



中华人民共和国国家标准

GB/T 21650.2—2008/ISO 15901-2:2006

压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径 分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法 分析介孔和大孔

Pore size distribution and porosity of solid materials
by mercury porosimetry and gas adsorption—
Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption

(ISO 15901-2:2006, IDT)

2008-04-16 发布

2008-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言 Ⅲ

引言 Ⅳ

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 符号 3

5 原理 4

5.1 基本原理 4

5.2 方法的选择 5

6 仪器性能的校验 5

7 校准 5

8 制样 5

9 静态体积法 6

9.1 原理 6

9.2 仪器与材料 6

9.3 典型测试步骤 7

9.4 计算 8

10 流动体积法 10

10.1 原理 10

10.2 仪器与材料 10

10.3 典型测试步骤 10

10.4 计算 10

11 载气法 10

11.1 原理 10

11.2 仪器与材料 11

11.3 典型测试步骤 11

11.4 计算 11

12 重量法 11

12.1 原理 11

12.2 仪器与材料 11

12.3 典型测试步骤 11

12.4 计算 12

13 等温线类型 12

13.1 概述 12

13.2 迟滞回线类型 12

14 孔径分布计算 14

14.1 使用参比等温线 14

14.2 微孔 15

14.3 介孔与大孔 15

14.4 孔径分布表示方法 16

15 结果报告 17

附录 A (资料性附录) 介孔孔径分布计算实例 18

参考文献 21

前 言

GB/T 21650《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》分为以下 3 个部分：

- 第 1 部分：压汞法；
- 第 2 部分：气体吸附法分析介孔和大孔；
- 第 3 部分：气体吸附法分析微孔。

本部分为 GB/T 21650 的第 2 部分。

本部分等同采用 ISO 15901-2:2006《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 2 部分：气体吸附法分析介孔和大孔》(英文版)。

为便于使用，与 ISO 15901-2:2006 相比，本部分作了如下编辑性修改：

- 将“本国际标准”改为“本部分”；
- 将“ISO 15901 的本部分”修改为“本部分”，将“77.35 K”全部修改为“77 K”；
- 用 GB/T 19587—2004 代替 ISO 9277:1995，并修改了相应的图号；
- 增加了 3.13“吸附分子可以到达的”表述；
- 删除了欧美地区标准参比材料供应机构的通讯信息；
- 将部分条文作了编辑性调整；
- 将一些拼写错误、公式错误中的错误做了编辑性修改；
- 重新调整了参考文献的序号和格式；
- 修改了图 1、图 2 和图 3 中坐标轴说明文字的位置，延长了图 2 中 H2 类型曲线的脱附分支；
- 将附录 A 中变量单位的“/”表达方式修改为脚标表示，补充了附录 A 中无量纲量的单位。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由全国筛网筛分和颗粒分检方法标准化技术委员会(SAC/TC 168)提出并归口。

本部分起草单位：中国科学院过程工程研究所、北京市理化分析测试中心。

本部分主要起草人：朱庆山、黄文来、周素红、邹涛、李凤霞、王勇、谢朝晖。

引 言

通常,不同类型的孔可视为固体内的孔、通道或空腔,或者是形成床层、压制体或团聚体的固体颗粒间的空间(如裂缝或空隙)。通常用孔隙率来表示固体材料的多孔特性,其更为准确的定义为:一定量固体中的可测定孔和空隙的体积与该固体所占有的总体积之比。除了可测定孔外,固体中可能还有一些闭孔,这些孔与外表面不相通,且流体不能渗入。本部分不涉及闭孔(即不与外表面连通的空腔)的表征。

多孔材料可以是细的或粗的粉末、堆积体、挤出物、薄片或单块体等。它们的表征通常包括测定孔径分布以及总孔容或孔隙率。为满足某些要求,有时还需研究孔的形状和连通性,以及测定内表面积和外表面积。

多孔材料在如下领域具有重大的技术重要性:

- 可控药物释放;
- 催化;
- 气体分离;
- 包括杀菌在内的过滤;
- 材料技术;
- 环境保护和污染控制;
- 天然蓄储性岩石;
- 建筑材料性质;
- 高分子和陶瓷工业。

众所周知,多孔固体的性能(如强度、反应性、渗透性或吸附容量)由其孔结构决定,已有多种方法用于表征孔结构。由于大多数多孔固体结构复杂,因此不同方法得到的结果通常不能吻合,而且仅靠一种方法也不能给出孔结构的所有信息。应依据多孔固体材料的应用,其化学和物理特性和孔径范围选择最合适的表征方法。

最常用的方法如下:

- a) 压汞法:加压向孔内充汞。此方法适于孔直径范围大约在 $0.003\ \mu\text{m}$ 至 $400\ \mu\text{m}$ 之间,尤其是 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 之间的大多数材料。
- b) 气体吸附分析介孔-大孔法:通过吸附一种气体表征孔结构,如液氮温度下的氮气。该方法适于测量孔径范围大约在 $0.002\ \mu\text{m}$ 至 $0.1\ \mu\text{m}$ ($2.0\ \text{nm}$ 至 $100\ \text{nm}$) 之间的孔,该方法是表面积评估技术(见 GB/T 19587—2004)的拓展。(其他孔径分布分析技术可参见参考文献[1])
- c) 气体吸附分析微孔法:通过吸附一种气体表征孔结构,如液氮温度下的氮气。该法适用于测量孔径范围大约在 $0.0004\ \mu\text{m}$ 至 $0.002\ \mu\text{m}$ ($0.4\ \text{nm}$ 至 $2.0\ \text{nm}$) 之间的孔。

压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法

分析介孔和大孔

1 范围

GB/T 21650 的本部分规定了一种采用气体吸附法测定孔隙率和孔径分布的方法,用于比较性的而非绝对意义上的测试。本方法局限于在恒定的控制温度下,测定单位质量样品对气体的吸附量。

本部分不规定使用特定的吸附气体,但氮气是最常使用的吸附气体,而液氮温度则是最常采用的分析温度。有时也使用其他吸附气体,包括氩气、二氧化碳和氦气。也采用其他分析温度,包括液氩和固体二氧化碳温度。在使用液氮温度下的氮气进行吸附时,该方法的基本做法是测定 77 K 下氮气的吸附量随其相对压力的变化情况。

本部分规定了 2 nm~50 nm 的介孔孔径分布和孔径达到 100 nm 的大孔孔径分布计算方法。一般而言,氮气吸附最适合于宽度约在 0.4 nm~50 nm 范围内的孔隙的测定。由于温度控制和压力测量技术的进步,目前已可以用于测定更大的孔隙宽度。

本部分所规定的方法可适用于大范围内的多孔材料。即使某些材料的孔结构有时会受预处理或冷却制度的影响。

本部分规定了两类测定气体吸附量的方法:

——测量从气相中减少的气体量(即气体体积法);

——测量吸附剂获得的气体量(即直接测量质量增量的重量法)。

实际应用时,可以采用静态或动态技术来测定气体吸附量。为了依据等温线计算孔体积和孔径分布,需要采用一种或多种数学模型,这要求简化基本假设。

2 规范性引用文件

下列标准中的条款通过 GB/T 21650.2 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分。然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

GB 3101 有关量、单位和符号的一般原则(GB 3101—1993,eqv ISO 31-0:1992)

ISO 8213 工业用化学品 取样技术 从粉体到粗糙块体不同形状颗粒的固体化学品

ISO 9276-1 粒度分析表示方法 第1部分:图形表示

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

3.1

吸附质 adsorbate

被吸附的气体。

3.2

吸附量 amount adsorbed(n_a)

给定压力 p 下的吸附气体摩尔数。

3.3

吸附剂 adsorbent

发生吸附的固体材料。

3.4

吸附 adsorption

吸附气体在固体材料外表面和可到达的内表面上的富集。

3.5

吸附物质 adsorptive

可被吸附的气体或蒸气。

3.6

盲孔 blind pore

末端封闭的孔 dead-end pore

与外表面只有一路连接的开孔。

3.7

平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure(p)

吸附物质与吸附质的平衡压力。

3.8

墨水瓶孔 ink bottle pore

颈部窄的开孔。

3.9

内连孔 interconnected pore

与一个或多个其他孔相连的孔。

3.10

等温线 isotherm

恒定温度下,气体吸附量与气体平衡压力之间的关系曲线。

3.11

大孔 macropore

孔宽大于 50 nm 的孔。

3.12

介孔 mesopore

孔宽介于 2 nm 和 50 nm 之间的孔。

3.13

微孔 micropore

吸附分子可以到达的孔宽小于 2 nm 的孔。

3.14

单层吸附量 monolayer amount(n'_m)

在吸附剂表面形成单分子层的吸附质摩尔数。

3.15

单层吸附容量 monolayer capacity(V_m)

