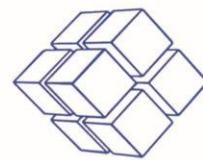


Kubo-X1000

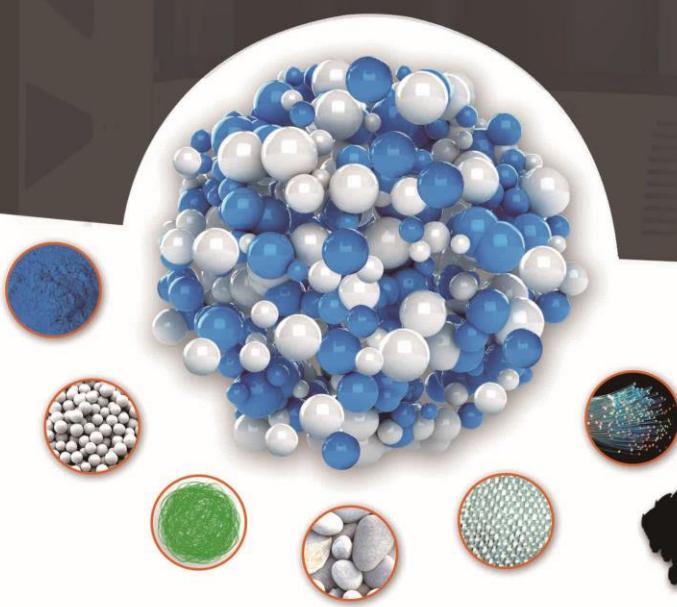


彼奥德电子
www.bjbuilder.com



操作手册

2020



北京彼奥德电子有限公司
高压吸附
蒸汽吸附
物理吸附
真实密度

高性能比表面及孔径分析仪使用手册



- 主机型号 Kubo-X1000
- 手册版本 v1.3.10
- 出版日期 2020 年 01 月
- 彼奥德网站 <http://www.bjbuilder.com>
- 彼奥德信箱 service@bjbiaode.com
- 免费电话 400-6698981
- 电 话 010-80105611
- 传 真 010-80108151
- 通信地址 北京市昌平区双营西路 88 号
- 邮政编码 102200
- 北京彼奥德电子技术有限公司 版权所有

目录

1. 安装	1
1. 1 仪器安装	1
1. 2 软件安装	5
2. 启动仪器	5
3. 分析样品	6
3. 1 分析前的准备	6
3. 2 分析参数设置	12
4. 分析报告	17
4. 1 提取分析报告	17
4. 2 定义概述	24
4. 3 分析方法	25
4. 4 物理吸附理论	30
5. 故障排除	39
6. 仪器附件	40
6. 1 附件表	40
6. 2 附件介绍	41
7. 售后服务承诺	45
8. 附录	47
8. 1 操作流程	47
8. 2 操作注意事项	48
8. 3 保养指导	49
8. 4 实验数据记录表	50

用户注意:

进行仪器操作前, 必须详细阅读本产品说明书。

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、装备和技术说明的更改权, 望用户见谅。

未经本公司书面同意, 不得复制、翻译或摘录本使用维护说明书内容。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。

1. 安装

1.1 仪器安装

1.1.1 安装气瓶的减压器

将减压器的进气口端, 插入到气瓶的出气口端, 旋紧密封螺帽。将黄铜圈接头的球形端插入减压器的出气口, 并旋紧密封螺帽。如图 1-1-1-1

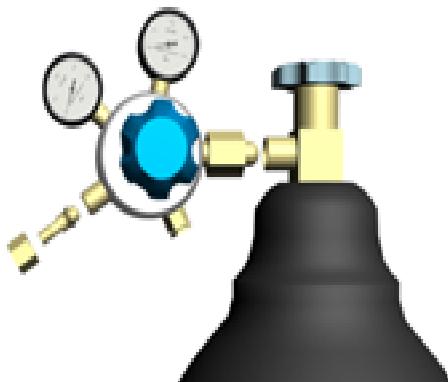


图 1-1-1-1

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 1-1-2-1



图 1-1-2-1

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

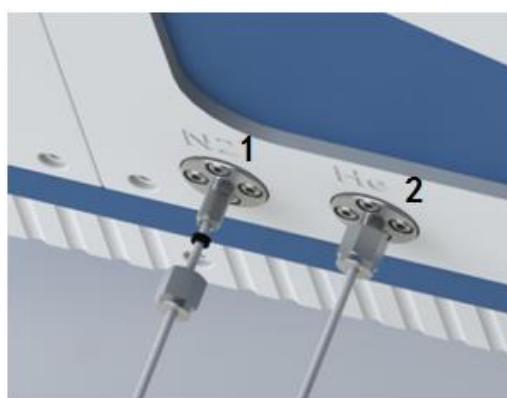


图 1-1-2-2

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 1-1-3-1



图 1-1-3-1

2、将 Po 管插入仪器的 Po 接口，并旋紧螺母，Po 管和各样品管的对应位置如图 1-1-3-2 所

示

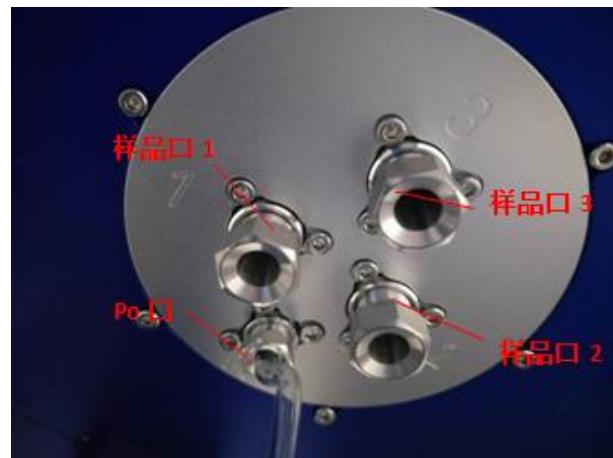


图 1-1-3-2

1.1.4 真空泵的安装

Kubo-X1000 高性能微孔分析仪标配机械泵和涡轮分子泵系统（见图 1-1-4-1），这两部分的安装及使用如下：

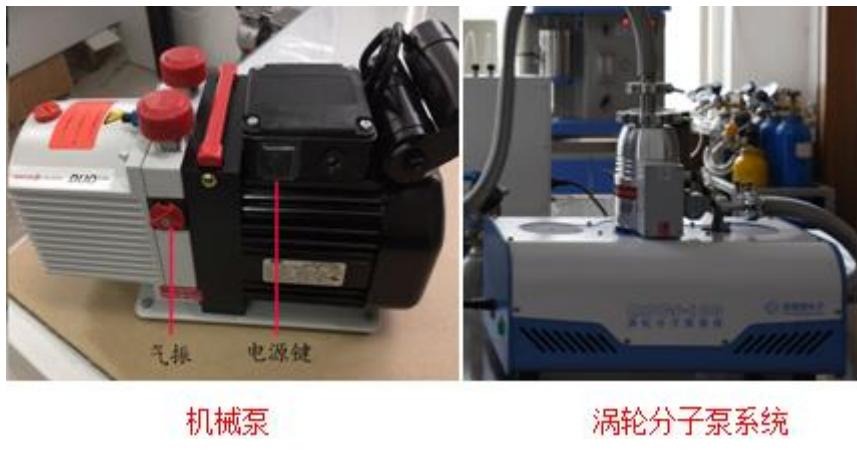


图 1-1-4-1

1.1.4.1 机械泵电源安装：将机械泵的电源插头插入至电源插座，另一端连接至真空泵电源接口。如图 1-1-4-2



如图 1-1-4-2

1.1.4.2 给机械泵添加泵油：将机械泵水平放置，拧开进油口螺母（见图 1-1-4-2），将泵油缓慢加入泵中，通过油量显示窗观察油面到达显示窗的中间位置即可。

1.1.4.3 波纹管安装：一共有 2 根波纹管需要连接，1 根连接机械泵和涡轮分子泵系统，1 根连接涡轮分子泵系统和仪器主机。

(1)将 KF16 接头密封圈放入仪器主机的抽气口，再将不锈钢波纹管的一端顶住密封圈，如图 1-1-4-3

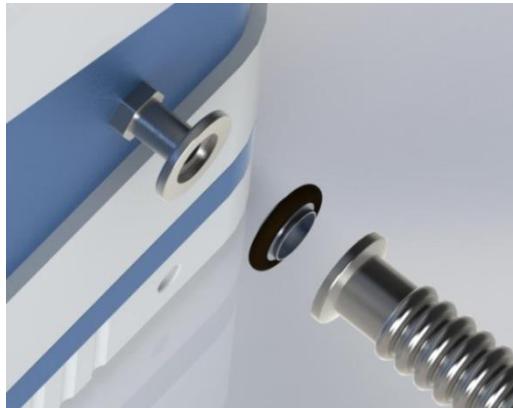


图 1-1-4-3

(2)将 KF16 卡扣套入仪器抽气口和波纹管的连接处，并锁紧。见图 1-1-4-4



图 1-1-4-3

(3)用同样的方法将波纹管的另一端连接到涡轮分子泵系统上的进气口。见图 1-1-4-5

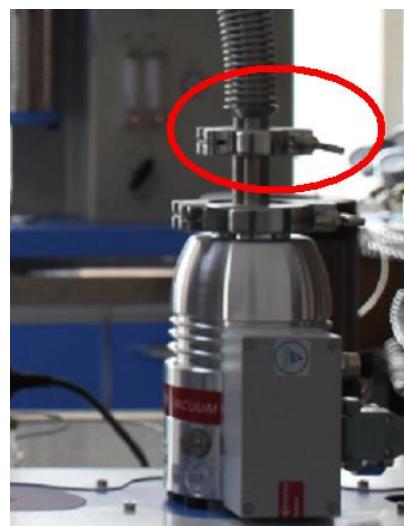


图 1-1-4-5

(4)将第 2 根波纹管用同样的方法一端连接涡轮分子泵系统的出气口，一端连接机械泵的抽气口，并把机械泵排気口处的堵头拧下来。见图 1-1-4-6



图 1-1-4-6

1.2 软件安装

双击打开“SetupStencilWizard_V1.2.1”软件安装包，打开软件安装向导，如图 1-2-1；安装提示点击“下一步”，可自定义安装路径，如图 1-2-3；点击“确认安装”至安装完成。

