

助力“土壤三普” | 气体吸附技术在土壤胶体表征中的应用

6月25日将迎来第32个全国土地日，在当前复杂的国际局势下，“节约集约用地，严守耕地红线”，成为了今年土地日的主题。

今年2月，国务院印发《关于开展第三次全国土壤普查的通知》，决定自2022年起开展第三次全国土壤普查，利用四年时间对全国耕地、园地、林地、草地等农用地和部分未利用地的土壤进行“全面体检”，查清我国土壤类型及分布规律、土壤资源现状及变化趋势，真实准确掌握土壤质量、性状和利用状况等基础数据，为守住耕地红线、优化农业生产布局、确保国家粮食安全奠定坚实基础。国仪精测为助力“土壤三普”，针对土壤胶体的比表面积及孔径分布测量带来了整体性的解决方案，通过气体吸附技术实现不同土壤胶体的高效测量和分析，产品具有测试精度高、性价比高、自动化操作简单易学等诸多优势。



图片来源：pexels

什么是土壤胶体？

土壤是由多相物质组成的复杂、多孔、疏松而分散的体系，而土壤胶体是指直径在 1-1000 nm 之间的土壤颗粒，它是土壤中最细微的部分，表现出强烈的胶体特征。土壤胶体具有很高的表面活性，其表面类型、表面性质与表面上发生的物理化学反应是土壤胶体表面化学的主要研究内容。这其中，土壤胶体的比表面积和孔径结构反映了土壤的分散程度以及持水能力等，同时也决定了土壤内的水分随温度的相变规律，并影响不同状态及过程的水分迁移特征。而不同土壤胶体的比表面积和孔径分布有很大的差异，准确测定这两项物理性质可为研究土壤特性、进行土壤改良及科学管理提供重要的依据。

什么是气体吸附技术？

气体吸附技术是对固体材料的比表面积、孔径分布、表面性质等参数分析表征的必备手段，在物理、化学、材料、生物、环境等学科中得到日益广泛的应用。气体吸附技术主要分为物理吸附和化学吸附两大类。研究人员通常使用物理吸附技术来确定固体材料的比表面积、孔径分布、孔隙度等信息。其测试的原理是依据气体在固体表面的吸附特性，在一定压力下，被测样品颗粒（吸附剂）表面在超低温下对气体分子（吸附质）具有可逆物理吸附作用，并存在确定的平衡吸附量。

比表面积和孔径简介

比表面积

比表面积指单位质量物料所具有的总面积(m^2/g)，分外表面积和内表面积，主要是用来表征粉体材料颗粒表面积和内含孔体积大小的物理性能参数；其大小与颗粒的粒径、形状、表面缺陷及孔结构密切相关。

气体吸附法测定比表面积的基本原理是测算出某种气体吸附质分子在固体表面形成完整单分子吸附层的吸附量，然后再乘以每个分子的覆盖面积即得到样品的总表面积。

孔径

国际纯粹与应用化学协会（IUPAC）将孔径分为：

微孔：孔径 $< 2 \text{ nm}$ ，活性炭、沸石、分子筛会有此类孔；

介孔/中孔：孔径 $2 \sim 50 \text{ nm}$ ，多数超细粉体属这一范围；

大孔：孔径 $> 50 \text{ nm}$ ， Fe_3O_4 、硅藻土等含此类孔。

气体吸附法测定孔径以及孔径分布利用的是毛细冷凝现象和体积等效交换原理，即将被测孔中充满的液氮量等效为孔的体积。

土壤胶体中检测应用案例

样品预处理

由于比表面积和孔径的测定与颗粒的外表面密切相关，且吸附法测定的关键是吸附质气体分子“有效地”吸附在被测颗粒的表面或填充在孔隙中，因此样品颗粒表面是否“洁净”至关重要。样品预处理的目的是让被非吸附质分子占据的表面尽可能地被释放出来，以便测试过程中有利于吸附质分子的表面吸附，一般的样品测定前都需进行预处理，处理的方法依测定的样品特性进行选择。

