

物理吸附分析法 测定矿物材料比表面的应用研究^{*}

卢晓英

(中国地质大学材料系 北京 100083)

摘 要 用 Autosorb-1 对多种矿物材料的比表面测定结果表明, 单点 BET 方法的比表面在 C 值足够大的条件下 (C>50) 与多点 BET 方法比较, 相对误差不超过 3.6%, 并可进一步向精确值校正。因此在实际生产或测试工作中, 对有关材料使用单点法测定可节省资金和材料消耗并缩短测试时间。而对于沸石、分子筛等微孔物质, 由于其线性区域窄, 在常规的测试范围内无法得到合理的结果。对于微孔边缘的物质, 通过重新选择线性区域, 仍能获得较好的结果。

关键词 吸附 比表面 多点 BET 方法

1 测试原理及方法

1.1 测试原理

Autosorb 1 分析仪使用低温静态容量法测定比表面(单位质量的表面面积)和孔径分布。测定比表面时采用 BET (Brunauer, Emmett 和 Teller) 方法^[1], 在液氮浴温度下, 让吸附质气体和惰性载气(通常为 N₂ 和 He) 流过固体吸附剂材料并使其饱和, 然后于室温下让被吸附的气体脱附, 通过测量脱附气体的量计算出吸附剂材料的表面积。

BET 方程如下:

$$\frac{1}{W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{W_m C} \quad (1)$$

式中 W: 在相对压力 $\frac{P}{P_0}$ 时气体吸附质的吸附量

W_m : 单分子层饱和吸附量

C: 常数, 与吸附剂、吸附质间的作用强弱有关。

1.2 多点 BET 方法

由测量固体吸附等温线的 P 和 W 值, 将

$$\frac{1}{W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} \text{ 对 } \frac{P}{P_0} \text{ 作图, 可以求得对应的直线斜率}$$

(s) 和截距 (i):

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (3)$$

单分子层饱和和吸附量 (W_m) 的计算公式:

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (4)$$

固体吸附剂样品的表面积 (S_t) 可以表达为

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (5)$$

式中:

N: Avogadro 常数

M: 吸附质气体的分子量

A_{cs} : 吸附质分子横截面。氮气在 77°K (-195°C) 时, 液态六方密堆积的氮分子横截面是 16.2 \AA^2

于是, 比表面 (s) 由表面积 (S_t) 和吸附剂样品的重量 (W_s) 来计算:

$$s = \frac{S_t}{W_s} \quad (6)$$

1.3 单点 BET 方法

当参数 C 足够大时, BET 方程 (1) 可简化为

$$W_m = W \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (7)$$

通过测量 BET 曲线线性区域上某一相对压

* 注: 本项目得到矿物材料国家专业实验室和 211 工程资助

力上吸附的氮气体量，利用(7)式和理想气体状态方程计算单层吸附量

$$W_m = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

进而由(5)和(6)式可算得总表面积和比表面。

1.4 单点方法的相对误差及校正

若将(1)式改写为

$$W_m = W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) \cdot \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (9)$$

将(7)改写为

$$W'_m = W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) P/P_0 \quad (10)$$

则可求得单层方法的相对误差

$$e = \frac{W_m - W'_m}{W_m} = \frac{1 - \frac{P}{P_0}}{1 + \left[\frac{P}{P_0} (C-1) \right]} \times 100\% \quad (11)$$

考查(11)知常数C对误差有着重要的影响。当 $\frac{P}{P_0} = 0.2$, $C = 10.0$ 时, 相对误差 $e = 3.8\%$ 。C值越大, 相对误差越小。对于同种材料的测定, 如果事先知道了C值, 则可将单点法测得的结果用(11)来校正^[2]。

2 测试部分

2.1 测试设备

美国康塔公司(Quantachrome Co.)生产的Autosorb-1型物理吸附分析仪。

2.1 测试条件

样品称重后, 根据不样品性质选择合适的脱气温度进行脱气处理。吸附质气体为纯度 $\geq 99.99\%$ 的高纯氮气, 载气为纯度 $\geq 99.99\%$ 的高纯氦气。测试样品的吸附脱附等温曲线并同时获得多点和单点的BET比表面结果。根据多点BET方法的线性区域, 取相对压力在0.05至0.35之间。当相对压力低于0.05时, 不易建立多层吸附平衡; 高于0.35时, 发生毛细管凝聚作用。如果无须测等温曲线而只测比表面, 则可对多点BET方法设定3至7个相对压力点。如果使用单点BET方法, 则只须在相对压力为0.3处设定即可。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

