

Минобрнауки России

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
СПбГТИ(ТУ)

Кафедра теоретических основ материаловедения

А.М. Абызов

**ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбции ГАЗА**

Практикум

Санкт-Петербург

2016

УДК 541.183/.183.7 : 544.023.57

Абызов, А.М. Измерение удельной поверхности дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции газа: Практикум. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2016. – 37 с.

В практикуме представлена лабораторная работа по исследованию дисперсных (порошковых) материалов методом адсорбции газа. Рассмотрены теоретические основы метода (вывод уравнения БЭТ полимолекулярной физадсорбции, классификация порошковых и пористых материалов, типы изотерм адсорбции, взаимосвязь удельной поверхности с размером и формой порошковых частиц), устройство и принцип действия аппаратуры для адсорбционных измерений. Описана работа в компьютерной программе “Z-Хром” для газовой хроматографии применительно к измерению удельной поверхности.

Практикум соответствует рабочей программе дисциплины «Теоретические и экспериментальные методы исследования» и предназначен для студентов очной формы обучения по направлениям подготовки 22.04.01 – «Материаловедение и технология материалов», 15.04.02 – «Технологические машины и оборудование», 18.04.01 – «Химическая технология», 28.04.03 «Нanomатериалы» (уровень магистратуры).

Практикум способствует развитию и углублению общекультурных (ОК-1, ОК-2, ОК-6) и профессиональных (ПК-1, ПК-3, ПК-6, ПК-11) компетенций.

Ил. 12, табл. 4, библиогр. 8 назв.

Рецензенты: Ф.М. Шахов, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе

Е.А. Власов, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии и катализа СПбГТИ(ТУ)

Издание подготовлено в рамках выполнения государственного задания по оказанию образовательных услуг Минобрнауки России.

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов 21.04.2016.

Рекомендовано к изданию РИС СПбГТИ(ТУ).

Содержание

Введение.	4
Теория и практика метода БЭТ.	5
Лабораторная работа. Измерение удельной поверхности дисперсных материалов однотоочечным методом БЭТ.	21
1 Цель работы	21
2 Приборы и материалы.	21
3 Описание работы.	22
3.1 Схема и принцип действия установки.	22
3.2 Порядок выполнения работы.	24
3.2.1 Подготовка хроматографа и программно-аппаратного комплекса "Z-Хром" к работе (включение).	24
3.2.2 Работа с хладагентом (жидким азотом).	25
3.2.3 Подготовка образцов.	26
3.2.4 Калибровка хроматографа.	27
3.2.4.1 Калибровка по аргону.	27
3.2.4.2 Калибровка по воздуху.	31
3.2.5 Проведение измерений удельной поверхности.	31
3.2.6 Выключение хроматографа и программно-аппаратного комплекса "Z-Хром".	32
3.2.7 Обработка данных.	33
4 Оформление результатов работы	34
Контрольные вопросы.	36
Литература.	37

Введение

Дисперсные материалы (порошки) широко используются в промышленности, научных исследованиях и в быту. Адсорбционные методы являются одними из традиционных и информативных при изучении дисперсных материалов и для их характеристики. Среди них к классическим относится метод БЭТ¹ измерения удельной поверхности по физической адсорбции газа. Цель настоящего пособия состоит в ознакомлении с теорией и практикой метода БЭТ, с используемой в методе аппаратурой. Пособие является руководством при проведении измерений удельной поверхности на газохроматографической установке с аналого-цифровым преобразователем с применением компьютерной программы “Z-Хром”. Пособие ориентировано на получение навыков лабораторной работы, включая выполнение измерений, их обработку и сопутствующие расчеты.

¹ Аббревиатура БЭТ составлена по первым буквам фамилий авторов теории полимолекулярной адсорбции – Брунауэра, Эммета и Теллера.

Стивен Брунауэр (1903-2003) – американо-венгерский химик-исследователь венгерского происхождения, разрабатывал метод анализа изотерм адсорбции, изучал цемент и пористые материалы.

Пол Хью Эммет (1900-1985) – американский инженер-химик, известен работами в области гетерогенного катализа (синтез аммиака, метод радиоактивных индикаторов).

Эдвард Теллер (1908-2003) – выдающийся американский физик-теоретик венгерского происхождения, участвовал в Манхэттенском проекте и считается “отцом водородной бомбы”, впервые испытанной в 1952 г.

Первая публикация по теории БЭТ появилась в 1938 г. [Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V.60, N2. P.309–319.]

$$c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}; \quad (4)$$

E_1 – теплота адсорбции первого слоя молекул, Дж/моль;
 E_L – теплота конденсации последующих слоёв молекул, Дж/моль;
 $R = 8,314$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная;
 T – температура, К.

В инвертированной форме уравнение (3) имеет вид

$$1/\theta = (1-x) \left(1 + \frac{1-x}{cx} \right) \quad (5)$$

По определению

$$n_m = \frac{ms}{a_m N_A}, \quad \text{моль} = \frac{g \cdot \frac{m^2}{g}}{\frac{m^2}{\text{молекулу}} \cdot \frac{\text{молекул}}{\text{моль}}}, \quad (6)$$

где m – масса образца, г;
 s – его удельная поверхность, м²/г;
 a_m – площадь, приходящаяся на одну молекулу в монослое (посадочная площадка), м²;
 $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Из уравнений (1) и (6) получаем

$$\theta = \frac{a_m N_A}{ms} n \quad (7)$$

Тогда искомая величина удельной поверхности

$$s = \frac{1}{\theta} \cdot a_m N_A \cdot \frac{n}{m} \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что, зная массу образца m , легко вычислить его удельную поверхность s , если измерить количество адсорбированного газа n и оценить степень заполнения θ по уравнению (5). Окончательно получаем

$$s = (1 - x) \left(1 + \frac{1 - x}{cx} \right) \cdot a_m N_A \cdot \frac{n}{m} \quad (9)$$

Имеются две разновидности метода БЭТ:

- а) многоточечный метод,
- б) одноточечный метод.

В многоточечном методе константа c , необходимая для дальнейшего расчета удельной поверхности, определяется экспериментально. Для этого производится съемка изотермы адсорбции с измерением трёх–пяти точек при варьировании давления газа p (и, соответственно, величины относительного давления $x = p/p_0$). Используется линейризованное уравнение БЭТ

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{c-1}{cn_m} \cdot x \quad (10)$$

Т.е. при построении опытного графика в координатах $x/[n(1-x)] - x$ должна получаться прямая. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $1/(cn_m)$, а тангенс угла наклона прямой равен $(c-1)/(cn_m)$. Таким образом, из построенной по опытным точкам прямой находят значения n_m и c . Исследования показывают, что экспериментальные данные линейризуются согласно уравнению (10) в ограниченном диапазоне – обычно для $p/p_0 = 0,05 \dots 0,30$.² Это объясняется тем, что реальные процессы адсорбции сложнее упрощенной модели БЭТ. Последняя не учитывает возможные неоднородность поверхности и латеральные взаимодействия адсорбат – адсорбат (что существенно в области малых заполнений при $p/p_0 < 0,05$) и некоторые другие факторы (изменение теплоты адсорбции после второго слоя, что дает расхождение между модельной и опытной изотермой при $p/p_0 > 0,3$). Тем не менее, метод БЭТ остается общепринятым для измерения удельной адсорбционной поверхности, поскольку обеспечивает достаточно простой и надежный алгоритм. В настоящее время имеется ряд стандартов – международный и национальные [5-7], которые регламентируют измерения удельной поверхности методом БЭТ.

В одноточечном методе пользуются известным значением константы c , взятым по литературным данным.

² Вследствие сложности реальной границы раздела газ / твердое и различных механизмов физадсорбции, ни одна из известных простых моделей не описывает экспериментальные изотермы адсорбции во всем диапазоне давлений $p/p_0 = 0 \dots 1$.

В обоих случаях, как для многоточечного, так и для однотоочечного методов, значения размера посадочной площадки a_m берут из справочных данных.

Таким образом, для определения удельной поверхности методом БЭТ используется уравнение (9). При этом в однотоочечном методе делается допущение, что оба параметра c и a_m , т.е. теплота адсорбции и размер посадочной площадки не зависят от свойств сорбента, т.е. твердого тела, на котором происходит адсорбция. В реальности значения c и a_m могут несколько изменяться в зависимости от природы адсорбента, степени неоднородности его поверхности и т.п. Однако в первом приближении можно использовать усредненные для всех сорбентов значения c и a_m – см. таблицу 1.

В качестве адсорбируемого вещества обычно используют инертные газы или азот, чтобы адсорбция была неспецифичной, т.е. механизм адсорбции был бы одинаков на любой поверхности. Это необходимо, чтобы было применимо уравнение БЭТ полислоистой физадсорбции, и чтобы обеспечить постоянство величин c и a_m . Оценка значения a_m может быть выполнена исходя из размера молекул в жидкой фазе, по плотности сконденсированного газа – см. задачу 1) в **Контрольных вопросах** (стр. 36)

Таблица 1 – Значения константы c уравнения БЭТ и посадочной площадки a_m для различных адсорбтивов

Вещество	Температура T, K	c	$a_m, \text{нм}^2$	Рекомендуемое значение	
				c	$a_m, \text{нм}^2$
N_2	77	50...300	0,13...0,20	100	0,162
Ar	77	40...60	0,10...0,19	50	0,176
Kr			0,17...0,23		0,202