单层吸附量的等效标准状态气体体积。

3.16

开孔 open pore

与外表面相连的空腔或通道。

3.17

孔隙率 porosity

开孔孔隙率 open porosity

开孔体积与固体所占总体积之比。

3.18

相对压力 relative pressure

平衡压力 p 与饱和蒸气压 p_0 的比值。

3.19

正圆柱型孔 right cylindrical pore

与表面垂直的圆柱孔。

3.20

饱和蒸气压 saturation vapour pressure

吸附温度下,吸附气体大量液化的蒸气压。

3.21

通孔 through pore

完全穿过样品的孔。

3.22

吸附体积 volume adsorbed

标准状态下与吸附量等效的气体体积。

4 符号

本部分中引用的符号如表 1。

表 1

符号	术 语	国际单位
A_{He}	用于自由空间测定的氮气回归线斜率	$\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}^{-1}$
a_p	比孔面积	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
B_{He}	用于自由空间测定的氮气回归线截距	cm^3
b	浮力	$\text{g} \cdot \text{Pa}^{-1}$
C_N	非理想修正因子,对 77 K 下的氮气为 0.464×10^{-5}	Pa^{-1}
d_p	孔直径	nm
m_{ss}	固体样品材料的质量	g
m_a	气体吸附质量	g
m_{ai}^*	第 i 次供气后由天平上读取的气体吸附质量	g
m_{ai}	压力 p_i 下修正的气体吸附质量	g
n_a	气体吸附量	mol
n_a'	比气体吸附量	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
n_m'	比单层气体吸附量	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
n_{ax}'	特定相对压力下的比吸附量($x=1,2,3$)	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
p	与吸附质相平衡的吸附气体压力	Pa
p_x	用于测定自由空间的吸附物质压力($x=1,2,3$)	Pa
p_i	第 i 次供气后的吸附物质压力	Pa
p_{man}	歧管中的吸附物质压力	Pa
p_0	饱和蒸气压	Pa
p/p_0	吸附物质的相对压力(见注 1)	1
p_{std}	标准压力,值为 101 325.02	Pa

表 1 (续)

符号	术 语	国际单位
R	理想气体常数, 为 8.314 510	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r_K	Kelvin 半径	nm
t	气体吸附层的统计厚度(见注 2)	nm
T_{amb}	环境温度	K
T_b	低温浴的温度	K
T_{eq}	压力平衡时的供气歧管温度	K
T_{man}	供入吸附物质时的供气歧管温度	K
T_{std}	标准温度, 为 273.15	K
$V_{\text{sh},b}$	低温浴温度下的样品管体积	cm^3
V_d	供到样品管中的吸附物质体积	cm^3
V_{di}	第 i 次供气后供到样品管中的吸附物质体积	cm^3
$V_{\text{fs},b}$	样品管浸入低温浴中时的自由空间体积	cm^3
$V_{\text{fs},\text{amb}}$	样品管处于环境温度下的自由空间体积	cm^3
V'_{ai}	第 i 次供气后的标准状态气体吸附体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V'_l	发生毛细管凝聚的吸附质液态等效比体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_m	单层气体吸附容量	cm^3
V_{man}	供气歧管体积	cm^3
V_{ml}	液态凝聚物的摩尔体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
α_s	归一化吸附(见注 1)	1
ρ	密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
δ_a	一层单层吸附质的厚度	nm
σ_l	液态凝聚物的表面张力	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
注 1: 依据 GB 3101, 对于任何量纲为 1(目前常定为“无量纲”)的量, 规定其单位为 1。		
注 2: 虽然符号 t 常被用于表示时间, 但在采用气体吸附法分析孔径分布时, 却习惯于使用 t 表示气体吸附层的统计厚度, 如上所示。因此, 在本部分中, 符号 t 均表示统计厚度, 而非时间。		

5 原理

5.1 基本原理

将吸附于一定表面上的气体量记录为吸附物质相对压力的函数, 可以采用等温线吸附分支上一系列逐步升高的相对压力或等温线脱附分支上一系列逐步降低的相对压力, 也可二者并用。在恒定温度下, 气体吸附量与气体平衡相对压力之间的关系即为吸附等温线。所能测定的最小孔径由吸附气体分子的尺寸决定。

注: 对于氮气, 可测定的最小孔径约为 0.5 nm。

能够测定的最大孔径则由高相对压力下测定气体吸附量的实际难度决定。

对于宽度小于 2 nm 的微孔, 其比较性的孔径分布可以使用氮气作为吸附气体进行测定, 虽然使用其他气体(如氩气)会获得更可靠的结果。氮气和氩气都可以用于介孔孔径分布的测定。

依据等温线的吸附分支和脱附分支分别计算出的孔径分布结果不一定相同。

气体在多孔固体上的吸附有多种机制。比如, 对于介孔和大孔材料, 首先发生多层吸附; 相对压力更高时, 则发生毛细管凝聚, 形成类似液体的弯月面。介孔孔径分布的计算一般采用基于 Kelvin 方程的方法。

在液氮温度(77 K)下, 以氮气为吸附气体时, Kelvin 方程可以表述如式(1):

$$r_K = -\frac{2\sigma_l V_{ml}}{RT_b \ln(p/p_0)} = -\frac{0.953}{\ln(p/p_0)} \quad \text{..... (1)}$$

式中:

σ_l ——液态凝聚物的表面张力;

V_{ml} ——液态凝聚物的摩尔体积;

R ——理想气体常数;

T_b ——分析温度;

r_K ——凝聚在孔隙中的吸附气体的曲率半径;

p_0 ——液氮温度下氮气的饱和蒸气压;

p ——氮气的吸附平衡压力。

对于 77 K 下的氮气吸附,式中数值常数的计算值为 0.953 nm。

由于只有在孔壁上形成了吸附层之后,才可能发生凝聚,因而必须考虑该吸附层的厚度。对于圆柱型孔径采用式(2)计算:

$$d_p = 2(r_K + t) \quad \text{..... (2)}$$

式中:

d_p ——圆柱型孔的直径,单位为纳米(nm);

t ——吸附层的厚度,单位为纳米(nm)。

现有多种计算 t 随相对压力变化情况和孔径分布的方法^[2,3]。

对于直径小于约 2 nm 的孔,不能使用 Kelvin 方程,因为此时相邻孔壁之间的相互作用很强,已不再能够将其内的吸附质看作具有常规热力学性质的液体。

5.2 方法的选择

建立吸附等温线所需要的实验数据可以通过体积法或重量法来获得,其中压力可以逐步变化以观察其平衡态,也可以连续变化。由于在等温线的某些部分可能需要很长的平衡时间,所以建议使用阶梯静态法以获得平衡状态的数据。

体积法基于体积的校准和压力的测定(见 GB/T 19587 中的图 3)。吸附质的体积以供气量与死空间(即样品管和接头处的自由空间)中的气体量之差按普适气体方程来计算。应对测定仪器中的不同体积进行校准,并考虑温度的影响。

重量法测定需要一台灵敏的微量天平和一个压力计(见 GB/T 19587 中的图 4)。吸附重量可以直接测定,但需要对与压力有关的浮力进行修正。平衡点通过观察质量显示而确定。由于样品并不与恒温器直接接触,需要人工确保正确的温度。

6 仪器性能的校准

建议定期选用有证参比物质(CRM)进行测试,以观察仪器的校准情况和性能。进行比表面积分析时,可采用其他参比物质(RM)进行测试,其他参比物质应溯源到有证参比物质。

7 校准

仪器中各部件的校准通常应按仪器生产商的建议进行。压力和温度传感器的校准,一般通过参照已校准的标准压力和温度测量装置来进行。歧管体积的校准,通过使用恒温体积或已知体积的固体,进行适当的压力和温度测定来完成。分析管的校准一般通过 9.3 中描述的自由空间测定来完成。

8 制样

取样应按 ISO 8213 进行。在进行吸附测量之前,应通过“脱气”除去吸附剂表面的物理吸附物质。对该步骤的基本要求是,既能够保证吸附数据的重现性,又不会引起吸附剂表面发生不可逆的变化。脱

气工艺应依据所考察的吸附体系来确定,并合理调控相应的参数以达到上述目标。

有多种脱气工艺可供选择。最普通的一种是,采用一定温度下的高真空处理。有时,在一定温度下,采用惰性气体(可以是吸附气体)吹扫吸附剂即可。对于某些微孔材料,往往需要在气体吹扫一、两次后进行真空加热,才能保证吸附数据的重现性。不论采用什么工艺,尤其对于十分潮湿的材料,有时可以通过在烘箱中进行一定温度下的预干燥来缩短脱气时间。

采用真空处理时,对于介孔材料,脱气的残压一般达到约 1.00 Pa~0.01 Pa 即可;而对于微孔材料,建议达到 0.01 Pa 或更低。对于某些吸附剂,高真空处理可能会引起其表面发生变化。由于脱气速度与温度密切相关,应采用不引起吸附剂改变(如烧结、分解)的最高温度以缩短脱气时间。吸附剂的变化可能与所采用的加热速度有关系。

为了优化预处理工艺,建议对材料的热行为进行考察。比如采用热重分析和差动扫描量热方法,以确定样品中材料的演变和相变温度。

如果没有掌握这方面的数据,应依据前期经验和对吸附剂性质的一般了解来选择温度,必要时应进行试验。

脱气过程中应对相应的参数进行观察,比如系统的压力(一般对于真空处理)或吸附剂的质量(对于重量法)。当所观察的参数达到了稳定值(这可能需要 0.25 h 至数小时,取决于样品),即可进行脱气完成检验。比如对于真空处理,可以隔离加热的样品,检查样品周围的压力在几分钟内应没有明显升高。使用氮气作为吸附气体时,样品在环境温度下的脱气速度通常低于 0.7 Pa/min 即可。

