

2023 年第八届“数维杯”大学生

数学建模挑战赛论文

题 目 关于河流—地下水系统的水体污染研究

摘 要

近年以来,河流的污染问题非常严峻,而河流与地下水之间又有着互相转化的关系,只要河流被污染,那么地下水及其依河流分布的傍河水源地区就将无可避免地遭受到污染,这将在很大程度上影响社会经济的快速发展和居民生活中的饮水安全。

针对问题 1,河流地下水系统当中绝大部分有机污染物都会涉及对流运移、弥散、吸附等过程,我们建立了有机污染物对流传输的数学模型、对污染物运移预测的分数阶对流—弥散模型和有机污染物的吸附作用下的微分模型。借助变权重粒子追踪法去求解分数阶对流—弥散方程,该方法对每一个粒子赋予可以变化的行走概率和权重,以提高计算结果精度。

针对问题 2,要研究地下水系统中有机污染物的迁移转化机制,我们对此建立了对流—弥散模型和吸附等温线模型。首先对数据进行预处理,对于对流—弥散方程,先给出求解弥散系数的一般方法,在给定的初始和边界条件下,借助于微分方程的基本数学原理求解,给出其解析解。对于吸附等温线模型,首先分别给出三种形式,即线性等温平衡吸附模型、Freundlich 等温吸附模型及 Langmuir 模型,随之代入预处理的数据,用 Matlab 进行求解,通过绘制曲线图来刻画线性吸附系数,从而确定迁移转化机理。

针对问题 3,我们首先建立了生物降解模型,通过对数据的预处理,发现有机物浓度与微生物浓度、降解天数呈非线性关系。通过 SPSS 非线性回归拟合得到降解速率常数,并用此来分析微生物对有机污染物的降解特性。

基于有机污染物的迁移转化理论,建立了对流—弥散模型、吸附等温线模型和生物降解模型,都能较好地拟合题目中的实测数据,并对地下水系统中的有机污染物的运移规律做了模拟。

关键词 分数阶对流—弥散模型; 吸附等温线模型; 生物降解模型; Matlab 拟合

目 录

一、 问题重述	1
1.1. 背景分析	1
1.2. 问题重述	1
二、 问题分析	1
2.1. 问题 1 的分析	2
2.2. 问题 2 的分析	2
2.3. 问题 3 的分析	2
三、 模型假设	2
四、 定义与符号说明	3
五、 模型的建立与求解	4
5.1. 问题 1 的模型建立与求解	4
5.1.1. 模型的建立	4
5.1.2. 模型的求解	7
5.1.3. 结果	9
5.2. 问题 2 的模型建立与求解	9
5.2.1. 模型的建立	10
5.2.2. 模型的求解	18
5.2.3. 结果	21
5.3. 问题 3 的模型建立与求解	21
5.3.1. 生物降解模型的建立	21
5.3.2. 生物降解模型的求解	23
5.3.3. 生物降解模型的结果	26
六、 模型的评价及优化	26
6.1. 误差分析	26
6.1.1. 针对于问题 2 的误差分析	26
6.1.2. 针对于问题 3 的误差分析	26

6.2. 模型的优点	27
6.3. 模型的缺点	27
6.4. 模型的推广	27
参考文献	28
附 录	29

一、问题重述

1.1.背景分析

地球上的水根据地形和气候的变化，在大气、地表和地壳的岩石空间之间迁移。在这种情况下，河流和地下水的相互作用是自然界中一个十分重要的过程。当河流被污染时，河流周围的地下水和水源不可避免地被污染，由于工业和农业的迅猛发展和人民生活水平的提高，污染物的排放总量与日俱增。许多工业、农业和生活废水在不遵守排放标准的情况下直接或间接排入河流和其他地表水，造成河流和其他地表水的污染，严重危害了工农业的正常运转与人类社会的稳定[1]。而地下水污染中最难处置的是有机污染，因此，从理论的角度来看，研究有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征是具有十分重要的理论意义。

1.2.问题重述

研究表明，有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征主要包括对流输送、水动力弥散、吸附和阻滞等物理过程、化学过程和生物转化过程。因此，研究河流-地下水系统中有机污染物的对流、分散和吸附是研究地下水污染的前提，对了解有机污染的机理、制定控制措施、确定控制和修复技术具有重要意义。但是，在实施过程中需要解决以下等问题。本文涉及到以下问题：

- 1.本文通过查阅相关文献和资料，分析并构建了河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散和吸附的数学模型。
- 2.利用有机污染物在河流地下水系统中对流、扩散的相关参数和吸附动力学试验结果数据，建立数学模型，研究有机污染物在河流地下水系统中的迁移和转化机理。
- 3.生物降解是污染物的一个非常重要的转化过程，本文充分考虑了生物降解对有机污染物转化的影响，并建立了数学模型，分析了微生物对有机污染物的降解特性。

二、问题分析

2.1.问题 1 的分析

基于河流—地下水系统水体污染问题，其中最为严峻的是有机污染。针对于此，我们对于有机污染物的对流作用，在有机物的浓度随时间和空间的变化遵循质量守恒的前提下，建立了对流传输模型。实际上，污染物在含水层中运移时，一般都会发生弥散现象。因此，我们建立了分数阶对流—弥散方程去描述有机污染物的弥散。污染物在含水层中运移时，由于介质的吸附，使某些污染物数量减少，因此吸附对于污染物的迁移起到了重要的控制作用。考虑有机污染物与吸附剂之间的物理化学反应，建立吸附—解吸动力学模型去描述有机污染物的吸附作用。

2.2.问题 2 的分析

对于有机污染物在河流—地下水系统中的迁移转化机理，基于题中所给的对流及弥散试验参数、吸附动力学试验数据和等温平衡吸附试验数据等，我们依次建立了对流—弥散模型及线性等温平衡吸附模型，针对其对流—弥散模型，我们给出了其解析解，而对于线性等温平衡吸附模型，我们运用 Matlab 等数学软件进行求解，并且绘制曲线图表示其结果。

2.3.问题 3 的分析

问题 3 属于函数拟合问题，考虑生物降解作用对有机污染物转化的影响，结合表 4 中有机物浓度、微生物浓度、降解经历天数数据的特点，我们建立了微生物降解有机污染物的一级动力学方程表达式，并利用 SPSS 非线性回归拟合得到降解速率常数值，最后根据计算结果分析微生物对有机污染物的降解特性。

三、模型假设

1. 假设题目所给的数据真实可靠。
2. 弥散系数为常数，不随污染物迁移的时间和距离的变化而变化。
3. 地下水流为恒定水流，即流速为常数。

4. 假设忽略空气中的分子对吸附作用的影响。
5. 对于 Langmuir 模型，假设吸附剂分子间没有相互作用。

四、定义与符号说明

表 4-1 符号定义与说明

符号定义	符号说明
C	有机污染物的浓度
t	时间
x	距离
v	流速
α	时间分数阶数算子
β	空间分数阶算子
D	弥散系数
W_i	第 i 个粒子的权重写为
$\sum_i W_i$	到达 X 点的粒子总和
N	初始时刻释放的粒子总数
q	吸附剂表面上的污染物质量
μ	权重函数
S	单位介质上吸附的溶质的量
K_d	线性分配系数
S_0	单位介质最大吸附容量
b	表面吸附亲合性常数
K_f	吸附作用强度
$\frac{1}{n}$	衡量等温线线性程度
R_d	污染物改变率
$erfc$	余补误差函数
$C_0(x, y, z, t)$	给定边界的时间和空间函数

