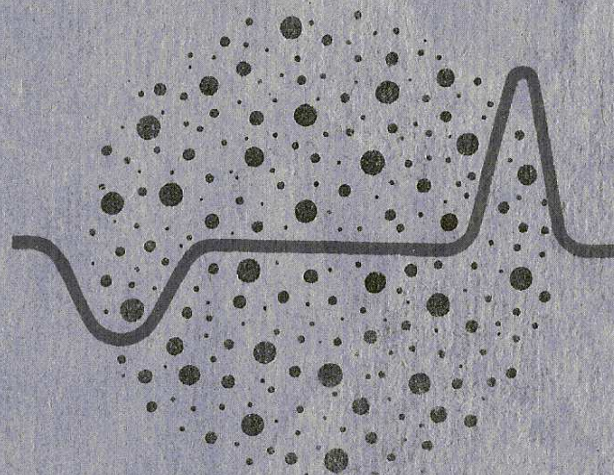


СРХИ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ





47

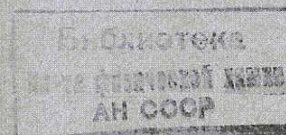
АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Сибирское отделение  
Ордена Трудового Красного Знамени  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

---

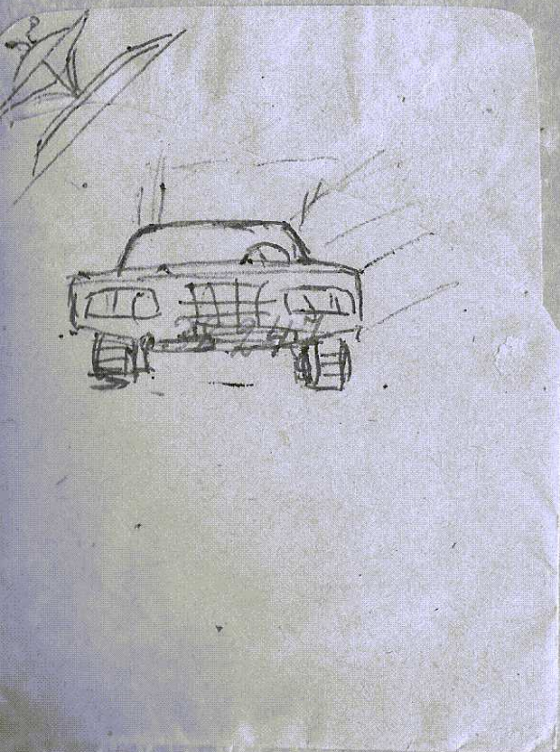
Н.Е.Буянова, А.П.Карнаухов,  
Ю.А.Алабужев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ  
ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методическое руководство



Новосибирск - 1978





## О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
I. ВВЕДЕНИЕ. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	6
1. Применение метода БЭТ для определения удельной поверхности.....	6
2. Применение сравнительных методов для определения поверхности.....	8
3. Усовершенствование экспериментальных методов измерения адсорбции.....	10
4. Газохроматографические методы определения величин адсорбции и поверхности твердых тел.....	11
II. ОПИСАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ.....	
1. Преимущества метода.....	13
2. Сущность метода.....	14
3. Выбор адсорбата и газа-носителя.....	15
4. Схема установки ИК-73 и технические показатели... ..	19
5. Принцип работы установки.....	25
III. РАБОТА УСТАНОВКИ ИК-73.....	
1. Выбор оптимальных параметров адсорбционных измерений.....	27
2. Методика калибровок и адсорбционных измерений ...	32
3. Проведение адсорбционных измерений.....	36
4. Отключение установки.....	39
IV. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	39
V. ПРИМЕР РАСЧЕТА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	42
VI. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ... ..	44
1. Калибровка проводится одновременно с измерениями.....	44
2. Калибровка и измерения проводятся в разное время.....	48
3. Сравнительный метод.....	48
VII. МОНТАЖ УСТАНОВКИ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К РАБОТЕ.....	52
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	63



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Измерения удельной поверхности дисперсных и пористых твердых тел – адсорбентов, катализаторов, наполнителей, пигментов, природных материалов, различных строительных и технологических материалов в настоящее время стали необходимым элементом научных исследований и все более применяются как средство производственного контроля в соответствующих технологических процессах. Круг лиц, занимающихся этими определениями, очень широк, и давно назрела необходимость дать обзор применяемых методов, а также подробное описание наиболее удобных и высокопроизводительных из них.

Хотя существует довольно много методов измерения удельной поверхности твердых тел, адсорбционные методы оказались наиболее универсальными и легко реализуемыми в исследовательских и заводских лабораториях, что и определило их чрезвычайно широкое применение, особенно после того, как для измерения величин адсорбции стали использовать хроматографические методы.

В 1965 г. Институтом катализа было выпущено руководство по определению удельной поверхности адсорбентов и катализаторов методом тепловой десорбции аргона на высокопроизводительной хроматографической установке, разработанной в лаборатории адсорбции. По этому описанию у нас в стране было построено в разных заводских и исследовательских учреждениях более восьмидесяти установок, и продолжают поступать просьбы о его высылке, хотя весь тираж уже давно разослан. Это свидетельствует о том, что потребность в таких установках велика, и хотя она будет удовлетворяться в ближайшие годы серийно выпускаемым металлическим прибором – сорбтометром НВЕТ-2II, разработанным на основе указанной установки, необходимость в обзоре методов определения поверхности и подробном рассмотрении метода тепловой десорбции очевидна.

Настоящее руководство написано заново. Оно учитывает большой опыт эксплуатации двух установок, построенных в Институте катализа и отражает усовершенствования, которые введены по сравнению с первым вариантом. Эти усовершенствования повысили удобство, надежность и точность измерений удельной поверхности. Мы надеемся, что оно будет полезно всем, кто

занимается этими измерениями и, в особенности, использующим для этого хроматографические методы. Все замечания по содержанию настоящего руководства и по работе установки будут приняты с благодарностью и учтены в последующих изданиях.

Авторы



# 1. ВВЕДЕНИЕ. АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Знание величины поверхности необходимо в науке и промышленности при изучении и использовании процессов, связанных с поверхностными явлениями, в том числе адсорбционных и каталитических процессов.

Среди многих методов определения удельной поверхности твердых тел [1], основанных на измерении скорости растворения [2], адсорбции из растворов [3], теплот смачивания [4], скорости седиментации [5], скорости фильтрации разреженного газа [6,7], а также электронно-микроскопического [8] рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [9], электрохимического [10], радиоактивного [11], которые дают сравнительно надежные данные о поверхности непористых тел, особое место занимают методы газовой адсорбции. Они являются наиболее универсальными, поскольку дают возможность измерять поверхность самых разнообразных порошкообразных и пористых тел практически любой дисперсности и любой химической природы. Из адсорбционных методов определения поверхности твердых тел, описанных в ряде работ [1,12-17], наибольшее значение получил метод БЭТ [18], который на основании большого опыта его успешного применения и совпадения результатов измерений поверхности с другими независимыми методами приобрел права международного стандартного метода.

## 1. Применение метода БЭТ для определения удельной поверхности

Брунауэр, Эммет, Теллер [18] разработали теорию полимолекулярной адсорбции, введя предположение об однородной поверхности, отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, постоянстве теплоты адсорбции во всех слоях, следующих за первым, и равенстве ее теплоте конденсации. Кроме того, в модели БЭТ имеется неоговоренное авторами допущение о постоянстве величины адсорбирующей поверхности, т.е. пренебрегается блокировкой поверхности ранее адсорбированными слоями [53].

Уравнение полимолекулярной адсорбции в линейной форме имеет следующий вид:

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

где  $a$  — равновесное значение адсорбции при относительном давлении  $\frac{P}{P_0}$   
( $P$  — равновесное давление,  $P_0$  — давление насыщенного пара при температуре опыта);  
 $a_m$  — адсорбционная емкость монослоя;  
 $c$  — константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры опыта.

Экспериментальные данные, выраженные в виде функции величины  $\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)}$  от  $\frac{P}{P_0}$ , обычно укладываются на прямую линию в интервале относительных давлений 0,05-0,35, соответствующих заполнению поверхности  $\theta = 0,5-1,2$ . Относительное давление, при котором заполняется монослой, зависит от величины константы  $C$  и определяется критерием Майера [58]:

$$\left(\frac{P}{P_0}\right) a_m = \frac{1}{1+\sqrt{c}} \quad (2)$$

Для систем, характеризующихся высокими значениями  $C$ , область линейности смещается в сторону более низких значений  $\frac{P}{P_0}$  и заполнение статистического монослоя часто заканчивается до относительного давления 0,1. Из наклона прямой и отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, вычисляются обе константы  $C$  и  $a_m$ . Определенная таким образом емкость монослоя  $a_m$  (на единицу веса адсорбента) дает возможность вычислить удельную поверхность образца

$$S = a_m N_0 \omega_m, \quad (3)$$

где  $N_0$  — число Авогадро,  
 $\omega_m$  — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в монослое.

Последняя может быть рассчитана приближенно из плотности адсорбата в жидком состоянии, более точно — из экспериментального определения адсорбции на адсорбентах с известной величиной поверхности. Обширная сводка вычисленных и измеренных значений  $\omega_m$  для разных адсорбатов дана в обзоре [19]. Сравнение удельной поверхности непористых тел, измеренных методом БЭТ и другими независимыми методами, показывает, что абсолютная погрешность метода составляет 10 — 20%. Относительная по-



грешность, имеющая наиболее важное значение в большинстве исследований, определяется экспериментальной погрешностью измерений адсорбции и составляет от 0,5 до 5% для установок различного типа и для образцов различной дисперсности.

Для реальных адсорбентов ни одно из допущений, принятых при выводе уравнения БЭТ, как правило, не оправдывается. Имея в виду недостаточную теоретическую обоснованность метода БЭТ и значительные отклонения реального процесса адсорбции от постулированной модели, большинство исследователей считает уравнение БЭТ удачной полуэмпирической формулой, просто и достаточно точно связывающей величину адсорбции с количеством молекул, требующихся для монослойного покрытия поверхности. Ограничения наступают при переходе к ультратонкопористым адсорбентам, размеры пор которых соизмеримы с размером молекул адсорбата. Закономерности адсорбции в таких системах имеют более сложный характер, зависящий от геометрии, размеров пор и энергии адсорбции [13], поэтому применение уравнения (1) в этом случае приводит лишь к формальным оценкам.

## 2. Применение сравнительных методов для определения поверхности

В последнее время для определения поверхности и изучения пористой структуры все шире применяется так называемый  $t$ -метод, или сравнительный метод [20-23]. Сущность метода заключается в сравнении адсорбции на исследуемом адсорбенте с адсорбцией на непористом образце с известной поверхностью, принятом за эталон. Адсорбция на непористом эталоне в разных модификациях метода выражается различными способами. Киселев [24] предложил определять удельную поверхность путем сравнения адсорбции  $\alpha$  (в молях на г) с адсорбцией  $\alpha_0$  (в молях на м<sup>2</sup>), относящейся к единице поверхности непористого эталона (названной им абсолютной величиной адсорбции)

$$S = \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (4)$$

Он показал, что метод дает удовлетворительные результаты при полной аффинности изотерм, которая достигается в случае подобия химического и геометрического строения сравниваемых адсорбентов. Однако аффинность изотерм может быть установлена лишь в результате численного сравнения величин адсорбции при

разных  $\frac{P}{P_0}$ . Липпенс и де Бур [20] - авторы  $t$ -метода - предложили на оси абсцисс откладывать среднестатистическую толщину адсорбционного слоя  $t$ , оцененную из опытов на широкопористых или непористых адсорбентах, а на оси ординат - объем жидкого адсорбата  $V$ , адсорбированного исследуемым адсорбентом при тех же относительных давлениях. На получаемом таким образом  $V-t$  графике, прямая, проходящая через начало координат, непосредственно свидетельствует об аффинности изотерм на исследуемом образце и эталоне, а тангенс ее наклона численно равен удельной поверхности образца. Наступающее затем отклонение кривой вниз интерпретируется как уменьшение адсорбции из-за блокировки поверхности тонких пор адсорбатом, отклонение вверх обязано дополнительному поглощению адсорбата за счет капиллярной конденсации.

Авторы работы [23] предложили всю группу методов, основанных на сравнении адсорбционных свойств изучаемого образца и эталона, объединить общим названием, отражающим их сущность, а именно, называть их сравнительными. Модифицируя метод де Бура и Липпенса, они применили более удобный и связанный с меньшим числом допущений выбор координат, при котором на оси абсцисс откладываются абсолютные величины адсорбции  $\alpha$  на непористом эталоне (в любых единицах), на оси ординат - величины адсорбции на исследуемом образце в тех же единицах при том же относительном давлении (рис.1).

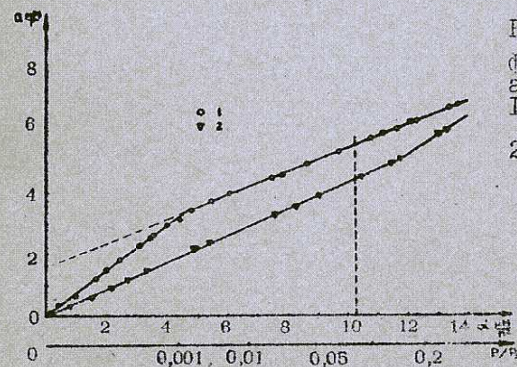


Рис.1. Сравнительный график величин адсорбции азота при 77°K  
1 - на микромезопористом силикагеле,  
2 - на мезопористом силикагеле. Вертикальный пункт соответствует монослою молекул азота [23].



В этом случае отпадает необходимость в принятии определенных допущений о состоянии и плотности адсорбата для вычисления толщины адсорбционного слоя, а тангенс угла наклона непосредственно дает удельную поверхность согласно уравнению (4). Прямолинейность  $a - \alpha$  - графика, а также отклонения от прямой вверх и вниз интерпретируются в этом методе как и в  $t$  - методе. Во многих случаях этот метод является удобным для определения удельной поверхности и выяснения влияния различных факторов на адсорбционный процесс. В частности, с его помощью удалось в сложных пористых системах, сочетающих микропоры с мезо- и макропорами, оценить раздельно поверхность мезо- и макропор и объем микропор [21,23]. Этой же задаче посвящены работы Дубинина и Кадлеца [25,26], в которых  $t$  -метод сочетается с применением уравнений теории объемного заполнения микропор. Следует, однако, отметить, что все перечисленные методы, будучи сравнительными, не дают новых принципиальных решений для оценки удельной поверхности. В них сохраняются те же допущения и та же точность, которые присущи тем методам, с помощью которых определена поверхность эталона.

### 3. Усовершенствование экспериментальных методов измерения адсорбции

Основным направлением в развитии работ после опубликования метода БЭТ явилось усовершенствование, упрощение и автоматизация экспериментальных методов измерения адсорбции: определение удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию, расширение возможностей исследования грубодисперсных материалов за счет повышения чувствительности адсорбционной аппаратуры и соответствующего выбора адсорбата, использование наряду с вакуумными статическими установками также и динамических, разработка автоматических и полуавтоматических серийно выпускаемых приборов.

Эммет [15] указал на возможность грубого вычисления поверхности по одной экспериментальной точке путем соединения этой точки при построении графика БЭТ с началом координат. Такой способ по существу означает допущение о беско-

нечно большом значении константы  $C$  этого уравнения. Также простым, но достаточно точным и не требующим предварительного графического построения, является расчет емкости моно-слоя по одному адсорбционному равновесию по формуле Темкина [27], которая получается из (I) в предположении, что константа  $C$  имеет конечное значение и для данной системы адсорбат-адсорбент известна или, для систем разной природы, представляет среднее значение. Формула Темкина имеет вид:

$$a_m = a \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left( 1 + \frac{P_0/P - 1}{C} \right) \quad (5)$$

Анализ формулы (5) показывает, что погрешность определения величины  $a_m$  лишь в малой степени зависит от отклонений действительного значения  $C$  от принятой величины. Так среднее, найденное нами значение  $C = 50 \pm 15$  для аргона [59], приводит к погрешности в определении  $a_m$  всего в 3%.

Чувствительность адсорбционных измерений была значительно повышена за счет применения газов с низкой упругостью насыщенного пара, таких, как этилен и бутан [28], криптон [29,30], ксенон [31], а также максимального сокращения мертвого объема измерительной аппаратуры, применения высокочувствительных манометров, термостатирования установок, использования радиохимических методов и других усовершенствований [32]. При этом удалось снизить нижний предел измеряемых поверхностей до  $0,01 \frac{m^2}{g}$ , применяя в качестве адсорбата криптон и ксенон [1].

В случае использования радиохимических методов [33] оказалось возможным оценить несколько кв.сантиметров поверхности в расчете на всю навеску образца.

Наиболее эффективным средством упрощения, ускорения и автоматической записи адсорбционных измерений, а также повышения чувствительности при сохранении достаточной точности явилась разработка хроматографических методов определения удельной поверхности твердых тел.

### 4. Газохроматографические методы определения величин адсорбции и поверхности твердых тел

Существует несколько газо-адсорбционных хроматографических методов измерения удельной поверхности [34-38].



Большинство из них основано на определении адсорбции методами газовой хроматографии с последующим вычислением удельной поверхности из адсорбционных данных. Наиболее распространенными методами являются:

- 1) методы, основанные на вычислении изотерм адсорбции по растянутой границе хроматограммы, с использованием дифференциального балансового уравнения равновесной хроматографии [39];
- 2) фронтальный метод [40], в котором адсорбция определяется по площади, заключенной между концентрационными фронтами адсорбата и неадсорбирующегося газа;
- 3) метод тепловой десорбции [41], в котором количество адсорбированного вещества измеряется по количеству адсорбата, выделенному в поток газа-носителя с поверхности адсорбента при его нагревании;
- 4) метод удерживаемых объемов [42-44], позволяющий определять удельную поверхность непосредственно по удерживаемому объему путем его сравнения со значением абсолютного удерживаемого объема, отнесенного к единице поверхности.