不论采用何种工艺,都应记录脱气条件(如温度、加热速度、停留时间、残留压力)。

9 静态体积法

9.1 原理

在静态体积法中,将已知量的气体通到自动恒定在吸附温度的样品管内。气体在样品表面发生吸附,固定空间内的气体压力不断降低,直到吸附质与吸附气体达到平衡。平衡压力下吸附质的量就是供气量与残留在气相中的吸附气体量之差。测量系统的压力、温度和体积。通过惰性气体(如氦气)的气体膨胀可以很容易测定体积。

9.2 仪器与材料

9.2.1 概述

静态体积法的测量仪器一般包括一个连接样品管的金属或玻璃歧管、一个饱和压力管、一个压力测量装置、一个真空源、氮气和氦气源。歧管的体积需要进行校准。需要具有记录歧管温度的手段。目前的商业仪器提供两级真空系统和压力分辨率,这两级均适合于本部分的分析。该方法的孔径上限受其测定吸附气体的饱和压力能力的限制。

可以使用各种尺寸的样品管。典型体积为 10 cm³~20 cm³。为尽可能减小误差,样品上方的自由空间应尽可能减小,比如在样品管的颈部放入玻璃棒。

9.2.2 仪器

9.2.2.1 不同尺寸的杜瓦瓶、存放液氮的容器。一般需要 1 个 20 L~40 L 的储存容器。

9.2.2.2 恒液面装置,可将液氮液面恒定在高出样品上方至少 15 mm、变化不超过 1 mm 的位置。尽可能减小经受液面变化的体积,有助于尽可能减小由液面变化引起的误差。

9.2.2.3 小型电热套或电炉。脱气时放置于样品管的周围。一般最高使用温度为 350℃ 即可。

9.2.2.4 天平,精度为 1 mg 或更高。

9.2.3 材料

9.2.3.1 氮气或其他合适的吸附气体(比如氩气),干燥,纯度不低于 99.99%。

9.2.3.2 氦气,纯度不低于 99.99%。

9.2.3.3 液氮或其他温度控制手段(比如液氩),纯度不低于 99%。

9.3 典型测试步骤

9.3.1 概述

这里按使用手动控制仪器进行测试步骤描述,使用基于相同操作原理的自动仪器也可以。

9.3.2 称量样品质量

称量空样品管及其塞子和空间填充物的质量。称取具有代表性的测试样品,并置于样品管中。

注1:为确保精度,分析后应重新称量样品的质量。如果分析后的质量不等于脱气后、分析前的初始质量,采用分析后的质量(“脱气样品质量”,见9.3.8)进行计算。

注2:对于氮气吸附测试,样品量以达到总表面积 $5\text{ m}^2 \sim 200\text{ m}^2$ 为好。

9.3.3 脱气

将样品管连接到仪器上,对样品进行脱气(见第8章)。首先在室温下进行,然后,如有必要,将样品加热到更高温度,并停留足够的时间。脱气粉体样品时,应小心避免样品的损失。对样品和仪器抽真空。通过将样品与真空系统隔离开,来检查脱气速度。压力若明显升高则表明脱气不完全或系统泄漏(见GB/T 19587—2004中的图9)。

注1:样品脱气可以在另一台专用设备上进行。脱气结束时,向样品管中充入接近大气压力的干燥惰性气体,通常为吸附气体。

注2:对于更精细的测量,在将样品管浸入液氮之前,可向其中充入氮气以保持样品的脱气状态。由于有些微孔材料强烈保留氮气,在分析前应完全脱除所有氮气,这会耗费数小时。可以向盛有样品的样品管中不是充入氮气,而是充入一种不吸附、不反应的气体,比如吸附气体。

注3:当有密封阀时,样品可以在真空状态下转移。

9.3.4 测定自由空间

在测定吸附等温线之前或之后,应测定自由空间。在测定温度下,采用氮气进行体积校准。须注意,某些材料会吸附和/或吸收氮气。对于这种情况,在测定吸附等温线之后,可以进行修正。如果自由空间的测定可以与吸附测定分开,则可以避免使用氮气。空样品室的体积在环境温度下使用氮气测定。随后,对该空样品室在与吸附测定相同的实验条件(温度和相对压力范围)下进行一次空白实验。通过输入样品密度,或通过从吸附分析开始时(如果氮气吸附效应可以忽略)采用氮气进行环境温度下的比重测定,对样品体积进行必要的修正。如果采用示差测定,即通过将参比管和样品管连接到一个差压传感器上,可以避免进行自由空间的测定。在这种情况下,以及有效自由空间的变化情况已知时,不需要具备恒液面装置。

9.3.5 使用氮气测定自由空间

9.3.5.1 如果在样品浸入液氮之前进行自由空间的测定,采用如下步骤。

向仪器的歧管中充入氮气,使其压力达到 $7.0 \times 10^4\text{ Pa} \sim 1.1 \times 10^5\text{ Pa}$,记录此压力 p_1 。然后将氮气充入样品管,记录新压力 p_2 ,记录歧管温度 T_{man} 。

将样品管和饱和压力管浸入液氮,记录氮气的新压力 p_3 。对样品和仪器抽真空。保持液氮的液面恒定。

9.3.5.2 如果在样品浸入液氮之后进行自由空间的测定,采用如下替代步骤。

将样品管连接到仪器上,通过对样品和仪器抽真空使样品脱气。采用上述方法测定饱和和蒸气压力。确保仪器歧管被充分抽真空。

向仪器的歧管中充入氮气,使其压力达到 $1.3 \times 10^4\text{ Pa} \sim 4.0 \times 10^4\text{ Pa}$,待氮气达到热平衡后记录此压力 p_1 。将氮气充入样品管,待氮气达到平衡,压力恒定时,记录此新压力 p_2 和歧管温度 T_{man} 。关闭样品管,重复以上步骤,至少再测定一个氮气样品压力点。抽真空除去仪器和样品管中的氮气。

9.3.6 测定饱和压力(p_0)

停止抽真空,向饱和压力管中充入氮气,并观察压力。持续充入氮气,直至压力恒定。当压力达到饱和时,氮气开始在饱和管中凝聚。记录氮气的饱和和蒸气压力 p_0 。关闭饱和压力阀。对仪器歧管重新

抽真空。建议至少每 1 h~2 h 记录一次氮气的饱和蒸气压力。另一种获得饱和压力的可选方法是,测定液氮浴的温度,然后采用合适的状态方程计算出对应的饱和压力。

9.3.7 测定吸附等温线

为记录等温线的吸附分支,按一系列的步骤逐步增大样品上的氮气压力。关闭歧管的真空系统,向歧管中充入氮气。待氮气与歧管达到热平衡后,记录歧管中的气体压力 p_{man} 和歧管的温度 T_{man} 。将歧管中的氮气通入样品管。经吸附过程达到平衡(表现为压力恒定)所需的足够时间后,记录此稳定压力 p (平衡压力)。记录平衡后的歧管温度 T_{eq} 。重复该流程,进行随后各步的测定,按一系列的气量,由歧管向样品供给氮气,直至达到要求的最大平衡压力(通常至少为 0.99×10^6 Pa,即相对压力至少为 0.99)。在测定等温线的吸附分支时,应小心不要让样品上达到氮气的饱和压力。

9.3.8 测定脱附等温线

此后可以按一系列的步骤降低样品上的氮气压力,记录等温线的脱附分支。测定过程与吸附相同,只是在每步中,不是向歧管中充入氮气,而是使用真空系统,将歧管中的压力降低到样品管压力之下。

测定步骤的数量,及相应要求的供气压力点,取决于样品的孔体积分布和需要的等温线点数(对于曲线的吸附和脱附分支,建议每部分至少 20 点)。由于样品的孔体积在分析前是未知的,供气压力点应依据对特定样品类型的前期经验而确定。

注意:在降下液氮杜瓦瓶之前,应使用真空系统降低样品管中的压力。

脱气样品的质量应在脱气后立即测定,或在测试完成后测定。称量之前,建议向样品中回充干燥空气或氮气至大气压力,或者让样品保持真空状态而进行适当的浮力修正。

9.4 计算

9.4.1 歧管体积

歧管体积 V_{man} 应在仪器制造或改造时测定。这可以通过连接一个代替样品管的已校准体积,然后由歧管向其中通入氮气来进行,或向放有已知体积固体的容器中通入氮气来进行。

9.4.2 自由空间

9.4.2.1 如果自由空间的测定在样品浸入液氮之前,采用如下计算方法。

首先采用式(3)计算环境温度下自由空间的表观体积 $V_{\text{fs,amb}}$:

$$\frac{p_1 V_{\text{man}}}{T_{\text{man}}} = p_2 \left(\frac{V_{\text{man}}}{T_{\text{man}}} + \frac{V_{\text{fs,amb}}}{T_{\text{std}}} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_{man} ——歧管体积;