Следует иметь в виду, что метод БЭТ неприменим, если

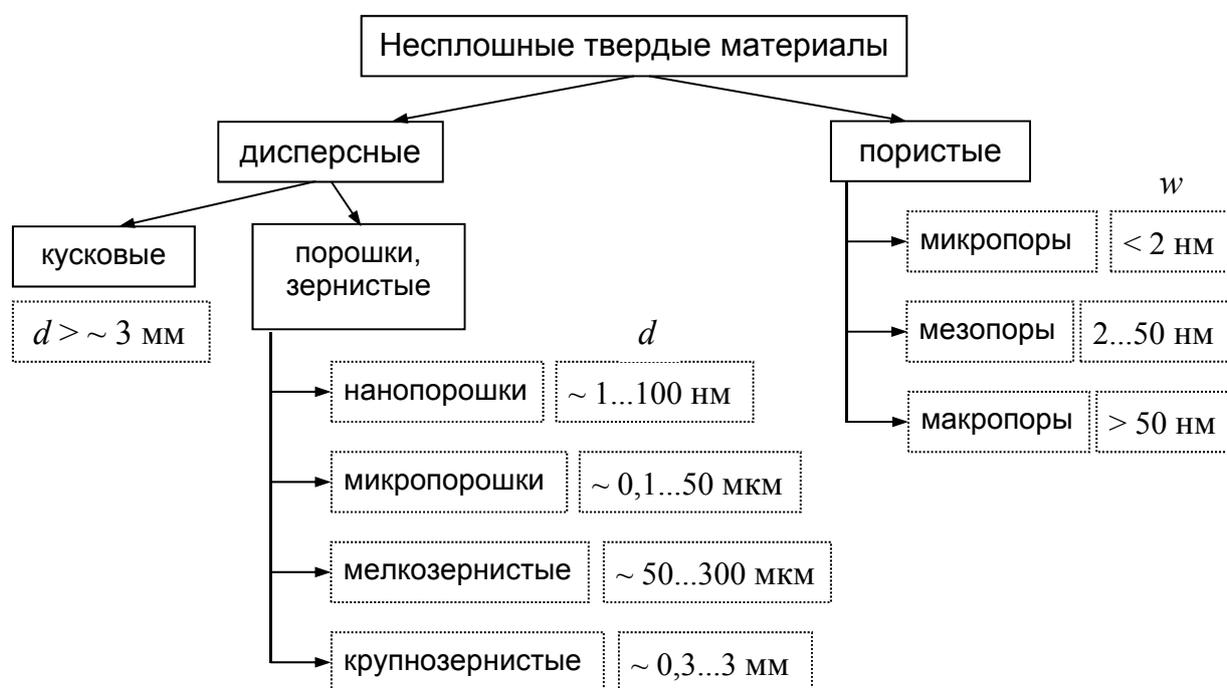
- происходит не физическая адсорбция, а хемосорбция (хемосорбция, в отличие от физадсорбции, обычно необратима, и ограничивается монослоем адсорбата, а также отличается более высокой энергией связи адсорбированных частиц, которые могут отличаться от исходных молекул вследствие химических превращений³);
- сорбент микропористый, когда протеканию неограниченного роста полислоев адсорбтива на поверхности мешают расположенные

³ Теплота адсорбции составляет обычно 10-50 кДж/моль для физической и 80-500 кДж/моль для хемосорбции.

вблизи стенки пор (в этом случае будет иметь место капиллярная конденсация с полным заполнением пор адсорбтивом).

На практике образцы могут представлять собой дисперсные материалы (т.е. состоять из отдельных частиц) или пористые тела – рисунок 2. При этом возможны комбинированные случаи, т.е. частицы могут быть пористыми или непористыми. Следует заметить, что микро- и мезопоры, названные так в соответствии с терминологией ИЮПАК, имеют наноразмерную ширину (соответственно менее 2 нм и от 2 до 50 нм), т.е. фактически относятся к нанобъектам.

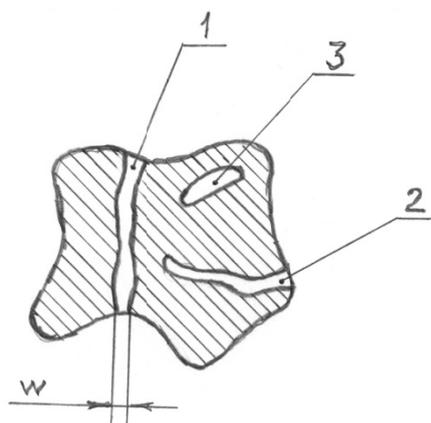
В зависимости от того, сообщаются ли поры с поверхностью или нет, различают открытые и закрытые поры (рисунок 3). Естественно, адсорбционными методами можно исследовать только открытые поры.



d – размер частиц, w – ширина пор

Рисунок 2 – Классификация неплотных твердых материалов

Изотермой адсорбции называется зависимость количества адсорбированного вещества (адсорбата) от давления газа (адсорбтива) при постоянной температуре. На рисунке 4 представлены различные типы изотерм адсорбции, определяющиеся структурой пор сорбента и характером взаимодействия адсорбент – адсорбтив.



1 – открытая сквозная; 2 – открытая тупиковая; 3 – закрытая пора; w – ширина поры

Рисунок 3 – Типы пор в твердом теле

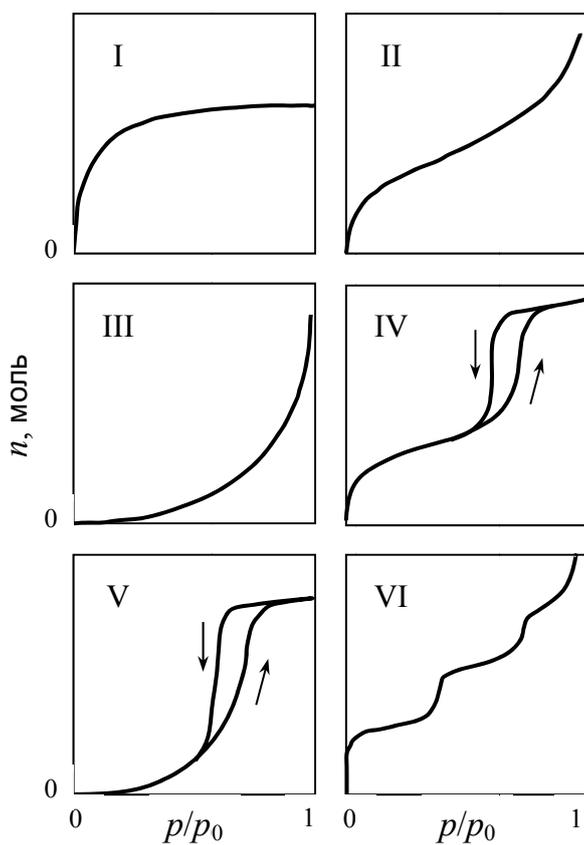
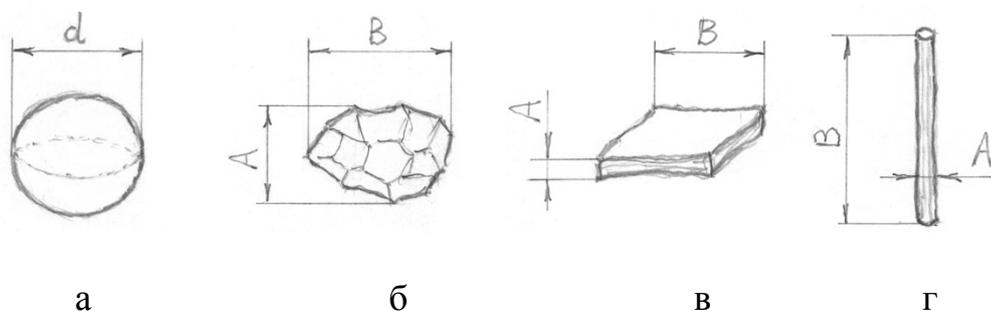


Рисунок 4 – Типы изотерм адсорбции

Если сорбент непористый (представляет собой порошок) или имеет макропоры, то изотерма адсорбции имеет вид II и реализуется полислойная физадсорбция в отсутствие ограничений стенками пор

(поскольку толщина пленки адсорбата гораздо меньше ширины макропор). Если имеет место капиллярная конденсация в мезопорах, то изотерма приобретает изгиб с петлей гистерезиса в области высоких давлений (тип IV); однако в области более низких давлений по-прежнему протекает полислоистая физадсорбция. Гистерезис – это расхождение между ветвями адсорбции (нижняя ветвь увеличения количества адсорбата n с ростом давления газа p) и десорбции (верхняя ветвь при понижении давления p). Таким образом, метод БЭТ применим, если образцы непористые, макропористые или мезопористые, а изотермы адсорбции имеют вид II или IV. При других изотермах адсорбции – типа I, III или V, а также VI – метод БЭТ неприменим. Изотермы типа I характерны для микропористых образцов, например цеолитов и активированных углей, когда происходит объемное заполнение пор (микропоры целиком заполняются адсорбатом при $p/p_0 \rightarrow 1$). Также изотермы типа I наблюдаются при хемосорбции. Изотермы типа III встречаются редко и обусловлены более сильным взаимодействием адсорбат – адсорбат по сравнению с адсорбат – адсорбент (примером является система непористый углерод – водяной пар). Аналогично, изотермы типа V встречаются редко и наблюдаются в случае слабого взаимодействия адсорбат – адсорбент (как для типа III), дополненного капиллярной конденсацией в мезопорах. Ступенчатые изотермы типа VI крайне редки и соответствуют полислоистой адсорбции на неоднородных непористых поверхностях (например, Ag и Kг на графитированном углероде).



а – сферическая; б – изометрическая; в – пластинчатая; г – волокнистая частицы

Рисунок 5 – Типы частиц порошковых материалов

По результатам измерения удельной поверхности частиц непористых дисперсных материалов может быть оценен размер этих частиц. Если частицы имеют идеальную сферическую форму (рисунок 5а), то объем одной частицы-шара

$$V_{\text{ш}} = \frac{\pi d^3}{6}, \quad (11)$$

где d – диаметр частицы.

Площадь поверхности одной частицы

$$S_{\text{ш}} = \pi d^2 \quad (12)$$

Масса одной частицы

$$m = \rho V, \quad (13)$$

где ρ – плотность твердого вещества.

Для монодисперсного материала (все частицы одинаковые, $d = \text{Const}$) удельная поверхность порошка такая же, как удельная поверхность одной частицы:

$$s_{\text{шм}} = \frac{S_{\text{ш}}}{m} \quad (14)$$

Подстановкой величин из (11)-(13) в (14) получаем в результате

$$s_{\text{шм}} = \frac{6}{\rho d} \quad (15)$$

Подстановка в формулу (15) значения плотности в г/см^3 и диаметра частиц в мкм дает в итоге размерность удельной поверхности $\text{м}^2/\text{г}$:

$$\frac{\text{см}^3}{\text{г} \cdot \text{мкм}} = \frac{(10^{-2} \text{ м})^3}{\text{г} \cdot 10^{-6} \text{ м}} = \frac{10^{-6} \text{ м}^3}{\text{г} \cdot 10^{-6} \text{ м}} = \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$$

На практике частицы правильной сферической формы встречаются редко. Для количественного описания формы частиц используют различные коэффициенты, в т.ч. характеристическое отношение A/B (рисунок 5 б-г), где A – наименьшая сторона (проекция) частицы, B – наибольшая сторона. Для сферических частиц $A/B = 1$, во всех остальных случаях $0 < A/B < 1$. Изометрическими называют частицы, для которых характеристическое отношение не слишком сильно отличается от единицы ($A/B \approx 1$) – см. рисунок 5 б. Если же частицы имеют форму чешуек или волокон (рисунок 5 в, г), то $A/B \ll 1$.

