

土壤の比表面積と BET 法による測定

須 藤 清 次

1. 土粒子の表面積・粒径

土壤中の活発なフラクションの定量的表示は、普通は粘土分の重量%で行なわれている。ところで粘土分求められる役割は、イオン吸着・コロイドとの相互作用・吸湿などの土粒子表面積と界面現象に関係するものであることはいままでもない。

いま土壤が20%の粘土分を含むとすると、それがカオリナイトならば 100g の土壤につき表面積は約100m²にすぎないが、モンモリロナイトならば約 8,000m²にも達する。つまり表面積で較べると80倍も異なる内容が、重量%では同じ値になってしまう。したがって土壤の物理的指標としての比表面積の意義は、粘土の重量%表示に較べてはるかに大きい。

さらに粘土粒子の大きさの問題がある。粒径は多くの場合に比表面積と同義語であるが、次のような場合には独自の意味をもって来る。粒径は土粒子間の力学的性質すなわち分散・凝集の挙動を左右するファン・デル・ワールスの引力の大きさを決めるから、土壤構造や土壤の力学的性質を考慮するとき重要な因子になる。また壁状構造 (massive) の土壤の含水量や水の流動の場をきめる間隙も粒径が反映されよう。粘土分の重量%表示では粒径は 0.002mm で区分されるだけでその内容は不明であるが、比表面積と粒径との関係はある条件の下で一義的にきまる。

このような比表面積の意義を考慮としてもその測定法が面倒であるならば、粒度分析の代用はつとまらないといえる。しかし Jura・Harkins による表面エネルギーのカロリメトリー (浸漬熱法) または後述の BET 法によるとしても、粒度分析の予措・沈降時間や乾燥秤量を考えるならば、比表面積測定がかならずしも面倒な方法とはいえない。

2. 粒子の幾何学的性質

単位重量当りの粒子の比表面積 S_w と粒径 d との関係は球モデルでは

$$S_w = (\pi d^2) / (1/6 \rho \pi d^3) = 6/\rho d \dots \dots \dots (1)$$

ρ : 土粒子の密度

ここで $\rho \approx 3$ とおいてもよいから、そのときは(1)式は

$$S_w \approx 2/d$$

したがって粒径と比表面積との対応は表-1 のようにまとめられる。一般に採用されている粒径区分の有効数字

表-1

粒 径 d	2 mm	0.2mm	0.02mm	2 μ	0.2 μ	0.02 μ
比表面積 S_w	10cm ² /g	100cm ² /g	0.1 m ² /g	1m ² /g	10m ² /g	100m ² /g

が2である理由は別にあるものと思うが、比表面積の区分にも好都合になっていることになる。

1個の球を n 個の等径球に分割すると粒径 dn は次のように徐々に縮小する。はじめの粒径を d_1 とすると、体積は一定だから $(\pi d_1^3)/6 = (\pi dn^3)/6$ となり

$$dn/d_1 = n^{-1/3} \dots \dots \dots (2)$$

この分割の問題を比表面積の変化でみると、(1), (2)式から

$$S_{wn}/S_{w1} = n^{1/3} \dots \dots \dots (3)$$

分割による粒径・比表面積の変化を示す(2), (3)式は図-1 のようになる。

次に粒子の形状による特徴を考える。棒状粒子の場合はその細長比を n 、長さ方向に垂直な横断面の代表長さを d とする (図-2 (a))。そのとき細長比 n と比表面積

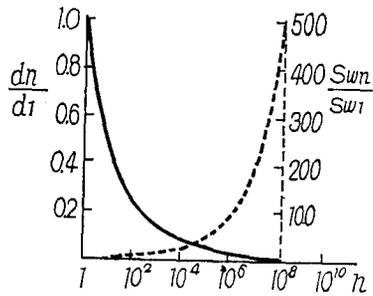


図-1 1個の粒子を n 個に分割したときの粒径 dn と比表面積 $S_w n$ の元のそれとの比

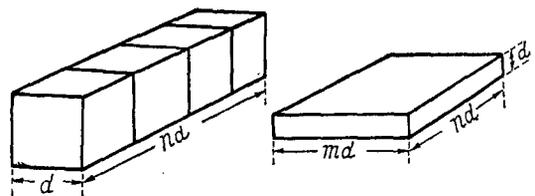


図-2 比表面積と形状

積 $Sw(n)$ との関係は次のようになる。

正立方体 $Sw_{(1)} = 6d^2/\rho d^3 = 6/\rho d \dots\dots(1)$ 前出

細長比 n $Sw(n) = (4nd^2 + 2d^2)/(\rho nd^3)$
 $= \left(4 + \frac{2}{n}\right)/\rho d$
 $\therefore Sw(n)/Sw_{(1)} = \left(2 + \frac{1}{n}\right)/3 \dots\dots(4)$

