

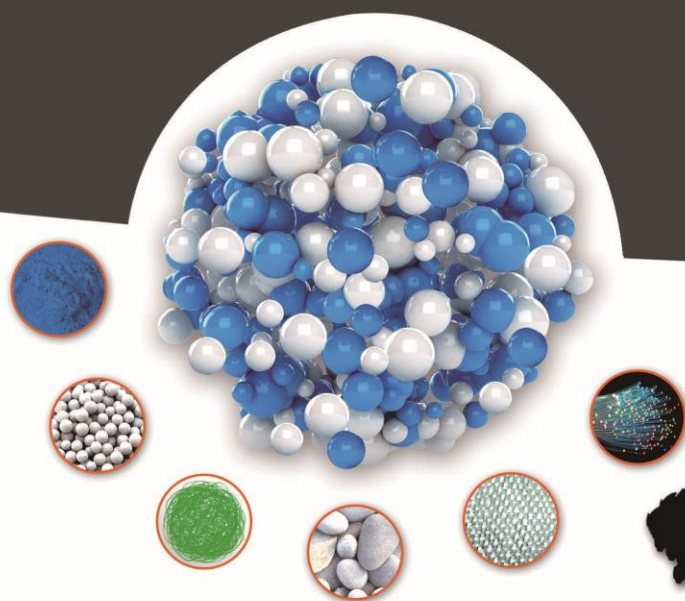
# PCA-1200



彼奥德电子  
www.bjbuilder.com



## 操作手册



北京彼奥德电子有限公司  
蒸汽吸附 高压吸附  
物理吸附 真实密度



## 亲爱的用户：

首先，感谢您选购我公司产品，我公司自主研发、生产、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、产品生产、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产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 PCA-1200 系列化学吸附仪具备的所有功能，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. 本手册涉及软件版本号为 2018-2.0.2.0。
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，[请联系 400-6698981 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](http://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](mailto: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

第一章 主要技术参数.....	1
第二章 设备示意图.....	2
第三章 仪器系统基本结构.....	3
第四章 仪器的安装与检查.....	4
一、减压器的安装及要求.....	4
二、气路的安装 .....	4
三、仪器的安装及使用.....	5
1. 程序升温电炉的安装及使用.....	5
2. 反应器的安装及使用.....	6
3. 冷阱的安装及使用.....	7
4. 软件及驱动程序的安装.....	7
第五章 仪器的使用.....	12
一、实验气体的选择.....	12
二、样品上机分析前的预处理.....	13
三、确定样品分析用量.....	13
四、安装样品管 .....	13
五、气路控制 .....	14
六、流量设定 .....	14
七、测试过程的程序升温设定.....	15
八、TCD温控表使用说明.....	17
第六章 实验步骤.....	18
一、全自动分析模式.....	18
二、半自动分析模式.....	26
（一）催化剂酸性分析（NH <sub>3</sub> -TPD） .....	26
（二）程序升温还原（H <sub>2</sub> -TPR） .....	35



(三) 程序升温氧化 ( $O_2$ -TPO) .....	39
(四) 脉冲 $H_2$ - $O_2$ 滴定.....	43
第七章 实验解析.....	51
一、 $NH_3$ -TPD (氨的程序升温脱附) 实验解析.....	51
二、 TPR (程序升温还原) 实验解析.....	55
三、 $O_2$ -TPD (氧的程序升温脱附) 实验解析.....	59
四、 金属分散度实验解析.....	60
第八章 注意事项.....	67
一、 实验前准备 .....	67
二、 实验时 .....	68
三、 实验结束 .....	69
第九章 常见问题及处理办法.....	69
一、 安全报警 .....	69
二、 信号线故障及排除方法.....	69
三、 不出峰故障及排除方法.....	70
四、 不分峰的原因及改善办法.....	72
五、 升温故障及排除方法.....	72
六、 TCD故障及排除方法.....	74
七、 电磁阀故障及排除方法.....	74
第十章 仪器附件.....	75
一、 附件表 .....	75
二、 附件介绍 .....	76
第十一章 售后服务承诺.....	79



## 第一章 主要技术参数

分析方法:	连续流动程序升温法
吸附气体:	H <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 、CO、CO <sub>2</sub> 、NO、SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S、NH <sub>3</sub>
检测器:	镀金 TCD 检测器
输出报告:	TPD\TPR\TPO\TPS\TPRS 金属分散度 活性金属表面积 储氧量/储氢量……
分析温度:	室温——1000℃
分析压力:	常压
安控系统:	高精度可燃气体预警
流量控制:	质量流量控制器
气路控制系统:	高精度十二位一体电磁阀控制模块
取样系统:	两位六通阀
气路输入口:	6 个
排气口:	4 个
反应器:	U 型歧路石英反应器
报告输出:	TXT、PDF、excle 等
规格尺寸:	L600 x W420 x H700 mm
电源:	AC220V 、500W



## 第二章 设备示意图







### 第三章 仪器系统基本结构

化学吸附仪主机 PCA-1200	1. 进气系统（进气接口 3mm）
	2. 进液系统（选配）
	3. 稳压控制系统
	4. 气路切换系统
	5. 流量控制系统
	6. 气固催化反应系统
	7. 气体定量系统
	8. 热导检测及保温系统
	9. 主板采集系统
	10. 数据处理系统
	11. 排气口（出气接口 3mm）
实验气体	12. 高纯气体，纯度为 99.999% 详见第五章第一节
固体试样	13. 用户自备
电脑	14. XP/Windows7/Windows10 等
气路连接管	15. $\phi 3$

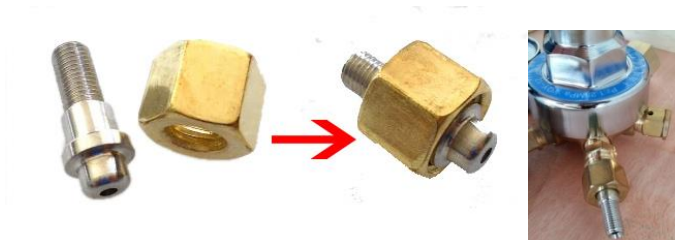




## 第四章 仪器的安装与检查

### 一、减压器的安装及要求

1. 安装气路转换接头。



2. 连接减压器与气瓶，在减压器接口缠紧生料带后拧紧螺母。
3. 二级表输出压力调整到 0.3MPa。



### 二、气路的安装

每根气路管两端各依次套入 1 个螺母和 2 个  $\Phi 3$  密封圈。注：安装时气瓶宜在仪器右侧，主机尽量靠窗，排气管不宜过长。





### 1. 载气气路的安装

进气管在长度允许的情况下，弯折成螺旋状，可有效降低因减压器输出压力不稳造成的基线跳动。

### 2. 处理气路的安装

注意避免氢气及氧气等易反应气体的同时接入。

### 3. 脉冲气路的安装

### 4. 排气气路的安装

注意将各排气口气路分开，遇特殊情况可将参比及测试并联，处理气排空与脉冲气排空并联，不可将排空气与参比及测试出口并联，避免污染 TCD。

## 三、仪器的安装及使用

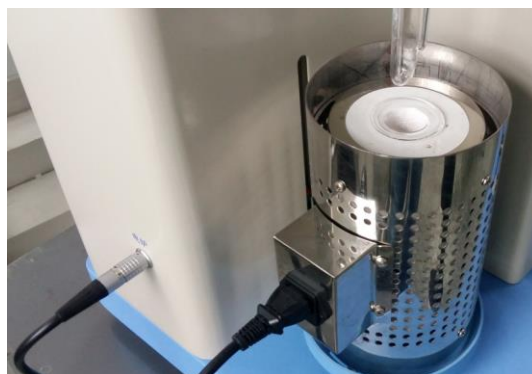
### 1. 程序升温电炉的安装及使用

#### (1) 电源线的安装

电炉接口位于主机左侧，插入炉子电源线时需“点对点”；拔出时，只需握紧电源线接口端拔出，不能握线拔。



#### (2) 电炉的安装



注意：若炉芯内壁的石英管芯是活动的，电炉取出和移动时，炉口不能向下。

## 2. 反应器的安装及使用

### (1) 反应器的安装



①



②



③



④



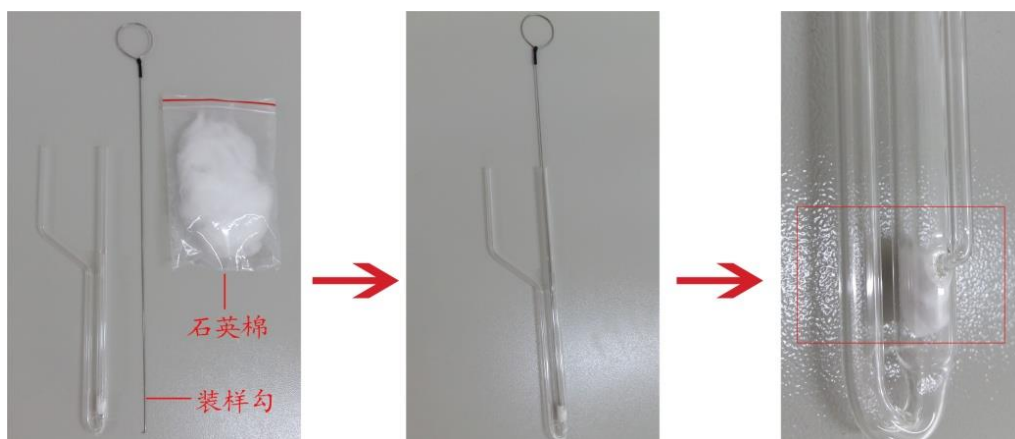
⑤



⑥

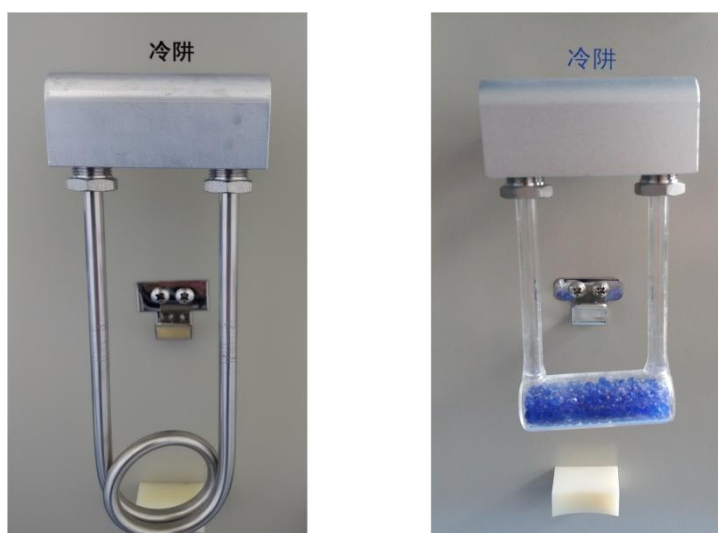
注意：反应器安装时，需与地面保持垂直；旋紧螺母时，一只手捏住两侧的支管，另一只手分别旋紧螺母。

### (2) 反应器的使用



取一小份石英棉塞入反应器右端粗管，用装样勾将石英棉移动至歧路管底部，石英棉上端与歧路管底部位置一致。（PS：歧路管底部位置为测温位置）

### 3. 冷阱的安装及使用



（1）除杂：主要用于 tpr 实验，使用玻璃冷阱管，在玻璃冷阱管中添加变色硅胶，冷阱中添加冰水混合物，NH<sub>3</sub>-TPD 实验中不能使用，脱附的氨气会被变色硅胶吸附，无法获取脱附峰。

（2）降温：除 tpr 实验外，使用金属冷阱管，在冷阱中添加冰水混合物。

### 4. 软件及驱动程序的安装

#### （1）软件的安装

打开安装程序“PCA-1200setup”，双击安装。根据操作提示安装即可。

#### （2）驱动的安装



### ①XP/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。

- 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”



器”或找到出现“！”的位置，双击，选择自定义更新驱动，找到彼奥德配备的U盘软件中的驱动程序文件夹。

- 根据电脑系统配置，选择软件安装程序中的驱动“32 位系统驱动”或“64 位系统驱动”更新即可。

### ②Win10 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\*\***

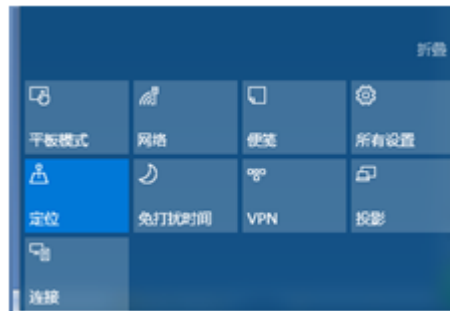
I、打开 window 设置，打开方式有三种：

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”



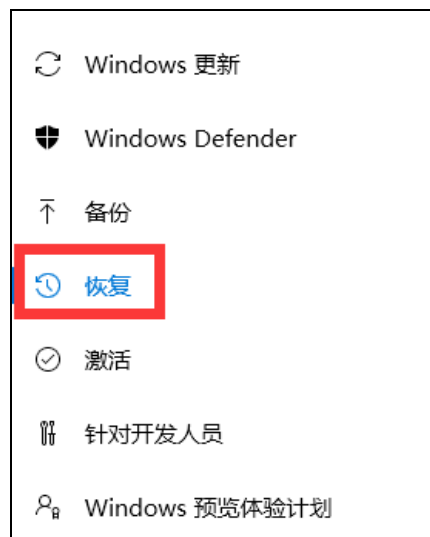
C. 点击通知，找到并进入“所有设置”。



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。



## 高级启动

通过设备或磁盘(如 U 盘或 DVD)启动，更改 Windows 启动设置，或者从系统映像还原 Windows。这将重新启动电脑。

立即重启

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”

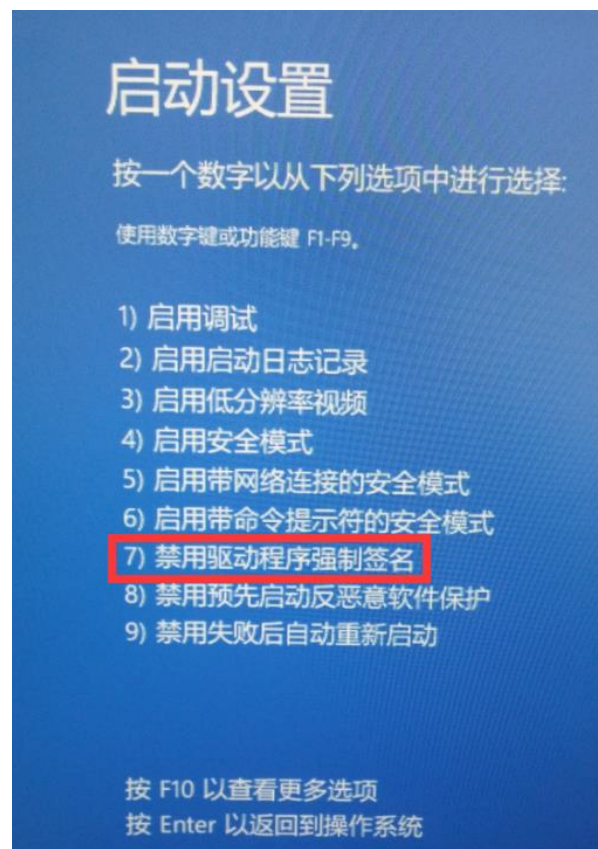




VIII、点击“重启”，电脑会重新启动。



IX、电脑启动完后，按“7”，设置完成。



- 在完成设置后，按照 XP/Win7 系统驱动的安装方法安装驱动。



## 第五章 仪器的使用

### 一、实验气体的选择

1. 在选择载气气体时，尽量使用导热系数相差较大的两组分气体（常用气体导热系数如下表），避免 TCD 无法识别组分中的浓度变化。

气体种类	导热系数
氢气 (H <sub>2</sub> )	0.163
氦气 (He)	0.144
氩气 (Ar)	0.0173
氖气 (Ne)	0.0455
氧气 (O <sub>2</sub> )	0.0240
氮气 (N <sub>2</sub> )	0.0228
氨气 (NH <sub>3</sub> )	0.0215
空气	0.0233
一氧化碳 (CO)	0.0226
二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )	0.0137
甲烷 (CH <sub>4</sub> )	0.0300
乙烷 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.0180
丙烷 (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.0148
乙烯 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0.0164
乙炔 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0.0184

2. 不同实验气体的使用（注意：以下所有实验气体的纯度均需为 99.999%）

①NH<sub>3</sub>-TPD 实验：氩气或氮气、低浓度氨气

②CO<sub>2</sub>-TPD 实验：二氧化碳、氦气

③O<sub>2</sub>-TPD 实验：氧气、氦气

④H<sub>2</sub>-TPR 实验：氩气或氮气、氢/氩混合气（氢气含量 5%-10%）

⑤O<sub>2</sub>-TPD 实验：氦气、氦/氧混合气（氧气含量 5%-10%）

⑥金属分散度实验：氢气（若金属负载量很低，使用低浓度的氢气为宜）、氧气、氩气或氮气

⑦储氧量：氦气、氧气、氢气



注：请准备各气体（气瓶）、减压器，跟据气体性质准备配套减压器。

## 二、样品上机分析前的预处理

由于样品分析前状态无法控制，样品内部可能含有很多水分，有机物质或腐蚀性物质。在分析前为了保证分析样品中的杂质，不污染仪器，不损坏或腐蚀仪器管线，在上机分析前通常进行预处理。

