

应用 BET 吸附法测定土壤比表面

金星耀

(上海市农业科学院土壤肥料研究所)

土壤的比表面是土壤的一个重要物理参数。土壤的物理、化学以及物理化学性质都与土壤的比表面有着密切的联系。如：(1) 与土壤的持水量以及最大吸湿量有关。由于水分主要在土壤表面及孔隙间运动，故土壤比表面是客观评价因素。据研究报道，土壤比表面与土壤特水量两者之间相关显著。(2) 与土壤中粘土矿物胶体的表面活性及离子吸附密切相关。因此，它也是评价土壤肥力特性、制定施肥方案时必须考虑的因素。(3) 与作物生长及营养吸收有关。尤其对研究根系微区养分环境具有重要意义。一方面可以了解土壤在根系微区提供的表面积，另一方面可以计算根系在土壤表面的覆盖率。(4) 与土壤中微生物的数量及活动有关。与土壤中各种酶的存在与活性也有联系。同时，土壤比表面的测定是计算土壤表面电荷密度的一个必要数据。

目前测定土壤的比表面的原理有三种^[1-3]：(1) 据根土壤颗粒大小进行计算。即用几何计算法。(2) 根据晶胞大小计算。即用电子显微镜观察法和低角度 X 衍射分析法。(3) 根据吸附数值直接计算，即用 BET 法(氮气、空气、氩气、氯乙烷)，或用液相极性有机化合物(乙二醇乙醚、乙二醇、甘油)。本文介绍 BET 氮气吸附法测定土壤的比表面。

一、方法原理

1938年由 Brunauer, Emmett 和 Teller 三人在 Langmuir 的单分子层吸附理论上加以推导，提出了更加符合实际的多分子层吸附理论，简称为 BET 理论。

这个理论的基本假设是，在物理吸附中，吸附质与吸附剂之间的力是范德华力。故气相中的分子若撞在已被吸附的分子上时，也是被吸附的可能。这就是说，吸附层可以是多分子层的。BET 理论迄今为止仍是经典的气体吸附在固体上的理论，同时也是利用气体测定固体表面积的基本原理之一。

从这个理论出发，我们可以得到下面的函数式：

$$\frac{P/P_s}{V(1-P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

式中：P 为吸附时的平衡压力(吸附剂)， P_s 为吸附剂的饱和蒸气压；V 为在平衡压力时的总吸附量； V_m 为单分子层的吸附量；C 为与吸附热有关的常数。

对此函数式，若以 $\frac{P/P_s}{V(1-P/P_s)}$ 对 $\frac{P}{P_s}$ 作图，即可得一直线。其斜率为 $\frac{C-1}{V_m C}$ ，

其截距为 $\frac{1}{V_m C}$ 。

则： $\frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} = \frac{1}{\frac{C-1}{V_m C} + \frac{1}{V_m C}} = V_m$ (单分子层)；

因此,在测定中只要改变 P/P_s , 即可得出不同的 V 。通过作图,求得直线的斜率和截距。然后即可得出 V_m 。再根据每个 N_2 分子在固体表面占有表面积为 $16.2 \text{ \AA}^2$, 在标准状态下,每毫升被吸附的 N_2 分子若铺成单分子层时所占有的面积应为:

$$A_m = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 16.2 \times 10^{-20}}{22.4 \times 10^3} = 4.36 \text{ 米}^2/\text{克};$$

而所需要表示的土壤比表面积为:

$$\sigma = \frac{A_m \cdot V_m}{W} = 4.36 \times \frac{V_m(\text{毫升})}{W(\text{克})}; \text{ 式中: } W \text{ 为样品重。}$$

值得注意的一点是,应用 BET 公式时通常只适用于比压 P/P_s 在 $0.05 \sim 0.35$ 之间。这是因为推导公式是假定为多层分子物理吸附。当比压小于 0.05 时,压力太小,建立不起多层分子的物理吸附平衡,甚至连单分子物理吸附也可能尚未建立。而当比压大于 0.35 时,由于毛细凝聚变得显著,因而破坏了多层物理吸附平衡,这时 BET 公式则需修改,在此不赘述了。