В первых трех методах из хроматографических данных находят значения адсорбции, соответствующие равновесным парциальным давлениям адсорбата, по этим данным строятся изотермы адсорбции и из них рассчитывается удельная поверхность методом БЭТ.

Работая в лаборатории адсорбции Института катализа над проблемой усовершенствования методов определения поверхности, мы проанализировали возможности этих хроматографических методов. Была сделана их экспериментальная проверка [45], в результате которой показано, что метод тепловой десорбции является наиболее надежным, удобным и универсальным, пригодным для адсорбентов и катализаторов любой химической природы и пористой структуры.

На основе этого метода была разработана высокопроизводительная стеклянная хроматографическая установка [46, 47]. По нашей рекомендации такие установки были смонтированы в более чем восьмидесяти научно-исследовательских институтах и на химических предприятиях для контроля за величиной

поверхности в различных технологических процессах. В Институте катализа было смонтировано две установки, на которых непрерывно проводились массовые измерения поверхности самых разнообразных адсорбентов и катализаторов в количестве до 6000-8000 образцов в год. Параллельно стандартным измерениям проводились исследовательские работы, направленные на повышение точности, чувствительности, производительности, удобства измерений и их автоматизации. Со временем установка, описанная в первом издании настоящего руководства [47], претерпела значительные изменения. Изменилась как схема установки, так и методика измерений. Установка снабжена новым электронным цифровым интегратором, разработанным в Институте катализа [48]. Подробному описанию этой усовершенствованной установки ИК-73 посвящена данная работа.

Кроме того в Институте катализа была сконструирована и построена металлическая установка. На базе этой установки и сорботметра Цвет-И (модель 9) в результате научного сотрудничества трех организаций: Института катализа СО АН СССР, Дзержинского филиала Опытного-конструкторского бюро автоматики и Государственного Института азотной промышленности МХП в 1973-74г.г. создан новый высокопроизводительный прибор-сорботметр Цвет-2П, сочетающий в себе достоинства обеих разработок [49]. Этот прибор готовится в настоящее время к серийному выпуску.

## II. ОПИСАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ

### I. Преимущества метода

Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции имеет ряд существенных преимуществ по сравнению со статическими методами;

1. Хроматографические установки не связаны с вакуумной аппаратурой, поэтому они значительно проще в монтаже и при эксплуатации, что позволяет использовать их для производственного контроля.

2. Определение поверхности твердых тел хроматографическими методами производится в несколько раз быстрее, чем в статических условиях. Определение поверхности одного образца по ад-



сорбции азота или аргона на статической объемной установке занимает не менее 3 часов, по адсорбции криптона на усовершенствованной удвоенной установке [30] – 1,5–2 часа и на ниже описываемой хроматографической установке 17–25 минут.

3. Хроматографические установки чувствительнее вакуумных статических установок вследствие высокой чувствительности применяющихся детекторов, что позволяет работать с небольшими навесками образцов, имеющими поверхность порядка 1–2 м<sup>2</sup> и менее.

Для измерения поверхностей твердых тел в диапазоне от 0,01 м<sup>2</sup>/г до 1000 м<sup>2</sup>/г на объемной вакуумной установке приходится пользоваться двумя адсорбатами: азотом или аргоном для измерения средних и больших значений поверхностей и криптоном для измерения малых поверхностей. Для хроматографического метода во всем указанном диапазоне поверхностей достаточно использования одного адсорбата – азота или аргона.

4. Хроматографические установки легко поддаются автоматизации и обеспечивают непрерывную запись адсорбционных изменений.

5. Широкий диапазон измерительной системы дает возможность работать при больших колебаниях общей поверхности навески образца, что особенно удобно при изучении материалов, о величине поверхности которых нет никаких, даже ориентировочных данных.

6. Хроматографические установки в отличие от вакуумных не содержат токсичной ртути, поэтому работа на них безопасна.

## 2. Сущность метода

В этом методе смесь адсорбата с газом-носителем постоянного состава пропускают через адсорбер с адсорбентом при температуре жидкого азота до установления адсорбционного равновесия. Затем повышением температуры десорбируют поглощенный адсорбат в поток этой смеси. Изменение концентрации смеси при адсорбции и десорбции регистрируется катарометром и записывается на диаграмме самопишущего прибора в виде пиков, направленных в противоположные стороны по отношению к нулевой линии (рис.2). Площади пиков пропорциональны вели-

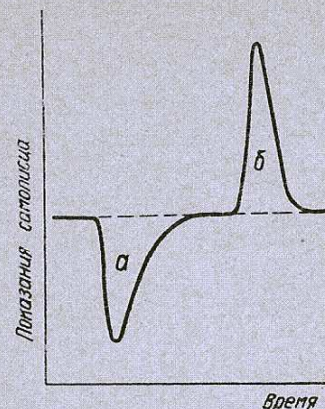


Рис.2  
Адсорбционный (а)  
и десорбционный (б)  
пики.

чинам адсорбции и десорбции. Каждому опыту, проведенному при определенном парциальном давлении адсорбата в смеси, соответствует одна точка изотермы адсорбции. Для расчетов берется десорбционный пик, как менее размытый.

Концентрация адсорбата в газовой смеси регулируется соотношением скоростей двух потоков: газа-носителя и адсорбата. Из величин скоростей этих потоков вычисляется парциальное давление последнего. Газовые смеси можно также заранее готовить в баллонах.

Принцип действия катарометра основан на зависимости теплоотдачи нагретых нитей (платиновых или вольфрамовых) от состава омывающей их газовой смеси. Чувствительные элементы являются плечами неравновешенного моста. Они размещены по оси камер, через которые проходит анализируемый газ. При изменении состава газа изменяется его теплопроводность, что приводит к изменению температуры и, следовательно, сопротивления нитей металла. Это нарушает электрическое равновесие моста, и разность напряжений, возникающая в его диагонали, записывается при помощи автоматического пишущего потенциометра.

## 3. Выбор адсорбата и газа-носителя

Выбор адсорбата во всех адсорбционных методах, в том числе и в хроматографическом, имеет большое значение для правильного определения удельной поверхности. Требования к адсор-



бату можно сформулировать следующим образом:

- 1) достаточно большая энергия адсорбционного взаимодействия (константа  $C$  уравнения БЭТ больше 25-50 [17, 50]);
- 2) малая зависимость площадки  $\omega_m$ , занимаемой молекулой адсорбата в монослое, от химической природы поверхности;
- 3) простая форма молекулы, в идеальном случае - сферическая;
- 4) отсутствие хемосорбции при температуре опыта;
- 5) отсутствие фазовых переходов в адсорбционном слое.

Условия независимости  $\omega_m$  от химической природы поверхности сокращают число веществ, которые могут служить адсорбатами. Соответствующий анализ [51] показывает - перечисленным требованиям достаточно хорошо удовлетворяют азот и благородные газы: аргон, криптон, ксенон. Последний применяется редко, в основном, для определения поверхности металлических пленок. Адсорбция криптона в некоторых случаях осложняется двумерной конденсацией в адсорбционном слое. Лучшими адсорбатами признаны азот и аргон. Критическая температура двумерного фазового перехода для них лежит ниже температуры жидкого азота [61], поэтому двумерная конденсация в адсорбционном слое исключена. Азот предпочтительнее аргона из-за более высокой энергии адсорбционного взаимодействия. Однако к его недостаткам относится возможность хемосорбции на ряде веществ (железо, никель, вольфрам, окись хрома) и некоторая чувствительность к химии поверхности, особенно к наличию гидроксильных групп [50, 52], обусловленная квадрупольным моментом его молекулы. Атом аргона имеет сферическую форму, адсорбция его мало чувствительна к химической природе поверхности, а энергия адсорбционного взаимодействия все же достаточно велика, чтобы можно было пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой и применять метод БЭТ для определения поверхности. По данным [60] область линейности графика БЭТ для аргона больше, чем для азота.

С точки зрения специфических требований к адсорбату, предъявляемых хроматографической методикой, аргон имеет преимущества перед азотом. Это объясняется тем, что адсорбция аргона происходит из смеси с меньшей концентрацией адсорбата (1,5-9%), чем в случае азота (5-30%) при одинаковых от-

носительных давлениях ( $\frac{P}{P_0} = 0,05-0,30$ ). Это, во-первых, уменьшает ошибки, связанные с отклонением от линейной зависимости между сигналом катарометра и концентрацией адсорбата в смеси, во-вторых, уменьшает ошибки, связанные с колебанием нулевой линии детектора при холостых опытах. Колебания нулевой линии, полученные при погружении пустого адсорбера в жидкий азот или нагревании его до комнатной температуры, вызваны кратковременным изменением скорости и давления потока газа, а также изменением температуры газовой смеси, которая, особенно в случае нетермостатированного детектора, может не успеть принять комнатную температуру при входе в измерительную ячейку катарометра. На рис.3 показано изменение нулевой

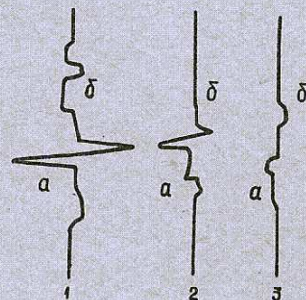


Рис.3. Изменение нулевой линии катарометра при холостом опыте  
 а - погружение адсорбера в сосуд Дьюара,  
 б - снятие сосуда Дьюара с адсорбера,  
 1 - смесь гелия и азота,  
 2 - смесь гелия и аргона,  
 3 - чистый гелий.

линии катарометра, записанное на одной из шкал высокой чувствительности для чистого гелия и смеси гелия с аргонem и азотом, которое оказалось больше для азота, чем для аргона.

Применение в качестве адсорбата аргона приводит к упрощению схемы установки, так как поставляемый в баллонах аргон (марки А, ГОСТ 10157-62, содержание кислорода 0,003%) значительно чище азота, и в этом случае можно обойтись без



предварительной очистки его, поставив только ловушку, охлаждаемую жидким азотом, для вымораживания влаги из газовой смеси. Имея в виду выполнение общих и специфических требований к адсорбату, мы остановили свой выбор на аргоне. Для обеспечения возможности сравнения удельных поверхностей, измеряемых в различных работах и разных лабораториях по азоту и аргону, необходимо согласование площадок их молекул в монослое. Мы провели такое экспериментальное согласование, сравнивая адсорбцию азота и аргона на одних и тех же адсорбентах. Если использовать общепринятое значение  $\omega_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$  \*, то наилучшее согласие в величинах поверхности ряда адсорбентов и катализаторов получается при величине  $\omega_{Ar} = 17,6 \text{ \AA}^2$  [53]\*\*, что подтверждается рядом других работ [54-56] .

Необходимо подчеркнуть, что в таком сопоставлении скрыто допущение о независимости площадки для азота от химической природы поверхности. Поскольку и теоретические соображения и экспериментальные данные говорят о том, что это не совсем так, весьма целесообразна постановка специальных работ по экспериментальному определению абсолютных значений площадок с использованием независимых методов определения удельной поверхности, например, по теплотам смачивания [4] . Они позволят составить шкалу абсолютных значений площадок на твердых телах разной природы. Однако, имея в виду, что в большинстве научных и практических задач требуется знать лишь относительное изменение поверхности в том или ином процессе, использование относительных согласованных площадок, указанных выше, вполне допустимо [57] .

При выборе газа-носителя в методе тепловой десорбции

\* В Международной системе единиц СИ  $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$  ( $1 \text{ \AA}^2 = 0,1 \text{ нм}^2$ )

\*\* Исключение составляют графитированные угли и сажа, характеризующиеся высокими значениями константы  $C = 300-1000$  при адсорбции на них аргона, криптона, азота [61-63, 66] . Для них было получено  $\omega_{Ar} = 13,5 - 13,8 \text{ \AA}^2$  [64-66] .

следует руководствоваться, в основном, следующими правилами:

1) адсорбция газа-носителя при температуре жидкого азота, при которой ведется определение поверхности твердых тел, должна быть настолько мала, чтобы ею можно было пренебречь;

2) коэффициенты теплопроводности газа-носителя и адсорбата должны значительно различаться для обеспечения высокой чувствительности измерений;

3) газ-носитель должен быть химически инертным по отношению к любым адсорбентам и катализаторам, в особенности при высоких температурах во время тренировки .

Лучше всего перечисленным требованиям отвечает гелий. Первым двум требованиям также удовлетворяет водород, и его можно использовать в качестве газа-носителя для адсорбентов, инертных к восстановительной среде. Однако при этом необходима очистка водорода от примесей кислорода, в то время как для гелия высокой чистоты (в стальных баллонах МРТУ 51-77-66), содержащем не более 0,002% кислорода, можно обойтись без нее. Применение гелия предпочтительнее также из-за его абсолютной безопасности в отношении возможности возникновения пожаров и взрывов.

#### 4. Схема установки ИК-73 и технические показатели

Технические показатели установки ИК-73 приведены в таблице I.

Таблица I. Основные технические показатели газохроматографической установки ИК-73

№ п/п	Наименование	Характеристика
1.	Метод измерений	Тепловая десорбция
2.	Минимальная удельная поверхность образца	$0,01 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$
3.	Минимальная поверхность навески (чувствительность)	$0,05 \text{ м}^2$
4.	Оптимальная поверхность навески твердого тела	$0,5-5 \text{ м}^2$
5.	Воспроизводимость измерений	$\pm 4\%$
6.	Производительность	18-24 образцов за 7 часов



Схема установки при работе на аргоно-гелиевой смеси представлена на рис. 4.

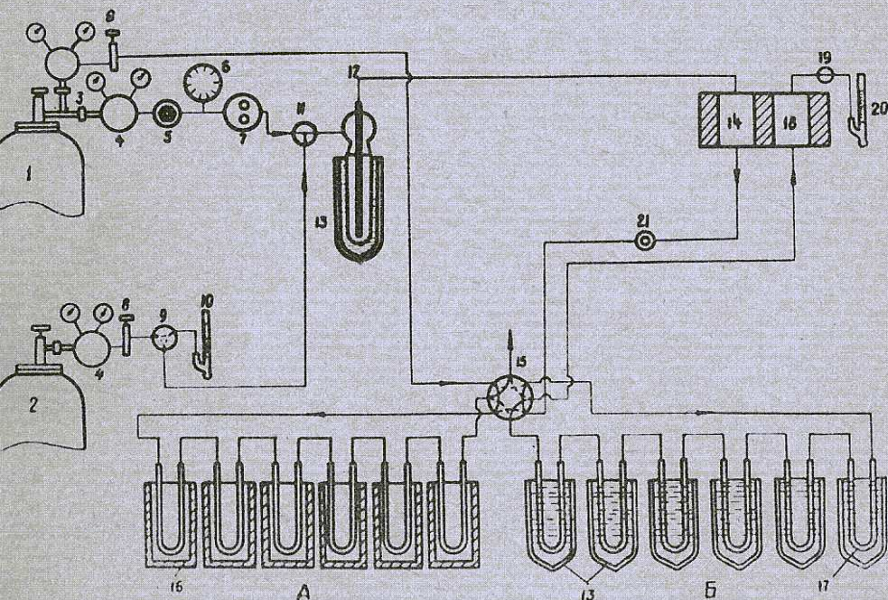


Рис. 4. Принципиальная схема установки для определения поверхности. 1, 2 - баллоны; 3 - тройник; 4 - редуктор; 5 - регулятор давления; 6 - манометр; 7 - регулятор расхода; 8 - вентиль тонкой регулировки; 9 - трехходовой кран; 10, 20 - пленочный расходомер; 11 - Т-образный трехходовой кран; 12 - ловушка; 13 - сосуд Дьюара; 14, 18 - сравнительная и измерительная ячейки катарометра; 15 - восьмифоидовый кран; 16 - электрическая печь; 17 - адсорбер; 19 - запорный кран; 21 - дозирующее устройство.

Установка состоит из четырех основных узлов: подготовки и очистки газов, тренировки (А) и адсорбции (Б), измерительной системы.

Узел подготовки и очистки газов включает баллоны с газами I и 2, редукторы 4, регуляторы давления 5 и расхода 7 газовых потоков, смесительный трехходовой кран II и ловушку 12 для вымораживания влаги из газовой смеси. Для поддержания постоянной скорости гелия используется регулятор расхода с плавной настройкой типа РРГПН-2\*, который обеспечивает постоянство расхода с погрешностью не более 1% при постоянных давлении и температуре газа на входе.

Для обеспечения постоянства давления перед регулятором расхода после редуктора 4 ставится регулятор давления 5 типа РД-1\*, а для контроля - образцовый манометр 6 на 1-1,5 атм. Регулятор давления одновременно служит запорным вентилем. За неимением регулятора расхода может быть использован маностат.

Особую трудность представляет сохранение постоянства малых расходов газов (менее 1 л/час), например, скорости аргона 0,1-0,3 л/час. Нижний предел регулирования скорости регулятором расхода РРГПН-2 - 2 л/час (по воздуху), и он не может быть использован для этой цели. Практика работы показала, что постоянства скорости можно достичь, если вентиль тонкой регулировки 8, который стоит на линии аргона после редуктора, держать всегда в открытом состоянии, даже если установка отключена, т.е.

