  は分子  $i$  の吸着定数、 $C_i$  は分子  $i$  の平衡濃度である.  $\theta_{\text{ref}}$  は次式で表せる.

$$\theta_{\text{ref}} = 1 - \sum_i \theta_i = 1 - \left(\sum_i K_i C_i\right) \theta_{\text{ref}} \quad (29)$$

(28) 式、(29) 式の関係を用いて次式を得る (大井ら, 2000b).

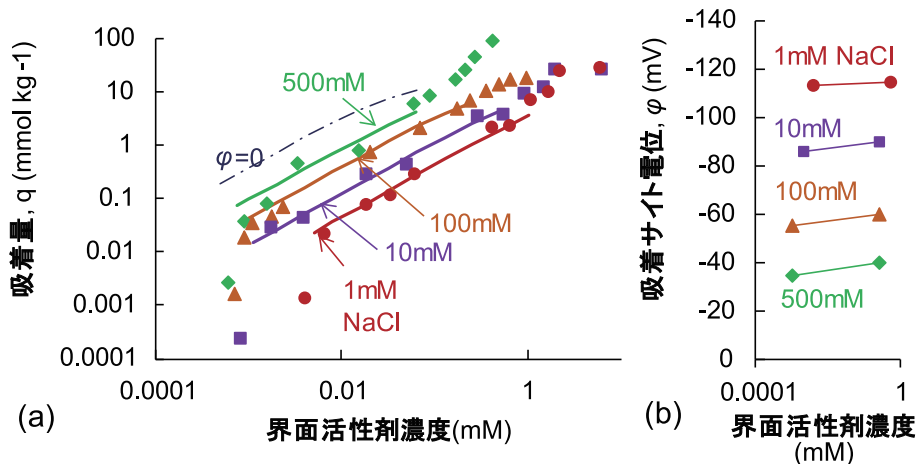


Fig. 4 多腐植質黒ぼく土へのアニオン性界面活性剤の吸着. (a) 実測吸着量とラングミュア吸着式による計算値の比較. (b) ラングミュア吸着式による吸着サイト電位の計算値. (Ahmed and Ishiguro, 2015)

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad (30)$$

競合する分子が A と B の 2 種類の場合、分子 A の吸着率は、(30) 式を用いて次式で表せる。

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \\ &= \frac{\frac{K_A}{1 + K_B C_B} C_A}{\frac{1 + K_B C_B}{1 + K_B C_B} + \frac{K_A}{1 + K_B C_B} C_A} = \frac{K_{CB} C_A}{1 + K_{CB} C_A} \end{aligned} \quad (31)$$

$$K_{CB} = \frac{K_A}{1 + K_B C_B} \quad (32)$$

競合する分子 B の濃度を一定にした場合、 $K_{CB}$  が一定となるため、(31) 式の右辺を見ると、あたかも分子 A のみのラングミュア式で表現できるように見えるが、その吸着定数  $K_{CB}$  は、分子 B の吸着定数と濃度の関数となることがわかる。

上述の様に、複数の競合吸着物質がある場合に拡張した吸着式を示した。この吸着式は、式 (28) に示したように、分子の溶液相における化学ポテンシャル  $\mu_i$  と、分子の吸着サイトにおけるエネルギー  $\delta_i$  によって決まる。しかし、土壌科学で対象となることの多い拡散二重相中を漂う吸着イオンの場合は、固体表面からの距離が一定ではない。その場合の適用は、上述のような単純化が許容できる狭い条件下に制限されると考えられるが、適用が制限される場合においても、基本的な考え方は、吸着現象を理解する上で有用であろう。

## 謝辞

関連する研究は、JSPS 科研費 JP25252042、

JP18H03963 の助成を受けたものです。

## 引用文献

- Ahmed, F. and Ishiguro, M. (2015): Effect of adsorption site potential on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate in highly humic volcanic ash soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 61: 432–439. doi:10.1080/00380768.2014.1003144
- アトキンス (2001): 9. 化学平衡. P.W. Atkins 著, 千原秀昭・中村 亘男訳 物理化学 (上) 第 6 版, pp. 227–257, 東京化学同人, 東京.
- Ishiguro, M., Makino, T. and Hattori, Y. (2006): Sulfate adsorption and surface precipitation on a volcanic ash soil (Allophanic Andisol). *J. Colloid Interface Sci.*, 300: 504–510. doi: 10.1016/j.jcis.2006.04.032
- Ishiguro, M. and Makino, T. (2011): Sulfate adsorption on a volcanic ash soil (allophanic Andisol) under low pH conditions. *Colloids Surf. A*, 384: 121–125. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.03.040
- Ning, Z., Ishiguro, M., Koopal, L.K., Sato, T. and Kashiwagi, J. (2017): Strontium adsorption and penetration in kaolinite at low  $\text{Sr}^{2+}$  concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 63:14–17, doi: 10.1080/00380768.2016.1277435
- Ning, Z., Ishiguro, M., Koopal, L.K., Sato, T. and Kashiwagi, J. (2018): Comparison of strontium retardation for kaolinite, illite, vermiculite and allophane. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317:409–419, doi: 10.1007/s10967-018-5870-9
- 大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク・コバル (2000a): 土のコロイド現象の基礎と応用 (その 17), 吸着現象の物理的基礎. *農業土木学会誌*, 68 : 351–361.
- 大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク・コバル (2000b): 土のコロイド現象の基礎と応用 (その 18), 吸着現象の物理的基礎. *農業土木学会誌*, 68 : 479–486.
- Sips, R. (1948): On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.*, 16: 490–495.

## 要 旨

ラングミュアの式は、吸着の基礎理論として最も重要であり、種々の複雑な吸着現象も、この理論に立ち返ることにより理解を深めることができる。ここでは、適用例を紹介するとともに、3 種類のラングミュア式の導き方を示す。最初に、ラングミュアが求めた吸脱着速度による平衡式を示し、質量作用の法則による方法とボルツマン分布を用いた方法についても記す。そして、土壌への吸着現象に適用する際の注意点を述べる。ラングミュア式は、拡張して利用することができる。均質でない吸着サイトにもラングミュア式が適用され、ラングミュア式を用いてフロイドリッヒ式を求めることができる。吸着分子が電荷の影響を受ける場合には、電気ポテンシャルを組み入れたラングミュア式を適用できる。ラングミュア式の考え方は、多成分の吸着へも拡張可能であることを示す。

**キーワード**：ラングミュア・フロイドリッヒの吸着式、吸脱着速度、ボルツマン分布、質量作用の法則、多成分の吸着