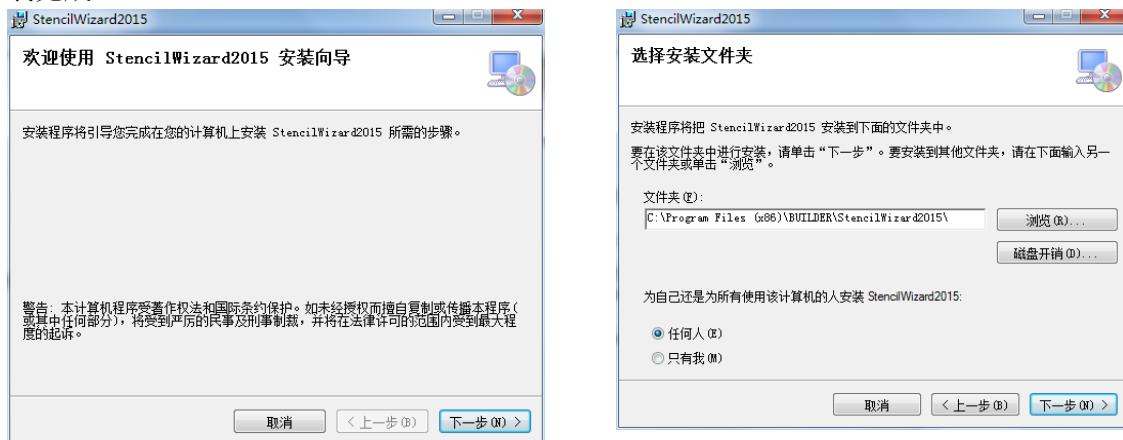


图 1-2-1

图 1-2-1

2. 启动仪器

2.1 打开仪器电源开关，如图 2-1-1



图 2-1-1

2.2 仪器的前面板的液晶屏上会出现启动页面, 如图 2-2-1



图 2-2-1

2.3 等待大约十秒钟后, 仪器系统进入操作页面, 如图 2-3-1, 用户可通过触摸屏来进行操作。

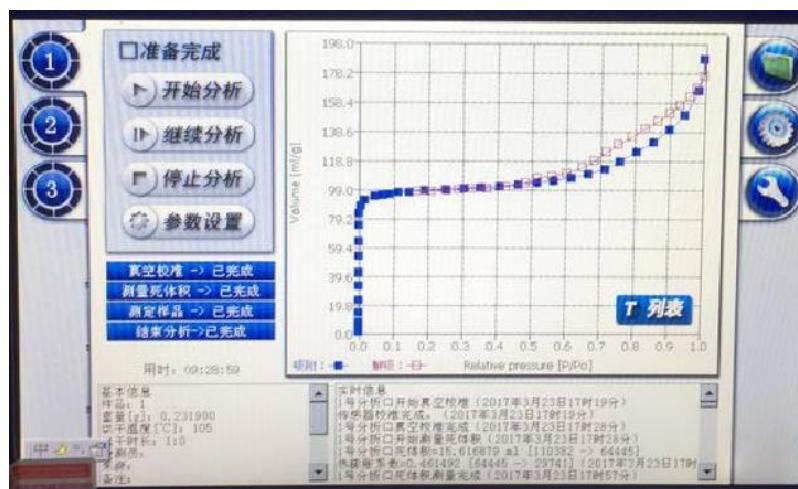


图 2-3-1

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 3-1-1-1)。

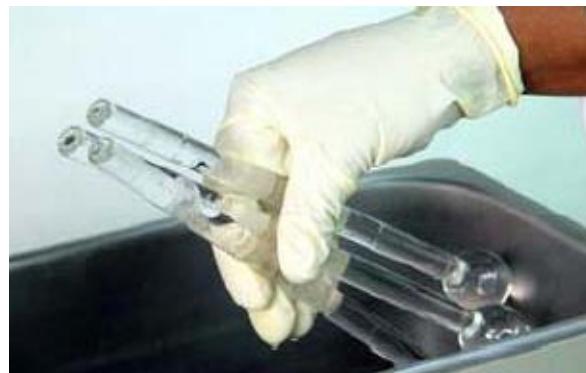


图 3-1-1-1

(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 3-1-1-2)。



图 3-1-1-2

(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 3-1-1-3)。



图 3-1-1-3

3.1.2 样品称重

(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 3-1-2-1)



图 3-1-2-1

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 3-1-2-2)



图 3-1-2-2

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 3-1-3-1 左); 堵头的安装见图 3-1-3-1 右。



图 3-1-3-1

(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 3-1-3-2)

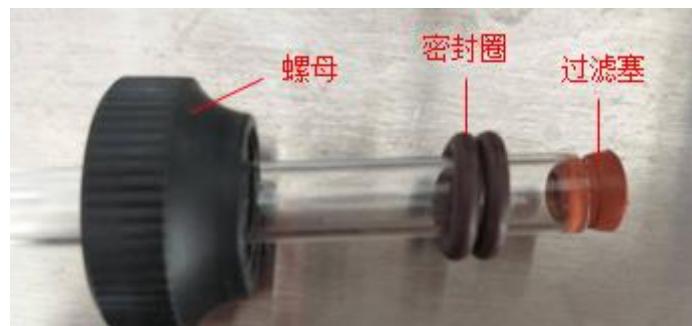


图 3-1-3-2

(3) 将样品管安装到脱气口上, 向上顶紧, 用手拧紧螺母。

(4) 将接好的样品管插入加热炉内。(见图 3-1-3-3)

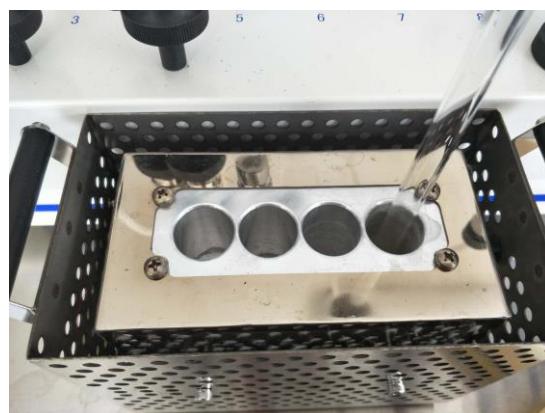


图 3-1-3-3

(5) 根据样品特性设置前处理的温度, 温度上限 400℃ (设定方法参考前处理器说明书)。

(6) 完成预处理后, 将样品从预处理器的接口上拆下, 并迅速用原来的塞子把样品管管口封闭, 以免烘干的样品再次和空气接触。再将样品管放置在天平内称重, 并记录 m_4 , 用 m_4 减去 m_1 得到样品的烘干后的净重量。

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 3-1-4-1)

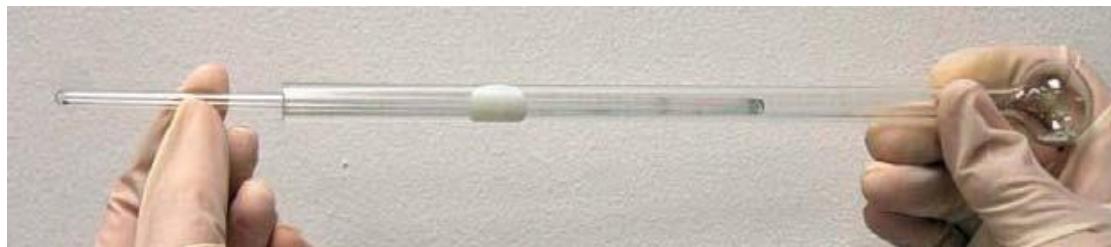


图 3-1-4-1



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 3-1-4-2)



图 3-1-4-2

(4)把样品管安到分析口上,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 3-1-5-1)

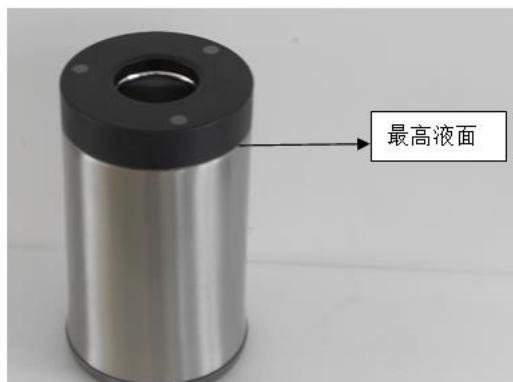


图 3-1-5-1

- (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和涡轮分子泵系统的电源开关;

涡轮分子泵系统的使用: 涡轮分子泵系统有 2 个开关键, 1 个是电源总开关, 1 个是面板上面的“S”按钮(见图 3-1-6-1)。“S”按钮控制分子泵的运行, 分子泵的启动是自动控制的, 只需要开启涡轮分子泵系统的总电源就可以。分子泵的关闭首先需要长按“S”键, 使指示灯变成红色(涡轮分子泵系统的指示灯一共有 3 个颜色, 蓝色说明分子泵处于待机状态, 绿色说明分子泵正在运行, 红色说明分子泵停止运行), 才能关闭分子泵系统的总电源。



图 3-1-6-1

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) 关闭真空泵的流程: 首先需按下涡轮分子泵系统面板上面的“S”按钮, 使指示灯变成红色(见图 3-1-6-1), 才能关闭涡轮分子泵系统的电源; 最后再关闭机械泵的电源;
- 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 分析参数设置

在使用 Kubo-X1000 仪器之前, 您应该熟悉操控软件。该操控软件基于 Windows CE 操控系统, 操作简便。对于特殊按键或动作, 会作明显突出。

3.2.1 主窗口, 如图 3-2-1-1 所示

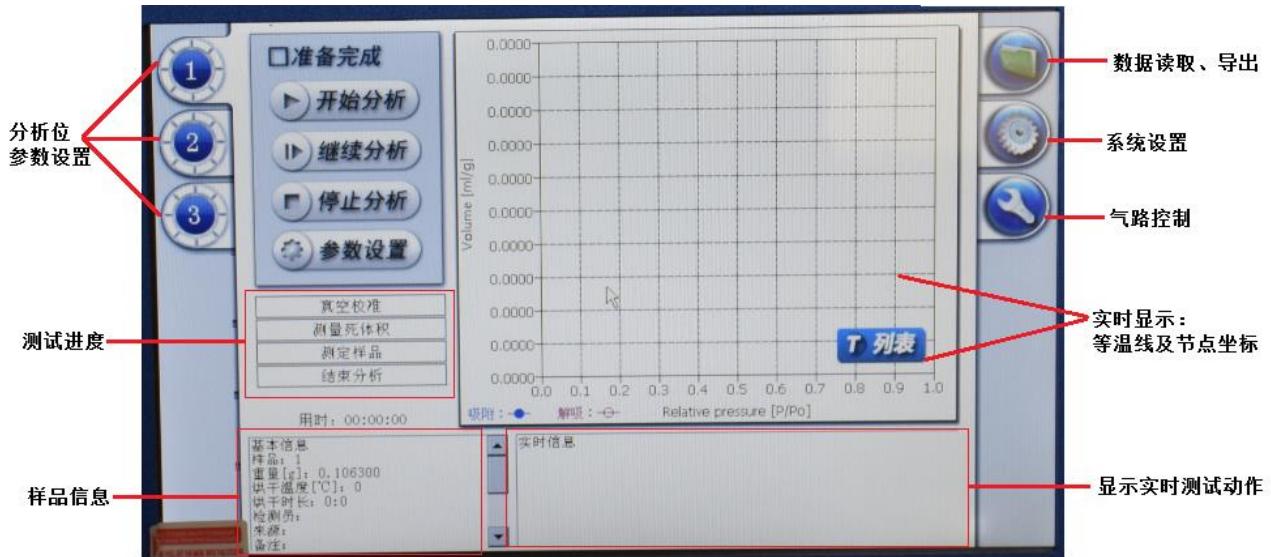


图 3-2-1-1

3.2.2 各窗口参数设置

每个分析口均需设置测试参数, 如图 3-2-1-1 所示, 点击分析口后选择参数设置按钮进入。以下会对每个参数设置界面做详细说明。

1、分析口参数设置

A、基础参数设置, 如图 3-2-2-1



图 3-2-2-1

- 键入样本基本信息, 至少确保输入样品的质量和名称
- 自定义文件名时, 不能与之前的文件名重复, 否则, 之前的数据会被覆盖; 当使用默认文件名时(分析口 1 默认 Port01; 分析口 2 默认 Port02; 分析口 3 默认 Port03), 文件默认存储名为 Port01/Port02/Port03_当前测试时间, 例 Port01_2016-12-15。需要注意的是, 文件命名时不能使用 “/ *: ?” 等特殊字符。
- 备注栏可填写样本其他信息