一般情况下，大多数样品需要去除的是其表面吸附的水分子，因此高于 100°C 常压下的烘干即可达到此目的，这样有利于简化操作流程。对于含微孔类的或吸附特性很强的样品，常温常压下就很容易吸附杂质分子，或是在制造过程中导致其表面吸附很多其它分

子，通常情况下有必要在真空条件下进行脱气处理，有时还必须在预处理过程中通入惰性保护气氛，以利于样品表面杂质的脱附。总之，样品预处理的目的是使样品表面变得洁净，以确保比表面积及孔径测量结果的准确有效。

比表面积表征

以下是不同土壤胶体的比表面积测试的结果，测试前，样品均在 150°C 真空条件下加热 180 分钟进行充分的脱气处理。从图 1 的 BET 比表面积拟合曲线可得到样品 1 和样品 2 的比表面积分别为： $112.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $47.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。从测试结果可知样品 1 的比表面积是样品 2 的 2.3 倍，表明样品 1 的颗粒粒径要更小，且保水性要更好，但透气性减弱。

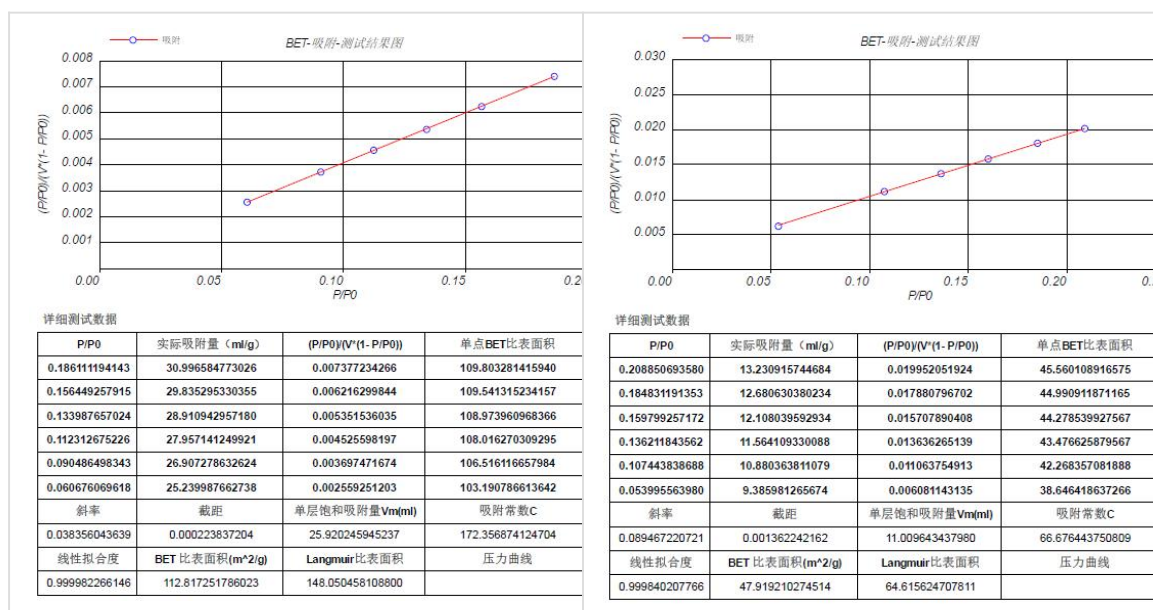


图 1 样品 1(左)和样品 2(右)的比表面积测试拟合曲线

孔径及孔径分布表征

从图 2 样品的 N_2 吸附-脱附等温线可以看出样品 1 和样品 2 中均存在较多的微孔，表明两种土壤胶体均能保持大量的水分。此外，从 N_2 吸附-脱附等温线还可看出吸附分支和脱附分支未完全重合，即存在滞后环。根据滞后环的类型，可归为 H3 型滞后环，这种滞后环曲线一般有两个不同的特征：（i）吸附分支类似于 II 型等温吸附线；（ii）脱附分支的下限通常位于气穴引起的 P/P_0 压力点。H3 型滞后环是片状颗粒的非刚性聚集体的一个典型特征。