один раз отрегулировав этот вентиль на нужный расход, можно больше его не трогать до замены баллона на новый. Особенно удобными в работе для регулирования малых расходов оказались вентили тонкой регулировки мембранного типа, например, марки NV - 20 (ГДР, фирма Цейсс).

Для гелия высокой чистоты с содержанием примесей не более 0,1% и аргона сорта А с содержанием 99,99% Ar кроме ловушки, погружаемой при измерениях в сосуд Дьюара с жидким азотом для вымораживания влаги из газовой смеси, предварительной очистки не требуется. Если в качестве газа-носителя используется водород, а адсорбентом служит азот, необходимо перед ловушкой поставить

\* Регуляторы расхода РРГПН-2 и регуляторы давления РД-1 разработаны Воронежским филиалом ОКБА.



колонку с никельхромовым катализатором для очистки газов от кислорода [47] .

Можно работать на газовой смеси, заранее приготовленной в баллоне. В этом случае схема упрощается: вместо баллона с газом-носителем ставится баллон с газовой смесью; баллон с адсорбатором 2 и соответствующими газовыми линиями, а также смесительный трехходовый кран II становятся ненужными.

В отличие от первого варианта установки [47], в ИК-73 узлы тренировки и адсорбции для удобства и повышения производительности выполнены взаимозаменяемыми с тем, чтобы, не переноса адсорберы, можно было провести тренировку образцов, а затем адсорбцию, заменив нагревательные печи I6 на сосуды Дьюара I7 с жидким азотом, а тренировочный газ - на рабочую смесь. Каждый из узлов состоит из шести последовательно соединенных адсорберов I8, из них каждый снабжен индивидуальной печью. В прежнем варианте установки [47] каждый адсорбер был снабжен четырехходовым краном, позволяющим газовый поток пропускать через адсорбер или минуя его. Если принять определенную последовательность операций при десорбции, можно обойтись без четырехходовых кранов. Установка с такой схемой проще и дешевле. Установка снабжена дозирующим устройством, через которое в систему вводятся пробы адсорбата при калибровке.

Тренировку можно проводить газом-носителем, адсорбатором или их смесью. При этом можно обойтись без осушки тренировочного газа, направив его из редуктора непосредственно в адсорберы с образцами (для исключения лишнего баллона удобно поставить тройник 3), если охлаждение образцов от температуры тренировки ( $100-500^{\circ}$ ) до комнатной проводить в потоке сухой газовой смеси, прошедшей через вымораживающую ловушку I2; для этого необходимо переключение тренировочного газа на рабочую смесь проводить до снятия нагревательных печей с адсорберов при температуре не менее  $100^{\circ}$ . Переключение газовых потоков с тренировки на адсорбцию и обратно производится восьмифо-вым краном I5. Скорость газовых потоков измеряют пленочными расходомерами 9,20.

## Измерительная система

Структура измерительной части установки для определения удельной поверхности аналогична электрической схеме хроматографа. В ее составе: детектор по теплопроводности, стабилизированный источник питания детектора, органы настройки (установка тока разогрева датчиков, коррекция "нуля") и управления (переключатель чувствительности); сигнал регистрируется автоматическим пишущим прибором. В качестве детектора может служить как стандартный (например, типа Г-26), так и нестандартный катарометр; в приложении описана конструкция детектора, разработанного и применяемого в Институте катализа СО АН СССР.

Работа с измерительной системой также вполне аналогична работе с газовым хроматографом. Усовершенствование процедуры измерения связано с модернизацией и автоматизацией отдельных операций процесса. Наиболее простое из них состоит в применении интегратора для определения площади под десорбционным пиком. В Институте катализа создан и в течение ряда лет используется такой прибор.

Функциональная схема измерительного канала показана на рис.5, где: 1 - источник питания детектора; 2 - детектор; 3 - аттенкуатор; 4 - самописец с реостатным устройством для дистанционной передачи показаний; 5 - преобразователь напряжения в частоту следования импульсов (ПЧ) [48] ; 6 - электронный счетный прибор.

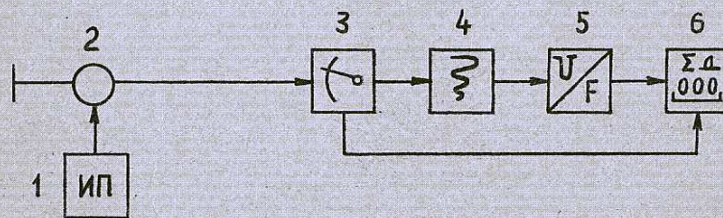


Рис.5.



Блоки 5 и 6 представляют собственно интегратор, в котором масштаб численных значений интегралов определяется позицией аттенкуатора. В простейшем варианте работа схемы масштабирования заключается в том, что, в соответствии с позицией делителя входного сигнала (1:10:100), на табло электронного счетчика перемещается знак запятой.

Более совершенная система автоматизации измерений, используемая нами в настоящее время, приведена на рис.6.

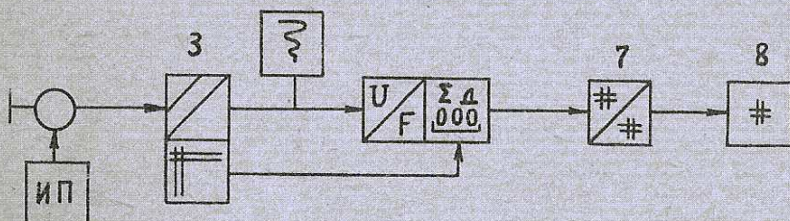


Рис.6.

Дополнительно в эту схему введены: 3 - измерительный усилитель с автоматическим выбором чувствительности и электронной подстройкой "нуля" [67]; 7,8 - транскриптор и цифропечатающее устройство (стандартные).

При измерении удельной поверхности с помощью такой системы число ручных операций сокращается до переключения адсорбера в режим "измерение" и коррекции нулевой линии посредством нажатия кнопки "установка нуля". Далее все осуществляется автоматически: усилитель выбирает нужный коэффициент передачи, сигнал преобразуется в частоту (параллельно он может быть зарегистрирован самописцем), импульсы ПНЧ суммируются в счетчике, где производится масштабирование интегральной величины, и, наконец, результат выводится на электроуправляемую пишущую машинку.

Определенная последовательность оставшихся ручных операций делает возможной будущую полную автоматизацию измерительного процесса с помощью несложного программатора, в функции которого войдет циклическое переключение адсорберов и выдача команды к предустановке измерительного канала.

Базовая конструкция интегратора в обеих системах одинакова; отличие состоит в том, что в последнем случае масштаби-

рование осуществляется не с помощью плавающей запятой, а посредством сдвига числа влево в соответствии с коэффициентом усиления. Это упрощает вывод информации на внешние устройства.

#### Краткие технические характеристики интегратора

Прибор рассчитан для работы с нормирующими преобразователями, измерительными усилителями и реостатными датчиками с сопротивлением от 400 до 5000 Ом.

Номинальный диапазон входного напряжения  $0 \div 5$  (10) В.

Крутизна преобразователя ПНЧ около 25 Гц/В (125±250 Гц/шк).

Нелинейность характеристики преобразования в диапазоне 1-100% входного сигнала - не более 0,2%. Дополнительная погрешность при изменении температуры окружающей среды от +10 до +40°C - не более 0,05% КК.

Результат интегрирования индицируется в цифровом виде, а также представлен в коде 8-4-2-1.

Конструктивно прибор выполнен в виде отдельного блока.

Дополнительным встраиваемым в интегратор устройством является электронный секундомер. Его назначение - измерение скорости газовых потоков по пленочному расходомеру и для других целей.

В качестве индикатора "часов" используется счетчик интегратора. Род работы определяется позицией тумблера "интегратор-секундомер". При дискретности отсчета времени 0,1с ёмкость секундомера - 999,9 с. Источником тактовых сигналов служит сеть переменного тока 50 Гц; при этом погрешность отсчета времени не превышает 1%. Управление секундомером ("пуск", "стоп") - с выносного пульта.

#### 5. Принцип работы установки

Гелий поступает из баллона 1 последовательно в редуктор 4, регулятор давления 5, регулятор расхода 7 и трехходовой смесительный кран II. Аргон из баллона 2 проходит редуктор, вентиль тонкой регулировки 8 и трехходовой кран II, где смешивается с гелием. Смесь осушается в ловушке I2, охлаждае-



мой жидким азотом, и через сравнительную ячейку катарометра I4 направляется восьмиходовым краном I5 на адсорбцию Б. Пройдя последовательно шесть адсорберов с предварительно оттренированными навесками адсорбентов, смесь выходит через восьмиходовой кран, измерительную ячейку катарометра I8 и пленочный расходомер 20 в атмосферу.

Газ для тренировки из баллона I или 2 через редуктор, вентиль тонкой регулировки и восьмиходовой кран поступает на тренировку А. После последовательного прохождения через шесть адсорберов I7 с образцами он через восьмиходовой кран I5 выбрасывается в атмосферу.

После установления адсорбционного равновесия снимается сосуд Дьюара с последнего по ходу газа адсорбера и проводится десорбция аргона с измерением адсорбированного количества. Процесс десорбции проводится строго поочередно для всех шести адсорберов с образцами. Хроматограмма адсорбционного и десорбционного циклов дана на рис. 7.

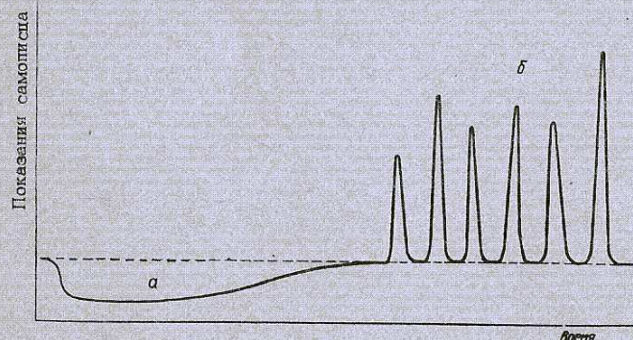


Рис. 7. Хроматограмма адсорбционно-десорбционного цикла  
а - адсорбция, б - десорбция

При этом следует помнить, что десорбированный аргон может проходить только через образцы, находящиеся при комнатной температуре, и не должен проходить через образцы, находящиеся при температуре жидкого азота. Затем адсорберы снимаются с установки, и на их место присоединяется следующая партия из шести адсорберов с заранее загруженными навесками; производится переключение газовых потоков с тренировки на измерения, и блоки А и Б меняются местами. С блока А снимают нагревательные печи I6 и надевают их на блок Б. На адсорберы блока А надевают сосуды Дьюара, и вышеописанная последовательность операций повторяется вновь.

### III. РАБОТА УСТАНОВКИ ИК-73

#### I. Выбор оптимальных параметров адсорбционных измерений

##### Выбор пределов измерений

Этот выбор определяется стабильностью нулевой линии при заданной силе тока и; во-вторых, флуктуациями нулевой линии при холостых опытах, т.е. в опытах, которые проводятся также как и при работе установки во время адсорбционных измерений, но только с пустыми адсорберами. Флуктуации нулевой линии при холостых опытах являются как бы фоном, на который накладываются адсорбционные и десорбционные пики, полученные в ходе измерительного процесса. Наличие фона не дает возможность использовать полностью чувствительность катарометра и ограничивает нижний предел измеряемых поверхностей. Выше говорилось о причинах, которые создают фон. В [68] авторы указывают, что одной из причин появления фона может служить возникновение градиента концентрации аргона в газовом потоке вследствие эффекта термодиффузии. Величина фона зависит от электрических характеристик измерительного устройства, способа включения в газовую схему сравнительной и измерительной ячеек и мертвого объема установки. Она уменьшается с сокращением мертвого объема системы, уменьшением концентрации газовой смеси (рис. 3) и силы тока. Последняя оказывает особенно сильное влияние на величину фона. При выборе пределов измерений следует



учитывать, что ослабление сигнала увеличивает погрешность. Поэтому для работы необходимо выбрать шкалы такой чувствительности, на которых измеряемый сигнал не сильно искажается фоном, т.е. последний должен находиться в пределах погрешности измерений.

На установке ИК-73 амплитуда полезного сигнала составляет 5-100 мВ.

#### Сила тока

Для нахождения оптимальной силы тока проводят холостые опыты. Изменяя ток разогрева элементов на 20-30 мА в интервале от 100 до 180 мА,\* пустые адсорберы последовательно по одному погружают в сосуды Дьюара с жидким азотом и записывают колебания нулевой линии на диаграмме самописца. После возвращения пера самописца к исходному положению нагревают адсорберы от температуры жидкого азота до комнатной, для чего снимают сосуд Дьюара с последнего по ходу газа адсорбера и надевают на него стаканы с водой комнатной температуры. Эту операцию повторяют для каждого из шести адсорберов на шкалах разной чувствительности, начиная с максимальной. Оптимальное значение силы тока выбирается такое, при котором флуктуации нулевой линии составляют не более 1,5% шкалы.

#### Концентрация адсорбата

При определении удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию необходимо выбрать оптимальное относительное давление  $P/P_0$ , соответствующее оптимальной концентрации адсорбата в смеси. Значение  $P/P_0$ , отвечающее заполнению монослоя, зависит от константы  $C$  и может быть оценено по формуле (2). По нашим данным среднее значение константы  $C$ , вычисленное из графиков в координатах уравнения БЭТ, составляет для аргона  $C = 50 \pm 15$  [49] для веществ разной химической природы; по данным [69] для азота  $C = 100$ . Подставив значения  $C$  в формулу (2), получим для аргона  $(P/P_0)_m = 0,125$ , для азота  $(P/P_0)_m = 0,09$ . На основании собственного опыта работы и, принимая во внимание данные других авторов [17,70], мы пришли к выводу, что оптимальное

\* Диапазон токов определяется конструкцией конкретного детектора и чувствительностью измерительной системы.

значение относительного давления для аргона, обеспечивающее минимальную погрешность измерений  $(P/P_0)_{opt} > (P/P_0)_m$ , составляет  $P/P_0 = 0,20-0,25$ .

#### Скорость газа-носителя

Для катарометров, относящихся к концентрационным детекторам, площадь хроматографического пика обратно пропорциональна скорости газа-носителя [72], т.е. с уменьшением последней повышается чувствительность измерений. Однако работать с расходами менее 20 см<sup>3</sup>/мин неудобно, так как увеличивается продолжительность измерений и затрудняется регулирование малых скоростей газовых потоков. Рекомендуемые скорости газовой смеси составляют 30-60 см<sup>3</sup>/мин.

#### Величина навески

При выборе навески адсорбента следует руководствоваться эмпирическим правилом, состоящим в том, чтобы отклонение пера самописца при десорбции составляло более половины шкалы. Для уменьшения ошибок при взвешивании не рекомендуется брать навески менее 0,02 г. Как уже отмечалось выше, навеска может варьироваться в широких пределах вследствие большого диапазона чувствительности измерительной системы. Оптимальная навеска для установки ИК-73, выраженная в единицах поверхности, составляет от 0,2 до 10 м<sup>2</sup>. В таблице 2 приводятся загружаемые навески образцов в зависимости от удельной поверхности.

Таблица 2. Оптимальные навески образцов

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Навеска образца, г	Поверхность навески, м <sup>2</sup>
0,01-0,10	20-5	0,2-0,5
0,10-10	5-0,2	0,5-2,0
10 - 200	0,2-0,025	2,0-5,0
> 200	не менее 0,02	> 5



### Выбор адсорбента для образцов

Как видно из таблицы 2, величина навески для адсорбентов с разной удельной поверхностью колеблется в широких пределах.

На рис. I-II (приложение) показан комплект адсорберов. Они представляют собой U-образные трубки с расширяющейся нижней частью, обеспечивающей различную емкость. Все адсорберы имеют одинаковое расстояние между U-образными трубками, что делает их взаимозаменяемыми при соединении с хроматографической установкой. Для помещения соответствующей навески необходимо выбирать адсорбер такой емкости, чтобы над образцом всегда оставалось минимальное свободное сечение для беспрепятственного прохода газовой смеси. В противном случае будет возникать дополнительный сигнал, вызванный разбалансом электрического моста из-за разности давлений в сравнительной и измерительной ячейках катарометра. Это правило необходимо соблюдать только для схемы, в которой сравнительная ячейка катарометра, адсорберы и измерительная ячейка катарометра соединены последовательно, как в ИК-73.

При работе с большими навесками грубодисперсных образцов, когда измерения требуют повышенной чувствительности (5-10 мВ), устойчивость нулевой линии будет зависеть от мертвого объема адсорбера. В этом случае для уменьшения мертвого объема адсорберы выполняются из трубок с внутренним диаметром 4 мм. Очевидно, что мертвый объем будет зависеть как от фракционного состава образца, так и от правильной его загрузки: необходимо плотно заполнить всю нижнюю часть адсорбера образцом, оставив минимальный проход для газового потока. Для этого удобно иметь набор адсорберов разной емкости.

### Скорость движения диаграммы самописца

Если установка снабжена интегратором, в целях экономии диаграммной бумаги лента самописца может быть включена на небольшую скорость (менее 500 мм/час). Если установка не снабжена интегратором и определение площадей десорбционных пиков производится методом взвешивания или планиметрирования [72], можно рекомендовать скорость движения диаграммы 2400 мм/час.

Во время калибровок (см. далее), когда проба адсорбата, введенная импульсом с помощью шприца или крана - дозатора [49], выходит сравнительно быстро, необходимо увеличить скорость движения ленты самописца до 4800-5000 мм/час для получения достаточно широких провалительных пиков и уменьшения погрешности вычисления их площадей.