二、仪器与试剂

(1) ST—03型(北京)表面与孔径测定仪(图1); (2) 双氧水; (3) 铝盒; (4) 纯氮气(钢瓶贮); (5) 纯氦气(钢瓶贮); (6) 液氮(杜瓦瓶贮); (7) 液氮温度计; (8) 大气压力表; (9) 感量万分之一天平; (10) 求积仪; (11) 其它(烘箱等)。

三、操作步骤

(一)样品前处理 1. 将风干样品研磨通过60孔筛,用双氧水除去有机质。2. 将除去有机质的样品在 105°C 下烘干2小时,装入铝盒,烘至恒重。3. 将样品装入样品管后准确称取铝盒中样品的残存量,用相减法求得重量(精确至 0.0001 克)。

(二)测定当天实验条件 1. 观察大气压力表,温度计,作好记录。2. 用液氮温度计测定氮的饱和蒸气压。

(三)仪器操作 1. 打开氦气(作载气用),氮气(吸附剂)的钢瓶阀,调节减压阀各为5公斤。2. 调节稳压阀 A_1 , 使氮气的流速调至40毫升/分左右,由皂膜流量计测得。3. 通氮气15分钟,以除尽气路中的空气。4. 调节稳压阀 A_2 , 适当加入氮气,由皂膜流量计测得总流速。为了保持比压在 $0.05 \sim 0.35$ 之间总流速应控制在 $45 \sim 60$ 毫升/分之间。5. 当混合气体稳定后,调节记录仪至零点,同时打开热导池开关。6. 装上样品管,在样品管及冷阱上套上盛有液氮的杜瓦瓶。保持20分钟,吸附即可达平衡。然后取下杜瓦瓶,在记录仪上即出现一脱附峰。7. 调节不同比压,重复操作步骤6,在4个不同比压下可测得4个脱附峰,即可进行该样品的比表面计算。

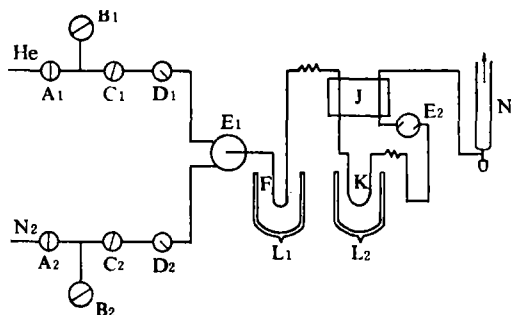


图1 ST—03型表面与孔径测定仪的装置示意图

A_1, A_2 稳压阀; J 热导池; D_1, D_2 三通阀; C_1, C_2 可调节阀; L_1, L_2 杜瓦瓶; F 冷阱(净化); E_1, E_2 混合器; B_1, B_2 压力表; K 样品管; N 皂膜流量计。

四、结果计算和上海地区几种土壤比表面的测定结果

(一)比表面测定记录(表1)

表1 比表面测定记录表

样品名称: 莘庄沟干泥; 样品称重: 0.1932克;

大气压 P_a : 760.5mmHg; 液氮饱和蒸气压 P_s : 802.5mmHg;

仪器常数 K : 2.25×10^{-8} 分/微伏·秒; 温度 14.2℃。

R_{He} (毫升/分)	R_{N_2} (毫升/分)	R_e (毫升/分)	α	PN_2/P_s	A_d (微伏·秒)	V_d (毫升)	$\frac{PN_2/P_s}{V_d(1 - \frac{PN_2}{P_s})}$
34.88	2.86	37.74	0.0760	0.072	1173676	0.997	0.0780
34.88	4.59	39.47	0.1164	0.1103	1089356	0.967	0.1280
34.88	6.79	41.67	0.1629	0.1543	1053944	0.988	0.1847
34.88	9.56	44.44	0.2151	0.2039	973000	0.973	0.2632

注: (1) R_{He} 为氦气流速; (2) R_{N_2} 为氮气流速; (3) R_e 为总流速; (4) α 为氮气流速与总流速之比 (以上4项由皂膜流量计测得); (5) PN_2/P_s 为吸附时氮气压力与氮气饱和蒸气压之比; (6) A_d 为求积仪所测得脱附峰面积;

(7) V_d 为通过仪器常数 K 与 A_d 、 R_e 相求得的总吸量 (氮气); (8) $\frac{PN_2/P_s}{V_d(1 - PN_2/P_s)}$ 为求得的函数值。