$D_m(\theta)$	分子扩散系数
$D_h(V)$	机械弥散系数
α_L	纵弥散度
α_T	横弥散度
v_i	i 方向的平均孔隙流速
v_j	j 方向的平均孔隙流速
M_t	t 时刻微生物浓度
M_0	初始微生物浓度
C_t	t 时刻有机物浓度
C_0	初始有机物浓度
t_1	降解经历天数
k	有机污染物的降解速率常数

五、模型的建立与求解

5.1.问题 1 的模型建立与求解

5.1.1.模型的建立

河流-地下水系统是指河流和地下水相互作用的系统。作为一种广泛分布在水体中的污染物，有机污染物在河流-地下水系统中的迁移和转化涉及复杂的物理、化学和生物过程，本文研究的河流对地下水的影响主要涉及对流、扩散和吸附。因此，对河流和地下水系统中有机污染物的对流、扩散和吸附进行数学建模，对于保护和管理水生环境具有重要意义。地下水中的有机污染物存在于一个不断变化的物理、化学和生物相互作用的系统中，其运动是非常复杂的^[2]。本文基于质量守恒方程和动量方程，建立了以下河流-地下水系统中有机污染物的对流、扩散和吸附的数学模型。

1. 对流传输模型

对流作用是指在流体动力的作用下，污染物从一个区域移动到另一个区域的过程，而污染物的成分没有任何变化，即其空间位置发生迁移^[3]。单位体积的地下水溶液中的

污染物质量被称为有机污染物浓度。本文采用的对流传输模型考虑了污染物在河流和地下水系统中通过水的运动进行传输,有机污染物浓度的时间和空间变化基于质量守恒方程,即根据大气环境和生物源的同质化反应模型,地下水环境中的实际迁移和转化过程以及对有机污染物的规律都被考虑在内,建立了物质对流传输的数学模型:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

其中, C 表示有机污染物的浓度, t 表示时间, x 表示距离, v 表示流速。该方程描述了有机污染物传输速度与水流速度相等。计算该过程的分析解时通常假定:(1) 弥散系数为常数,不随污染物迁移的时间和距离的变化而变化。(2) 地下水流动是稳定水流,即流量为常数。

2. 对流-弥散作用模型

传统的整数阶对流-弥散方程可以较好地描述自然界当中及示踪实验中污染物运移过程的早到达和拖尾等现象^[4],但是如果用来进行污染物的迁移预测,一定会产生误差,对有机污染物的预警及有机污染物修复技术将失去意义。同时,传统的对流-弥散方程对于数学来说,是描述溶质在时间与空间上的改变规律,是溶质迁移运算的基础,虽然在一些应用当中是可以解决一些问题,但其实对溶质的异常运移表述地并不充分^[5]。

对于有机污染物迁移最早是由基于 Fick 定律的对流-弥散方程表述,但是由于其是基于非常理想的介质,在自然条件下是并不适用的。因此,修改原本传统的 Fick 定律,去得到一个新的去描述溶质异常运移的分数阶对流-弥散方程进行预测。部分作者去修改了传统的 Fick 扩散进而得到分数阶对流-弥散方程,由于这个分数阶对流-弥散方程对自然界的异常运移的预测具有其普遍通用性,因此它获得了不错的效果。

分数阶的对流-弥散方程,可分为以下的三种形式:时间-空间分数阶的对流弥散方程、时间-分数阶的对流弥散方程、空间-分数阶的对流弥散方程。我们应用较为广泛的时间-空间分数阶的对流弥散方程可以将其写为:

$$\frac{\partial^\alpha C(x,t)}{\partial t^\alpha} = -v_x \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + D_x \frac{\partial^\beta C(x,t)}{\partial x^\beta}$$

其中, C 表示有机污染物的浓度, α 表示时间分数阶算子,取值是 $(0,1]$; β 表示为空间分数阶算子,取值是 $(1,2]$; v 表示为流速; D 表示为弥散系数。当 α 和 β 取值的不同,

也会表现出其不同的特征。

当 $\alpha = 1$ 时，可变为如下的形式：

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

上述方程为空间一分数阶的对流弥散方程，它可以用来表述穿透曲线的早到达现象。

当 $\beta = 2$ 时，可变为如下的形式：

$$\frac{\partial^\alpha C(x,t)}{\partial t^\alpha} = -v_x \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

上述方程为时间一分数阶的对流弥散方程，它可以用来表述穿透曲线的拖尾现象。

3. 吸附作用模型

吸附作用是指各种溶液里的溶质，蒸汽以及气体被吸着在固体或液体物质表面上的作用，吸附作用也指吸附剂和吸附质之间的相互作用，吸附剂是具有吸附性的物质，被吸附的物质叫吸附质^[6]。影响吸附的因素有 pH，温度，离子强度等。对河流-地下水系统而言，吸附是指水中的吸附质在固态吸附剂表面或细孔体积内的净积量，其具体表现为吸附质浓度的相应降低，相对应的解附则是吸附质离开固液界面进入水相导致的吸附量下降的现状。根据吸附作用力的不同，吸附可以分为物理吸附和化学吸附，物理吸附可以看作凝聚现象，化学吸附则可以看作固体-液体界面上发生的化学反应。

以动力学的角度对吸附动力学进行吸附速率与活化能关系的研究，它主要为描述污染物在水间的分布随时间的变化规律提供理论基础。吸附热力学主要研究平衡吸附过程，吸附动力学主要研究吸附的非平衡过程。在非平衡吸附中，有机化合物在沉积物上的吸附速率不仅取决于沉积物上的吸附量，还取决于水中有机化合物的浓度。

利用 Fick 第一定律和物质平衡原理得到了颗粒扩散的数学模型^[7]，并将此模型作为处理吸附质在吸附剂内扩散的经典方法，得到了吸附量的计算公式：

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W} = \frac{2\pi}{W} \int_0^{r_0} q(r)_t r dr$$

其中 q_t 是 t 时刻吸附质在吸附剂微孔表面和微孔溶液内部的平均浓度 ($g \cdot g^{-1}$)； V 是水体积； W 是与吸附质相作用的吸附剂的质量 (g)； C_0 是吸附质在水中的起始浓度 ($g \cdot cm^{-3}$)；

C_t 是 t 时刻吸附质在水中的浓度 ($g \cdot cm^{-3}$)； r_0 是吸收剂颗粒半径 (cm)。

解吸作用可使被吸附的元素从固相表面转移到地下水中继续迁移，本文运用吸附-解吸动力学模型，考虑有机污染物与吸附剂之间的物理化学反应，对于河流-地下水系统中有机污染物的吸附作用，建立河流-地下水系统中有机污染物的吸附作用下的微分方程：

$$\frac{dq}{dt} = \alpha_1 C - \alpha_2 q, C = \frac{q}{V}$$

其中 q 是吸附剂表面上的污染物质量； α_1, α_2 分别是吸附和解吸速率常数。

5.1.2.模型的求解

对于传统的粒子追踪方法来说，它对释放的粒子给予相同的权重，相对浓度是到达某一区间的粒子总数与释放的粒子总数的比值，对于到达概率较小的区间，则捕捉到的粒子总数是有限的且并不稳定，会造成这些区间的计算结果十分振荡。与此同时，对于到达概率小于释放粒子总数的倒数的時候，这个粒子追踪的方法将无法进行模拟。所以，在用粒子追踪方法去求解分数阶的对流-弥散方程的時候，又在释放的粒子总数有限的情况之下，那么计算所得到的精度会远小于释放粒子的总数的倒数，计算时间与释放的粒子总数是成正比的，增加粒子数是可以提高我们的求解精度，但同时会增加较大的计算量，从而限制了它在复杂的模型中的应用。我们为了解决等权重粒子追踪法中的计算精度低的问题，同时为了不增加其计算量，因此我们引入了变权重粒子追踪方法去进行求解。