B、分析控制设置, 如图 3-2-2-2

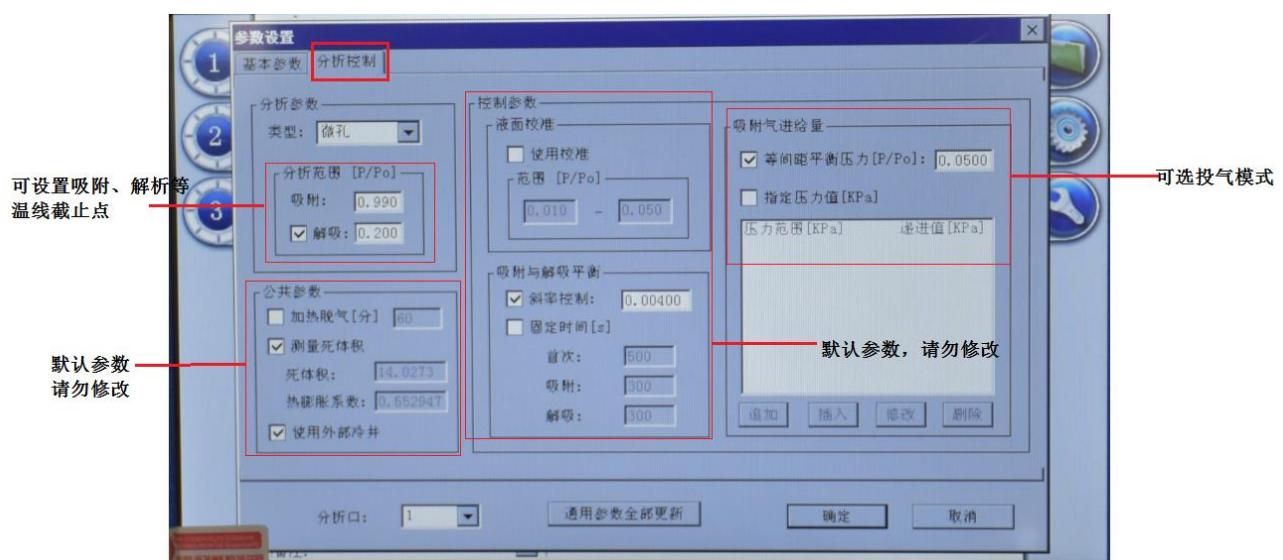


图 3-2-2-2

● 分析参数:

- ✓ 根据材料类型选择适当的分析模式, 进一步优化分析精度和分析时间, 如图 3-2-2-3

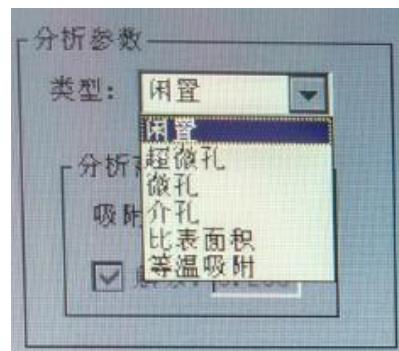


图 3-2-2-3

- ✓ 设置吸附和解析结束节点，默认就行
- 控制参数：默认参数，请勿修改
- 吸附气进给量：提供了两种投气模式
 - ✓ 等间距平衡压力[P/P₀]：等间距压力递增模式，可控制等温线节点数量
例如，P/P₀ 在 0.00~0.3 之间，当设置为 0.05 时，节点数量为 6；而设置为 0.02 时，节点数量为 15
 - ✓ 指定压力值，如图 3-2-2-4：设置固定的递进压力值至吸附脱附完成，需充分了解吸附特性方可使用，需在厂商指导下设置。

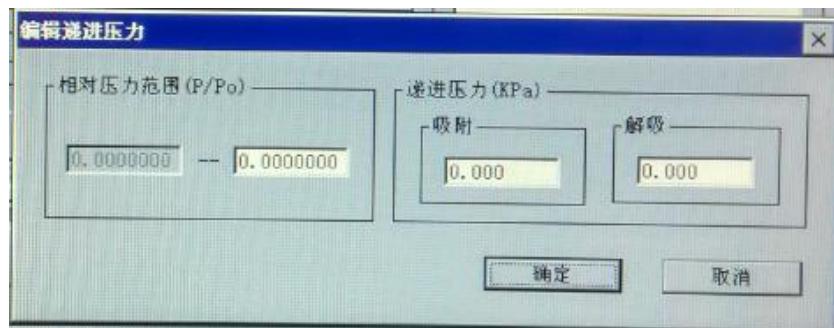


图 3-2-2-4

- 公共参数：
 - ✓ 加热脱气：指分析口原位脱气，一般配合超微孔分析模式使用的功能
 - ✓ 测量死体积：仪器出厂参数，请勿修改，如需修改，请在厂商指导下完成
- 吸附与解析平衡：仪器出厂参数，请勿修改，如需修改，请在厂商指导下完成

C、开始分析：参数设置完成后，点击“准备完成”按钮。当所有分析口都已准备完成后，“开始测试”按钮变为绿色（如图 3-2-2-5），此时点击，测试开始，“结束分析”按钮变为粉红色（如图 3-2-2-6）。

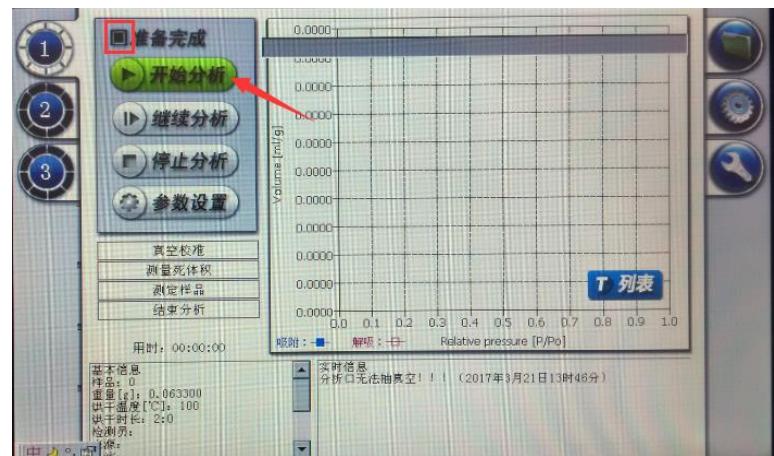


图 3-2-2-5



图 3-2-2-6



如果只需要测试 1 个样品，每个分析口都得勾选上“准备完成”，才能开始测试。

2、数据读取、导出

A、读取：点击文件名，界面显示对应样本基本信息和等温线，如图 3-2-2-7



图 3-2-2-7

B、导出: 插入 U 盘, 点击导出文件, 检索要导出的文件, 点击确定, 如图 3-2-2-8

*注意: 在插入 U 盘前, 您应确保 U 盘中已建有且命名为“MFAfile”的文件夹

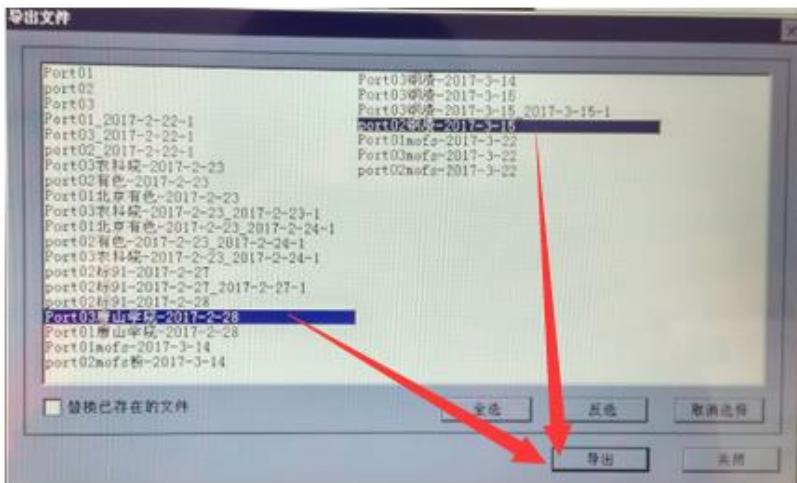
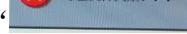
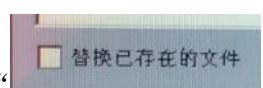