## 三、确定样品分析用量

为了获得最佳的精度和重复性，您应当注意：

1. 每一次分析时用相当的样品量，（特别进行样品之间的比较时）。
2. 样品在管内被分散良好，不要出现样品被堆积在管内一侧，或管壁上沾了很多的样品。
3. 保证样品的颗粒分布不变，（同样材料的大颗粒分布和小颗粒分布，会影响反应速度）。对于宽范围分布的样品，注意取样应有代表性。
4. 推荐样品重量在20 mg 至2 g 之间。样品应在样品管底部约20 mm 之内，当确定样品量时应考虑活性金属百分含量，低含量的应加大样品量。粉末样品采用长颈漏斗，加样至样品管的底部。大颗粒样品应采用镊子加样。

## 四、安装样品管

1、最好戴上手套拿石英管，因为手上的盐分会降低石英管的熔点，皮肤上的油脂沾倒石英管上，在加热时会损坏石英管。

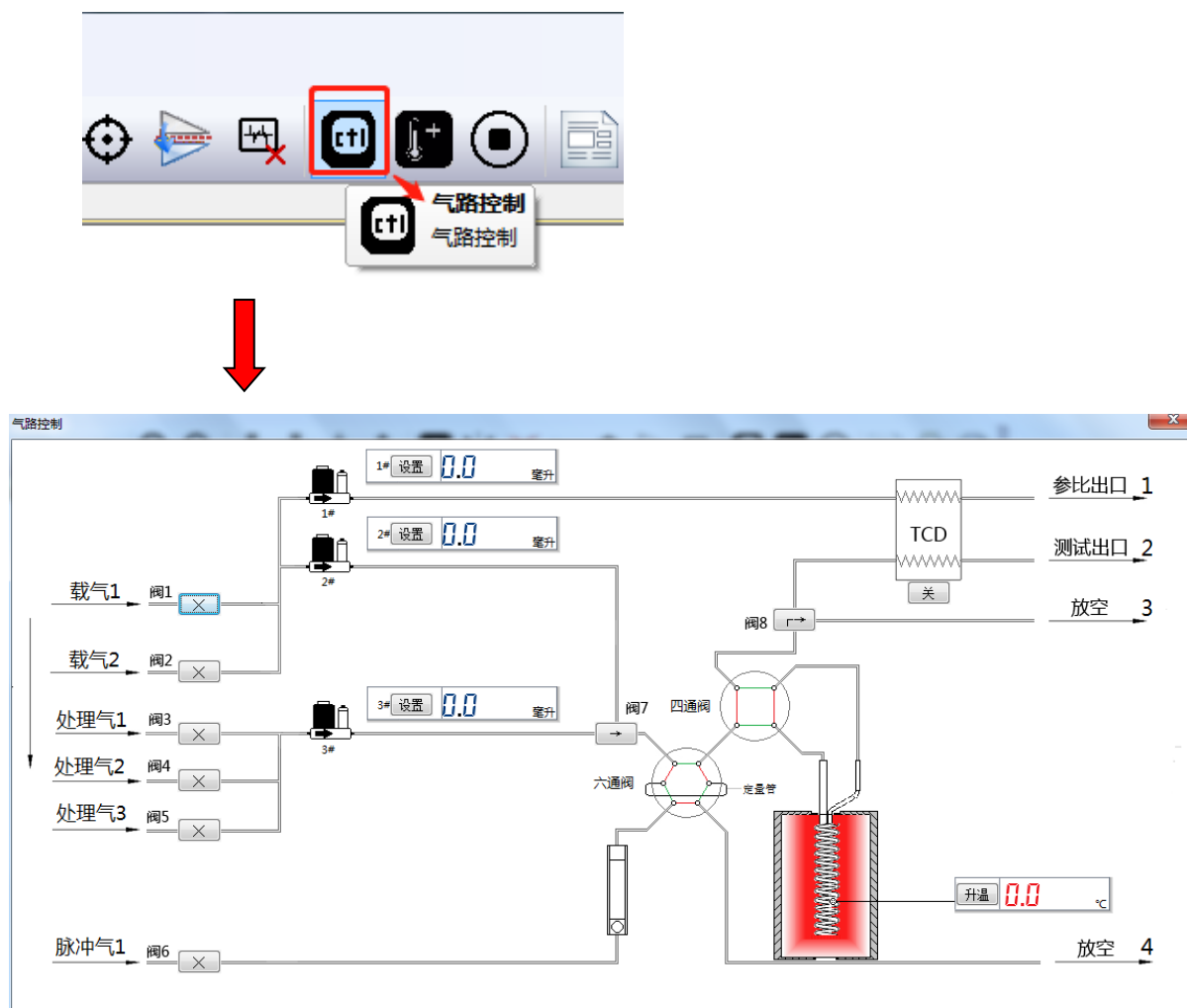
- 1) 分别把大小两套，固定密封卡套安装到粗细的样品管上。小心不要让卡套从上部，沿管壁滑下，把样品管打碎。
- 2) 在样品管的开口处，安上O型密封圈。



3) 通过缩紧螺母将样品管紧固在分析口上。

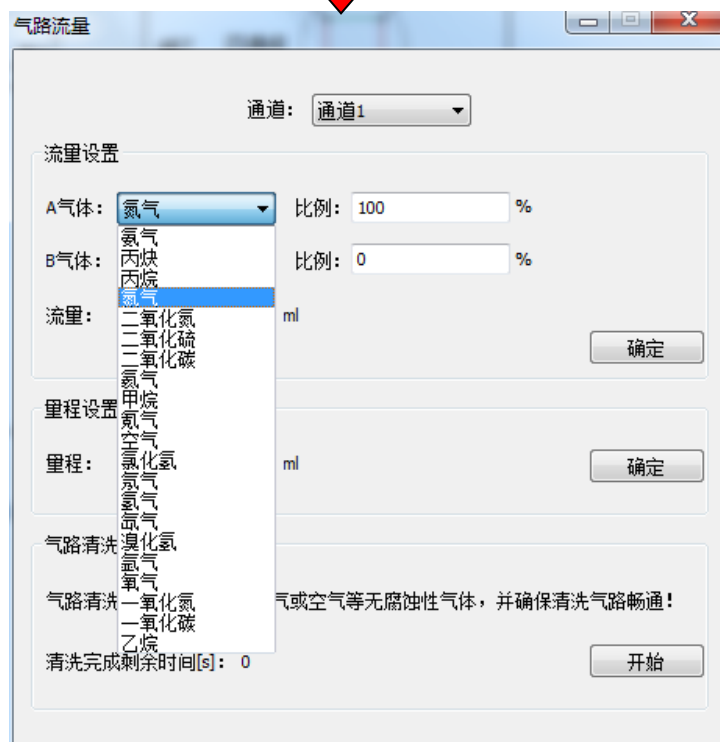
## 五、气路控制

通过软件进行气路控制，根据分析步骤开启和关闭对应编号的电磁阀



## 六、流量设定

对所有测试气体进行流量调节；打开气路控制窗口，可对每个通道内的气体类型进行选择，并对流量进行设定。点击对应通道的设置按钮，输入流量数值，然后**确定**按钮，结束流量设定，关闭气路流量设定窗口即可。



## 七、测试过程的程序升温设定

根据实验条件进行程序升温设定, 点击升温按钮, 打开设定窗口。设定好温度及升温速率后, 点击“添加”完成设定, 点击“开始程序升温”即可完成升温控制。(注: 点击开始程序升温前, 请确保热电偶及程序升温电炉已进入操作位置)



**升温控制**

床层

升温段: 第4段

温度: 900 °C(50-1200)

升温速率: 10 °C/min(1-30)

恒温时间: 5 min(0-9999)

升温段	温度(°C)	升温速率(°C/min)	恒温时间(min)
1	100	10	60
2	600	20	60
3	900	10	5

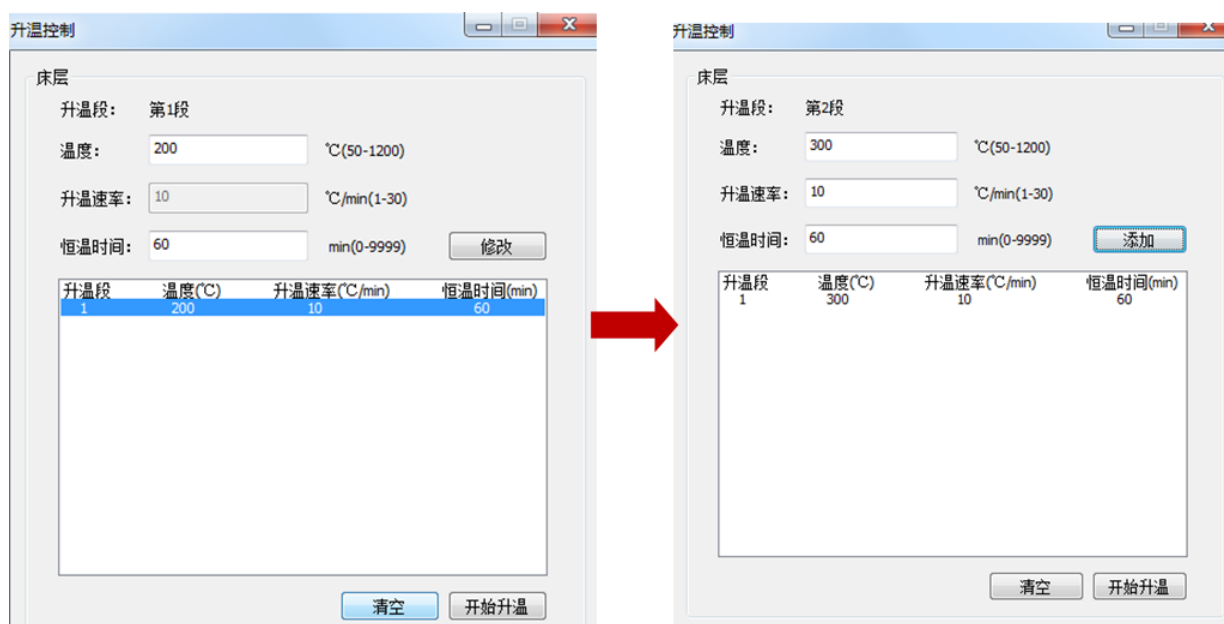
超调抑制

数值: 1 (1-10)

TCD

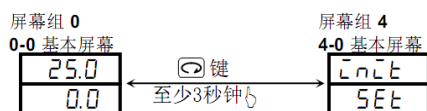
温度: 0 °C(50-200)

若在程序执行过程中,需调高或降低目标温度,可以鼠标左键选中需要修改的目标段,此时“添加”按钮变为“修改”,重新设定目标温度后点击“修改”按钮即可。如下图



## 八、TCD 温控表使用说明

### 1、设定温度传感器类型及温度单位（摄氏或者华氏）



在初始 0 屏幕组第一页（就是通电后显示的默认窗口），长按 $\square$ 键三秒进入屏幕组 4，按 $\square$ 切换到 $Unit$ （选择温度传感器类型），化学吸附仪器选择 05（K 型热点偶），按 $\square$ 确认。按 $\square$ 切换到 $Unit$ （选择温度测量单位），按 $\square$ 确认。C 摄氏，F 华氏，初始值是 C。

退出屏幕组 4，长按 $\square$ ，直到显示 $Set$ ，再长按 $\square$ 三秒退出屏幕组 4，返回初始屏幕组 0。

### 2、设定手动升温控制或者程序升温控制



在屏幕组 0 的基本屏幕按 $\square$ 键切换到屏幕组 1 的“1-0 初始屏幕”。

FIX 控制 ON/OFF 设置屏幕

初始设置：ON

设置选项：ON，OFF

ON：手动定值升温控制；OFF：程序升温控制

退出屏幕组 1，按 $\square$ 切换到 $Set$ 初始屏幕 1-0，再按 $\square$ 切换到屏幕组 0-0 初始屏幕。





### 3、程序升温设定



在屏幕组 2 的“2-0 初始屏幕”按 $\boxed{\text{ENT}}$ 键切换到屏幕组 3（程序控制）的初始屏幕。编程说明：

按 $\boxed{\text{ENT}}$ 切换到 $\boxed{\text{STEP}}$ ，按 $\boxed{\uparrow}$ 键或者 $\boxed{\downarrow}$ 键选择 $\boxed{\text{STEP}}$ ，按 $\boxed{\text{ENT}}$ 切换到 $\boxed{\text{STEP}}$ ，这个代码是设置

升温的温度值，按 $\boxed{\uparrow}$ 键设置温度值，按 $\boxed{\text{ENT}}$ 确认。按 $\boxed{\text{ENT}}$ 切换到 $\boxed{\text{STEP}}$ ，这个代码是设置升温时间，

（比如说每分钟 10 度，升温到 500 度，就需要设置这个代码的时间值为 50 分钟），按 $\boxed{\uparrow}$ 键设置你

需要的时间值，按 $\boxed{\text{ENT}}$ 确认。按 $\boxed{\text{ENT}}$ 切换回 $\boxed{\text{STEP}}$ ，按 $\boxed{\uparrow}$ 键或者 $\boxed{\downarrow}$ 键切换到 $\boxed{\text{STEP}}$ 代码，再长按 $\boxed{\text{ENT}}$

切换回 $\boxed{\text{STEP}}$ 初始屏幕（曲线 1），然后按 $\boxed{\text{ENT}}$ 切换回 0 屏幕组 0-0。

## 第六章 实验步骤

### 实验前须知：

- 本版手册及仪器已经实现程序升温全自动化分析、数据读取、自动保存。
- 您可以选择全自动化分析模块，或半自动化分析模块。

### 一、全自动分析模式

#### 1. 实验前准备

1.1 接入实验气体，并打开气瓶，输出压力调至 0.3Mpa。

1.2 将装有样品的反应器装入仪器分析位，热电偶插入对应位置，正确放置冷阱，升起程序升温电炉，确保四通阀指向正确。

1.3 打开软件，找到“自动化实验”按钮。

2. 根据实验需求，选择 TPR/TPD/TPO 后，自动提示气体（气瓶）连接位置，测试前请检查气体接入是否正确。

3. 点击确定后，弹出自动化实验设置界面，如下图。

#### 3.1 程序升温还原（TPR）自动化设置窗口



TPR设置

阀门

载气: 阀门1 吹扫气: 阀门3

程序升温预处理 (脱水)

程序升温: 升温设置

通道3: 流量设置

程序升温还原

启动温度: 0 °C

通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 0

☐ 电压变动范围(>5): ± 0 uv

程序升温: 升温设置

确定

### 3.2 程序升温脱附 (TPD) 自动化设置窗口

TPD设置

阀门

载气: 阀门1 吹扫气: 阀门3 吸附气: 阀门3

程序升温预处理 (脱水)

程序升温: 升温设置 通道3: 流量设置

吸附

温度: 0 °C 恒温时间: 0 min 通道3: 流量设置

吹扫

温度: 0 °C 恒温时间: 0 min

程序升温脱附

启动温度: 0 °C 通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 0 ☐ 电压变动范围(>5): ± 0 uv

程序升温: 升温设置

确定



### 3.3 程序升温氧化（TPO）自动化设置窗口

TPO设置

阀门

载气: 阀门1 吹扫气: 阀门3

程序升温预处理 (脱水)

程序升温: 升温设置

通道3: 流量设置

程序升温还原

启动温度: 0 °C

通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 0

☐ 电压变动范围(>5): ± 0 uV

程序升温: 升温设置

确定

4. 设置实验条件（以 NH<sub>3</sub>-TPD 实验为例，分为以下四个实验阶段），按照 I → II → III → IV 的顺序设置

TPD设置

阀门

载气: 阀门1 吹扫气: 阀门3 吸附气: 阀门3 I

程序升温预处理 (脱水)

程序升温: 升温设置 通道3: 流量设置 II

吸附

温度: 0 °C 恒温时间: 0 min 通道3: 流量设置

吹扫

温度: 0 °C 恒温时间: 0 min III

程序升温脱附

启动温度: 0 °C 通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 0 ☐ 电压变动范围(>5): ± 0 uV