### Условия измерения объемных скоростей газовых потоков

При измерениях скорости газовых потоков с помощью пленочного расходомера необходимо выбрать оптимальные параметры измерений. Экспериментально было установлено, что погрешность измерений скорости газовых потоков с помощью пленочного расходомера зависит от скорости движения мыльной пленки и расстояния, которое она при этом проходит. Оказалось, что минимальная погрешность получается, если скорость движения мыльной пленки составляет ~ 1-4 мм/сек. Из таблицы 3 видно, что для измерения скорости газовой смеси (~ 50 см<sup>3</sup>/мин) последнему условию удовлетворяет бюретка емкостью 100 мл, для измерения скорости аргона (~ 3 см<sup>3</sup>/мин) - бюретки емкостью 10 и 25 мл. Бюретку менее 10 мл использовать нецелесообразно во избежание влияния стеночных эффектов.

Оптимальное расстояние между метками должно выбираться таким, чтобы результаты повторных измерений не зависели от значения этой величины и, по-видимому, оно соответствует длине пути движущейся пленки, при которой ее толщина существенно не меняется. В таблице 3 указаны оптимальные параметры измерений: длина пути движущейся пленки  $L$ , объем бюретки, соответствующий этой длине  $V$  и время прохождения пленкой выбранной длины  $\tau$ .

Пленочные расходомеры (рис. 2-II) изготавливают из стандартных бюреток (ГОСТ 1770-64, 2 кл.), укорачивая их в соответствии с параметрами в табл. 3. Для уменьшения погрешности необходимо соблюдать некоторые правила при измерениях. Для получения устойчивой пленки следует использовать шампунь высокого качества с разбавлением водой в соотношении 1:1.

К началу измерений стенки бюретки должны быть смочены жидкостью, для чего через нее пропускают несколько пленок.



Таблица 3

Оптимальные размеры пленочного расходомера и параметры измерений скорости газового потока

Объем бюретки, мл.	Диаметр бюретки, мм.	$\omega$ , см <sup>3</sup> /мин	$u$ , мм/сек	Оптимальные параметры		
				$L$ , мм	$V$ , см <sup>3</sup>	$\tau$ , сек
100	I6-I7	50 $\pm$ 2	$\sim 4$	$\sim 150$	30	30-35
50	$\sim 12$	50 $\pm$ 2	$\sim 7$	$\sim 150$	30	30-35
25	$\sim 10$	3,2-4	$\sim 0,7$	$\sim 70$	5	85-90
10	$\sim 6$	3,2-4	$\sim 1,4$	$\sim 140$	5	85-90

После этого можно начать измерения скорости газа, пустив одну пленку (она должна быть единственной в бюретке), стараясь чтобы начало и конец отсчета по секундомеру отвечали одному выбранному положению пленки, проходящей через соответствующие метки бюретки.

## 2. Методика калибровок и адсорбционных измерений

### А. Калибровка и измерения проводятся в разное время.

Калибровка проводится заранее при оптимальных параметрах измерений. По результатам калибровки строят зависимость между количеством введенного в систему адсорбата  $V_K$  и выходным сигналом катарометра  $f$  или  $\Pi_K$  (рис. 8):  $V_K = \varphi(f)$  или  $V_K = \varphi(\Pi_K)$

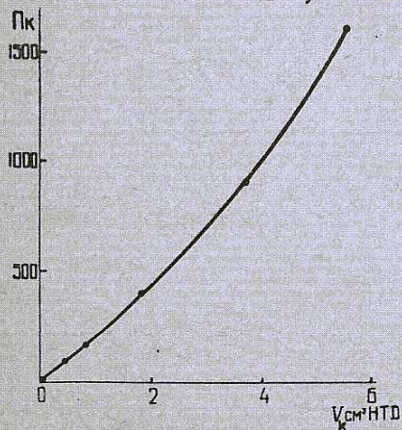


Рис. 8. Зависимость показаний интегратора от величины пробы

(6)

Найденная экспериментальная зависимость строго отвечает только тем параметрам измерений, при которых проводилась калибровка. Если при адсорбционных измерениях какие-либо параметры изменились, то вводятся соответствующие поправки в расчетные формулы (см. далее).

### Б. Калибровка проводится при каждом измерении

Эта методика точнее первой, так как в ней все параметры при измерениях и калибровке одинаковы и расчетные формулы не содержат никаких поправочных коэффициентов. Она используется при работе сорботметра Цвет-2II [49], который снабжен краном-дозатором с набором калиброванных петель. Если кран-дозатора нет, калибровку шприцем проводить сложнее и в этом случае удобнее использовать первую методику.

### В. Сравнительный метод [73]

В этом методе удельная поверхность определяется соотношением площадей десорбционных пиков (или показаний интегратора) измеряемого образца и эталона. Удельную поверхность эталона определяют методом БЭТ на прецизионной объемной адсорбционной установке повышенной точности [73], обеспечивающей измерения с погрешностью менее 1,0%. Несовершенство этой методики связано с тем, что свойства эталонного образца могут изменяться. Как известно [66], адсорбенты с течением времени подвергаются старению, вследствие чего их удельная поверхность уменьшается. Скорость процесса старения зависит от химической природы адсорбента, его пористой структуры, наличия примесей, условий хранения и термических воздействий; так, широкопористые адсорбенты менее подвержены старению, чем мелкопористые, наличие примесей ускоряет процесс старения.

В качестве контрольного образца можно рекомендовать широкопористые однородные силикагели высокой чистоты с удельной поверхностью 50-120 м<sup>2</sup>/г, например, силихромы С-80 и С-120 (ВТУ 13-16-70).

### 2. Калибровка катарометра

Калибровка проводится для установления количественной связи между выходным сигналом катарометра и количеством про-



шедшего через него адсорбата. Для абсолютной калибровки удобно использовать проявительный метод [72,74] : при установившемся режиме, отвечающем оптимальным условиям адсорбционных измерений, в систему вводятся импульсами известные дозы адсорбата и записываются по диаграмме самописца проявительные пики. На рис.8 показана типичная для катарометров нелинейная калибровочная кривая. При небольших объемах адсорбата (менее 1 см<sup>3</sup>) зависимость может быть аппроксимирована отрезком прямой линии. Этот участок выбирают для работы, и им ограничивается верхний предел детектирования. Начальный линейный участок калибровочной кривой характеризуется постоянством калибровочного коэффициента, вычисляемого по соотношению:

$$K = \frac{V_k}{f_k} \quad (7) \text{ или } K_1 = \frac{V_k}{P_k} \quad (8), \text{ где}$$

$V_k$  - объем адсорбата, см<sup>3</sup> НТД;

$f_k$  - площадь проявительного пика, см<sup>2</sup>;

$P_k$  - показания интегратора, соответствующие площади проявительного пика.

Площадь проявительного пика при отсутствии интегратора может быть вычислена планиметром или методом взвешивания [72] .

При необходимости расширения верхнего предела детектирования в измерительную схему прибора может быть введено корректирующее звено. При соответствующем подборе нелинейности передаточной характеристики этого звена суммарная характеристика системы может быть линеаризована.

Калибровку проводят следующим образом. Газовую смесь с концентрацией, соответствующей оптимальному соотношению  $\frac{P}{P_0} = 0,20 \pm 0,05$ , пропускают через узел адсорбции со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин. После установления стационарного режима (чему соответствует стабильная нулевая линия регистратора) в систему с помощью медицинского шприца вводят известные дозы адсорбата через дозирующее устройство и записывают на диаграмме проявительные пики и показания интегратора. Шприц наполняют аргоном путем отбора из резинового шланга, находящегося под небольшим избыточным давлением, несколько раз промывают аргоном, затем после набора пробы в шприц иглу быстро вставляют в резиновую прокладку дозирующего устрой-

ва или в резиновый шланг, поставленный вместо одного из адсорберов, и вводят пробу аргона в систему быстрым нажатием поршня до нулевой отметки шприца. Измерения для каждой пробы повторяют не менее 8-10 раз. Для расчета калибровочного коэффициента по формулам (7) и (8) берутся средние значения измеряемых величин, а объем пробы адсорбата приводится к нормальным условиям  $V_k(\text{НТД})$

$$V_k(\text{НТД}) = \frac{V_k \cdot 273 \cdot P_0}{T \cdot 760} \quad (9)$$

$P_0$  - барометрическое давление (тор)

$T$  - температура в помещении, °К

По данным калибровки рассчитывают погрешность измерений.

Для калибровки пользуются медицинским шприцем емкостью 1 см<sup>3</sup>, специально приспособленным для этой цели. По возможности выбирают такой шприц, в котором цилиндрическая трубка имеет гладкую поверхность и одинаковый диаметр по всей длине. Для сокращения мертвого объема срезают металлический конец, предназначенный для надевания на него иглы, а основание иглы вставляют в отверстие металлического наконечника и закрепляют в нем сплавом Вуда. Для обеспечения герметичности места соединений заливают эпоксидной смолой, а на конец металлического поршня надевают наконечник из фторопласта, плотно прилегающий к стенкам цилиндра. Чертеж такого шприца дан на рис. 3-П. Перед началом измерений фторопластовый наконечник рекомендуется немного смазать вакуумной смазкой и проверить шприц на герметичность, для чего после набора воздуха в цилиндр на иглу надевают резиновую пробку и шприц опускают в стакан с водой. При сжатии воздуха в цилиндре путем нажатия на поршень не должно наблюдаться пузырей воздуха в местах соединений.

Практика показала, что при аккуратной эксплуатации установки калибровочный коэффициент сохраняет постоянное значение в течение нескольких лет. Желательно периодически один раз в 2-3 года калибровку повторять для проверки неизменности значения калибровочного коэффициента.

Сорботометр Цвет-211 [49] снабжен для проведения калибровки краном-дозатором с набором калиброванных петель емкостью 0,125; 0,25; 0,50; 1,0 и 2,0 см<sup>3</sup>. При работе на сорботометре калиб-



ровку проводят для каждой партии образцов после адсорбционных измерений.

### 3. Проведение адсорбционных измерений

#### А. Отбор и подготовка проб

При отборе пробы образца необходимо позаботиться, чтобы она была представительной. При необходимости отбирают среднюю пробу, соблюдая соответствующие правила [76, 77]; из средней пробы отбирают аналитическую пробу методом квартования [77]:

- 1) Аналитическую пробу измельчают и отбирают фракцию с размером частиц не более 3 мм. При исследовании грубодисперсных материалов ( $\sim 0,01 \text{ м}^2/\text{г}$ ) измельчение до размера частиц менее 3 мм не допускается.
- 2) Из полученной фракции берут необходимую навеску, высушивают ее до постоянного веса при температуре, зависящей от природы данного материала, и пересыпают в адсорбер. В случае гигроскопических образцов боксы с ними после сушительного шкафа охлаждают в эксикаторе и взвешивают в закрытом виде на аналитических весах; после пересыпки образца в адсорбер взвешивают пустой бокс. Перегрузка в адсорбер должна быть произведена быстро. Небольшое количество плотившейся при этом влаги из воздуха удаляется при последующей тренировке.
- 3) Шесть адсорберов с навесками присоединяют к тому узлу установки, который в данный момент является тренировочным, и надевают на него нагревательные печи.

#### Б. Тренировка образцов

Тренировка состоит из следующей последовательности операций:

- 1) Открыть баллон с гелием.
- 2) Открыть газовый редуктор, подающий гелий на тренировку, установив давление 1–2 атм.
- 3) Поставить переключающий кран 15 в положение, обеспечивающее выход газа из узла тренировки в атмосферу.
- 4) Открыть кран тонкой регулировки 8 на линии гелия.
- 5) Установить с помощью крана 8 скорость гелия, проходящего через узел тренировки, 30–50  $\text{см}^3/\text{мин}$ , измеряя ее пленоч-

ным расходомером.

- 6) Включить обогрев нагревательных печей, установив на авто-трансформаторе напряжение, соответствующее требуемой температуре тренировки.

#### В. Подготовка установки к измерениям

Порядок операций описан, когда в узле адсорбции находятся адсорберы с оттренированными образцами.

- 1) Открыть все вентили и краны на узле адсорбции после регулятора давления 5 для обеспечения свободного выхода газа в атмосферу.

- 2) Открыть редуктор 4, подающий гелий в узел адсорбции, установив давление 3–5 атм<sup>\*</sup>. Редуктор необходимо открывать постепенно так, чтобы давление на манометре после редуктора давления 5 не превышало 0,2 атм<sup>\*</sup>.

- 3) Отрегулировать с помощью регулятора расхода<sup>\*\*</sup> скорость гелия  $50 \pm 2 \text{ см}^3/\text{мин}$ , измеряя ее пленочным расходомером 20.

- 4) Открыть редуктор, подающий аргон в узел адсорбции, установив давление около 1 атм.

- 5) Повернуть трехходовой кран 9 так, чтобы аргон выходил в атмосферу через пленочный расходомер 10.

- 6) Открыть вентиль тонкой регулировки 8, установив скорость аргона 3,2–4,0  $\text{см}^3/\text{мин}$ , измеряя ее пленочным расходомером.

- 7) Повернуть трехходовой кран 9 так, чтобы аргон направлялся в смесительный кран 11.

- 8) Залить сосуд Дьюара, в который погружена ловушка 12 для вымораживания влаги из газовой смеси, жидким азотом. Во избежание подсоса воздуха в систему жидкий азот следует подавать в ловушку с такой скоростью, чтобы мыльная пленка в пленочном расходомере 20 все время двигалась вверх.

\* Указанные давления необходимо поддерживать для обеспечения нормальной работы редуктора давления РД-1 и регулятора расхода газа РРГПН-2.

\*\* Регулятор расхода РРГПН-2 (заранее) настраивается на нужный расход данного газа путем стачивания дроссельной иглы, входящей в цилиндрическое отверстие втулки; образующийся между ними зазор должен обеспечивать заданный расход. Степень стачивания иглы зависит от максимального (заданного) расхода и природы проходящего газа.



9) Включить ток разогрева нитей катарометра, установить, по амперметру выбранную силу тока.

10) За 20-30 мин. до окончания тренировки включить интегратор.

#### Г. Адсорбция

1) После окончания тренировки повернуть переключающий кран I5 в такое положение, чтобы узлы тренировки и адсорбции поменялись местами. Включить самопишущий прибор, если на время тренировки он был отключен.

2) Выключить обогрев нагревательных печей и снять их с адсорберов.

3) Установить нулевую линию на самописце и убедиться в ее стабильности.

4) После охлаждения адсорберов до температуры, близкой к комнатной, надеть на адсорберы поочередно, начиная с первого по ходу газа, сосуды Дьюара с жидким азотом, регулируя скорость охлаждения так, чтобы воздух не попадал в систему.

5) Подготовить для тренировки очередную партию образцов согласно разделу Б.

#### Д. Десорбция

После окончания адсорбции (признак - возвращение пера самописца к нулевой линии) начать адсорбционные измерения в следующей последовательности:

1) Включить движение ленты самописца и начало счета интегратора.

2) Снять сосуд Дьюара с последнего по ходу газа адсорбера, надеть на него стакан с водой комнатной температуры и проследить за процессом десорбции по движению пера самописца.

3) После возвращения пера самописца к исходной нулевой линии записать показания интегратора.

4) Провести десорбцию последовательно для всех остальных адсорберов, помня о том, что адсорберы с образцами, через которые проходил десорбированный газ, должны находиться при комнатной температуре.

#### 4. Отключение установки

Последовательность операций при отключении установки следующая:

1) Выключить интегратор, самопишущий потенциометр и ток накала нитей катарометра.

2) Снять сосуд Дьюара с вымораживающей ловушки.

3) По прошествии десятиминутного продувания ячеек катарометра газом закрыть вентили 8, регуляторы 5 и 4, краны I5 и I9, баллоны с газами.

#### IV. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В зависимости от методики измерений формулы для вычисления величин адсорбции имеют разный вид.

А. Калибровка и измерения проводятся в разное время.

1. Величина адсорбции  $\alpha$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$  находится по формулам [41]

$$\alpha = \frac{\kappa \cdot f_{\text{пр}}}{q} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{\kappa_1 \cdot \Pi_{\text{пр}}}{q} \quad (11)$$

$\kappa, \kappa_1$  - калибровочные коэффициенты, определяемые при калибровке по формулам (7), (8).

$f_{\text{пр}}$  - приведенная площадь десорбционного пика,  $\text{см}^2$ ,

$\Pi_{\text{пр}}$  - приведенные показания интегратора,

$q$  - навеска образца, г.

Формулу (10) используют, если нет интегратора, формулу (11), если установка снабжена интегратором.

Приведенные величины равны

$$f_{\text{пр}} = \frac{f_{\text{п}} \cdot W_{\text{см}}}{W_{\text{к}}} \quad (12)$$

$$\Pi_{\text{пр}} = \frac{\Pi_{\text{и}} \cdot W_{\text{см}}}{W_{\text{к}}} \quad (13)$$

$f_{\text{п}}$  - площадь десорбционного пика,

$W_{\text{см}}$  - объемная скорость газовой смеси при измерениях,  $\text{см}^3/\text{мин}$ ,

$W_{\text{к}}$  - объемная скорость газовой смеси при калибровке,  $\text{см}^3/\text{мин}$ ,

$\Pi_{\text{и}}$  - показания интегратора.

Величина адсорбции с учетом уравнений (12) и (13) выражается:

$$\alpha = \frac{\kappa \cdot f_{\text{п}} \cdot W_{\text{см}}}{q \cdot W_{\text{к}}} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{\kappa_1 \cdot \Pi_{\text{и}} \cdot W_{\text{см}}}{q \cdot W_{\text{к}}} \quad (15)$$



2. Парциальное давление адсорбата в смеси рассчитывается из соотношения

$$p = \frac{W}{W_{\text{см}}} \cdot P_0 \quad (I6)$$

$W$  – объемная скорость аргона, см<sup>3</sup>/мин.