これを表にすると次のようになる。

表-2

棒状粒子	細長比 n	1	2	4	10	∞
	$Sw(n)/Sw_{(1)}$	1	0.83	0.75	0.70	0.67

板状粒子の場合には 図-2 (b) のように短辺の長さを d , 2つの長辺の長さ md , nd とすると比表面積 $Sw(m, n)$ は

$Sw(m, n) = (2md^2 + 2nd^2 + 2mnd^2)/(\rho mn d^3)$
 $= \left(2 + \frac{2}{m} + \frac{2}{n}\right)/\rho d$

$\therefore Sw(m, n)/Sw_{(1,1)} = \left(1 + \frac{1}{m} + \frac{1}{n}\right)/3$

これを前と同様に表にすると、

表-3

板状粒子	長辺長比	m	1	4	4	10	10	∞
	短辺長比	n	1	2	4	4	10	∞
	$Sw(m, n)/Sw_{(1,1)}$		1	0.58	0.50	0.45	0.40	0.33

(4), (5)式による二つの表から明らかなように、代表径(最小辺長) d でつくる正立方体の比表面積($Sw_{(1)}$ または $Sw_{(1,1)}$) と較べると、棒状粒子と板状粒子の比表面積は小さくはなるが限界値があり、極限の場合がそれぞれ $2/3 (=0.67)$, $1/3 (=0.33)$ となる。このことから比表面積から粒子の最小辺長のオーダーが判ることになる。

3. 比表面積積定 (BET法)

土粒子の表面での N_2 や H_2O の蒸気の吸着は物理的吸着(相変化だけ)であってBETの多分子層等温吸着

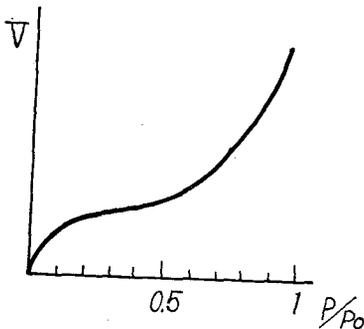
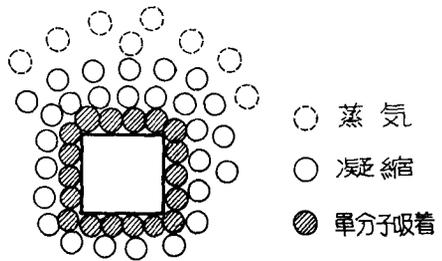


図-3 水蒸気の吸着



(a) 粒子面への吸着

図-4 単分子層吸着 V_m の計算

式 (Brunauer, Emmett, Teller, 1945) が適用される。多分子層吸着の過程は図-3のように考えられている。単分子層が吸着される時は蒸気は凝固の潜熱を出し、第2層以上の吸着には凝縮の潜熱で各層とも等しいと考えると次のBET式が得られる。ここでは吸着相に水蒸気を使用する場合について進めるが、粘土の表面にたいして敏感な水では完全な物理吸着が進むといえないので、 N_2 の方が理想的であることはいうまでもない。

BET式 $V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0}\right]} \dots\dots(6)$

V : 相対湿度 P/P_0 のときの吸着量 (ここでは重量表示)

V_m : 同条件での単分子吸着の総量

P_0 : 飽和蒸気圧, C : 単分子層の吸着熱と第層以上の吸着熱で定まる定数,

(6)式で V_m, C は定数だから、(6)式を書きかえて

$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots(6')$

とすると、右辺第1項および第2項の P/P_0 の係数は定数だから、(6')式は $P/V(P_0 - P)$ と P/P_0 とを座標にとれば直線になる(図-4)。

図-4で $K_1, K_2 (= \tan\theta)$, がきまるから

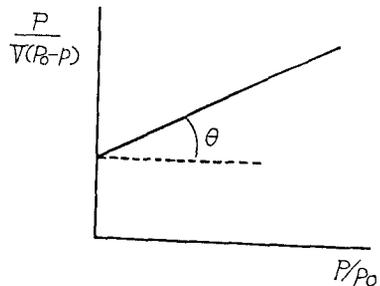


図-5 水の単分子の層間吸着

$$1/VmC=K_1, (C-1)/VmC=K_2 \dots\dots\dots(7)$$

この連立方程式を解くと $C=(K_1+K_2)/K_1$ から Vm が得られる。

$$Vm=1/(K_1+K_2) \dots\dots\dots(8)$$

水1分子の平面への射影面積として 10.8 \AA^2 を採用すると、1gの水分子を平面に敷きつめたときの面積 Sg は

$$\begin{aligned} Sg &= 10.8 \text{ \AA}^2 \times (\text{アボガドロ数}) \div (\text{水の分子量}) \\ &= 10.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \times 6.02 \times 10^{23} \div 18g \\ &= 3.6 \times 10^7 \text{ cm}^2/g \end{aligned} \quad (9)$$