Изометрические частицы являются самым распространенным случаем. Для изометрических частиц вводят величину эквивалентного диаметра d_3 – диаметр шара того же объема, что и объем частицы ($A < d_3 < B$):

$$V = \frac{\pi d_3^3}{6}, \quad (16)$$

где V – объем изометрической частицы. Вводят фактор формы φ – отношение площади поверхности $S_{ш}$ шара диаметром d_3 к площади поверхности S реальной частицы:

$$\varphi = \frac{S_{ш}}{S} \quad (17)$$

Очевидно, $0 < \varphi \leq 1$. Тогда из системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \frac{\pi d_3^3}{6} \\ S = \frac{\pi d_3^2}{\varphi} \\ m = \rho V \\ s = \frac{S}{m} \end{array} \right. \quad (18)$$

получаем

$$s = \frac{6}{\rho d_3 \varphi} \quad (19)$$

Исследования показывают, что используемые в лабораториях и промышленности порошки различных материалов (металлы, керамика, катализаторы и др., колотые и округлые частицы) обычно характеризуются значением $\varphi \approx 0,7$. Для реальных порошков характерна не только несферичность формы частиц, но и определенный разброс значений размера частиц (который описывается функцией распределения частиц по размеру). Таким образом, эквивалентный диаметр (размер) частиц d_3 , который можно рассчитать по уравнению (19) исходя из измеренной удельной поверхности порошка s , является эффективной величиной, т.е. представляет собой усредненную оценку для полидисперсных систем с частицами несферической формы.

Таблица 2 – Плотность твердых веществ различных типов

Вещество	ρ , г/см ³
полимеры	~1...2
графит	2,25
алмаз	3,52
α -BN (гекс.)	2,29
SiC	3,21
α -Al ₂ O ₃ (корунд)	3,97
Fe	7,86
сталь	~8
WC	15,6
W	19,35

Для расчета $d_3 = 6/(\rho s \phi)$ требуется значение плотности материала ρ . Характерные значения плотности различных твердых веществ приведены в таблице 2. Видно, что плотность непористых материалов находится в диапазоне от ~1 г/см³ (наиболее лёгкие полимеры) до ~20 г/см³ (тяжелые металлы типа вольфрама).

Структура дисперсных и пористых материалов может быть исследована непосредственно методами микроскопии (оптической, электронной, зондовой, в т.ч. с разрешением на уровне 1 нм и выше). Сравнение с результатами независимых измерений геометрической поверхности показывает, что метод БЭТ дает совпадение ними в пределах до $\pm(20...30)$ %. Производители приборов для определения удельной поверхности методом БЭТ указывают в технических характеристиках погрешность $\pm(5...10)$ %. В России выпускаются сорбтометры "Сорби" ("Мета", Новосибирск, <http://www.meta-sorbi.ru>). Ведущими мировыми производителями приборов для измерения удельной поверхности и пористости являются фирмы Micromeritics (<http://www.micromeritics.com>), Quantachrome (<http://www.quantachrome.com>) и др. При этом выпускаются приборы в основном для многоточечного, но также и для однотоочечного метода БЭТ.

Пределы измерений удельной поверхности при адсорбции азота составляют около 0,1...500 м²/г для сорбтометров рядового класса; для прецизионных приборов нижний предел измерений с азотом может доходить до 0,01 м²/г. Оценка по уравнению (19) с учетом данных таблицы 2 показывает, что нижний предел измерений $s^{\min} = 0,1$ м²/г соответствует размеру частиц d_3^{\max} порядка десятков мкм (при $s^{\min} = 0,01$ м²/г – порядка сотен мкм). Для крупных частиц возрастает погрешность измерений s , поскольку площадь стенок ампулы, в которую помещают образец, становится сопоставимой с площадью поверхности частиц образца.

Верхний предел измерений s^{\max} ограничен не аппаратурно, а физически – наименьшим возможным размером частиц твердого вещества. Отдельные наночастицы могут существовать, начиная с размера от одного – нескольких нанометров, но при этом склонны к адсорбции различных загрязнений из окружающей среды и агрегации (слипание). Более мелкие частицы, такие, как кластеры атомов размером $\sim 0,5...2$ нм, состоящие из единиц – сотен атомов, нестабильны. Они не могут существовать продолжительное время без специальных условий сохранения (высокий вакуум, низкие температуры, движение в пучке частиц и т.п.). Минимальный размер частиц должен хотя бы на порядок превышать размер атомов. Следует иметь в виду, что длина химической связи для большинства элементов составляет примерно $1,5 \text{ \AA}$. Атомные радиусы (ковалентные для неметаллов и металлические для металлов) для элементов Периодической таблицы варьируются в пределах $0,64 \text{ \AA}$ (F) ... $2,72 \text{ \AA}$ (Cs). Размер (диаметр) молекулы фуллера C_{60} , форма которой близка к сферической, составляет $0,7$ нм. Наночастицы минимального размера $d_s \approx 1$ нм (аэросил, сажа и т.п.) имеют удельную поверхность до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$.

Таким образом, путем измерения удельной адсорбционной поверхности можно проводить эффективный контроль нанопорошков и микропорошков (рисунок 2). Зернистые материалы попадают в зону предела чувствительности метода БЭТ. Для крупнозернистых и кусковых материалов применяют другие методы измерения удельной поверхности. В частности, используют зависимость гидравлического сопротивления слоя частиц от размеров порового пространства между частицами. Через слой частиц прокачивают газ или жидкость, измеряют расход текучей среды в зависимости от перепада давления, и рассчитывают диаметр твердых частиц, пользуясь, например, уравнением Козени-Кармана.

Надлежащий выбор химически неактивного абсорбируемого вещества (инертный газ или азот) и низкой температуры взаимодействия (температура жидкого азота $77 \text{ K} = -196 \text{ }^\circ\text{C}$) обеспечивают механизм физадсорбции.

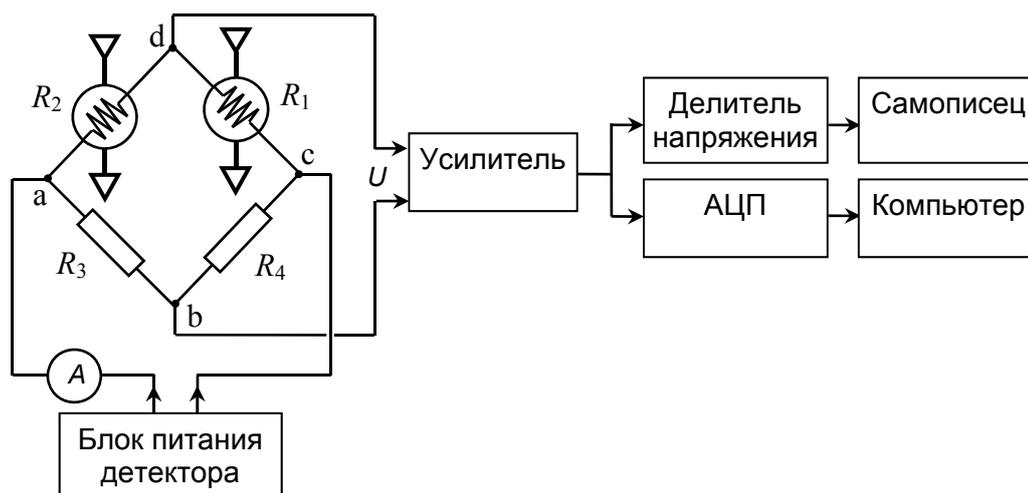
Для измерения количества адсорбированного вещества n используют статические либо проточные методы, когда адсорбция протекает в закрытой или открытой системе соответственно. Контроль может вестись по уменьшению количества адсорбтива (волюметрические методы с измерением объема сорбируемого газа) и по увеличению количества адсорбата (гравиметрические методы с измерением привеса на твердом образце). Перед адсорбцией поверхность образца очищают от различных сорбированных веществ (пары воды, углеводороды и т.п.) путем вакуумирования до остаточного давления $\sim 0,01 \text{ Па}$ или путем термодесорбции при атмосферном давлении – нагревом до $\sim 300...500 \text{ }^\circ\text{C}$ в инертном газе.

Широкое распространение вследствие достаточной простоты аппаратуры получили проточные методы измерения удельной поверхности, когда образец непрерывно продувается газообразной смесью адсорбтива (N_2 , Ar и т.п.) и низкокипящего газа (He или H_2). Для охлаждения, т.е. для снижения температуры до уровня, обеспечивающего физадсорбцию, применяют такой доступный хладагент, как жидкий азот (-196 °С). При охлаждении до температуры жидкого азота происходит избирательная адсорбция некоторого количества высококипящего компонента (N_2 , Ar, ...) из газовой смеси на поверхности образца, а второй низкокипящий компонент (He, H_2) остается газообразным, что обеспечивает непрерывный поток газа через образец. После снятия охлаждения – нагрева до комнатной температуры ~20 °С – происходит десорбция порции адсорбированного на образце вещества обратно в газовый поток. Таким образом, количество адсорбата можно измерить как при охлаждении – по дефициту адсорбтива в газовой фазе, так и при нагреве – по временному избытку адсорбтива в потоке газа. Для организации газовых потоков и измерения концентрации адсорбтива в двухкомпонентной смеси с газом-носителем используется стандартная газохроматографическая аппаратура (хотя процесса хроматографического разделения компонентов в колонках при определении удельной поверхности нет). Поскольку газ-носитель – гелий или водород – не только обладает гораздо более низкой температурой кипения, чем адсорбтив, но также имеет существенно более высокую теплопроводность⁴ – см. таблицу 3, – то используется детектор по теплопроводности (рисунок 6).