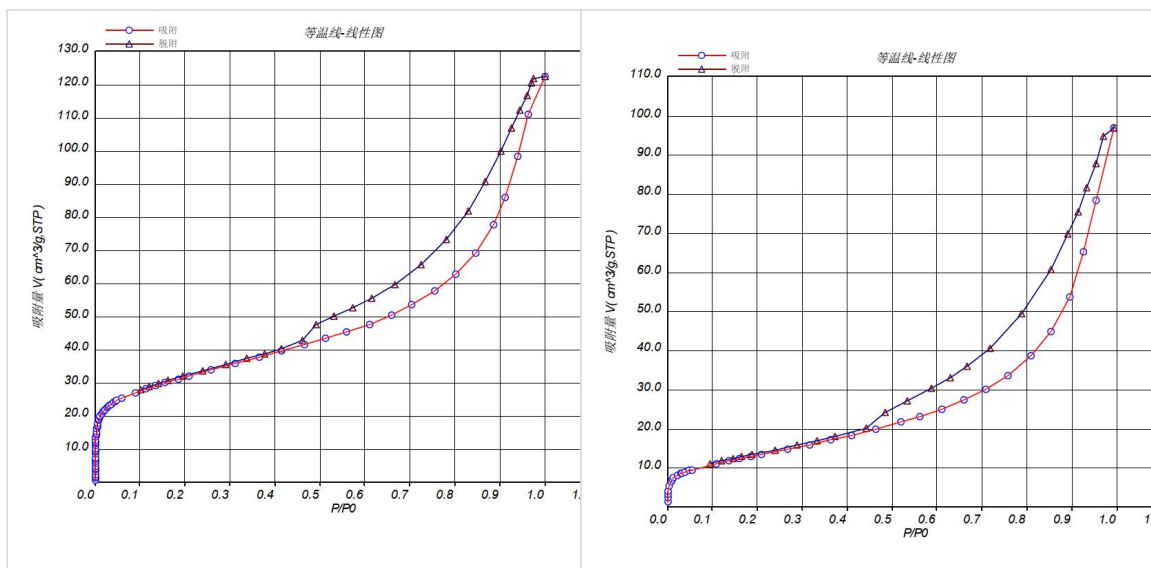


图2 样品1(左)和样品2(右)的N₂吸附-脱附等温线

从图3样品的BJH介孔孔径分布图来看,样品1基本没有介孔。样品2含有少量介孔结构,且中值孔径为2.54 nm。

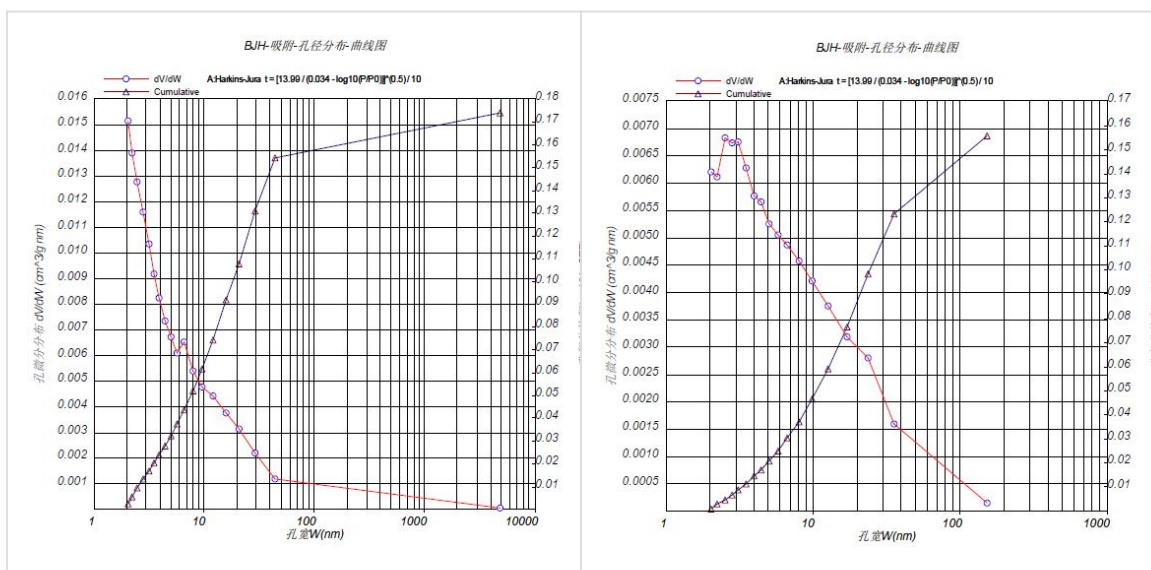


图3 样品1(左)和样品2(右)的BJH介孔孔径分布图

从图4样品的SF微孔孔径分布图以及N₂吸附-脱附等温线图来看,样品1存在较为均一的微孔结构,中值孔径为0.58 nm;样品2含有微孔结构但分布不均,中值孔径为0.83 nm。

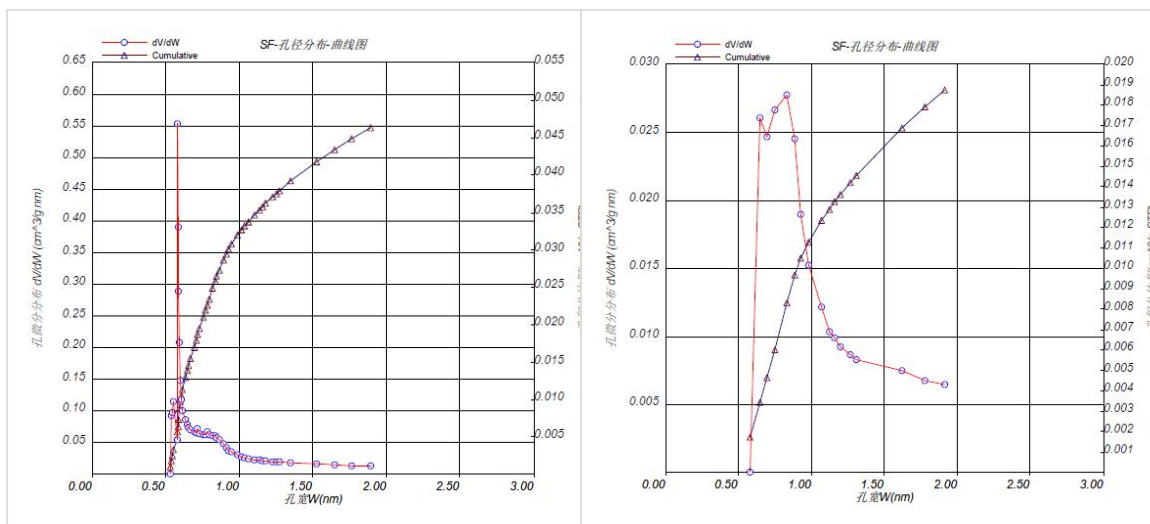


图 4 样品 1(左)和样品 2(右)的 SF 微孔孔径分布图

V-Sorb 2800TP 系列比表面及孔径分析仪

国仪精测 V-Sorb 2800TP 系列比表面及孔径分析仪采用静态容量法测试原理，具备完全的自动化操作，操作界面人性化，简单易学。同时产品技术通过机械工业联合会科技成果鉴定，一致评定达到先进水平。产品被欧美高校科研实验室选购使用，获得一致好评，树立了优良的国产品牌形象。

仪器具体功能如下：吸脱附等温线；BET 比表面积、Langmuir 比表面积、外比表面积（STSA）测定；真密度测定；BJH 介孔大孔孔容积及孔径分布分析；t-plot 法、DR/DA、MP 法、HK、SF 微孔孔容积及孔径分布分析；可用于 N_2 、Ar、Kr、 CO_2 等气体的吸附测试。

V-Sorb 2800TP 系列具备完全的自动化操作，操作界面人性化，简单易学。通过采用合资或进口零配件，大大提高了产品可靠性和使用寿命。同时 V-Sorb 2800TP 的高性价比有效保障了用户的投资利益，灵活的产品配置可满足用户的多样化需求。



全自动比表面及孔径分析仪 V-Sorb 2800TP 型