となる。したがって単分子層吸着が完了したときの土粒子のもつ水分量含水比 w で表わして、それから土粒子の比表面積 Stw を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} w &= Vm / (\text{試料の乾土重}) \times 100\% \\ \therefore Stw &= Sg \times (w/100) = 3.6 \times 10^7 (\text{cm}^2/g) w \times 10^{-2} \\ &= 3.6 \times 10^5 w \text{ cm}^2/g \\ &= 36w \text{ m}^2/g \end{aligned} \quad (10)$$

4. 水蒸気吸着の例

試料は白狐山土 (LiC , 14A 鉱物カオリン鉱物), 関東ローム (LiC , アロフェン), 八郎潟 (HC , モンモリロナイト) を用い次の値を得た。この実験で含水比測定誤差はカセットメーターでさまり、その大きさは試料

表一4

土 壤	B E T 法		一 点 法
	P/P_0	$Stw \text{ (m}^2/g)$	$Stw \text{ (m}^2/g)$
白 狐 山	0.26	32	31
関 東 ロ ー ム	0.59	110	77
八 郎 潟	0.35	66	36

P/P_0 : 変曲点の湿度, 一点法は $P/P_0=0.21$ の点の値

0.6mg のとき比表面積で $\pm 5 \text{ m}^2/g$ となる。表の値をみると白狐山を除いては変曲点の湿度が高過ぎて、単分子吸着とみることができない。また一点法の値も当然のことであるが白狐山以外はBET法とのずれが大きい。BET法が適用できない原因として、関東ロームでは土粒子の非結晶のためであり、八郎潟ヘドロでは結晶の破壊または水溶性塩の存在によると考えられる。これから水蒸気吸着へのBET法の適用にはいろいろな注意を必要とするといえる。

粘土鉱物による比表面積の標準的な値として Marshall の著書³⁾に引用されている Orchiston²⁾ の測定値を掲げる。わが国の土壌については竹中の測定値がある⁴⁾。これはBET式の経験を採用した一点法によるもので厳密な手続を経たものではないが、大略の値を示すものと

表一5

土 壤	$Stw \text{ (m}^2/g)$	B E T	HJr
モ ン モ リ ロ ナ イ ト		454	501
イ ラ イ ト		86	82
カ オ リ ナ イ ト		6	10

水蒸気吸着による。
HJr は Harkins・Jura の相対法, (Orchiston, 1954).

表一6

土 壤	$Stw \text{ (m}^2/g)$	生 土	風 乾	50°C ³⁾ 乾	105°C ³⁾ 乾
		宇 都 宮	アロフェン	300	314
東大構内	アロフェン	380	372	—	297
静大構内	14A 鉱物, カオリン	86	81	75	71
紋 別	加水ハロイサイト	77	71	—	59

(竹中, 1964)

いえる。

5. BET式適用上の問題点

(1) 単分子層吸着の完了点

単分子吸着の完了点は図一3の等温吸着曲線の変曲点または図一4と(8)式で与えられる。土壌の場合には多くの経験からその点は $0.17 < (P/P_0) < 0.25$ の値をとるが次のように一点法でもよいと考えられている²⁾。

$$P/P_0 \approx 0.21 \text{ } P \rightarrow \approx 6.3 \dots\dots\dots(11)$$

吸着量は吸湿過程と乾燥過程とで異なり、後者の方が大きい値となるのはいうまでもない。BET式適用上の複雑性を考えると、水蒸気吸着では 105°C 炉乾燥後の吸湿過程を採用するのが妥当と考える。したがって土粒子表面の性質が乾燥で変化し易いものは、この方法の適用上の限界がある。

(2) イオンの水和

粘土の吸着イオンにより結合水量が異なることはよく知られている。イオンに水和する水分子数については Rios・Vivaldi (1950) による次式が知られている。

$$(\text{水量}) \propto (\text{イオンの電荷}) / (\text{イオン半径})^2 \quad (12)$$

液相の H^+ はヒドロニウム・イオン H_3O^+ として水分子と結合している。それと対比して各イオンの相対的水和分子数は次のようになる (Renny)⁵⁾。

表一7

イオン	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Cl^-	Br^-
水分子数	1	12	8	4	4.4	14	10~12	4	2