变权重粒子追踪方法^[4]，粒子行走的原理和传统的粒子追踪方法相同，但是其每一次跳跃之后，各个粒子的权重都要依据所在点的到达概率和总权重去做调整。在初始时刻，释放的各个粒子权重我们都设为 1，所有粒子权重的总和是等于释放粒子总数。之后，我们保持所有粒子权重总和不变，用来确保质量守恒情况下去调整粒子权重，它的变权重过程如下所示：

(1) 在初始时刻，设所有粒子的权重为 1，我们假设在某一时刻粒子到达某一位置的概率是 $p(x, t)$ ，设第 i 个粒子的权重写成 W_i ，那么 $p(x, t)$ 可以通过下面的公式进行计算：

$$p(x, t) = \sum_i W_i / N \quad (5.1)$$

其中, $\sum_i W_i$ 表示为到达 X 点的粒子总数; N 表示为初始时刻释放的粒子数目。

(2) 开始随机行走

来计算总的行走时间 T 和到达位置 X , 计算公式如下所示:

$$\begin{cases} T(n) = \sum_{i=0}^n \tau(i) \\ X(n) = \sum_{i=0}^n dx(i) \end{cases}$$

同时根据公式 (5.1) 去更新到达点 X 的概率。

(3) 更新权重

我们定义 $r = W_i / p(x, t)$, 同时取整, 标记是 $[r]$ 。当 $[r]$ 大于 1.0 时, 这时将原粒子分成 $[r]$ 份, 每一份我们以原概率去继续独立行走, 但每一份权重变成 $W_i / [r]$; 当 $[r]$ 等于 1.0 的时候, 则粒子权重是不变的, 我们还以原概率去继续行走; 当 $[r]$ 小于 1.0 的时候, 相应粒子的权重是较小的, 对溶质浓度的贡献进而相对较小, 因此我们为了便于计算, 去增加粒子的权重, 同时我们减少行走概率, 权重变成 W_i / r , 行走概率变成 r , 因此终止行走概率则变为 $1 - r$ 。

(4) 去重复 (2) (3) 的步骤, 直到在时间和空间上, 满足需要计算的所有要求。

上述的变权重粒子追踪法的流程如下图 5-1 所示。

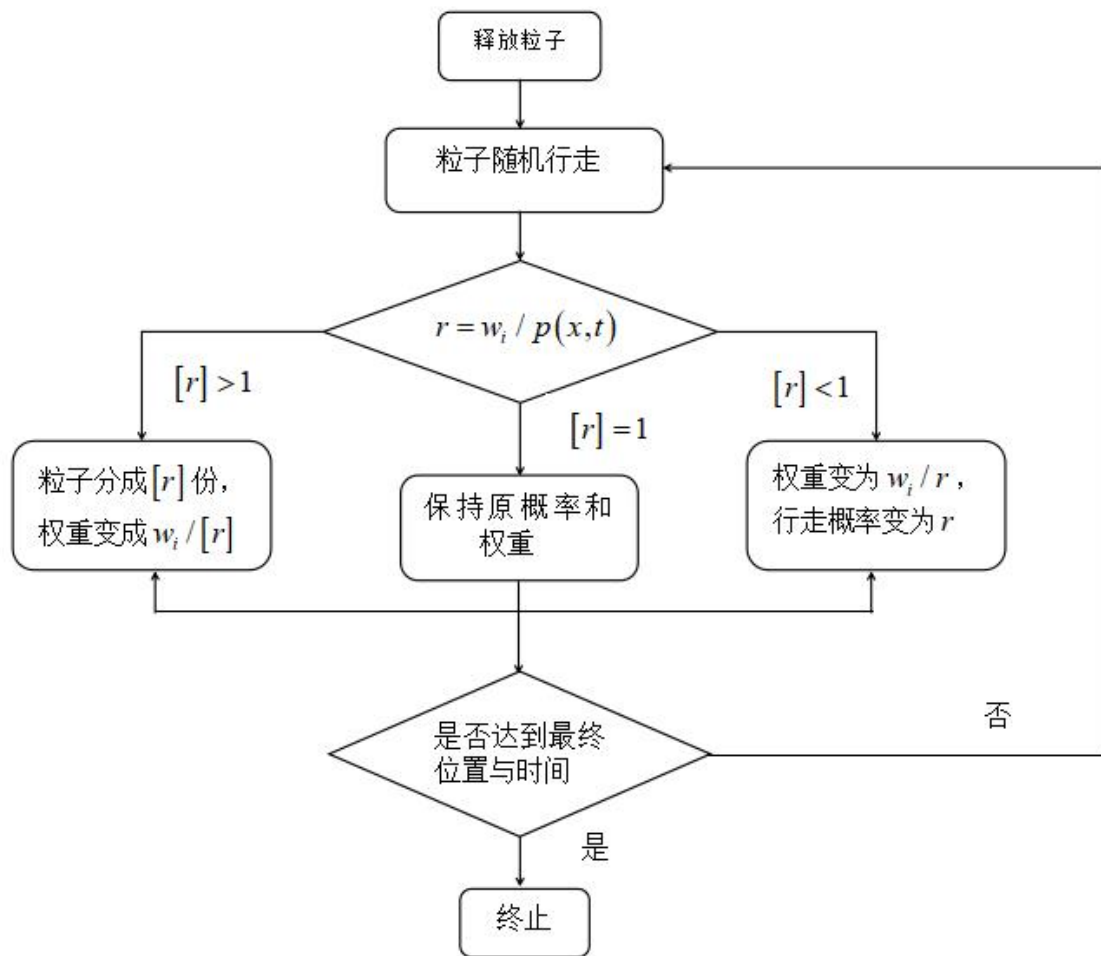


图 5-1

5.1.3.结果

本文是在粒子追踪模拟求解分数阶的对流—弥散方程的基础之上，我们提出了相应的变权重粒子追踪法。此方法对每一个粒子给予可以变化的行走概率和权重，每一次粒子跳跃之后，我们根据到达点位的概率与粒子原权重的比值，相应地去调整粒子的数量、权重、及行走概率，以此来提高计算结果精度。

5.2.问题 2 的模型建立与求解

5.2.1.模型的建立

1. 对流—弥散模型的建立

对流—弥散方程目前存在着很多的求解方法，但是我们不管应用哪种方法，在求解对流—弥散方程之前，我们的首要问题是针对其具体问题去确定弥散系数，这一部分对于解的精确性和合理性是具有很大的影响的，所以对弥散系数的研究和探索是非常有意义的。对于本题，已经给出某有机污染物的弥散系数 D ，因此我们给出求解弥散系数的一般方法。

(1) 先确定弥散系数

通常将分子扩散和机械弥散统称为水动力弥散^[3]。但是当对流速度相当大的时候，机械弥散的作用会远超过分子扩散的作用，因此在水动力弥散中我们只需考虑机械弥散的作用即可^[8]。在实际应用当中，有的作者将这个水动力弥散系数表示成类似于分子扩散系数的指数函数形式，他们认为纵向弥散系数对孔隙水流速是不敏感的。但是我们从文献资料上来看，目前不少作者将水动力弥散系数表示成类似于机械弥散系数形式的线性函数，他们认为其与平均孔隙流速的一次方是成正比的^[9]。