Если смесь аргона с гелием заранее приготовлена в баллоне, то

$$p = c \cdot P_0 \quad (I7)$$

$c$  – концентрация аргона в объемных или мольных долях.

### 3. Расчет относительного давления

Упругость насыщенного пара переохлажденного жидкого аргона в зависимости от температуры может быть вычислена по эмпирическому уравнению [78]:

$$\lg P_0 = - \frac{0,05223 \cdot 6826,0}{T} + 6,9605 \quad (I8)$$

Температура жидкого азота, при которой проводятся адсорбционные измерения, и ее постоянство во времени зависят от количества примеси кислорода, содержащейся в жидком азоте. По мере испарения концентрация кислорода в смеси растет, а температура жидкого азота повышается. В табл.4 приведены значения упругости насыщенного пара аргона при различных температурах, вычисленные по формуле (I8). Аналогичная зависимость для азота дана в [71].

Таблица 4. Упругость насыщенного пара аргона

$T^{\circ}, K$	77,4	77,5	77,6	77,7	77,8	77,9	78,0
$\text{Тор}^*$	226,0	229,2	232,4	235,6	238,8	242,1	245,4

Если температура используемого жидкого азота меняется незначительно (менее  $0,15^{\circ}$ ), то можно пренебречь ее изменением и считать  $P_0 = \text{const}$ . В противном случае необходимо изменение температуры жидкого азота при адсорбции одним из известных способов, например, конденсационным термометром [73].

\* Для перевода давления в систему единиц СИ необходимо использовать соотношение:  $1 \text{ Тор} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$

4. Удельная поверхность вычисляется по уравнению:

$$S = F a_m = 4,73 \cdot a_m \quad (I9)$$

$F = 4,73$  – площадь в м<sup>2</sup>, которую занимает 1 см<sup>3</sup> НТД

аргона, адсорбированный мономолекулярным слоем, принимаемая  $\omega_{Ar} = 17,6 \text{ Å}^2$ . Соответствующая величина для

азота составляет  $4,39 \text{ м}^2/\text{см}^3$  при  $\omega_{N_2} = 16,2 \text{ Å}^2$ .

Формула для вычисления  $S$  по одной точке в соответствии с (I4), (I5) и (I9) уравнениями запишется в виде:

$$S = \frac{4,73 \cdot K f_n \cdot X \cdot W_{\text{см}}}{q W_k} \quad (20), \quad S = \frac{4,73 K_1 \Pi X W_{\text{см}}}{q W_k} \quad (21),$$

$$\text{где } X = \left(1 - \frac{p}{P_0}\right) \left(1 + \frac{P_0/p - 1}{c}\right) \quad (22)$$

Для упрощения расчетов по формулам (20) и (21) составляются таблицы (см. табл. I и 2 в приложении), в которых величина  $X$  приводится для разных значений  $\frac{p}{P_0}$ .

Емкость монослоя  $a_m$  может быть определена по нескольким адсорбционным измерениям, выполненным при разных  $\frac{p}{P_0}$ , путем построения графика в координатах уравнения БЭТ(I) или по одному адсорбционному равновесию по формуле Темкина (5). В первом случае на графике в координатах  $\frac{p/P_0}{a(1 - p/P_0)} = \varphi(p/P_0)$  получают прямую линию (рис.9).

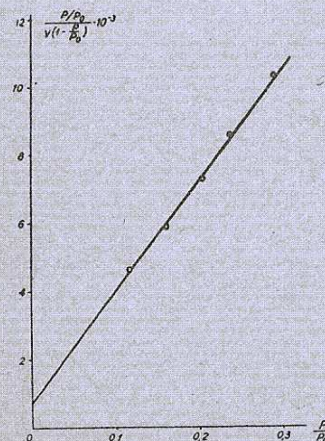


Рис.9. График БЭТ для адсорбции аргона при  $-196^{\circ}\text{C}$  на силикателе



Тангенс угла наклона прямой и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат  $b_0$ , связаны с величинами уравнения БЭТ следующими соотношениями:

$$a_m = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha + b_0} \quad (23)$$

$$c = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b_0} + 1 \quad (24)$$

Б. Калибровка проводится при каждом измерении

В этом случае формулы (12)–(15), (20), (21) не содержат поправочного множителя  $\frac{W_{cm}}{W_k}$ , и конечные формулы для расчета удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию имеют вид:

$$S = \frac{F \cdot V_k \cdot f_i \cdot X}{f_k \cdot q} \quad (25), \quad S = \frac{F \cdot V_k \cdot \Pi_i \cdot X}{\Pi_k \cdot q} \quad (26)$$

В. Сравнительный метод

Удельная поверхность образца  $S$  в этом методе находится из простых соотношений:

$$S = \frac{S_{\varepsilon} \cdot f_i \cdot q_{\varepsilon}}{f_{\varepsilon} \cdot q_i} \quad (27), \quad S = \frac{S_{\varepsilon} \cdot \Pi_i \cdot q_{\varepsilon}}{\Pi_{\varepsilon} \cdot q_i} \quad (28)$$

где  $S_{\varepsilon}$  – удельная поверхность эталона.

Величины в формулах (27) и (28) с индексом "э" относятся к эталонному образцу.

#### У. ПРИМЕР РАСЧЕТА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(Измерения велись по методике А)

##### 1. Построение графика в координатах уравнения БЭТ

Образец – силикагель.

$$q = 0,0146 \text{ г}$$

$$k_1 = 0,00025 \text{ см}^3/\text{ммг}$$

$$P_5 = 742 \text{ Тор}$$

$$P_0 = 226 \text{ Тор}$$

$$W_k = 50 \text{ см}^3/\text{мин.}$$

Опытные данные сведены в таблицу 5.

Таблица 5.

Расчетные данные для построения графика в координатах БЭТ

$\omega$ , см <sup>3</sup> /мин	1,83	2,64	3,31	3,98	4,86
$\omega$ см, см <sup>3</sup> /мин	51,22	53,50	52,83	54,39	54,50
P, Тор	26,51	36,61	46,49	54,30	66,17
P/P <sub>0</sub>	0,117	0,162	0,206	0,240	0,293
K·Π <sub>i</sub> , см <sup>3</sup>	0,404	0,459	0,489	0,499	0,535
α, см <sup>3</sup> /г	28,71	33,06	35,70	36,84	40,23
$\frac{P/P_0}{\alpha(1-P/P_0)} \cdot 10^3$	4,62	5,85	7,27	8,57	10,30

Из графика, построенного в координатах уравнения БЭТ (рис. 9), находим

$$b_0 = 0,7 \cdot 10^{-3} \quad \operatorname{tg} \alpha = 32,3 \cdot 10^{-3}$$

$$a_m = \frac{1 \cdot 10^3}{(32,3 + 0,7)} = 30,3 \quad c = \frac{32,3 \cdot 10^{-3}}{0,7 \cdot 10^{-3}} + 1 = 47$$

$$S = 4,73 \cdot 30,3 = 143 \text{ м}^2/\text{г}$$

2. Вычисление удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию.

Вычислим емкость монослоя по формуле Темкина (5) для адсорбционной точки, отвечающей оптимальному соотношению

$$\frac{P}{P_0} = 0,206$$

Из табл. I–II для  $\frac{P}{P_0} = 0,206$  найдем значение  $x = 0,855$  и по формуле (21) рассчитаем

$$a_m = 35,70 \cdot 0,855 = 30,52$$

$$S = 4,73 \cdot 30,52 = 144 \text{ м}^2/\text{г}$$



Тангенс угла наклона прямой и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат  $b_0$ , связаны с величинами уравнения БЭТ следующими соотношениями:

$$a_m = \frac{1}{\lg \alpha + b_0} \quad (23)$$

$$c = \frac{\lg \alpha}{b_0} + 1 \quad (24)$$

Б. Калибровка проводится при каждом измерении

В этом случае формулы (12)-(15), (20), (21) не содержат поправочного множителя  $\frac{W_{cm}}{W_k}$ , и конечные формулы для расчета удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию имеют вид:

$$S = \frac{F \cdot V_k \cdot f_{ii} \cdot X}{f_k \cdot q} \quad (25), \quad S = \frac{F \cdot V_k \cdot \Pi_{ii} \cdot X}{\Pi_k \cdot q} \quad (26)$$

В. Сравнительный метод

Удельная поверхность образца  $S$  в этом методе находится из простых соотношений:

$$S = \frac{S_{\Sigma} \cdot f_{ii} \cdot q_{\Sigma}}{f_{\Sigma} \cdot q_{ii}} \quad (27), \quad S = \frac{S_{\Sigma} \cdot \Pi_{ii} \cdot q_{\Sigma}}{\Pi_{\Sigma} \cdot q_{ii}} \quad (28)$$

где  $S_{\Sigma}$  - удельная поверхность эталона.

Величины в формулах (27) и (28) с индексом "Э" относятся к эталонному образцу.

#### У. ПРИМЕР РАСЧЕТА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(Измерения велись по методике А)

##### 1. Построение графика в координатах уравнения БЭТ

Образец-силикагель.

$$q = 0,0146 \text{ г}$$

$$K_1 = 0,00025 \text{ см}^3/\text{имп}$$

$$P_5 = 742 \text{ Тор}$$

$$P_0 = 226 \text{ Тор}$$

$$W_k = 50 \text{ см}^3/\text{мин.}$$

Опытные данные сведены в таблицу 5.

Таблица 5.

Расчетные данные для построения графика в координатах БЭТ

$\omega$ , см <sup>3</sup> /мин	1,83	2,64	3,31	3,98	4,86
$\omega$ см, см <sup>3</sup> /мин	51,22	53,50	52,83	54,39	54,50
P, Тор	26,51	36,61	46,49	54,30	66,17
P/P <sub>0</sub>	0,117	0,162	0,206	0,240	0,293
K·Π <sub>ii</sub> , см <sup>3</sup>	0,404	0,459	0,489	0,499	0,535
α, см <sup>3</sup> /г	28,71	33,06	35,70	36,84	40,23
$\frac{P/P_0}{\alpha(1-P/P_0)} \cdot 10^3$	4,62	5,85	7,27	8,57	10,30

Из графика, построенного в координатах уравнения БЭТ (рис.9), находим

$$b_0 = 0,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg \alpha = 32,3 \cdot 10^{-3}$$

$$a_m = \frac{1 \cdot 10^3}{(32,3 + 0,7)} = 30,3 \quad c = \frac{32,3 \cdot 10^{-3}}{0,7 \cdot 10^{-3}} + 1 = 47$$

$$S = 4,73 \cdot 30,3 = 143 \text{ м}^2/\text{г}$$

2. Вычисление удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию.

Вычислим емкость моно слоя по формуле Темкина (5) для адсорбционной точки, отвечающей оптимальному соотношению

$$\frac{P}{P_0} = 0,206$$

Из табл. I-II для  $\frac{P}{P_0} = 0,206$  найдем значение  $x=0,855$  и по формуле (21) рассчитаем

$$\alpha_m = 35,70 \cdot 0,855 = 30,52$$

$$S = 4,73 \cdot 30,52 = 144 \text{ м}^2/\text{г}$$



# VI. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Оценим погрешность измерения удельной поверхности по одному адсорбционному равновесию.

I. Калибровка проводится одновременно с измерениями (методика В)

Напишем обобщенное уравнение для расчета величины удельной поверхности на основании уравнений (16), (22) и (26):

$$S = \frac{F \cdot V_k \cdot \Pi_{II}}{\Pi_k \cdot q} \left(1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0}\right) \left(1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} + 1\right) \quad (29)$$

Погрешность измерения  $S$ , рассчитанная по уравнению (29), определяется систематической и случайной погрешностью измерения величин  $F, V_k, \Pi_{II}, \Pi_k, q, W, W_{cm}, P\delta, P_0, c$ .

Оценка систематической погрешности

В формуле (29) число влияющих величин более четырех, поэтому, в соответствии с [79], в предположении их равновероятного распределения для вычисления систематической относительной погрешности измерения поверхности  $S$  можно записать:

$$\delta_S = R_\Sigma \cdot \sqrt{\sum_i \delta_S^2(i)} \quad (30)$$

где  $R_\Sigma$  — коэффициент, зависящий от выбранной доверительной вероятности,

$\delta_S(i)$  — остаточная систематическая погрешность от  $i$ -ой влияющей величины,

Оценим относительную погрешность измерения отдельных величин, входящих в формулу (29).

1) Коэффициент  $F$ , равный  $\frac{N_A \omega_{Ar}}{22,4 \cdot 10^3}$ , зависит от величины  $\omega_{Ar}$ , и для аргона меняется в среднем на  $\pm 10\%$  [59], т.е.

$$\delta_o(F) = 10 \cdot 10^{-2}$$

2) Относительная погрешность измерения объема  $V_k$ , вводимого при калибровке в измерительную систему с помощью медицинского шприца, составляет в среднем  $\pm 1\%$  по нашим и литературным [75,81] данным, т.е.

$$\delta_o(V_k) = 1 \cdot 10^{-2}$$

3) Относительная погрешность обработки сигнала электронным цифровым интегратором не превышает  $\pm 0,5\%$  [48], т.е.

$$\delta(\Pi_k) = \delta(\Pi_{II}) = 0,5 \cdot 10^{-2}$$

4) Погрешность измерения массы образца на аналитических весах типа АДВ — 200 м [83] около  $0,0002$  г; при этом относительная погрешность измерения массы для оптимальных навесок ( $0,02-10$  г) составит

$$\delta(q) \leq 1 \cdot 10^{-2}$$

5) Вычислим относительную погрешность определения параметра

$$X = \left(1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0}\right) \left(1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} - 1\right) \quad (31)$$

$$\delta X(W) = \frac{\partial X}{\partial W} \cdot \frac{\Delta W}{X} = \left[ -\frac{P\delta}{W_{cm} \cdot P_0} \left(1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} - 1\right) - \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W^2 \cdot P\delta \cdot c} \left(1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0}\right) \right] \frac{\Delta W}{X}$$

$$\delta X(W_{cm}) = \frac{\partial X}{\partial W_{cm}} \cdot \frac{\Delta W_{cm}}{X} = \left[ \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm}^2 \cdot P_0} \left(1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} - 1\right) + \frac{P_0}{W \cdot P\delta \cdot c} \left(1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0}\right) \right] \frac{\Delta W_{cm}}{X}$$

$$\delta X(P\delta) = \frac{\partial X}{\partial P\delta} \cdot \frac{\Delta P\delta}{X} = \left[ -\frac{W}{W_{cm} \cdot P_0} \left(1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} - 1\right) - \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta^2 \cdot c} \left(1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0}\right) \right] \frac{\Delta P\delta}{X}$$

$$\delta X(P_0) = \frac{\partial X}{\partial P_0} \cdot \frac{\Delta P_0}{X} = \left[ \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0^2} \left(1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} - 1\right) + \frac{W_{cm}}{W \cdot P\delta \cdot c} \left(1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0}\right) \right] \frac{\Delta P_0}{X}$$

$$\delta X(c) = \frac{\partial X}{\partial c} \cdot \frac{\Delta c}{X} = \left[ -\frac{1}{c^2} \left( \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P\delta} - 1 \right) \left( 1 - \frac{W \cdot P\delta}{W_{cm} \cdot P_0} \right) \right] \frac{\Delta c}{X}$$



Наши исследования показали, что погрешность измерения скорости газовых потоков пленочным расходомером может быть доведена до  $\pm 0,5\%$  при соблюдении оптимальных параметров и условий измерений (см. раздел IV), как и в [81,82], т.е.

$$\delta(W) = \delta(W_{cm}) = 0,5 \cdot 10^{-2}$$

Погрешность измерения барометрического давления составляет менее  $0,1\%$ , то есть  $\delta(P_d) = 0,1 \cdot 10^{-2}$

Давление насыщенного пара  $P_0$  переохлажденного жидкого аргона вычисляется по эмпирическому уравнению [78] с относительной погрешностью

$$\delta(P_0) = 0,1 \cdot 10^{-2}$$

Значение константы  $C$  меняется для веществ разной химической природы в среднем на  $30\%$ , т.е.  $C = 50 \pm 15$  [59], тогда  $\delta(C) = 30 \cdot 10^{-2}$

Оценим относительную погрешность определения параметра  $X$  для оптимальных условий измерения удельной поверхности:

$$\frac{P}{P_0} = 0,2, \quad W_{cm} = 50 \text{ см}^3/\text{мин}$$

Если принять  $P_d = 750 \pm 0,75 \text{ Тор}$   $P_0 = 226 \pm 0,23 \text{ Тор}$

и  $C = 50 \pm 15$ , то получим  $P = 226,0,2 = 45 \text{ Тор}$   
 $W = 3 \pm 0,015 \text{ см}^3/\text{мин}$

и  $X = 0,864$  из формулы (31). Таким образом,

$$\delta X(W) = \left( \frac{750 \cdot 1,084}{50 \cdot 226} + \frac{50 \cdot 226 \cdot 0,8}{3^2 \cdot 750 \cdot 50} \right) \cdot \frac{0,015}{0,864} = 0,17 \cdot 10^{-2}$$

$$\delta X(W_{cm}) = \left( \frac{3 \cdot 750 \cdot 1,084}{50^2 \cdot 226} + \frac{226 \cdot 0,8}{3 \cdot 750 \cdot 50} \right) \cdot \frac{0,25}{0,864} = 0,17 \cdot 10^{-2}$$

$$\delta X(P_d) = \left( \frac{3 \cdot 1,084}{50 \cdot 226} + \frac{50 \cdot 226 \cdot 0,8}{3 \cdot 750^2 \cdot 50} \right) \cdot \frac{0,75}{0,864} = 0,026 \cdot 10^{-2}$$

$$\delta X(P_0) = \left( \frac{3 \cdot 750 \cdot 1,084}{50 \cdot 226^2} + \frac{50 \cdot 0,8}{3 \cdot 750 \cdot 50} \right) \cdot \frac{0,23}{0,864} = 0,036 \cdot 10^{-2}$$

$$\delta X(C) = \left( \frac{50 \cdot 226}{3 \cdot 750} - 1 \right) \cdot \frac{0,8 \cdot 15}{50^2 \cdot 0,864} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

Рассчитаем относительную погрешность измерения параметра  $X$  по формуле

$$\delta X = k \sqrt{[\delta X(W)]^2 + [\delta X(W_{cm})]^2 + [\delta X(P_d)]^2 + [\delta X(P_0)]^2 + [\delta X(C)]^2}$$

При доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  коэффициент  $k = 1,1$ .