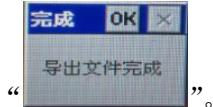
图 3-2-2-8



文件导出时, 当出现错误窗口 “”，表明 U 盘中已存在相同文件名



的文件。如果确定替换, 请勾选替换已存在的文件选项 “”，再次导出时错误窗口消失; 否则, 您需要修改 U 盘中文件的文件名, 才能再次保存成功



”。

4. 分析报告

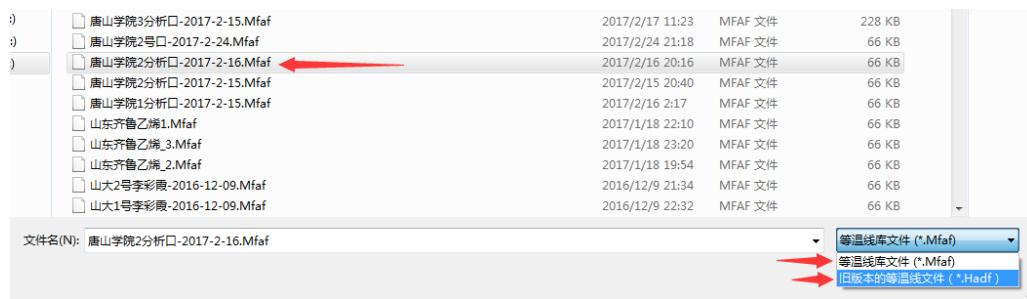
4.1 提取分析报告

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”和“.hadf”。

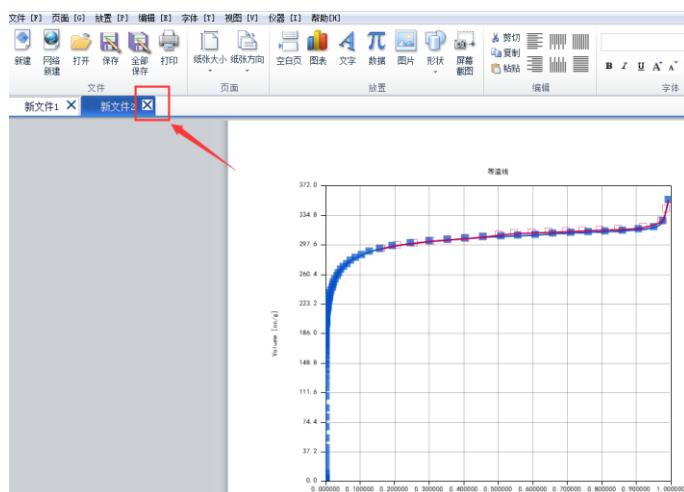
4.1.1、菜单栏介绍



- 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。

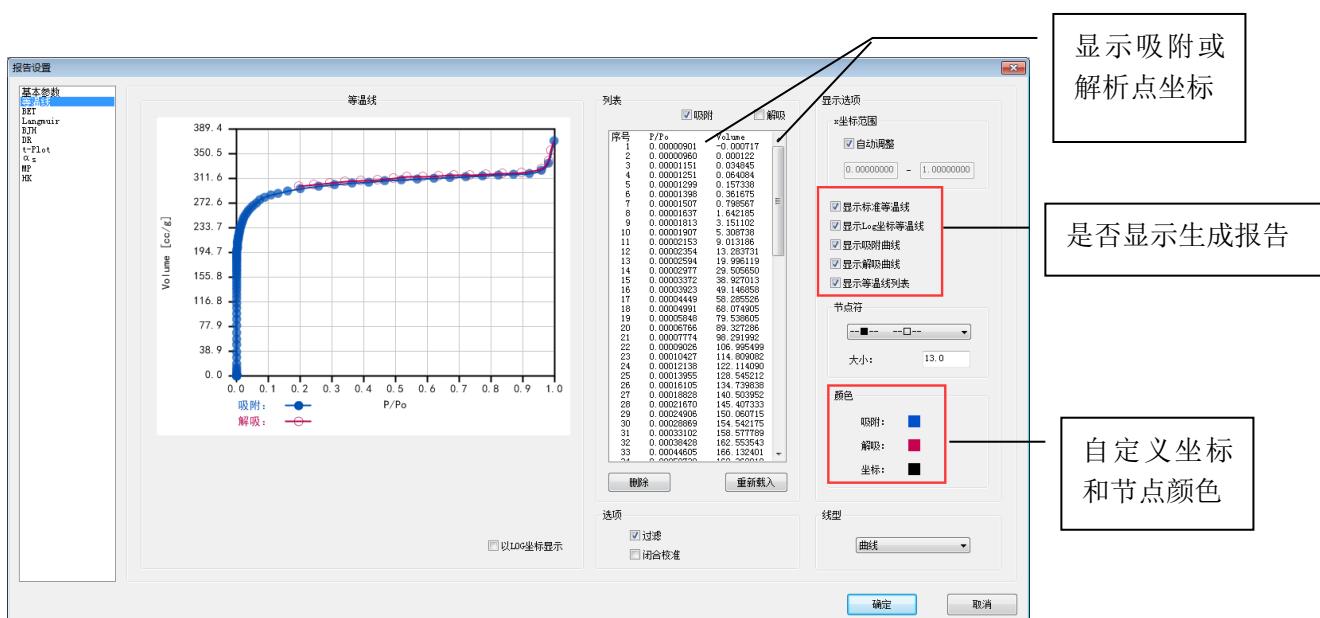
1、基础参数窗口

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

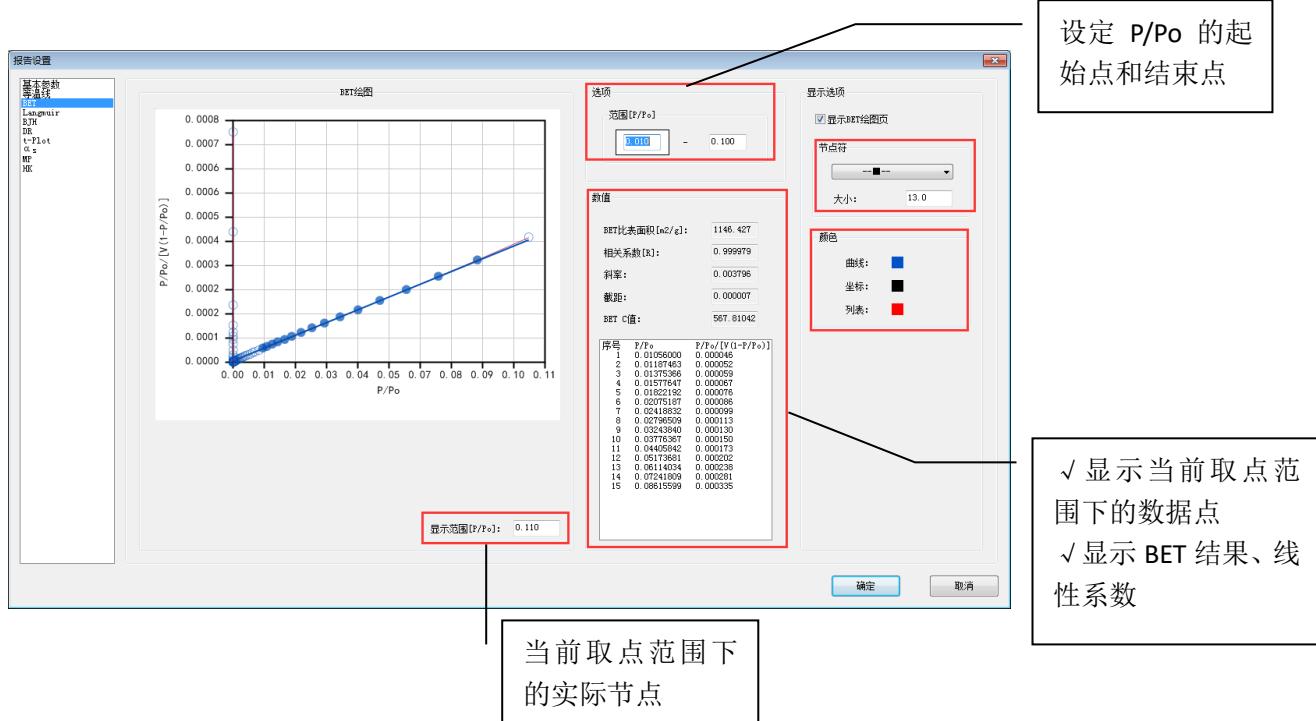
您可以查看等温线上的吸附和解析节点数值;编辑等温线坐标、吸附、解析线性的颜色;生成或去掉等温线图例;选择等温线线型的连接线,还可以筛选等温线吸附和解析数据节点并生成新的等温线图谱。



- 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 $0\sim0.15$ 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 $0\sim0.1$, 并需要 $3\times10^{-8}pa$ 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 $0.05\sim0.30$ 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。

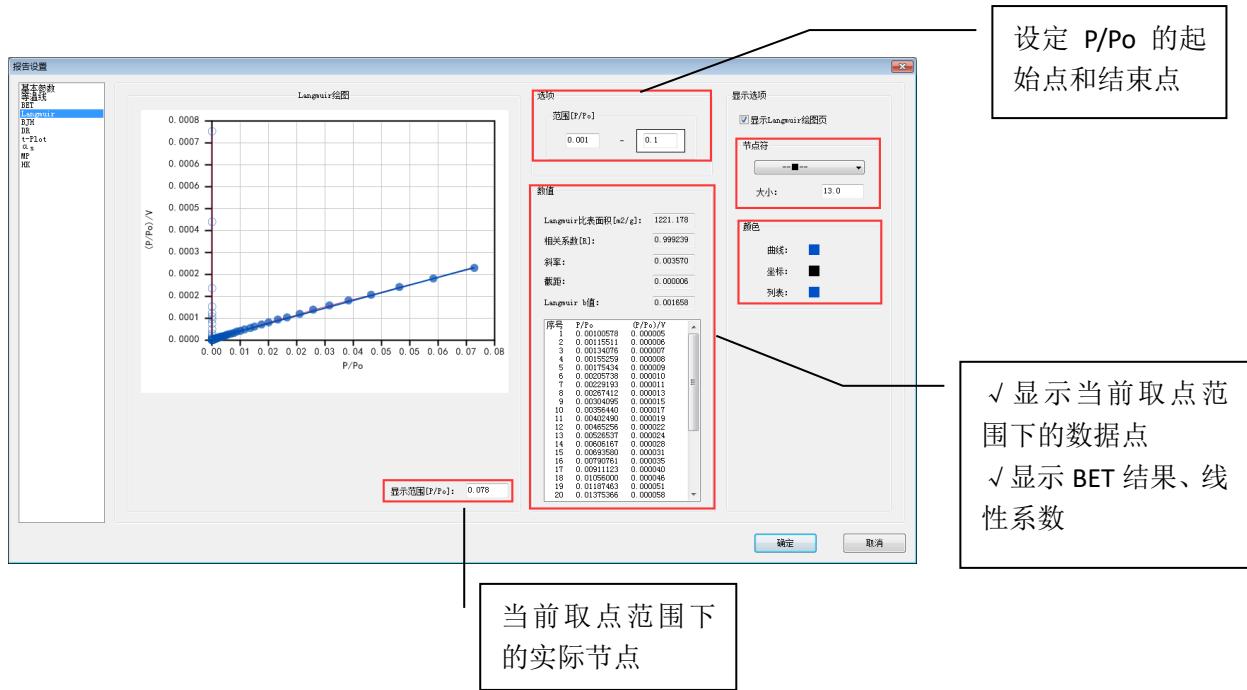
P/P_o 在 $0.05\sim0.30$ 仅适用于介孔材料, 对于有微孔存在的样品取值区间需进行适当调整, 对 X 分子筛, 取值区间 $0.005\sim0.01$; 微孔材料取 $0.005\sim0.1$; 介-微孔复合材料取 $0.01\sim0.2$; 由于微孔材料更接近于单层吸附特征, 故 Langmuir 比表面积数据可以更准确的表征微孔材料。