T_{std} ——标准温度 273.15 K。

接下来采用式(4)计算液氮温度下自由空间的表观体积 $V_{\text{fs,b}}$:

$$\frac{p_1 V_{\text{man}}}{T_{\text{man}}} = p_3 \left(\frac{V_{\text{man}}}{T_{\text{man}}} + \frac{V_{\text{fs,b}}}{T_{\text{std}}} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

第 i 次供气后,供入样品管的气体总体积 V_{di} 由式(5)给出:

$$V_{\text{di}} = V_{\text{di-1}} + \left(\frac{p_{\text{man}} V_{\text{man}}}{T_{\text{man}}} - \frac{p V_{\text{man}}}{T_{\text{eq}}} \right) \left(\frac{T_{\text{std}}}{p_{\text{std}}} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$V_{\text{di-1}}$ ——第 i 次供气前供入样品管的气体总体积(对于第 1 次供气,其值为 0);

p_{man} ——第 i 次供气开始时的歧管压力;

T_{man} ——第 i 次供气开始时的歧管温度;

p ——第 i 次供气的平衡压力;

T_{eq} ——达到平衡时的歧管温度;

T_{std} ——标准温度 273.15 K;

p_{std} ——标准压力 1.013×10^5 Pa。

第 i 次供气的吸附体积由式(6)给出:

$$V'_{\text{ai}} = \frac{V_{\text{di}} - \left(\frac{pV_{\text{fs,b}}}{p_{\text{std}}} \right)}{m_{\text{ss}}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$V_{\text{fs,b}}$ ——样品浸入液氮后测定的自由空间体积;

m_{ss} ——固体样品的质量。

在上式中,如果压力单位为 Pa,温度单位为 K,系统体积单位为 cm^3 ,则 V'_{ai} 的单位为 cm^3 ,表示吸附气体在一个大气压 p_{std} (1.013×10^5 Pa)、纯水的正常凝固温度 T_{std} (273.15 K) 下所占据的体积。等温线是累积吸附体积(通常以每克样品表示)随相对压力的变化情况。

如果需要对计算出的吸附体积进行修正,以补偿处于低温浴温度下样品管体积($V_{\text{sh,b}}$)中吸附气体非理想行为的影响。该体积由式(7)给出:

$$V_{\text{sh,b}} = \frac{V_{\text{fs,b}} - V_{\text{fs,amb}}}{1 - \frac{T_{\text{b}}}{T_{\text{amb}}}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$V_{\text{fs,b}}$ ——样品管浸入低温浴后测定的自由空间体积;

$V_{\text{fs,amb}}$ ——样品管处于环境温度下测定的自由空间体积;

T_{b} ——低温浴的温度;

T_{amb} ——环境温度。

在这种情况下, V'_{ai} 按式(8)计算:

$$V'_{\text{ai}} = \frac{V_{\text{di}} - \left(\frac{pV_{\text{fs,b}}}{p_{\text{std}}} + \frac{V_{\text{sh,b}}C_{\text{N}}p^2}{p_{\text{std}}} \right)}{m_{\text{ss}}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

C_{N} ——针对吸附气体测定的非理想行为常数,以每 Pa 压力来表示。对于 77 K 的氮气,目前 C_{N} 的值为 $0.464 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ 。

9.4.2.2 如果自由空间的测定在样品浸入液氮之后,则采用如下替代计算方法。

依据氮气压力数据,可以由供入样品管的氮气体积与最终平衡压力之间的线性关系来确定自由空间。供气体积 V_{di} 由式(9)计算:

$$V_{\text{di}} = V_{\text{di-1}} + \left(\frac{(p_{\text{mani}} - p_i)V_{\text{man}}}{T_{\text{man}}} \right) \left(\frac{T_{\text{std}}}{p_{\text{std}}} \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$V_{\text{di-1}}$ ——前一个数据点的供气体积。

将 V_{d} 对 p 进行线性回归,得到的斜率和截距用于修正样品自由空间体积和氮气吸附数据。

对于氮气数据,吸附体积由计算供气体积与样品压力达到平衡后残留气体的体积之差来确定。上述方程用于确定 V_{d} 。氮气吸附体积依据式(10)计算:

$$V'_{\text{ai}} = \frac{V_{\text{di}} - (pA_{\text{He}} - B_{\text{He}})}{m_{\text{ss}}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

A_{He} ——氮气数据回归线的斜率;

B_{He} ——氮气数据回归线的截距。

10 流动体积法

10.1 原理

流动体积法与静态体积法密切相关,差别在于气体不是按一系列的供气步骤,而是以低速连续的方式供给样品。测定压力随时间的变化情况,并仔细监控流速。通过比较通入吸附气体时的压力升高速度和使用非吸附气体(如氮气)进行独立校准时的压力升高速度来确定吸附量。另一种方法是通过测定两个体积相同的吸附气体容器之间的压力差,直接测定吸附气体量。一个容器经流动控制阀连接在样品管上,另一个容器以类似方式连接在不含样品的平衡管上。由于气体是连续供给的,在有些场合,这种分析方法所需时间比静态体积法要短。但应确保流动速度足够低,以使吸附物质与吸附质始终接近平衡。

10.2 仪器与材料

仪器和材料类似于静态体积法(见 9.2)。主要差别是,采用了一个合适的流量控制装置为样品供气,而不是一个简单的开关阀。当气体量由两个等体积容器之间的压差来测定时,需要具备压差传感器,并应在杜瓦瓶中额外安装一个空样品管或平衡管。应具备一个独立的装置来控制进入平衡管的吸附气体流量。

10.3 典型测试步骤

制样与静态体积法相同(见第 8 章)。流动体积法的测试步骤有几处变化。

如果采用压差方法,吸附气体同时供入平衡管和样品管。流速可以保持恒定,此时,吸附气体体积由样品管和平衡管中的压差来计算。也可以从两个独立的等体积储罐中分别向样品管和平衡管供给吸附气体,改变流速,以使这两个管子之间的差压保持为零。此时,吸附气体体积由两个储罐之间的压差来计算。

在非压差方法中,不使用平衡管,首先向系统中供入氮气,以测定无吸附发生时的压力升高。然后重新对样品抽真空,并供入吸附气体。在这种方法的测试过程中,流速通常保持恒定。

对于所有的流动体积法,都必须注意,不要让吸附气体的流动速度超过吸附速度。最佳实验条件需要依据样品类型来确定,并有赖于具体采用的测试步骤。

示例:可以通过在较低的流速或较长的总运行时间下进行测试操作,来试验这些实验条件。如果等温线没有明显的差异,则可以接受原先的实验条件。

在分析不熟悉的样品类型时,建议与静态体积分析法进行对比。作为参考,对于总表面积为 20 m^2 的样品,典型的流速在 $0.2\text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $0.4\text{ cm}^3/\text{min}$ 之间,气体以恒定的流速持续地供给样品。

10.4 计算

准确的计算形式取决于采用的方法和测试步骤。

11 载气法

11.1 原理

在载气法中,将一系列已知浓度的吸附气体和非吸附气体(如氮气)的混合物供给样品。由于在样品上发生吸附,吸附气体的浓度降低。这种与初始混合物相比的浓度降低,会在采用气体检测器(通常为一个热导池)记录的随时间变化的信号上产生一个峰。移开杜瓦瓶后,则会记录一个脱附峰。较尖锐的脱附峰可以更好地积分,也更适合于计算吸附等温线。这种峰的尖锐程度与样品恢复到环境温度的速度有关。可以使用环境温度水浴或环境空气冲刷的方式来促进脱附过程的进行。必须注意尽量避免热扩散干扰信号。对于每个吸附气体与载气的混合物,通过注入已知体积的纯吸附气体来校准气体检测器。将样品保持在环境温度下,以防其吸附注入的吸附气体。

曲线的脱附分支通过将样品用纯吸附气体饱和后,再降低混合物中的吸附气体浓度,以获得要求的相对压力来测定。吸附体积也通过从样品上移开杜瓦瓶获得的脱附信号来确定。

11.2 仪器与材料

仪器与 GB/T 19587—2004 中图 5 所给出的相类似。

11.3 典型测试步骤

制样与静态体积法相同(见第 8 章)。样品在准备好之后,与体积法一样连接到仪器的分析口。

在载气法中,空体积不是影响因素,所以不必采用氮气来测定。

对于等温线吸附分支上的各个选点,在环境温度下将一种所需的气体混物流体供给样品。在检测器信号和气体流量恒定时,如有必要,应将检测器基线信号偏移量置零。可能需要通过注入纯吸附气体的校准,为低浓度混合气体来标定检测器信号。校准可以在分析之前进行,并可应用于后续的分析而不必重新校准。

将盛有制冷剂的杜瓦瓶升至样品管周围。吸附气体浓度因发生气体吸附而降低,导致检测器与对比信号之间的不平衡。当该信号恢复到稳定的基准数值时,吸附过程结束。对该信号与校准值的偏差进行积分,即可获得吸附气体体积的一个测定结果。类似地,吸附体积可以通过对吸附质进行脱附,并积分相应的检测器信号而测定。脱附通过移去杜瓦瓶,将样品恢复到环境温度来进行。

