



SSA-6000

孔径及比表面积分析仪

操作手册



彼奥德电子
www.bjbuilder.com

☎ 400-6698981

亲爱的用户：

首先，感谢您选购我公司产品，我公司自主研发、生成、销售的产品主要有：

1. 比表面积及孔径分析仪系列
2. 程序升温化学吸附仪系列
3. 气体法真密度仪系列
4. 容量法蒸汽吸附仪系列
5. 容量法气体吸附仪系列
6. 容量法高压吸附仪系列
7. 泡点法膜孔径分析仪系列
8. 实验室配气仪系列（为红外/质谱等提供进气方案）
9. 小试催化评价装置定制系列（包含 VOCs 发生和处理系列、SCR 脱硝脱硫系列等）
10. 在线质谱仪系列

北京彼奥德电子技术有限公司成立于 2003 年 1 月 9 日，专业从事材料表征仪器的技术研发，是一家集项目研发、产品生成、测试咨询于一身的技术服务型企业。在近 20 年的发展过程中，公司积累了一批高素质的研发和应用技术人才，在强大的技术支撑和人员基础设施的保障下，彼奥德能够自主完成产品的生成及核心零部件的研发与制造，能为各级科研单位和企业提供主营产品范围外的技术开发服务。





本操作手册描述了该型号设备具备的所有功能,您的产品可能不具备此手册中的产品所有特性,请以实际货物为准。

因违背其正确的使用或被明确定义为可遇见的误用,均不在质保范围内。

1. 本手册涉及固件版本号为 1.5.43; 软件版本号为 StencilWizard V1.05.00。
2. 第一次使用前,请先详细阅读本产品操作手册。如果您有任何问题或建议, [请随时致电 400-669-8981 或 service@bjbiaode.com](mailto:service@bjbiaode.com)。
3. 本公司将不断改进和更新各种仪器性能及品种,为此,我们必须保留对供货范围、配置和技术说明的更改权,望用户见谅。
4. 未经本公司书面同意,不得复制、翻译或摘录本使用维护操作手册内容。本公司明确依法保留有关版权的一切权力,并保留最终更改权和解释权。

北京总部联系方式

公司官网: www.bjbuilder.com

全国统一咨询电话: 400-669-8981

销售直线: 010-80105611

传 真: 010-80108151

服务邮箱: service@bjbiaode.com

公司地址: 北京市昌平区双营西路 88 号

全国服务办事处网点

- 山东办事处: 济南市无影山中路 48 号 8319 室
- 辽宁办事处: 沈阳皇姑区黄河南大街 60 号中建峰汇 C 座 6-7 号
- 湖南办事处: 长沙市岳麓区枫林三路 8 号喜地大厦 1515
- 更多网点建设中

目 录

1. 安装	1
1.1 仪器安装	1
1.2 软件安装	5
1.3 驱动安装	8
2. 启动	11
2.1 启动仪器	11
2.2 软件启动	12
3. 分析样品	12
3.1 分析前的准备	12
3.2 分析参数设置	21
3.3 分析过程	23
3.4 结束分析	28
4. 分析报告	30
4.1 提取分析报告	30
4.2 定义概述	37
4.3 分析方法	38
4.4 物理吸附理论	44
5. 故障排除	52
6. 仪器附件	53
6.1 附件表	53
6.2 附件介绍	54
7. 售后服务承诺	57
8. 附录	59
8.1 操作流程	59
8.2 操作注意事项	60
8.3 保养指导	61
8.4 实验数据记录表	62

1. 安装

1.1 仪器安装

1.1.1 安装气瓶的减压器

如图 1-1 所示, 将减压阀接头的球形端插入气瓶出气口, 并旋紧密封螺帽, 将黑色旋扭 (即减压阀的开关阀) 安装在减压阀上, 如图 1-1-1。



图 1-1-1

1.1.2 安装外气路管

1、取出 $\Phi 3$ 不锈钢外气路管, 将气路管两端各依次套入 1 个螺母和 2 个 $\Phi 3$ 密封圈。如图 1-1-2



图 1-1-2

2、将气路管的一段插入至仪器主机的气源接口 (He 或 N₂), 并旋紧螺母, 另一端接至气瓶的减压器出气口。如图 1-1-3

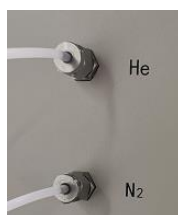


图 1-1-3

3、按照以上安装方式，分别将氮气瓶与仪器氮气接口、氦气瓶与仪器氦气接口之间的气路安装好。

1.1.3 安装 Po 管

1、取出 Po 管，依次套入 1 个 Po 管螺母、2 个 Po 管密封圈，密封圈距离 Po 管口 5mm 左右，如图 1-1-4



图 1-1-4

2、将 Po 管插入仪器的 Po 接口，并旋紧螺母，如图 1-1-5 所示



图 1-1-5

1.1.4 真空泵的安装

SSA-6000 比表面及孔径分析仪标配 2 台机械泵，1 台用于样品分析，1 台用于样品脱气处理，详见货物。**注意，切勿将抽气口和排气口混淆装错，否则将会造成泵体炸裂无法维修或更严重的安全事故。**



图 1-1-6

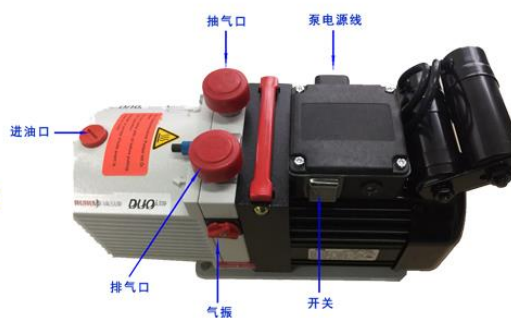


图 1-1-7

1.1.4.1 用于样品分析的真空泵安装

(1)取出真空泵，将插头端插入插线板，如图 1-1-8



图 1-1-8

(2)波纹管的安装。将 KF16 接头密封圈放入仪器主机的“真空-测试”抽气口，再将不锈钢波纹管的一端顶住密封圈，将 KF16 卡扣套入仪器抽气口和波纹管的连接处，并拧紧旋紧螺母。如图 1-1-9



图 1-1-9

(3)用同样的方法将波纹管的另一端连接到机械泵的抽气口。如图 1-1-10



图 1-1-10

(4) 拧开真空泵的进油口（见图 1-1-6），将泵油缓慢倒入真空泵，通过真空泵前端的油量观察口观察泵油加到中间的位置即可，再拧紧进油口。如果泵油倒入过多，用内六角扳手打开油量观察口旁边的放油口，放出多余的泵油，并拧紧螺母。



图 1-1-11

1.1.4.2 用于样品脱气处理的真空泵安装

(1) 将真空泵的电源插头插入仪器主机的“真空泵电源-处理”接口处（见图 1-1-12）。



图 1-1-12

(2) 按如上所述，将波纹管一头接到真空泵的抽气口（如图 1-1-13），一头接到仪器“真空-处理”接口（如图 1-1-14）



图 1-1-13



图 1-1-14

(3) 拧开真空泵的进油口，将泵油缓慢倒入真空泵，通过真空泵前端的油量观察口观察泵油加到中间的位置即可（如图 1-1-15），再拧紧进油口。



图 1-1-15

1.1.5 安装脱气站电炉

- (1) 将电炉放于主机左侧的升降托盘上。
- (2) 将电炉电源线接口插入 SSA-6000 主机左侧“电炉”接口，拧紧螺帽。加热炉电源线凹槽对准接口凸起后插入，并拧紧螺帽；拔出时，松开螺帽，握紧电源线接口端拔出，不能直接握线拔。如图 1-1-16



图 1-1-16

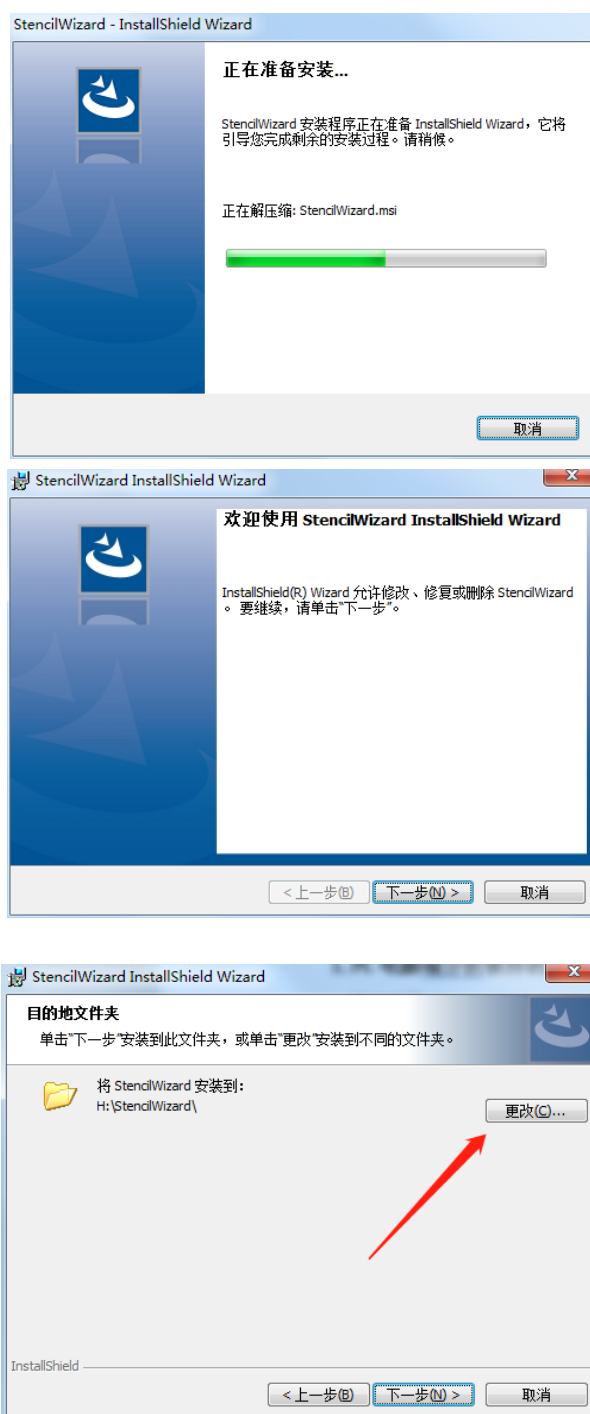
1.2 软件安装

1.2.1 PC 电脑端数据处理软件的安装

- (1) 双击打开 U 盘中的安装包，打开软件安装向导，根据安装提示点击“下一步”，可以使用默认安装路径，也可点击“更改”自定义安装路径，直至安装完成，完成后桌面出现快捷图标“StencilWis...”。



捷图标“StencilWis...”。



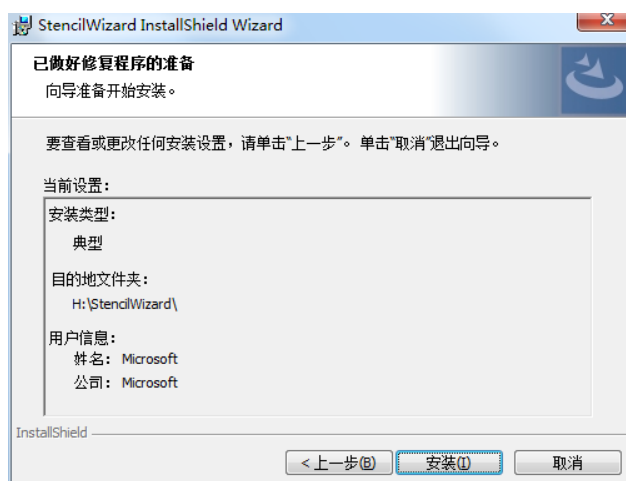


图 1-2-1

此软件只用于数据分析使用，可安装在任意一台电脑上使用

(2) 分析软件无法使用

当提示软件打开失败，并有如图 1-21 错误时，需要在 C 盘系统中安装“mfc140u.dll”，安装方法如下。

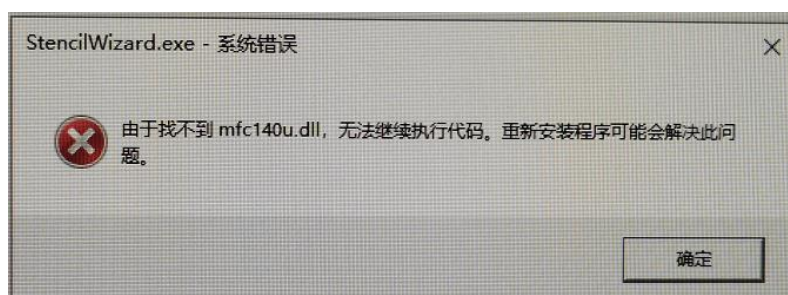




图 1-2-2


系统是 windows10 X64

第一步：把 mfc140u.dll 放入 C 盘 windows 下的 SysWOW64 下

第二步：运行 setup.exe

1.2.3 PC 电脑端控制软件的安装

(1) 将 U 盘中的安装包拷贝到 D 盘根目录下（打开 D 盘直接粘贴，不要在新建文件夹中粘贴），即复制“ iPoreClient2020”，粘贴“ 计算机 > D盘 (D:)”。

(2) 将“ iPoreClient.exe”创建桌面快捷方式。

(3) 将仪器和电脑用 USB 数据线连接。

(4) 软件升级联系 400-669-8981。

(5) 在工具设置组中, 选择配置仪器, 设置仪器系统型号、分析站数量、生产日期等, 点击应用。



图 1-2-3

1.3 驱动安装

如需安装驱动, 请按以下步骤操作

1.3.1 XP/Win7 系统驱动的安装

在安装驱动前确保电脑与分析主机的数据线正确连接, 并开机。

1、找到“我的电脑”右键选择属性, 打开设备管理器, 然后找到“通用串行总线控制器”并打开, 或直接找到出现“!”的位置。如下图。



2、找到出现“!”的位置, 双击, 选择自定义更新驱动。

3、选择安装程序中的驱动安装包“Drive 文件夹”更新即可。

1.3.2 Win10 系统驱动的安装

在安装驱动前，需先解除 win10 系统的禁令程序。操作方法如下：

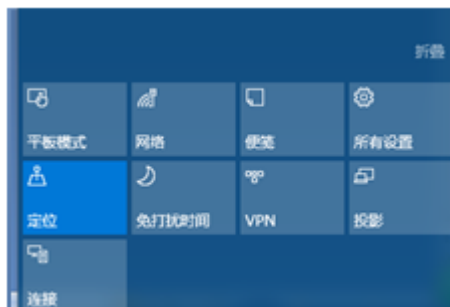
**** 注意事项：在做以下步骤时，请不要插 U 盘****

I、打开 window 设置，打开方式有三种：

- A. 点击左下角的“window 按钮”，然后点击图标“齿轮”。
- B. 在桌面右击鼠标，点击“显示设置”，然后再点击“主页”



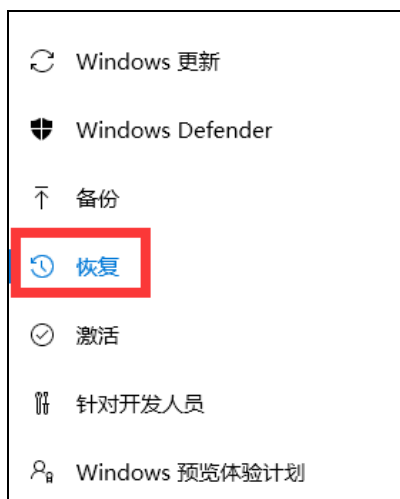
- C. 点击通知，找到并进入“所有设置”。



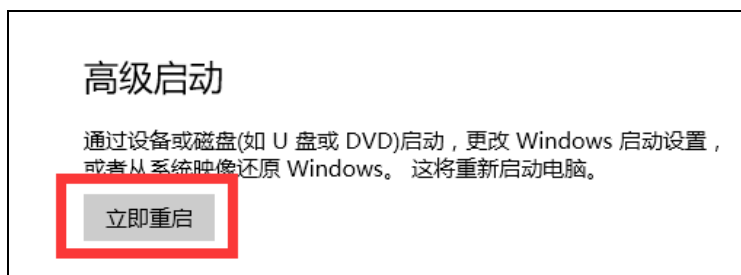
II、点击“更新和安全”



III、点击“恢复”



IV、点击“高级启动”下的“立即启动”，点击后，电脑会重启。



V、重启后，选择“疑难解答”



VI、再选择“高级选项”



VII、选择“启动设置”



VIII、点击“重启”，电脑会重新启动。



IX、电脑启动完后，按“7”，设置完成。

解除 win10 系统的禁令程序后，按 XP/win7 系统装驱动的方法完成驱动安装。

2. 启动

2.1 启动仪器


2.1.1 开启气源。先将气瓶端的总阀门，以逆时针方向旋转 1-2 圈，此时，减压器上的前级压力表，将指示出瓶内气体压力；然后，以正时针方向，旋转减压器上的输出压力调节阀，使输出压力表上的指针，指向 0.3—0.5MPa 的范围。