公式法是依据影响水动力弥散系数的很多主要因素及其研究经验，进而去提出的确定水动力弥散系数的直接方法^[3]。水动力弥散系数是整体反映有机污染物的参数指标，它既和有机污染物的溶质相关，又受含水层样品的干密度和平均孔隙流速的影响。其一般表达式如下：

$$D(\theta, C) = D_m(\theta) + D_h(V)$$

式中： $D_m(\theta)$ —分子扩散系数

$D_h(V)$ —机械弥散系数

当我们的对流速度相当大的时候，机械弥散作用会远超过分子扩散作用，因此水动力弥散中只需考虑机械弥散作用，此时，水动力弥散系数的表达式如下：

$$D = av\delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{v}$$

式中： $v = \sqrt{v_i^2 + v_j^2}$

α_L 、 α_T —分别为纵、横弥散度

v_i 、 v_j —两个方向的平均孔隙流速

δ_{ij} —下标相同时为 1，不同时为 0

前面我们讨论的有机污染物的迁移转化，是要描述其有机污染物在地下水中迁移转化的一般规律，因此我们必须给出边界条件和初始条件才能求解污染物浓度的分布情况。

(2) 方程的边界条件及初始条件

边界条件我们一般可以分为三种：

① *Dirichlet* 边界条件：给定边界 Γ_1 上的浓度分布，它的数学表达式如下：

$$C(x, y, z, t)|_{\Gamma_1} = C_0(x, y, z, t) \quad t > 0, \quad (x, y, z) \in \Gamma_1$$

式中： $C_0(x, y, z, t)$ —给定边界的时间和空间函数

② *Neuman* 边界条件：给定确定的边界 Γ_2 上的浓度梯度，它的数学表达式如下：

$$\left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] n_i |_{\Gamma_2} = f(x, y, z, t) \quad t > 0, \quad (x, y, z) \in \Gamma_2$$

式中： f —已知函数，

n_i —余弦。

③ *Cauchy* 边界条件：给定确定边界 Γ_3 上的边界浓度分布及梯度，它的数学表达式如下：

$$\left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} - v_i C \right] n_i |_{\Gamma_3} = g(x, y, z, t) \quad t > 0, \quad (x, y, z) \in \Gamma_3$$

式中： g —已知函数

左侧的第一项表示成弥散通量，左侧的第二项表示成对流效应。

初始条件如下：

在计算区域 Ω 上，我们给定初始时刻的浓度分布，它的数学表达式如下：

$$C(x, y, z, t) = C_f(x, y, z, t) \quad t = 0, \quad (x, y, z) \in \Omega$$

式中： C_f —已知函数，由最初实测来确定。

(3) 解析解

解析解法目前可能是较为有效、较为经济的求解方法。解析解法不但是初步预测地

下水的污染程度的最佳方法，而且在反求迁移参数上都是十分方便的。它主要是利用微分方程的某些数学原理，在我们给定的初始条件和边界条件下，去求解迁移方程。

① 如果浓度是恒定输入的，并且有机污染物是既不吸附也不衰减的，此时，方程可变为如下形式：

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \\ C(x, t) \Big|_{t=0} &= 0 \quad -\infty \leq x \leq +\infty \\ -D \frac{\partial C}{\partial x} + vC \Big|_{x=0} &= \begin{cases} vC_0 & 0 \leq t \leq t_d \\ 0 & t > t_d \end{cases} \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} &= 0\end{aligned}$$

其解析解为：

$$C(x, t) = \begin{cases} A_1(x, t) & 0 < t \leq t_d \\ C_0 [A_1(x, t) - A_1(x, t - t_d)] & t > t_d \end{cases}$$

式中：

$$\begin{aligned}A_1(x, t) &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt}{2(Dt)^{1/2}} \right] + \left(\frac{v^2 t}{\pi D} \right) \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4Dt} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2 t}{D} \right] \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x + vt}{2(Dt)^{1/2}} \right]\end{aligned}$$

注： erfc 为余补误差函数， v 为流速。

② 如果有机污染物在水体中发生吸附，但是它不发生衰减，且输入浓度是常数，则我们的基本方程为：

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

初始条件与边界条件如上所示。它的解析解为：

$$C(x, t) = \begin{cases} A_2(x, t) & 0 < t \leq t_d \\ C_0 [A_2(x, t) - A_2(x, t - t_d)] & t > t_d \end{cases}$$

式中：

$$A_2(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x - vt}{2(Dt)^{1/2}} \right] + \left(\frac{v^2 t}{\pi D R_d} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{(R_d x - vt)^2}{4 D t R_d} \right] - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2 x}{D R_d} \right] \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x + vt}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$

R_d 为污染物改变率。

③ 如果有有机污染物在水体中同时发生吸附和衰减反应，但是连续输入的浓度是常数， λ 为衰减系数，则解析解为：

$$C(x, t) = \begin{cases} C_0 A_3(x, t) & 0 < t \leq t_d \\ C_0 [A_3(x, t) - A_3(x, t - t_d)] & t > t_d \end{cases}$$

式中：

$$A_3(x, t) = \frac{v}{u+v} \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x - vt}{2(DR_d t)^{1/2}} \right] \exp \left[\frac{x(v-u)}{2D} \right] + \frac{v}{u+v} \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x + vt}{2(DR_d t)^{1/2}} \right] \exp \left[\frac{x(v+u)}{2D} \right] + \frac{v^2}{2DR_d(\lambda - \alpha)} \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x - vt}{2(DR_d t)^{1/2}} \right] \exp \left[\frac{vx}{D} + (\alpha - \lambda)t \right]$$

$$u = \left[v^2 + 4DR_d(\lambda - \alpha) \right]^{1/2}, \quad \alpha = 0.$$

2. 吸附等温线模型的建立

吸附等温式是在一定温度下，吸附量与溶液浓度之间关系的数学表达。表面吸附的结果是在溶液和气相的界面上形成一个薄的表面层，这个表面层在浓度和性质上与两个体相不同，这两个体相在组成和性质上是不均匀的。吸附等温线是指在初始浓度条件下加入适量的固体和液体相，通常在 6 到 8 之间，让它们吸附一段时间（通常是 12 或 24 小时），并计算系统中的残留离子浓度所得到的吸附量。通过模型拟合确定的理论最大吸附能力是一个重要的参数，表明材料的吸附性能^[10]。

吸附等温线模型是将吸附现象描述为在给定温度下吸附的物质数量和吸附物浓度之间的关系。吸附等温线模型是研究吸附现象的一个重要工具，有助于了解吸附过程的性质并对其进行优化。下表显示了四种不同河流沉积物的吸附系统的吸附动力学，初始有机污染物浓度约为 0.5mg/L，在不同的吸附时间测量的固相和液相中的有机物浓度。

表 5-1 某有机物在河流 X 段吸附体系中不同时间液相浓度

时间/ (h)	某有机物在河流 X 段吸附体系中不同时间液相浓度 (mg/kg)			
	S1	S2	S3	S4
0	0.495	0.495	0.495	0.495
0.5	0.355	0.401	0.225	0.367
1	0.312	0.327	0.086	0.84
1.5	0.305	0.28	0.08	0.224
2	0.31	0.246	0.078	0.195
2.5	0.314	0.255	0.068	0.174
3	0.325	0.269	0.085	0.185
4	0.353	0.186	0.093	0.202
7	0.36	0.324	0.138	0.199
10	0.359	0.354	0.149	0.197
13	0.362	0.349	0.171	0.196
16	0.371	0.352	0.169	0.199
20	0.365	0.344	0.172	0.198
24	0.364	0.347	0.173	0.199

表 5-2 某有机物在河流 X 段吸附体系中不同时间固相浓度

时间/h	某有机物在河流 X 段吸附体系中不同时间固相浓度 (mg/kg)			
	S1	S2	S3	S4
0.5	3.3	1.84	3.6	2.18
1	2.73	2.58	5.09	3.01
1.5	2.8	3.05	5.05	3.61
2	2.75	3.39	5.07	3.9
2.5	2.71	3.30	5.17	4.11
3	2.6	3.16	4.8	4
4	2.32	2.99	4.3	3.83
7	2.25	2.61	4.41	3.86