程序升温: 升温设置 IV

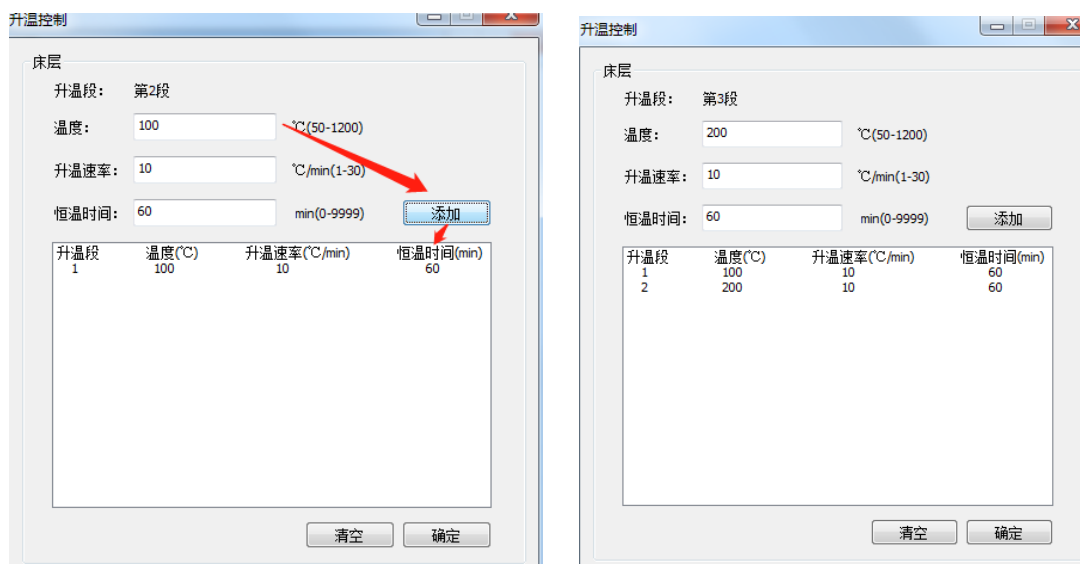
确定



4.1（即 I）阀门：正确选择工作气路，进气接口 1~6 号分别对应阀门 1~6。

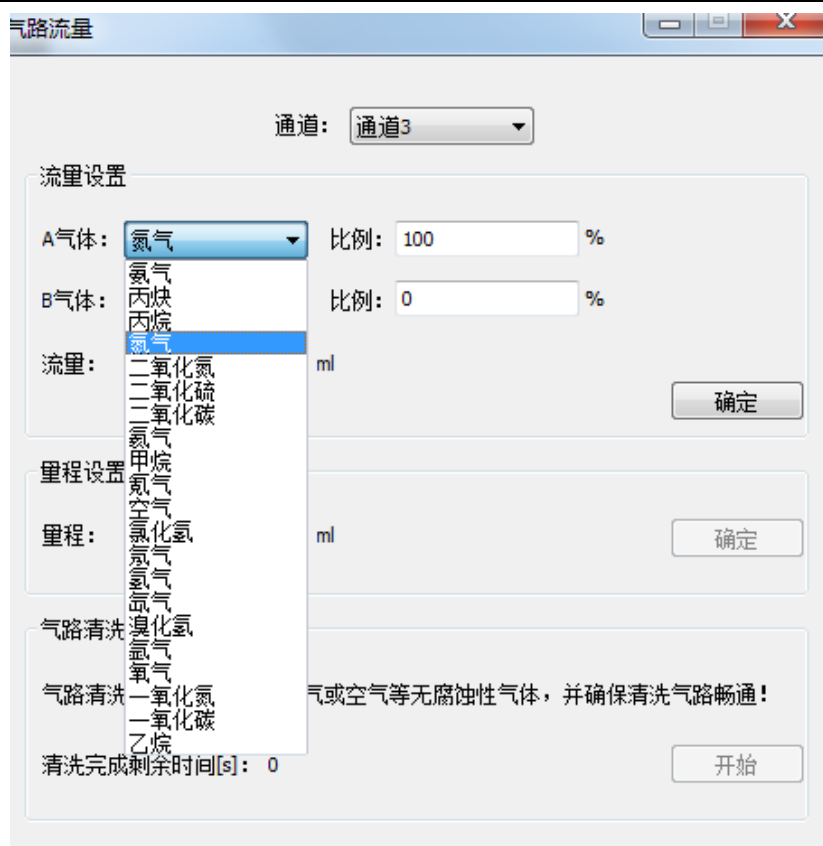
4.2（即 II）程序升温脱水设置

（1）设定目标温度：点击“升温设置”，调出对话框。这里可以添加 1~10 段升温程序。



（2）设定吹扫气体种类及流量：点击“通道 3 流量设定”，调出对话框。通道 3 可以控制阀门 3~5 进气。

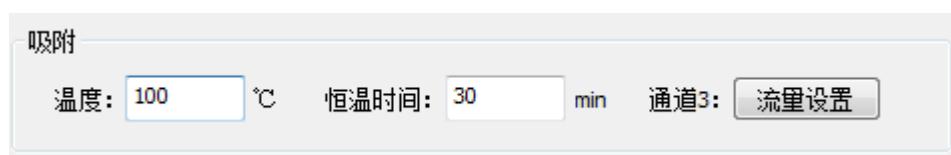




注意，若为单一组份气体，在 A 气体选定后，比例设为 100%，另一 B 气体比例设为 0%，点击确定即可；若为两组份混合气，A 和 B 组份选定后，需正确输入与该气体组份对应的百分比例。

#### 4.3（即III）NH<sub>3</sub> 饱和吸附设置

（1）NH<sub>3</sub>吸附设定：设定目标温度、吸附时长、通道 3 的吸附气。



注意：若吸附气为高纯氨气，在 A 气体下拉窗口选择氨气，比例设为 100%，另一 B 气体比例设为 0%，点击确定即可；若为氨气和另一组份的混合气，A 和 B 组份选定后，需正确输入氨气和另一组份对应的百分比例。如下图



气路流量

通道: 通道3

流量设置

A气体: 氮气 比例: 100 %

B气体: 氮气 比例: 0 %

流量: 30 ml

确定

气路流量

通道: 通道3

流量设置

A气体: 氮气 比例: 8 %

B气体: 氮气 比例: 92 %

流量: 30 ml

确定

(2) 驱除物理吸附的氨气: 吹扫温度一般与吸附温度相同, 吹扫时间至少 30min

吹扫

温度: 100 °C 恒温时间: 30 min

#### 4.4 (即IV) NH<sub>3</sub> 程序升温脱附: 获取实验结果

(1) 基线程序设定

程序升温脱附

启动温度: 0 °C 通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 0 ☐ 电压变动范围(>5): ± 0 uv

程序升温: 升温设置

① 启动温度设置 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ , 通道 1 和 2 分别控制 TCD 参比和测试气路。



气路流量

通道: 通道1

流量设置

A气体: 氮气 比例: 100 %

B气体: 氮气 比例: 0 %

流量: 30 ml

确定

气路流量

通道: 通道2

流量设置

A气体: 氮气 比例: 100 %

B气体: 氮气 比例: 0 %

流量: 30 ml

确定

② 基线调稳标准（二选一）：调零次数 $\geq 10$ 次或电压变动范围 $5\sim 100\mu V$

程序升温脱附

启动温度: 80 °C 通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 10 ☐ 电压变动范围(>5):  $\pm 0\mu V$

③ 设置脱附程序：点击“升温设置”调出对话框。

程序升温脱附

启动温度: 80 °C 通道1、2: 流量设置

基线调稳标准

☒ 调零次数(>2): 10 ☐ 电压变动范围(>5):  $\pm 0\mu V$

程序升温: 升温设置





升温控制

床层

升温段: 第2段

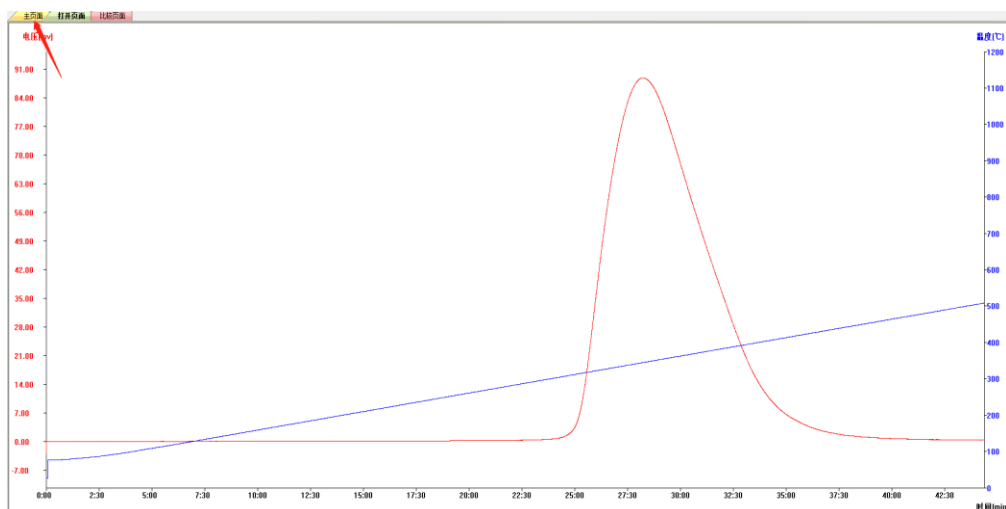
温度: 1000 °C(50-1200)

升温速率: 10 °C/min(1-30)

恒温时间: 5 min(0-9999)

升温段	温度(°C)	升温速率(°C/min)	恒温时间(min)
1	1000	10	5

设置完成后点击确定，关闭当前窗口，返回 TPD 主窗口，点击最下方“确定”按钮后 TCD 主窗口自动消失。约几秒后听到仪器发出“滴”的声音即为开始执行自动程序。实时谱图可以在软件主页面窗口查看。



5. 实验结束后关闭仪器、气瓶阀门，分析位装入洁净的反应器。



## 二、半自动分析模式

### (一) 催化剂酸性分析 ( $\text{NH}_3$ -TPD)

#### 1. 实验前准备

1.1 将载气 1 (阀 1) 接口接入  $\text{N}_2$  或  $\text{H}_2$ , 处理气 1 (阀 3) 接口接入  $\text{NH}_3$ 。

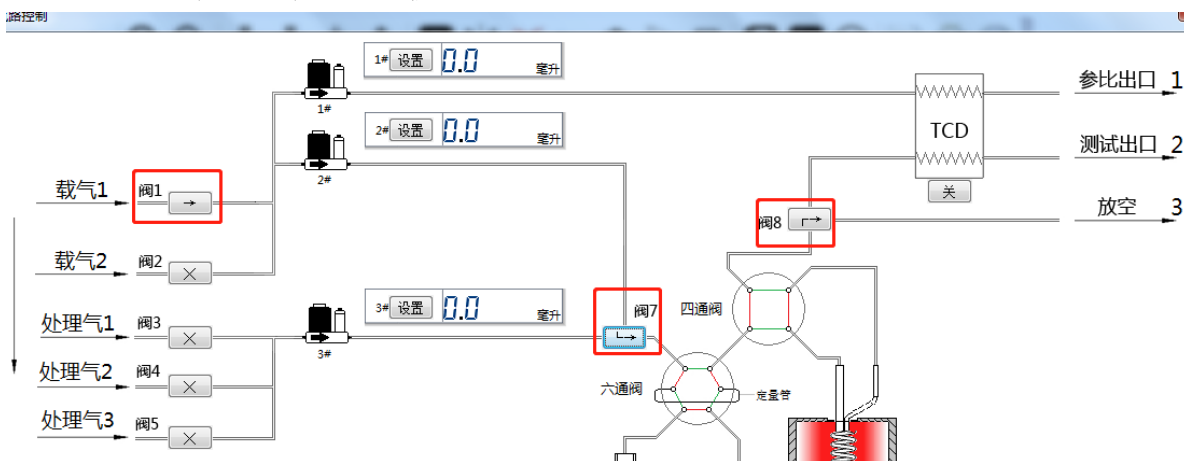
1.2 装填床层, 将样品装入到反应器, 约 0.05~0.5g (实验温度  $< 600^\circ\text{C}$ , 使用玻璃反应器;  $< 1000^\circ\text{C}$ , 使用石英反应器), 并接入仪器接口。

#### 2. 进行实验

##### 2.1 去除气路中残余气体

(1) 打开主机、软件、 $\text{N}_2$  气瓶阀门 (输出压力调节至 0.3-0.4mpa)。

(2) 调节气路: 气路控制, 按如下图调节阀 1/阀 7/阀 8 的指向。



(3) 调节流量: 气路控制→选择通道 2# 气体并设为 30ml/min→完成并关闭窗口

● 此处 1# 和 2# 通道指仪器载气通道 (1# 为参比口流量; 2# 为测试口通道)



此步选择惰性气体吹扫气体即可, 例如使用氮气, 那么 A 气体种类选择氮气, 比例设为 100%, 另一 B 气体种类无需选定, 比例设为 0%, 点击确定即可。



(4) 常温惰性气体环境下吹扫样品，至少 10min。

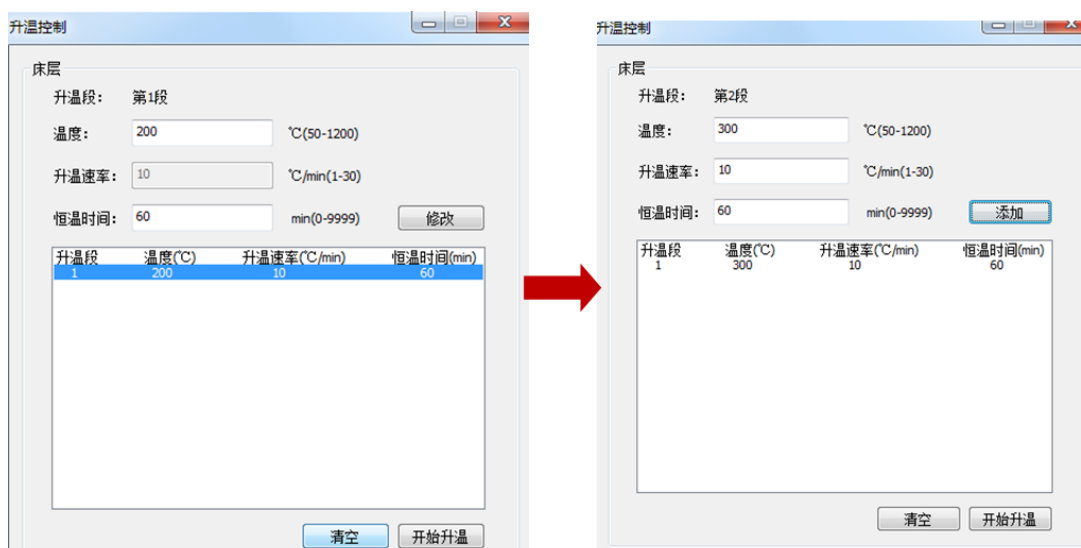
## 2.2 程序升温预处理（脱水）

(1) 升起炉子，热电偶插入反应器支管底部

(2) 设置条件：可进行多段程序升温设定，根据实验条件设置相关参数：升温控制  
→ 设定温度上限、升温速率及恒温时间 → 加入温控段 → 点击开始升温 → 关闭界面



若在程序执行过程中，需调高或降低目标温度，可以鼠标左键选中需要修改的目标段，此时“添加”按钮变为“修改”，重新设定目标温度后点击“修改”按钮即可。如下图



(3) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下（避免热电

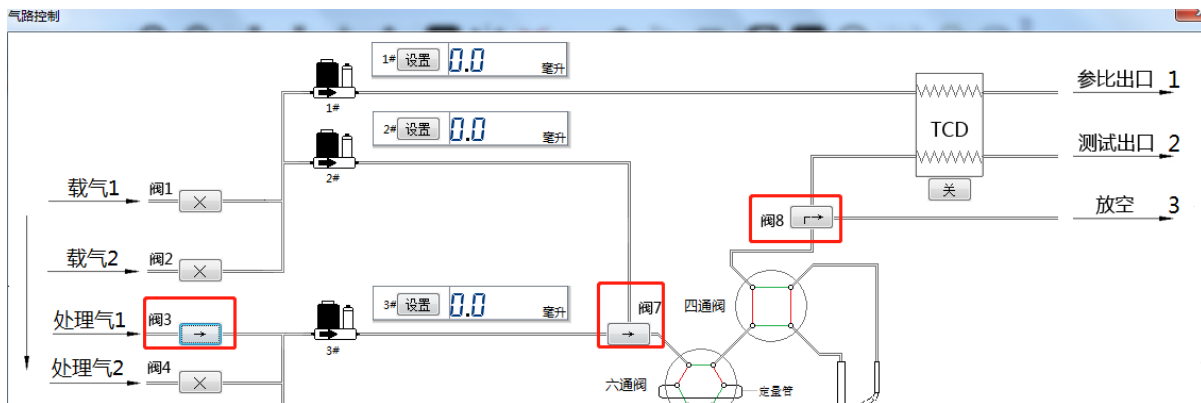


偶损坏), 继续使用  $N_2$  进行吹扫, 待样品位置温度恢复到室温后可进行下一步操作 (一般强冷系统需要 30-40min 炉体可降温至  $50^{\circ}C$  以下)

### 2.3 饱和吸附 $NH_3$

(1) 打开  $NH_3$  气瓶阀门

(2) 调节气路: 气路控制, 按下图调节阀 3/阀 7/阀 8 的指向



(3) 通道 3# 选择氨气并设定流量: 一般常用 30ml/min

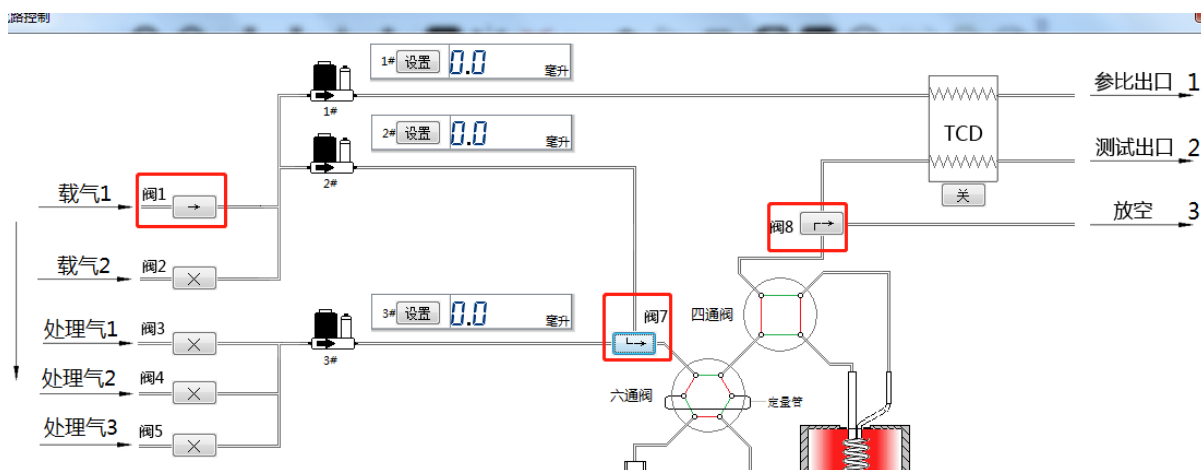
(4) 纯  $NH_3$  的吸附温度一般在  $50-100^{\circ}C$ , 吸附时间 15-20min