由于要脱附掉的气体在脱附开始时即已存在,不像吸附过程那样,需要向样品供气,所以脱附峰比吸附峰狭窄,因而更易于进行可靠的积分。正因为这个原因,使用积分的脱附峰要好于使用积分的吸附峰。但记录吸附峰有助于进行比较。

对于等温线脱附分支上的各个选点,在环境温度下将一种所需的气体混物流体供给样品。进行必要的检测器基线偏移量调节和必要的校准调节。接着给样品供入纯吸附气体。升起杜瓦瓶,并停留足够时间以达到饱和。保持杜瓦瓶在样品周围,使用一种气体混合物以获得要求的相对压力。当吸附过程结束时,移开杜瓦瓶,记录积分脱附信号。由于脱附测量的特性,没有像记录吸附等温线时出现的相应的吸附峰。

11.4 计算

通过对将样品恢复到环境温度获得的脱附峰进行积分来计算吸附体积。氮气压力依据吸附气体在与载气的混合物中的摩尔分数和环境压力来计算。然后按常规方法,使用饱和压力来计算相对压力。

在计算出等温线之后,采用与体积法相同的方案计算孔径分布(见第 14 章)。

12 重量法

12.1 原理

在重量法中,吸附气体量由样品质量的增加来计算。吸附气体的压力通常以与静态体积法一样的方式逐渐增加或降低。该方法无需校准仪器的体积。需要一台灵敏的天平,并进行浮力修正。

12.2 仪器与材料

12.2.1 仪器

在重量法中,采用微量天平,测定吸附质量随样品管中气体压力的变化情况(见 GB/T 19587—2004 的图 4)。与应用于真空条件下的电子补偿梁式天平相比,弹簧天平因具有更高的相对分辨率而更具优势。需要一个高分辨压力计和一个液氮浴温度计。由于样品与恒温器不接触,必须确保其始终处于测定温度下,比如采用辐射屏蔽的方法^[4]。仪器应配备一套高真空组合系统。在非连续的测定过程中,测定气体是逐步供入或脱除的。压力应保持恒定,直至质量达到恒定值。为此,应配备一个压力控制器。

12.2.2 材料

12.2.2.1 氮气或其他合适的吸附气体(比如氩气),干燥,纯度不低于 99.99%。

12.2.2.2 液氮或其他温度控制手段(比如液氩),纯度不低于 99%。

12.3 典型测试步骤

在测定吸附等温线之前,应测量室温下天平和样品在测定气体中的浮力。使用等臂梁仪器可以消

除天平的浮力,并可采用与样品同密度的致密配重来补偿样品的浮力^[4]。

脱气(见第8章)之后,将含有样品的那部分样品管浸入液氮杜瓦瓶中,使样品冷至液氮温度(使用等臂梁仪器时,也应将含有配重的部分浸入液氮中)。等温线的零点应在低于 10^{-2} Pa 的真空中测定,因为热气流的干扰在约 1 Pa 时达到最大。然后供入吸附气体。当质量显示恒定时,即达到了平衡,记录样品的质量 m_s (减去零点)和压力 p 。等温线的吸附分支通过逐步供入氮气,直至接近饱和和蒸气压来测定,曲线的脱附分支则以逐步降低压力来测定。液氮浴的温度也应记录下来。

12.4 计算

如果观察到了剩余浮力 b ,则对每个压力 p_i 可按式(11)计算出质量 m_{ai} :

$$m_{ai} = m_{ai}^* + bp_i \quad \dots\dots\dots (11)$$

凝聚在孔隙中的吸附质的比液态体积按式(12)计算:

$$V'_1 = \frac{m_{ai}}{\rho_{N_2}} = \frac{m_{ai}}{0.8086} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

ρ_{N_2} ——液氮的密度,单位为克每立方米($g \cdot cm^{-3}$)。

13 等温线类型

13.1 概述

图1给出了由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出的标准物理吸附等温线分类^[2]。

I型等温线的特点是,在低相对压力区域,气体吸附量有一个快速增长。这归因于微孔填充。随后的水平或近水平平台表明,微孔已经充满,很少或没有进一步的吸附发生。达到饱和压力时,可能出现吸附质凝聚。外表面相对较小的微孔固体(如活性炭、分子筛沸石和某些多孔氧化物)表现出这种等温线。

II型等温线一般由非孔或大孔固体产生。B点通常被作为单层吸附容量结束的标记。

III型等温线以向相对压力轴凸出为特征。这种等温线在非孔或大孔固体上发生弱的气-固相互作用时出现,而且不常见。

IV型等温线由介孔固体产生。一个典型特征是等温线的吸附分支与等温线的脱附分支不一致,可以观察到迟滞回线。在 p/p_0 值更高的区域可观察到一个平台,有时以等温线的最终转而向上结束。

V型等温线的特征是向相对压力轴凸起。与III型等温线不同,在更高相对压力下存在一个拐点。V型等温线来源于微孔和介孔固体上的弱气-固相互作用,而且相对不常见。

VI型等温线以其吸附过程的台阶状特性而著称。这些台阶来源于均匀非孔表面的依次多层吸附。这种等温线的完整形式,不能由液氮温度下的氮气吸附来获得。

必须注意,不是所有的实验等温线都可以清楚地划归为典型类型之一(见图1)。在这些等温线类型中,已发现存在多种迟滞回线。虽然不同因素对吸附迟滞的影响尚未被充分理解,但其存在4种特征,并已由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)^[2]按照13.2节中的约定,划分出了4种特征类型。

13.2 迟滞回线类型

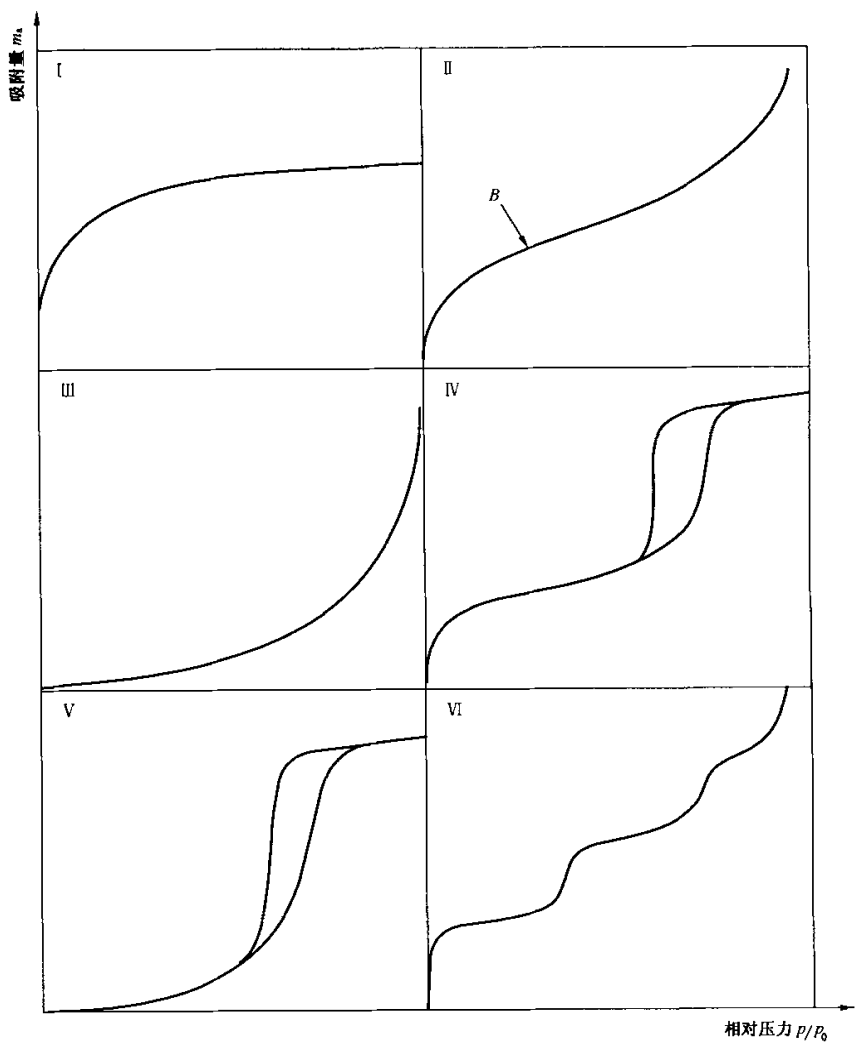
图2给出了迟滞回线的标准类型(依据文献^[2])。

H1型迟滞回线可在孔径分布相对较窄的介孔材料和尺寸较均匀的球形颗粒聚集体中观察到。

H2型迟滞回线由有些固体如某些二氧化硅凝胶给出,其孔径分布和孔形状也许不能很好地确定,例如比H1型回线更宽的孔径分布。

H3型迟滞回线由片状颗粒材料(如黏土)或由狭缝状孔隙材料给出,在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制。

H4型迟滞回线在含有狭窄的狭缝状孔隙的固体(如活性炭)中见到,在较高相对压力区域也没有表现出吸附限制。



注: B 点为单层吸附容量结束的标记。

图 1 标准等温线类型(依据文献[2])