、水のような極性分子の吸着はBET式の適用に問題が

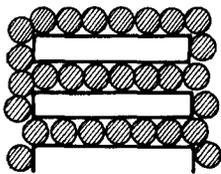
あるが、単分子層とそれ以上の層のグループとの吸着エネルギーの違いがあるという点からBET式の適用は可能といわれている⁹⁾。前表の水和は単分子吸着で行なわれ、 S_w の値は2倍になることがある⁷⁾。

現代の水に関する知見に基づいて単分子層吸着の pF を求めると $pF=7.37$ となり、また気液の境界のエネルギー差は RT (R : 気体定数) であるから $pF=6.15$ となりその層厚は 20~30 分子層と考えられている⁹⁾。これらの知見とBET式の内容とは今後の研究に待たなければならないが、BET式による比表面積が真値に近い値を与えることは疑いない。

無極性の N_2 蒸気の吸着によるBET式の S_w は HJr の浸漬熱法とほとんど等しい値を与え、最も正確な S_w 測定法である。

(3) 層間侵入

モンモリロナイトのような膨張格子型のは、水蒸



気の単分子層吸着のレベルで層間に一層の吸着が行なわれる⁹⁾。このような場合は層間侵入のない N_2 の吸着との差引により、層の面積または全表面積が計算できる。

6. pF 測定

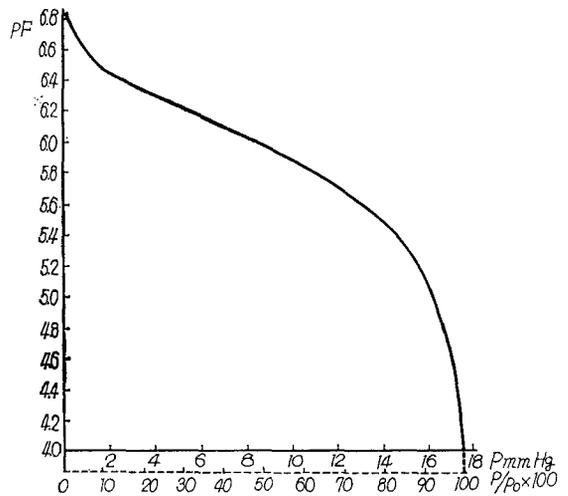
BET法の実験装置はそのまま高 pF 測定に適用できることはいうまでもない。高 pF 状態は水と土粒子との相互作用、土壌溶液の浸透圧および水の表面張力によりきまり⁹⁾、土壌の膨潤、収縮や亀裂・粘着などの研究に欠くことのできないものである。同一装置の用途を考えてここに pF 計算を付記する。

$$pF = \log(-\Delta\mu)$$

μ : 水の比ギブス自由エネルギー

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \int_{p_0}^p \frac{RT}{M} \cdot \frac{1}{P} dp \\ &= \frac{RT}{M\rho_w g} \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \end{aligned}$$

M : 水の分子量
 ρ_w : 水の密度
 g : 重力加速度



図一6 pF と水蒸気圧との関係 (20°C)

(水頭 cm)

これに常数を入れて計算すると次式が得られ

$$20^\circ C \text{ で } pF = 6.50 + \log\left(\log\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots\dots(13)$$

図示すると図一6となる。

〔謝辞〕 比表面積測定の実験に協力を戴いた鈴木隆氏ならびに長祐弘氏に御礼を申上げる。

参 考 文 献

- 1) Marshall, T.J.: Relations between Water and Soil, Commonwealth Agr. Bureaux, p. 7, 1959.
- 2) Orchiston, H.D.: Soil Sci, 76, 453~465, 1953.
- 3) Orchiston, H.D.: Ibid, 78, 463~480, 1954.
- 4) 多田敦ほか4名: 農土研, 別冊7, 14~21, 1963.
- 5) 田村幹雄: 物理化学, 下巻, 至文堂, p.445, 1958.
- 6) Keenan, A.G., Mooney, R.W., and Wood, L.A.: J. Phys. Coll. Chem. 55, 1462~1474, 1951.
- 7) Quirk, J.P.: Soil Sci. 80, 424~430, 1955.
- 8) 妹尾学: 農土論集, 14, 11~15, 1965.
- 9) Mooney, R.W., Keenan, A.G., and Wood, L.A.: J. Amer. Chem. Soc. 74, 1367~1371, 1952.