(5) 去除物理吸附的  $NH_3$

● 在一定温度下 (一般是  $NH_3$  吸附温度) 使用  $N_2$  进行吹扫, 步骤如下:

① 打  $N_2$  气瓶阀门 (输出压力调节至 0.3-0.4mpa)

② 调节气路: 气路控制, 按照下图调节阀 1/阀 7/阀 8 的指向



③ 调节流量: 气路控制, 通道 2# 设为 30ml/min → 完成并关闭窗口

此处 1# 和 2# 通道指仪器载气通道 (1# 为参比口流量; 2# 为测试口通道)



气路流量

通道: 通道2

流量设置

A气体: 氮气 比例: 100 %

B气体: 氮气 比例: 0 %

流量: 30 ml

确定

④设置条件：可进行多段程序升温设定，根据实验条件设置相关参数：升温控制→设定温度上限、升温速率及恒温时间→加入温控段→点击开始升温→关闭界面（在上一步骤中可设定更长的恒温时间，达到吸附时间后切换气路完成物理吸附  $\text{NH}_3$  的去除）

升温控制

床层

升温段: 第1段

温度: 0 °C(50-1200)

升温速率: 0 °C/min(1-30)

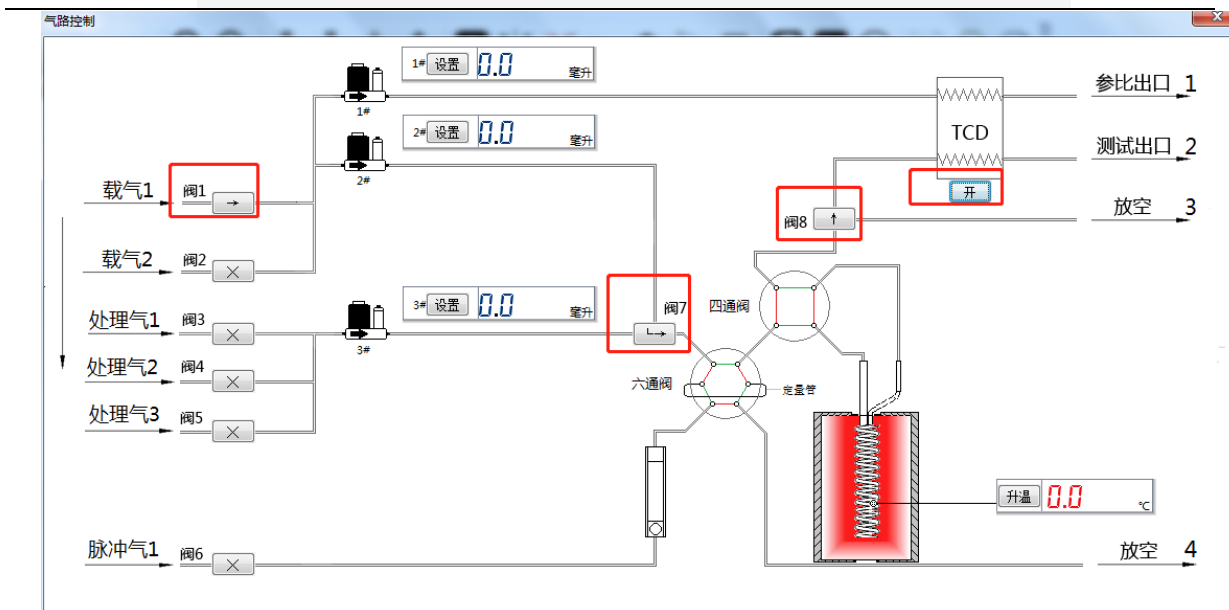
恒温时间: 0 min(0-9999) 添加

升温段	温度(°C)	升温速率(°C/min)	恒温时间(min)
-----	--------	--------------	-----------

清空 开始升温

## 2.5 程序升温脱附

- (1) 打开  $\text{N}_2$  气瓶阀门（输出压力调节至 0.3-0.4mpa）
- (2) 调节气路：气路控制，按下图调节阀 1/阀 7/阀 8 的指向，TCD 指示灯切换为开



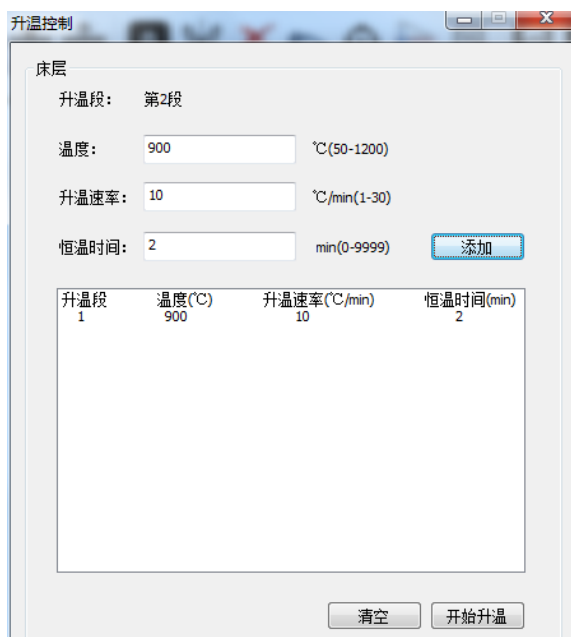
(3) 调节流量 (参比及测试流量): 通道 1#选择氮气并设为 30ml/min, 通道 2#选择氮气设为 30ml/min

此处 1#和 2#通道指仪器载气通道(1#为参比口流量; 2#为测试口通道)

注意, 若为单一组份气体, 在 A 气体选定后, 比例设为 100%, 另一 B 气体比例设为 0%, 点击确定即可; 若为两组份混合气, A 和 B 组份选定后, 需正确输入与该气体组份对应的百分比例。

(4)根据 TCD 极性调整极性, 打开 TCD, 待基线走平(稳定过程中需要进行多次调零), 将炉子升到指定位置 (由于上一次升温操作, 炉体可能有余温存在, 一般强冷系统需要 30-40min 炉体可降温至 50℃以下, 待温度稳定后, 基线调零进行下一步)

(5) 设置脱附程序: 打开升温窗口, 设置最高脱附温度、升温速率等, 添加后点击开始升温按钮, 脱附开始。



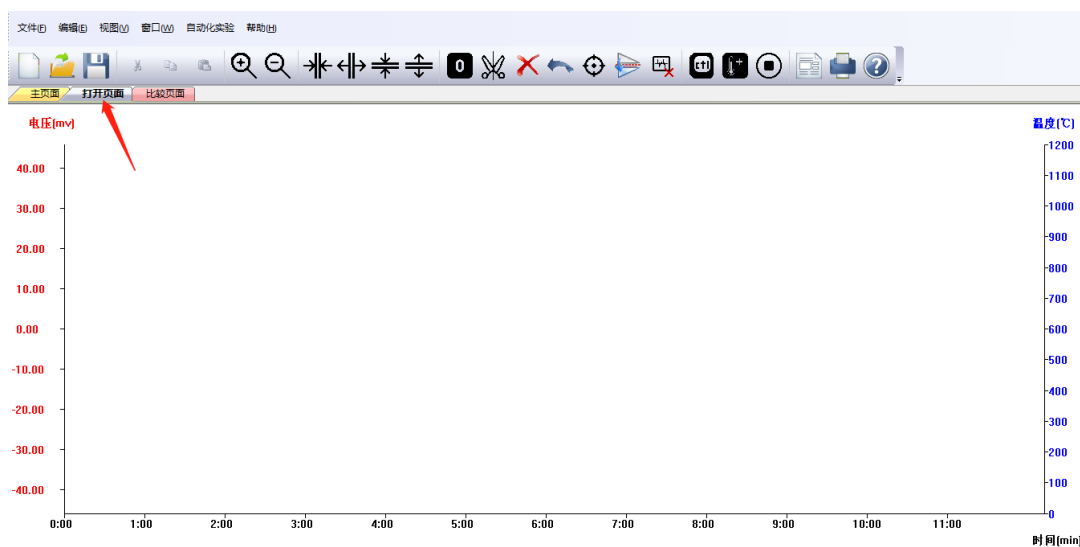
### 3. 实验完成

待程序升温程序结束后，保存数据，关闭 TCD 热导池，关闭气体，关闭化学吸附仪主机，回收或处置样品。

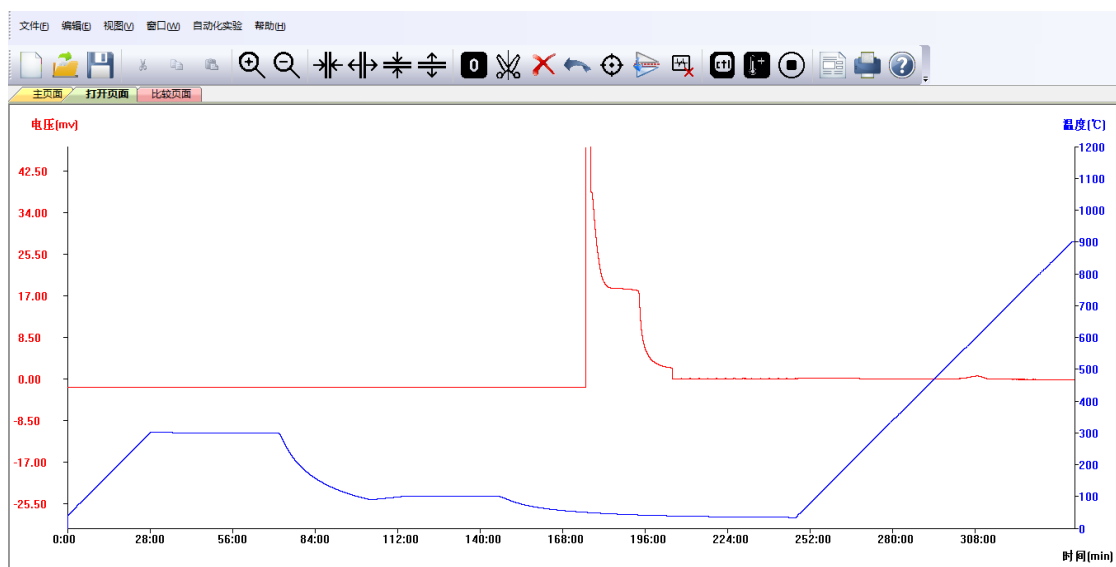
### 4. 数据处理

#### 4.1 打开图谱

点击切换至打开页面，点击打开图标，找到需要处理的文件并打开。

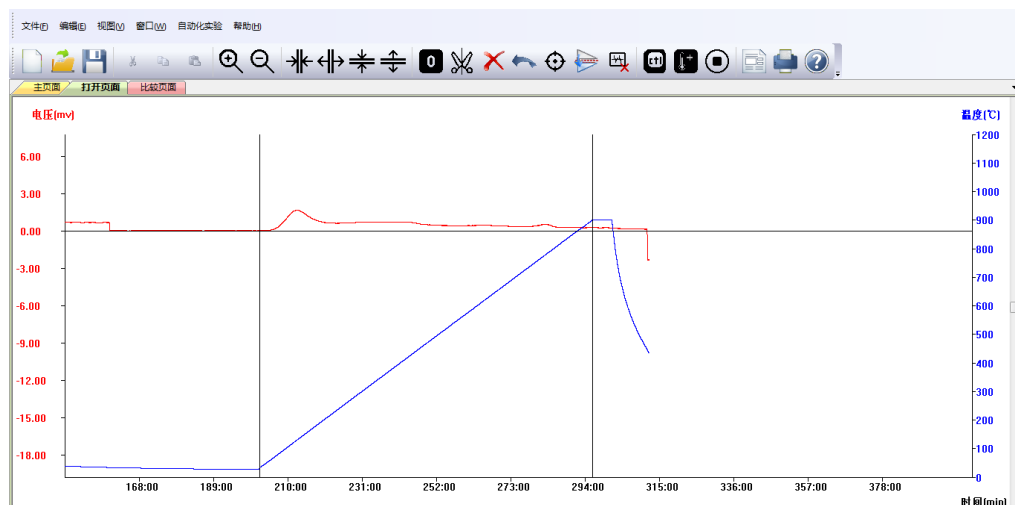


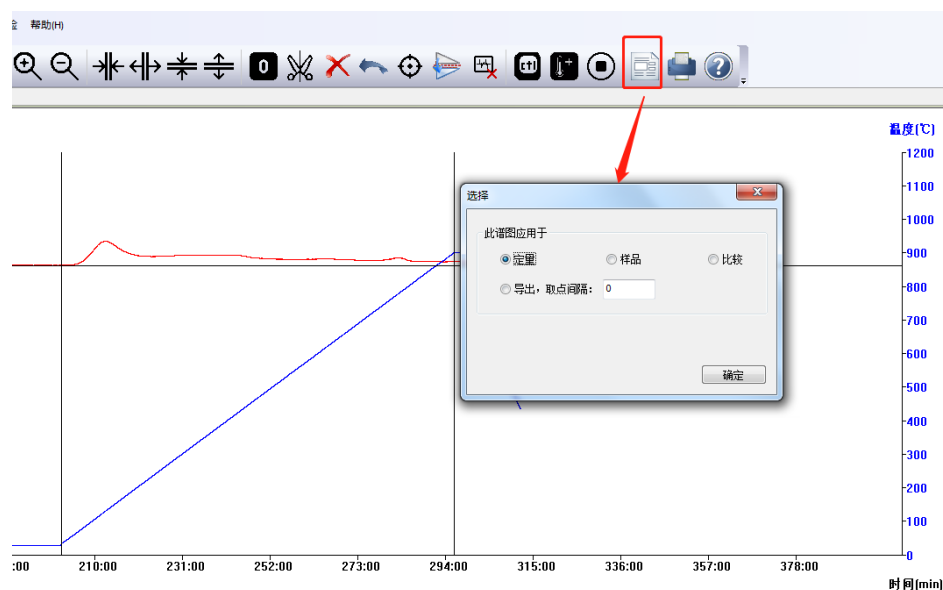




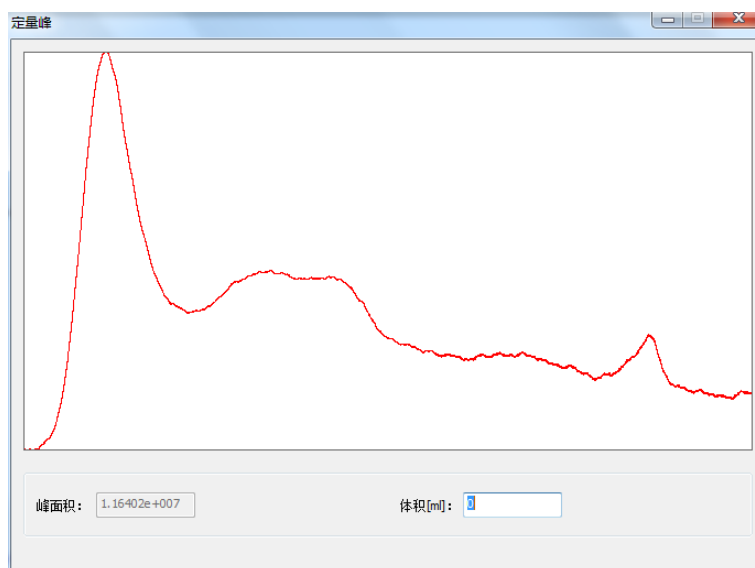
## 4.2 数据处理

点击切峰按钮，识取需要的脱附段图谱，然后点击报告按钮，弹出数据用途窗口

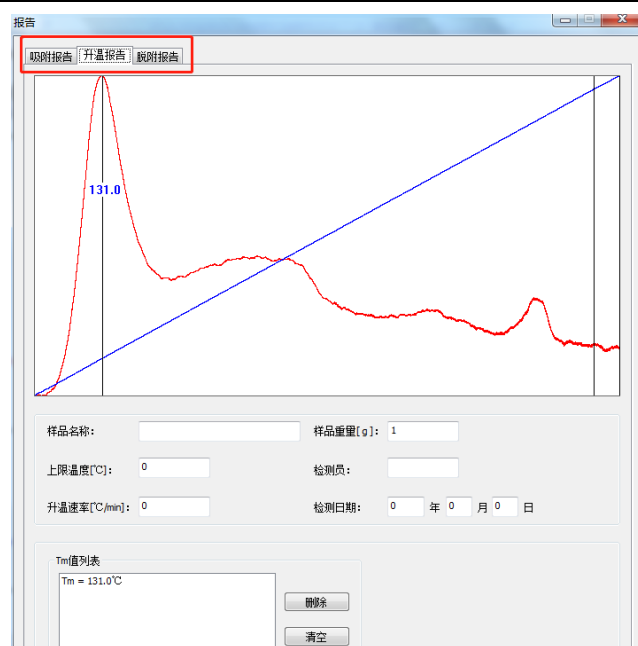




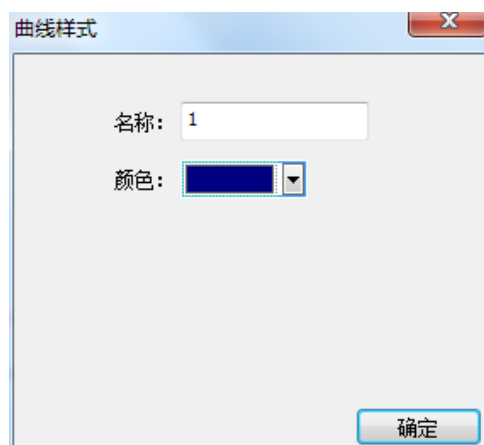
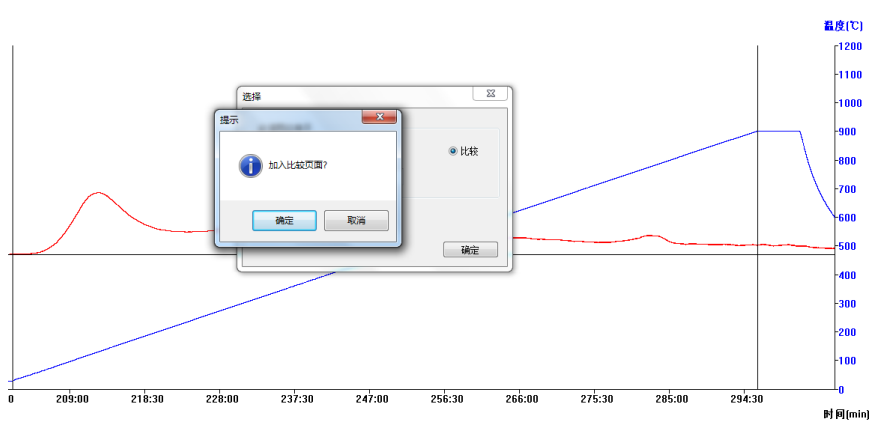
①定量：对识取图谱做积分，可获取峰面积，如下图