Таблица 3 – Свойства газов (адсорбтивов и носителей), используемых в проточном методе БЭТ

Вещество	Молярная масса M , г/моль	Температура T , °С		Плотность ρ , г/см ³ при температуре		Теплопроводность λ , Вт/(м К) при 0 °С
		кипения	плавления	кипения	плавления	
N_2	28,01	-196	-210	0,808	0,879	0,024
Ar	39,95	-186	-189	1,402	1,65	0,017
He	4,00	-269	-272	0,126	0,15	0,141
H_2	2,02	-253	-259	0,066		0,167

⁴ Гелий и водород – единственные газы, обладающие сравнительно высокой теплопроводностью – около 0,15 Вт/(м К). Для всех других газообразных веществ коэффициент теплопроводности примерно на порядок ниже.



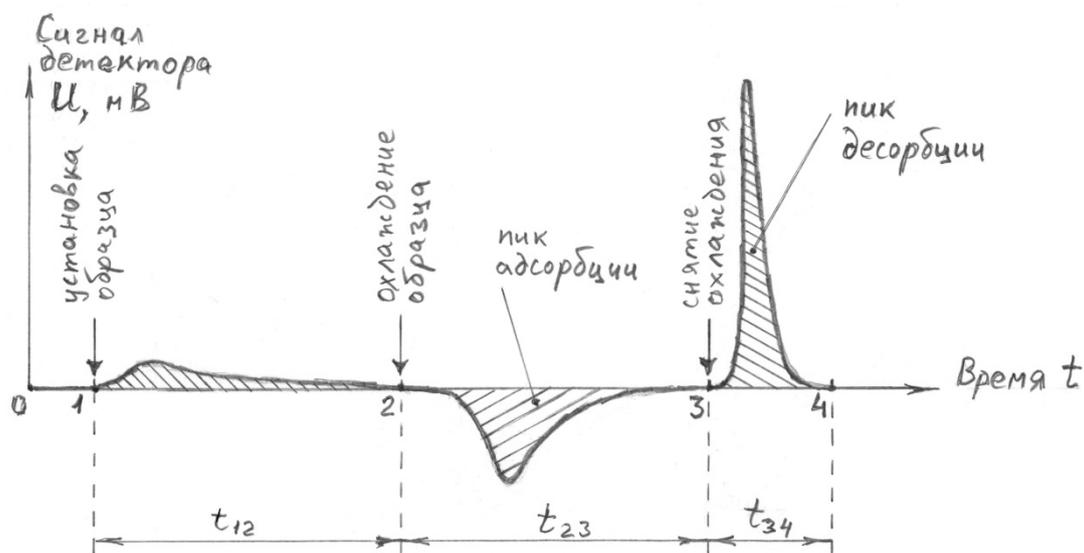
R_1, R_2, R_3, R_4 – электрические сопротивления моста; A – миллиамперметр;
АЦП – аналого-цифровой преобразователь

Рисунок 6 – Схема измерения состава газа детектором по теплопроводности

Детектор по теплопроводности представляет собой электрический мост, в два плеча которого поставлены измерительные ячейки – проволочные спирали, обдуваемые потоком анализируемого газа. На питающую диагональ моста (а, с) подается напряжение с блока питания, при этом ток питания детектора контролируется миллиамперметром. С измерительной диагонали моста (b, d) снимается сигнал в виде напряжения, которое преобразуется и в конечном счете регистрируется в аналоговом виде самописцем и в цифровом виде компьютером. Выходной сигнал моста U зависит от сопротивлений плеч R_i . Через контрольную ячейку R_1 течет газовая смесь носителя (He) и адсорбтива (Ar) постоянного состава из питающего баллона. Через рабочую ячейку R_2 течет газ после прохождения ампулы с образцом. При изменении состава газа (He-Ar) в рабочей ячейке сопротивление R_2 изменяется, поскольку изменяется теплопроводность газа в ячейке и соответственно теплоотдача от спирали в газ, температура спирали и в итоге электрическое сопротивление спирали. Пропорционально сопротивлению R_2 изменяется выходной сигнал U . На самописце КСП-4 сигнал регистрируется в милливольтках соответственно положению ручки делителя напряжения БПД (0, $\times 1$, $\times 3$, $\times 10$, $\times 30$, $\times 100$): " $\times 100$ " – самый сильный сигнал, " $\times 1$ " – самый слабый сигнал, "0" – сигнал не подается (прописывается нулевая линия). На компьютере в программе Z-Lab сигнал (ордината графика) выдается после конвертации аналого-цифровым преобразователем с масштабным коэффициентом ($mV \times 1,9$).

Диаграмма регистрируемого сигнала представлена на рисунке 7. В интервале 1-2 происходит вытеснение воздуха из ампулы с образцом,

десорбция посторонних газов с поверхности образца, которые удаляются потоком He-Ar смеси, а также стабилизируются расход газа через рабочую ячейку детектора и, соответственно, нулевая линия детектора (при замене ампулы поток газа через рабочую ячейку на некоторое время прерывается, а нулевая линия чувствительна к изменениям расхода газа). В интервале 2-3 образец охлаждается жидким азотом. В точке 3 охлаждение прекращается и ампула с образцом начинает нагреваться окружающим воздухом комнатной температуры. Соответственно, на участке 2-3 идет адсорбция, а на участке 3-4 – десорбция аргона с поверхности образца.



1 – момент установки ампулы с образцом в газовый тракт, 2 – погружение ампулы с образцом в жидкий азот, 3 – извлечение ампулы с образцом из жидкого азота, 4 – конец записи

Рисунок 7 – Регистрация изменения концентрации адсорбтива в потоке газа-носителя при измерении удельной поверхности

Площади пиков адсорбции и десорбции равны (Π) и пропорциональны количеству адсорбированного вещества (n):

$$n_{Ar} = \kappa_{Ar} \cdot \Pi_{Ar}, \quad (20)$$

где n_{Ar} – количество анализируемого газа (Ar), мкмоль;
 κ_{Ar} – коэффициент чувствительности детектора по аргону, мкмоль/(мВ с);

Π_{Ar} – площадь пика аргона, мВ с.

Для измерений удобнее брать пик десорбции, т.к. он более резкий.

Коэффициент чувствительности детектора определяется

- током питания детектора I ,
- расходом газа-носителя V_t ,
- теплопроводностью анализируемого газа (различные газообразные вещества имеют несколько различающиеся значения κ).

Коэффициент чувствительности детектора определяют путем калибровки. Для этого в поток газа вводят порцию чистого аргона объемом v и измеряют площадь пика Π_{Ar}^{100} для пробы 100 % Ar. Количество калибровочного газа n_{Ar}^{100} :

$$n_{Ar}^{100} = \kappa_{Ar} \cdot \Pi_{Ar}^{100} \quad (21)$$

$$n_{Ar}^{100} = \frac{v}{V_{mol}}, \quad (22)$$

где V_{mol} – молярный объем газа, м³/моль. Отсюда

$$\kappa_{Ar} = \frac{v}{V_{mol} \cdot \Pi_{Ar}^{100}} \quad (23)$$

Молярный объем $V_{mol} = V/n$ рассчитывается из уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$:

$$V_{mol} = RT / p, \quad (24)$$

где R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура, К;
 p – давление, Па.

При комнатной температуре 22 °С и атмосферном давлении $1,01 \times 10^5$ Па формула (24) дает $V_{mol} = 2,42 \times 10^{-2}$ м³/моль ($2,42 \times 10^{-2}$ см³/мкмоль). Подстановка в (20) дает расчетное выражение

$$n_{Ar} = \frac{v}{V_{mol}} \cdot \frac{\Pi_{Ar}}{\Pi_{Ar}^{100}} \quad (25)$$

Для упрощения рутинных измерений калибровка может быть проведена по воздуху:

$$n_{Ar} = \frac{v}{V_{mol}} \cdot \frac{\Pi_{Ar}}{\Pi_{\epsilon}^{100}} \cdot \left(\frac{\Pi_{\epsilon}^{100}}{\Pi_{Ar}^{100}} \right) \quad (26)$$

При этом должно быть предварительно найдено соотношение площадей пиков 100 %-ых воздуха и аргона $P_{\text{в}}^{100} / P_{\text{Ар}}^{100}$ (равное $\kappa_{\text{Ар}} / \kappa_{\text{в}}$). Тогда для калибровки непосредственно перед измерением удельной поверхности (после нее) не требуется источник аргона (баллон с аргоном или закачанный из баллона в склянку аргон), а кран-дозатор заполняется атмосферным воздухом путем продувки микрокомпрессором, и в ходе калибровки измеряется площадь пика воздуха $P_{\text{в}}^{100}$.

Лабораторная работа. Измерение удельной поверхности дисперсных материалов одноточечным методом БЭТ

1 Цель работы

Измерение удельной поверхности порошковых образцов методом низкотемпературной адсорбции аргона с расчетом по одной точке изотермы адсорбции БЭТ. Овладение теорией и практикой метода БЭТ. Понимание основных принципов устройства и функционирования оборудования для измерения удельной поверхности. Работа на газохроматографическом оборудовании и с программным обеспечением. Расчет параметров, связанных с величиной удельной поверхности.

2 Приборы и материалы

- 1) Хроматограф лабораторный ЛХМ-8МД⁵, оборудованный для измерения удельной поверхности.
- 2) Самописец КСП-4.
- 3) Программно-аппаратный комплекс "Z-Хром" (АЦП, кабели, программное обеспечение "Z-Лаб")⁶
- 4) Компьютер с установленной программой "Z-Лаб".
- 5) Баллон с гелий-аргоновой смесью (5...7 % Ar в He).⁷
- 6) Баллон с аргоном.
- 7) Редуктор баллонный (2 шт.).
- 8) Весы лабораторные.
- 9) Секундомер.
- 10) Пенный расходомер (бюретка 50 мл).
- 11) Сосуд Дьюара вместимостью 0,5 л (2 шт.) для проведения измерений.
- 12) Сосуд Дьюара вместимостью 10...20 л для хранения жидкого азота.
- 13) Микрокомпрессор.
- 14) Стеклянная посуда (склянка 1л, колба 1 л, дрексель) для хранения и подачи газа.
- 15) Шланги ПВХ и резиновые для подачи газа.
- 16) Ампула для образцов (петля из стекла пирекс с приклеенными эпоксидной смолой металлическими штуцерами) (3 шт.).