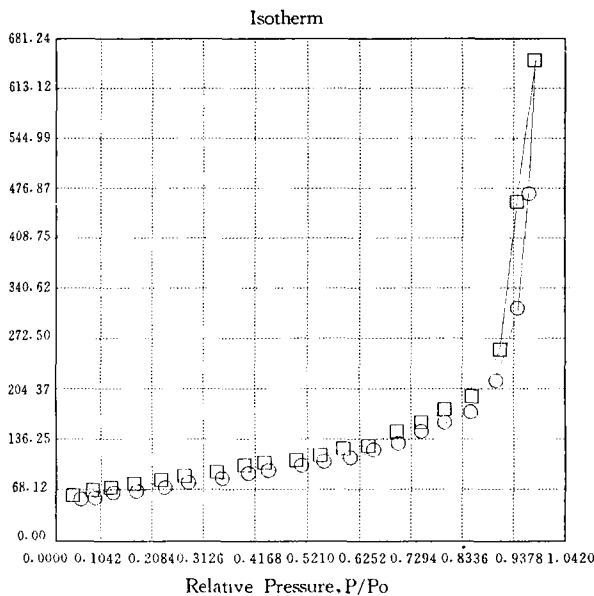


图1 海泡石1的吸附(□)脱附(○)等温线

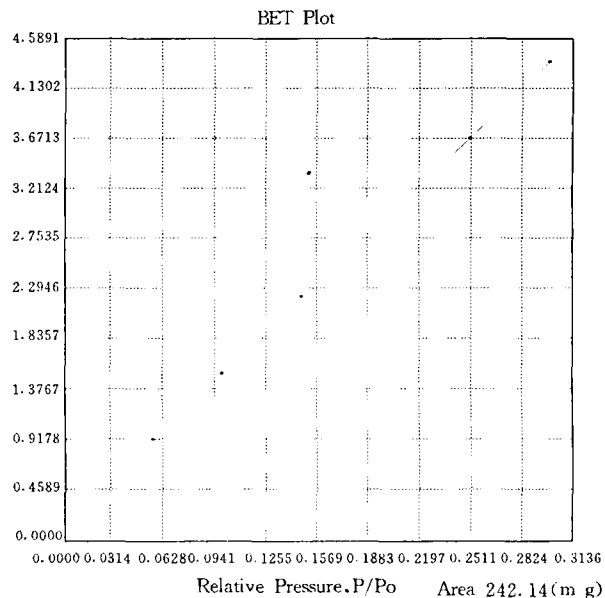


图2 海泡石1的多点BET曲线, 虚线是测试结果(---), 实线(—)是拟合结果, 比表面 $S = 242.14 \text{ m}^2/\text{g}$ $C = 156.7$

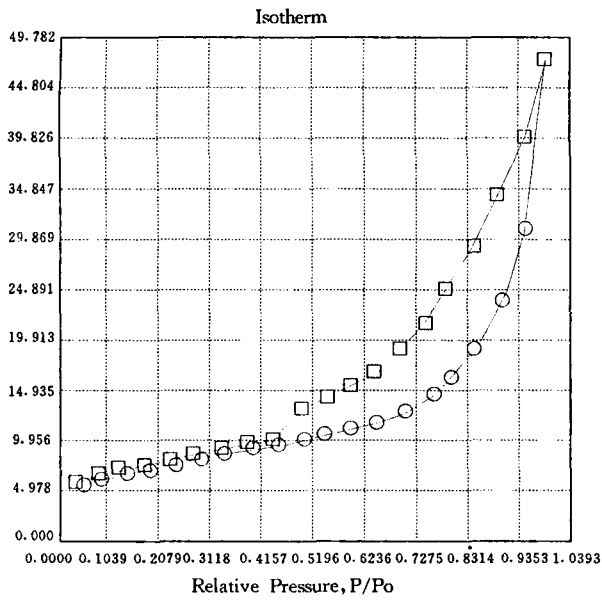


图3 蒙脱石1的吸附(—□—)脱附(—○—)等温线
Volume [cc/g] 1/[W(P₀/P)-1]