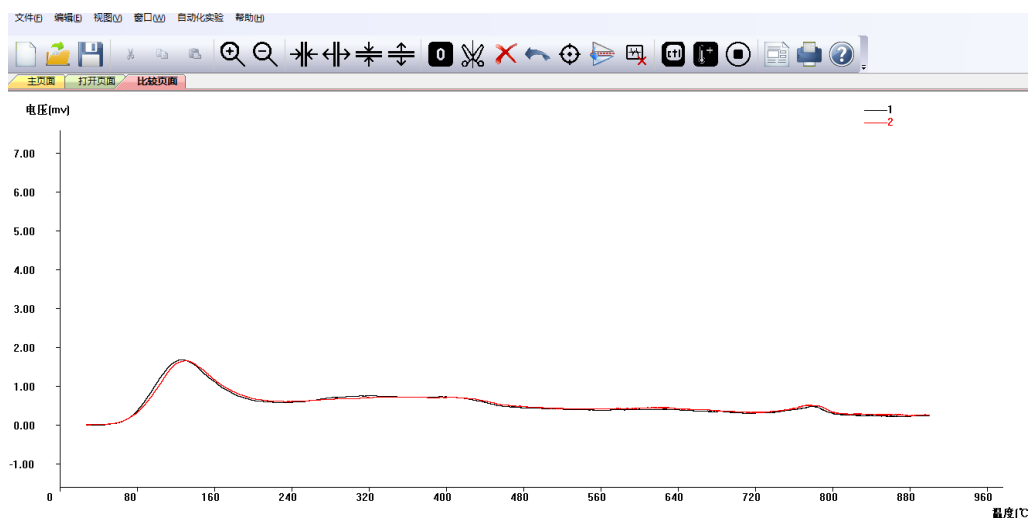


②样品：可以生成“吸附报告”“升温报告”“脱附报告”，根据不同需要选择输出不同报告类型图谱和数据。



③比较：可将不同图谱数据加入比较窗口





## (二) 程序升温还原 ( $H_2$ -TPR)

### 1. 实验前准备

1.1 将载气 1 (阀 1) 接口接入  $Ar/H_2$  或  $N_2/H_2$  混合气 ( $H_2$  5%-10%); 处理气 1 (阀 3) 接口接入  $N_2$  或  $Ar$ 。

2.2 装填床层, 将样品装入到反应器, 约 0.05~0.5g (实验温度  $< 600^{\circ}C$ , 使用玻璃反应器;  $< 1000^{\circ}C$ , 使用石英反应器), 并接入仪器接口。

### 2. 进行实验

#### 2.1 去除气路中残余气体

(1) 打开主机、软件、 $N_2$  气瓶阀门 (输出压力调节至 0.3-0.4mpa)。

(2) 调节气路: 气路控制, 调节阀 3/阀 7/阀 8 指向, 关闭窗口。



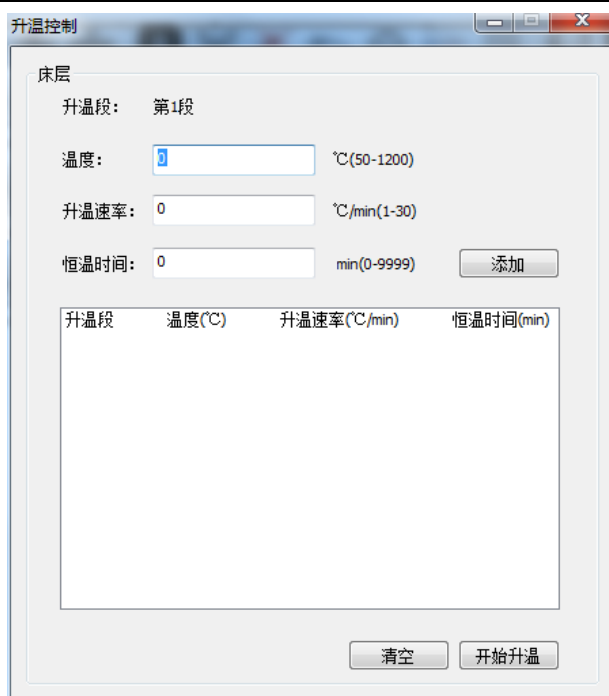
(3) 调节流量: 通道 3#选择氮气, 流量设置为 30ml/min。

(4) 常温气体环境下吹扫样品, 至少 10min。

#### 2.2 程序升温预处理 (脱水)

(1) 升起炉子, 热电偶插入反应器支管底部

(2) 设置条件: 可进行多段程序升温设定, 根据实验条件设置相关参数: 程序升温 → 设定温度上限、升温速率及恒温时间 → 添加 → 点击开始升温 → 关闭界面



(3) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下（避免热电偶损坏），继续使用  $N_2$  进行吹扫，待样品位置温度恢复到室温后可进行下一步操作。

可选步骤：需根据样品情况对样品进行还原步骤如下

- (1) 在处理气 2 接口接入  $O_2$ ，打开  $O_2$  气瓶阀门（输出压力调节至 0.3-0.4mpa）
- (2) 调节气路：气路控制，阀 4/阀 7/阀 8 指向切，关闭窗口



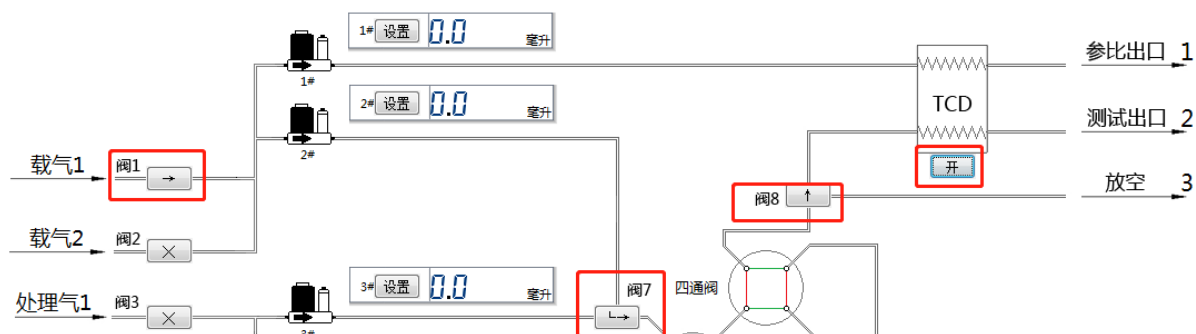
- (3) 调节流量：通道 3#选择氧气，流量设置为 30ml/min。
- (4) 升起炉子，热电偶插入反应器支管底部。
- (5) 设置条件：可进行多段程序升温设定，根据实验条件设置相关参数：程序升温→设定温度上限、升温速率及恒温时间→添加→点击开始升温→关闭界面。
- (6) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下（避免热电偶损坏），继续使用  $O_2$  进行吹扫，待样品位置温度恢复到室温后，切换到处理气 1，使用  $N_2$  吹扫气路 10min 后，可进行下一步操作

## 2.3 程序升温还原



(1) 打开 Ar/H<sub>2</sub>混合气气瓶阀门（输出压力调节至 0.3-0.4mpa）。

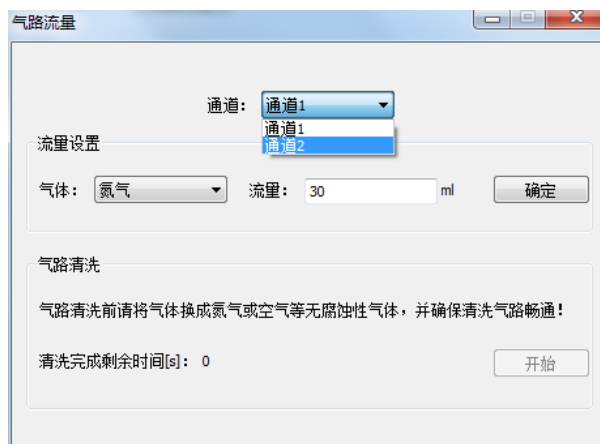
(2) 调节气路：气路控制，调节阀 1/阀 7/阀 8 指向，开启 TCD。



(3) 调节流量：通道 1#设为氩气，流量设为 30ml/min，通道 2#设为氩气，流量设为 30ml/min，完成并关闭窗口。

此处 1#和 2#通道指仪器载气通道(1#为参比口流量；2#为测试口通道)

注意，若为单一组份气体，在 A 气体选定后，比例设为 100%，另一 B 气体比例设为 0%，点击确定即可；若为两组份混合气，A 和 B 组份选定后，需正确输入与该气体组份对应的百分比例。



(4)根据 TCD 极性调整极性, 打开 TCD, 待基线走平(稳定过程中需要进行多次调零), 将炉子升到指定位置 (由于上一次升温操作, 炉体可能有余温存在, 一般强冷系统需要 30-40min 炉体可降温至 50℃以下, 待温度稳定后, 基线调零进行下一步)。

(5) 设置条件：程序升温→设定温度上限、升温速率及恒温时间→添加至温控段→点击开始升温→关闭界面。

### 3. 实验完成

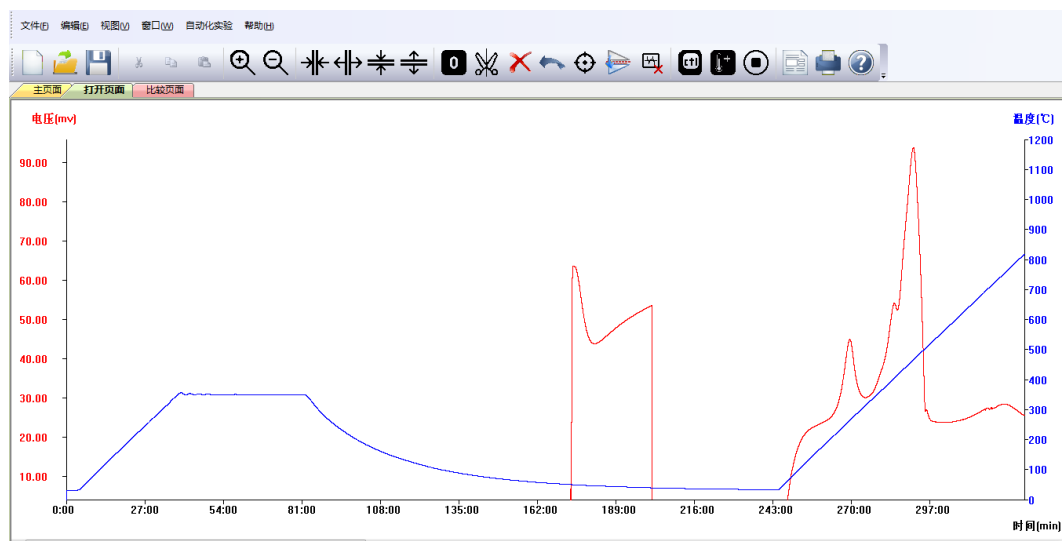
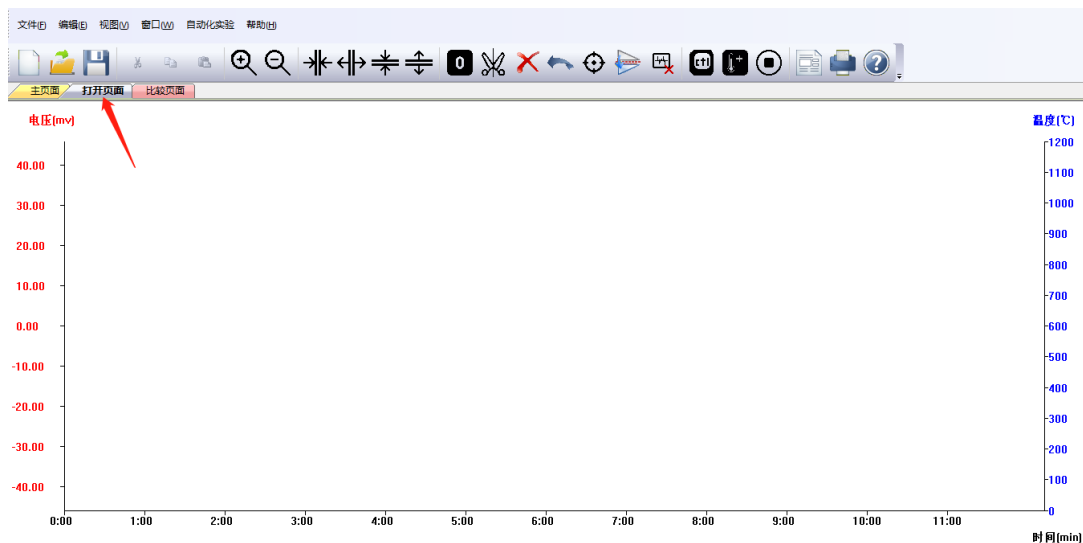
待程序升温程序结束后，保存数据，关闭 TCD 热导池，关闭气体，关闭化学吸附仪主机，回收或处置样品

### 4. 数据处理

#### 4.1 打开图谱

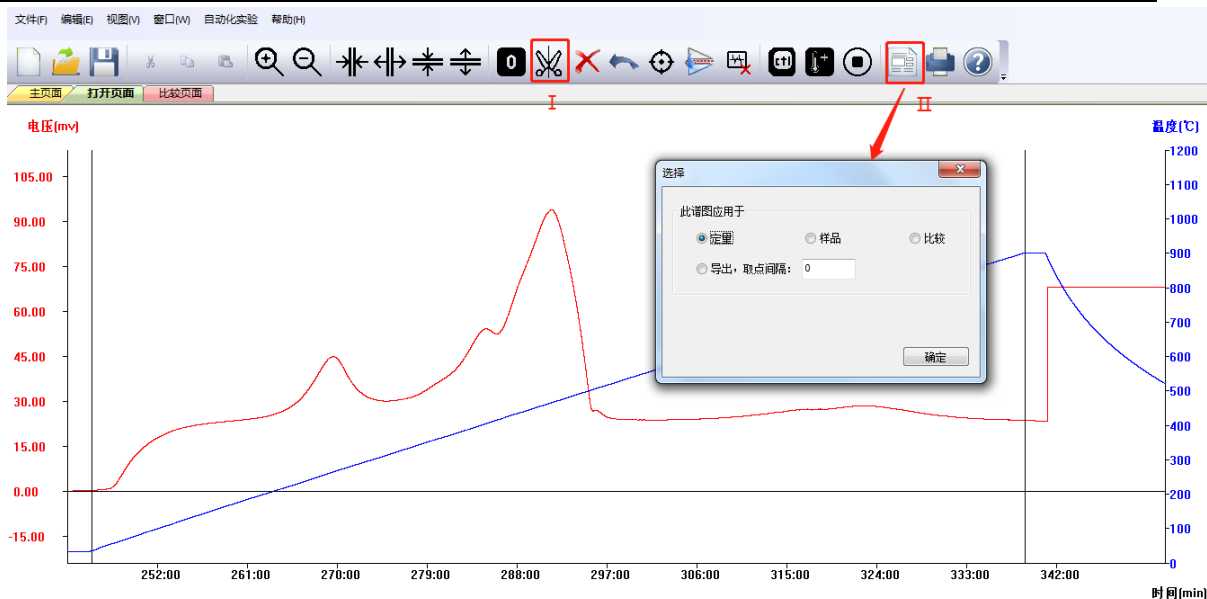


点击切换至打开页面，点击打开图标，找到需要处理的文件并打开。



## 4.2 数据处理

点击切峰按钮，识取需要的脱附段图谱，然后点击报告按钮，弹出数据用途窗口，根据需求可对图谱进行“定量”“样品”“比对”处理，操作方法见  $\text{NH}_3$ -TPD 数据处理。