⁵ Выпускался Московским опытным заводом «Хроматограф» с 1973 по 1987 гг.

⁶ Внесен в Госреестр средств измерений, №27179-06.

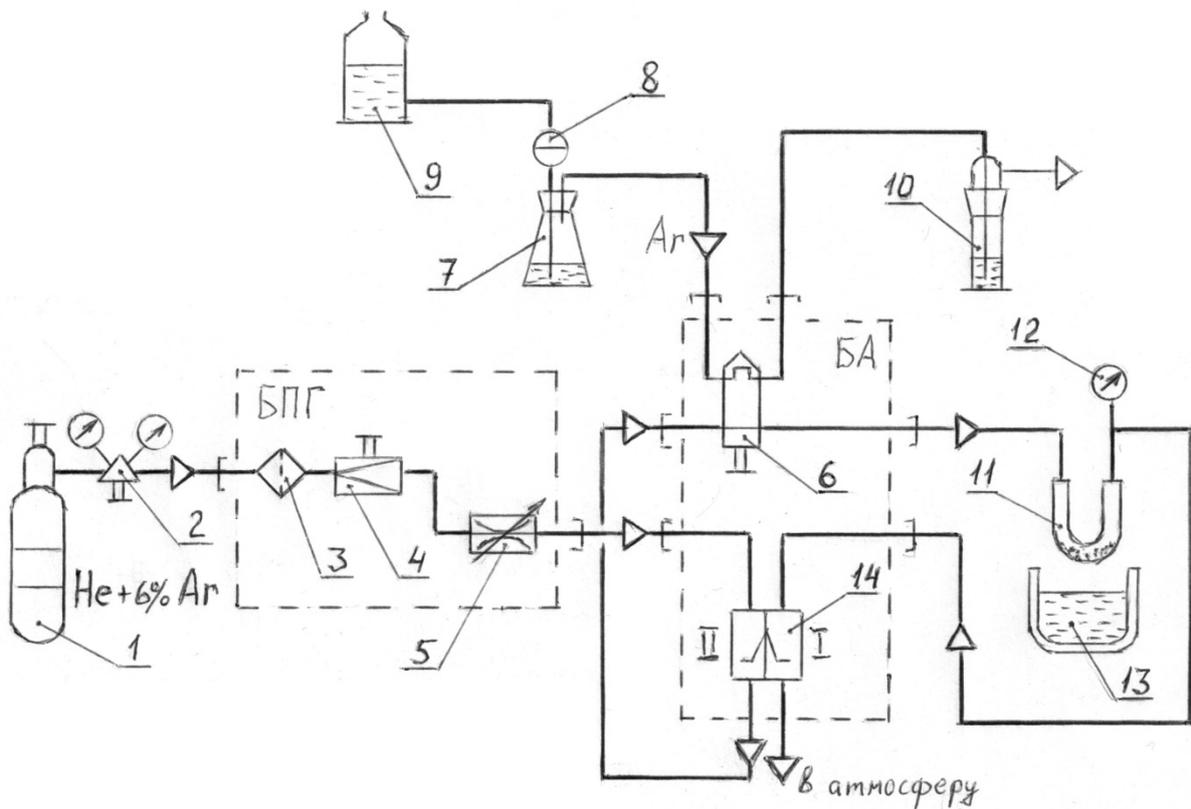
⁷ Готовую смесь в баллоне поставляет ООО «Мониторинг», СПб [<http://www.ooo-monitoring.ru/products/gases>]

- 17) Стакан стеклянный 50 мл для установки ампулы вертикально (2 шт.).
- 18) Воронка стеклянная для засыпки порошков в ампулы.
- 19) Азот жидкий.
- 20) Насыщенный водный раствор NaCl (запорная жидкость в склянке хранения газа).
- 21) Поролон, мыло, вода для приготовления мыльного раствора для пенного расходомера.
- 22) Проволока медная $\varnothing 0,1...0,3$ мм, вата для очистки ампулы от порошков.
- 23) Этанол для очистки ампулы.
- 24) Калька для взвешивания порошков.
- 25) Порошкообразные образцы (0,05...5 г, в зависимости от удельной поверхности) для измерения удельной поверхности.

3 Описание работы

3.1 Схема и принцип действия установки

Схема установки представлена на рисунке 8. Газовая смесь гелия с аргоном подается из баллона *поз. 1*. Редуктор *поз. 2* служит для снижения давления (от ~ 100 кгс/см² в баллоне до ~ 5 кгс/см²). Далее газ поступает в блок подготовки БПГ, где рукояткой дросселя задается необходимый расход (около 0,5...1 см³/с). Затем газовый поток идет в контрольную ячейку II детектора по теплопроводности *поз. 14*, откуда через кран-дозатор *поз. 6* поступает в ампулу с образцом *поз. 11*. Ампула выполнена в виде согнутой стеклянной трубки (петли), на верхние концы которой приклеены металлические штуцеры для соединения через резиновую прокладку с металлическим трубопроводом внутренним диаметром 1 мм. Таким трубопроводом выполнены все соединения между баллонным редуктором, блоком подготовки БПГ, блоком анализатора БА и ампулой. Из ампулы с образцом газ идет в измерительную ячейку I детектора по теплопроводности *поз. 14*, откуда выбрасывается в атмосферу. Устройство детектора по теплопроводности см. выше на рисунке 6. При погружении ампулы-петли в жидкий азот на поверхность образца из газовой смеси He-Ar избирательно адсорбируется некоторое количество аргона, поскольку температура кипения аргона близка к температуре жидкого азота -196 °С (см. таблицу 3). Гелий беспрепятственно проходит через ампулу, поскольку его температура существенно – на 100 °С – ниже, чем у жидкого азота. В результате детектор регистрирует отрицательный пик адсорбции (временный недостаток аргона в газовой смеси). После извлечения ампулы из жидкого азота происходит нагрев образца окружающим воздухом комнатной температуры, и в газовый поток поступает порция аргона;



- 1 – баллон со смесью газа-носителя с адсорбтивом,
 - 2 – редуктор баллонный,
 - 3 – патрон с активированным углем для очистки газа,
 - 4 – редуктор давления,
 - 5 – дроссель регулировки расхода газа,
 - 6 – кран-дозатор,
 - 7 – колба с аргоном,
 - 8 – кран,
 - 9 – склянка с запорной жидкостью (насыщенный водный раствор NaCl),
 - 10 – барботёр для контроля продувки крана-дозатора,
 - 11 – ампула с образцом,
 - 12 – манометр (1,6 кгс/см²),
 - 13 – дьюар с жидким азотом,
 - 14 – детектор по теплопроводности (I – рабочая ячейка, II – контрольная)
- БПГ – блок подготовки газов, БА – блок анализатора хроматографа ЛХМ-8МД

Рисунок 8 – Схема газовая установки для измерения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции аргона

соответственно детектор регистрирует положительный пик десорбции (временный избыток аргона в газовой смеси). Площади пиков адсорбции и десорбции равны и соответствуют количеству адсорбированного образцом аргона (см. уравнение (20)). В итоге по уравнению (9) можно рассчитать удельную поверхность s образца.

При этом значение количества адсорбата n и масса адсорбента m определяются экспериментально (n – по площади хроматографического пика, масса образца m задается путем взятия навески на весах). Остальные параметры базового уравнения (9) (относительное давление адсорбтива x , константа c уравнения БЭТ, посадочная площадка a_m , число Авогадро N_A) известны, т.е. берутся или легко рассчитываются из справочных данных – см. уравнение (27) в пункте 3.2.7 *Обработка данных*.

Кран-дозатор *поз. 6* служит для калибровки хроматографа, т.е. определения коэффициента пропорциональности k между количеством анализируемого газа n и площадью его пика I (уравнение (20)). При выдвинутом штоке петля крана-дозатора заданного объема ($v = 0,18 \text{ см}^3$) продувается калибровочным газом (аргоном из склянки, как показано на рисунке 8, или атмосферным воздухом, нагнетаемым микрокомпрессором). После продувки шток крана-дозатора задвигается, и порция калибровочного газа заданного объема переносится потоком газаносителя через измерительную ячейку детектора.

3.2 Порядок выполнения работы

3.2.1 Подготовка хроматографа и программно-аппаратного комплекса "Z-Хром" к работе (включение)

1) Поднять крышку блока анализатора (БА) хроматографа. Снять заглушку с выхода газовой линии. Убедиться, что в газовую линию установлена пустая ампула образца.

2) Открыть вентиль питающего баллона с гелий-аргоновой смесью, установить рукояткой баллонного редуктора давление на выходе из редуктора ($5 \pm 0,5$) кгс/см².

3) Включить электропитание хроматографа (тумблер "сеть" под крышкой БА).

4) Проконтролировать наличие газового потока на выходе хроматографа. Через 10 мин измерить расход газа на выходе хроматографа. Расход должен составлять 0,6...0,7 см³/с. При необходимости отрегулировать расход ручкой блока подготовки газов (БПГ).

5) Подключить аналого-цифровой преобразователь (АЦП) к хроматографу через пульт с кнопками управления по каналу "1". Подключить компьютер к АЦП через кабель RS-232. Подключение

производится непосредственно к COM-порту компьютера либо к USB-порту через переходник RS-232/USB.

6) Включить самописец КСП-4, проверить работоспособность пишущего узла. При необходимости заменить стержень с пастой на новый.

7) Включить тумблером "сеть" блок питания детектора (БПД). Установить переключателем усиление сигнала "×100". Включить тумблер "питание детектора" БПД. Установить потенциометром ток питания детектора 140 мА (контроль – по стрелочному миллиамперметру БПД). Выждать 10 мин для стабилизации нулевой линии детектора. При необходимости отрегулировать положение нулевой линии – вывести её на ноль шкалы самописца КСП-4 – ручками "грубо" и "плавно" БПД.

8) Включить АЦП тумблером на задней панели (загорается светодиодная индикация "сеть" на передней панели).

