

催化剂和吸附剂表面积测定法

Catalysts and adsorbents—Determination of surface area

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用静态氮吸附容量法测定催化剂、吸附剂的表面积。

本标准适用于具有Ⅰ型或Ⅳ型吸附等温线、表面积大于 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 的催化剂、吸附剂。

2 术语

2.1 催化剂、吸附剂的表面积：催化剂、吸附剂的总表面积， m^2/g 。

2.2 死空间：装有试样的样品管浸于合适深度的液氮中时（见 6.2.5），样品管（包括样品阀）的空隙体积， cm^3 。

3 方法概要

采用静态氮吸附容量法测量样品在不同低压下所吸附的氮气体积，至少要测得符合 BET 线性关系的四个试验点，应用 BET 二参数方程进行表面积计算。

4 仪器

4.1 凡符合静态氮吸附容量法基本原理的试验装置，无论经典的玻璃真空吸附装置或商品自动吸附仪，均可作为本标准的测定仪器，但要求真空度优于 1.3 Pa ，体积量管恒温控制不大于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，体积测量精度 0.05 cm^3 ，压力测量范围 $0\sim 133.3\text{ kPa}$ ，精确到 13 Pa 。对于玻璃真空吸附装置，应使用氮或氧蒸气温度计测量液氮温度，并给出液氮饱和蒸气压，如若使用测高仪，最小刻度 0.02 cm 。

注： $1\text{ torr}=133.3\text{ Pa}$

4.2 分析天平：感量为 0.1 mg 。

4.3 烘箱。

5 材料

5.1 氮气：钢瓶装，纯度不低于 99.9% 。

5.2 氮气：钢瓶装，纯度不低于 99.9% 。

5.3 液氮：蒸气压不高于当天大气压 5.3 kPa 。

6 试验步骤

6.1 样品预处理和脱气：

6.1.1 将干净的空样品管置于仪器脱气系统。经抽真空后，充氮气达到常压。

6.1.2 从脱气口取下样品管，加塞子称量，精确至 0.1 mg 。此质量记为 m_1 。

6.1.3 取适量样品加入到样品管中，使估算的样品总表面积在 $20\sim 100\text{ m}^2$ 为宜。把样品管与各脱气口

连接。设定加热温度 300℃,套好加热套,开始对样品加热抽空。当加热温度达到 300℃,系统真空度达到 1.3 Pa 时,再连续脱气至少 4 h。允许对样品脱气过夜。

注:① 对某些经 300℃加热可能分解或烧结的材料,允许在较低温度下脱气,但报告结果时应加注明。

② 如果样品中水分超过 5%(*m/m*),为避免粉末样品“爆沸”和“自身水蒸气处理”损失表面积,应控制加热速度。建议加热速度不要超过 100℃/h。

6.1.4 取下加热套,待样品管冷却到室温,用氮气回充样品管达到常压。

6.1.5 从脱气口取下脱气后样品管,加塞子称量,精确至 0.1 mg。此质量记为 m_2 ,由 m_2 与 m_1 之差得到样品净重。

6.2 死空间测定:

6.2.1 向各样品杜瓦瓶加入液氮。

6.2.2 将装有试样的样品管置于分析系统样品接口。

6.2.3 压力传感器调零。

6.2.4 抽空排除待测样品管中的氮气,使系统压力低于 1.3 Pa。

6.2.5 将样品管浸入液氮杜瓦瓶中,控制试样到液氮面距离不低于 50 mm,并在整个测定过程中保持液氮面恒定。

6.2.6 向分析系统歧管充氮到 79.9~119.9 kPa,并记录此压力和歧管温度。然后打开待测样品阀,使氮气充入样品管。

6.2.7 约平衡 5 min 后,记录平衡压力和歧管温度。根据记录的压力和歧管温度以及已知歧管体积,准确计算死空间。

6.2.8 抽空排除分析系统及样品管内氮气,使系统压力低于 1.3 Pa。

6.3 吸附测定:

6.3.1 根据分析要求向系统充氮,在相对压力 P/P_0 为 0.04~0.20 或 0.25 之间实测四个以上吸附试验点。记录相应的平衡压力 P ,并计算吸附量 V_a 。

6.3.2 吸附测定时,压力变动在 5 min 内不超过 13 Pa,可以视为达到吸附平衡。

6.3.3 测量并记录液氮饱和蒸气压 P_0 。

6.3.4 完成吸附测定后,抽空排除系统及样品管内的氮气,移去液氮杜瓦瓶,待样品管温度回升到室温,用氮气或氮气回充样品管至常压。

6.4 若采用自动物理吸附仪,通过计算机键盘输入待测试样分析信息,上述 6.2.4~6.3.4 的分析过程在计算机控制下自动完成。

7 计算

7.1 根据 BET 二参数方程式(1):

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot P/P_0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_m ——单层吸附量,cm³ STP/g;

V_a ——氮吸附量,cm³ STP/g;

P/P_0 ——相对压力;

P_0 ——饱和蒸气压,kPa;

P ——平衡压力,kPa;

C ——与氮气净摩尔吸附热有关的常数。

以 P/P_0 对 $\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}$ 作 BET 直线图,直接由图解法或最小二乘法求出 BET 直线图的截距 I ,

即 $\frac{1}{V_m \cdot C}$; 斜率 S , 即 $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ 。

要求在所选 BET 直线范围内, 各试验点对直线的偏离不大于纵坐标值的 0.6%。

7.2 单层吸附量 V_m (cm³ STP/g) 按式(2)计算:

$$V_m = \frac{1}{S+I} \dots\dots\dots(2)$$

7.3 试样的表面积 S_{BET} (m²/g) 按式(3)计算(氮分子横截面积取 0.162 nm²):

$$S_{\text{BET}} = 4.353 \times V_m \dots\dots\dots(3)$$

8 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

8.1 重复性: 同一实验室对同一试样测定的两个试验结果之差的绝对值不应大于下表规定的数值。

8.2 再现性: 不同实验室对同一试样提供的两个试验结果之差的绝对值不应大于下表规定的数值。

表面积 m ² /g	重复性		再现性	
	m ² /g	(%)	m ² /g	(%)
10.7	1.1	(10.4)	2.5	(23.0)
160	8.9	(5.6)	9.8	(6.1)
289	7.0	(2.4)	11.9	(4.1)

9 报告

9.1 取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果, 并取三位有效数字。

9.2 报告应包括样品预处理和脱气温度。

附加说明:

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准主要起草人张和平、李国英。

本标准非等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D3663—92《催化剂表面积标准试验方法》。