### (三) 程序升温氧化 ( $O_2$ -TPO)

#### 1. 实验前准备

1.1 将载气 1 (阀 1) 接口接入 He/ $O_2$  混合气 ( $O_2$  为 5%-10%); 处理气 1 (阀 3) 接口接入  $N_2$  或 Ar。

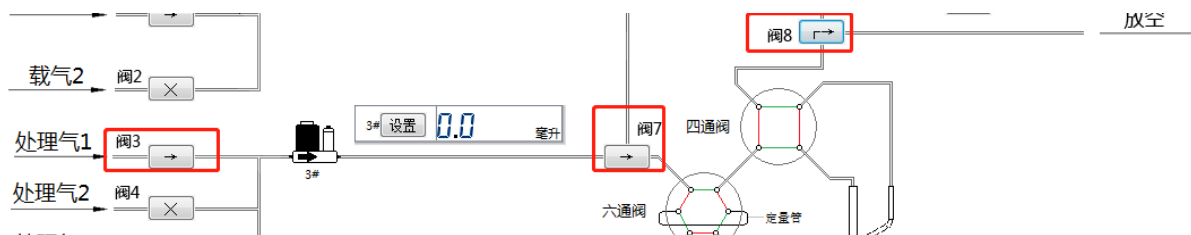
1.2 装填床层, 将样品装入到反应器, 约 0.05~0.5g (实验温度  $<600^{\circ}C$ , 使用玻璃反应器;  $<1000^{\circ}C$ , 使用石英反应器), 并接入仪器接口

#### 2. 进行实验

##### 2.1 去除气路中残余气体

(1) 打开主机、软件、 $N_2$  气瓶阀门 (输出压力调节至 0.3-0.4mpa)。

(2) 调节气路: 气路控制, 调节阀 3/阀 7/阀 8 指向, 关闭窗口。



(3) 调节流量: 通道 3#选择氮气, 流量设置为 30ml/min。

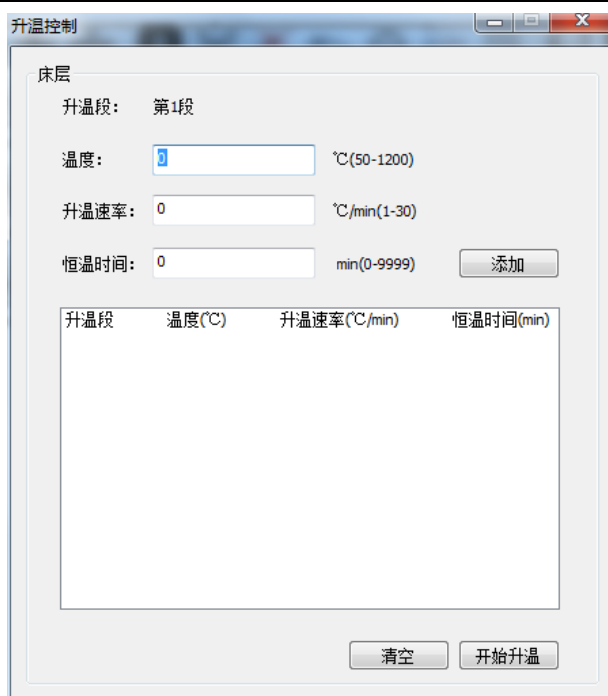
(4) 常温气体环境下吹扫样品, 至少 10min。

#### 2、程序升温预处理 (脱水)

(1) 升起炉子, 热电偶插入反应器支管底部

(2) 设置条件: 可进行多段程序升温设定, 根据实验条件设置相关参数: 程序升温 → 设定温度上限、升温速率及恒温时间 → 添加 → 点击开始升温 → 关闭界面



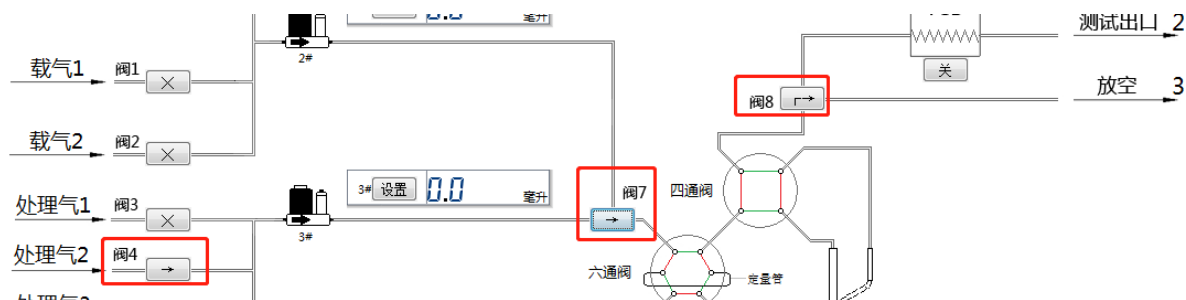


(3) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下（避免热电偶损坏），继续使用 N<sub>2</sub> 进行吹扫，待样品位置温度恢复到室温后可进行下一步操作（一般强冷系统需要 30-40min 炉体可降温至 50℃ 以下）

可选步骤：需根据样品情况对样品进行还原步骤如下

(1) 在处理气 2 接口接入 H<sub>2</sub>、打开 H<sub>2</sub> 气瓶阀门（输出压力调节至 0.3-0.4mpa）

(2) 调节气路：气路控制，调节阀 4/阀 7/阀 8 指向，关闭窗口



(3) 调节流量：通道 3# 设为氢气，流量设为 30ml/min

(4) 升起炉子，热电偶插入反应器支管底部

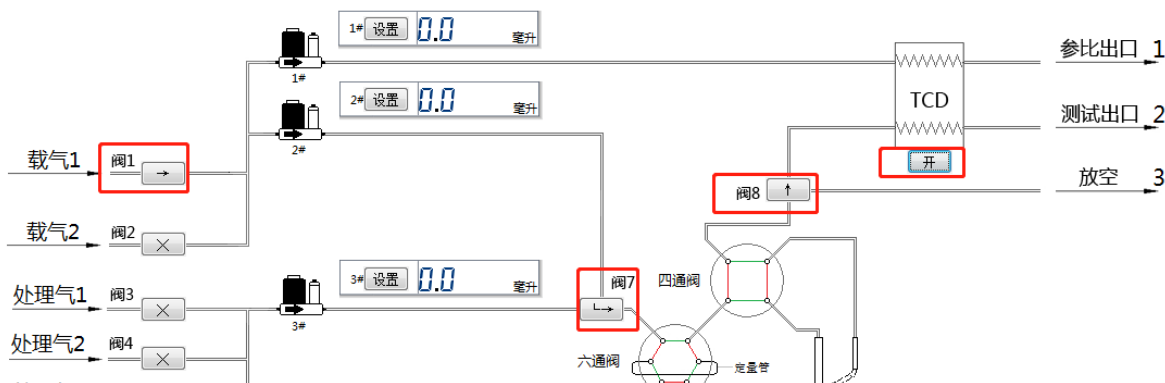
(5) 设置条件：可进行多程序升温设定，根据实验条件设置相关参数：程序升温 → 设定温度上限、升温速率及恒温时间 → 添加温控段 → 点击开始升温 → 关闭界面

(6) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下（避免热电偶损坏），继续使用 H<sub>2</sub> 进行吹扫，待样品位置温度恢复到室温后，切换到处处理气 1，使用 N<sub>2</sub> 吹扫气路 10min 后，可进行下一步操作



## 2.3 程序升温氧化

- (1) 打开 He/O<sub>2</sub> 混合气气瓶阀门（输出压力调节至 0.3-0.4mpa）
- (2) 调节气路：气路控制，调节阀 1/阀 7/阀 8 指向，开启 TCD，关闭窗口



- (3) 调节流量：通道 1#设为氦气，流量设为 30ml/min，通道 2#设为氦气，流量设为 30ml/min，完成并关闭窗口

此处 1#和 2#通道指仪器载气通道(1#为参比口流量；2#为测试口通道)

注意，若为单一组份气体，在 A 气体选定后，比例设为 100%，另一 B 气体比例设为 0%，点击确定即可；若为两组份混合气，A 和 B 组份选定后，需正确输入与该气体组份对应的百分比例。

- (4) 根据 TCD 极性调整极性，打开 TCD，待基线走平（稳定过程中需要进行多次调零），将炉子升到指定位置（由于上一次升温操作，炉体可能有余温存在，一般强冷系统需要 30-40min 炉体可降温至 50℃ 以下，待温度稳定后，基线调零进行下一步）

- (5) 设置条件：程序升温→设定温度上限、升温速率及恒温时间→添加温控段→点击开始升温→关闭界面

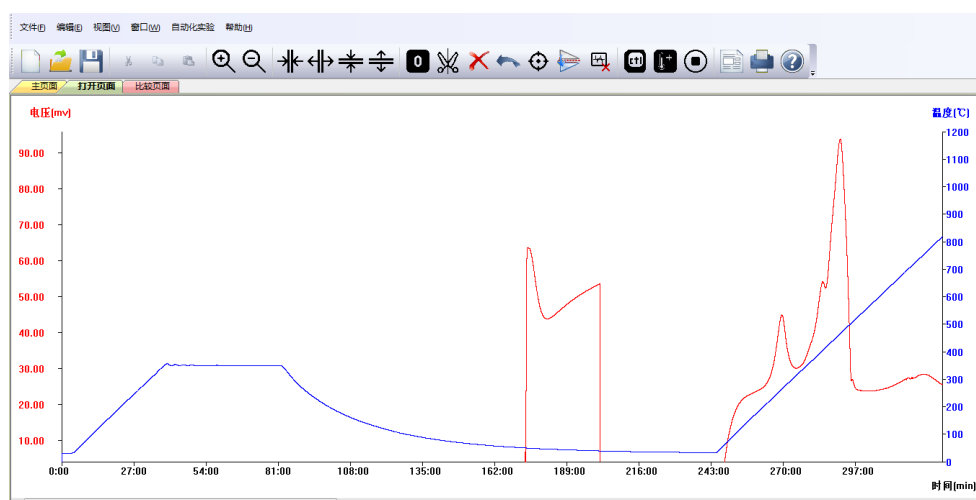
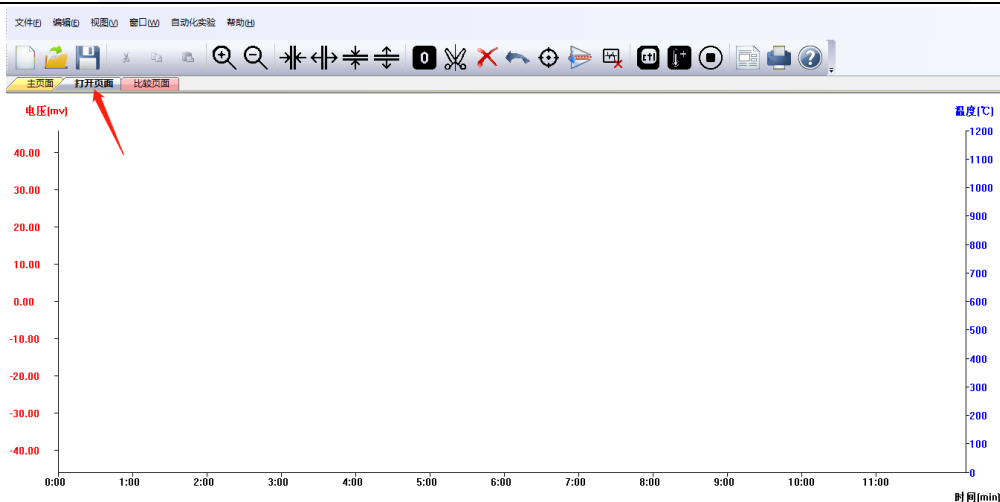
## 3. 实验完成

待程序升温程序结束后，保存数据，关闭 TCD 热导池，关闭气体，关闭化学吸附仪主机，回收或处置样品。

## 4. 数据处理

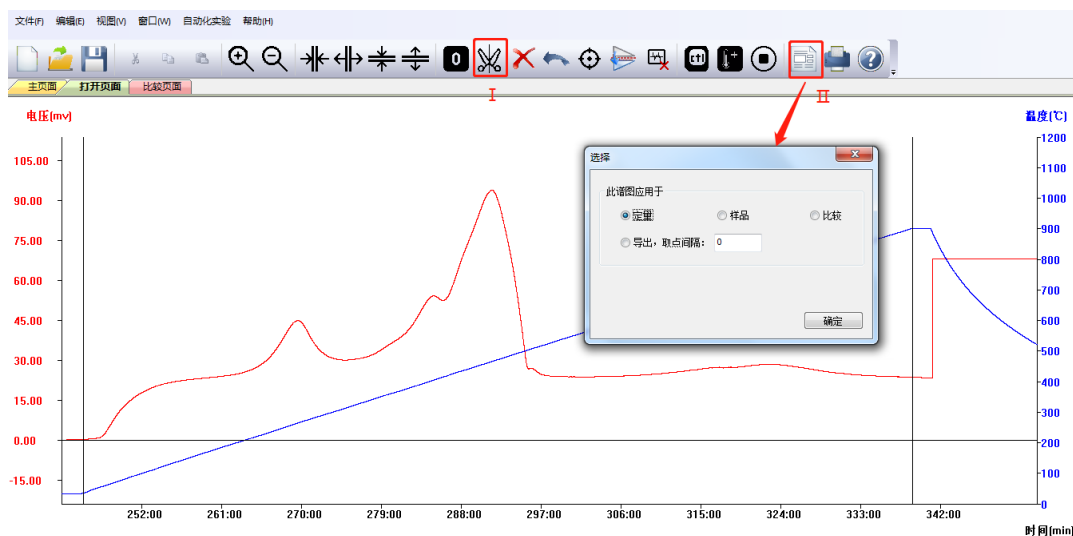
### 4.1 打开图谱

点击切换至打开页面，点击打开图标，找到需要处理的文件并打开



## 4.2 数据处理

点击切峰按钮，识取需要的脱附段图谱，然后点击报告按钮，弹出数据用途窗口，根据需求可对图谱进行“定量”“样品”“比对”处理，操作方法见  $\text{NH}_3$ -TPD 数据处理。



#### (四) 脉冲 $H_2$ - $O_2$ 滴定

##### 1. 实验前准备

1.1 将载气 1 (阀 1) 接口接入 Ar; 处理气 1 (阀 3) 接口接入  $O_2$ ; 处理气 2 (阀 4) 接口接入  $H_2$ ; 脉冲气 1 (阀 6) 接口接入  $H_2$ 。

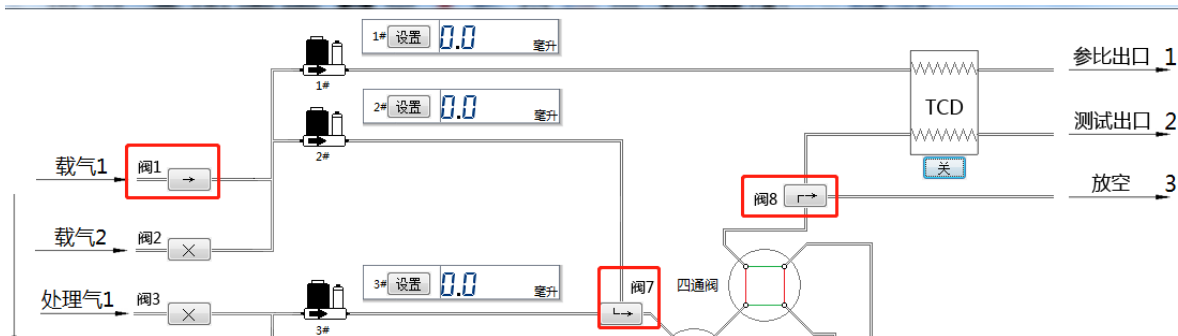
1.2 装填床层, 将样品装入到反应器, 约 0.05~0.5g (实验温度  $<600^{\circ}C$ , 使用玻璃反应器;  $<1000^{\circ}C$ , 使用石英反应器), 并接入仪器接口。

##### 2. 进行实验

###### 2.1 去除气路中残余气体

(1) 打开主机、软件、Ar 瓶阀门 (输出压力调节至 0.3~0.4mpa)

(2) 调节气路: 气路控制, 调节阀 1/阀 7/阀 8 指向, 关闭窗口



(3) 调节流量: 通道 2# 设为氩气, 流量设置为 30 ml/min。

此处 1# 和 2# 通道指仪器载气通道 (1# 为参比口流量; 2# 为测试口通道)

注意, 若为单一组份气体, 在 A 气体选定后, 比例设为 100%, 另一 B 气体比例设为 0%, 点击确定即可; 若为两组份混合气, A 和 B 组份选定后, 需正确输入与该气体组份对应的百分比例。