10	2.26	2.31	4.36	3.88
13	2.23	2.36	4.14	3.89
16	2.14	2.33	4.16	3.86
20	2.2	2.41	4.13	3.87
24	2.21	2.33	4.12	3.86

以下图 5-2 和图 5-3 表明河流沉积物 S1、S2、S3、S4 对某有机物的吸附有着相似趋势速率曲线，即都经历了某有机物在固相沉积物上的单位吸附量在数小时的短时间内增加到最高值，然后又在数小时的短时间内快速降低，直至达到平衡状态。

图 5-2 和图 5-3 表明在此实验中，沉积物 S1、S2 与 S3、S4 相比，S3、S4 的吸附体系在达到平衡态时对有机物吸附量明显较高。

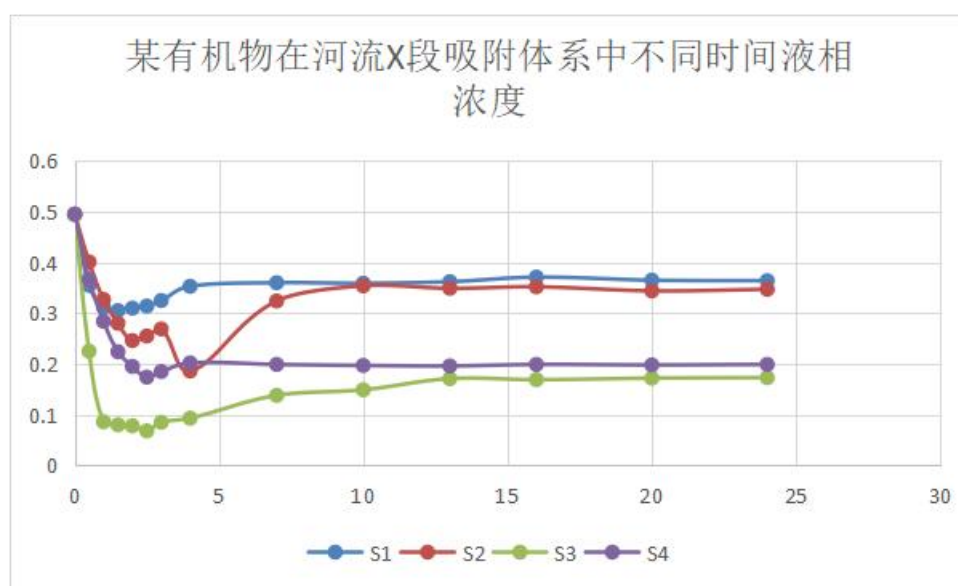


图 5-2

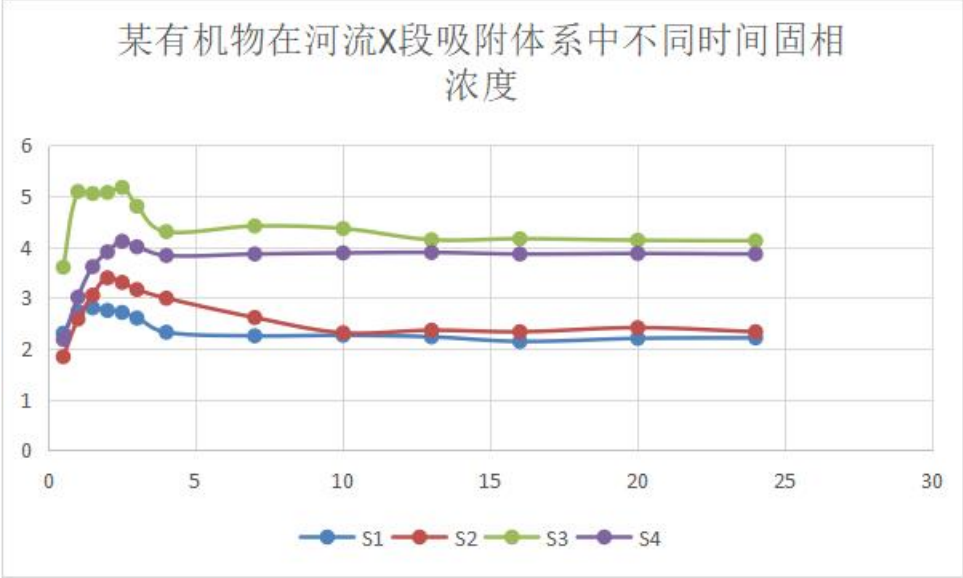


图 5-3

图 5-2 表明液相有机物浓度随时间的增加先减少，然后增加，总体趋势减少，最后趋于稳定，吸附体系进入慢速平衡期，在这个阶段中吸附和解吸作用同时发生，在试验时间内，吸附动力学曲线表现为单位介质吸附量基本稳定在某一固定值上。

表 5-3

河流沉积物类型	S1	S2	S3	S4
最大吸附量（mg/kg）	0.185	0.24	0.427	0.321
达到最大吸附量所用时间（h）	2.0	2.5	2.5	2.5

大量研究表明，吸附介质对污染物的等温平衡吸附符合某一规律，有机污染物在固相介质上的吸附量与达到平衡状态时其液相浓度之间的依赖关系可用某个等温吸附方程式表示，一般依据线性吸附方程、Freundlich 方程以及 Langmuir 方程来显示其中的规律^[11]。吸附等温线模型的应用范围非常广泛，包括环境污染治理、化学工业、生物医药等领域。例如，在环境污染治理中，吸附等温线模型可以用来研究吸附剂对污染物的吸附能力，优化吸附剂的选择和使用条件，提高污染物的去除效率。吸附等温线模型是研究吸附现象的重要工具，它可以帮助我们更好地理解吸附过程的本质和优化吸附过程，

为环境污染治理、化学工业、生物医药等领域的发展提供有力支持。

(1) 线性等温平衡吸附模型

线性等温平衡吸附模型反映了有机物在固相介质上的吸附量与其液相浓度成线性的特点，其方程式可表示为

$$S = K_d \cdot C$$

式中： S - 单位介质上吸附的溶质的量 (mg/kg)

C - 吸附平衡时溶质的液相浓度 (mg/L)

K_d - 线性分配系数 (L/kg)

由于此模型形式简单，并且在有机物污染浓度较低时能较好的代表实际情况，因此吸附等温平衡模型得到了广泛的应用。

(2) Freundlich 等温吸附模型

Freundlich 等温吸附模型是非线性的吸附模型科学研究中常被用于描述溶质在非均质介质表面的吸附特性，可表示为：

$$S = K_f \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

式中： K_f - Freundlich 常数，表示吸附作用强度；

$\frac{1}{n}$ - 常数，用来衡量等温线线性程度，当 $\frac{1}{n} = 1$ 时，方程式即为线性吸附方程

式。

当介质表面是匀质时，用线性吸附方程与 Freundlich 方程比较合理，但一般情况下介质表面都是非均匀情况使用上述关系式是不恰当的，因此在这些情况下可以采用更复杂的方程式来解决，其中最常用的 Langmuir 模型。

(3) Langmuir 模型

Langmuir 模型假设吸附剂分子间没有相互作用，且吸附剂分子成单分子层排布在沉积物表面，它通过物理微观模型结合统计力学和动力学方法导出。其方程式表示为：

$$S = \frac{S_0 \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

式中： S_0 - 单位介质最大吸附容量 (mg/kg)

b - 关于表面吸附亲合性常数 (mg/L)