2.1.2 打开仪器电源开关，如图 2-1-1



图 2-1-1

2.2 软件启动

2.2.1 运行软件。在计算机桌面上用鼠标左键双击图标，如图 2-2-1。

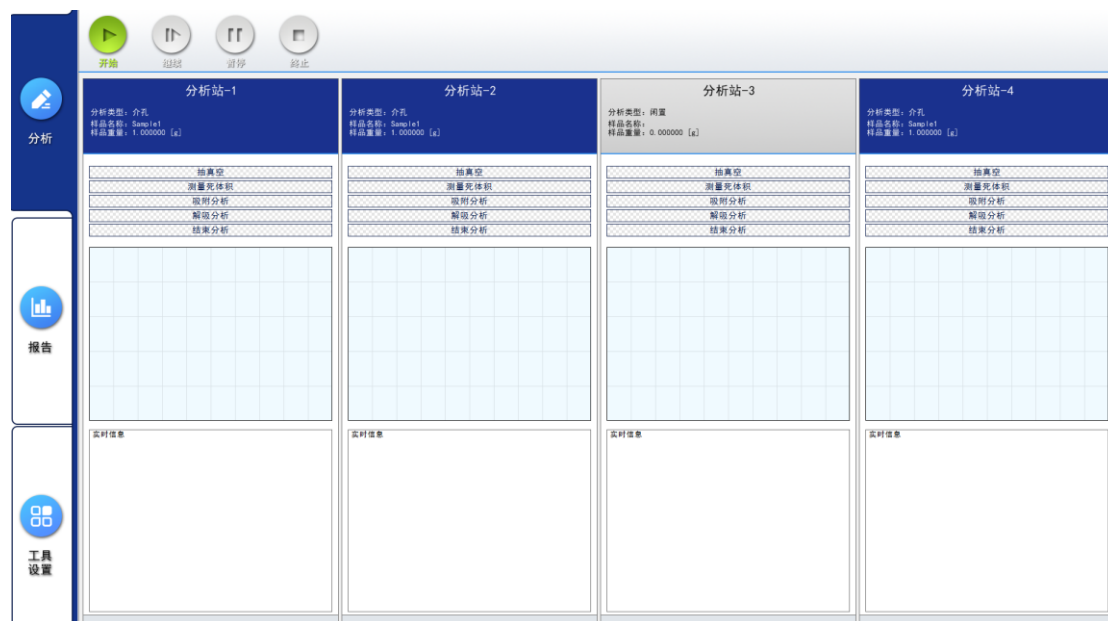


图 2-2-1

3. 分析样品

3.1 分析前的准备

为了保证分析精度和重复性，应按以下顺序和步骤进行准备。

清洁和标识样品管

样品称量

样品脱气

安装样品管

添加液氮

分析准备

测试结束

3.1.1 清洗和标识样品管

样品管，填充棒应首先清洗干净和烘干后，才能使用。

(1)首先确认超声波池子内干净，加入约 500 毫升热水，加入 5 毫升洗涤灵或表面活性剂，

将样品管和填充棒放入后超声清洗约 15 分钟取出（见图 3-1-1）。



图 3-1-1

(2)戴上橡胶手套把样品管取出，用专用毛刷清洗因管内部。

(3)用酒精或丙酮清洗样品管。

(4)用蒸馏水或去离子水清洗样品管（见图 3-1-2）。



图 3-1-2

(5)把样品管和填充棒放到架子上自然晾干或用烘箱或真空烘箱，设定 110 度 2 小时烘干备用。

(6)将塞子用干净的绸布擦净，安装在样品管上。

(7)将样品管和塞子，进行标识。

(8)用塞子塞住样品管（见图 3-1-3）。



图 3-1-3

3.1.2 样品称量

(1)在进行样品称量之前先确定样品分析用量。

通常待分析样品能提供 15 至 150 平方米表面积, 适合氮吸附分析。少于它会带来分析结果的不稳定, 多于它会延长分析时间。对于大比面积的样品, 样品量要小。对于少量的样品, 脱气后的称量变得很重要, 很少的称量误差会在总重量中占很大比重。这样称量技术就十分关键。样品重量不要小于 30 毫克。粉末样品采用长颈漏斗, 加样至样品管的底部, 漏斗抽出时应该将样品管稍微水平倾斜放置, 以免漏斗里面残留的样品遗落在样品管壁上。大颗粒样品应采用镊子加样。(分析用量可参考附录 8)



不要用手指触摸样品以免将油脂粘在样品表面上。

(2)称重样品重量。

由于分析结果表述为单位质量的表面积, 因此需要知道样品的真质量。要仔细称量样品管和样品。

①取出做好标识的样品管和塞子, 用塞子塞住样品管, 在记录本上记录样品管号和塞子号。

②将托(托可以是量筒或玻璃杯等容器, 用来放置圆底样品管)放在万分之一天平上称重去皮, 使得天平稳定在零。

③将样品管和塞子连同托一起放到天平上称重, 待天平数值稳定后, 记录空样品管和塞子的重量 m_1 。(见图 3-1-4)



图 3-1-4

④使用漏斗，将样品装入样品管内底部，装入的样品堆积高度应低于 15mm。（见图 3-1-5）



图 3-1-5

⑤重新加上塞子，称量含样品的样品管及塞子的重量，记录脱气前样品管总重量 m_2 。

⑥ m_2 减去 m_1 ，便获得了样品脱气前的重量 m_3 。

3.1.3 样品脱气

绝大部分样品表面在室温环境下吸附了大量的污染物和杂质，在分析前要去除掉这些脏东西，样品表面进行清洁。样品在真空下加热，从而去除样品表面的脏东西，称为样品脱气。

(1)如果前处理器的脱气口有堵头，先把螺母拧松，取下堵头（见图 3-1-6 左）；堵头的安

装见图 3-1-6 右。



图 3-1-6

(2)取下样品管上的橡胶塞子，装上螺母、密封圈、过滤塞（如果样品不是粉末状可以不装）。（见图 3-1-7）

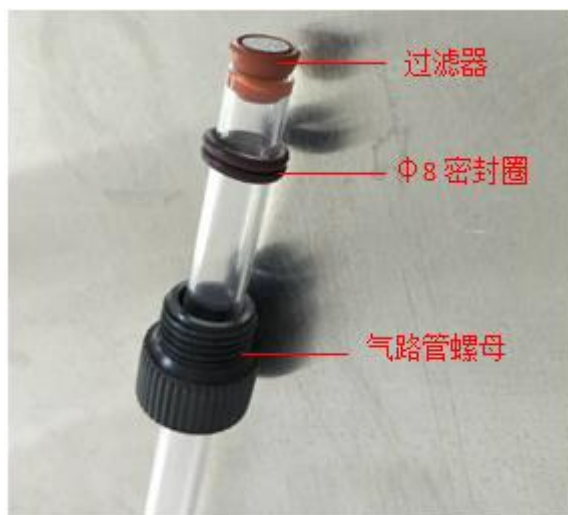


图 3-1-7

(3)将样品管安装到主机上的脱气口上，向上顶紧，用手拧紧螺母（如果前处理器有多个处理位，其它闲置的处理位需接上空样品管或者堵头）。

(4)将加热炉放到托盘上，加热炉的电源线从托盘中心的孔洞穿过并插入电源插口，接好的样品管插入加热炉内，并将加热炉升到最上面。（见图 3-1-8）

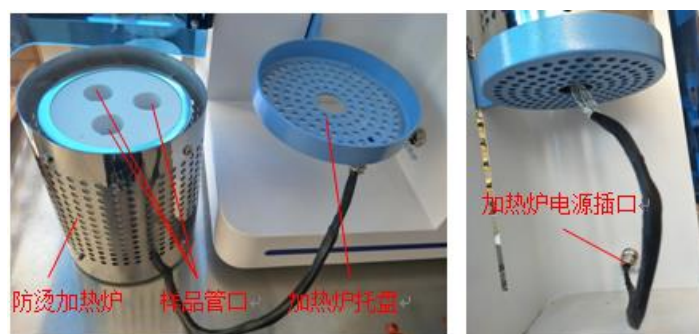


图 3-1-8

(5)脱气设置及运行（除油/水/杂气）：

根据样品特性在仪器主机的前处理界面上设置处理温度和时间（温度上限 400℃）。主机前处理界面如图 3-1-9



图 3-1-9

(1) 点击“温度”和“时间”选框，分别输入需要处理的温度和时间。对于未知样品未知处理时长的样品，选择“AI”键，仪器会自动判定脱水是否完成。

(2) 选择样品处理方案：有三种类型（“多水”“较轻”“标准”），按样品类型及状态选择。选择后，仪器会根据样品类型运行相应处理方案。

点击界面的“S”开始按钮后仪器按照设定条件工作，此时，加热炉开始升温，真空系统开启，处理过程中真空压力值随实际真空度的降低逐渐显示为负压。如图 3-1-10 所示：



图 3-1-10

注意：因部分样品可能抽速过大进入气路，造成样品质量损失及处理器气路污染。处理此类样品时，需在样品管口塞入过滤塞。

④脱气完成后，仪器会自动“蜂鸣”报警提示，此时窗口如图 3-1-11 所示。点击返回后，自动注气，脱气系统压力恢复至常压，图 3-1-12。为了避免样品被二次污染，在此前，请确保已经接入保护气体，否则会注入空气。将样品管从加热炉中取出，置于冷却槽中冷却至室温。



图 3-1-11



刚脱气完成时，加热炉仍处于高温状态，请不要触摸加热炉。也不要将样品管再次放入加热炉。

⑤确定样品管冷却到室温后，将处理完成的样品管拆下，用对应的胶塞塞紧后称重。计算脱气处理后的样品质量，并将样品管装入分析设备测试口。见图 3-1-3-7



图 3-1-12

3.1.4 安装样品管

- (1) 去掉管口的塞子；
- (2) 装入填充棒，将样品管和填充棒水平状态下放入；（见图 3-1-13）



图 3-1-13



垂直向下安装填充棒会打碎样品管。

- (3) 装入填充棒以后，安装螺母、2 个密封圈和过滤塞（如果不是粉末样品可以不加过滤塞）（见图 3-1-14）



图 3-1-14

- (4) 把样品管安到分析站上，向上顶紧，一手扶住样品管底部，一只手把螺母拧紧后再用扳手拧半圈至一圈。

3.1.5 向杜瓦瓶内添加液氮



添加液氮时一定要小心谨慎，以防低温烫伤。

- (1) 穿戴保护用品，戴上防护镜，穿上保温手套。
- (2) 再往杜瓦瓶里加液氮时要一点一点慢慢加以减少杜瓦瓶的热冲击，同时防止液氮飞溅。使液氮杯中液氮液面的高度如下所示。（见图 3-1-15）

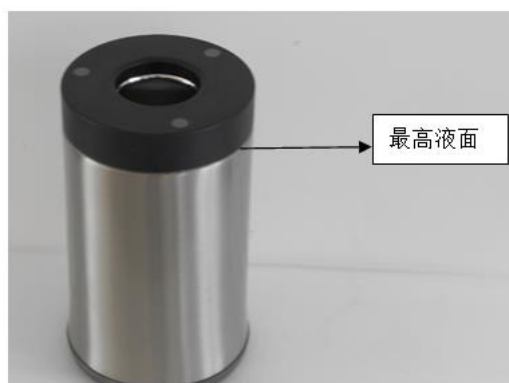


图 3-1-15

(3)将液氮杯放在仪器相应的升降托盘上。

3.1.6 分析准备

确认一下各项都准备好就可以开始分析样品了。

- (1)打开氦气、氮气钢瓶的总压力表，调节减压阀至输出压力 0.3-0.5MPa。
- (2)开启仪器主机机械泵电源开关。

3.1.7 测试结束

样品测试结束后要关闭气瓶和真空泵。

- (1)关闭气瓶的总压阀，减压阀不需要动。
- (2)关闭仪器主机机械泵电源，前处理器的真空泵不需要手动开启和关闭，由主机控制。
- (3)关闭仪器主机电源，将剩余液氮回收。
- (4)将干净的样品管或者堵头装在仪器主机上，防止空气进入仪器内部造成污染。

3.2 测量参数设置

3.2.1 直接使用系统模板

(1) 打开软件, 点击各分析站进入参数设置界面, 点击载入打开系统模板, 如图 3-2-1

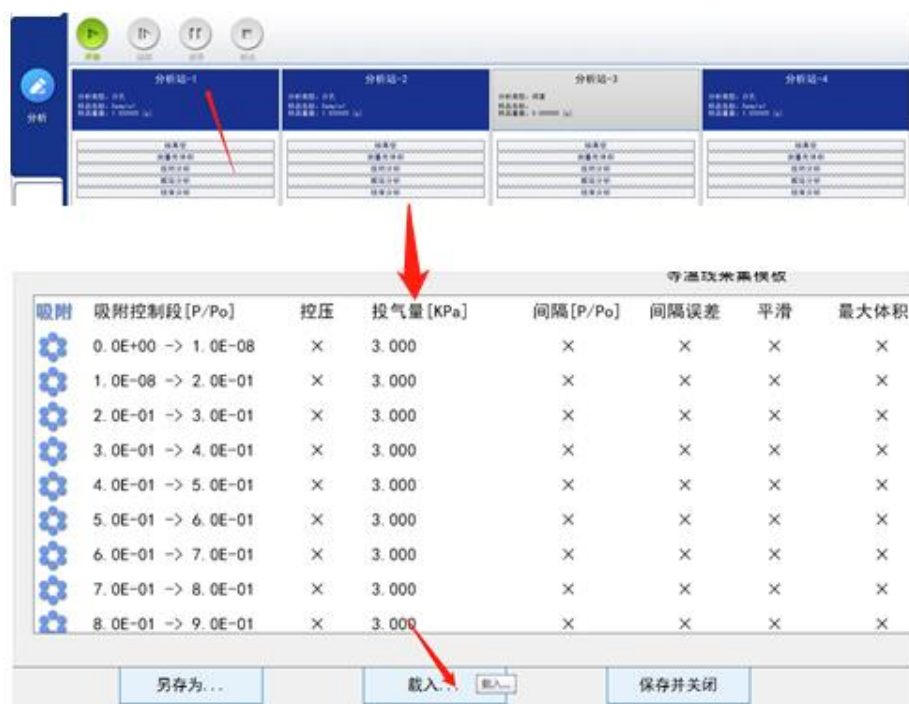


图 3-2-1

(2) 可以选择不同的配置文件、载入参数, 并将分析参数应用到各分析站。设置好后, 点击右下角“载入”项, 完成加载。如图 3-2-2

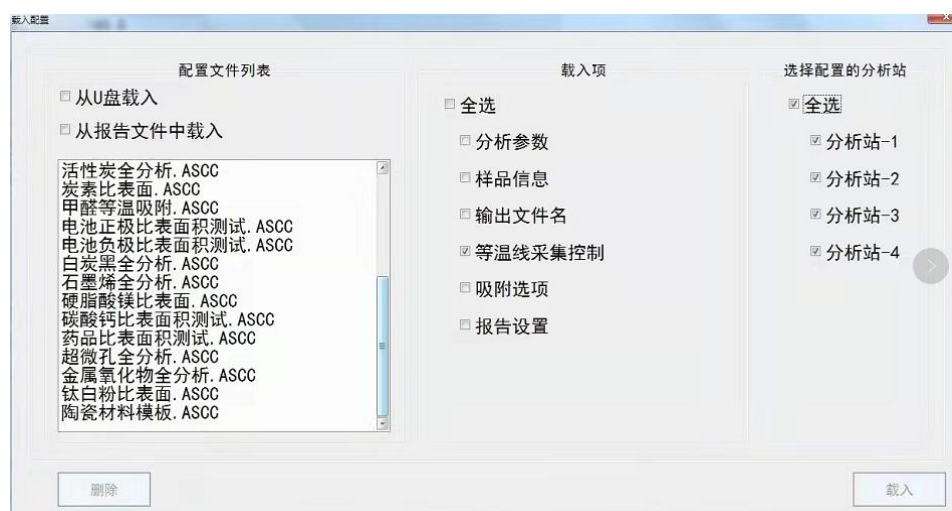


图 3-2-2

(3) 修改样品基本参数, 例如样品名称、重量 (样品脱气后的重量), 新建本次样品保存的

文件名，如图 3-2-3。如需样品名称和文件名保持一致时，可选择锁定键。如图 3-2-4



文件名保存时自动按当前测试日期保存，样品名称和文件名但不能有特殊字符，例如：？ / * # \$ ！



图 3-2-3



图 3-2-4

选中锁定键 “  ”	解除锁定键 “  ”
锁定键背景变为黄色：文件名与样品名保持一致存储	锁定键背景变为蓝色：文件名可任意修改，但不能有特殊字符，例如：？ / * # \$ ！