(二)关于仪器常数 K 和 PN_2/P_s 的计算

1. 根据洗提色谱法推导脱附峰面积与相应的气体量、载气流速等物理量之间的函数关系为:

$$K = \frac{aV_s}{A_s R_e} \cdot \frac{273P_s}{760T}$$

式中: a 为氮气在混合气体中的体积百分数; V_s 为样品管已知体积 (毫升); R_e 为载气的流速; A_s 为与之相应的峰面积; P_s 为大气压; T 为标准温度; $\frac{273}{760}$ 为换算成为标准状态的因子。

经实验证明^[4]: 在仪器电路参数保持不变情况下, 在上述公式物理量变化不大时, K 为一常数。由于 K 的存在, 大大方便了 V_d (总吸附量) 的标定, 它们之间的系为:

$$V_d = KR_e A_d (\text{毫升, 标准状态})$$

2. PN_2/P_s 的计算: 根据分压定律,

$$\frac{RN_2}{RN_2 + R_{He}} = \frac{PN_2(\text{氮分压})}{P_s(\text{大气压})} = \alpha \quad \text{则} \quad \frac{PN_2}{P_s} = \frac{P_s}{P_s} \cdot \alpha$$

这样可简化计算, 利用 α 即得到了 PN_2/P_s 。

(三)结果计算 根据上述 BET 公式, 将表1中的 PN_2/P_s 对 $\frac{PN_2/P_s}{V_d(1 - PN_2/P_s)}$ 的数据

作图求得斜率和截距。斜率 = 1.936, 截距 = -0.025, $V_m = 0.729$ 毫升。将 V_m 和样品重 (W) 的数据代入 $\sigma(\text{比表面}) = 4.36 \times V_m/W$ 公式, 求得比表面值:

$$\sigma = 4.36 \times 0.729 \div 0.1932 = 16.45 \text{ 米}^2/\text{克}。$$

(四)上海地区几种土壤比表面测定结果(表2)

五、注意事项

1. 样品称量应控制在一定范围内,以使该仪器热导池响应在线性范围内。一般样品量应使总吸附量在 5 毫升左右为宜。样品参考量见表 3。

2. 样品研磨不宜过细或过粗。根据 Carter^[5]等人资料,以过 60 孔筛为宜。

3. 氮气吸附时,样品管外套杜瓦瓶时,位置要保持一定,样品管必须全部浸没。

4. 称取样品时要严格按照称取标准物质的程序操作,以保证准确度。

表 2 几种土壤的比表面测定结果

土 类	标 本 数	比表面(米 ² /克)	标 准 差
青 紫 泥	5	9.67	0.61
黄 泥 头	4	12.57	2.50
夹 沙 泥	4	7.12	1.09
沟 干 泥	4	12.15	1.99

表 3 样 品 参 考 量

比表面积(米 ² /克)	样品称量(克)	吸附量(毫升)
100	0.0500	5
10	0.5000	5
1	1.0000	1

参 考 文 献

[1] 马毅杰,测定土壤比表面的乙二醇乙醚吸附法。土壤,第 2 期,105~107 页,1981。

[2] Swarter-Allen, S.L. and Matijevic, E. (邵宗臣译),粘土表面化学和胶体化学,土壤学进展,第 3 期,22~37 页,1980。

[3] Van Olphen, H. (许冀泉等译),粘土胶体化学导论,农业出版社,1984。

[4] 严继民,张启元,吸附与凝聚—固体表面与孔,科学出版社,1979。

[5] Carter, D.L. and Heilman, M.D., Soil Sci., 100: 356—360, 1965。

(上接第 43 页)

了酸性土壤、中性土壤至碱性土壤,这样的土壤分类是不可取的,因为它在理论上是混乱的,在生产上没有指导意义。

总之,我们认为进行土壤分类应该重视土壤地带性,但不能唯地带论。

参 考 文 献

[1] И.П.格拉西莫夫、马溶之,中国土壤发生类型及其地理分布。土壤专报,第 32 号,1—52 页。1958。

[2] 张俊民、过兴度、顾也萍,皖南宜城县丘陵土壤的类型及其性态——兼论土壤的地带性。土壤通报, 15(3), 97—101, 1984。