● P/P_o 在 $0.15\sim0.996$ 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。

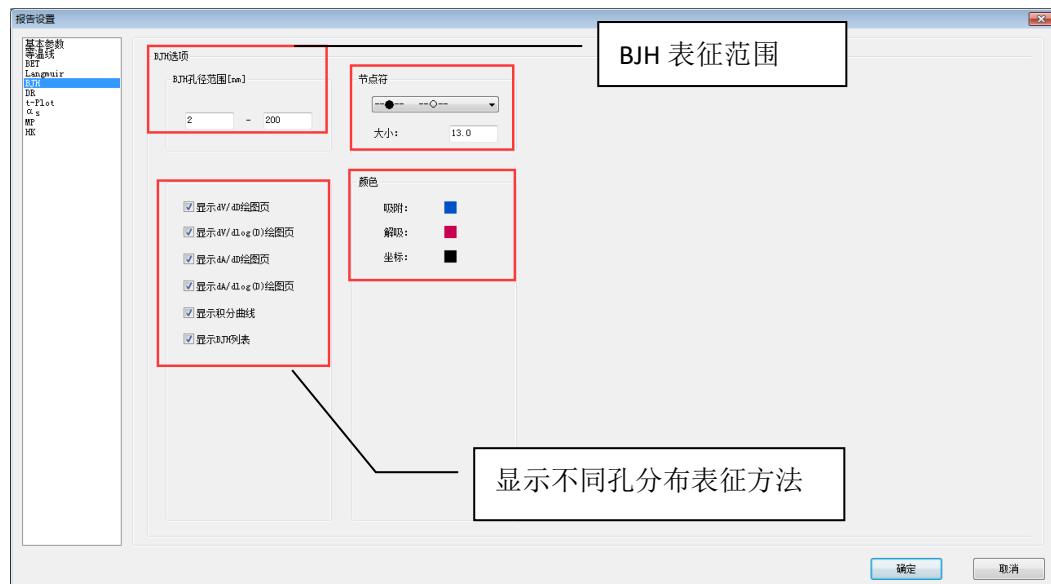
4、Langmuir 绘图窗口

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



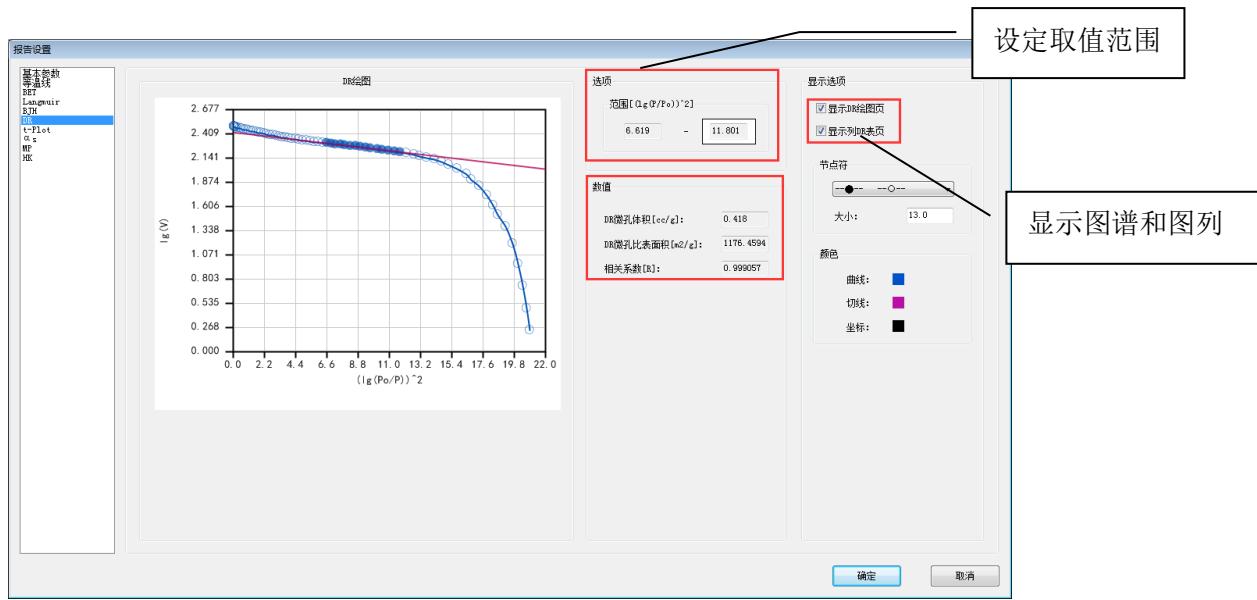
5、BJH 选型窗口

- 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。



6、DR (Dubinin-Radushkevich) 窗口

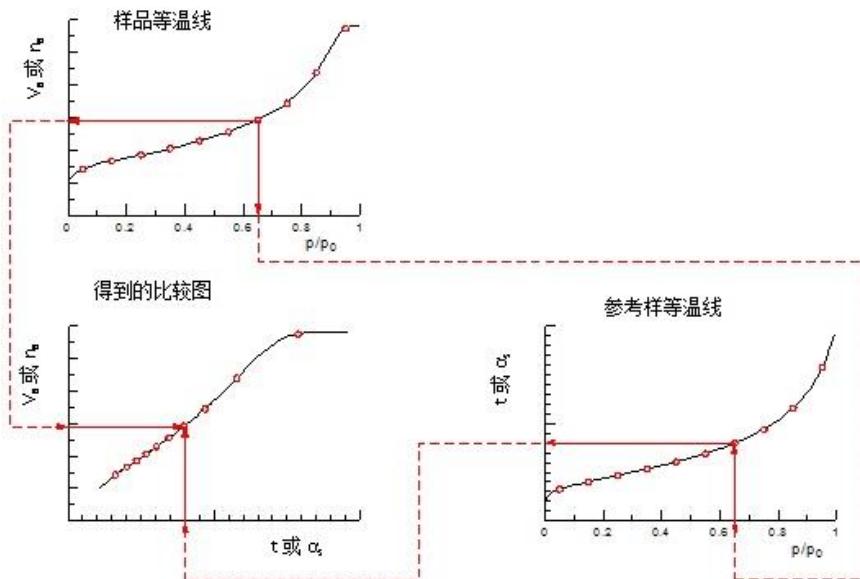
DR 填充理论，认为分子不是一层层吸附在孔壁上的，而是发生了不同程度的体积填充。适用于求算微孔活性炭和分子筛等微孔材料的孔容积，它是基于活性炭微孔孔隙率研究开发的方法，也可用于分析其它微孔材料。



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 α s-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。

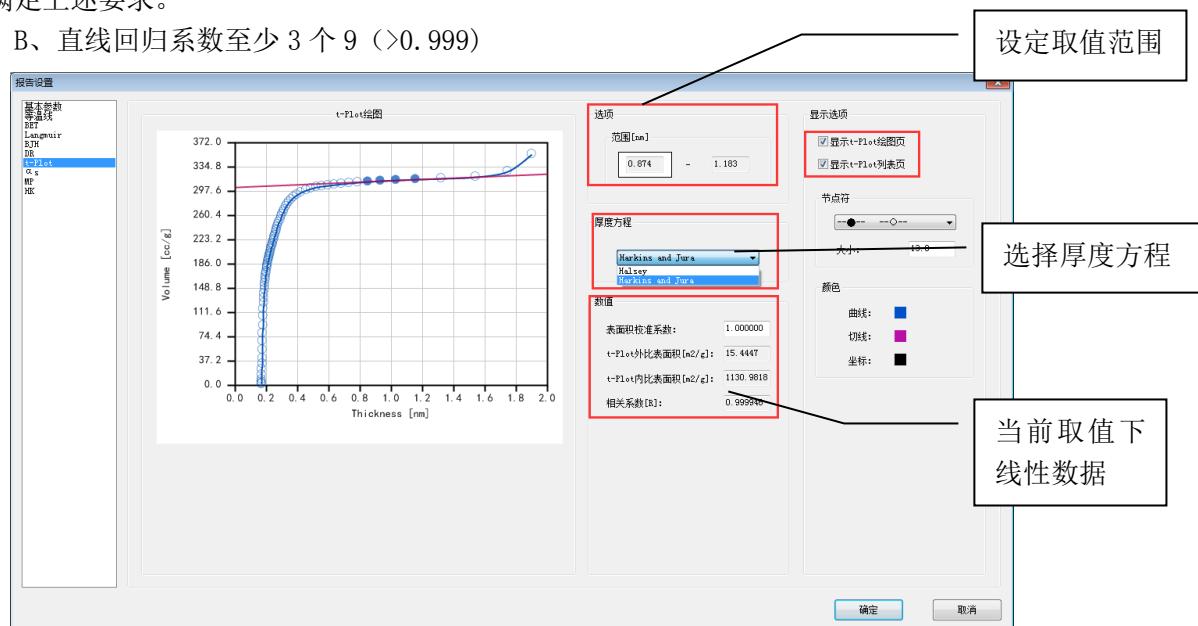


★如何判断 t-方法的结果合理性?

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)

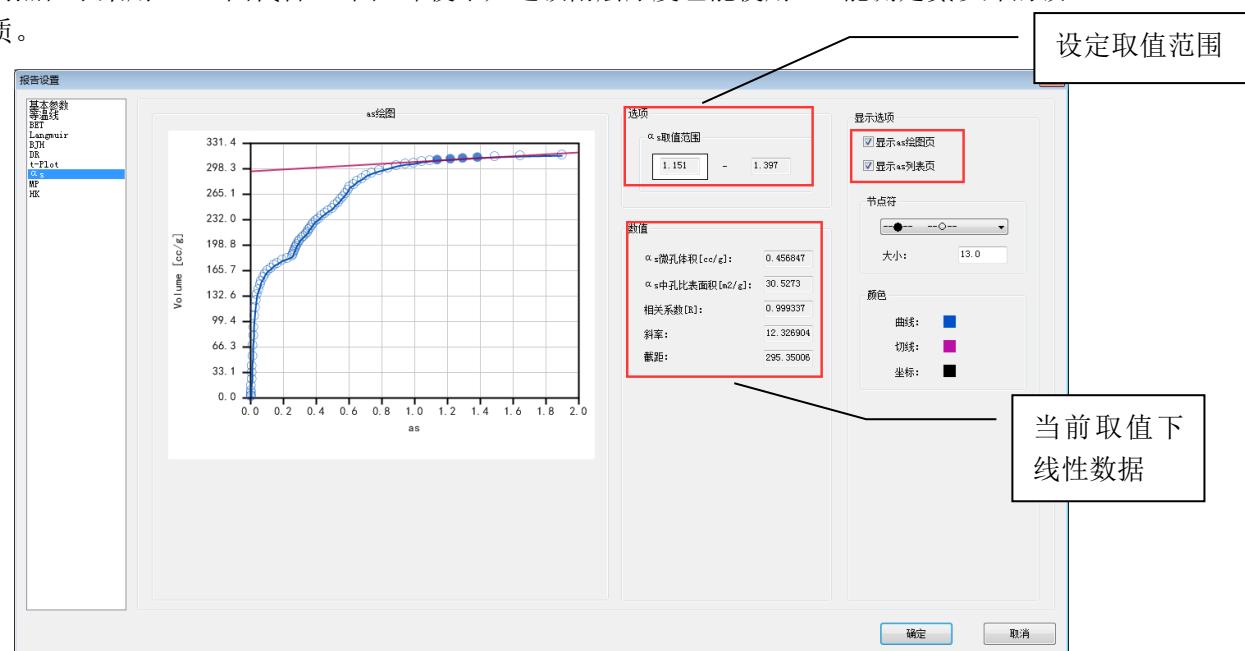


*厚度方程:

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/P₀)

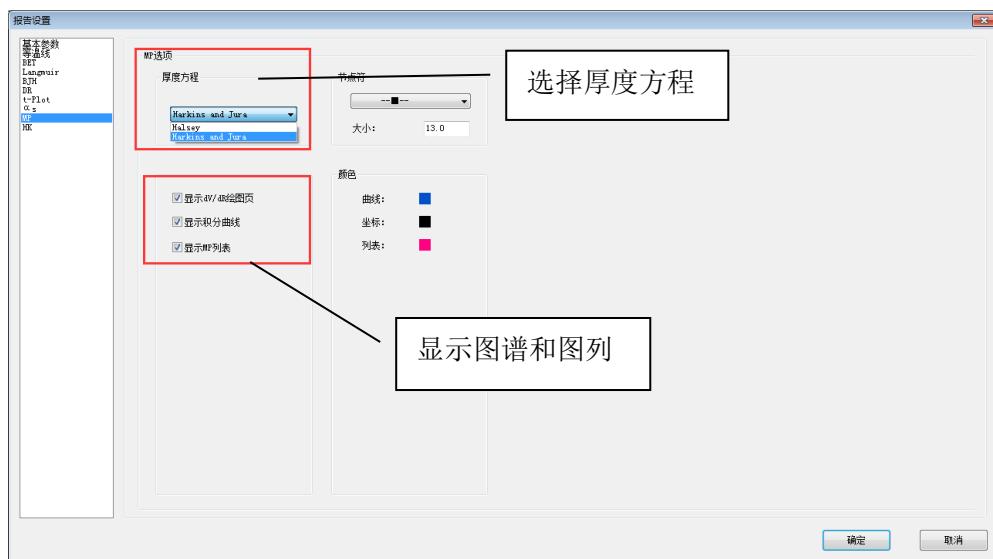
8、 α s 图窗口

在 $p/p_0=0.4$ 时对应的吸附量 $V_{0.4}$ 推导出 α_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