(4) 选择分析类型，如图 3-2-5

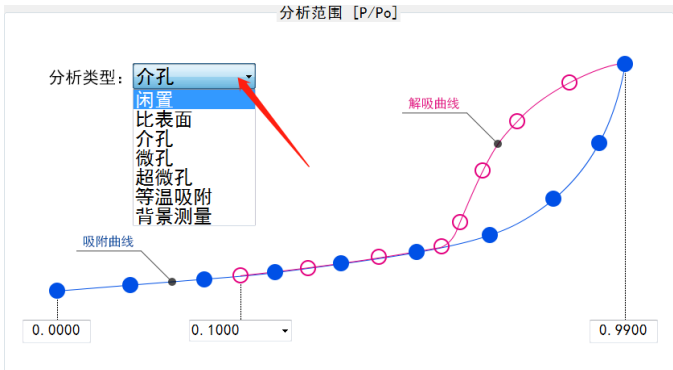


图 3-2-5

(5) 按照如上方法，将需要工作的各分析站对应参数设置好，点击保存并关闭返回主界面。
准备工作完成后，点击“开始”键启动。



图 3-2-6

3.2.2 自定义模板

(1) 打开软件，点击分析站 1 进入参数设置界面。如图 3-2-7



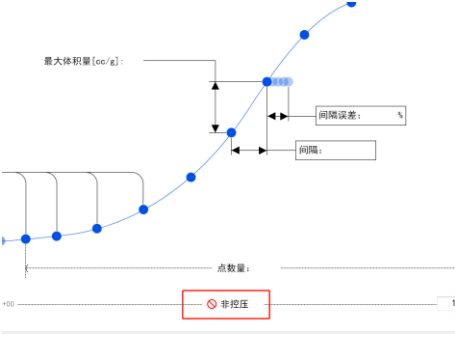
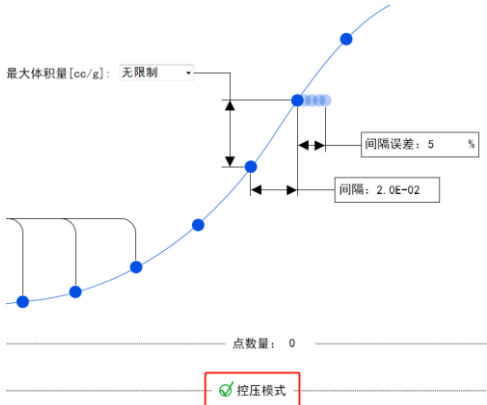
图 3-2-7

- (2) 设置样品基本参数和分析类型，参照 3.2.1
- (3) 设置等温线采集模板，根据分析类型可以增加、修改、删除选段。

等温线采集模板									
吸附	解吸	控制段 [P/P0]	控压	投气量 [KPa]	间隔 [P/P0]	间隔误差	平滑	最大体积量	平衡条件
		0.0E+00 -> 1.0E-08	X	5.000	X	X	X	X	时间 ≥ 600 [秒]
		1.0E-08 -> 2.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		2.0E-01 -> 3.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		3.0E-01 -> 4.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		4.0E-01 -> 5.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		5.0E-01 -> 6.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		6.0E-01 -> 7.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		7.0E-01 -> 8.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050
		8.0E-01 -> 9.0E-01	X	5.000	X	X	X	X	斜率 < 0.050

图 3-2-8

①双击任意等温线选段，设置吸附/解析参数。这里提供两种测试模式，满足不同材料的测试需求。

非控压模式 (固定投气量递增/减控制)	控压模式 (P/Po 递增/减精准控制)
	
满足大部分材料分析	可自定义等温线数据点数，精确 P/Po 间隔

②非控压模式设置。如图 3-2-9

投气量 [KPa]

☐ 自动设置投气量

初始：

5.000

最大：

5.000

吸附与解吸平衡条件

☒ 自动斜率控制：

0.050000

☒ 平衡时间[秒]：

200

☐ 斜率与时间必须同时满足

图 3-2-9

③控压模式设置。间隔误差设置为 3-5%，如图 3-2-10。

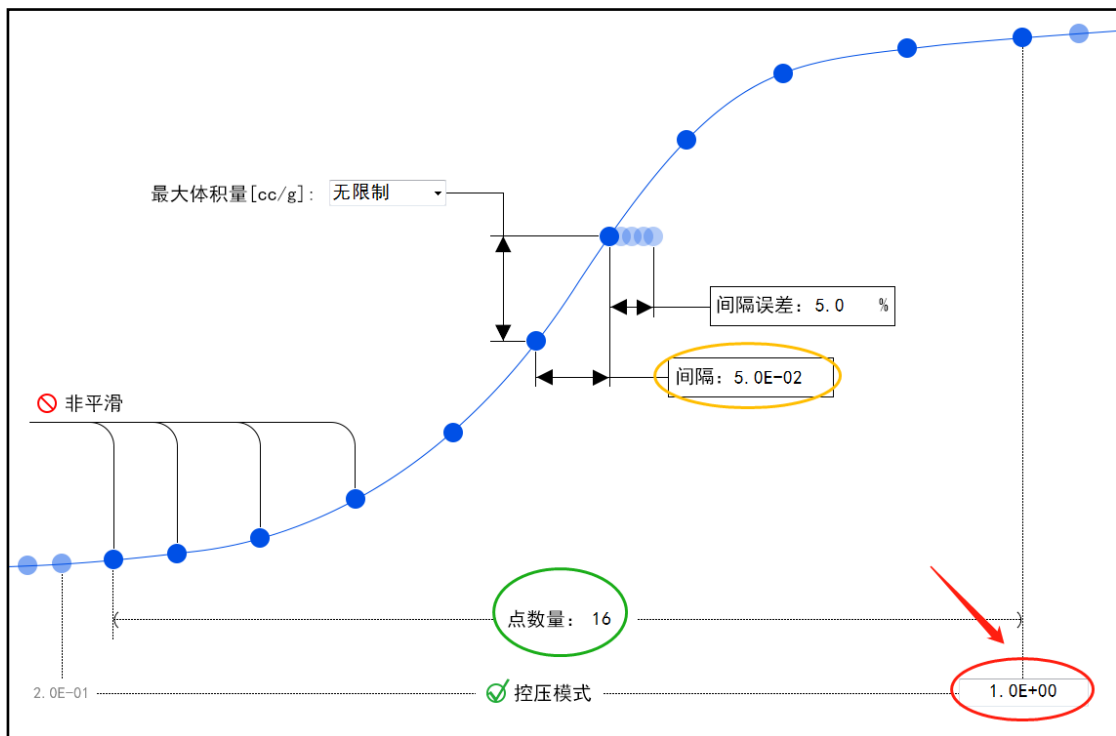


图 3-2-10

- 输入 P/Po 结束点（红圈部分），如图中“1.0E+00”，输入点数量（绿圈部分）“16”后，P/Po 间隔自动计算。
- 输入 P/Po 结束点（红圈部分），如图中“1.0E+00”，输入间隔（黄圈部分）P“5.0E-02”后，点数量自动计算。
- 勾选自动设置投气量和自动斜率控制

投气量 [KPa]

☒ 自动设置投气量

初始: 5.000

最大: 5.000

吸附与解吸平衡条件

☒ 自动斜率控制: 0.050000

☐ 平衡时间[秒]: 150

☐ 斜率与时间必须同时满足

- 如上，将所选段设置完成并保存

(4) 保存自定义模板。选择另存为，存储自定义模板。

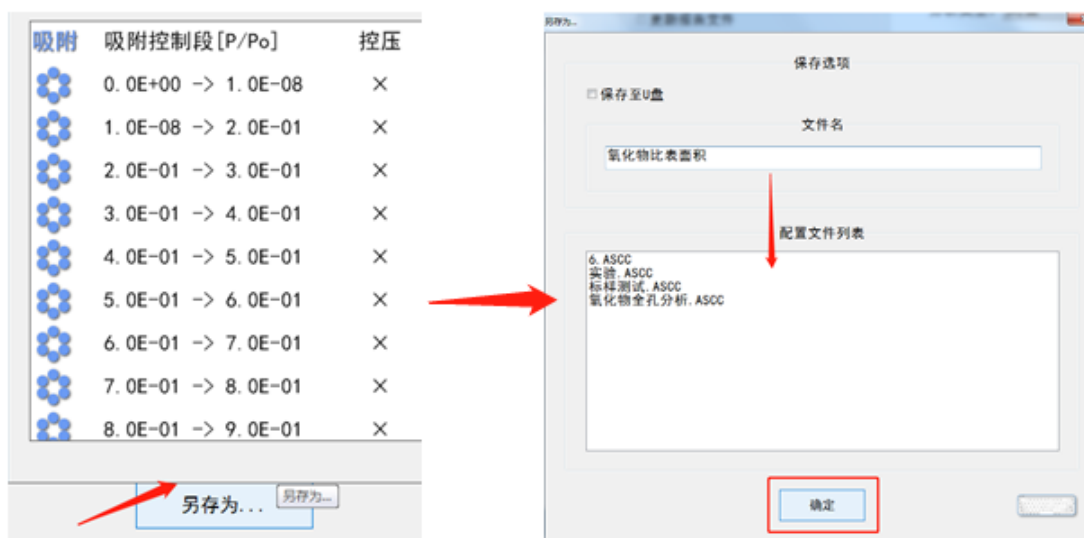


图 3-2-11

(5) 公共参数设置。打开公共参数界面，选择吸附质及吸附温度，保存并关闭。



图 3-2-12

(6) 返回主界面，准备工作完成后，点击“开始”启动。

3.3 自动分析

3.3.1 启动分析

样品准备工作完成后，开启真空泵和气瓶，向杜瓦瓶中添加液氮，液氮倒至距杜瓦瓶口 4-5cm 处即可。填装好液氮后，将杜瓦瓶放置到仪器升降托盘上，点击开始分析，仪器将开始自动进行分析。

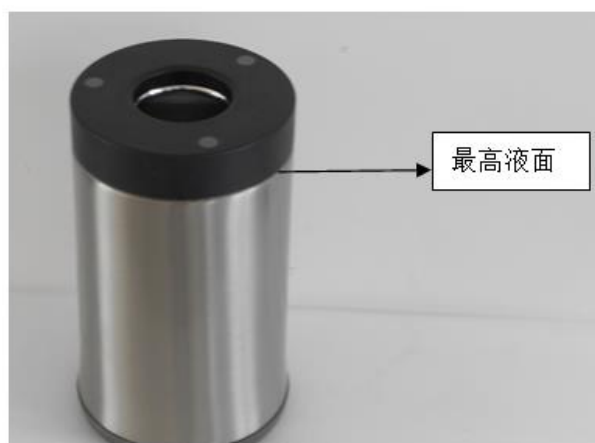


图 3-3-1



图 3-3-2

3.3.2 自动运行

第一步：抽真空，真空准备。

第二步：测定死体积/冷自由空间，此时杜瓦瓶会上升，将样品管浸泡到液氮中，当死体积测试完成后，杜瓦瓶会下降到初始位置。

第三步：吸附分析，此过程仪器会进行吸附质气体的注入，并完成吸附等温线的绘制和 BET\Langmuir\t-Plot 等模型的计算，完成后数据将在各分析站的对话框中显示。

第四步：解析分析，此过程仪器会进行吸附质气体的抽离，并完成脱附等温线的绘制和 BET\Langmuir\t-Plot 等模型的计算，完成后数据将在各分析站的对话框中显示。

第五步：结束分析，仪器恢复测试前状态。

它的作用是：卸载和补偿样品管管内压力。由于吸附过程注入了大量的氮气，此过程通过真空方式将吸附的大量氮气排出，结束后杜瓦瓶自动下降，将剩余的液氮倒入液氮罐中；如不进行连续测试，关闭主机、真空泵、气瓶阀门即可；样品管切勿拆卸，如拆卸需安装堵头或洁净的空管以防止气路污染；软件待保存和处理数据完成后关闭。

3.4 结束分析

3.4.1 测试过程中，软件界面自动实时显示每个分析站的测试结果，如图 3-4-1




图 3-4-1

结束分析后，数据默认保存位置为：



3.4.2 电脑控制端查看测试报告



(1) 在报告工具组，点击左下角载入报告按钮“”打开报告库，选中目标报告并按“←”，将报告移动到载入报告窗口，然后点击载入报告；如取消载入，选中报告后点击“→”如图 3-4-2 和 3-4-3

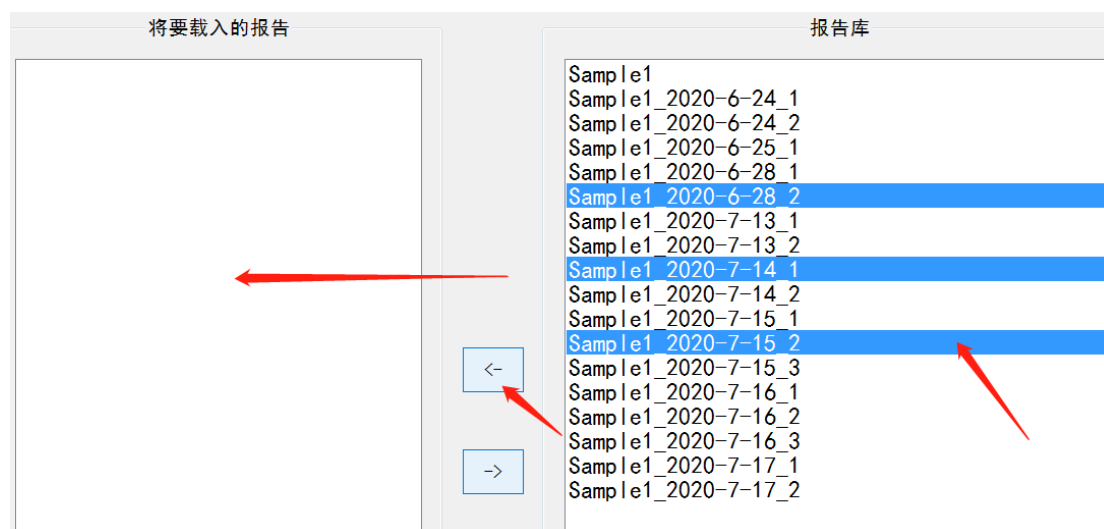


图 3-4-2



图 3-4-3

(2) 您可以根据分析站/测试日期/样品名/文件名等不同选型筛选目标报告。如图 3-4-4

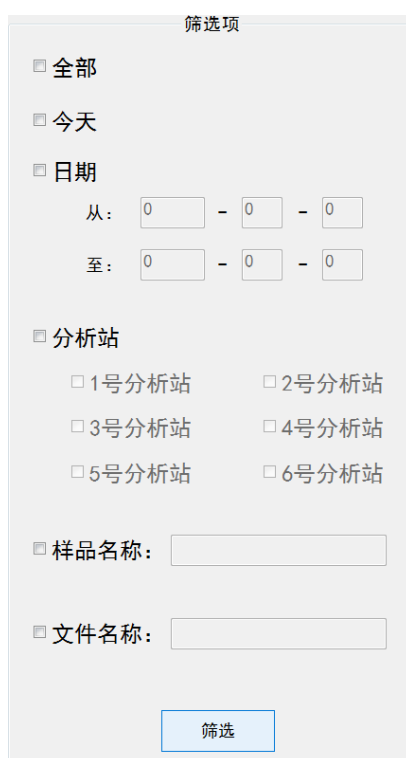


图 3-4-4

(3) 在已载入的报告界面，可以查看各模型结果，如需修改模型参数，可点击设置按钮进入修改。如图 3-4-5

提示：此步骤可忽略，按照“4.分析报告”，利用数据处理软件处理数据。

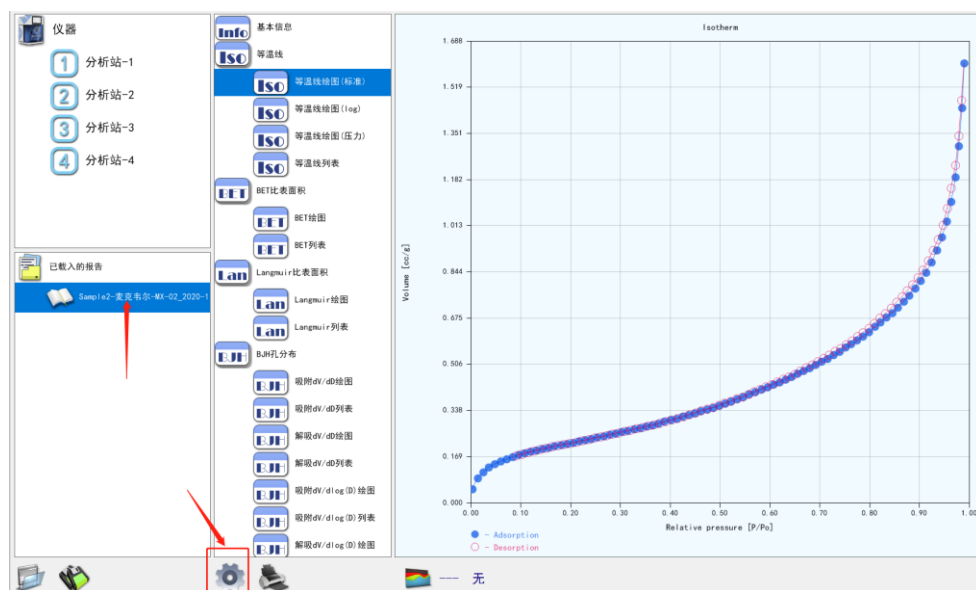
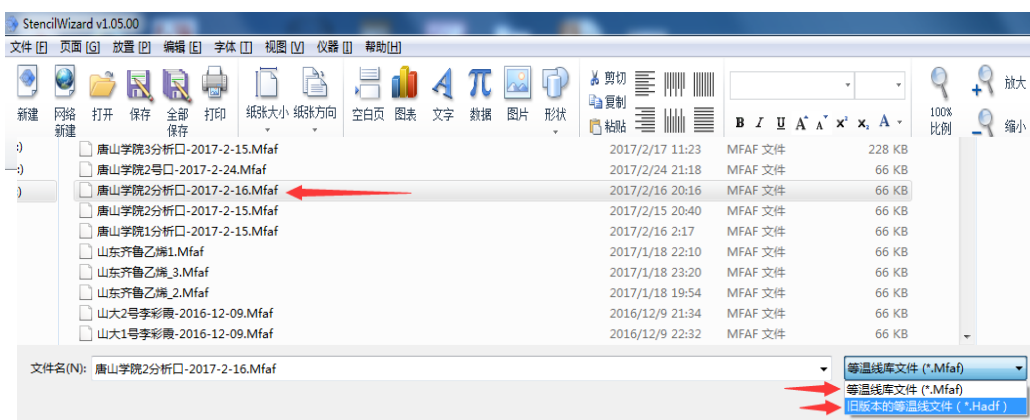