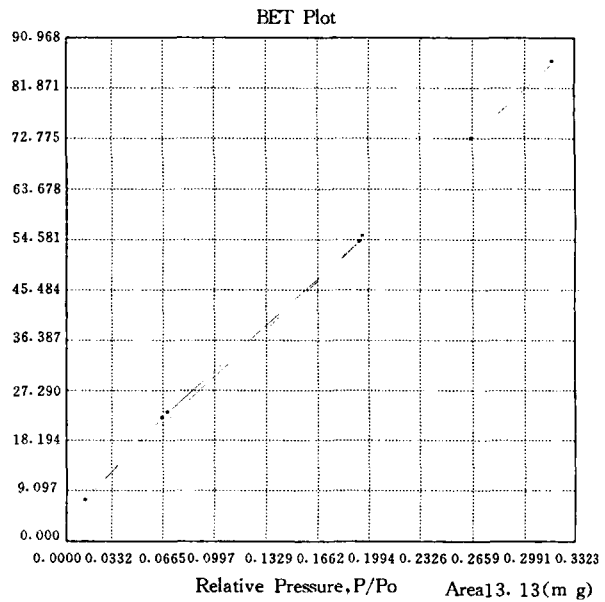


图4 蒙脱石1的多点BET曲线, 虚线(---)是测试结果, 实线(—)是拟合结果, 比表面S=13.13m²/g C=67.2

表1 不同固体材料的 BET 方法测试结果及单点多点法误差比较

样品名	测试结果 平均孔径 Å	单点 BET		多点 BET		单点法 S 的相对误差 e (%)
		相对压力 P/P ₀	比表面 S m ₂ /g	比表面 S m ₂ /g	常数 C	
水泥 1	121	0.3106	23.6	24.2	126.1	2.5
水泥 2	104	0.3128	12.6	12.8	184.3	1.8
水泥 3	67.9	0.3021	31.9	32.6	156.3	2.2
分子筛 1		0.3061	545.2	566.7	-63.5	3.8
分子筛 2		0.3053	597.4	561.1	-28.4	-5.6
粘土		0.2916	12.7	13.2	58.7	3.6
海泡石 1	117	0.299	238.1	242.1	156.7	1.6
海泡石 2	78.9	0.3022	190.9	193.2	380.0	1.2
海泡石 3	86.6	0.3033	135.2	139.2	103.6	2.9
蒙脱石 1		0.3165	12.8	13.1	67.2	2.8
蒙脱石 2	20.8	0.3226	15.4	15.5	700.5	0.8
蒙脱石 3	15.9	0.2899	67.2	66.3	-97.7	-1.4
沸石 1		0.3061	545.2	536.5	-45.2	-1.6
沸石 2		0.3054	228.7	223.3	-51.2	-2.4

表 2 表 1 中蒙脱石 3 的测试条件及结果 ($\frac{P}{P_0}$ 取 0.055~3.147)

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows Version 1.19

Sample ID	350-PFM2				
Description	xspm				
Comments					
Sample Weight	0.1362g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	350.0	Operator	Lu-xiao-ying
Cross-Sec Area	16.2 挪/molecule	Outgas Time	3.0 hrs	Analysis Time	188.3 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	5	End of Run	11/16/1999 13: 1
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	1	File Name	FAN-4. RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.35		

SINGLE POINT BET (单点 BET)

(比表面) Single point area=67.24m²/g at p/po=0.28985 (相对压力)

MULTIPOINT BET (多点 BET)

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/W ((Po/P) - 1))	
5.5057e-02	16.9996	2.742E+00	Area=6.625E+01m ² /g (比表面) Slope=5.311E+01 (斜率) Y-Intercept=-5.384E-01 (截距) Correlation Coefficient=0.998554 (相关系数) C=-9.765E+01 (C值)
8.5004e-02	17.9884	4.132E+00	
1.1232e-01	18.6825	5.419E+00	
1.3822e-01	19.2465	6.667E+00	
1.6373e-01	19.7429	7.934E+00	
1.8921e-01	20.1849	9.250E+00	
2.1434e-01	20.6024	1.060E+01	
2.3965e-01	20.9988	1.201E+01	
2.6468e-01	21.3821	1.347E+01	
2.8985e-01	21.7537	1.501E+01	
3.1475e-01	22.1272	1.661E+01	

AVERAGE PORE SIZE (平均孔径)