Тогда

$$\delta X = 1,1 \sqrt{2 \cdot (0,17 \cdot 10^{-2})^2 + (0,026 \cdot 10^{-2})^2 + (0,036 \cdot 10^{-2})^2 + (2,2 \cdot 10^{-2})^2} = 2,4 \cdot 10^{-2}$$

По формуле (30):

$$\delta_s = 1,1 \sqrt{(10 \cdot 10^{-2})^2 + (1 \cdot 10^{-2})^2 + 2 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2})^2 + (1 \cdot 10^{-2})^2 + (2,4 \cdot 10^{-2})^2} = 11 \cdot 10^{-2}$$

Выполненный расчет показывает, что систематическая погрешность измерения удельной поверхности в основном определяется погрешностью, связанной с изменением посадочной площадки аргона. В сравнительных измерениях, когда изучается относительное изменение поверхности адсорбентов или катализаторов одинакового химического состава, можно принять  $\omega_{Ar} = \text{const.}$

Тогда

$$\delta_X = 1,1 \sqrt{0,06 \cdot 10^{-4}} = 0,27 \cdot 10^{-2}$$

$$= 1,1 \sqrt{(1 \cdot 10^{-2})^2 + 2 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2})^2 + (1 \cdot 10^{-2})^2 + (0,27 \cdot 10^{-2})^2} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad (32)$$

Из приведенного расчета видно, что значительный вклад в общую погрешность вносит составляющая измерения массы. Практически с навесками  $0,02 \text{ г}$ , для которых  $\delta(q) = 1 \cdot 10^{-2}$ , приходится работать редко. Чаще всего измерения проводятся с навесками более  $0,05 \text{ г}$ , тогда, согласно (33),  $\delta_s = 1,1 \sqrt{1,733 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \quad (33)$



## 2. Калибровка и измерения проводятся в разное время (методика А)

В этом случае уравнение для расчета удельной поверхности имеет вид:

$$S = \frac{F \cdot K \cdot \Pi}{g} \left( 1 - \frac{W \cdot P_{\delta}}{W_{cm} \cdot P_0} \right) \left( 1 + \frac{W_{cm} \cdot P_0}{W \cdot P_{\delta}} + 1 \right) \frac{W_{cm}}{W_K} \quad (34)$$

Оно отличается от уравнения (29) на множитель  $\frac{W_{cm}}{W_K}$ . Дополнительная систематическая погрешность, вносимая этим членом

$\delta\left(\frac{W_{cm}}{W_K}\right) = \sqrt{2 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2})^2}$ , незначительна и не влияет на конечный результат, т.е. погрешность измерения удельной поверхности остается  $\delta_S = 11 \cdot 10^{-2}$

Для случая  $\omega_{Ar} = \text{const}$  согласно (33) суммарная погрешность будет

$$\delta_S = 1,1 \sqrt{1,733 \cdot 10^{-4} + 2(0,5 \cdot 10^{-2})^2} = 1,1 \cdot 1,5 = 1,65 \cdot 10^{-2}$$

вместо  $\delta_S = 1,4 \cdot 10^{-2}$

## 3. Сравнительный метод (методика В)

По формуле (28) оценим погрешность  $\delta_S$  для случая  $\omega_{Ar} = \text{const}$ . Погрешность определения удельной поверхности эталона на объемной прецизионной установке  $\delta_{S_3} = 1 \cdot 10^{-2}$  [73]

$$\delta_S = 1,1 \sqrt{(1 \cdot 10^{-2})^2 + 2(0,5 \cdot 10^{-2})^2 + 2(0,4 \cdot 10^{-2})^2} = 1,5 \cdot 10^{-2}, \text{ т.е.}$$

систематическая погрешность измерений удельной поверхности по различным методикам (А, Б, В) изменяется менее, чем на 20%.

### Оценка случайной погрешности

Случайная погрешность определения удельной поверхности по формуле (29) будет обуславливаться многими факторами. В нее войдут: 1) погрешность интегрирования при калибровке и измерениях, связанные с правильностью установки начала нулевого отсчета при интегрировании; 2) погрешности, вызванные флуктуациями нулевой линии прибора в десорбционном процессе, 3) погрешности, вызванные непостоянством температуры жидкого азота при адсорбционных измерениях, зависящие от начального содержания примесей кислорода в жидком азоте, изменения состава жидкого азота при испарении, а также от величины

атмосферного давления; 4) погрешности, связанные с непостоянством скорости газовых потоков и изменением концентрации аргона в газовой смеси; 5) погрешности, связанные с нелинейностью катарометра; 6) погрешности, связанные с изменениями атмосферного давления и температуры окружающей среды, и др. Случайную погрешность можно оценить экспериментально, проведя большое количество измерений удельной поверхности образцов на установке. В Институте катализа проводятся систематические измерения удельной поверхности эталонных образцов методом тепловой десорбции аргона по методике А. Эти образцы находятся в хроматографических установках для контроля за их работой. Поверхность эталонных образцов измерена на прецизионной объемной адсорбционной установке с погрешностью менее  $\pm 1\%$ . Измерения удельной поверхности эталонных образцов ведутся в течение ряда лет и результаты наблюдений систематизируются. Обработка результатов наблюдений [79, 80] показывает, что оценка среднего квадратического отклонения (СКО) среднего арифметического из большого числа измерений ( $n > 150$ ) составляет для методики А  $S_{\bar{x}} = 4\%$ .

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

$n$  — число измерений,  $\bar{x}$  — среднее арифметическое значение измеряемой величины.

Исследования показали, что при расчете удельной поверхности сравнительным методом по формуле (28)  $S_{\bar{x}} = 2,5\%$ . При измерении удельной поверхности на сорботометре ЦВЕТ-2И [49] по методике Б —  $S_{\bar{x}} = 1\%$ . Сходство методик В и Б состоит в том, что адсорбционные измерения (десорбционные пики для исследуемых образцов) и сравнительные (в первом случае десорбционные пики для эталонного образца, во втором — проявительные пики при калибровке) проводились в одних и тех же условиях. Поэтому должны автоматически исключаться погрешности, связанные с нелинейностью катарометра, изменением скорости газового потока, изменением барометрического давления, температуры и др. Разница между ними состоит в том, что в методике В аргоно-гелиевая смесь готовилась в каждом опыте смешением аргона и гелия в трехходовом смесительном кране и концентрация аргона, определяемая по соотношению скоростей газовых потоков, менялась от опыта к опыту в заданном интер-



вале (от 6 до 7,5%) в соответствии с изменением  $\frac{P}{P_0} = 0,20-0,25$ , во втором – использовалась газовая смесь постоянной известной концентрации, заранее приготовленная в баллоне. Разницу в оценке СКО наблюдений по методике В (2,5%) и методике Б (1%) можно объяснить дополнительной погрешностью, связанной с измерением поверхности при разных относительных давлениях в первом случае, в отличие от второго, для которого при заранее приготовленной смеси  $\frac{P}{P_0} = \text{const.}$

Оценка общей погрешности измерения удельной поверхности

Если отношение систематической погрешности к оценке СКО  $\frac{\delta_s}{S_{\bar{x}}} > 8$ , то можно пренебречь случайной погрешностью и точность результата измерений характеризовать лишь систематической погрешностью [79].

При измерениях удельной поверхности с помощью сорбметра ЦВЕТ-211 по методике Б [49] случайной погрешностью при  $\omega_{Ar} = \text{const.}$  можно пренебречь [59], и точность результата измерений будет определяться систематической погрешностью равной 11%. Как показал предыдущий анализ, для установки ИК-73 точность результата измерений будет определяться суммарной погрешностью.

Сделаем оценку суммарной погрешности согласно [79].

1. Измерение удельной поверхности по методике А,  $\omega_{Ar} \neq \text{const.}$

Результирующая погрешность  $\Delta$  вычисляется по формуле:

$$\Delta = (tg)_{\Sigma} \cdot S_{\Sigma}; \quad S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\delta}^2 + S_{\bar{x}}^2}; \quad S_{\delta} = \frac{\delta_s}{\sqrt{3}};$$

$$(tg)_{\Sigma} = \frac{(tg)_{\bar{x}} \cdot S_{\bar{x}} + \delta_s}{S_{\bar{x}} + S_{\delta}}$$

$tg$  – коэффициент Стьюдента

$$S_{\delta} = \frac{11}{\sqrt{3}} = 6,2 \quad S_{\Sigma} = \sqrt{6,2^2 + 4^2} = 7,4$$

Для  $n > 120$  и доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$

$$(tg)_{\bar{x}} = 2$$

$$(tg)_{\Sigma} = \frac{2 \cdot 4 + 11}{4 + 6,2} = 1,86 \quad \Delta = 1,86 \cdot 7,4 = 14\%$$

2. Измерение удельной поверхности по методике А,  $\omega_{Ar} = \text{const.}$

$$S_{\delta} = \frac{1,65}{\sqrt{3}} = 0,95 \quad S_{\Sigma} = \sqrt{0,95^2 + 4^2} = \sqrt{16,95} = 4,1$$

$$(tg)_{\Sigma} = \frac{2 \cdot 4 + 1,65}{4 + 0,95} = 1,95 \quad \Delta = 1,95 \cdot 4,1 = 8\%$$

3. Измерение удельной поверхности сравнительным методом В

$$S_{\delta} = \frac{1,5}{\sqrt{3}} = 0,87 \quad S_{\Sigma} = \sqrt{0,87^2 + 2,5^2} = 2,65$$

$$(tg)_{\Sigma} = \frac{2 \cdot 2,5 + 1,5}{2,5 + 0,87} = 1,93 \quad \Delta = 1,93 \cdot 2,65 = 5\%$$

Результат измерения удельной поверхности образца **силикагеля** в приведенном выше примере по методике А запишется:

$$S = 144 \pm 20 \quad (0,95)$$

Тот же самый результат, если он получен по сравнительной методике В, запишется так:

$$S = 144 \pm 7 \quad (0,95)$$

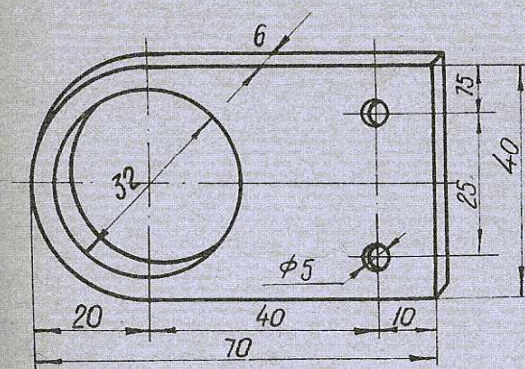
Однако приведенный анализ не учитывает погрешностей самого метода БЭТ, вызванных допущениями, лежащими в его основе. Оценить отдельные составляющие этих погрешностей, например, погрешность определения емкости моно слоя на реальных неоднородных поверхностях, на которых молекулы взаимодействуют друг с другом, в настоящее время практически недостижимо. Суммарная погрешность определения удельной поверхности методом БЭТ, полученная путем сопоставления величин поверхности, измеренных по БЭТ, с другими независимыми методами (электронная микроскопия, по теплотам смачивания и др.) оценивается в 10-20% [1,17]. Поскольку чаще всего требуется знать не абсолютное значение величины поверхности, а ее относительные изменения в том или ином процессе (например, изменение удельной поверхности адсорбентов или катализаторов)



УП. МОНТАЖ УСТАНОВКИ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К РАБОТЕ

Горизонтальные перегородки на стенде для удобства делаются съёмными, и их можно по желанию передвигать по высоте стенда. Очистительные колонки закрепляются на стенде с помощью скобок из жести. Краны крепятся при помощи металлических держателей (рис. II), куда они плотно вставляются на резиновых кольцах, вырезанных из резиновых пробок нужного диаметра. Ловушка укрепляется в угловом держателе (рис. I2) с помощью резиновых колец. Стекланные трубки, к которым присоединяются адсорберы, закрепляются скобками или специальными держателями (рис. I3). Катарометр в чехле крепится также на стенде. Установить его следует в таком месте, чтобы он находился подальше от нагревательных печей и сосудов Дьюара с жидким азотом. Сосуды Дьюара помещаются в чехлы из плотного материала, к которым пришивается две петли. При надевании сосудов Дьюара на охлаждающую ловушку или на адсорберы с образцами катализаторов они вешаются с помощью петель на болты, ввинченные в боковые отверстия соответствующих держателей.

52



53



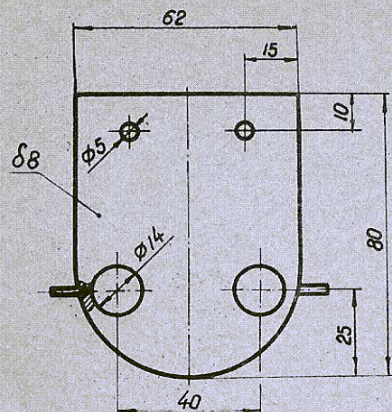


Рис. 13. Металлический держатель трубок

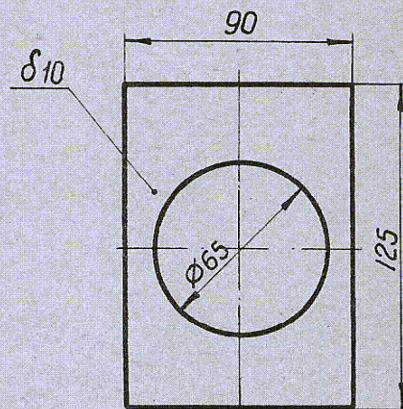


Рис. 14. Держатель печи

К раме на концах крепятся две дюралевых планки, заканчивающиеся крючками (рис. 16), с помощью которых ее можно повесить на стенд установки. При подготовке к тренировке образцов рама поднимается за стержни, каждый из адсорберов помещается в отдельную печь, и рама подвешивается на стенд. Свободное перемещение держателей необходимо вследствие того, что адсорберы имеют гибкое соединение с установкой (с помощью вакуумных шлангов) и расстояние между ними может меняться. Каждая печь закрывается асбоцементовой крышкой, состоящей из двух половинок (рис. 17).

Вентили тонкой регулировки, дозирующее устройство закрепляются на стенде металлическими скобками. Газы подводятся от баллонов к вентилям точной регулировки с помощью медных трубок диаметром 4–6 мм.

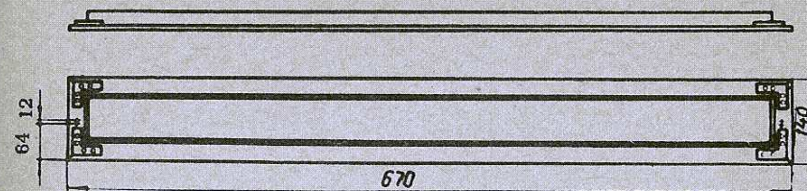


Рис. 15. Рама для крепления печей

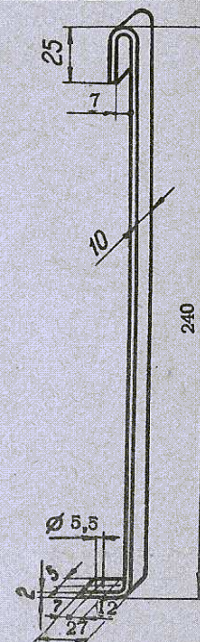


Рис. 16. Держатель рамы

После закрепления всех деталей на стенде производится спайка стеклянных частей установки трубками диаметром 7–8 мм. Стеклянные детали соединяются с металлическими при помощи вакуумных шлангов, для герметичности места соединения рекомендуется смазать вакуумной смазкой.

По окончании пайки все краны смазывают вакуумной смазкой, и производится проверка на герметичность всей системы. Стеклянные детали лучше всего проверить до монтажа на отсутствие течей с помощью искрового течеискателя, присоединив их вакуумным шлангом к форвакуумному насосу. Чтобы проверить на герметичность всю установку, нужно создать давление в ней 200–300 мм.рт.ст., закрыв вход и выход. Если падение давления в системе не превышает 1 мм за 10 мин, установку можно считать герметичной. Если в системе имеется течь, дефектный



участок, можно найти, закрывая поочередно краны.

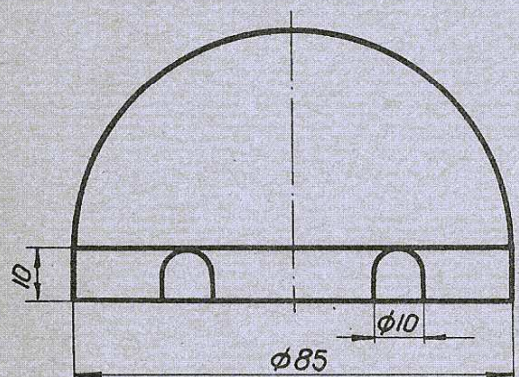
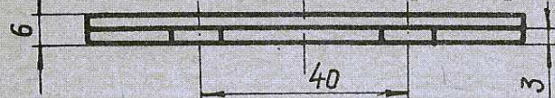


Рис.17.  
Крышка для печи.