图 3-4-5

4. 分析报告

4.1 提取分析报告

PC 端操作软件是数据读取、编辑、导出、打印的重要部分。它的界面与 office word 界面相似，操作非常简单。本软件默认读取文件的扩展名为 “.mfaf” “.hadf” “.kurt” “.iPrd”。

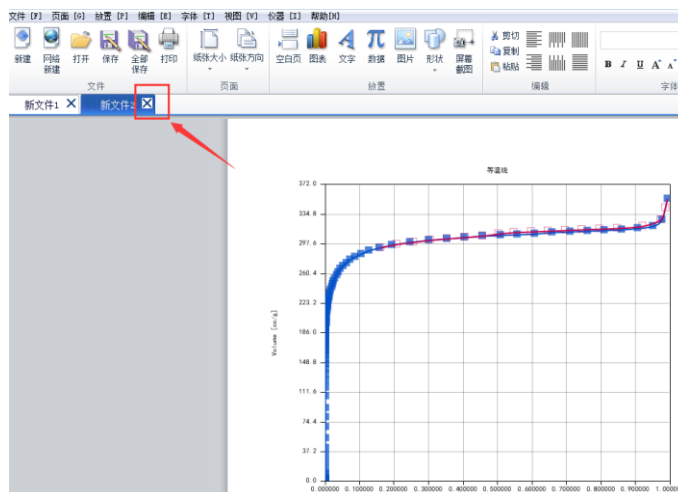


4.1.1 菜单栏介绍

- 新建：检索新生成的测试文件，并打开、编辑；可选择“新建”快捷按钮，也可选择文件—新建
- 打开：检索已经编辑的文件，并打开、重新编辑；可选择“新建”快捷按钮，也可

选择文件—打开

- 网络新建: 通过固定 IP 设置, 实现 Internet 远程控制
- 保存: 将当前编辑的文件保存为新文件, 可保存为 “.mfaf” 或 “.excle” 格式
- 全部保存: 依次、连续将当前编辑的文件保存为新文件
- 关闭: 关闭当前文件



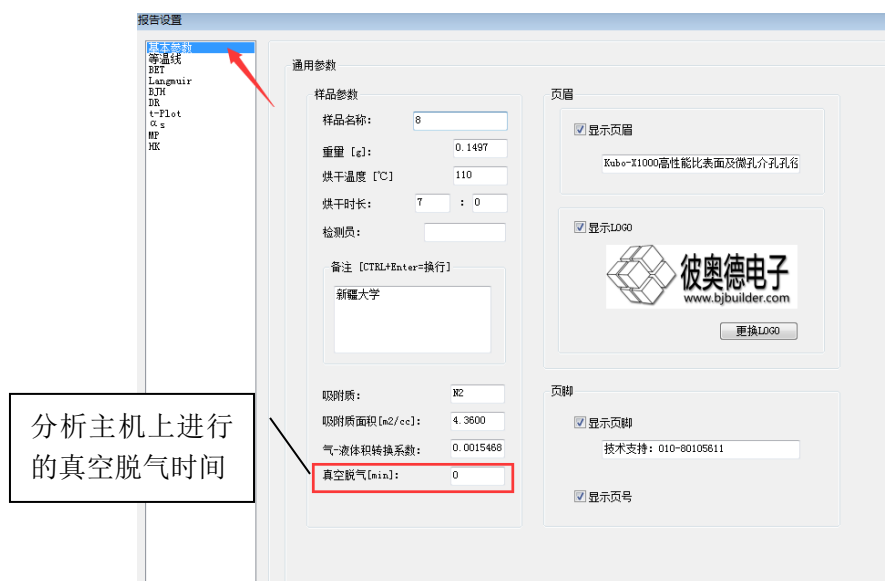
- 打印: 允许您打印表格数据、图表或整个报表
- 页面: 设置纸张大小和纸张方向

4.1.2 报告参数设置

软件界面的“编辑”菜单中的设置报告参数命令定义了物理吸附仪中所有类型的样本参数设定。所有窗口设置完成后, 请点击“确定”, 否则, 需要重新编辑。

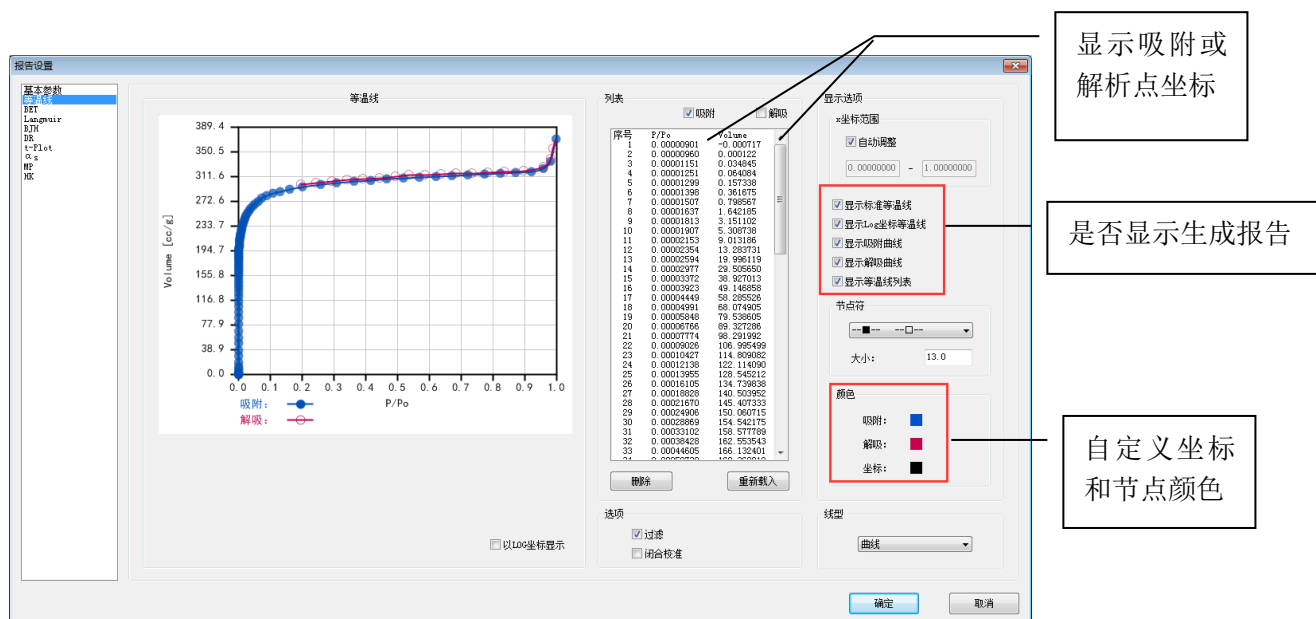
1、基础参数窗口

在这里, 您可编辑样本的基础参数、编辑页眉页脚等。当默认使用低温氮吸附法测试时, “吸附质、吸附质面积、气-液体积转换系数”三个参数请勿修改。



2、等温线窗口

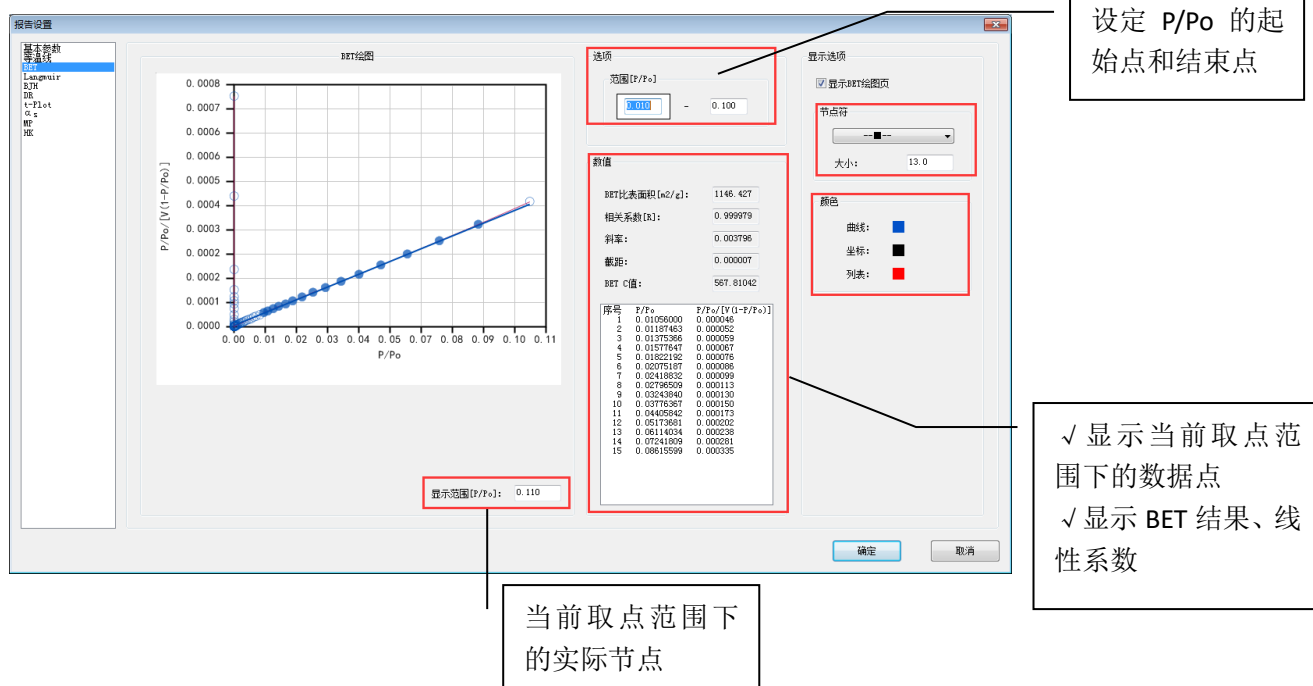
您可以查看等温线上的吸附和解吸节点数值；编辑等温线坐标、吸附、解析线性的颜色；生成或去掉等温线图例；选择等温线线型的连接线，还可以筛选等温线吸附和解吸数据节点并生成新的等温线图谱。



- 等温线横坐标：相对压力 P/P_o ， P 为实际测试压力； P_o 为液氮饱和蒸汽压
- 等温线纵坐标：单位质量下材料的吸附量，单位为 $[cc/g]$

3、BET 绘图窗口

可编辑取点范围、节点符、线条颜色，不同材料的取点范围不同，请根据材料实际情况取点。不要选择过高或过低的 P/P_o ，否则会导致计算结果出现较大偏差。



● P/P_o 在 0~0.15 范围内

可进行微孔分布的测量与分析, 对于超微孔及微孔样品, P/P_o 的取值范围是 0~0.1, 并需要 3×10^{-8} pa 的真空条件以及多支不同量程的高精度的压力传感器, 以保证该区间内的数据点数及精度。

● P/P_o 在 0.05~0.30 范围内

可进行多点 BET 比表面的测试与计算, 多点 BET 适用于多层吸附理论下的样品表征, 对于单层吸附理论下的表征采用 Langmuir 比表面积数据。

P/P_o 在 0.05~0.30 仅适用于介孔材料, 对于有微孔存在的样品取值区间需进行适当调整, 对 X 分子筛, 取值区间 0.005~0.01; 微孔材料取 0.005~0.1; 介-微孔复合材料取 0.01~0.2; 由于微孔材料更接近于单层吸附特征, 故 Langmuir 比表面积数据可以更准确的表征微孔材料。

● P/P_o 在 0.15~0.996 范围内

进行介孔与大孔的测量与分析, 该相对压力区间内, 吸附剂孔道表面产生毛细凝聚现象, 在吸附脱附等温线上的明显特征是“滞后环”的产生。

4、Langmuir 绘图窗口

可编辑 Langmuir 算法取点范围、节点符、线条颜色, Langmuir 更适用于微孔材料表征

设定 P/P_o 的起始点和结束点

显示选项

节点符

大小: 13.0

颜色

曲线: ■

坐标: ■

列表: ■

范围(P/P_o)

0.001 - 0.1

数值

Languair比表面积 (m^2/g): 1221.178

相关系数 (R): 0.999239

斜率: 0.003670

截距: 0.000006

Languair b 值: 0.001658

显示当前取点范围下的数据点

显示 BET 结果、线性系数

当前取点范围下的实际节点

显示范围(P/P_o): 0.076

5、BJH 选型窗口

- BJH 只能用于中孔，理论计算中使用柱状模型。
- 孔隙是刚性的，具有规则的形状（比如，圆柱状或狭缝形），且孔径分布窄，范围明确（即出现 H1 型迟滞回线）；没有微孔或很大的大孔（是明确的 IV 型等温线）。
- 当孔径 $< 10nm$ 时低估孔径， $< 5nm$ 有 20% 误差。

BJH 表征范围

BJH 孔径范围 (nm)

2 - 200

节点符

大小: 13.0

颜色

吸附: ■

解吸: ■

坐标: ■

显示选项

☒ 显示4V/4d绘图页

☒ 显示4V/4d log D绘图页

☒ 显示4A/4d绘图页

☒ 显示4A/4d log D绘图页

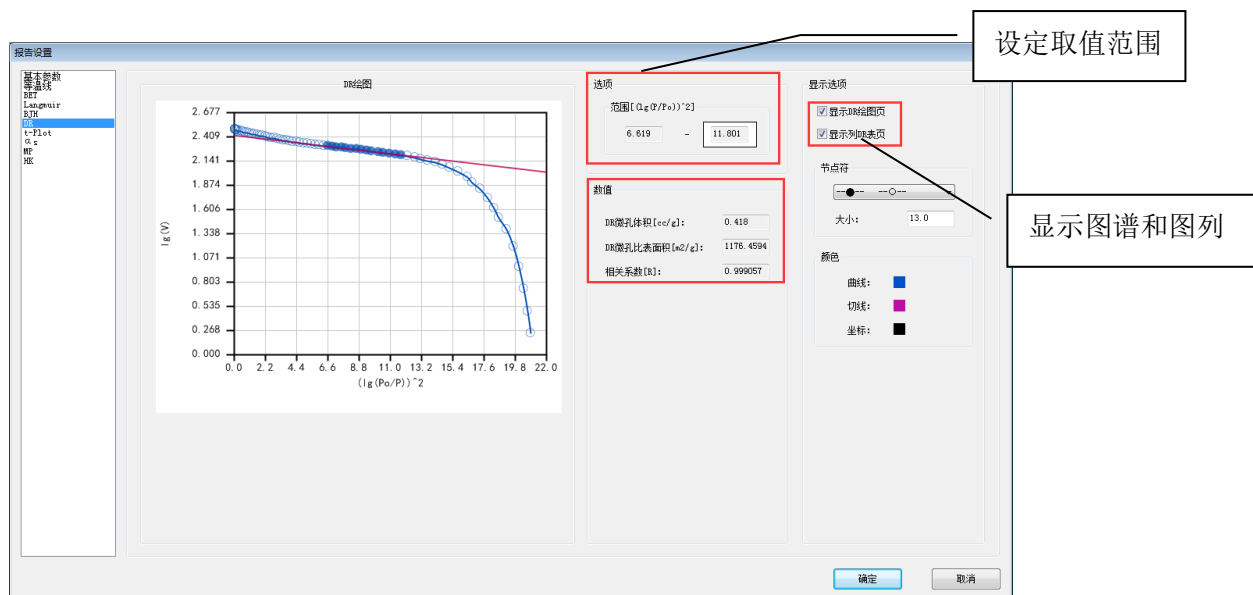
☒ 显示积分曲线

☒ 显示BJH列表

显示不同孔分布表征方法

6、DR (Dubinin-Radushkevich) 窗口

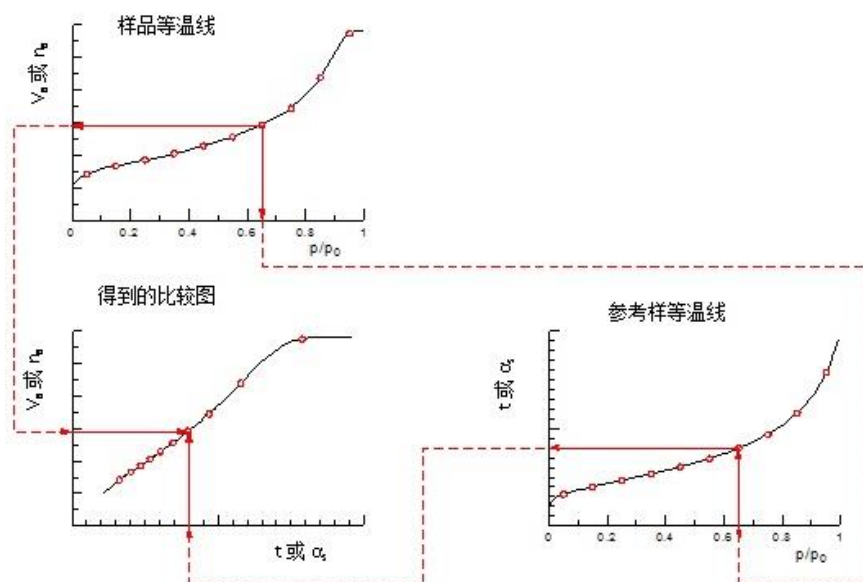
DR 填充理论，认为分子不是一层层吸附在孔壁上的，而是发生了不同程度的体积填充。适用于求算微孔活性炭和分子筛等微孔材料的孔容积，它是基于活性炭微孔孔隙率研究开发的方法，也可用于分析其它微孔材料。