Average Pore Diameter=1.588E+01 Å

表 3 改变相对压力 ($\frac{P}{P_0}$ 取 0.055~0.189) 后, 蒙脱石 3 的测试结果

SINGLE POINT BET (单点 BET)

Single point area=71.23m²/g at P/Po=0.18921

MULTIPOINT BET (多点 BET)

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/W ((Po/P) - 1))	
5.5057e-02	16.9996	2.742E+00	Area=7.188E+01m ² /g (比表面) Slope=4.842E+01 (斜率) Y-Intercept=2.362E-02 (截距) Correlation Coefficient=0.999801 (相关系数) C=2.051E+03 (C值)
8.5004e-02	17.9884	4.132E+00	
1.1232e-01	18.6825	5.419E+00	
1.3822e-01	19.2465	6.667E+00	
1.6373e-01	19.7429	7.934E+00	
1.8921e-01	20.1849	9.250E+00	

AVERAGE PORE SIZE (平均孔径)

Average Pore Diameter=1.463E+01 Å

3.2 结果与讨论

图1~图4分别给出了海泡石、蒙脱石的吸附、脱附等温线和相应的多点BET曲线。可以看出,蒙脱石表现为典型的B型等温回线;多点BET曲线反映出良好的线性关系。截距接近原点,C值都在50以上。表1给出了用BET方法对海泡石、蒙脱石等矿物材料的测试结果以及试样的孔径大小,其中沸石、分子筛等孔径尺寸没有列出是因为没能测得。分析表中数据可以看出,除沸石、分子筛外,大多数材料的常数C值都在50以上,用单点BET方法测得的比表面S与多点结果比较,相对误差最大不超过3.6%,达到了很好的精度。由于单点法大大简化了实验过程,在实际生产或测试工作中,对同一种材料使用单点法可以节省资金和材料消耗,并缩短测试时间。如果事先知道材料的C值,还可利用(11)式校正至精确值。对于沸石、分子筛等微孔物质(Autosorb-1需升级才能测其微孔),由于其线性区

域窄,在常规的测试范围($\frac{P}{P_0}=0.05\sim 0.35$)内已无法得到可靠的结果。表中的C值为负,反映出方程(1)已不适用。对于微孔边缘的物质,应尽量调整相对压力的选择区段以适应样品的实际线性区域。表2列出了表1中蒙脱石3的测试条件及结果,表3列出了在同样条件下改变 $\frac{P}{P_0}$ 区域后的测试结果。对照两表可以看出,当 $\frac{P}{P_0}$ 从0.055~0.31变为0.055~0.189后,截距和C值都由负变正,因此改变后测得的结果是正确的。

参考文献

- 1 刘希尧等,工业催化剂分析测试表征.中国石化出版社(1990)
- 2 QUANTACHROME CORPORATION, Autosorb-1 gas Sorption system manual (1998)

The Application and Research of the Surface Area Measurement of Some mineral materials with Quantachrome method

Lu XianYing

(Dept. of materials, China University of Geosciences Beijing 100083)

Abstract The surface Area results of various materials measured with Quantachrome Autosorb-1 Showed that the single point BET results is within an error of 3.6% in comparison with multipoint BET ones when $C>50$ and can be further corrected. So the single point BET method is effective and economy. Some near micropore materials can also get good results after changing their linea region.

Key words adsorption surface area multipoint BET method

致 读 者

随着目前我国仪器应用界知识水平的不断提高,应广大读者和作者的要求,本刊将原有的《现代仪器使用与维修》刊名改为《现代仪器》,以便更大范围地介绍、传播仪器技术应用知识和有关信息。更名后的栏目内容为:

综合与专论:论述国内外某种科学仪器现状及发展动态,报道现代科学仪器最新成就。

研究成果:报道应用某种科学仪器进行科学研究的最新研究成果。

研究简报:报道现代仪器研制和分析测试技术的最新成果。

仪器评介:分析评论或介绍国内外仪器厂商推出的最新产品及其性能特点和应用领域。

新技术应用:介绍科学仪器应用的新方法、新发明。

研制与开发:介绍仪器研制开发进展情况。

使用与维修:介绍仪器的使用技巧和维修、保养技术。

技术管理:介绍精密仪器设备的现代管理经验。

市场信息:简明介绍国内外仪器研究的新进展,报道国内外仪器市场信息。

《现代仪器》杂志社