9) Открыть программу Z-Lab на компьютере. Открыть окно "уд. поверхность" (слева сверху). Перейти на закладку "Управление" (справа вверху в окне программы). Снизу на закладке "Устройство" проверить конфигурацию (Последовательный порт – COM1 в случае непосредственного подключения АЦП к COM-порту компьютера. Номер COM-порта подсоединения АЦП через USB следует найти на компьютере при помощи диспетчера устройств: Мой компьютер → Свойства → Оборудование → Диспетчер устройств → Порты. Устройство – АЦП-4/Z-Хром. Источник – Канал 1.) Перейти на нижнюю закладку "Самописец". Установить движком "Делитель" масштаб "32". В нижнем окне "Самописец" должна прописываться нулевая линия детектора.

3.2.2 Работа с хладагентом (жидким азотом)

Существует опасность разрушения стеклянной ампулы образца и стеклянных оболочек малых дьюаров вследствие перепада температур с разлетанием осколков, поэтому следует соблюдать меры предосторожности – не допускать механических ударов по этим частям и работать в маске.

1) Одеть на лицо защитную маску.

2) Налить жидкий азот из большого дьюара для хранения азота в два рабочих дьюара малой вместимости (~ 0,5 л). Разливка производится постепенно: сначала на дно малого дьюара, имеющего комнатную температуру, льют небольшую порцию жидкого азота. Следующие порции заливают после того, как первая порция перестает интенсивно кипеть.

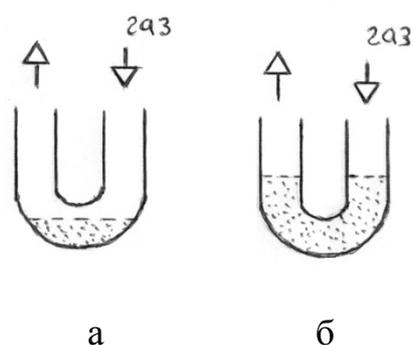
3) Опускание и извлечение ампулы из рабочего дьюара с жидким азотом, а также доливание азота в этот дьюар из вспомогательного малого дьюара производить с защитной маской на лице.

3.2.3 Подготовка образцов

1) Взять навеску порошкового образца (~ 50 мг при удельной поверхности ~ 100 м²/г и ~ 5 г при удельной поверхности $\sim 0,1$ м²/г). Порция порошка взвешивается на аналитических весах с точностью 0,1 мг на листке кальки размером $\sim 5 \times 5$ см. Записать название образца и его массу на ленту самописца КСП-4.

2) Установить ампулу в стаканчик, через стеклянную воронку засыпать предварительно взвешенный порошок в ампулу. Легким постукиванием равномерно распределить порошок на дне ампулы. Для мелкодисперсных порошков не допускается перекрывание сечения стеклянной трубки ампулы порошком (рисунок 9 а) во избежание уноса мелких частиц потоком газа. Для крупнодисперсных порошков с малой удельной поверхностью допускается заполнение ампулы с перекрытием сечения трубки (рисунок 9 б).

3) После измерения удельной поверхности высыпать порошок из ампулы и протереть ампулу ватой, протернув сквозь трубку ампулы проволоку с ватным тампоном. **ВНИМАНИЕ:** ватный тампон должен легко проходить через ампулу, иначе возможно его застревание и раскалывание стеклянной трубки ампулы. Операцию очистки ампулы повторяют два-три раза до визуального отсутствия следов порошка на стенках. Для улучшения очистки вата может быть смочена спиртом. Аналогично, после использования, от частиц порошка очищается стеклянная воронка (в широкой части вытирается ватой на пинцете, через носик стержнем проталкивается небольшой кусочек ваты). **ВНИМАНИЕ:** кусочек ваты должен легко проходить через носик воронки, иначе стекло треснет.



а – мелкодисперсный порошок, б – крупнодисперсный порошок

Рисунок 9 – Заполнение ампулы порошкообразным образцом

3.2.4 Калибровка хроматографа

Калибровку, т.е. определение коэффициента чувствительности детектора, проводят непосредственно до и после измерений поверхности образцов. Во время измерений удельной поверхности и при калибровке необходимо следить за постоянством тока питания детектора I . Случайный сбой – изменение значения I – приведет к изменению коэффициента чувствительности детектора и, соответственно, к росту погрешности измерений.

3.2.4.1 Калибровка по аргону

Калибровка проводится при помощи склянки, заполненной аргонем (рисунок 8). Предварительно аргон в склянку закачивают из баллона через баллонный редуктор и капиллярный трубопровод (возможно использование стандартного трубопровода от хроматографа из нержавеющей стали внутренним диаметром 1 мм длиной > 1 м).

а) Заполнение склянки аргонем

1) Открыть вентиль баллона с аргонем. Вращая ручку редуктора по часовой стрелке, подать газ и продуть линию (баллонный редуктор и трубопровод за редуктором) при небольшом избыточном давлении на выходе редуктора (~ 1 кгс/см²) в течение ~ 1 мин.

2) Поднять склянку с запорной жидкостью выше колбы с газом. Открыть газовый кран на выходе колбы с газом (газ начинает выдавливаться из колбы жидкостью и вытекает по шлангу). Подсоединить выход шланга колбы к концу трубопровода, из которого поступает аргон из баллона. Газ будет набираться в колбу. Уровень запорной жидкости в колбе будет опускаться, а в склянке – подниматься. Закончить подачу газа из баллона в колбу при остатке запорной жидкости в колбе (уровень жидкости на ~ 1 см выше дна колбы). Для обеспечения чистоты закачиваемого аргона (удаление возможной примеси воздуха, который может попадать из окружающей атмосферы) перед финишным заполнением колбу промыть подаваемым аргонем 2...3 раза при заполнении на $\sim 1/3$.

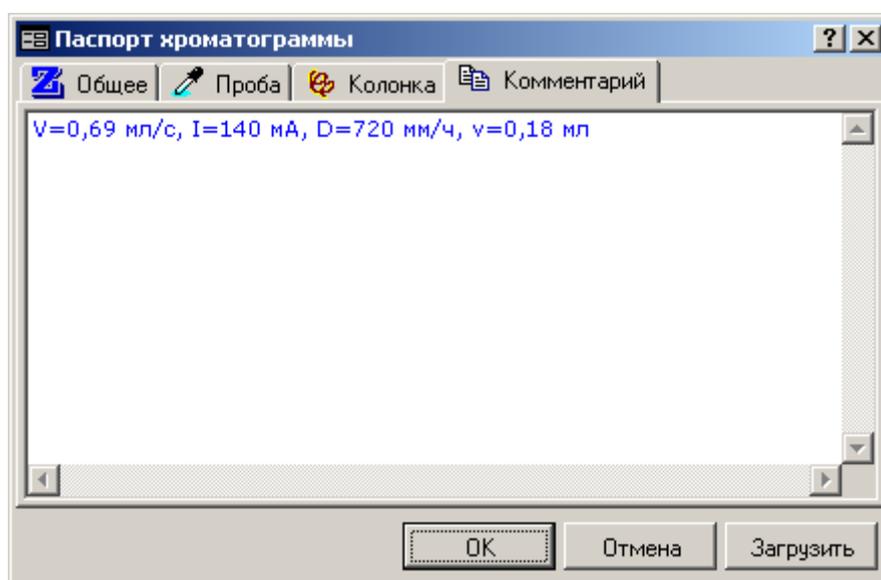
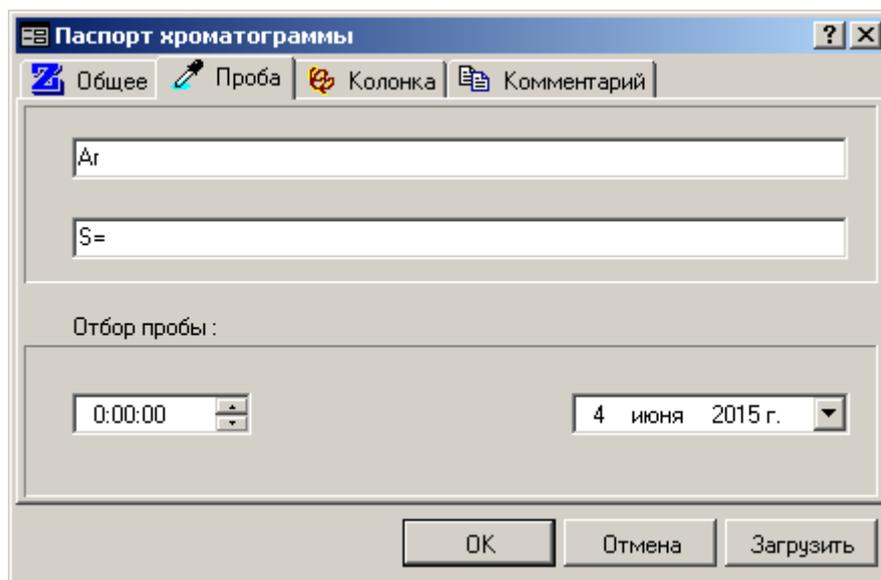
б) Калибровка из склянки аргонем

1) В программе Z-Lab, в окне "Время" задать время регистрации хроматограммы 1 мин. В паспорте образца указать название образца и условия съемки. Для этого нажать закладку "Паспорт" справа, и во всплывающем окне "Паспорт хроматограммы":

- на закладке "Проба" в верхней строке набрать Ar,

- в окне даты снизу справа указать дату съемки (сегодня) – рисунок

10 а,



а – закладка "Проба", б – закладка "Комментарий"

Рисунок 10 – Всплывающее окно "Паспорт хроматограммы" программы Z-Lab

- на закладке "Комментарий" вписаны расход газа, ток детектора, скорость лентопротяжки самописца КСП-4 и объем петли крана-дозатора; если установлены другие значения, вписать последние (рисунок 10 б),
- нажать ОК.
 - 2) Запустить лентопротяжку самописца КСП-4.
 - 3) Подсоединить шланг выхода со склянки ко входу крана-дозатора, который находится сзади вверху БА хроматографа (рисунок 8).

Убедиться, что выход крана-дозатора соединен шлангом с барботером. Выдвинуть шток крана-дозатора (открыть петлю крана для продувки – заполнения аргоном). Открыть газовый кран на склянке поворотом на 90°. Продуть петлю крана-дозатора 10...20 секунд. Контроль ведется визуально по пузырькам газа в барботере. Закрыть газовый кран на склянке.