Обнаруженные места течей следует запаять, а ненадежные краны заменить новыми.

После этого приступают к регенерации осушительных средств и хромоникелевого катализатора, если они имеются. Регенерация окиси алюминия или силикагеля производится сухим гелием (для чего гелий из баллона пропускается через ловушку с жидким азотом), поступающим через трехходовой кран в верх колонки [47] с осушителем со скоростью приблизительно  $5-10 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Осушка производится при температуре около  $400^\circ\text{C}$ , которая устанавливается с помощью регулятора напряжения типа РНО-250-2 до полного прекращения выделения паров воды. Охлаждение колонки до комнатной температуры происходит в токе гелия.

Восстановление хромоникелевого катализатора производится водородом, который подается непосредственно из баллона с редуктором, при температуре  $280-300^\circ$  (не выше  $320^\circ$  во избежание спекания катализатора). Образующиеся пары воды конденсируются в холодильнике (рис.9-П), который соединяется с выходной трубкой колонки резиновым шлангом. Холодильник охлаждается проточной водой, а конденсат собирается в нижней части холодильника, водород выходит через боковой отросток сборника конденсата. Окончание восстановления определяется

по прекращению образования конденсата, после чего обогрев колонки выключается и она охлаждается до комнатной температуры в токе водорода. Колонку с восстановленным катализатором нужно оберегать от попадания в нее воздуха.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surface area determination, Butterworths, London, 1970
2. W.G. Palmer, R.E.D. Clark, Proc. Roy. Soc., A149, 360, 1935
3. W.W. Ewing, F.W.J. Liu, J. Colloid. Sci., 8, 204, 1953
4. W.D. Harkins, G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1362, 1944
5. А.И.Августиник, В.Д.Джансис, Ж.прикл. химии, 24, 433, 1951
6. Б.В.Дерягин, Докл. АН СССР, 53, 627, 1946; Коллоидн.Ж., 8, 27, 1946
7. R.M. Barrer, D.M. Grove, Trans. Faraday Soc., 47, 826, 1951
8. В.М. Лукьянович, Л.В.Радужкевич, сб.Методы исследования высокодисперсных и пористых тел. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр.39; Е.А.Леонтьев, В.М.Лукьянович, 1958, стр.19; В.М. Лукьянович. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Изд-во АН СССР, М., 1960.
9. Е.А.Порай-Кошиц, Сб.Методы исследования высокодисперсных и пористых тел. Изд-во АН СССР, 1953, стр.3; Е.А.Порай-Кошиц, В.Н.Филипович, 1958, стр.7
10. А.Н.Фрумкин, А.И.Шлыгин, Изв.АН СССР, Сер.хим., 773, 1936; А.И.Плетьюшкина, Г.М.Хомченко, Г.Д.Вовченко, Каталитические реакции в жидкой фазе. Изд-во Каз.АН СССР, Алма-Ата, 1963, стр.295
11. Н.Е.Брежнева, сб.Проблемы кинетики и катализа. Изд-во АН СССР, М-Л, 5, 1948, стр.315
12. А.В.Киселев, Успехи химии, 14, 367, 1945
13. М.М.Дубинин, сб.Основные проблемы теории физической адсорбции, "Наука", М., 1970, стр.251
14. С. Брунауэр. Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948, стр.276
15. П.Эммет, сб.Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955, стр.328.
16. П.Джейкобс, Ф.Томпкинс, сб.Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961, стр.125.

17. С.Грегг, К.Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, "Мир", М., 1970.
18. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938
19. A.Z. McClellan, H.F. Harnsberger, J. Coll. Interface Sci., 23, 577, 1967
20. B.C. Lippenc, J.H. de Bour, J. Catalysis, 4, 1319, 1965
21. K.S.W. Sing, Chem. Ind., 1520, 1968; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79, 724, 1975
22. И.К.П.Брукхофф, Б.Г.Линсен, Сб.Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, "Мир", М., 1973, стр.23.
23. Р.В.Заграфская, А.П.Карнаухов, В.Б.Фенелонов, Кинетика и катализ, 17, 730, 1976.
24. А.В.Киселев, сб.Методы исследования высокодисперсных и пористых тел. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр.86.
25. O. Kadlec, Czechoslov. Chem. Comm., 36, 2415, 1971.
26. М.М.Дубинин, Т.И.Изотова, О.Кадлец, О.Л.Крайнова. Изв.АН СССР, Сер.хим., № 6, 1232, 1975.
27. М.И.Темкин. Ж.физ.химии, 29, 1610, 1955.
28. L.A. Wooten, C.B. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 65, 113, 1943
29. R.A. Beebe, J.B. Beckwith, J.H. Honig, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1554, 1945
30. Н.Е.Буянова, А.П.Карнаухов, Кинетика и катализ, 7, 184, 1966.
31. W.A. Cannon, Nature, 197, 1000, 1963.
32. G. Beurton, P. Bussiere, Surface area determination, Butterworths, London, 1970, p.217.
33. P. Chénobault, A. Schürenkampfer, J. Phys. Chem., 69, 2300, 1965
34. А.В.Киселев, Я.И.Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, "Наука", М., 1967.
35. М.С.Вигдергауз, Р.И.Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, "Наука", М., 1970
36. С.З.Рогинский, М.И.Яновский, А.Д.Берман, Основы применения хроматографии в катализе, "Наука", М., 1972.



37. А.П.Карнаухов, Н.Е.Буянова. В кн.Физико-химическое применение газовой хроматографии, "Химия", М., 1973, стр.187
38. T. Paryjczak, *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, Państwowe wydawnictwo naukowe, Warszawa, 1975.
39. E. Gluzauf, *Nature* 156, 448, 1945; *J.Chem.Soc.* 1302, 1321, 1947
40. Г.Шай, Теоретические основы хроматографии газов, М, ИЛ, 1963
41. F.M. Nelson, F.T. Eggertsen, *Anal. Chem.* 30, 1387, 1958
42. Г.А.Газиев, М.И.Яновский, В.В.Бражников, Кинетика и катализ, 1, 548, 1960.
43. А.В.Киселев, Р.С.Петрова, К.Д.Щербакова, Кинетика и катализ, 5, 526, 1964.
44. Н.Е.Буянова, А.П.Карнаухов, В.Т.Рыбак, Кинетика и катализ, 12, 670, 1971.
45. Н.Е.Буянова, Г.Б.Гудкова, А.П.Карнаухов, Кинетика и катализ, 8, 428, 1967
46. Н.Е.Буянова, Г.Б.Гудкова, А.П.Карнаухов, Кинетика и катализ, 6, 1085, 1965.
47. Н.Е.Буянова, А.П.Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, "Наука", Новосибирск, 1965.
48. Ю.А.Алабужев, Сб. Электронная техника в автоматике под ред.Ю.И.Конева, вып.8, "Советское радио", 1976, стр.257
49. Yu.A. Alabuzhev, N.E. Buyanova, A.P. Karnaukhov, N.P. Manyakin, V.L. Khudyakov, Ya.I. Yashin, *Kinet. Catal. Lett.*, 5, 383, 1976
50. Б.Г. Аристов А.В.Киселев, Ж.Физ.химии, 37, 2520, 1963
51. А.П.Карнаухов, Кинетика и катализ, 3, 583, 1962
52. А.В. Киселев, Е.В.Храпова, Коллоидн.ж., 19, 572, 1957
53. А.П.Карнаухов. Докторская диссертация, Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1972
54. М.М.Дубинин, Е.Г.Жуковская, Е.Д.Заверина, Н.Е.Неймарк, Р.Ю.Шейнфайн, Изв.АН СССР, Отд.хим.наук, 588, 1960
55. R.Bowers, *Phil. Mag.*, 44, 467, 1953
56. J.D. Curruthers, D.A. Payne, K.S.W. Sing, L.J. Stryker, *J.Coll.Interf.Sci.* 36, 205, 1971
57. А.П.Карнаухов, Адсорбция и пористость, "Наука", М, 1976, стр.88
58. L. Meyer, *Z. Phys. Chem., N.F.*, 16, 391, 1958
59. A.V. Bobylev, N.E. Buyanova, A.P. Karnaukhov, V.I. Khudyakov, N.P. Manyakin, *Kinet. Catal. Lett.*, 5, 389, 1976
60. M.L. Corrin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 4061, 1951
61. S. Ross, W. Winkler, *J. Coll. Sci.*, 10, 319, 330, 1955
62. А.В.Киселев, Е.В.Храпова, Коллоидн.ж., 23, 163, 1961
63. А.А. Исирикян А.В.Киселев, Ж.Физ.химии, 37, 1776, 1963
64. S. Ross, W.W. Fultz, *J. Coll.Sci.*, 13, 397, 1958
65. Б.Г.Аристов, А.В.Киселев, Коллоидн.ж., 29, 631, 1967
66. И.Е.Неймарк Р.Ю.Шейнфайн, Силикагель, его назначение, получение, свойства и применение, "Наукова думка", Киев, 1973, стр.122.
67. Ю.А.Алабужев, Автометрия, № 1, 56, 1976
68. E. Cremer, H. Huck, *Glastechn. Ber.*, 37, 511, 1964
69. S. Brunauer, in *Surface area determination*, Butterworths, London, 1970, p.72.
70. В.Иннес, Экспериментальные методы исследования катализаторов под ред.Р.Андерсона, "Мир", М, 1972, стр.49
71. М.Е.Лебедев, Кислород, № 3, 7, 1948
72. В.В.Бражников, Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, "Наука", М, 1974
73. Сб.Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии под ред.А.В.Киселева, В.П.Древита, Изд-во МГУ, М, 1973, стр.214
74. Н.Г.Фарзана, Л.В.Плясов, Автоматические детекторы газов, в серии: Физические и физико-химические методы контроля состава и свойств вещества, "Энергия", М, 1972
75. Приборы для хроматографии, "Машиностроение", М, 1973, стр.23
76. ГОСТ 3885-73. Правила приемки, отбора проб, фасовка, упаковка и маркировка.
77. Ж.Ф.Галинов, Г.Г.Дубинина, Р.М.Масагутов, Методы анализа катализаторов нефтепереработки, "Химия", М., 1973, стр.9
78. *Handbook of chemistry and physics*, 37th Ed., Vol. II, p. 2240, 1955-56.
79. Методы обработки результатов наблюдений при измере-



- ниях, Труды метрологических институтов СССР, вып. 134 (194),  
Изд-во стандартов, М.-Л., 1972
80. А.Н.Зайдель, Ошибки измерений физических величин, Наука,  
Л, 1974
81. Руководство по газовой хроматографии под ред. Х.Г.Штрuppe,  
Э.Лейбнитца, Мир, М., 1969, стр. 166
82. С.Д.Ногаре, Р.С.Джувет, Газожидкостная хроматография,  
Изд-во ИЛ, Недра, Л, 1966, стр. 186
83. Н.М.Рудо, Лабораторные весы и точное взвешивание, Стан-  
дартиздат, 1963
84. Современное состояние жидкостной хроматографии, под ред.  
Дж.Киркланда, Мир, М., 1974, стр. 63

#### П Р И Л О Ж Е Н И Е



Таблица I. Значение параметра X для адсорбции аргона  
 $t = -195,8^{\circ}$ ,  $C=50$ ,  $P_0=226$  тор

P/P <sub>0</sub>	X	P/P <sub>0</sub>	X	P/P <sub>0</sub>	X	P/P <sub>0</sub>	X
I	2	3	4	5	6	7	8
0,100	1,062	0,146	0,954	0,192	0,876	0,238	0,811
0,101	1,059	0,147	0,952	0,193	0,875	0,239	0,810
0,102	1,056	0,148	0,950	0,194	0,873	0,240	0,808
0,103	1,053	0,149	0,948	0,195	0,871	0,241	0,807
0,104	1,050	0,150	0,946	0,196	0,870	0,242	0,806
0,105	1,047	0,151	0,944	0,197	0,869	0,243	0,804
0,106	1,045	0,152	0,943	0,198	0,867	0,244	0,803
0,107	1,042	0,153	0,941	0,199	0,866	0,245	0,802
0,108	1,039	0,154	0,939	0,200	0,864	0,246	0,800
0,109	1,036	0,155	0,937	0,201	0,862	0,247	0,799
0,110	1,034	0,156	0,935	0,202	0,861	0,248	0,798
0,111	1,031	0,157	0,934	0,203	0,860	0,249	0,796
0,112	1,029	0,158	0,932	0,204	0,858	0,250	0,795
0,113	1,026	0,159	0,930	0,205	0,857		
0,114	1,023	0,160	0,928	0,206	0,855		
0,115	1,020	0,161	0,926	0,207	0,853		
0,116	1,018	0,162	0,924	0,208	0,852		
0,117	1,016	0,163	0,923	0,209	0,851		
0,118	1,014	0,164	0,921	0,210	0,849		
0,119	1,011	0,165	0,919	0,211	0,848		
0,120	1,009	0,166	0,918	0,212	0,846		
0,121	1,006	0,167	0,916	0,213	0,844		
0,122	1,004	0,168	0,914	0,214	0,843		
0,123	1,002	0,169	0,913	0,215	0,842		
0,124	1,000	0,170	0,911	0,216	0,840		
0,125	0,998	0,171	0,909	0,217	0,839		
0,126	0,995	0,172	0,908	0,218	0,838		
0,127	0,993	0,173	0,906	0,219	0,836		
0,128	0,991	0,174	0,904	0,220	0,835		
0,129	0,989	0,175	0,903	0,221	0,834		
0,130	0,987	0,176	0,901	0,222	0,832		

I	2	3	4	5	6	7	8
0,131	0,985	0,177	0,899	0,223	0,831		
0,132	0,982	0,178	0,898	0,224	0,830		
0,133	0,980	0,179	0,897	0,225	0,828		
0,134	0,978	0,180	0,895	0,226	0,827		
0,135	0,976	0,181	0,894	0,227	0,826		
0,136	0,974	0,182	0,892	0,228	0,824		
0,137	0,972	0,183	0,890	0,229	0,823		
0,138	0,970	0,184	0,889	0,230	0,822		
0,139	0,968	0,185	0,887	0,231	0,820		
0,140	0,966	0,186	0,885	0,232	0,819		
0,141	0,964	0,187	0,884	0,233	0,818		
0,142	0,962	0,188	0,882	0,234	0,816		
0,143	0,960	0,189	0,880	0,235	0,815		
0,144	0,958	0,190	0,879	0,236	0,814		
0,145	0,956	0,191	0,878	0,237	0,812		



Таблица 2. Значения параметра  $X$  для адсорбции азота  
 $t = -195,8^{\circ}$ ;  $C = 100$ ;  $P_0 = 758$  тор

$P/P_0$	$X$
0,100	0,981
0,105	0,971
0,110	0,962
0,115	0,953
0,120	0,944
0,125	0,936
0,130	0,928
0,135	0,920
0,140	0,912
0,145	0,905
0,150	0,898
0,155	0,891
0,160	0,885
0,165	0,878
0,170	0,871
0,175	0,864
0,180	0,858
0,185	0,851
0,190	0,845
0,195	0,838
0,200	0,832
0,205	0,826
0,210	0,820
0,215	0,814
0,220	0,807
0,225	0,801
0,230	0,795
0,235	0,790
0,240	0,784
0,245	0,778
0,250	0,773

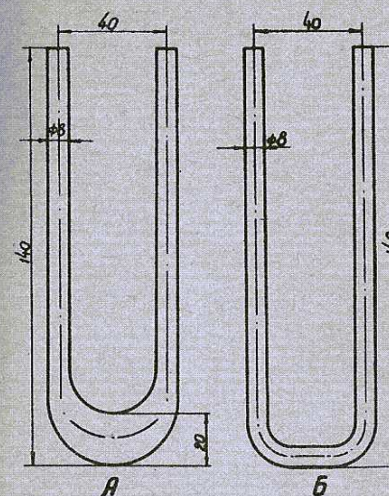
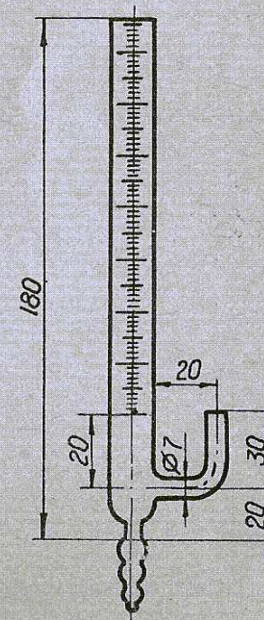