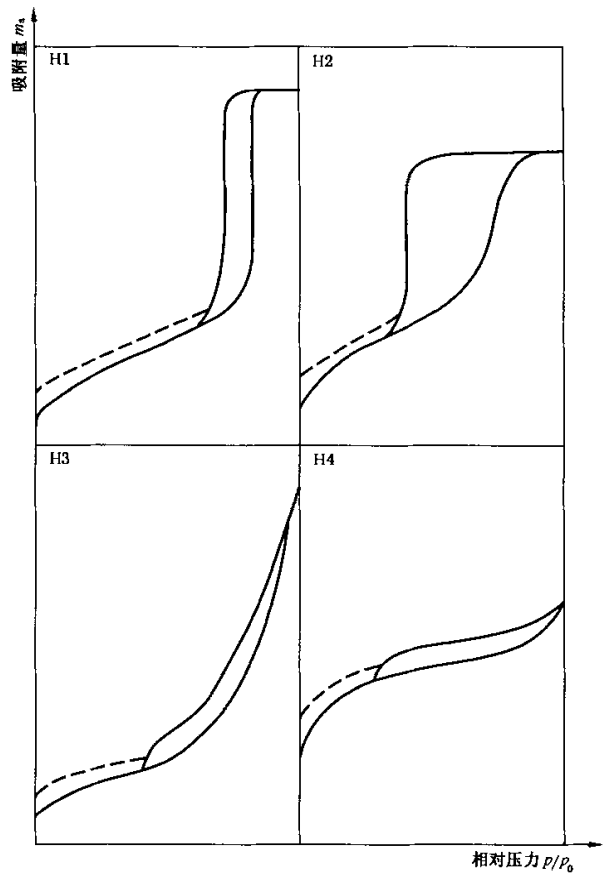


图 2 迟滞回线的标准类型(依据文献[2])

14 孔径分布计算

14.1 使用参比等温线

为了估计测试样品中是否存在微孔、介孔或二者都有,应首先将实验等温线与由非孔固体获得的参比等温线进行比较。参比等温线可由数学表达式计算得到,但建议使用实验测定的参比等温线,其中吸附剂具有与测试样品类似的化学性质(比如,对于高硅沸石,应使用非孔氧化硅)。可以采用多种方法进行实验等温线与参比等温线之间的比较,主要有 t -plot 方法和 α_s -plot 方法。

t -plot 方法基于 t 曲线,即非孔固体上的氮气吸附量随吸附层统计厚度 t 的变化曲线。 t 由式(13)进行计算:

$$t = \frac{n_a \delta_a}{n'_m} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

- n_a ——氮气吸附量;
- n'_m ——单层吸附量;
- δ_a ——单分子层厚度,对于氮气通常取 0.354 nm。

在 α_s -plot 方法中,采用某个固定相对压力(通常取 0.4)下的吸附量($n'_{a,x}$),对参比非孔固体的氮气吸附量进行归一化处理。然后将经归一化处理的吸附量 α_s (等于 $n'_a/n'_{a,x}$)对 p/p_0 作图,即获得 α_s 曲线。

t -plot 或 α_s -plot 是通过将测试样品的氮气吸附量对参比材料的 t 或 α_s ,而不是对 p/p_0 作图而建立

起来的, p/p_0 到 t 或 α_s 的转化依据 t 曲线或 α_s 曲线进行。曲线的形状取决于测试样品的孔隙特性, 概括如下:

- 如果 t -plot 或 α_s -plot 是直线, 并通过原点, 则测试样品是非孔或大孔;
- 如果测试样品含有介孔, 曲线在开始发生毛细管凝聚的最小孔径所对应的相对压力处向上偏离;
- 如果测试样品含有微孔, 曲线向下偏离, 因为在微孔内的局限空间中不可能充分发生多层吸附。

有些材料含有混合孔, 这会导致一种难以解释的复杂曲线, 建议谨慎分析这种等温线。

14.2 微孔

虽然没有测定微孔孔径分布的单一而广泛接受的方法, 但有多种方法正在使用^[5]。也有测定有效微孔体积的方法。

14.3 介孔与大孔

14.3.1 概述

依据 77 K 下的氮气吸附实验数据来计算介孔和大孔的孔径分布需要具备合适的条件, 应谨慎考虑。当实验数据具有如下特点时, 可以很稳妥地进行计算:

- 孔隙是刚性的, 且尺寸分布于一个狭窄且明确的范围内(如表现出 H1 型迟滞回线);
- 微孔或很大的大孔不存在, 或者可以加以考虑(如表现出明确的 IV 型等温线, 或由 t -plot 或 α_s -plot 的特征可以看出)。

可以使用等温线的吸附分支数据, 也可以使用脱附分支数据。要在二者中作出选择并不容易, 以下概括可能有助于选择: 比较均匀的圆柱孔的相对简单的孔结构可能产生狭窄的 H1 型迟滞回线, 此时往往采用曲线的脱附分支进行分析。如果观察到 H2 型回线, 表明出现了连通、孔堵塞及相关的渗透现象, 这意味着采用曲线的任何一部分也不完全稳妥, 因为可能具有混合效应(即同时具有延迟凝聚和网络渗透)。如果采用一定的方法, 考虑孔径对延迟凝聚现象, 尤其是在孔隙流体的介稳态范围内的影响, 则可以采用吸附分支进行孔径分析。此外, 如果在蒸发过程中出现所谓“张力强度效应”, 导致曲线的脱附分支在一定 p/p_0 处(随吸附气体种类和温度而异, 对于 77 K 的 N_2 为 0.42)出现陡降, 依据曲线的吸附分支可以获得更为真实的孔径分布。此时, 依据曲线的脱附分支不可能获得正确的孔径分布^[2]。

14.3.2 采用 Barret, Joyner 和 Halenda 方法计算介孔孔径分布

由吸附等温线计算孔径分布的代数过程存在多个变化形式, 但均假定:

- 孔隙是刚性的, 并具有规则的形状(比如, 圆柱状或狭缝状);
- 不存在微孔;
- 孔径分布不连续超出此方法所能测定的最大孔隙, 即在最高相对压力处, 所有测定的孔隙均已被充满。

Barrett, Joyner 和 Halenda 描述了一种普遍采用的方法^[6], 其总体计算步骤如下:

- 不论采用等温线的吸附分支还是脱附分支, 数据点均按压力降低的顺序排列。
- 将压力降低时氮气吸附体积的变化归于两方面的贡献:
 - 在由 Kelvin 方程针对高、低两个压力计算出的尺寸范围内的孔隙中毛细管凝聚物的脱除;
 - 脱除了毛细管凝聚物的孔壁上多层吸附膜的减薄。
- 为测定真实的孔径和孔体积, 必须考虑到, 在毛细管凝聚物从孔隙中脱除时会残留多层吸附膜。

附录 A 给出了一个计算介孔孔径分布的实例。

14.3.3 采用密度泛函理论计算介孔孔径分布

非局域密度泛函理论(NLDFT)和计算机模拟方法已发展成为描述受限多孔材料中的吸附和非均匀流体相行为的有效方法。采用这些方法, 可以计算吸附在表面上和孔隙中的流体的平衡密度分布,

由此可以导出吸附等温线、吸附热以及其他热力学参数。与经典热力学相比,NLDFT 方法的宏观模型在分子水平上描述受限孔隙中的流体行为。这可以将气体的分子性质与其在不同尺寸孔隙中的吸附性质联系起来。因此,基于 NLDFT 的孔径表征方法适用于整个微孔和介孔范围。

为依据实验吸附等温线,应用该理论进行孔径分布的实际计算,需要采用统计力学方法计算出理论模型等温线。实质上,这些等温线是通过对模型孔中流体平衡密度分布进行积分而计算出来的。对于给定的吸附质,在一系列给定的孔径范围内,计算出一系列等温线,组成模型数据库。这种称为“内核”的等温线集合可以被当作给定吸附体系的一个理论参比,由此依据相应体系的吸附等温线来计算孔径分布。

有关 NLDFT 的更多内容参见文献[5]。

14.4 孔径分布表示方法

计算出的孔径分布可以采用多种不同的方式来表达,最常见的有:

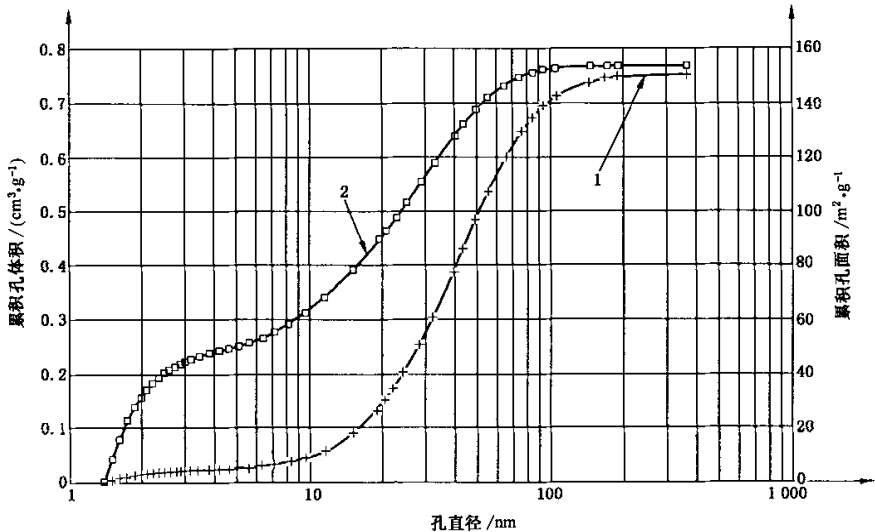
- 小于(或大于)孔径的累积孔体积;
- 孔体积增量对孔径;
- 微分孔体积对孔径;
- 对数(log)微分孔体积对孔径。