4) Подготовить программу Z-Lab для записи хроматограммы, нажав курсором мыши кнопку "Анализ" (индикатор окна "уд. поверхность" меняет цвет с зеленого на желтый). Задвинуть шток крана-дозатора (ввод дозы аргона в газовую магистраль) и сразу же нажать кнопку "1" пульта на проводе между хроматографом и АЦП для старта записи хроматограммы (индикатор окна "уд. поверхность" становится синим). На рисунке 11 представлено окно программы во время записи хроматограммы.

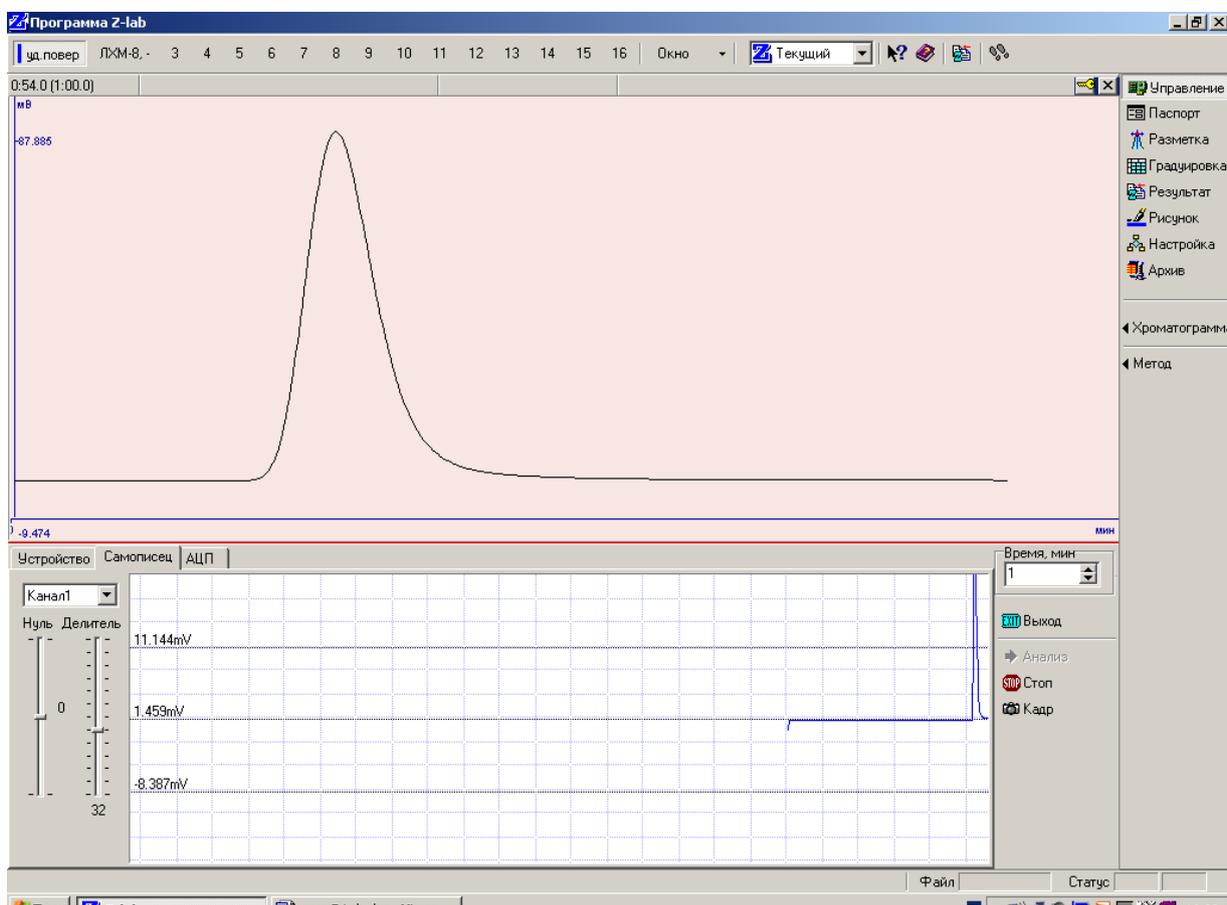


Рисунок 11 – Окно "Управление" программы Z-Lab в период записи хроматограммы

5) По окончании записи хроматограммы (через 1 мин, индикатор окна "уд. поверхность" становится черным) определить площадь пика аргона (правый щелчок мыши по пику, значение площади "S = ..." индицируется в строке над хроматограммой). Записать полученную площадь P_{Ar}^{100} на бумажную ленту самописца КСП-4 около прописанного пика и в паспорт хроматограммы программы Z-Lab на компьютере (Закладка "Архив", нажать кнопку "Паспорт" в строке над нижним окном программы, во всплывающем окне "Паспорт хроматограммы" открыть закладку "Проба" и во второй строке вписать значение площади, нажать ОК. Для возврата из архива в режим управления следует нажать закладку "Управление" справа вверху либо в верхней строке программы в окне индикации заменить "Архив" на "Текущий"). На рисунке 12 представлено окно программы во время обработки хроматограммы.

6) Повторить калибровку 3...5 раз для получения 4...6 значений площади калибровочного пика P_{Ar}^{100} .

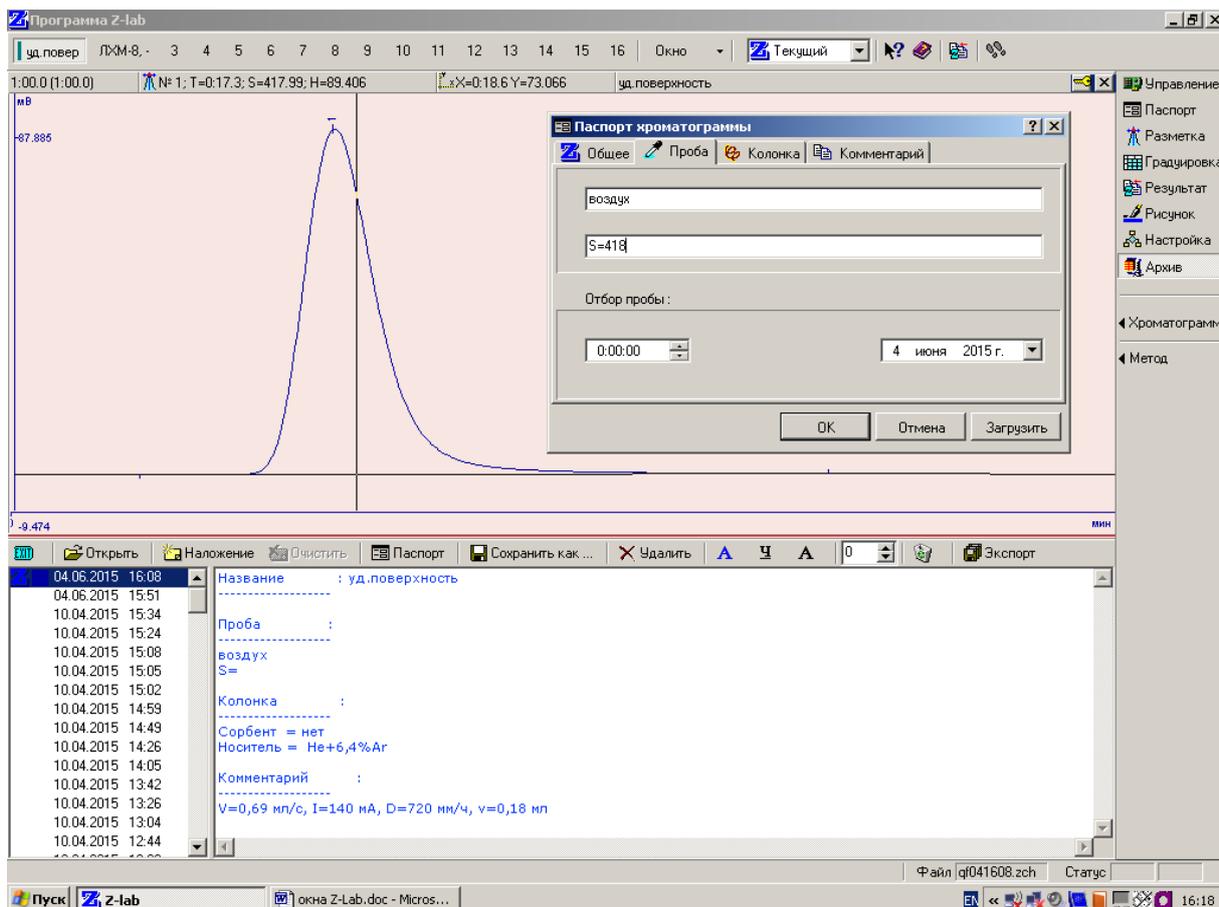


Рисунок 12 – Окно "Архив" программы Z-Lab при обработке хроматограммы

3.2.4.2 Калибровка по воздуху

Проводится аналогично калибровке по аргону со следующими отличиями:

1) В паспорте образца программы Z-Lab указать название образца воздух.

3) Подсоединить шланг выхода с микрокомпрессора на вход крана-дозатора. Выдвинуть шток крана-дозатора. Включить микрокомпрессор (воткнуть вилку электропитания в розетку ~220 В). Продуть петлю крана-дозатора 10...20 с. Выключить микрокомпрессор.

5) Записывается площадь калибровочного пика воздуха P_B^{100} .

3.2.5 Проведение измерений удельной поверхности

1) Включить лентопротяжку самописца КСП-4 (скорость 720 мм/ч).

2) Установить ампулу с образцом в газовую линию хроматографа, предварительно сняв пустую ампулу (см. рисунок 8). ВНИМАНИЕ: При установке ампулы сначала закрутить гайку на штуцере подвода газа-носителя, а затем на штуцере отвода газа-носителя (для вытеснения воздуха из ампулы во время монтажа ампулы в линию, чтобы большое количество воздуха не попало в детектор).

3) Дать выдержку t_{12} 5 мин (см. рисунок 7). Обычно этого времени достаточно для очистки непористых образцов. Дополнительно можно проводить нагрев ампулы с образцом путем её опускания в дьюар с горячей водой (80...100 °С) для термодесорбционной очистки поверхности образца. 5 минут составляет 24 клетки на ленте самописца КСП-4 при скорости лентопротяжки 720 мм/ч или около четырех клеток по электронному самописцу Z-Lab. (Масштаб времени по шкале абсцисс электронного самописца в программе Z-Lab составляет 1,3 мин на клетку).