上述三种吸附模型能描述大多数的等温平衡吸附过程，但在一些特殊情况下，由于吸附过程中化合物浓度范围较大溶质的固相浓度与液相浓度之间不能用上述三种方程中的某一个来描述，需要把其中的某两个方程结合起来使用的双模式模型，将线性方程与和 Freundlich 方程结合起来模拟有机污染物在介质中的吸附可得到下式：

$$S = K_d \cdot C + K_f \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

将线性方程与 Langmuir 方程结合起来可得到下式：

$$S = K_d \cdot C + \frac{S_0 \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

线性模型常用于固液吸附体系中，描述介质吸附量和溶液浓度之间的关系，可以有效反应有机污染溶质被介质吸附速率的快慢。双模式模型方程在相关的科学研究中已经发现，一些能够吸收大组分有机化合物的天然吸附剂和含有高活性吸附位点的组分都能够用双模式模型拟合出来。在低浓度时，Langmuir 和 Freundlich 项在整体等温线类型中占主导地位，高浓度时，吸收项占主导地位。

5.2.2.模型的求解

取不同的方程系数和污染物输入形式，得到了不同形式的解析解：

$$C(x,t) = \begin{cases} A_i(x,t) & 0 < t \leq t_d \\ C_0 [A_i(x,t) - A_i(x,t-t_d)] & t > t_d \end{cases}, \quad i=1,2$$

$$C(x,t) = \begin{cases} C_0 A_3(x,t) & 0 < t \leq t_d \\ C_0 [A_3(x,t) - A_3(x,t-t_d)] & t > t_d \end{cases}$$

给出对流—弥散模型解的具体函数形式，从解的表达式中就可以算出任何对应值。

将预处理数据带入上述模型，通过 Matlab 软件拟合绘制 $S-C$ 曲线图，即可求出线性吸附模型的线性吸附系数。

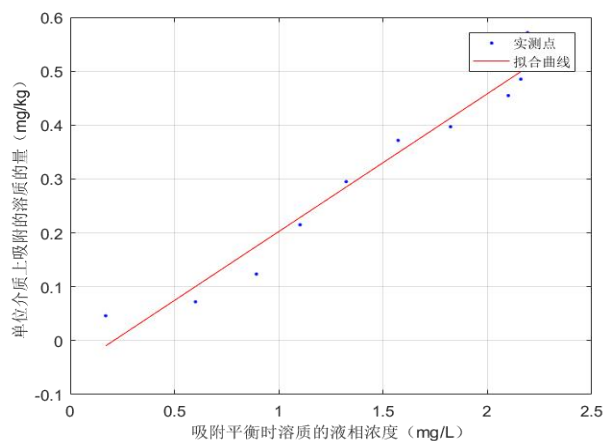


图 5-4

通过对数变换，将 Freundlich 等温吸附模型式线性化，可变化为

$$LgS = \frac{1}{n}LgC + LgK_f$$

通过 Matlab 软件拟合绘制 $LgS - LgC$ 曲线图，则根据直线斜率及其截距即可得到 Freundlich 常数 K_f 和衡量等温线线性程度的常数 $\frac{1}{n}$ 。

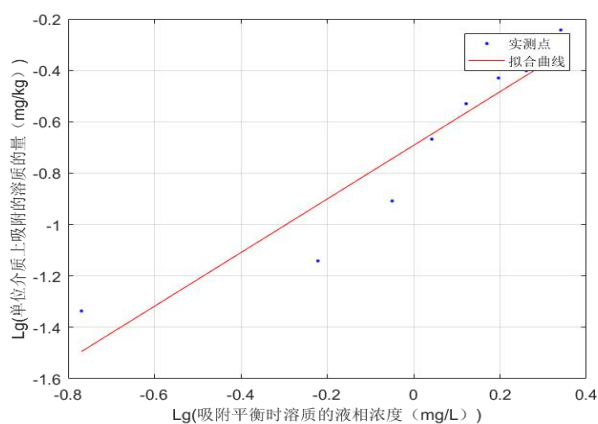


图 5-5

通过线性变换，Langmuir 吸附模型方程式可变换为

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{S_0}$$

绘制 $\frac{1}{S} - \frac{1}{C}$ 曲线图，则根据直线斜率及其截距即可得到最大吸附容量 S_0 及表面吸附亲合性常数 b 。

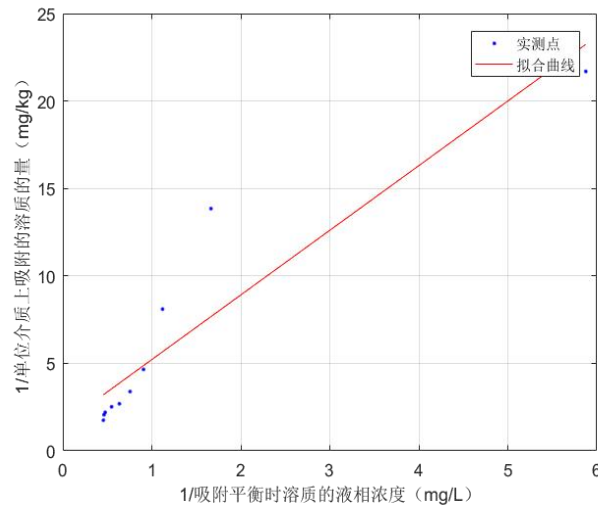


图 5-6

线性模型与 Langmuir 模型结合的双模式模型式可以变换为:

$$LgS = Lg^2C + Lg(K_d + S_0 + b) \cdot LgC + Lg(K_d + b)$$

记 Lg^2C 前的系数为 p_1 , $Lg(K_d + S_0 + b)$ 的值记为 p_2 , $Lg(K_d + b)$ 的值记为 p_3 , 对 $LgS - LgC$ 二阶曲线图进行 Matlab 拟合, 得出以下结论:

$p(:, :, 1) =$

-0.2880 -0.1853

$p(:, :, 2) =$

1.0233 0.9134

$p(:, :, 3) =$

0.6324 0.0975

观察曲线方程 $LgS - LgC$ 的系数不为 1，那么需要进行修正。修正后的双模式模型形式如下：

$$S = \mu K_d \cdot C + K_f \cdot C^{\frac{1}{n}} (1 - \mu)$$

$$S = \mu K_d \cdot C + \frac{S_0 \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} (1 - \mu)$$

式中： μ - 权重函数

5.2.3. 结果

通过对流—弥散方程及其解析解，我们知道河流-地下水系统中有机污染物随着平均孔隙流速及孔隙度的增大，随之弥散系数会有大幅的增长，进而地下水系统中有机污染物快速增大弥散范围。与此同时，河流-地下水系统中的固体有机污染物，最初起着有利于过滤的作用，但随着时间的延长，可能会出现孔隙通道的堵塞，从而渗透能力减弱。根据等温吸附平衡线模型，实验结果能很好的描述等温吸附过程。

5.3. 问题 3 的模型建立与求解

5.3.1. 生物降解模型的建立

伴随着我国工农业的快速发展，有机污染物所造成的环境污染问题也变得越来越严重，河流的污染一直在不断增加。生活污水、农业污水和工业污水是人类活动造成水体污染的主要来源。生活污水是人们日常生活中产生的各种污水的混合液；农业中大量使用农药、化肥造成了水体污染；工业废水是最主要的污染源^[2]。在河流-地下水系统中，有机污染物指的是以碳水化合物、蛋白质、氨基酸以及脂肪等形式存在的天然有机物质及某些其他可生物降解的人工成有机物质为组合的污染物。虽然绝大部分有机污染物在环境中的存在量很小，但是它们对人类的身体健康和生态安全却造成了很大的危害。以下将介绍三种可以对有机污染物进行降解的方法：