对于累积分布,在特定的孔径范围内,将大于或小于当前孔径的孔隙总体积对孔径作图或列表。

图 3 给出了一个分析实例的累积孔体积对孔直径分布图。

对于增量分布,将计算出的两个连续孔径之间的绝对孔体积,对用于计算当前增量的孔径值的中点作图或列表。对于微分分布,将体积增量除以确定该增量的上、下孔径之差,给出随直径变化的体积变化量,并也对确定该增量的孔径值的中点作图或列表表示。对于对数微分分布,将体积增量除以确定该增量的上、下孔径对数值之差,并对孔径增量的中点作图或列表。

孔径可以表示为宽度、直径或半径。此外,可以从孔体积分布计算出孔面积分布,并表示成累积、增量、微分或对数微分分布。累积孔体积可以表示为小于当前孔径的孔隙体积之和,也可以表示为大于当前孔径的孔隙体积之和。通常采用 BJH 方法从最大孔径向最小孔径计算孔径分布。文献[7]的图 6 给出了大于孔径的累积孔体积计算结果。图 3 则给出了一个小于孔径的累积孔体积和孔面积计算实例。



注: 本图包括脱附累积孔体积 V_p 和孔面积 a_p' 对孔直径 d_p 的分布图。曲线 1 为 BJH 脱附累积孔体积, 曲线 2 为脱附累积孔面积。

图 3 多孔二氧化硅的脱附累积孔体积和孔面积

15 结果报告

图形报告依据 ISO 9276-1 的规定。对于每个分析,可参考提供如下内容:

- a) 分析实验室;
- b) 样品标记;
- c) 脱气样品质量;
- d) 使用的仪器和采用的方法类型;
- e) 预处理条件;
- f) 最终达到的真空度和泄漏速度(若可能);
- g) 气体流速(若可能);
- h) 气体纯度;
- i) 平衡时间或平衡标准;
- j) 等温线,包括数据点;
- k) 比表面积(若测定);
- l) t -plot 或 α_s -plot(若测定);
- m) 采用的计算方法;
- n) 孔径分布;
- o) 操作者姓名;
- p) 分析日期。

附录 A
(资料性附录)
介孔孔径分布计算实例

表 A.1 介孔孔径分布计算表

p/p_0^a	r_k^b	$\bar{r}_k^c$	t^d	Δt^e	r_p^f	$\bar{r}_p^g$	d_p^h	$\bar{d}_p^i$	Q^j	V_N^k	ΔV^l	ΔV_1^m	$\Delta V_t^{n,o}$	$\Delta V_k^{o,p}$	$\Delta V_p^{o,q}$	$\Sigma \Delta V_p^{o,r}$	$\Delta a_p^{o,s}$	$\Sigma \Delta a_p^{o,t}$
1	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0.994 7	179.334		3.469		182.803		365.606			476.655 6								
0.989 8	92.954	136.144	2.786	0.682	95.741	139.272	191.481	278.544	1.036	474.586 9	2.068 7	0.003 200	0.000 000	0.003 200	0.003 315	0.003 315	0.069	0.069
0.988 5	82.392	87.673	2.677	0.110	85.069	90.405	170.138	180.809	1.061	473.271 0	1.315 9	0.002 035	0.000 006	0.002 029	0.002 152	0.005 467	0.051	0.120
0.986 5	70.115	76.254	2.536	0.140	72.652	78.860	145.303	157.720	1.066	469.895 1	3.375 9	0.005 222	0.000 014	0.005 208	0.005 549	0.011 016	0.153	0.273
0.981 2	50.213	60.164	2.269	0.267	52.483	62.567	104.966	125.134	1.072	453.020 7	16.874 4	0.026 101	0.000 062	0.026 039	0.027 913	0.038 929	1.064	1.336
0.978 9	44.688	47.451	2.183	0.086	46.871	49.677	93.741	99.353	1.092	442.013 2	11.007 5	0.017 026	0.000 098	0.016 928	0.018 486	0.057 415	0.789	2.125
0.976 6	40.248	42.468	2.108	0.075	42.356	44.613	84.712	89.227	1.100	430.952 9	11.060 3	0.017 108	0.000 135	0.016 973	0.018 665	0.076 081	0.881	3.006
0.973 3	35.214	37.731	2.016	0.092	37.230	39.793	74.461	79.587	1.107	413.219 0	17.733 9	0.027 431	0.000 235	0.027 196	0.030 103	0.106 184	1.617	4.624
0.969 0	30.263	32.739	1.917	0.099	32.180	34.705	64.360	69.410	1.117	385.554 5	27.664 5	0.042 791	0.000 390	0.042 401	0.047 360	0.153 544	2.943	7.567
0.963 3	25.488	27.875	1.810	0.107	27.298	29.739	54.596	59.478	1.130	349.793 0	35.761 5	0.055 316	0.000 686	0.054 630	0.061 706	0.215 250	4.521	12.088
0.958 6	22.539	24.014	1.738	0.073	24.277	25.788	48.554	51.575	1.146	319.019 6	30.773 4	0.047 600	0.000 747	0.046 854	0.053 706	0.268 956	4.424	16.512
0.953 1	19.840	21.189	1.665	0.072	21.505	22.891	43.009	45.782	1.159	287.448 5	31.571 1	0.048 834	0.001 015	0.047 819	0.055 427	0.324 383	5.155	21.667
0.948 7	18.096	18.968	1.615	0.050	19.711	20.608	39.423	41.216	1.174	263.750 5	23.698 0	0.036 656	0.000 926	0.035 730	0.041 954	0.366 336	4.257	25.924
0.938 3	14.964	16.530	1.516	0.099	16.480	18.096	32.960	36.191	1.184	216.872 5	46.878 0	0.072 511	0.002 184	0.070 326	0.083 275	0.449 611	10.106	36.030
0.929 5	13.035	14.000	1.448	0.068	14.483	15.482	28.966	30.963	1.211	188.152 2	28.720 3	0.044 425	0.002 087	0.042 338	0.051 274	0.500 885	7.080	43.111
0.918 3	11.181	12.108	1.375	0.072	12.557	13.520	25.114	27.040	1.232	160.742 0	27.410 2	0.042 398	0.002 645	0.039 753	0.048 977	0.549 862	7.801	50.912
0.909 5	10.046	10.614	1.327	0.048	11.374	11.965	22.747	23.931	1.259	143.434 6	17.307 4	0.0267 71	0.002 086	0.024 685	0.031 088	0.580 949	5.467	56.378
0.900 3	9.074	9.560	1.283	0.044	10.357	10.865	20.714	21.730	1.280	129.970 0	13.464 6	0.020 827	0.002 122	0.018 705	0.023 938	0.604 887	4.623	61.001
0.893 3	8.446	8.760	1.253	0.030	9.699	10.028	19.398	20.056	1.301	120.995 9	8.974 1	0.013 881	0.001 571	0.012 310	0.016 021	0.620 908	3.304	64.304
0.862 4	6.438	7.442	1.144	0.108	7.582	8.640	15.164	17.281	1.310	95.801 5	25.194 4	0.038 971	0.005 926	0.033 045	0.043 276	0.664 184	11.416	75.720
0.818 5	4.758	5.598	1.035	0.110	5.793	6.687	11.586	13.375	1.373	77.136 6	18.664 9	0.028 871	0.007 059	0.021 812	0.029 943	0.694 127	10.338	86.058
0.779 6	3.828	4.293	0.962	0.072	4.790	5.291	9.580	10.583	1.469	67.901 5	9.235 1	0.014 285	0.005 296	0.008 989	0.013 207	0.707 334	5.515	91.573