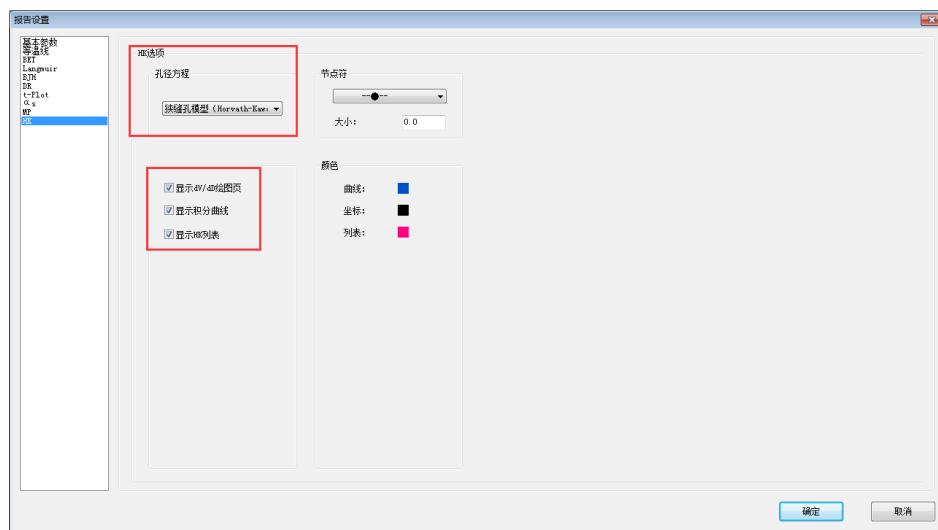
HK 微孔模型(包括 Saito & Foley 校正, Cheng & Yang 校正), 用于微孔孔径分布, 包括以下三个:

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. 2. 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. 2. 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。

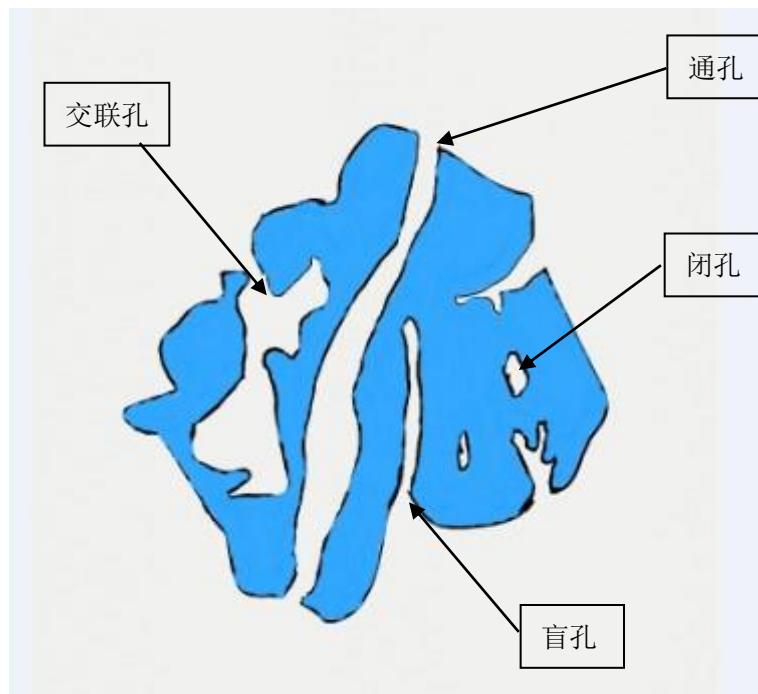
(2)孔的分类

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 $0.7\sim 2.0$ 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。

A

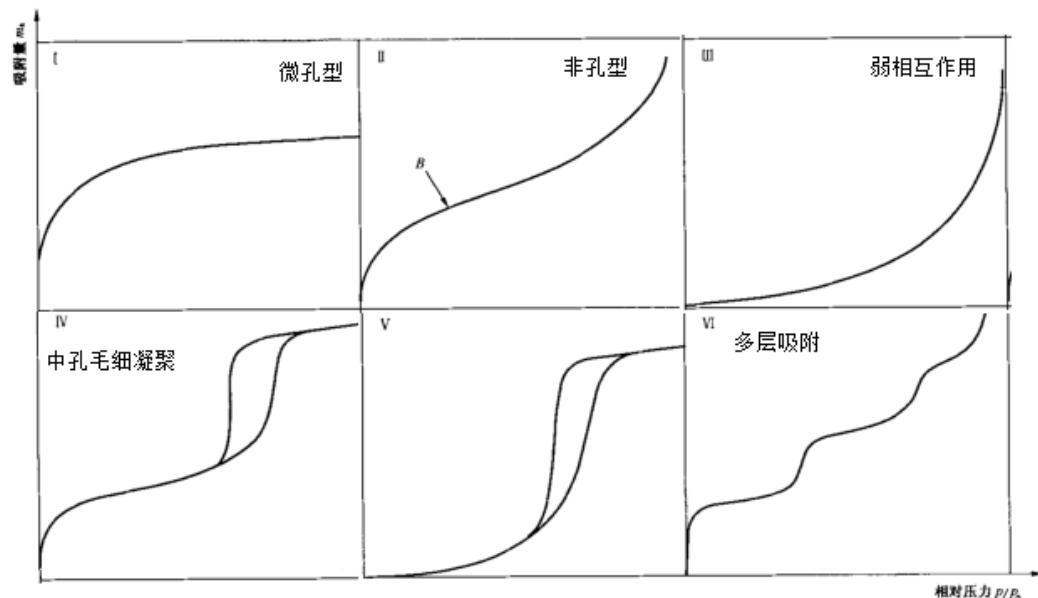


4.3 分析方法

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 (图片 B、图片 C)

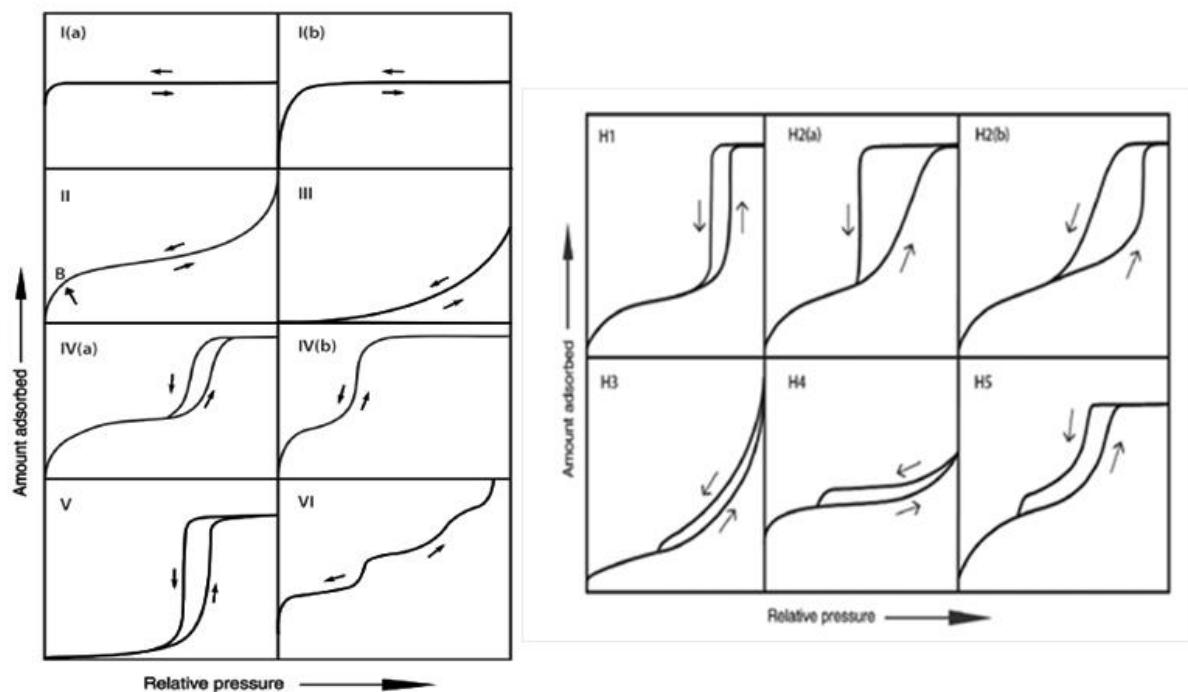


注: B 点为单层吸附容量结束的标记。

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。



图片c 新的吸附等温线和脱附迟滞类型

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。

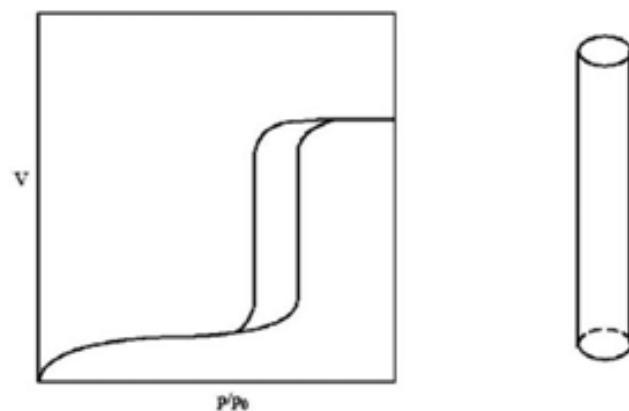
V型等温线的特征是向相对压力轴凸起。与 III型等温线不同, 在更高相对压力下存在一个拐点。V型等温线来源于微孔和介孔固体上的弱气-固相互作用, 微孔材料的水蒸汽吸附常见此类线型。

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。

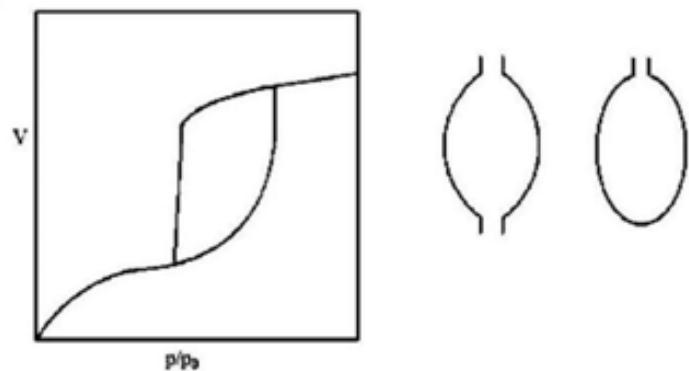
以上六种常见的吸附图，观察不同相对压力下吸附量和吸附速率可判断出与之对应的不同的材料。做孔隙度分析时，吸附曲线和脱附曲线并不能重合，所以在吸附脱附的等温曲线会形成环状，这就是说，吸附时首先发生多分子层吸附，只有当孔壁上的吸附层达到足够厚度时才能发生凝聚现象吸附时有孔壁的多分子层吸附和在孔中凝聚两种因素产生，而脱附仅由毛细管凝聚所引起。（见图 D）；而在与吸附相同的 P/P_0 压力下脱附时，仅发生在毛细管中的液面上的蒸汽，却不能使 P/P_0 下吸附的分子脱附，要使其脱附，就需要更小的 P/P_0 ，故出现脱附的滞后现象，实际就是相同 P/P_0 下吸附的不可逆性造成的。