7、t-plot/t 图法窗口

假定：表面的化学性质均匀，没有很强的特异吸附位。为了估计测试样品中是否存在微孔、介孔或二者都有（主要用于表征是否存在微孔），常常应用吸附等温线外推法估算微孔面积，微孔体积和外表面积，其中主要的两种方法是 t-plot 方法和 αs-plot 方法，而 t-plot 方法是最常用的，具体方法：采用吸附层厚度 t 与吸附量 V 作图与非孔性吸附剂 V-t 曲线对比。

它是将实验等温线与由非孔固体获得的参比等温线进行比较。参比等温线是通过由数学表达式计算得到的，其中吸附剂要具有与测试样品类似的化学性质，因此，对于不同的样品应选择非孔参比曲线，即不同的模型。例如，对于高硅沸石，应使用非孔氧化硅的参比曲线。

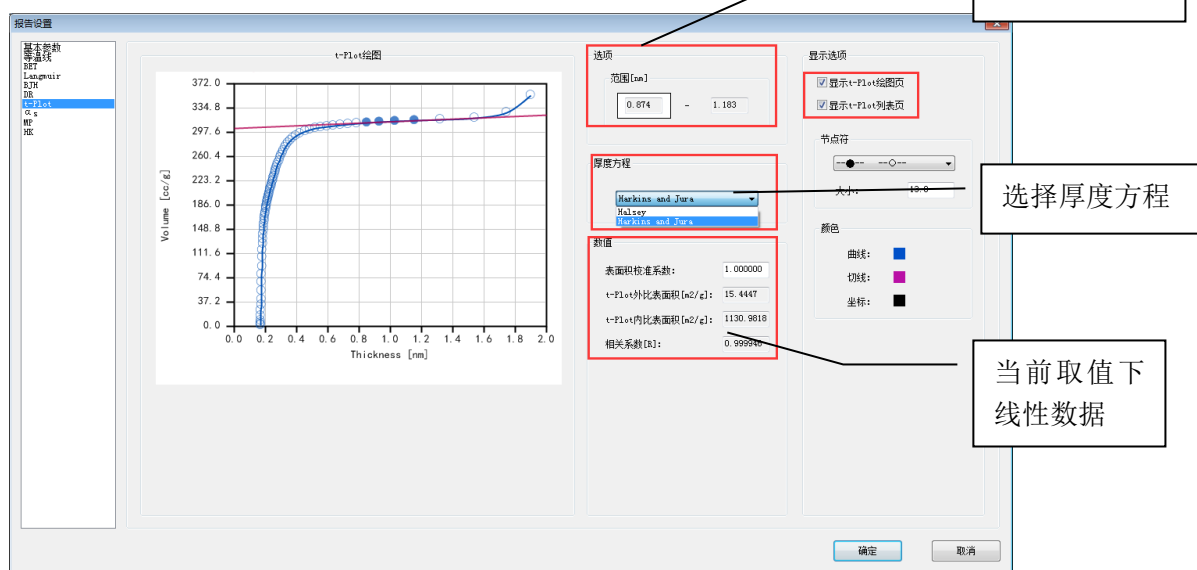


★如何判断 t-方法的结果合理性？

在选择模型和选择计算点后，仪器就能给出计算数值和图。但这个结果是否合理可靠，往往是最容易被忽视的，也是最常见的分析错误。判断结果的原则：

A、回归直线与 t -曲线相切而不是相交。如果相交，就要调整压力取值点，重新计算以满足上述要求。

B、直线回归系数至少 3 个 9 (>0.999)

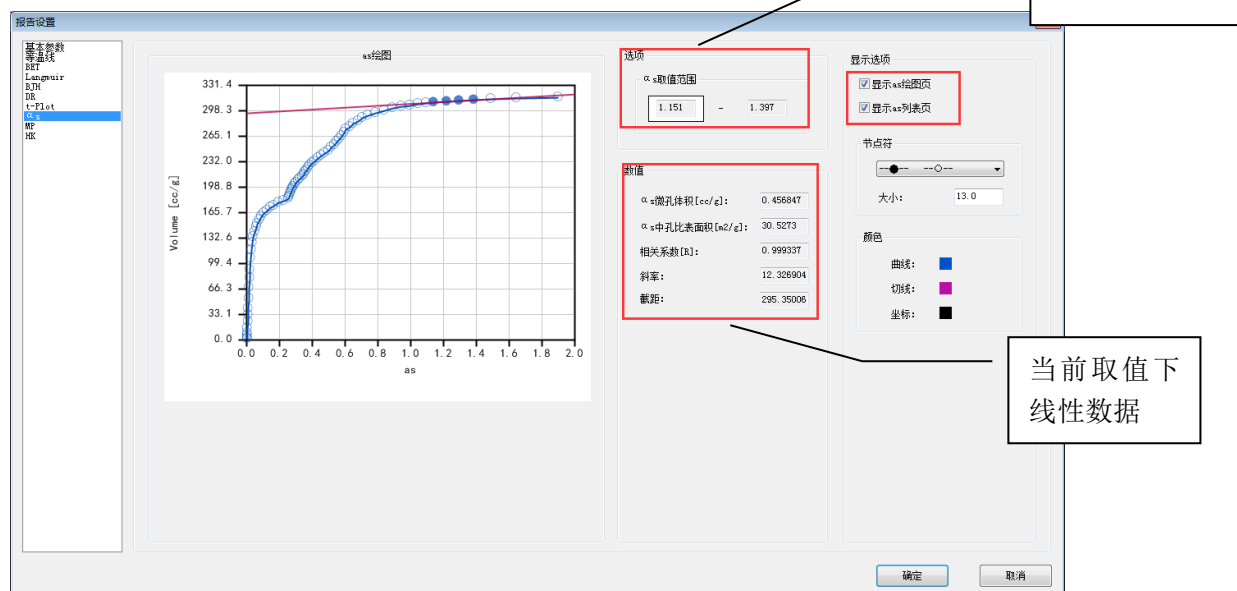


★厚度方程:

A、Halsey: 与 de Boer 模型的应用类似, 用于分子筛和氧化物的计算模型, 压力点取值计算范围为 0.4~0.6 (P/P_0)

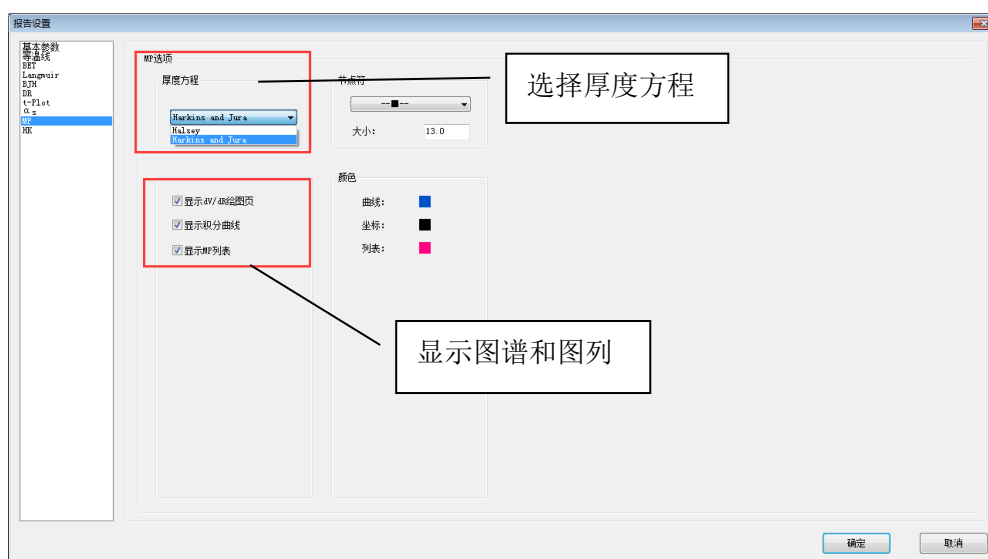
8、a s 图窗口

在 $p/p_0=0.4$ 时对应的吸附量 $V_{0.4}$ 推导出 a s 计算公式, 即 $\alpha_s = V/V_{0.4}$ 。同 t 图法相似, 不同点在于采用 $V-\alpha_s$ 图代替 $V-t$ 图, 即使不知道吸附层厚度也能使用, 还能测定氮以外的吸附质。



9、MP 图谱窗口

MP 法即通过分析 $V-t$ 曲线获得微孔吸附剂的表面积、微孔容积和微孔分布等信息。



10、HK 图谱窗口

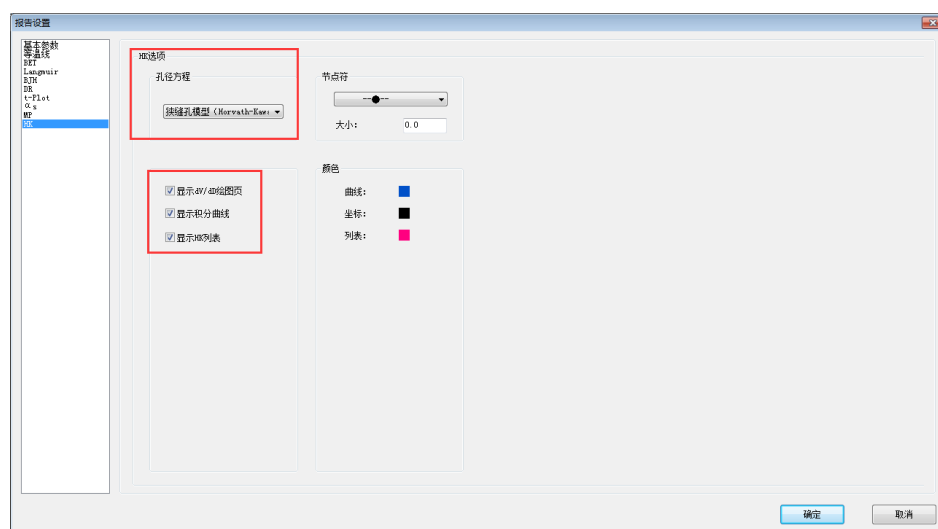
HK 微孔模型(包括 Saito & Foley 校正, Cheng & Yang 校正), 用于微孔孔径分布, 包括以下三个:

Horvath-Kawazoe (HK) 模型: 假定孔型为狭缝型微孔。主要针对炭分子筛和活性炭内的狭缝孔内的氮吸附。

Saito-Foley (SF) 模型: 假定孔型为圆柱型。Saito 和 Foley 将 HK 法扩展到由氩 87K 时在沸石分子筛圆柱形孔上的吸附等温线计算有效孔径分布。

Cheng/Yang 模型: 球形微孔分布模型。可用于八面沸石和 5A 分子筛的球形孔。

HK 和改进的 HK 方程考虑了吸附质与吸附剂之间的相互作用, 但该法受孔模型的选择和公式中有关物理参数值影响很大。因此使用时要根据吸附质和微孔样品种类合理选择孔模型和方程参数。



4.2 定义概述

4.2.1 表面特征概述

粉体材料的表面特征非常复杂, 特别是多孔纳米粉体材料, 因其表面原子的状态与内部

的原子状态相差很大, 所以其表面特征即包含了一般意义的表面, 又包含了与表面相通孔的内表面。为更好的表征与分析材料的表面特征, 在数据分析时分为比表面积及孔隙度两大类。

4.2.2 表面特征定义

4.3.2.1 比表面积的概念

比表面是指多孔固体物质单位质量所具有的表面积, 常用单位为平方米/克。

4.3.2.2 孔的概述

(1) 孔的概念

固体材料内的通道或空腔都可称做为孔, 除固体材料内的孔以外, 固体颗粒的团聚体间的空间 (如裂缝或空隙) 也可称做为孔。

(2) 孔的分类

孔性固体 (吸附剂和催化剂) 孔的大小与其比表面的大小及吸附质分子的扩散有直接关系。为了便于表征与分析, 后由国际纯化学与应用化学联合会 (IUPAC) 承认将孔的大小依其缝隙宽度分为三类: 大孔 (macropores): $>50\text{nm}$; 中孔 (mesopores): $2 \sim 50\text{nm}$; 微孔 (micropores): $<2\text{nm}$ 。微孔又分为亚微孔和超微孔; dubinin 又将微孔分为小于 0.7nm 的超微孔和介于 $0.7\text{--}2.0$ 的亚微孔。

在科研中除量化的分类外, 根据孔型的特点又分为: 通孔、闭孔、交联孔、盲孔等, 其中交联孔和盲孔包含了圆柱型孔、狭缝型孔、球形孔等。(见图 A)

为了便于研究一般把孔的形状简化为缝隙形和圆柱形两大类。

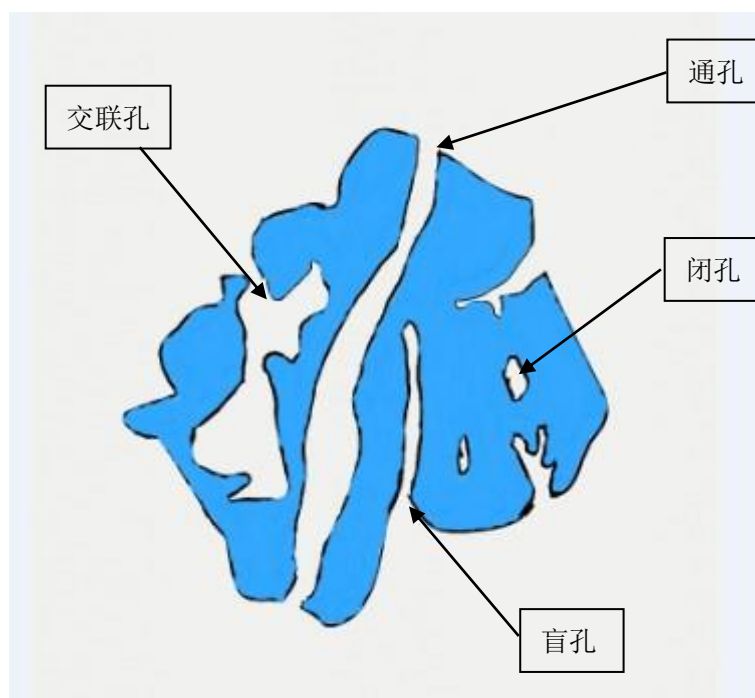


图 A

4.3 分析方法

4.3.1 分析方法

表面特性的表征常分为比表面及孔隙度两大类，其中比表面积分析测试方法有多种，比如气体吸附法、气体渗透法、压汞法、泡点法、小角 X 射线衍射法等等。其中气体吸附法因其测试原理的科学性，测试过程的可靠性，测试结果的一致性，在国内外各行各业中被广泛采用，并逐渐取代了其它比表面积测试方法，成为公认的最权威测试方法。气体吸附法(也称作静态容量法)其数据需要根据样品在不同相对压力下对吸附质气体的吸附及脱附量进行测算(吸附脱附等温线)。。简单的说，气体吸附法就是使用气体分子作为度量“标尺”，通过吸附质分子的消耗量和吸脱附曲线的状态的分析，实现对材料表面特征的描述，。常用的气体吸附法为氮吸附法，在恒定温度下（通常为吸附质气体的沸点，氮气为 77.35K），吸附量随相对压力（ P/P_0 ）而变的曲线称为吸附脱附等温线，他是固体物质吸附特性的最重要表现。依据吸附脱附等温线在不同的相对压力范围内的数据点，采用不同的理论模型可进行不同的表面特性分析