1. 物理方法

物理方法，例如光催化降解，它的降解机理为当半导体光催化剂（如 TiO₂）受到能量

大于禁带宽度的光照射时，其价带上的电子受到激发，跃过禁带进入导带，在价带留下带正电的空穴。光生空穴具有强氧化性，光生电子具有强还原性，二者可形成氧化还原体系。

2. 化学方法

化学方法，像臭氧氧化，它的氧化有机物的途径有两种：一是臭氧分子的直接氧化反应，包括打开双键发生加成反应、亲电反应和亲核反应；另一种是自由基的反应，即臭氧在碱性环境作用下，产生活泼的自由基，主要是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，与污染物反应。

3. 生物方法

生物方法包括了植物修复技术，它指的是直接使用了多种活体植物，通过提取降解和固定等方式，将环境中的污染物去除掉，或者降低污染物的毒性。它还可以被应用到被污染的地下水、沉积物和土壤的原为修复当中。微生物修复技术指的是，通过微生物的作用，将土壤和水体中的污染物进行去除，或者使污染物无害化的过程。从整体上来看，在天然和人为条件下，微生物对有机物的优势比较显著，它可以将有机物永久的消除污染物，不会产生二次污染。

有机污染物的降解机制有光化学降解和微生物降解，微生物例如放线菌、真菌、细菌等对有机污染物都有很强的降解能力，它的降解在有机污染物的迁移转化乃至最终消失的过程中占有非常重要的地位^[12]。本文采用微生物降解的方法稀释有机污染物，有机污染物的降解取决于该污染物的降解速率系数和降解过程所需要的天数。

有机污染物的降解过程主要是水体对污染物进行物理、化学和生物作用的共同结果，通常有机污染物在水体中的降解过程表达式：

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (5.2)$$

其中 C_t 表示 t 时刻有机物浓度， C_0 表示初始有机物浓度， t 表示降解经历天数， k 表示有机污染物的降解速率常数。

本文以有机污染物在水体中降解过程的一级动力学方程式(1)为基础，结合表中给出的在第0天到第8天有机物浓度、微生物浓度数据的变化，得到微生物对该有机污染物的降解过程表达式：

$$C_t = C_0 * \frac{M_0}{M_t} * e^{-kt}$$

其中 M_t 表示 t 时刻微生物浓度, M_0 表示初始微生物浓度. 结合下面表中的数据可以得出 $C_0=0.483\text{mg/l}$; $M_0=1.5*10^7\text{mg/l}$, 因此微生物从第 0 天到第 8 天对有机污染物的降解过程表达式为:

$$C_t = 0.483 * \frac{1.5 * 10^7}{M_t} * e^{-kt_t} \quad (5.3)$$

表 5-4 0.483mg/l 有机污染物对应的微生物降解过程

有机物浓度(mg/l)	微生物浓度(mg/l)	天数(天)
0.483	$1.5 * 10^7$	0
0.479	$1.7 * 10^7$	1
0.452	$2.0 * 10^7$	2
0.418	$2.5 * 10^7$	3
0.371	$3.0 * 10^7$	4
0.342	$3.3 * 10^7$	5
0.319	$3.5 * 10^7$	6
0.311	$3.7 * 10^7$	7
0.309	$3.7 * 10^7$	8

从表 5-4 中可以发现, 随着微生物浓度的逐渐增大和降解天数的增加, 有机物浓度呈逐渐下降的趋势, 且从第 0 天到第 4 天的降解过程中, 微生物浓度的增多使得有机物浓度的降低程度越来越快; 从第 4 天到第 7 天的降解过程中, 相比较前 4 天而言, 有机物浓度的降低程度越来越慢; 到了第 8 天, 微生物浓度不发生变化, 但有机物浓度仍以小幅度下降。

5.3.2.生物降解模型的求解

本文综合分析有机污染物的迁移和转化规律, 运用微生物降解的方法稀释有机污染物, 通过建立微生物从第 0 天到第 8 天对有机污染物的降解过程表达式, 可以发现有机物浓度与微生物浓度、降解天数呈非线性关系。因此, 本文运用 SPSS 非线性回归进行拟合, 通过拟合得出的降解速率常数, 分析微生物对该有机污染物的降解特性。

从散点图中可以看出，有机物浓度与降解天数呈非线性关系, 与公式 (5.2) 相符合。因此本文采用 SPSS 非线性回归对有机物的降解过程表达式 (5.3) 进行拟合。

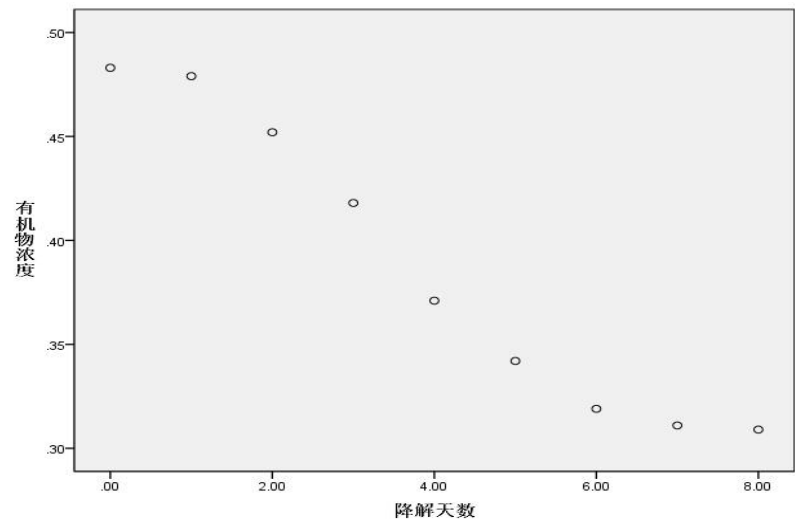


图 5-7

将有机物浓度、微生物浓度、降解天数数据代入 SPSS 中的非线性回归模型中，在结果输出的表格中， $R^2 = 0.768$ ，模型可以解释因变量约 77% 的变化，模拟的解释能力较高，拟合较好。

ANOVA ^a			
源	平方和	df	均方
回归	1.381	1	1.381
残差	.010	8	.001
未更正的总计	1.390	9	
已更正的总计	.042	8	

因变量：有机物浓度

a. $R^2 = 1 - (\text{残差平方和}) / (\text{已更正的平方和}) = .768$ 。

图 5-8

迭代历史记录^b

迭代数 ^a	残差平方和	参数
		k
1.0	.098	.000
1.1	.025	-.098
2.0	.025	-.098
2.1	.010	-.076
3.0	.010	-.076
3.1	.010	-.075
4.0	.010	-.075
4.1	.010	-.075
5.0	.010	-.075
5.1	.010	-.075