4.3.2 从氮吸附等温线滞后环判断材料孔的类型

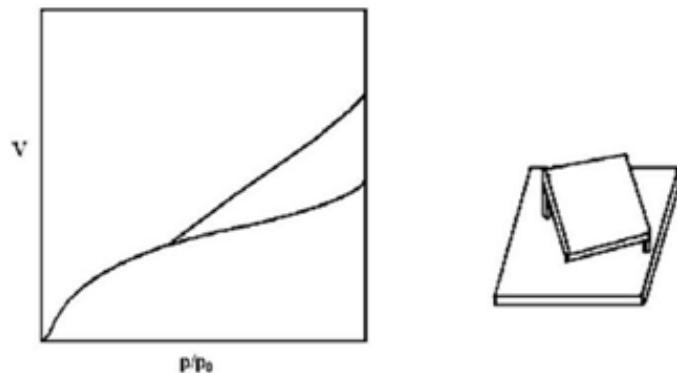
4.3.2.1 两端开口管状孔结构对应的回滞环



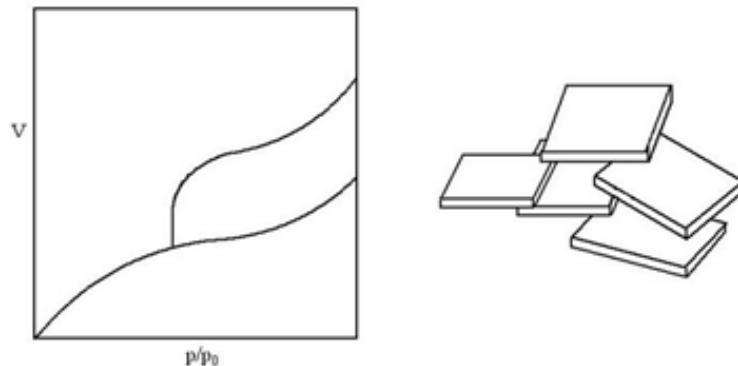
4.3.2.2 “墨水瓶”孔对应的回滞环



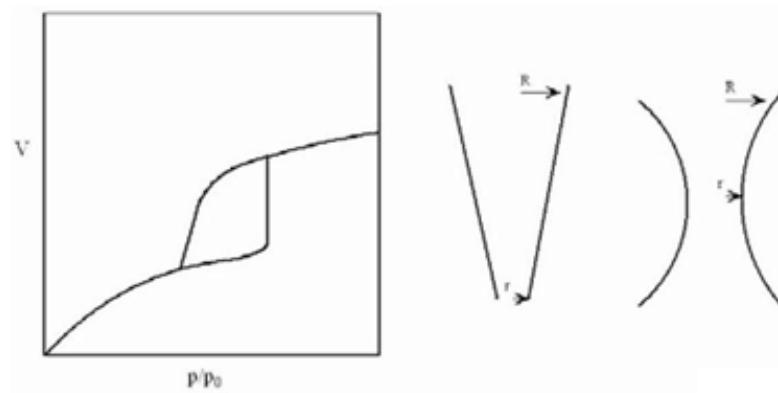
4.3.2.3 四面开放的倾斜板交叠狭缝结构对应回滞环



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 0.05-0.2 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。

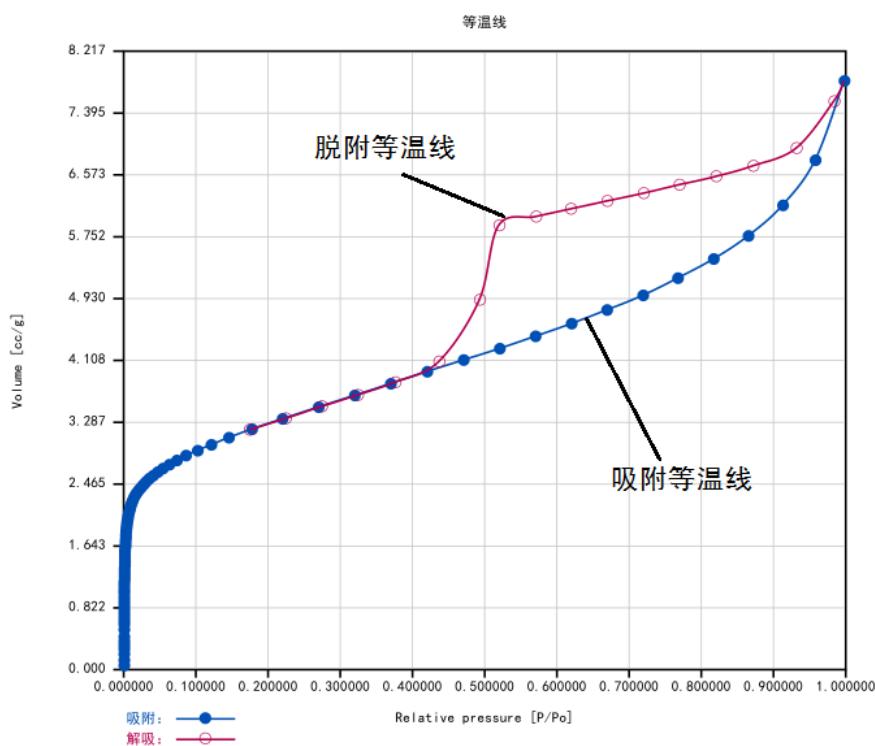
微孔材料的 BET 表面计算要选择正确的相对压力范围, C 常数是一个简单的判断指标。 BET 图的任何负截距都表明取值超出 BET 方程的有效应用范围。微孔材料在 BET 经典取值范围为 0.05-0.30, 不能得到线性数据, 而且 C 常数是负值无物理意义。对于微孔材料 BET 图线性范围的选择, 应避免任何主观性。正确的过程是: C 常数不仅必须是正值, 而且吸附量对相对压力作图应持续增长。

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 方程就不是用于这类样品了。



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型之一。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 比表面积的表征

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导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：

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

Pa——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,

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

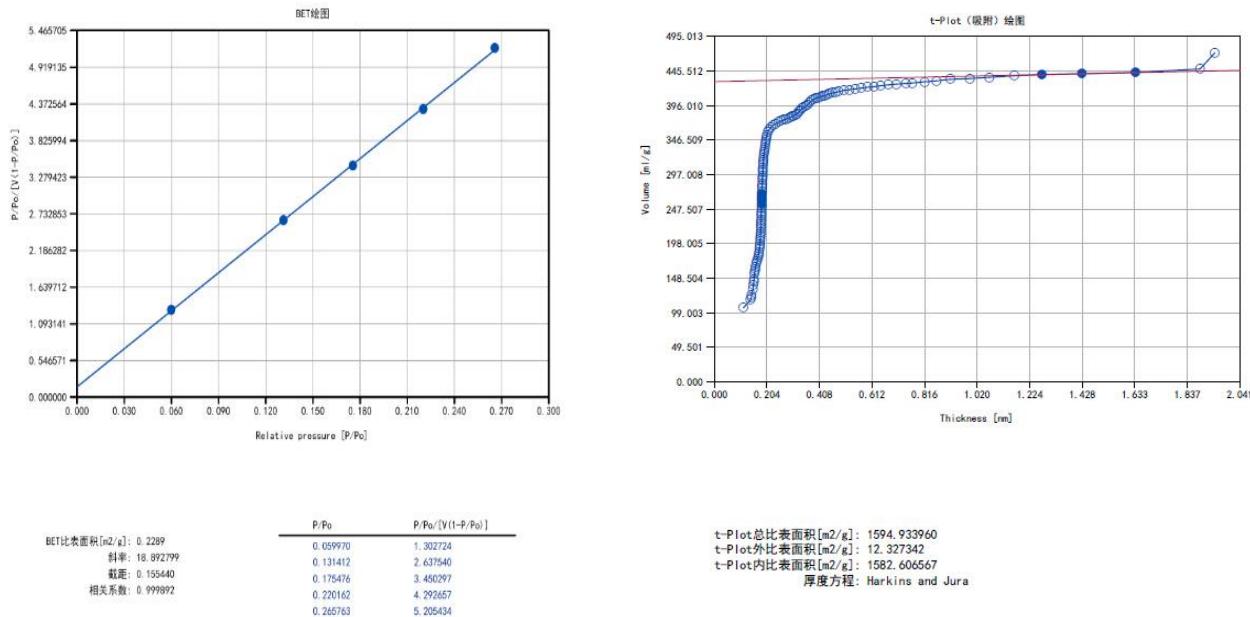
$$(2) \quad \frac{v}{v_m} = \frac{C \bullet P / P_0}{(1 - P / P_0)[1 + (C - 1)P / P_0]}$$

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。



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。

4.4.2.2.2 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。

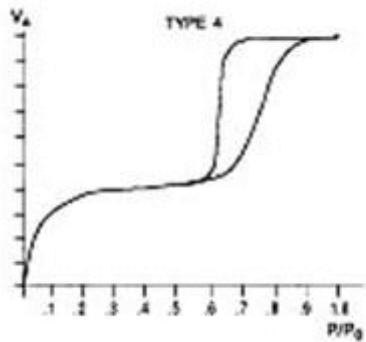
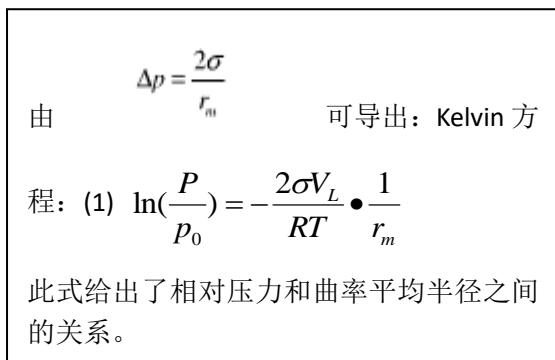
毛细凝聚理论与 Kelvin 方程

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：



但是发生毛细凝聚现象时的孔径，并非是曲率半径。

Kelvin 方程:

$$\textcircled{1} \quad \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\sigma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_m}$$

如图, 曲率平均半径与开尔文半径有以下关系:

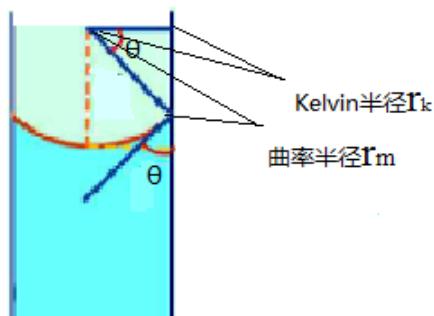
$$r_k = \cos \theta r_m$$

② Kelvin

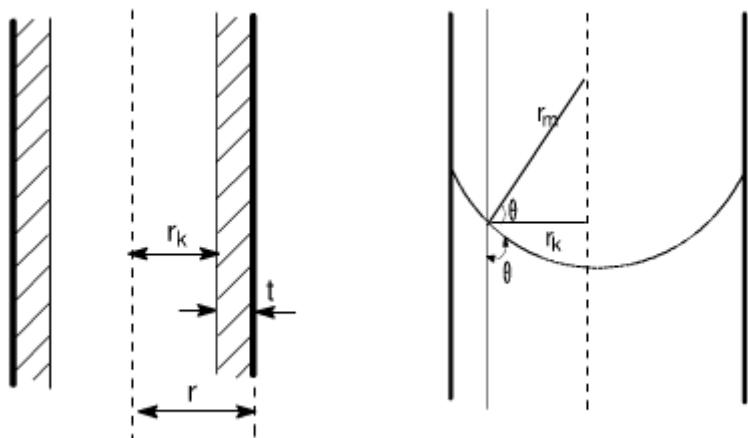
方程给出了发生毛细孔凝聚现象时孔径与相对压力之间的关系, 而事实上在发生 Kelvin 凝聚时, 孔壁上已发生了多层吸附, 也就是说吸附膜是在吸附膜所包围的孔芯中发生的, 由 t-plot 法可知, 膜厚度与 P/P_0 有关, 当吸附膜厚度增加到一定时, 毛细凝聚将在吸附膜内发生。即有以下关系:

$$\textcircled{3} \quad r = r_k + t,$$

其中 t 为膜厚度, r 为孔半径。



如图显示曲率半径与 Kelvin 半径之间的关系



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体积累加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 < 2nm 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。当一个分子被吸附时, 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

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

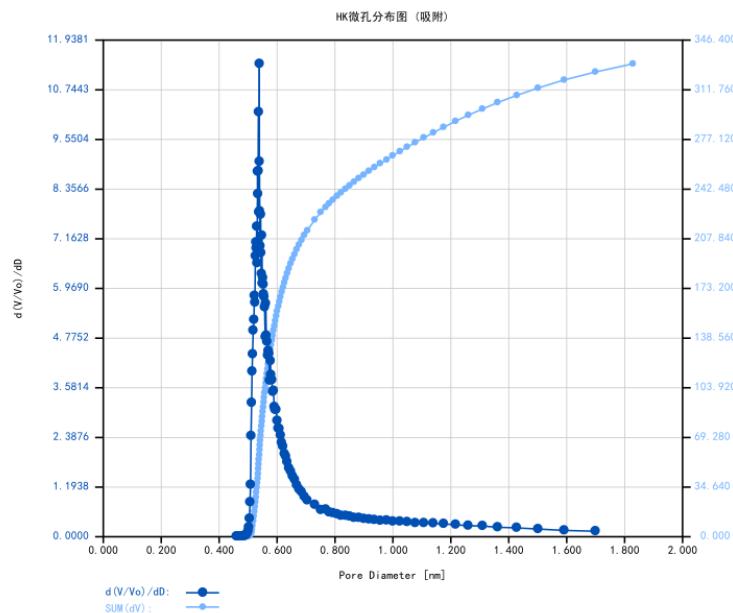
次方程是以孔径分布为基础而不是已 Gaussian 孔径分布为基础, n 是一个小整数、 E 是特性吸附自由能。

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

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

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 $0.5\text{~}1\text{nm}$ 的孔甚至在相对压力 $10^{-5}\text{~}10^{-7}$ 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

地址: 北京市昌平区双营西路 88 号 2 栋 2 层

网址: www.bjbuilder.com

电话: 4006698981

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，NLDFT 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，并且将闲置的分析口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，请检查氮气和氩气气瓶阀门状态。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。

6. 仪器附件

6. 1 附件表

序号	编码	名称	规格
1	1100-PF-D3	双极旋片机械泵	4X10 ⁻²
2	1100-PF-H80	涡轮分子泵	1X10 ⁻⁶
3	1200-GAS-10H	高纯氦气	10L
4	1200-GAS-10N	高纯氮气	10L
5	1210-GAS-PCV	减压器 (含气路转接头)	1. 2MPa
6	1300-YX-10	液氮容器	10L
7	1320-TG-4L	杜瓦瓶	4000ml
8	2000-Q-270	球形样品管	270mm
9	2020-L-270	漏斗	270mm
10	2030-T-260	填充柱	260mm
11	2040-P0-270S	P0 管	270Smm
12	1220-GAS-3163	外气路管	3 米/根
13	1230-GAS-KF100	波纹管	KF16 (150cm)
14	2100-M-3R	Φ3 密封圈	2. 2x1. 9mm
15	2100-M-6	Φ6 密封圈	5x2. 5mm
16	2100-M-8	Φ8 密封圈	8x2mm
17	2140-KF-16JT	KF16 转接头	KF16-3
18	2150-M-M8*3	气路管锁母	M8*3
19	2110-M-F10	过滤塞	Φ10
20	2500-AL-180	标样	瓶
21	2220-SATA-6	专用工具	20mm
22	2300-U-8G	U 盘	8G
23	2310-T-2	网络适配器	4 口
24	2370-RJ-45	网络线	1. 5m
25	2320-USB-1. 8	数据线	1. 8m

26	2330-PW-200	电源线	1.5m
27	2340-PW-210	插线板	220V10A
28	1000-MD-200-3	前处理器	3位
29	2400-PC-1	计算机工作站	随机

6.2 附件介绍

6.2.1、外气路管密封附件, 如图 6-2-1-1



图 6-2-1-1

6.2.2、真空泵附件

- 1、真空泵主要为涡轮分子泵系统 (图 6-2-2-1) 和双击旋片机械泵 (图 6-2-2-2)
- 2、密封件请见图 6-2-2-3, 密封方式如图 6-2-2-4



图 6-2-2-1



图 6-2-2-2



图 6-2-2-3



图 6-2-2-4

6.2.3、样品管及 Po 管附件, 如图 6-2-3-1, 密封附件图 6-2-3-2、图 6-2-3-3

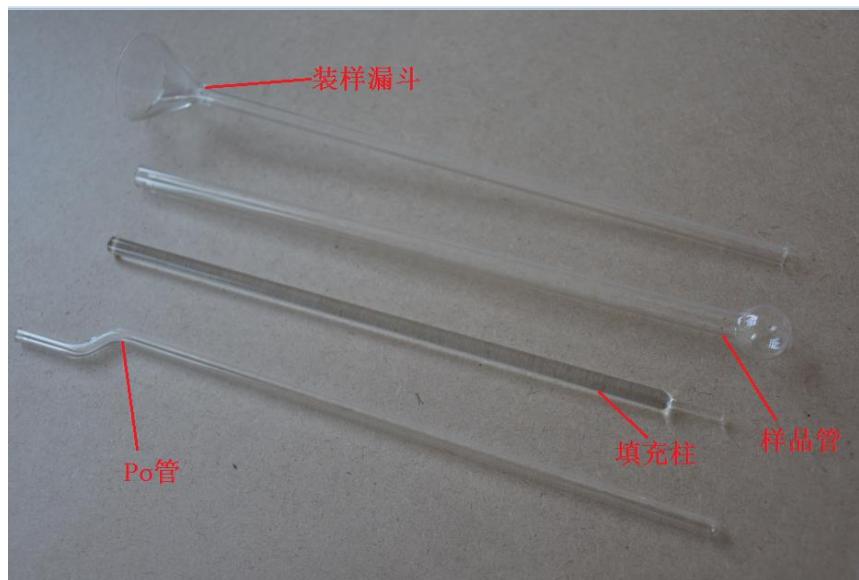


图 6-2-3-1

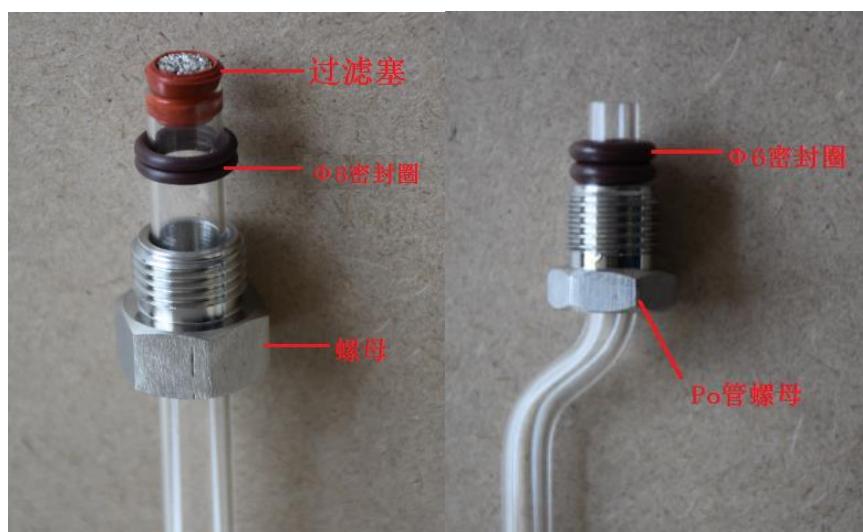


图 6-2-3-2 样品管密封件

图 6-2-3-3 Po 管密封件

当将样品管和 Po 管装入仪器时, 还需用专用密封工具密封, 工具如图 6-2-3-4。



如图 6-2-3-4

6.2.4、液氮容器附件, 主要为杜瓦瓶 (图 6-2-4-1) 和液氮罐 (图 6-2-4-2)



图 6-2-4-1



图 6-2-4-2

6.2.5、前处理器 (MD-300)，如图 6-2-5-1，更多使用问题请参考《前处理器说明书》



如图 6-2-5-1



功能:

- 1、可设置处理温度、时间
- 2、一键启动、停止、注气
- 3、真空度实时显示
- 4、当前温度实时显示
- 5、剩余时间实时显示
- 6、处理完成后自动“蜂鸣”提醒

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：

彼奥德电子技术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和加强双方合作。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<5mm。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 [m^2/g]	<1	1-10	10-100	100-300	>300	备注
装样量 [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、 $\Phi 10$ 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 $\Phi 10$ 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: Kubo-X1000 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, 仪器预热 30min。

(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、烘干温度、时间, 并设置生成报告的文件名; 在分析控制界面设置分析类型, 一般选择“微孔”, 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, 回到主界面并点击准备完成。

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, 测试开始。

(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, 可将等间距递进压力设置为 0.02。
- (6) 导出数据时, 如遇导出失败, 可将导出界面的替换已存在的文件选择勾选, 导出即可成功。

8.3 保养指导

清洁仪器外壳	每周一次
更换样品管过滤塞	每3个月一次
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

1. 清洁仪器外壳 每周一次

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。

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。

3. 清洁杜瓦瓶 每周一次

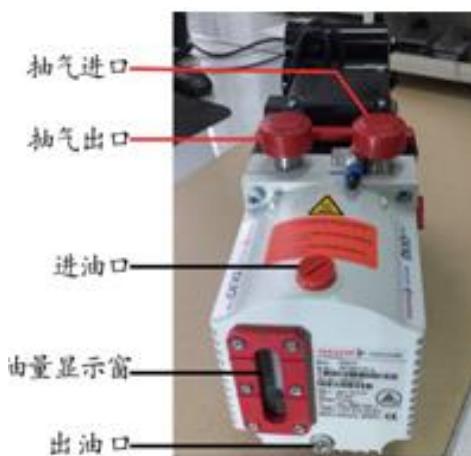
检查杜瓦瓶内部是否清洁, 杜瓦瓶内沉积物, 会污染液氮, 和影响杜瓦瓶的正常升降, 用清水冲洗杜瓦瓶内部并自然晾干即可。

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。

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。



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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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:
样品管重量 (g)				实验参数:
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