4.3.1.1 吸附脱附等温线的分类（见图 B）

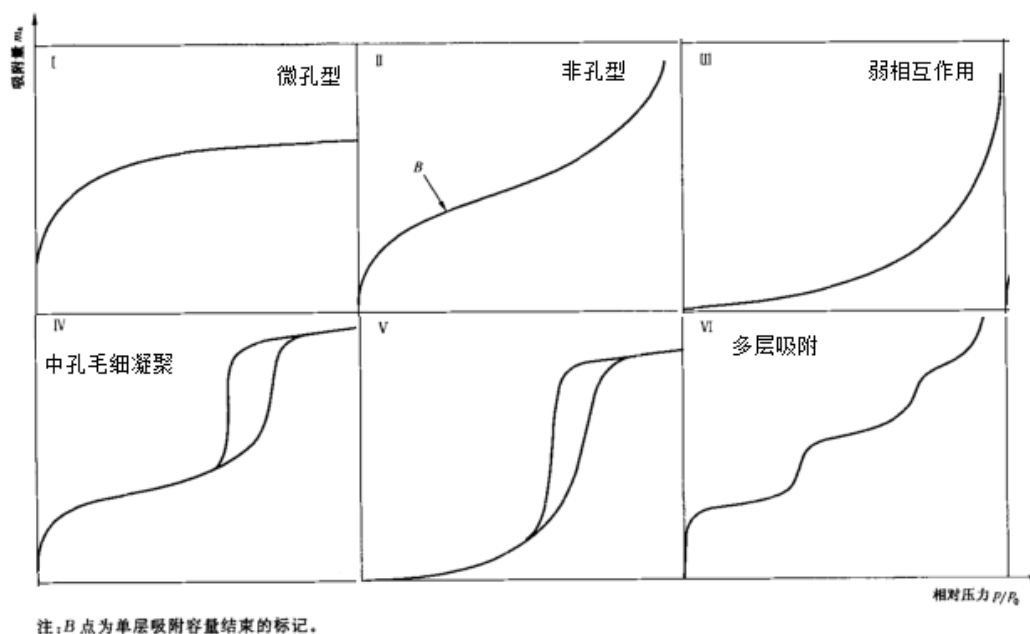


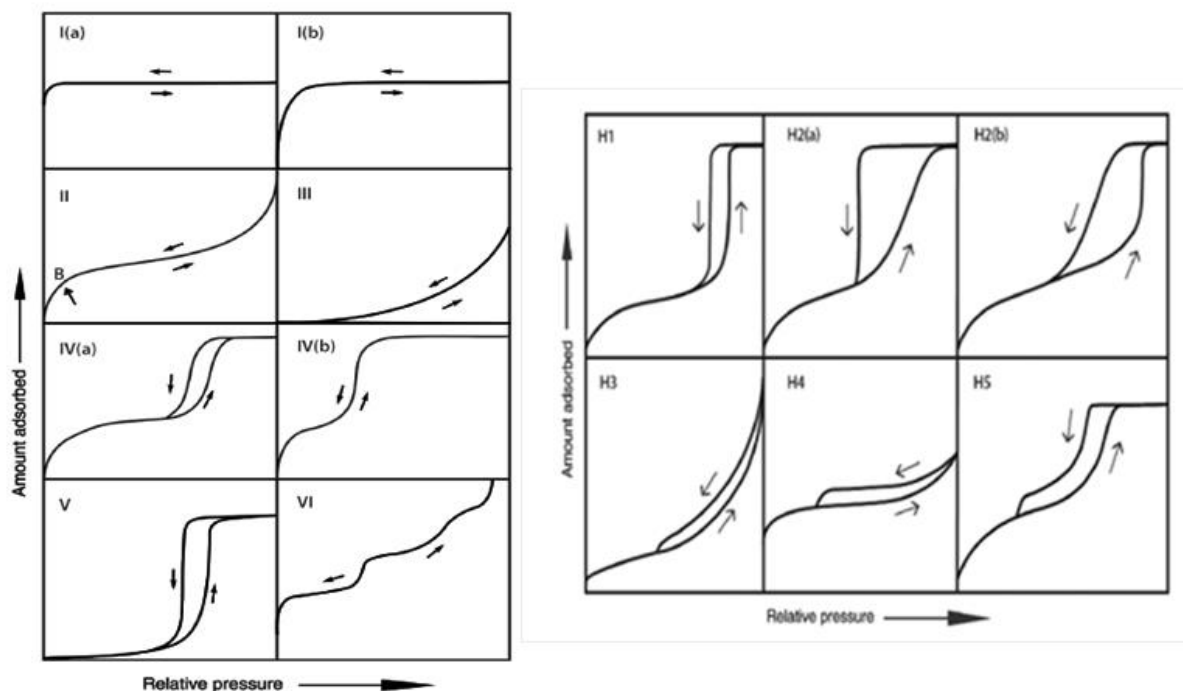
图 B

图 B 给出了由国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）提出的物理吸附等温线分类，共六种。2015 年，国际化学领域权威的国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）所公布的物理吸附分析新规范。近 30 年来，随着新的材料如各种有序介孔分子筛、微孔分子筛、金属-有机框架 (MOFs) 等不断地被合成得到，原有的规范已经不能满足现今科研的要求。新规范中，吸附等温线的类型由原来的 6 类增加了 2 种亚分支、现在共有 8 种吸附等温线，完善了微孔和介

孔的类型；脱附迟滞环的类型也增加了 2 种，见图 C。

图 C

I 型等温线的特点是，在低相对压力区域，气体吸附量有一个快速增长。这是由于发生了微孔填充过程。随后的水平或近水平平台表明，微孔已经充满，没有或几乎没有进一步的



吸附发生。达到饱和压力时，可能出现吸附质凝聚。外表面相对较小的微孔固体，如活性炭、分子筛沸石和某些多孔氧化物，表现出这种等温线。

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

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

IV 型等温线由介孔固体产生。一个典型特征是等温线的吸附分支与等温线的脱附分支不一致，可以观察到迟滞回线。在 P/P_0 值更高的区域可观察到一个平台，有时以等温线的最终转而向上结束。

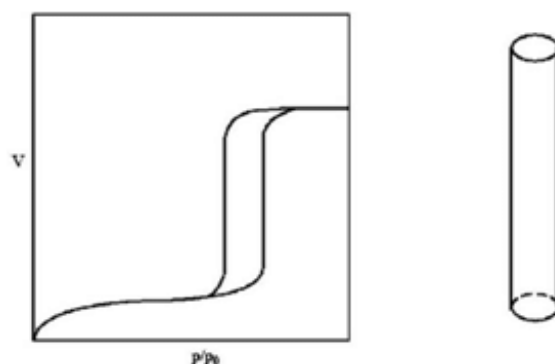
V 型等温线的特征是向相对压力轴凸起。与 III 型等温线不同，在更高相对压力下存在一个拐点。V 型等温线来源于微孔和介孔固体上的弱气-固相互作用，微孔材料的水蒸汽吸附常见此类线型。

VI 型等温线以其吸附过程的台阶状特性而著称。这些台阶来源于均匀非孔表面的依次多层吸附。液氮温度下的氮气吸附不能获得这种等温线的完整形式，而液氩下的氩吸附则可以实现。

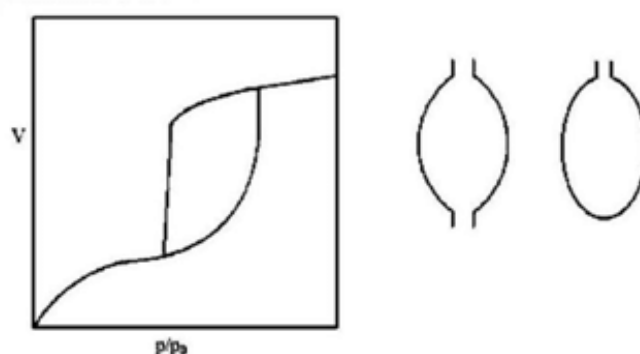
以上六种常见的吸附图, 观察不同相对压力下吸附量和吸附速率可判断出与之对应的不同的材料。做孔隙度分析时, 吸附曲线和脱附曲线并不能重合, 所以在吸附脱附的等温曲线会形成环状, 这就是说, 吸附时首先发生多分子层吸附, 只有当孔壁上的吸附层达到足够厚度时才能发生凝聚现象吸附时有孔壁的多分子层吸附和在孔中凝聚两种因素产生, 而脱附仅由毛细管凝聚所引起。(见图 D); 而在与吸附相同的 P/P_0 压力下脱附时, 仅发生在毛细管中的液面上的蒸汽, 却不能使 P/P_0 下吸附的分子脱附, 要使其脱附, 就需要更小的 P/P_0 , 故出现脱附的滞后现象, 实际就是相同 P/P_0 下吸附的不可逆性造成的。

4.3.2 从氮吸附等温线滞后环判断材料孔的类型

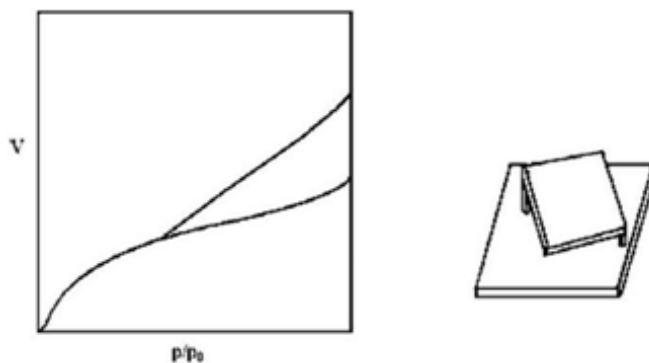
4.3.2.1 两端开口管状孔结构对应的回滞环



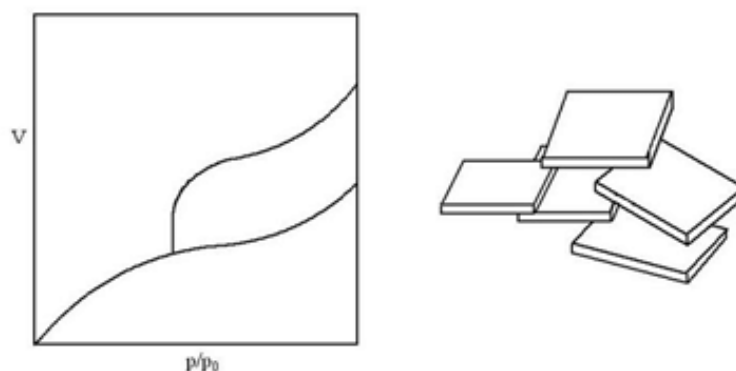
4.3.2.2 “墨水瓶”孔对应的回滞环



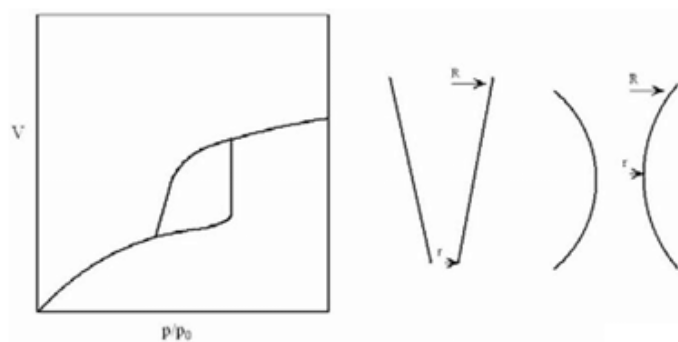
4.3.2.3 四面开放的倾斜板交叠狭缝结构对应回滞环



4.3.2.4 平板狭缝孔结构对应回滞环（吸附时难以形成凹液面）



4.3.2.5 锥形或双锥管状孔结构对应的回滞环（脱附时逐渐蒸发）



4.3.3 比表面积及不同孔径样品的取值范围

4.3.3.1 相对压力取点

应用 BET 公式计算比表面积,微孔材料相对压力 0.01-0.1 比 0.05-0.2 得到的 BET 直线关系好,介孔材料在 0.05-0.3 得到的 BET 结果合理。多数微孔材料在相对压力 0.05-0.2 计算出的比表面比 0.01-0.1 小,而且催化剂中微孔材料含量越多,在这两个相对压力范围内计算的差别就越大。

微孔材料的 BET 表面计算要选择正确的相对压力范围, C 常数是一个简单的判断指标。BET 图的任何负截距都表明取值超出 BET 方程的有效应用范围。微孔材料在 BET 经典取值范

围为 0.05-0.30, 不能得到线性数据, 而且 C 常数是负值无物理意义。对于微孔材料 BET 图线性范围的选择, 应避免任何主观性。正确的过程是: C 常数不仅必须是正值, 而且吸附量对相对压力作图应持续增长。

4.3.3.2 BET 方程不要使用过低压力点

当一些数据向原点弯曲时, 这些点不能用于计算比表面积。因为过低的压力点还不足以形成单分子层, C 值非常小时, 会产生非常高的截距。在这种情况下, 经常得到在常规取值下限 0.05 以上曲率非常明显的 BET 图, 这表明 BET 压力点上线被压缩了, 应删除 0.3 以下明显弯曲的数据点。

4.3.3.3 BET 方程不要选择过高的相对压力点

不正确的取点导致线性回归的相关系数差和负截距, 即 C 常数为负值。BET 取点上限可以通过单点 BET 最大值计算得到。但不是所有样品都是这样。某些样品单点 BET 计算找不到最大点而是随压力上升而增加, 这意味着在相对压力 0.15 以下不会出现短的线性区域。这样的话, BET 方程就不适用于这类样品了。

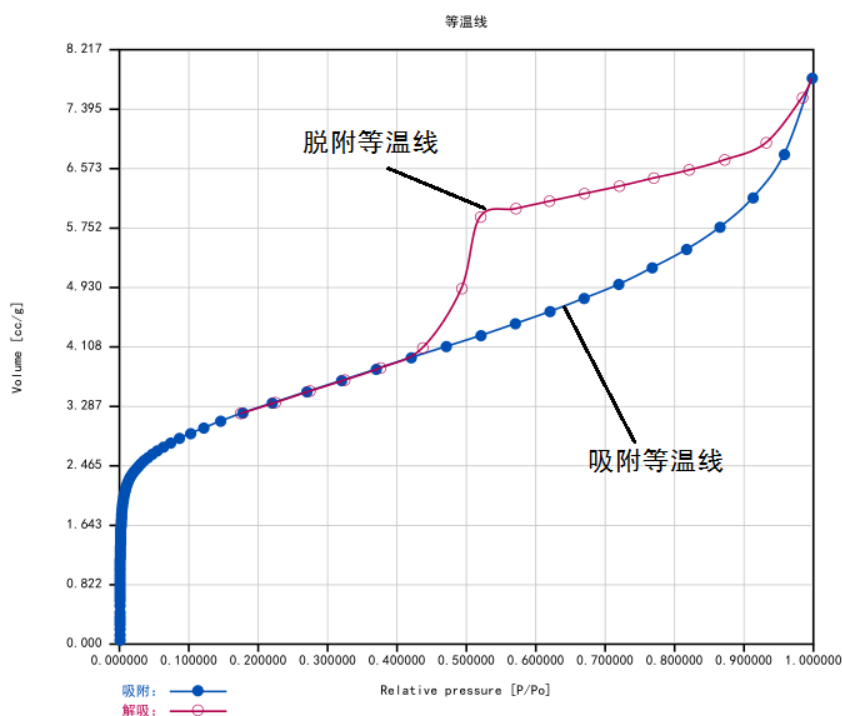


图 D

4.4 物理吸附理论

气体吸附理论主要有朗缪尔单分子层吸附理论、波拉尼吸附势能理论、BET 多层吸附理论（见多分子层吸附）、二维吸附膜理论和极化理论等，以前三种理论应用最广。这些吸附理论都从不同的物理模型出发，综合考查大量的实验结果，经过一定的数学处理，对某种（或几种）类型的吸附等温线的限定部分做出解释，并给出描述吸附等温线的方程式。研固-气吸附量最常用的方法是由等温吸附实验得到吸附等温线。不同类型的吸附等温线代表了不同的吸附体系，并可用不同的吸附理论和吸附模型来解释。

煤吸附甲烷多符合 I 型等温线，用 langmuir 方程描述煤的吸附过程多数可以得到比较满意的结果，它也是在煤层气领域中采用最频繁的模式之一。原因一是 langmuir 方程仅有两个参数，易于转化成一元方程求解，形式简单，使用方便。二是 langmuir 方程的两个参数具有明确的物理意义。三是 langmuir 方程经过了长期的工程实践，认为可以满足工程需要。

4.4.1 材料比表面积分析

4.4.1.1 比表面积表征

1938 年，Brumauer、Emmett、Teller 三人在通过对气体吸附过程的热力学与动力学分析，发现了实际的吸附量 V 与单层饱和吸附量 V_m 之间的关系，得出了著名的 BET 方程，该方程适用于多层理论下的比表面积测试，目前大多数材料的比表面积测试采用该方法作为标准方法。

在系统的比表面积表征中，还有一部分材料是符合单层吸附特征的，Langmuir 根据单层吸附假定也推测出了相应的比表面积测试公式，用于对单层吸附特征材料的表征，该比表面积也被称为 Langmuir 比表面积。

此外在一些领域内，材料中微孔的内表面积不起作用，因而又提出了外比表面积的概念，外比表面积的测试模型采用 t-plot 法。

4.4.1.2 Langmuir 单层吸附理论基本假设

- (i) 在固体吸附剂表面上有一定数目的吸附位，每个吸附位只能吸附一个分子或原子；
- (ii) 表面上所有吸附位的吸附能力相同，也就是说在所有吸附位上的吸附热相等；
- (iii) 吸附分子之间无相互作用。

从而得出如下：

$$P_a/V = 1/V_m b + P_a/V_m$$

P_a ——吸附平衡的气相压力

V_m ——单分子层饱和吸附量

V ——吸附气体的体积

b ——总吸附常数

以 $P/V-P$ 作图, 为一直线, 根据斜率和截距, 可求出 b 和 V_m 。

4.4.1.3 多分子层吸附理论

1. BET 算法

BET 理论在朗缪尔理论的单分子吸附模型的基础上, 基于以下三个假设拓展到多层吸附的情况:

(i) 气体分子可以在固体上吸附无数多层

(ii) 吸附的各层 之间没有相互作用

(iii) 朗缪尔吸附理论对每一单分子层成立。由此得出 BET 吸附等温式如下:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (1)$$

2. t-plot 法

t-plot 也称 t-曲线, t 代替相对压强 P/P_0 作为横坐标, 吸附量作为纵坐标表示的等温线,

$$(1) \quad t = \frac{v}{v_m} \bullet t_m$$

$$(2) \quad \frac{v}{v_m} = \frac{C \bullet P / P_0}{(1 - P / P_0)[1 + (C - 1)P / P_0]}$$