4) Переключить полярность БПД с плюс "+" на минус "-" для регистрации отрицательного пика адсорбции на самописце КСП-4.

5) Опустить ампулу с образцом в дьюар с жидким азотом так, чтобы уровень жидкого азота в дьюаре был выше порошка в ампуле, но ниже хотя бы на 1 см металлического штуцера ампулы (опустить лапку на штативе, при необходимости подлить жидкий азот из вспомогательного пол-литрового дьюара).

6) Выждать 5 мин (t_{23} на рисунке 7). За это время - прописывается пик адсорбции,

- нулевая линия за пиком возвращается к исходному уровню.

До момента t_3 вернуть тумблер полярности сигнала БПД в положение "+".

7) Подготовить программу Z-Lab к записи хроматограммы:

- в окошке "Время, мин" установить время записи хроматограммы 2 мин;

- в паспорте хроматограммы (закладка "Паспорт" справа, всплывающее окно "Паспорт хроматограммы", см. рисунок 10) должны быть вписаны название образца, масса образца и условия съемки (мольная доля аргона в газовой смеси He-Ar, %; расход газа-носителя V_t , см³/с; ток питания детектора I , мА; объем петли крана-дозатора v , см³);
- нажать курсором кнопку "Анализ" в окне программы Z-Lab.

8) Включить запись хроматограммы на компьютер путем нажатия кнопки "1" на пульте, который стоит на проводе между хроматографом и АЦП. Сразу после этого извлечь ампулу с образцом из жидкого азота (поднять лапку на штативе) – момент t_3 .

9) В период t_{34} следить за записью хроматограммы в электронном виде на компьютер и на бумажную ленту самописца КСП-4. По истечении заданного времени записи (2 мин) программа Z-Lab прекращает регистрацию хроматограммы.

10) Измерить площадь записанного пика десорбции на хроматограмме, щелкнув курсором (правая кнопка мыши) по пику. Разметку хроматограммы (проведение базисной линии) программа делает автоматически. Значение площади появляется в строке над хроматограммой ($S = \dots$) после номера пика (№ ...) и времени максимума пика ($T = \dots$) – см. рисунок 12.

11) Записать полученное значение площади десорбционного пика P_{Ar} на ленту самописца КСП-4 рядом с соответствующим пиком, а также в паспорт хроматограммы Z-Lab (закладка "Паспорт" над нижним окном в режиме архива).

12) Дополнительно может быть проведено несколько циклов адсорбции-десорбции на одном образце (так называемая тренировка образца).

12) Снять ампулу с образцом, открутив гайки штуцеров. Сразу же поставить на её место пустую ампулу либо ампулу со следующим образцом. ВНИМАНИЕ: оставлять на длительный срок газовую магистраль хроматографа разомкнутой в месте установки ампулы нельзя. Это может привести к попаданию атмосферного воздуха в рабочую ячейку детектора и (при включенном токе детектора) к перегоранию спирали детектора из-за окисления. Признаком попадания воздуха в детектор является сильное смещение вверх линии регистрации.

3.2.6 Выключение хроматографа и программно-аппаратного комплекса "Z-Хром"

- 1) Закрывать программу Z-Lab.
- 2) Выключить АЦП.

3) Установить на БПД переключатель масштаба сигнала в положение ноль, сбросить ток питания детектора, выключить тумблеры "питание детектора" и затем "сеть" БПД.

4) Выключить самописец КСП-4.

5) Убедиться, что в газовой линии стоит пустая ампула.

6) Перекрыть подачу газа баллонным редуктором (вращая ручку против часовой стрелки), закрыть вентиль баллона (по часовой стрелке).

7) Через 5...10 мин выключить хроматограф (тумблер БА), одеть заглушку на выход газовой линии, закрыть крышку БА.

8) Слить остатки жидкого азота из малых дьюаров в дьюар хранения азота (без последних порций со льдом, который скапливается на дне).

3.2.7 Обработка данных

Из уравнений (9) и (25) следует расчетная формула для удельной поверхности

$$s = (1 - x) \left(1 + \frac{1 - x}{cx} \right) \cdot a_m N_A \cdot \frac{v}{V_{mol}} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{P_{Ar}}{P_{Ar}^{100}}, \quad (27)$$

где $x = p_{\Sigma} N / p_0$,

N – мольная доля аргона в смеси с гелием.

При расчете используются следующие значения параметров и констант:

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро;

$V_{mol} = 2,42 \times 10^{-2}$ м³/моль – молярный объем калибровочного газа (при 22 °С и атмосферном давлении);

$v = 0,18 \times 10^{-6}$ м³ – объем петли, установленной в кран-дозатор хроматографа;

$c = 50$ – константа уравнения БЭТ для аргона (см. таблицу 1);

$a_m = 17,6 \times 10^{-20}$ м² – посадочная площадка аргона (см. таблицу 1);

$p_0 = 30$ кПа – давление насыщенного пара аргона при температуре жидкого азота [6];

$p_{\Sigma} = 101$ кПа – общее давление газа в ампуле с образцом, равное атмосферному давлению;

$N = 6,3 \times 10^{-2}$ – доля аргона в смеси He-Ar, закачанной в баллон.

Подстановка численных значений упрощает (27) до формулы

$$s = \frac{0,667}{m} \cdot \frac{P_{Ar}}{P_{Ar}^{100}}, \quad (28)$$

где s – удельная поверхность, м²/г;

m – масса образца, г;

P_{Ar} / P_{Ar}^{100} – отношение площади десорбционного пика к площади калибровочного пика аргона.

В формуле (28) в качестве P_{Ar}^{100} используется среднее арифметическое всех значений площадей калибровочного пика аргона (100 %) при калибровках до и после измерений удельной поверхности.

Для просмотра отснятых данных используются

- лента самописца КСП-4 с записями,
- окно "Архив" программы Z-Lab (рисунок 12).

Хроматограммы на закладке "Архив" открываются двойным щелчком по дате-времени записи хроматограммы (столбец слева внизу).

4 Оформление результатов работы

Результаты измерений оформляют в виде таблицы (см. таблицу 4).

Таблица 4 – Сводка опытных данных по измерению удельной поверхности (пример)

Дата	V_i , мл/с	I , мА	Образец	m , мг	P , у.е.	$\langle P \rangle$, у.е.	s , м ² /г
10.04.2015	0.69 (18/26)	140	воздух		434	436	
					441		
					433		
	0.69	аргон		474	476		
				472			
				478			
				480			
		MgB ₂	73.9	97.4		1.9	
		В аморфн. "А"	117.1	333		4.0	
		CaCO ₃ 800/315	697.4	386		0.79	
		Sb Су-000	1529.9	161		0.15	
		графит ЭГ15 315/100	415.4	275		0.94	
		графит ГСМ1	423.9	283		0.95	
	WO ₃ (ч)	993.5	1447		2.1		
	0.69	140	аргон		458	461	
				462			
	463						
	461						
	холостой опыт (пустая петля)			2.6 и 3.7			

$$\langle P_{Ar}^{100} \rangle = 469$$

Таблица вместе с расчетом удельной поверхности может быть оформлена в программе Excel. В таблицу вносят измеренные значения расхода газа-

носителя V_t , тока питания детектора I , массы образца m , площади хроматографического пика Π . (В программе Z-Lab площадь пиков выводится в условных единицах, у.е. = мВ×1,9). Далее рассчитывают средние значения площади калибровочных пиков Π^{100} по результатам параллельных измерений и значения удельной поверхности образцов s по формуле (28).

По формуле (19) оценивают размер частиц дисперсных образцов d_p , принимая значение фактора формы $\varphi \approx 0,7$. Плотность веществ ρ берут из справочных данных.

Контрольные вопросы

1) Оцените размер посадочной площадки a_m азота и аргона, исходя из плотности жидкости $\rho_{ж}$ этих веществ.

Алгоритм расчета:

а) Введите обозначения

ρ , г/см³ – плотность вещества;

m , г – масса вещества;

V , см³ – объем вещества;

n , моль – количество вещества;

N – число молекул вещества;

M , г/моль – молярная масса вещества;

v , см³ – объем одной молекулы;

Ω , см² – площадь сечения молекулы.

б) Запишите уравнения, связывающие введенные величины. Для всех уравнений, помимо формульной записи, проводите анализ размерностей (образец представлен для уравнения (6)).

в) Решите систему полученных уравнений – найдите Ω как функцию параметров вещества и универсальных констант.

г) Подставьте численные значения известных величин и определите численное значение искомой величины.

2) Рассчитайте фактор формы ϕ и эквивалентный диаметр d_e кубических частиц (сторона куба – a).

3) Каков диапазон размеров частиц порошков, которые можно исследовать адсорбционным методом БЭТ – измерять удельную поверхность?

4) Какими факторами обусловлена погрешность измерения удельной поверхности методом БЭТ?

5) Объясните разницу между одно- и многоточечным методами БЭТ.

6) Для каких материалов метод БЭТ даст некорректную величину удельной поверхности?

7) Назовите основные узлы, блоки хроматографической установки для измерения удельной поверхности.

8) Какие газовые смеси, помимо He-Ar, можно использовать для измерений удельной адсорбционной поверхности проточным методом с детектором по теплопроводности и почему?

Литература

- 1 Грег, С., Синг, К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306с.
- 2 Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
- 3 Фенелонов, В.Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. Лекции для студентов кафедры "Катализ и адсорбция" ФЕН НГУ, IV курс, VII семестр, специальность "Химия".
http://catalysis.ru/block/index.php?ID=5&SECTION_ID=207
- 4 Trunschke, A. Surface area and pore size determination. – Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2013. http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester_2013_2014/annette_trunschke__surface_area_and_pore_analysis__131101.pdf
- 5 ISO 9277:2010. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.
- 6 ГОСТ 23401-90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности.
- 7 ASTM D4567-03(2008). Standard test method for single-point determination of specific surface area of catalysts and catalyst carriers using nitrogen adsorption by continuous flow method.
- 8 Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // Pure and Applied Chemistry. 1985. V.57, N4. P.603-619.

Кафедра теоретических основ материаловедения

**ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ ГАЗА**

Практикум

Андрей Михайлович Абызов

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 ¹/₁₆
Печ. л. 2,2. Тираж 50 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГТИ(ТУ).
Тел. 4949365