表 A.1 (续)

p/p_0^a	r_K^b	$\bar{r}_K^c$	t^d	Δt^e	r_p^f	$\bar{r}_p^g$	d_p^h	$\bar{d}_p^i$	Q^j	V_N^k	ΔV^l	ΔV_1^m	ΔV_t^{no}	ΔV_k^{op}	ΔV_p^{oq}	$\Sigma \Delta V_p^{or}$	Δa_p^{os}	$\Sigma \Delta a_p^{ot}$
1	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0.740 1	3.166	3.497	0.903	0.059	4.070	4.430	8.139	8.860	1.552	61.763 2	6.138 3	0.009 495	0.004 588	0.004 906	0.007 614	0.714 948	3.742	95.314
0.700 5	2.677	2.922	0.854	0.049	3.531	3.801	7.063	7.601	1.636	57.347 5	4.415 7	0.006 830	0.003 981	0.002 849	0.004 662	0.719 610	2.640	97.955
0.660 5	2.298	2.487	0.812	0.042	3.109	3.320	6.219	6.641	1.723	53.912 4	3.435 1	0.005 313	0.003 533	0.001 780	0.003 067	0.722 677	1.972	99.927
0.620 4	1.996	2.147	0.775	0.037	2.771	2.940	5.542	5.880	1.812	51.118 0	2.794 4	0.004 322	0.003 158	0.001 165	0.002 111	0.724 788	1.524	101.451
0.580 5	1.752	1.874	0.742	0.033	2.494	2.632	4.988	5.265	1.905	48.750 9	2.367 1	0.003 661	0.002 840	0.000 821	0.001 564	0.726 352	1.255	102.705
0.540 6	1.549	1.651	0.712	0.030	2.261	2.378	4.522	4.755	2.001	46.669 7	2.081 2	0.003 219	0.002 602	0.000 618	0.001 236	0.727 588	1.093	103.798
0.500 5	1.377	1.463	0.684	0.027	2.061	2.161	4.122	4.322	2.102	44.785 6	1.884 1	0.002 914	0.002 423	0.000 491	0.001 032	0.728 620	1.002	104.800
0.460 4	1.229	1.303	0.659	0.025	1.887	1.974	3.775	3.949	2.209	43.035 4	1.750 2	0.002 707	0.002 271	0.000 436	0.000 963	0.729 583	1.020	105.821
0.420 5	1.100	1.164	0.635	0.024	1.735	1.811	3.470	3.623	2.324	41.388 4	1.647 0	0.002 548	0.002 144	0.000 404	0.000 939	0.730 522	1.082	106.903
0.379 7	0.984	1.042	0.612	0.023	1.596	1.666	3.192	3.331	2.445	39.769 8	1.618 6	0.002 504	0.002 103	0.000 401	0.000 980	0.731 502	1.228	108.131
0.342 5	0.889	0.937	0.592	0.020	1.481	1.538	2.962	3.077	2.584	38.334 9	1.434 9	0.002 220	0.001 865	0.000 354	0.000 916	0.732 418	1.237	109.368
0.322 3	0.842	0.866	0.581	0.011	1.422	1.452	2.845	2.903	2.744	37.588 2	0.746 7	0.001 155	0.001 002	0.000 153	0.000 419	0.732 837	0.589	109.957
0.302 3	0.797	0.819	0.570	0.011	1.367	1.395	2.734	2.789	2.825	36.815 0	0.773 2	0.001 196	0.000 987	0.000 209	0.000 591	0.733 428	0.865	110.822
0.276 5	0.741	0.769	0.557	0.014	1.298	1.332	2.596	2.665	2.900	35.817 7	0.997 3	0.001 543	0.001 272	0.000 270	0.000 784	0.734 212	1.207	112.029
0.251 0	0.689	0.715	0.543	0.013	1.233	1.265	2.466	2.531	3.016	34.806 2	1.011 5	0.001 565	0.001 267	0.000 298	0.000 898	0.735 109	1.456	113.485
0.225 6	0.640	0.665	0.530	0.013	1.170	1.201	2.340	2.403	3.140	33.772 4	1.033 8	0.001 599	0.001 283	0.000 316	0.000 992	0.736 102	1.696	115.181
0.200 8	0.594	0.617	0.517	0.013	1.111	1.140	2.221	2.281	3.277	32.741 3	1.031 1	0.001 595	0.001 287	0.000 308	0.001 011	0.737 112	1.820	117.001
0.175 2	0.547	0.570	0.503	0.014	1.050	1.080	2.100	2.161	3.420	31.603 8	1.137 5	0.001 759	0.001 378	0.000 381	0.001 303	0.738 415	2.481	119.483
0.150 4	0.503	0.525	0.489	0.014	0.992	1.021	1.985	2.042	3.590	30.437 2	1.166 6	0.001 804	0.001 411	0.000 394	0.001 413	0.739 829	2.849	122.332
0.125 3	0.459	0.481	0.474	0.015	0.933	0.963	1.867	1.926	3.772	29.157 4	1.279 8	0.001 980	0.001 537	0.000 443	0.001 671	0.741 500	3.581	125.913
0.099 8	0.414	0.436	0.458	0.016	0.872	0.903	1.744	1.805	3.981	27.691 1	1.466 3	0.002 268	0.001 729	0.000 539	0.002 145	0.743 645	4.920	130.833

注：建议在相对压力约为 0.09 处结束计算，因为 Kelvin 方程对于半径小于约 0.9 nm 的孔隙不再适用。

^a p/p_0 为实验测定的相对压力点，按降序排列，即将最高相对压力放在第一位。

^b r_K 为凝聚在孔隙中的吸附物质的曲率半径， $r_K = -0.953/\ln(p/p_0)$ 。

^c $\bar{r}_K$ 为相邻 r_K 的平均值。

^d t 为该相对压力下氮气多层膜的平均厚度，其值由试验或数学参比等温线获得，比如采用 $t \approx 0.354 [-5/\ln(p/p_0)]^{1/3}$ 。

表 A.1 (续)

p/p_0^b	r_k	$\bar{r}_k^c$	t^d	Δt^e	r_p^f	$\bar{r}_p^g$	d_p^h	$\bar{d}_p^i$	Q^j	V_N^k	ΔV^l	ΔV_i^m	$\Delta V_i^{n,o}$	$\Delta V_k^{o,p}$	$\Delta V_p^{o,q}$	$\sum \Delta V_p^{o,r}$	$\Delta a_p^{o,s}$	$\sum \Delta a_p^{o,t}$
1	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	1	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
^e Δt 为压力由高到低变化时厚度的变化量。 ^f r_p 为孔半径, $r_p = r_k + t$ (假定为圆柱孔)。 ^g $\bar{r}_p$ 为相邻 r_p 的平均值。 ^h d_p 为孔直径, $d_p = 2r_p$。 ⁱ $\bar{d}_p$ 为相邻 d_p 的平均值。 ^j Q 为体积修正因子, 用于修正凝聚物体积以计算孔体积, $Q = [\bar{r}_p / (\bar{r}_k + \Delta t)]^2$。也有基于孔隙总长度的考虑孔壁吸附体积的方法。 ^k V_N 为从最低压力到该压力的累积氮气吸附体积, 以标准温度和压力下的气体表示。 ^l ΔV 为该步氮气吸附体积。 ^m ΔV_i 为以液态体积表示的该步氮气吸附体积, $\Delta V_i = \Delta V \times 1.5468 \times 10^{-3}$。 ⁿ ΔV_i 为由未被毛细管凝聚物填充的孔隙壁面上的氮膜减薄而脱除的氮气体积。其第 1 行的数值为零, 因为假定在最高压力时, 所有介孔均被充满。在此特定实例中, 由暴露孔壁的表面积来计算 ΔV_i, $\Delta V_i = 0.85 \times 10^{-3} \Delta t \times \text{前一个} \sum \Delta a_p$。也有不使用孔壁面积的计算 ΔV_i 方法。 ^o 从第 14 列开始, 每行必须完成计算后, 才能进行下一行的计算。 ^p ΔV_k 为脱除的毛细管凝聚物的体积, $\Delta V_k = \Delta V_i - \Delta V_i$。 ^q ΔV_p 为孔体积, $\Delta V_p = \Delta V_k Q$。 ^r $\sum \Delta V_p$ 为累积脱除的孔体积, 通过将当前 ΔV_p 值与以前所有 ΔV_p 值相加得到。 ^s Δa_p 为体积 ΔV_p 含有的孔壁表面积, $\Delta a_p = 2 \times 10^3 \Delta V_p / r_p$ (假定为圆柱孔)。 ^t $\sum \Delta a_p$ 为累积暴露的表面积, 通过将当前 Δa_p 值与以前所有 Δa_p 值相加得到。																		

参 考 文 献

- [1] Rouquérol, J. , Avnir, D. , Fairbridge, C. W. , Everett, D. H. , Haynes, J. H. , Pernicone, N. , Ramsay, J. D. F. , Sing, K. S. W. , Unger, K. K. : IUPAC Technical Report, Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994):1739-1758.
 - [2] Sing, K. S. W. , Everett, D. H. , Haul, R. A. W. , Moscou, L. , Pierotti, R. A. , Rouquérol, J. , Siemieniewska, T. : IUPAC Recommendations 1984, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985):603-619.
 - [3] Gregg, S. J. , Sing, K. S. W. : *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed, Academic Press, San Diego 1982:89-105.
 - [4] Gläser, M. , Kochsiek, M. : *Comprehensive Mass Metrology*, Wiley-VCH, Weinheim 2000: 371-388.
 - [5] ISO 15901-3 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption—Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
 - [6] Barrett, E. P. , Joyner, L. G. , Halenda, P. P. : The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951):373-380.
 - [7] Rouquérol, F. , Rouquérol, J. , Sing, K. : *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego 1999:200.
-