其中 t_m ——单附层厚度 t ——为吸附层厚度 V ——为被测样品的吸附量 V_m ——饱和和单层吸附量

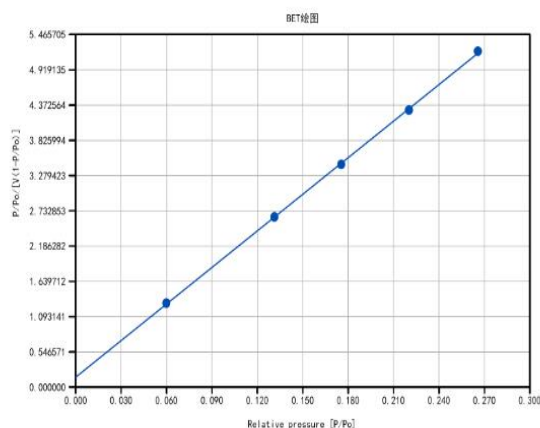
T_m ——77.4K 温度下吸附质(氮分子)的厚度, 假定吸附膜中氮气分子呈六方密堆积排列, 则给出氮的单层厚度, 其值为 0.354nm。

* t-plot 方法应用的前提条件:

(i) 在介孔范围内样品具有光洁表面

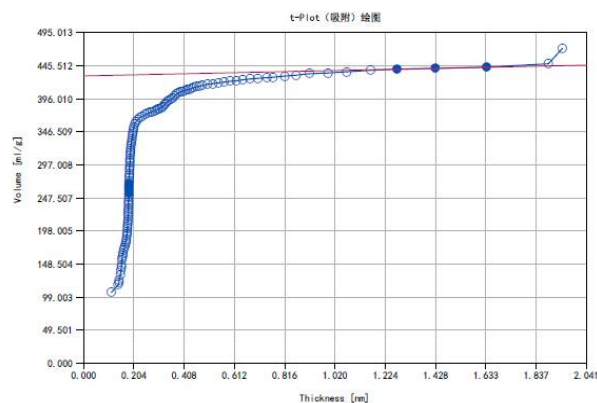
(ii) 发生的微孔填充和毛细管凝聚的相对压力范围不重叠。

(iii) 比较图上的直线部分对应(非孔样)多层吸附, 偏离线性的上翘是样品所含孔道引起的, 后者可评估所选某一孔径范围的孔体积, 直线部分即未充填孔部分的比表面可由该直线斜率算出。



BET比表面积 [m²/g]: 0.2289
斜率: 18.892799
截距: 0.155440
相关系数: 0.999892

P/Po	P/Po / [V(t-P/Po)]
0.059970	1.302724
0.131412	2.637540
0.175476	3.450297
0.220162	4.292657
0.265763	5.205434



t-Plot总比表面积 [m²/g]: 1594.933960
t-Plot外比表面积 [m²/g]: 12.327342
t-Plot内比表面积 [m²/g]: 1582.606567
厚度方程: Harkins and Jura

4.4.2 关于孔隙度的表征

4.4.2.1 孔隙度的概念

孔隙度 (Porosity) 是粉体及颗粒表面特性表征的专有名词: 包括了总孔体积、孔径分布、平均孔径等内涵。

4.4.2.2 孔隙度的表征

根据材料表面特征, 孔隙度的表征可分为介孔、大孔、微孔几个方面。

4.4.2.2.1 介孔与大孔的表征

①介孔与大孔的测试方法

介孔与大孔的测定及分析使用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法。BJH 孔径分析的主要理论依据是毛细凝聚理论, 主要计算方法是用凯尔文方程确定与压力对应的孔尺寸, 并假设孔中吸附的氮是以液氮的密度存在。

BJH 模型根据气体吸附脱附等温线的数据点, 可逐次计算出孔容、孔径分布、总孔体积和平均孔径。

②介孔和大孔的表征范围

目前所有的氮吸附仪的氮气分压的控制范围几乎都很宽: 最小值接近 0, 最大值接近于 1, 介孔的下限, 即 2nm 对应于氮分压为 0.14; 当压力为 0.996 时, 孔的直径可达 500nm, 因此 BJH 法进行的孔径分析范围包含了介孔和部分大孔, 一般认为氮吸附法测孔的上限是 500nm。

4.4.2.2 总孔体积的表征

①吸附总孔体积:

把最高氮气相对压力下的吸附量看成是全部被吸附并填充于孔中, 由此计算出的总孔体积, 称为吸附总孔体积。

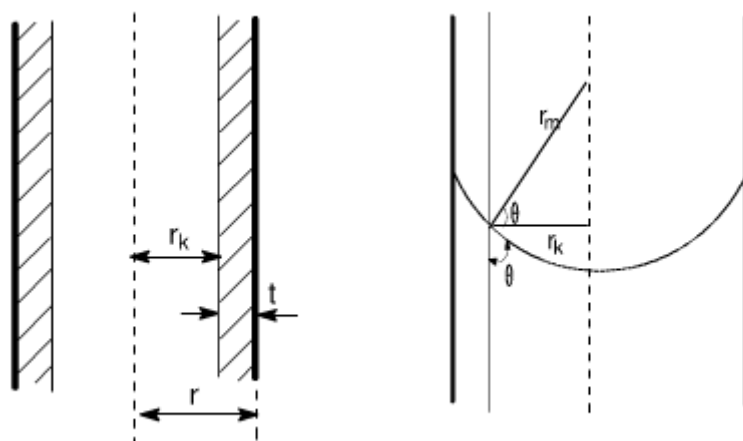
毛细凝聚理论与 Kelvin 方程

毛细凝聚现象是指在毛细孔中, 若因吸附必作用形成一个凹液面, 与该液面形成平衡蒸汽压 P 必小于同一温度下平液面的饱和蒸汽压 P_0 。毛细孔直径越小时, 凹液面的曲率半径越小, 平衡蒸汽压越低。也就是说, 孔径越小, 形成毛细凝聚的压力越低。由于发生毛细凝聚现象, 样品的吸附量急剧增加。当全部孔中都被液态吸附质充满时, 吸附量达到最大, 相对压力 P/P_0 也达到最大值 1; 降低压力时, 大孔中的凝聚液首先脱附出来, 随着压力逐渐降低, 小孔中的凝聚液也逐渐脱附出来。

吸附脱附曲线的解读

中孔材料的吸附-脱附过程曲线。临界温度下, 气体在中孔吸附剂上发生吸附时, 首先形成单分子吸附层, 对应图中的 AB 段, 当单分子层吸附接近饱和时, 开始发生多分子层的吸附。当相对压力达到与发生毛细凝聚的 Kelvin 半径所对应的某一特定值时, 开始发生毛细凝聚。毛细凝聚继续进行直到中孔被填满为止, 吸附达到饱和。脱附过程刚好相反, 首先发生的是毛细管内脱附, 然后是多层脱附, 最后进行的是单层脱附。

假设毛细孔是圆柱状孔, 把所有微孔按直径大小分为若干区, 这些孔区按大小的顺序排列。不同直径的孔产生毛细凝聚的压力条件不同, 在脱附过程中压力从最高值 1 降低时, 先是从大孔然后是小孔中的凝聚液逐渐脱附出来。显然可以产生凝聚现象或从凝聚态脱附出来的孔径和吸附质的压力有一定的对应关系, kelvin 方程给出了这个关系。如图:



由以上①②③方程提出:

$$r = \frac{2\sigma V_L}{RT \ln(P/P_0)} + t(P/P_0) + 0.3$$

其中 r —孔隙半径; t —吸附在孔壁上的统计膜厚度, 可以从 t 曲线上得到。

BJH 法确定中孔孔径分布

Kelvin 方程可以较好的解释 IV 型等温线, 该等温线是中孔材料吸附作用的一般等温线, 运用 Kelvin 方程可以计算等温线任何点的孔隙半径。根据毛细管凝聚理论假设, 所有半径小于某尺寸的孔隙在该尺寸的孔隙在改尺寸对应的吸附压力下都会被填充。因此我们能得到作为压力得到累计空体积。然后通过对孔隙半径的函数累积孔体积进行求导得到孔径分布。

根据氮等温线使用 Kelvin 方程计算孔径分布是一个常用的方法。由 Barrett、joyner、halenda 提出的 BJH 方法到目前广泛使用的方法。

这个方法的基础假设为:

- i 所有孔隙为非交叉的圆柱形孔。
- ii 半球形弯液面接触角为零或完全润湿。
- iii 应用简单 Kelvin 方程。

为了进行孔径分布计算, 必须将孔按照孔径大小分成若干组, 按照以上几个公式解出一系列不同相对压力 P/P_0 下的 r 值和 t 值, 然后根据 BJH 计算孔径分布的基本公式计算出每个脱附段具有各种孔径的孔体积 ΔV , 以 $\Delta V/\Delta r$ 对平均孔半径 r 作图, 便可得到孔径分布曲线。Kelvin 方程没有考虑微孔中吸附势叠加效应, 所以不适合评价微孔炭质吸附剂, 仅适应评价中孔材料。当孔径减小时, 其准确度变差, 在微孔孔径等于一个吸附质气体分子直径时, Kelvin 方程已经完全不能适用。

用 BJH 方法, 从等温吸附或等温脱附过程, 把逐级求出的不同孔径的孔体积累计起来得到的总孔体积。他有明确的孔径上下界限, 下限一般是 2nm, 上限 200~400nm, 比较各种数据时应注意孔径范围的差别。孔径的测定范围应与被测材料相匹配, 一味的追求高的孔径测定上限未必是好事。例如对于纳米粉体而言, 其颗粒尺寸小于 100nm, 很难想象颗粒本身具有直径在几十 nm 以上的孔, 其实测出来的“大孔”是颗粒与颗粒之间的缝隙, 以此对粉体表、面特性进行表征反而是错误的。理论上认为毛细凝聚现象发生在 $P/P_0 \geq 0.4$, 但是一直在用的 BJH 孔径分析的下限远低于 0.4, 对此还没有作出相应的解释。

平均孔径有三种不同的表示方法:

(1) 吸附平均孔径: 由吸附总孔体积与 BET 比表面积计算得到的平均孔径包含了所有的孔, 只有孔径上限的界定。

(2) BJH 吸附平均孔径: 由 BJH 吸附累积总孔体积与 BJH 吸附累积总孔内表面积计算得到的平均孔径, 有孔径的上下限。

(3) BJH 脱附平均孔径: 由 BJH 脱附累积总孔体积与 BJH 脱附累积总孔内表面积计算得到的平均孔径, 有孔径的上下限。

把 BJH 孔径分析方法延伸到微孔区域是错误的, 两个原因: 其一, 凯尔文方程在孔径 $< 2\text{nm}$ 时是不适用的; 其二, 毛细凝聚现象描述的孔中吸附质为液态, 而在微孔中由于密集孔壁的交互作用, 使得填充于微孔中的吸附质处于非液体状态, 因此孔径分布的规律必须有新的理论及计算方法, 宏观热力学的方法已远远不够。

微孔孔结构解析及理论

Polanyi 吸附势理论简介

Polanyi 的位能理论指出, 在吸附附近表面附近存在位能场, 愈近表面位能愈大。当一分子被吸附时, 它进入零等位能面内被捕集于表面与零等位能面之间的某个等位能面上。

按照位能理论, 在不同温度范围内吸附的体积 V 是由吸附剂表面和等位能面 E_n 决定的。在吸附质临界温度以上吸附时, 吸附质不能被液化, 吸附仍为气体, 但其密度在表面较大; 在临界温度附近, 吸附的吸附质在近表面处被看做是液体, 但离表面较远时为气体; 如吸附温度远低于吸附质临界温度, 吸附的吸附质被认为全部是液体, 此时吸附体积可写成

$$V = \frac{W}{\rho}$$

其中, W 为吸附的质量 (g), ρ 为吸附质液体密度 (g/cm³)。

位能理论提出, 当吸附质处于液体状态时, 其吸附位能为:

$$E = RT \ln \frac{p_0}{p}$$

按此方程, 位能 E 是等温条件下把处于平衡压力 p 时的蒸汽压缩到饱和蒸汽压 p_0 下得在吸附区域内的液体所需做的功。

对于任意吸附体系, 特征曲线是唯一的, 因此只要测出一个温度下的吸附等温线, 从而构造出特征曲线, 便可以得到任何温度下的吸附等温线, 这正是吸附势理论的优点所在。活性炭是典型的非极性吸附剂, 与活性炭的相互作用主要靠色散力, 因此吸附势理论对于活性炭吸附体系的解释非常成功。

微孔填充理论和 DR 方程

工业上应用的吸附剂多数为微孔吸附剂, 气体在微孔中的吸附行为与在中孔和大孔内的吸附行为不同, 微孔物理吸附理论以 polanyi 吸附势理论和其后由 dubinin 首先将吸附势理论引入到微孔吸附研究, 创立了微孔填充理论。该理论又称 dubinin-polanyi 吸附理论。

DR 方程建立在三个假设基础上, 1: θ 是吸附势的函数; 2: β 是常数, 3: 孔分布是 gaussian 型。

为了便于使用, DR 方程通常转化为如下形式:

$$\lg\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D \lg^2\left(\frac{p_0}{P}\right)$$

为了扩展 DR 法的应用范围, Dubinin 和 Astakhov 提出来一个更加通用的方程, 即 DA 方程

$$\theta = \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right]$$

次方程是以孔径分布为基础而不是已 Gaussian 孔径分布为基础, n 是一个小整数、 E 是特性吸附自由能。

即

$$\lg\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D \lg^2\left(\frac{p_0}{P}\right)$$

$$D = 2.303^{n-1} \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^n$$

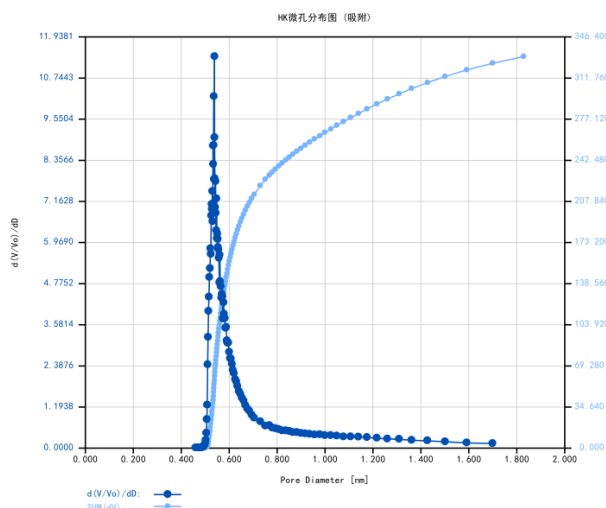
关于 n 值, 可以按以下过程计算:

- (1) 从吸附等温线的平台处得到 V_0 , 即可已知 V/V_0 。

(2) 当 $A=E$ 时, $\theta = 1$, $\theta = V/V_0 = 1/e = 0.368$, 等温线上读出与 $\theta = 0.368$ 相对应的 P_0/P , 计算 $E = RT \ln(P_0/P)$ 。

(3) 从吸附等温线上找到一组吸附量对压力的数据, 即可取得 n 值。

以上 θ —微孔填充率; V —某一相对压力下吸附体积, 即已经填充的微孔体积; V_0 —饱和吸附体积, 即微孔总体积; A —Gibbs 自由吸附能; $A = -RT \ln(P/P_0)$; E —特征吸附能, $E = \beta E_0$ 。其中 E_0 为参考流体 (苯) 的特征吸附能, β 为亲和系数, 表示与参考流体的相似程度。



HK 方程

HK 方程是表征微孔材料结构, 计算孔径分布的半经验方法。最初是基于炭分子筛和活性炭的狭缝孔, 将狭缝孔吸附势表达为孔径的函数, 进而用吸附等温线计算吸附量, 并计算孔分布。

HK 模型的主要基本框架是相同的, 用以下方程描述:

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = U_0 + P_0$$

其中: U_0 —吸附质 \leftrightarrow 吸附剂相互作用能

P_0 —吸附质和孔壁相互作用能

在微孔的情况下, 孔壁间的相互作用势能相互重叠, 微孔中的吸附比介孔大, 因此在相对压力 < 0.01 时就会发生微孔中的填充。孔径在 $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ 的孔甚至在相对压力 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 时即可产生吸附质的填充, 所以微孔的测定与分析比介孔要复杂得多。

HK 和 SF 法推出了由微孔样品等温吸附线计算有效孔径分布的半经验分析方法。分别用于氮/碳 (狭缝) 及 氩/沸石 (圆柱孔) 系统, 他们将填充液视为某种松流体, 这些计算中需要引入一系列吸附剂与吸附质的相关参数, 这些参数的选择对运算结果影响很大, 这种方

法提出了微孔直径与填充压力之间的新关系,但未解决氮分子在微孔中的密度模型。因此他可以表示微孔的吸附规律和微孔孔径分布的规律,但也还不能具有定量分析的意义。

根据 Lippens 和 deBoer 提出的 t -图法是微孔分析用得较多的一种,吸附量被定义为统计层厚度 t 的函数,统计层厚度由标准等温线计算得到。由 t -图可以计算含微孔内表面的比表面、外表面积、微孔的总容积等。 T -图用于孔径分布的分析方法即 MP 法,可以分析微孔的孔径分布。 T 图法和 MP 法的缺点是,他仍然把填充于微孔中的吸附质看成是液体,对孔径的计算仍采用凯尔文方程,因此他得出的微孔总孔体积只有相对意义,且孔径分布范围不能表征真正的小微孔区域。