Рис. 1.  
 Адсорберы для больших (А)  
 и малых (Б) навесок

Рис. 2. Пленочный  
 расходомер





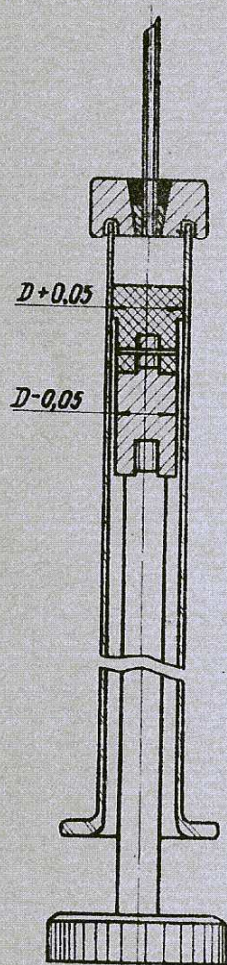


Рис. 3. Шприц для калибровки

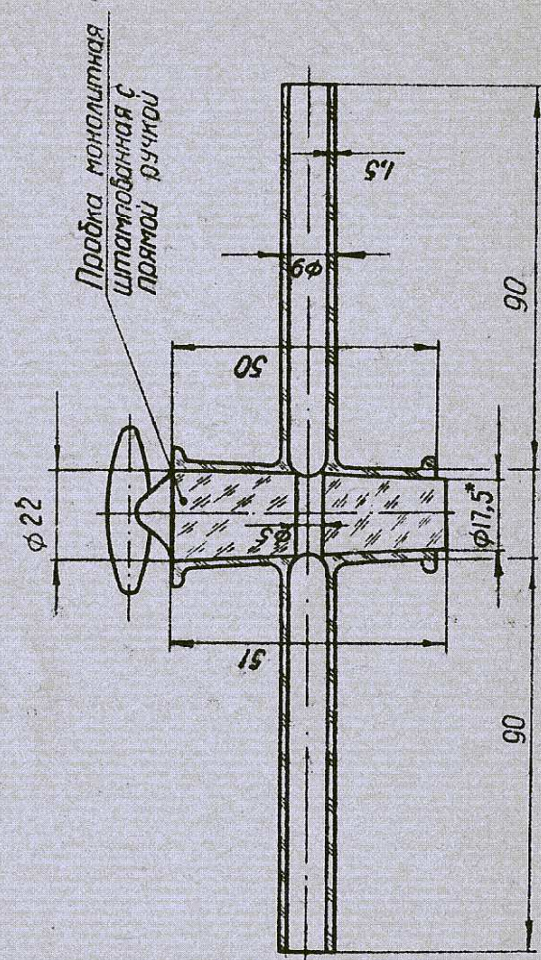


Рис. 4. Двухходовой запорный кран

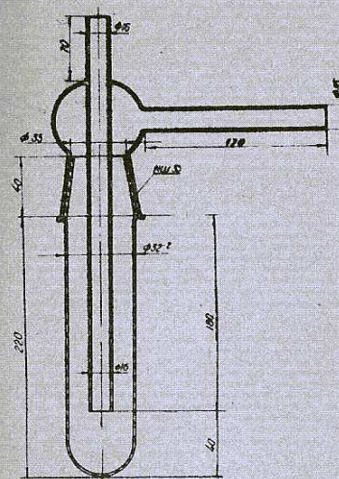


Рис. 5. Ловушка

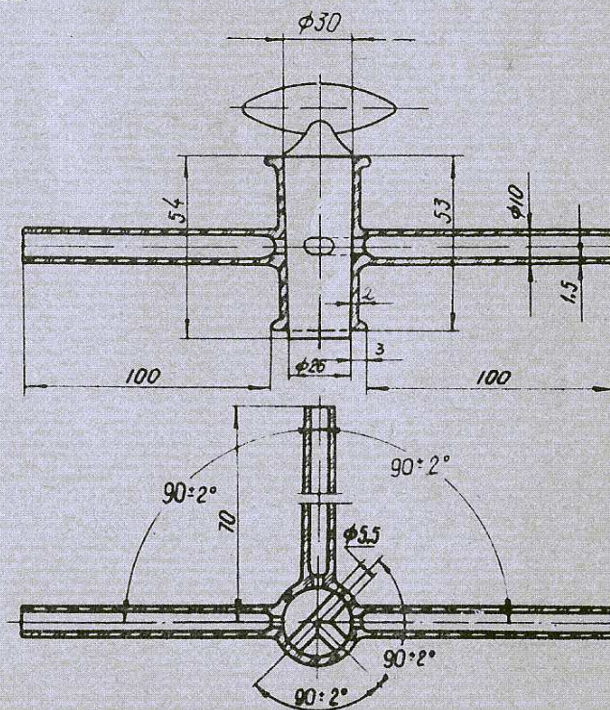


Рис. 6. Кран трехходовой смесительный

$$\text{Конусность} = \frac{d_2 - d_1}{L} = 0,085 \pm 0,015$$



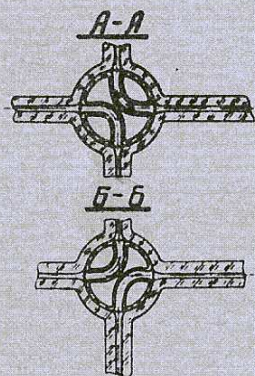
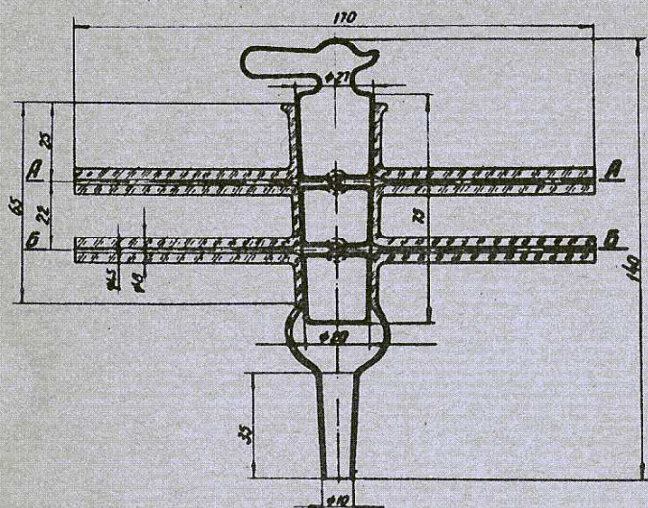


Рис. 8. Печь для тренировки образцов

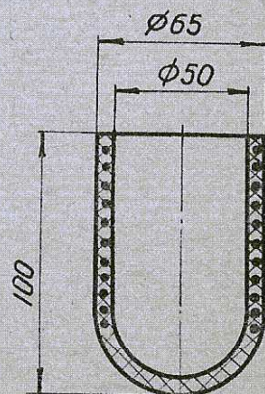


Рис. 7.  
Восьмиходовой  
кран

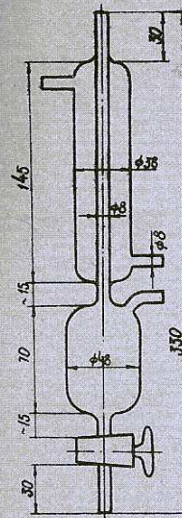


Рис. 9. Сборник конденсата

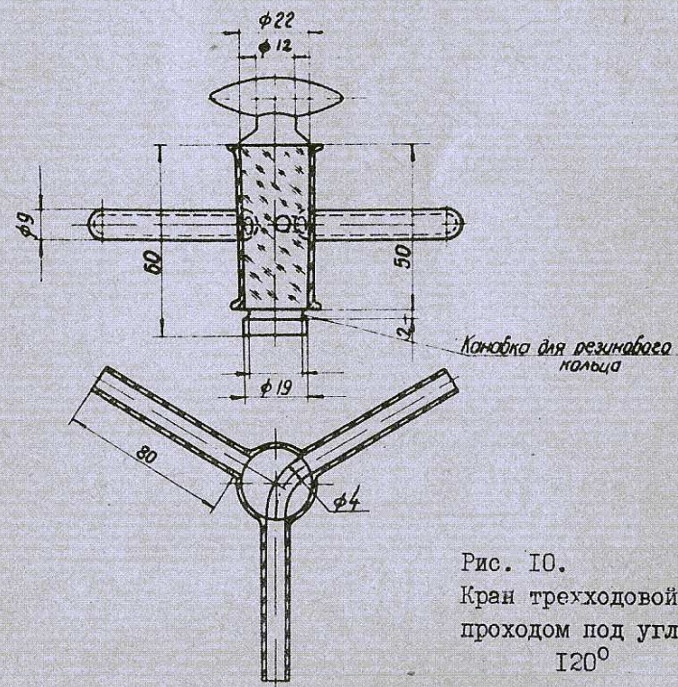


Рис. 10.  
Кран трехходовой с  
проходом под углом  
120°



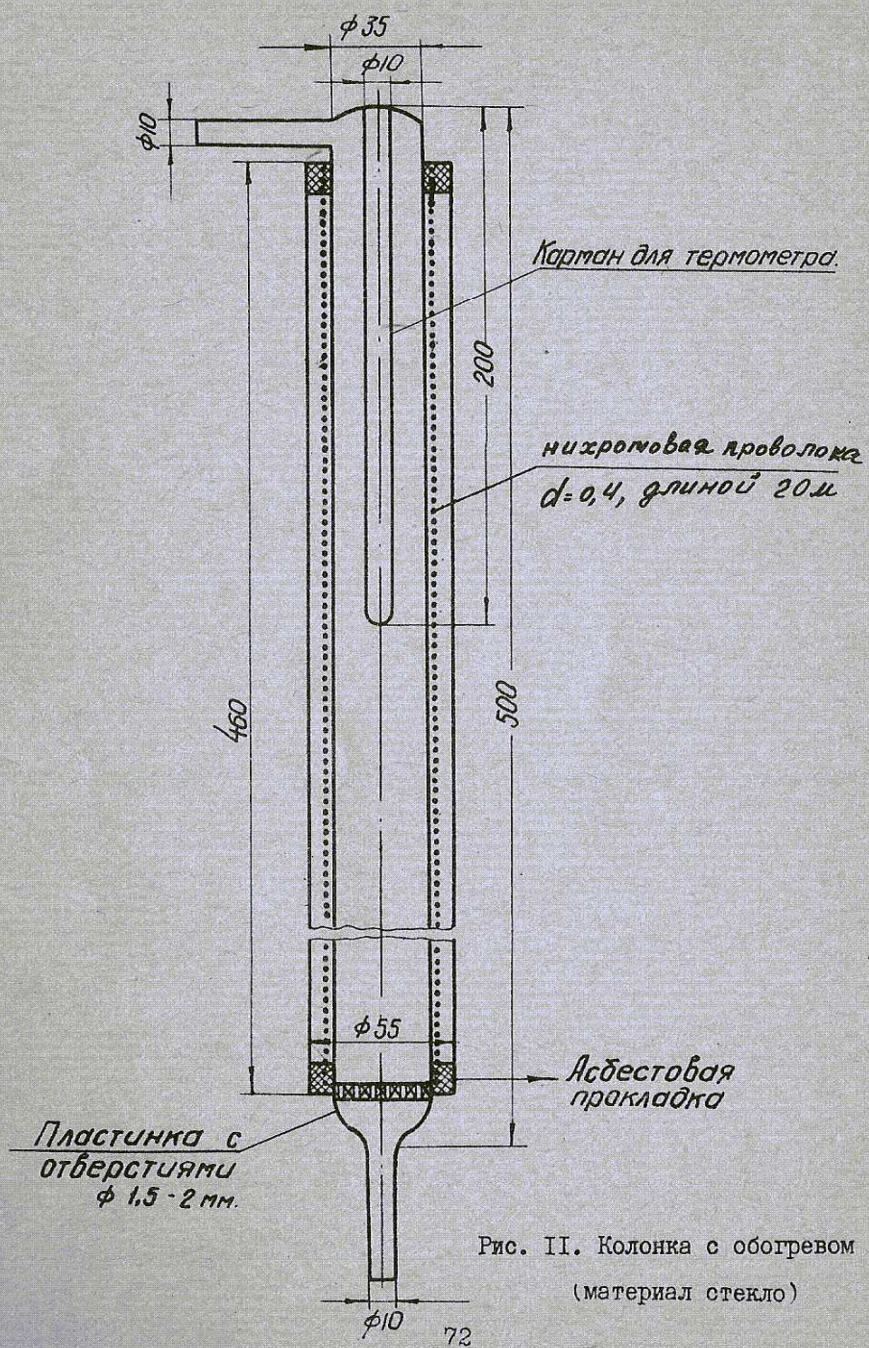


Рис. 11. Колонка с обогревом  
(материал стекло)

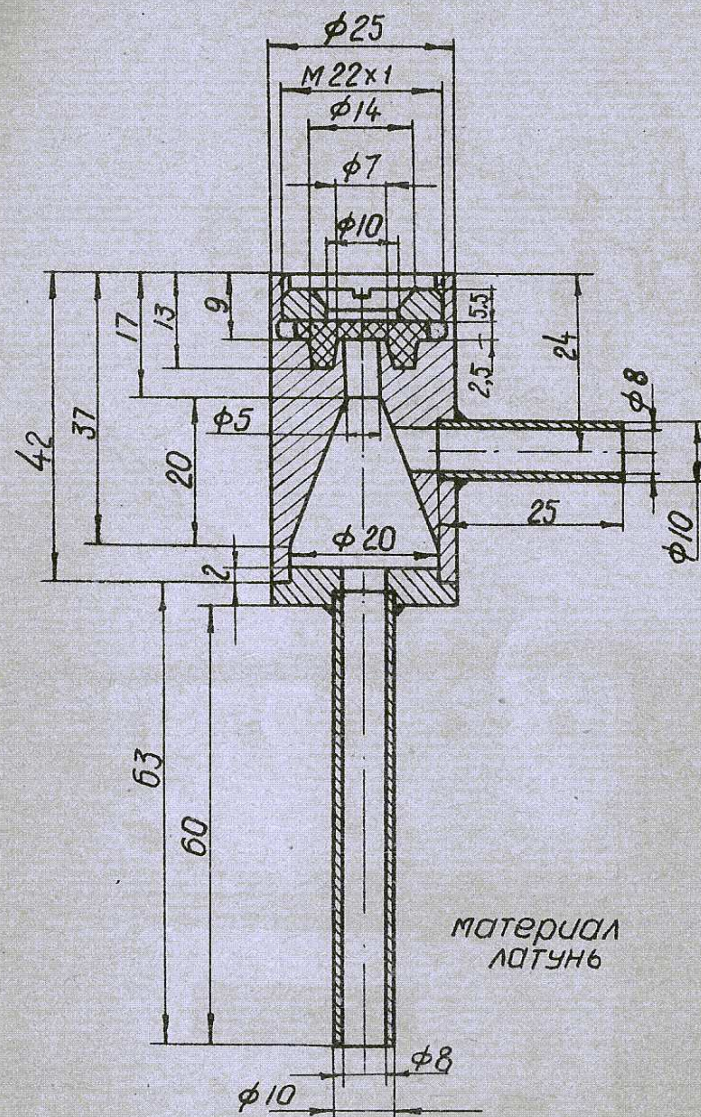


Рис. 12. Дозирующее устройство



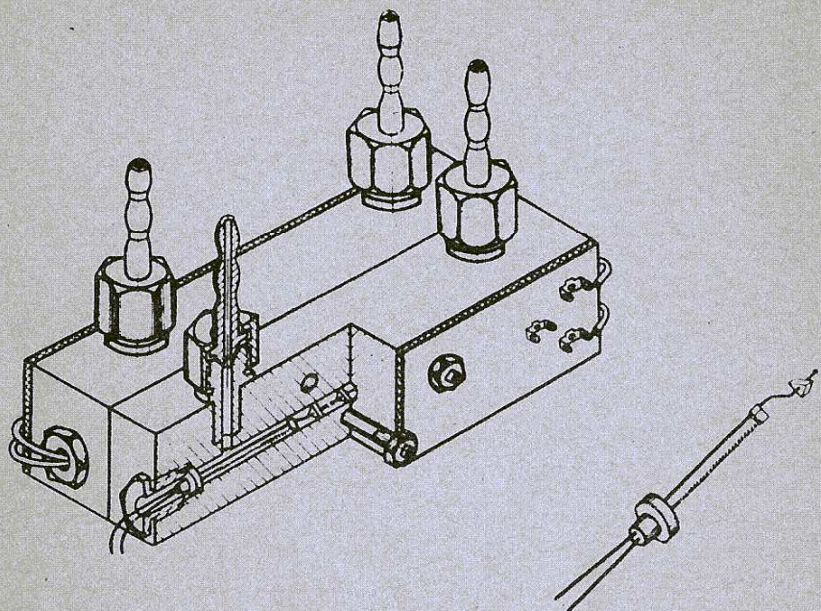


Рис. 13. Катарометр

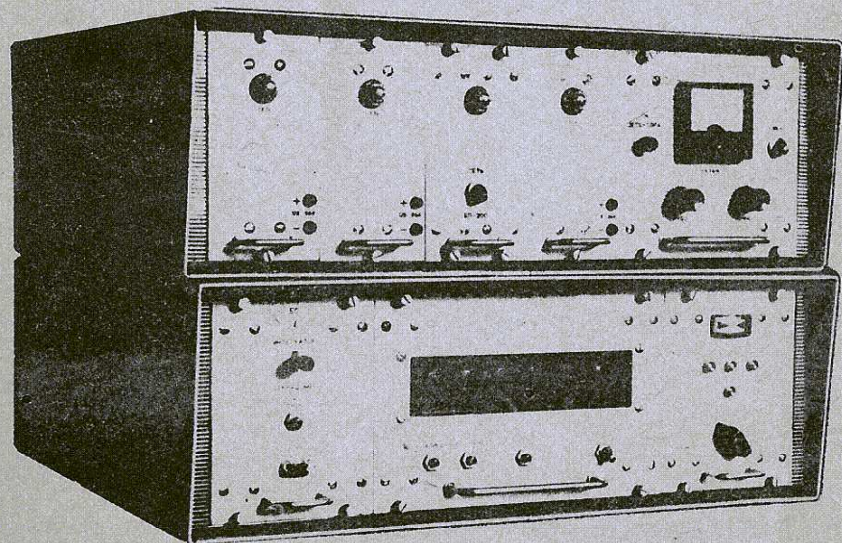


Рис. 14. Автоматизированная измерительная система