导数是通过数字计算的。

a. 主迭代数在小数左侧显示，次迭代数在小数右侧显示。

b. 由于连续残差平方和之间的相对减少量最多为 $SSCON = 1.00E-008$ ，因此在 10 模型评估和 5 导数评估之后，系统停止运行。

图 5-9

参数估计值

参数	估计	标准误	95% 置信区间	
			下限	上限
k	-.075	.007	-.091	-.058

图 5-10

SPSS 非线性回归拟合的过程，是一个持续的将参数估计值代入损失函数求解，而损失函数令残数平方和最小化，从迭代历史记录表中可以发现：迭代了 10 次后，迭代被

终止，已经找到最优解，并且最优解为 $k=-0.075$ 。标准误为 0.007，说明该估计值的置信度较高。

将迭代后的最优解 $k=-0.075$ 代入微生物从第 0 天到第 8 天对有机污染物的降解过程表达式 (5.3) 中，得到有机污染物与微生物浓度、降解天数的非线性回归方程：

$$C_t = 0.483 * \frac{1.5 * 10^7}{M_t} * e^{0.075t_t}$$

5.3.3. 生物降解模型的结果

首先根据表 5-4 中有机物浓度、微生物浓度、降解天数数据的变化，确定有机物浓度、微生物浓度、降解天数呈非线性关系，并结合有机污染物在水体中的降解过程表达式得到微生物对有机污染物的降解过程表达式。此外，我们运用 SPSS 非线性回归进行参数拟合，得到降解速率常数 k ，分析微生物对该有机污染物的降解特性。结果表明：随着微生物浓度的逐渐增大和降解天数的增加，有机物浓度呈逐渐下降的趋势，且降解的速率先加快后降低；通过迭代得出最优解 $k=-0.075$ ，即降解速率为 0.075，表示微生物以 0.075 的速率降解有机污染物，降解速率相对偏低，说明微生物可以降解有机污染物，但降解速率比较缓慢。

六、模型的评价及优化

6.1. 误差分析

6.1.1. 针对于问题 2 的误差分析

对于地下水中有有机污染物的吸附等温线模型，使用 Matlab 绘制拟合曲线图，由于数据太少，并且处理数据时为方便拟合，数据中数值均保持四位小数点，拟合得到的曲线不够准确。

6.1.2. 针对于问题 3 的误差分析

对于地下水中有有机污染物的吸附等温线模型，使用 Matlab 绘制拟合曲线图，由于数

据太少，并且处理数据时为方便拟合，数据中数值均保持四位小数点，拟合得到的曲线不够准确。

6.2. 模型的优点

本文主要利用 Matlab 和 SPSS，对建立的吸附等温线模型、生物降解模型进行数据拟合分析。提出的吸附等温线模型能够较好地描述吸附过程的本质和优化吸附过程，为环境污染治理、化学工业、生物医药等领域的发展提供有力支持。生物降解模型主要通过不同微生物浓度数据，分析不同微生物对有机污染物的降解效果，使问题得到解决。

6.3. 模型的缺点

问题 2 中根据吸附等温线模型绘制拟合曲线图，由于实测点较少，拟合出的图形不过精确，并对数据进行处理时，数据中数值均保持四位小数点，得出的结论有一定的偏差。对于问题 3 的生物降解模型，由于数据过少，运用 SPSS 非线性回归拟合得到 $R^2=0.768$ ，由于 R^2 值未接近于 1，说明拟合效果不够精确，分析微生物对有机污染物的降解特性存在误差。

6.4. 模型的推广

问题 3 中微生物对有机污染物降解过程 3 的数据较少，并没有大量的数据可以进行评判，所以所采用的模型多带有一些合理的主观判断和构想，如果有大量的数据，可以更为精准。对于本文中的吸附等温线模型和生物降解模型，可以广泛的应用到研究有机污染物的迁移转化机理和促进有机污染物的生物降解。

参 考 文 献

- [1] 姚珂君. 傍河抽水驱动下河流与地下水关系演化的数值模拟研究[D].长安大学,2010.
- [2] 杨晓婷. 傍河抽水驱动下污染物在河流—地下水系统中运移机理研究[D].长安大学,2011.
- [3] 孙智. 关于土体中污染物迁移转化问题的研究[D].浙江大学,2004.
- [4] 曹少华.非均质含水层参数识别和分数阶对流弥散方程数值解法研究[D].南京大学,2018.
- [5] Wu Y, Tian C. The linear graphic method for discriminating two dimensional hydrodynamic dispersion parameter of underground water[J].Coal geology & exploration, 1997.
- [6] 傅正强. 靖远凹凸棒石吸附水溶液中 Cd (II) 性能的研究[D].兰州交通大学,2013.
- [7] 娄保锋. 有机污染物在沉积物上的竞争吸附效应及影响因素[D].浙江大学,2004.
- [8] 付强. 河流污染对地下水的影响实验与模拟研究[D].长安大学,2012.
- [9] 张俊栋. 地下水二维非稳定水流与对流弥散水质模型[J]. 河北水利科技,1996,(01):10-14.
- [10]Guo W , Xiong W , Gao S , et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption of shale gas[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(4):514-519.
- [11]迟百鑫. 十氯联苯在渭河沉积物中吸附特征及双模式阻滞因子的研究[D].长安大学,2015.
- [12]谈胜,王照环. 水环境中有机污染物降解机制的理论研究[J]. 科技风,2014,(07):86.

附 录

绘制 $S-C$ 模型:

```
>> y=[0.1702 0.6005 0.8921 1.102 1.323 1.572 1.823 2.100 2.160 2.192];
>> x=[0.0461 0.0722 0.1235 0.2150 0.2951 0.3716 0.3969 0.4547 0.4852 0.5714];
>> plot(y, x, 'b')
>> p=polyfit(y, x, 1);
>> f=polyval(p, y);
>> hold on
>> plot(y, f, 'r')
>> hold off
>> grid on
>> xlabel('吸附平衡时溶质的液相浓度 (mg/L)')
>> ylabel('单位介质上吸附的溶质的量 (mg/kg)')
>> legend('实测点', '拟合曲线')
```

绘制 $LgS-LgC$ 曲线图:

```
>> y=[-0.7690 -0.2215 -0.0496 0.0422 0.1216 0.1965 0.2608 0.3222 0.3345 0.3408];
>> x=[-1.3363 -1.1415 -0.9083 -0.6676 -0.5300 -0.4299 -0.4013 -0.3423 -0.3141 -0.2431];
>> plot(y, x, 'b')
>> p=polyfit(y, x, 1);
>> f=polyval(p, y);
>> hold on
>> plot(y, f, 'r')
>> hold off
>> grid on
>> xlabel('{Lg(吸附平衡时溶质的液相浓度 (mg/L))}')
>> ylabel('{Lg(单位介质上吸附的溶质的量 (mg/kg))}')
>> legend('实测点', '拟合曲线')
```

绘制 $\frac{1}{S}-\frac{1}{C}$ 曲线图

```
>> y=[5.8754 1.6653 1.1210 0.9074 0.7559 0.6361 0.5485 0.4762 0.4630 0.4562];
```

```
>> x=[21.6920 13.8504 8.0972 4.6512 3.3887 2.6911 2.5195 2.1993 2.0610 1.7501];
>> plot(y, x, 'b')
>> p=polyfit(y, x, 1);
>> f=polyval(p, y);
>> hold on
>> plot(y, f, 'r')
>> hold off
>> grid on
>> xlabel('1/吸附平衡时溶质的液相浓度 (mg/L) ')
>> ylabel('1/单位介质上吸附的溶质的量 (mg/kg) ')
>> legend('实测点', '拟合曲线')
```

对 $LgS - LgC$ 二阶曲线图进行拟合:

```
>> y=[-0.7690 -0.2215 -0.0496 0.0422 0.1216 0.1965 0.2608 0.3222 0.3345 0.3408];
>> x=[1.7857 1.3029 0.8251 0.4456 0.2809 0.1848 0.1611 0.1172 0.0986 0.0591];
>> f=@(p, x) (p(1)*x.^2+p(2)*x+p(3));
>> p=lsqcurvefit(f, rand(1, 2, 3), x, y)
```

$p(:, :, 1) =$

-0.2880 -0.1853

$p(:, :, 2) =$

1.0233 0.9134

$p(:, :, 3) =$

0.6324 0.0975