近十年来,非定域密度函数理论(NLDFT)和计算机模拟方法(如 Monte Carlo 拟合)已发展成为描述多孔材料受限制的非均匀流体的吸附和相行为的有效方法。NLDFT 法适用于多种吸附剂/吸附物质体系,与经典的热力学、显微模型法相比,NLDF 法从分子水平上描述了受限于孔内的流体的行为。其应用可将吸附质气体的分子性质与它们在不同尺寸孔内的吸附性能关联起来,因此 NLDFT 表征孔径分布的方法适用于微孔和介孔的全范围。目前,NLDFT 方法在国外的仪器中极为推崇,并以此为标准来比较其他方法的效果。但是 NLDFT 方法对不同的吸附剂/吸附质体系的计算方法都有所不同,在不同的体系中无法通用,应用起来很不方便。新的理论不外是要解决两方面的问题,一是推出更合理的微孔填充压力和孔径的对应关系,二是提出填充于微孔中的吸附质的状态及密度,有理由期待一个比较更简单更通用的密度函数理论,使超微孔孔径分布的分析更有广泛性和可比性。

5. 故障排除

- 若突然断电或意外情况发生导致测试中止不能进行下去,待意外情况消除以后,需要打开电源气源,打开程序,在测定向导界面下,点击“开始分析”按钮,运行 2-5min,点击“终止分析”按钮,待软件状态显示已完成分析后,重新设定,进行测量。
- 若此时只有一个样品需要测试,只需在类型一栏的下拉菜单中选择“闲置”即可,并且将闲置的分析站装入干燥洁净的空管。
- 在软件运行过程中,若校正传感器超过 20 分钟还未结束,有可能是没有打开气瓶阀门,请检查氮气和氦气气瓶阀门状态。若没有开启气瓶,请逆时针开启气瓶阀门,点击“终止分析”按钮,等待软件运行结束后,重新开始测试样品即可。

- 在软件运行过程中, 若抽真空超过 20 分钟还未结束, 则有可能是某个连接部位未连接密封好, 造成漏气的可能, 这时我们需要检查各个连接部位; 例如: 样品管的连接, 气瓶与仪器的气路连接等。
- 其它未尽事宜或不能断定的故障请及时与我们联系, 我们会竭尽所能, 为您排除。
- 更多故障问题, 请致电 400-6698981。

6. 仪器附件

6.1 附件表

(以实际货物订单为准)

序号	附件名称	规格	编码
1	双级旋片真空泵	VRD-4	1100-FY-V4
2	液氮罐	10L	1300-YX-10
3	高纯氦气	10L	1200-GAS-10H
4	高纯氮气	10L	1200-GAS-10N
5	杜瓦瓶	3000mL	1320-HS-3L
6	加热炉	400℃	2600-SSA-03
7	减压器(含气路转接头)	YQY-12	1210-GAS-PCV
8	气管锁母	M8*3	2150-M-M8*3
9	外气路管	Φ3, 不锈钢	1220-GAS-3163
10	BET 样品管	240mm	2000-Q-240
11	样品管过滤塞	Φ10	2110-M-F10
12	装样漏斗	240mm	2020-L-240
13	填充棒	200mm	2030-T-200
14	标准样品	以实际货物为准	以实际货物为准
15	P0 管	M8*3	2150-M-M8*3
16	P0 管密封圈	5x2.5mm	2100-M-6

17	BET 样品管密封圈	8x2mm	2100-M-8
18	O 型密封圈	2.2x1.9mm	2100-M-3R
19	样品管支架	20mm	2220-SATA-6
20	电源插座	S1-12	2050-S1-12
21	主机电源线	1.5m	2330-PW-200
22	U 盘	以实际货物为准	以实际货物为准
23	样品管塞子	Φ10	2120-M-S10
24	数据线	UC-1018	2320-USB-1.8
25	软件	以随机软件为准	以随机软件为准
26	合格证	以随机合格证为准	以随机合格证为准
27	说明书	以随机说明书为准	以随机说明书为准

6.2 附件介绍

6.2.1 气路管密封附件，如图 6-1



图 6-1

6.2.2 空泵附件

- 1、双击旋片机械泵 2 台（图 6-2）
- 2、密封件请见图 6-3，密封方式如图 6-4



图 6-2



图 6-3

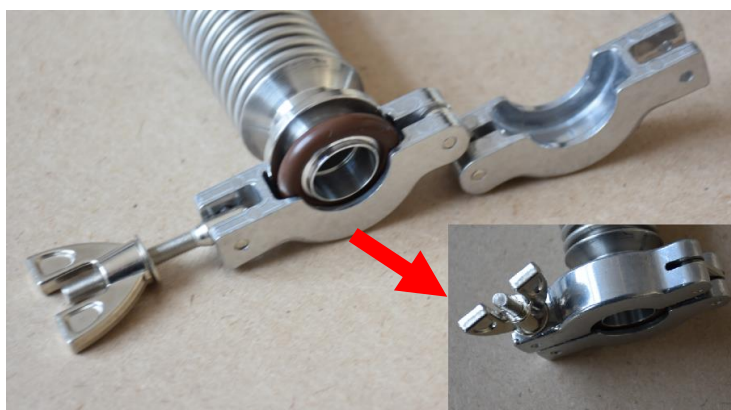


图 6-4

6.2.3 样品管及 Po 管附件，如图 6-5，密封附件图 6-6、图 6-7



图 6-5

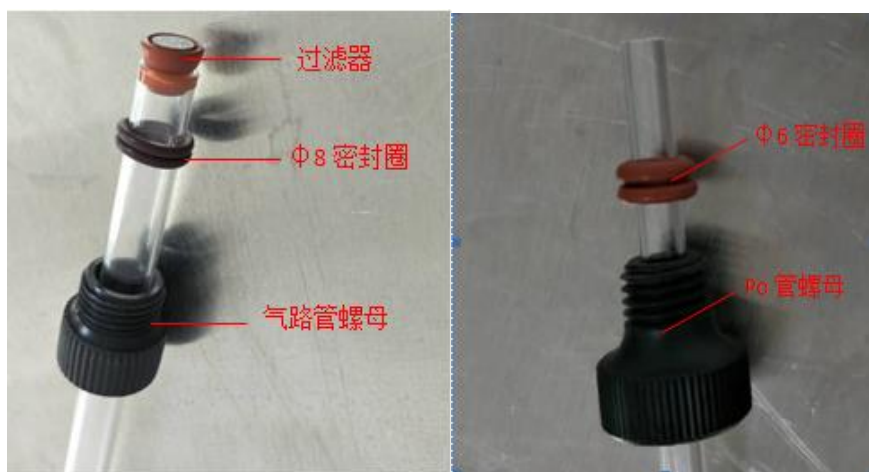


图 6-6 样品管密封件

图 6-7 Po 管密封件

6.2.4 液氮容器附件，主要为含杜瓦瓶（图 6-8）和液氮罐（图 6-9）



图 6-8



图 6-9

6.2.5 前处理附件，主要为加热炉（图 6-11）

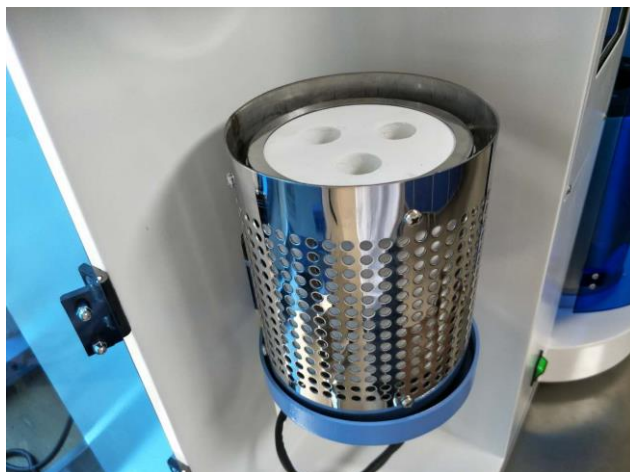


图 6-11

7. 售后服务承诺

服务包括技术服务承诺和产品维护承诺两部分，以下我们就两部分做一详细说明：

技 术 服 务

本承诺适用于产品保修期内, 保修期从设备到达用户处, 并开箱验收合格之日起为 1 年。保修期结束后, 我们将以最为优惠的价格继续提供技术服务。

彼奥德公司之所以有信心和决心在中国的检验分析仪器制造业上做出一番业绩, 完全是因为我们具备了“优秀的人才”、“丰富的经验”、“先进的技术”和“统一指挥的组织体系”。我们将组织公司最优秀最富有经验的技术人员为您的企业提供最优质的技术服务。

技术服务的内容：

彼奥德电子有限公司愿意向用户提供终身的技术咨询服务。其内容包括：新产品新技术的通报、软硬件技术咨询、提供技术方案和研究解决技术难题。

设备安装现场的环境是设备正常运转的基本条件, 同时也是整个系统良好运行的基本保证。为此, 我们会本着对用户的负责, 对于设备安装现场诸如温度、湿度、设备连接等要求等提供无偿的支持和指导。为了用户能对所有设备有统一合理的管理, 我们会根据用户具体的实际情况, 提供设备安装现场的具体要求, 以满足多种设备现场环境的需求。

产 品 服 务

硬件保修服务:

彼奥德公司技术支持中心提供 5 天 8 小时服务, 特殊情况下可以提供 7 天 24 小时服务。在保修期内我们将为用户提供全面的故障排除技术服务和故障排除全过程监控。(由故障开始直到故障完全排除)

当设备出现故障导致该设备不可工作时, 用户需要通过传真正式通知本公司并尽可能的说明故障原因及故障状况, 本公司将以以下方式进行解决。

一般性故障:

一般性故障是指由于非重要环节设备的失效或配置不当, 影响个别功能或操作出现不便等等。对于此类故障我们首先采用电话支持, 指导现场解决的方法, 直到问题得以排除。

严重性故障:

严重性故障是指由于重要环节设备的失效或配置不当, 很大程度上影响了客户的使用。对于严重性故障, 我们首先采用电话支持的方法摸清故障原因, 并做好相应的准备, 再去现场加以解决。

紧急性故障:

紧急性故障是指设备完全瘫痪, 无法做任何的工作。对于紧急性故障, 我们将承诺电话支持, 现场解决两条途径同步进行的解决方案, 以确保及时并且切实有效的解决问题。

为了更好的服务于用户, 在设备出现故障时请用户提供产品序列号。对于出现的问题, 我们将记录在案, 以便在此基础上进行分析, 减少同类情况发生的可能性。故障响应时限为: 接到客户书面故障通知的 12 小时内。我们会在时限内做出相应的答复, 以便快捷的处理故障, 使故障引起的损失降低到最低。

软件的升级

软件更新包括新版本软件的安装或者软件版本的维护。彼奥德公司将为用户提供及时的软件更新技术服务, 终身提供软件免费升级。

技术培训

为了使客户方的技术人员能够熟练掌握设备的操作和维护整个系统的正常运行, 了解所涉及技术新的发展方向 and 加强双方合作。双方合作协议生效后, 彼奥德公司将派专人根据用户需求就具体技术和仪器设备基础知识安排一系列的培训。以便于使客户方的技术人员在最短的时间内掌握仪器的使用方法, 使彼奥德公司的仪器设备在您的企业发挥其最大用途。

8. 附录

8.1 操作流程

8.1.1、取样及称重

(1) 实验器材: BET 样品管、漏斗、样品管胶塞、天平 (精度为 0.1mg 或更高)。

(2) 取样: 样品直径 $<5\text{mm}$ 。样品的取样量多少, 取决于样品的吸附能力的大小, 比表面积大、孔发达, 吸附能力就大, 分析所需的样品量就越少, 下表列出了取样量的推荐值, 仅供参考。

比表面 $[\text{m}^2/\text{g}]$	<1	1-10	10-100	100-300	>300	备注
装样量 $[\text{g}]$	>2	1-2	>0.5	>0.1	<0.1	最低不能 <0.01

(3) 装样:

A) 将胶塞塞入空管管口, 称取空管与胶塞的质量, 记录为 M_1 , 然后去皮。

注意: 若一次称取多组样品, 需保证空管与胶塞一一对应, 可选择对空管和胶塞做标记。

B) 取下胶塞, 装入漏斗, 将样品装入空管中并塞入对应胶塞, 称取样品质量, 记录为 M_2 。

8.1.2、样品预处理

(1) 实验器材: 样品预处理器、样品过滤塞、 $\Phi 8$ 密封圈。

(2) 样品管装入处理器: 取下胶塞备用, 每支样品管依次装入 1 个螺母、2 个 $\Phi 8$ 密封圈、1 个过滤塞, 对接至处理器接口拧紧, 将样品管置于加热位。处理器剩余处理位接入空管。

(3) 设置条件: 输入需处理的温度和时间, 然后点击启动。待处理完成后, 处理器自动报警提示, 此时将样品管取出至冷却位, 并冷却至室温。

(4) 处理完成: 待样品管冷却至室温后, 点击“注气”键, 充入氮气保护气。

(5) 二次称重: 取下处理完后的样品管, 摘掉过滤塞、塞入对应胶塞后称重, 记录为 M_3 。
处理完成后样品的质量 $M=M_3-M_1$ 。

8.1.3、上机测试

(1) 实验器材: SSA-6000 分析主机、液氮、高纯氮气及氦气、真空泵、杜瓦瓶、 $\Phi 8$ 密封圈、过滤塞、填充柱。

(2) 开气开机: 打开氦气瓶、氮气瓶阀门, 输出压力调至 0.3MPa , 开启真空泵和主机电源。

(3) 样品管上机: 取下胶塞, 每支样品管依次装入 1 个螺母、2 个 $\Phi 8$ 密封圈、1 个过滤

塞，密封圈距离样品管管口 1-2cm。使样品管垂直地面，并旋紧螺母。

(4) 设置参数：在分析位对应的参数设置界面，输入样品质量、名称，并设置生成报告的文件名；选择分析模式，剩余未测样的分析位选择闲置。设置完成后点击确定，关闭窗口，回到主界面。

注意：当前文件名不能与之前的文件名重复，否则之前的文件数据会被覆盖。

(5) 开始测试：当开始测试按钮变绿时，表示全部分析位已经准备完成。此时点击“开始测试”。

(6) 添加液氮：将杜瓦瓶中装满液氮，液氮液面距离杜瓦瓶口 1-2cm。然后将杜瓦瓶置于分析主机的升降托盘上。

8.2 操作注意事项

8.2.1、样品脱气预处理

- (1) 取样及称重时，样品管与胶塞一一对应，不能混淆。
- (2) 若同时处理多组样品，需对样品管和胶塞做标识，便于称重和样品回收。
- (3) 处理器升温需要一定时间，设置处理温度时需考虑升温时间的影响。
- (4) 处理器上的剩余处理位，必须接入空的样品管。
- (5) 处理完后的样品必须冷却至室温后才可充入氮气保护气。

8.2.2、上机测试

- (1) 被测的样品管中需放入填充柱。
- (2) 对于超轻粉末分析，样品管管口必须装入过滤塞。
- (3) 分析位如有闲置时，必须装入空的样品管。
- (4) 设置当前样品的文件名时，不能与之前文件名重复，否则之前的文件数据会被覆盖。
- (5) 当测试的样品比表面积很小时，可将投气压力设置为 0.5~8KPa。

8.3 保养指导

8.3.1 清洁仪器外壳	清洁仪器外壳	每周一次
每周一次	更换样品管过滤塞	每 3 个月一次
用干净布沾异丙醇或清水擦拭仪器外壳。避免清洗液趁入仪器外壳内部。	清洁杜瓦瓶	每周一次
	更换样品管密封圈	每 3 个月
	检查和更换真空泵油	每 3 个月
	运行仪器测漏，检查仪器	每一年

8.3.2 更换样品管过滤塞 3 个月一次

样品管用的过滤塞，如果污染了，在分析过程中会发生吸附和脱附，从而影响分析结果。每三个月要更换一批过滤塞。

8.3.3 清洁杜瓦瓶 每周一次

检查杜瓦瓶内部是否清洁，杜瓦瓶内沉积物，会污染液氮，和影响杜瓦瓶的正常升降，用清水冲洗杜瓦瓶内部并自然晾干即可。

8.3.4 更换样品管密封圈 每 3 个月

样品管上的棕色密封圈，老化或破损后需要更换，以免影响样品管的真空密封。

8.3.5 检查和更换真空泵油 每 3 个月

从油量显示窗观察泵的油面是否正常（油面应在中间的位置）。油的颜色是否清澈透明（油应清澈透明），。 否则从泵的出口排除油，在加油口加油至正常油面位置。泵的出油口在底部，所以最好将泵平放在桌子上或其它高处，用容器接换出的废油，泵的进油口和出油口见下图。



8.3.6 运行仪器测漏，检查仪器 每 1 年

每隔一年用标样进行仪器测漏和校准，检查仪器性能。

8.4 实验数据记录表

以下为记录表的参考格式

送样单位：

管塞编号：

日期：

样品管编号	I	II	III	实验条件
样品编号				前处理条件： 实验参数：
样品管重量（g）				
烘干前样品重量（g）				
烘干后样品管重量（g）				
烘干后样品重量（g）				

送样单位：

管塞编号：

日期：

样品管编号	I	II	III	实验条件
样品编号				前处理条件： 实验参数：
样品管重量（g）				
烘干前样品重量（g）				
烘干后样品管重量（g）				
烘干后样品重量（g）				

送样单位：

管塞编号：

日期：

样品管编号	I	II	III	实验条件
样品编号				前处理条件： 实验参数：
样品管重量（g）				
烘干前样品重量（g）				
烘干后样品管重量（g）				
烘干后样品重量（g）				

服务网点

北京 · 辽宁 · 山东 · 湖南

更多网点建设中.....

如果您正在寻找仪器应用方案
如果您需要与分析仪器联用
如果您需要更多非标方案
请与我们联系

www.bjbuilder.com



彼奥德官方网站



彼奥德微信公众号