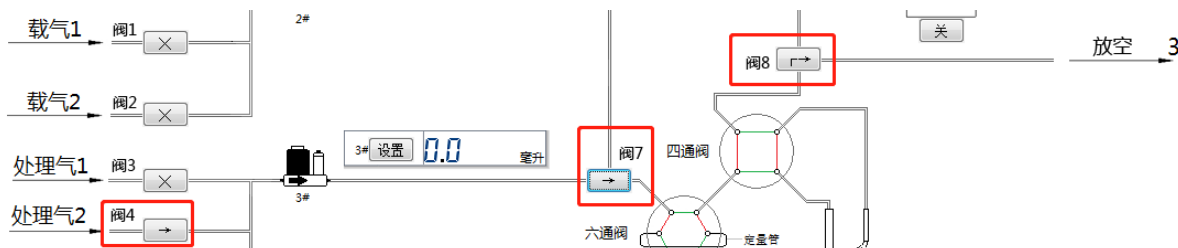


(4) 常温惰性气体环境下吹扫样品，至少 10min。

## 2.2 程序升温并加 $H_2$ 还原

(1) 升起炉子至指定位置，热电偶插入反应器支管底部，打开  $H_2$  瓶阀门，通道 3# 设为氢气，流量设为 30ml/min。

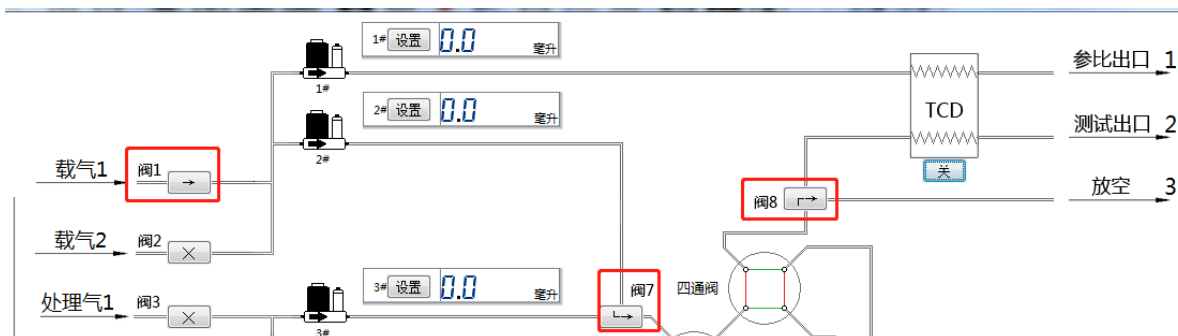
(2) 调节气路：关闭阀 1，调节阀 4/阀 7/阀 8 指向，关闭窗口。



(3) 设置程序升温条件：程序升温→设定温度上限、升温速率及恒温时间→加入温控段→点击开始升温→关闭界面。

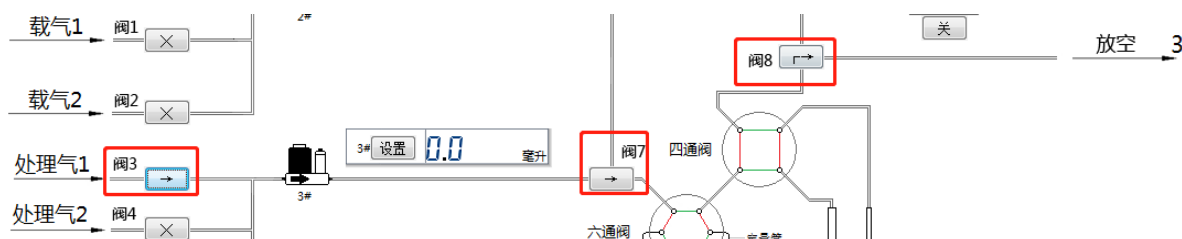
(4) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下（避免热电偶损坏），继续使用 Ar 气进行吹扫，待样品位置温度恢复到室温后可进行下一步操作（一般强冷系统需要 30-40min 炉体可降温至 50℃ 以下）。

(5) 去除气路中的  $H_2$ ：关闭阀 3，调节阀 1/阀 7/阀 8 指向，Ar 气吹扫至少 10min。



## 2.3 一定温度下，饱和吸附 $O_2$

(1) 调节气路：关闭阀 1，调节阀 3/阀 7/阀 8 指向，关闭窗口。



(2) 设置  $O_2$  吸附温度：

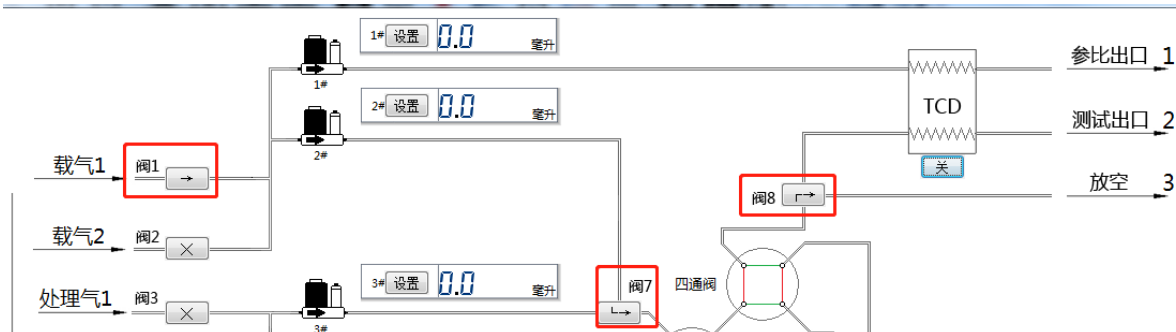
① 设置温度：程序升温→设定温度上限、升温速率及恒温时间→加入温控段→点击开始升温→关闭界面。

② 当达到设置温度时，开启  $O_2$  瓶阀门，设置通道 3# 为氧气，流量设为 30mL/min，纯  $O_2$  吸附约 30min。



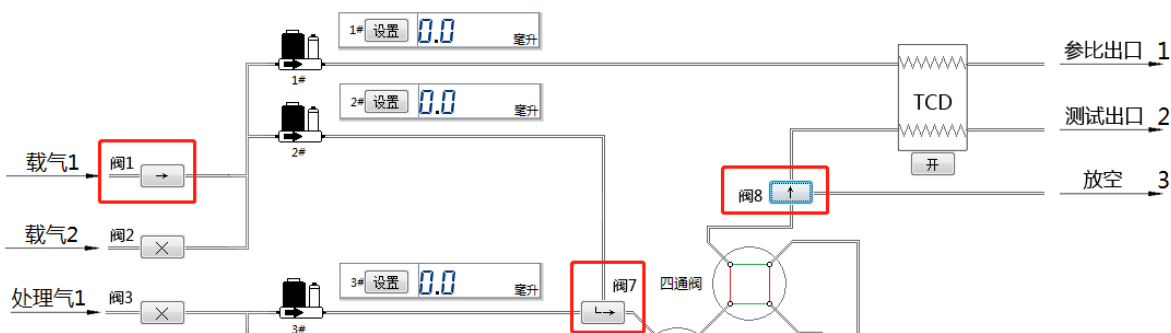
(3) 程序升温程序结束后，待炉子温度将至 200℃ 以下时，将炉子降下，继续使用 Ar 气进行吹扫，待样品位置温度恢复到室温后可进行下一步操作。

(4) 去除气路中的 O<sub>2</sub>：关闭阀 3，调节阀 1/阀 7/阀 8 指向，Ar 气吹扫至少 10min。



## 2.4 一定温度下，脉冲 H<sub>2</sub> 滴定

(1) 调节气路：调节阀 1/阀 7/阀 8 指向，并打开 TCD



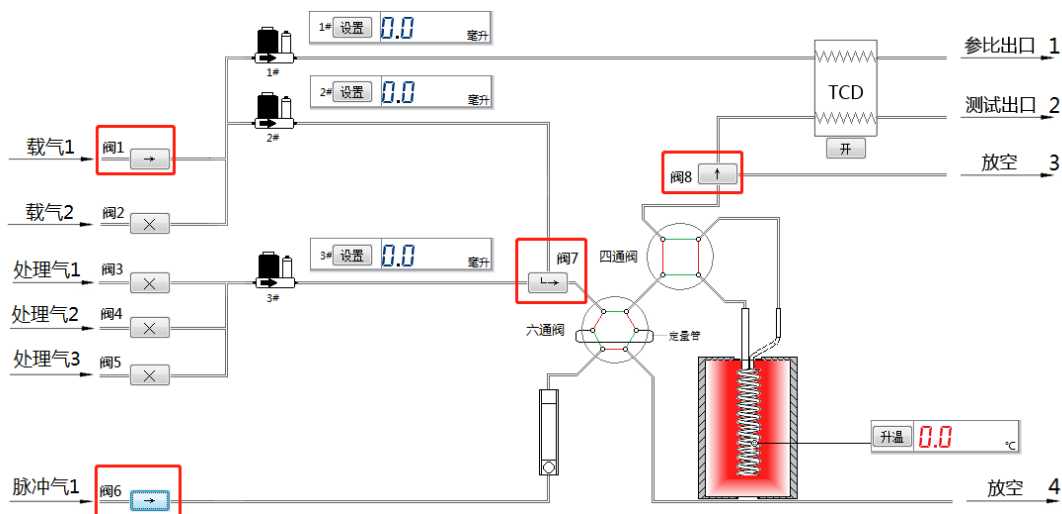
(2) 调节流量：通道 1# 设为氩气，流量设为 30ml/min，通道 2# 设为氩气，流量设为 30ml/min，完成并关闭窗口。

(3) 炉子升到指定位置

(4) 设置 H<sub>2</sub> 滴定温度：程序升温→设定温度上限、升温速率及恒温时间→加入温控段→点击开始升温→关闭界面。

(5) 达到 H<sub>2</sub> 滴定温度后，调节 TCD 极性开启 TCD，稳定基线走平（稳定过程中需要进行多次调零）

(6) 调节气路：保持当前气路，并打开阀 6，调节“脉冲转子流量计”，调节至 40ml/min，稳定 10min。



(7) 脉冲滴定：配合六通阀注入第一个  $H_2$  脉冲，当基线走平后调零，注入第二个  $H_2$  脉冲……直至最后一个脉冲峰与前一个脉冲峰的峰面积相同时停止。

### 3. 实验完成

保存实验数据，关闭 TCD 热导池，关闭气瓶阀门，关闭化学吸附仪主机，回收或处置样品。

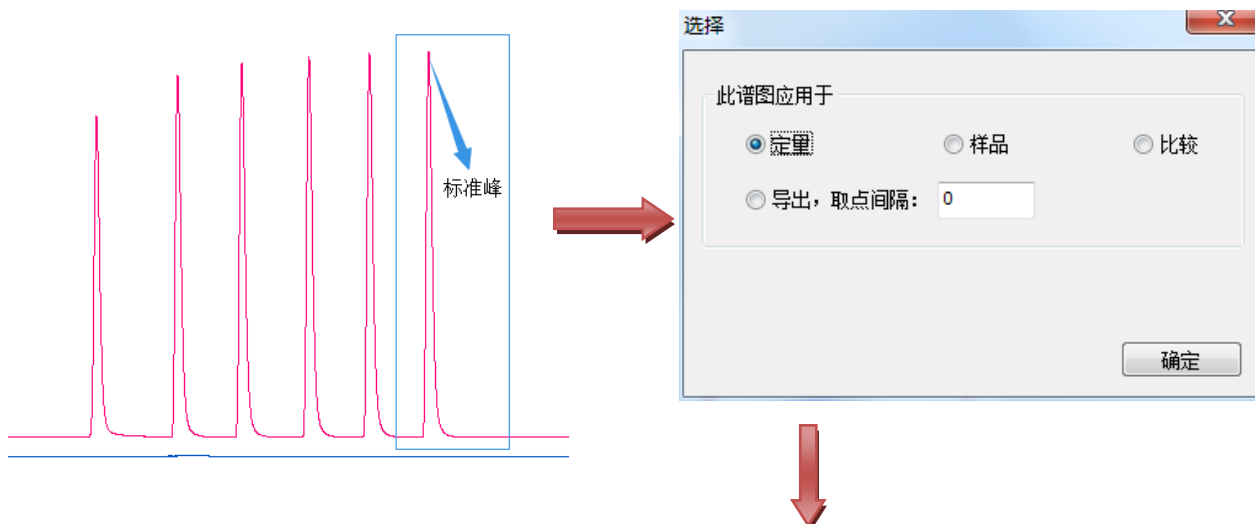
### 4. 数据处理

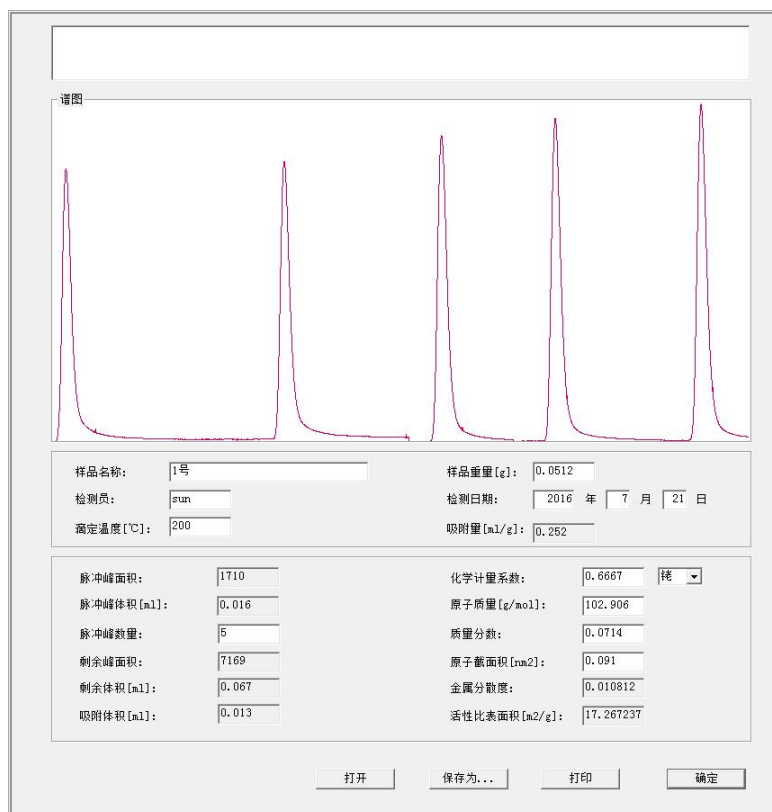
#### 4.1 打开图谱

点击切换至打开页面，点击打开图标，找到需要处理的文件并打开。

#### 4.2 数据处理

点击切峰按钮，识取需要的脉冲峰图谱，然后点击报告按钮，弹出数据用途窗口，根据需求可对图谱进行“定量”“样品”“比对”处理，操作方法见  $NH_3$ -TPD 数据处理。





## 5. 数据分析

本设备分析软件提供了金属分散度、活性表面积、平均晶粒大小三项催化剂指标表征数据分析模块，具体实验数据的获取及计算应用，请参照以下说明：

### 1. 金属分散度：

1) 定义：金属分散度指催化剂表面活性金属原子数与催化剂总金属原子数之比。

2) 应用公式：

$$D = \frac{n \times V_g \times M_M}{W \times P \times 22414} \quad (1)$$

式中：

D：催化剂金属分散度；

$n$ ：实际反应过程中分析气体的化学计量系数（对于氢氧滴定的化学计量式，不同文献给出了不同的结果，如氢滴定法测定氧在 Pt 上的化学吸附时，Pt 上的一个氧原子





消耗两个氢原子而反应生成水，吸着在载体上；同时，由于 Pt 原子在脱氧后本身要吸附一个氢原子，所以，滴定吸附在 Pt 上的氧原子本身所用的氢量，仅为总消耗氢量的 2/3，亦即表面 Pt 原子数为消耗的 H<sub>2</sub> 分子数的 2/3，则该计量系数取 2/3。事实上到底采用哪种化学计量式及系数，必须由补充实验来决定。）

$M_M$ ：催化剂金属相对原子质量，单位 g/mol（克/摩尔）

$W$ ：被测样品质量，单位 g（克）

$P$ ：催化剂中活性金属的质量分数，%

3)  $V_g$  的计算：

$$V_g = \frac{NA_i - A_{II}}{A_i} \times V \quad (2)$$

式中：

$V_g$  表示实验过程中被完全氧化（或还原）的催化剂样品所消耗的分析气体（H<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub>）体积，单位 ml（毫升）；

$A_i$  空载时（无样品）注入一次分析气体脉冲，所引起的色谱峰面积（切峰操作详见软件说明）；

$A_{II}$  脉冲滴定开始至滴定饱和时，分析仪器溢流所引起的色谱峰面积（切峰操作详见软件说明）；

$V$  仪器脉冲定量管体积，单位 ml（毫升），仪器内置参数；

$N$  脉冲滴定开始至滴定饱和时，所注入的脉冲数。

## 2. 活性比表面积：

1) 定义：单位质量催化剂中，表面活性金属原子所具有的表面积。

2) 应用公式：

$$S = \frac{2 \times V_g \times N_0 \times \sigma_M}{W \times P \times 22414} \times 10^{-18} \quad (3)$$

式中：



$S$  : 催化剂活性比表面积, 单位  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  (平方米/克)

$V_g$  : 表示实验过程中被完全氧化(或还原)的催化剂样品所消耗的分析气体( $\text{H}_2$  或  $\text{O}_2$ ) 体积, 单位 ml (毫升);

$N_0$  : 阿伏伽德罗常数,  $6.02 \times 10^{23}$  个/mol

$\sigma_M$  : 催化剂金属原子横截面积,  $0.089 \text{ nm}^2$  (平方纳米)

$W$  : 被测样品质量, 单位 g (克)

$P$  : 催化剂中活性金属的质量分数, %

### 3. 平均晶粒

1) 定义: 催化剂活性金属的平均颗粒大小(对于 Pt 的平均晶粒大小是在 Hughes 模型的基础上概算的。它的基本假设是: 所有的 Pt 晶粒都是理想的, 一样大小的立方体, 它的一个面和载体接触, 其余的五个面暴露着, 立方体的一边长度  $d$  和表面积  $S$  及体积  $V$  或者密度  $\rho$  有关。)

2) 应用公式:

$$d = \frac{5 \times 10^4}{\rho_M \times S} \quad (4)$$

式中:

$d$ : 催化剂金属平均晶粒, 单位  $\text{\AA}$  (埃)

$S$  : 催化剂活性比表面积, 单位  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  (平方米/克)

$\rho_M$ : 催化剂金属密度, 单位  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  (克/立方厘米)

### 4、一些常见催化金属参数表

序号	金属名称	元素相对原子质量 (g/mol)	原子横截面积 (nm <sup>2</sup> )	密度 (g/ml)
1	Pt (铂)	195.08	0.089	21.45
2	Pd (钯)	106.42	未知	12.02
3	Re (铼)	186.207	未知	21.04



4	Ru (钌)	101.07	未知	12.37
5	Ni (镍)	58.69	未知	8.9
6	Co (钴)	58.933	未知	8.9
7	Fe (铁)	55.84	未知	7.874
8	Ag (银)	107.868	未知	10.5
9	Cu (铜)	63.54	未知	8.96
10	Zn (锌)	65.38	未知	7.13

(一般只做 1-4 号贵金属计算)

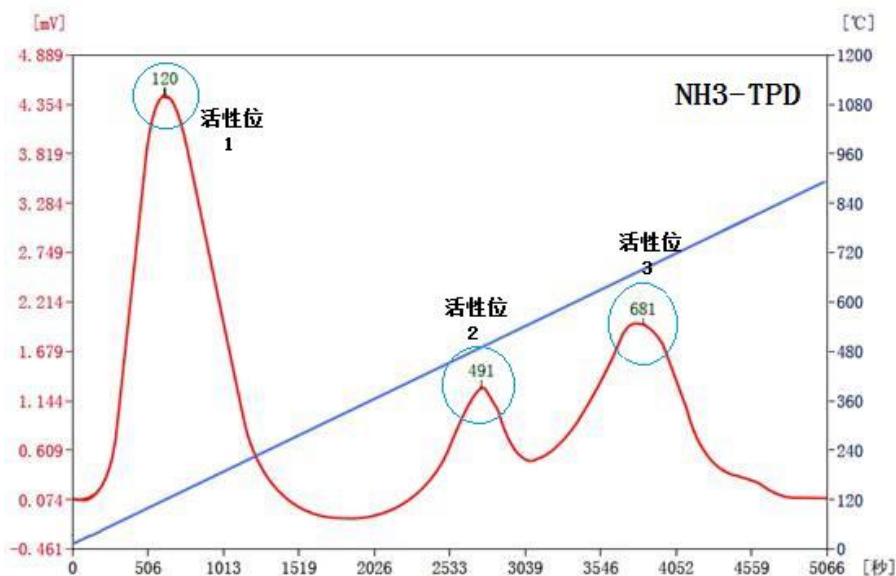


## 第七章 实验解析

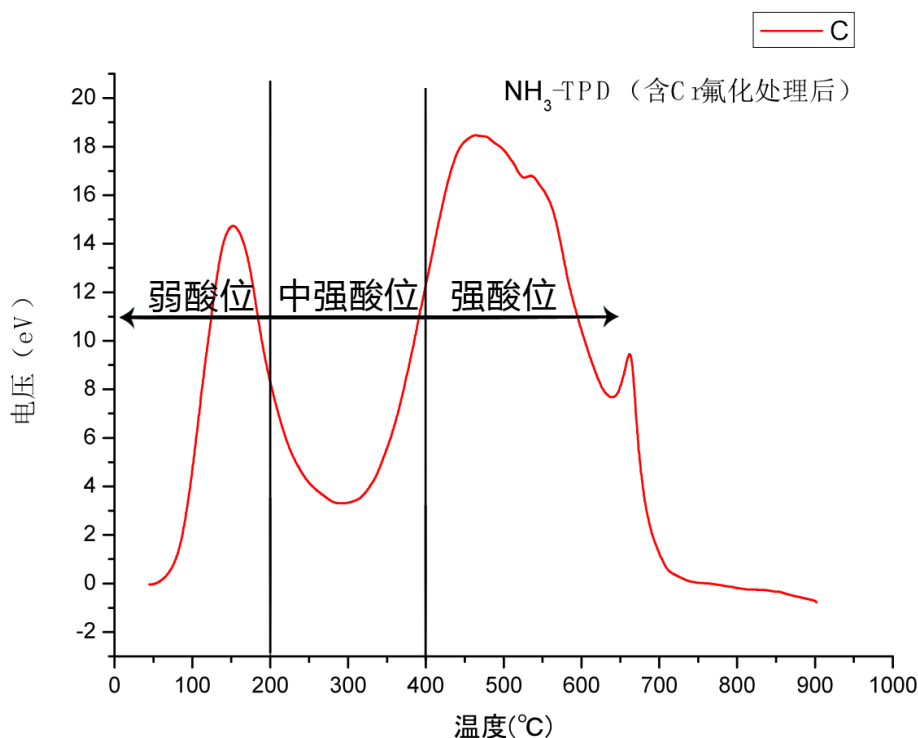
### 一、NH<sub>3</sub>-TPD（氨的程序升温脱附）实验解析

TPD 即程序升温脱附（temperature programmed desorption）。

NH<sub>3</sub>-TPD 是表征催化剂酸性的一种实验方法，该实验使用载气（一般为 N<sub>2</sub>\Ar\He 等惰性气体）以一定的程序升温条件，通过催化剂床层，根据热导（或质谱）检测器，测定各温度点催化剂脱附出的 NH<sub>3</sub> 在载气中的浓度信号（不同的酸性位，吸附物质通常会在不同的温度下脱附），从所得到的 TPD 图谱中可以获得脱附峰，脱附温度点等信息，即：酸性位数量、酸性中心温度、酸强度。实验中还可通过不同的“定量”方法获取酸量值。



NH<sub>3</sub> 在样品上吸着力大小与吸附位的酸性强弱存在正比线性关系。一般吸附位的酸性越强，NH<sub>3</sub> 的吸着力越大，脱附所需温度越高。通过分析不同温度下脱附气中 NH<sub>3</sub> 含量的多少，表征样品酸性分布。在催化领域中，一般认为在 200℃ 以下的脱附峰对应弱酸位，200-400℃ 温度区间的脱附峰对应中强酸位，而 400℃ 以上的脱附峰为强酸位。



$\text{NH}_3$ -TPD 实验应当如何操作，这个过程中会存在哪些问题？

#### 1、气体使用的选择

处理气：选择高纯  $\text{NH}_3$

PS：为什么不是用低浓度的惰性气体与  $\text{NH}_3$  的混合气？

20 $^{\circ}\text{C}$ 时  $\text{NH}_3$ 的液化压力约为 0.86Mpa，混合气瓶压力一般为 10Mpa 左右，这时钢瓶内的  $\text{NH}_3$ 为液化状态积聚在瓶底，实际输出的  $\text{NH}_3$ 的浓度远远低于配比的百分比；由于输出的浓度过低，在一定时间的吸附过程中，可能会出现未达到吸附饱和状态，致使测试结果出现较大偏差。

载气（反应气）：选择高纯 Ar、高纯  $\text{N}_2$ 、高纯 He 均可

#### 2、实验条件

实验条件主要包含以下几点：

（1）样品处理及装样量：对于化学吸附测试，为保障测试气体通过性，样品需要压片、过 40-60 目筛（如不具备条件需保证每次测试粒型一致）；对比试验需要保证装样量的一致，一般装样量为 50mg-100mg，对于测试效果不理想或被测物质含量较小的样品可以适当增加装样量。

（2）脱水温度：根据样品类型不同选择适当的处理温度，避免样品因高温造成成分或结构变



化；最常见处理温度为 200-300℃，对于一些孔隙比较发达的样品可能会选择较高的处理温度（300-500℃），对于高温处理，需要注意避免出现负载物析出和分解的情况。

（3）NH<sub>3</sub>的吸附温度和物理吸附的驱除：根据样品情况吸附温度选择在 50-100℃，目前使用最多的吸附温度条件为 100℃，吸附过程采取脉冲定量吸附或饱和吸附两种方式。

PS：如何确定吸附是否饱和了呢？

①脉冲吸附至脉冲峰面积无变化，以确定吸附饱和。也有部分实验人员以吸附峰数量和面积来确定化学吸附氨或脱附氨的“量”，但这种方法是不严谨的。其一，在吸附过程中会存在非常可观的物理吸附作用，其二，出峰过程是一个升温速率影响下的浓度变化曲线，与脉冲峰面积的一致性差。

②样品在一定流量的高纯 NH<sub>3</sub>气流下进行饱和吸附，一般需要至少 20min，以保证样品对氨气充分吸附，NH<sub>3</sub>在一定温度下的吸附还是比较容易的，但需要保证浓度和吸附时间。

（4）程序升温：程序升温条件是相当关键，条件的不同会出现不同的实验结果。如：出峰温度的差异、不同酸性位信号峰是否“分离”等。那么都包含哪些条件？

①升温速率：常用的升温速率为 10℃/min。很多实验“分峰”不明显甚至“变成”一个样品峰，升温速率过快是造成该问题的因素之一。此外过快的升温速率也会造成出峰温度滞后的情况。

②载气流量：常用的载气流量为 30ml/min；载气流量作为反应条件，会直接影响出峰的温度，一般流量降低出峰温度会升高。

③温度上限：一般该实验的测试温度在 700℃以内，过高的温度往往是没有意义的。

### 3. 常见的实验问题

（1）酸量的计算：“酸量”在 NH<sub>3</sub>-TPD 测试中实验的过程比较复杂，主要有以下几个方法

①标准脉冲峰标定法：将样品信号峰面积与标准脉冲峰面积进行比对，计算样品峰峰面积的 NH<sub>3</sub>体积，进而计算“酸量”。但出峰过程是一个升温速率影响下的浓度变化曲线，与脉冲峰面积的一致性差。

②尾气吸收滴定法：该方法是目前公认的比较可靠的一种方法，使用稀释的酸溶液进行尾气吸



收，通过反滴定的方式确定脱附  $\text{NH}_3$  的量，进而计算“酸量”。值得注意的一点是，吸附结束后应及时将尾气管从吸收罐中移除，避免断气后酸溶液的倒吸，倒吸后将会对仪器的检测器及其他零部件产生一定的影响，甚至是损坏。

③固体酸标定法：该方法是一种理论可行的方法，目前还没有人报道过该方法。其实验过程与 TPD 的标定方法相同，均采用标准物质进行实验，以获取对应峰面积的  $\text{NH}_3$  量，然后与测试峰面积进行比对计算获取脱  $\text{NH}_3$  量

(2) 在实验过程中，会遇到哪些数据处理问题？

①多个酸性位同时存在时，测试峰没有完全分离，如何确定某个酸性位酸量？

PS: 可通过 origin 软件进行模拟分峰，获取对应峰面积再做计算。

②标准样品标定峰面积装样量等条件如何选择？

PS: 需保证装样量、测试条件等，与被测样品一致。

③脉冲峰和固体酸标定峰面积时  $\text{NH}_3$  量是如何确定的？

PS: 脉冲峰的  $\text{NH}_3$  量是通过“定量环”体积获得的，定量环的体积为 50 微升-200 微升不等，一般每台仪器出厂前都会配置某一固定体积的定量环；而标准样品标定的峰面积耗  $\text{NH}_3$  量是通过标准样品的理论消耗  $\text{NH}_3$  量计算获得。

(3) 峰“拖尾”是怎么回事？

其中最主要原因为气体温度上升造成 TCD 信号产生“温飘”。一般气体温度对 TCD 信号的影响不会出现过高的信号差异，往往样品分解物质和脱出物会出现持续且较强的影响。

(4) 测试结果中的“负峰”是什么？

“负峰”即与实验被测物质结果相反的峰形；TPD 实验中该现象是比较少见的，相反峰形主要是以下几种情况造成，具体情况需要依据实际实验情况确定。

①样品中  $\text{H}_2\text{O}$  的脱出，如样品吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  没有彻底去除

② $\text{NH}_3$  在高温催化作用下出现分解现象

③高温下样品负载物或载体出现分解的情况

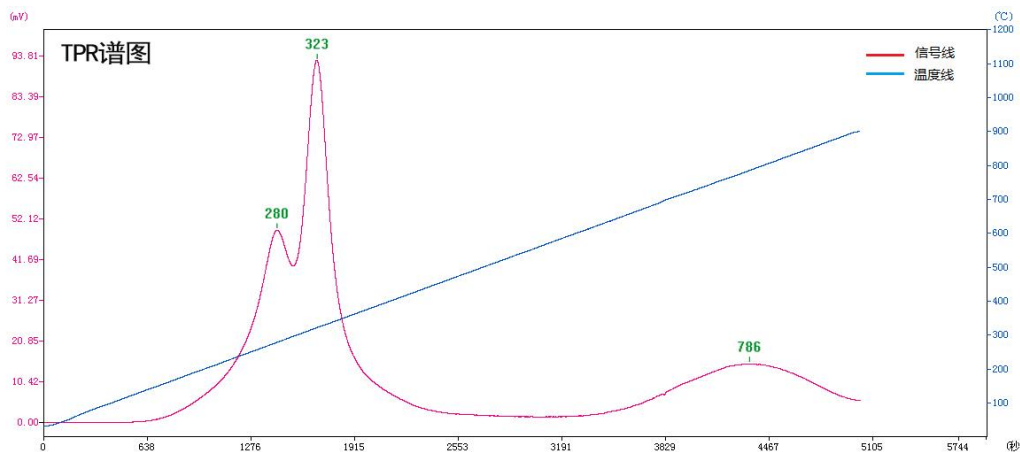




## 二、TPR（程序升温还原）实验解析

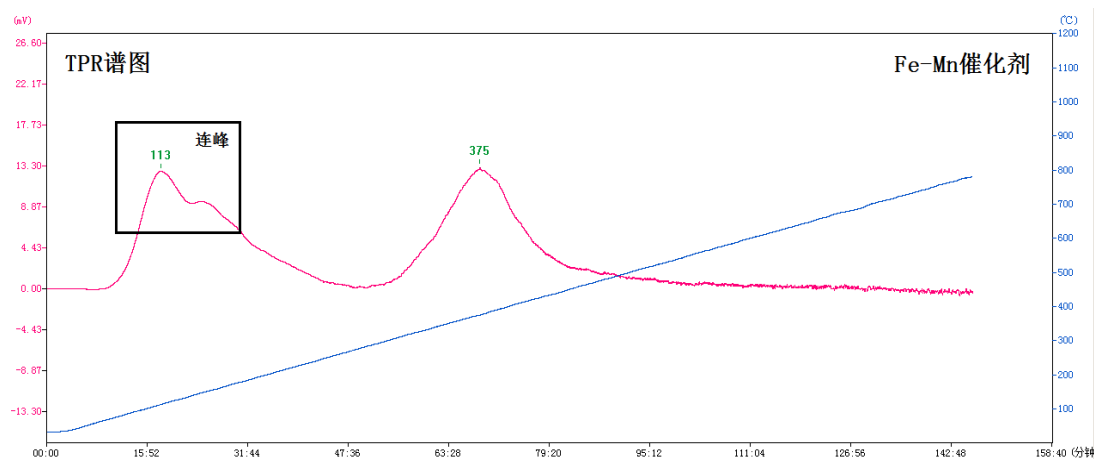
TPR 即程序升温还原（temperature rammed）。

该实验使用还原气 (Ar/H<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 以一定的程序升温条件，通过催化剂床层，根据热导（或质谱）检测器，测定各温度点的氢气浓度信号，获取催化剂的还原性能。



金属氧化物和金属盐类物质的还原的温度取决于它们的化学性质。如果单一物质中掺杂入其它物质，且物质间存在相互作用使原物质性质有所变化，其还原温度一也会有相应变化。根据混合物还原温度偏离纯化合物还原温度的程度（该偏离主要为峰值温度和出峰温度区间的变化），据此我们可以推测各组分间的相互作用。

TPR 实验中可以使用“标准样”对峰面积进行“标定”，标定后我们可以根据样品测试峰面积获取耗“氢”量，进而计算出被还原物质的量；除获取还原物质的量以外，我们还能获取被还原物质的价态情况。同一物质中不同价态同时存在时，往往会在谱图中表现为两个不能分离的“连峰”。







TPR 实验应当如何操作，这个过程中会存在哪些问题？

### 1. 气体使用的选择

处理气：选择高纯 Ar、高纯 He

载气（反应气）：选择高纯 Ar/H<sub>2</sub>（H<sub>2</sub> 为 5%-10%）混合气

在有条件的情况下，气体尽可能不选择 N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气，因有些样品会与 N<sub>2</sub> 发生反应或吸附现象，如：Ag<sub>3</sub>N

### 2. 实验条件

实验条件主要包含以下几点：

(1)样品处理及装样量：对于化学吸附测试，为保障测试气体通过性，样品需要压片、过 40-60 目筛（如不具备条件需保证每次测试粒型一致）；对比试验需要保证装样量的一致，一般装样量为 50mg-100mg，对于测试效果不理想或被测物质含量较小的样品可以适当增加装样量。

(2)脱水温度：根据样品类型不同选择适当的处理温度，避免样品因高温造成成分或结构变化；最常见处理温度为 200-300℃，对于一些孔隙比较发达的样品可能会选择较高的处理温度（300-500℃），对于高温处理，需要注意避免出现负载物析出和分解的情况。

(3)程序升温：程序升温条件是相当关键，条件的不同会出现不同的实验结果。如：出峰温度的差异、两种物质的还原峰是否“分离”等。那么都包含哪些条件？

①升温速率：常用的升温速率为 10℃/min。很多实验“分峰”不明显甚至“变成”一个样品峰，升温速率过快是造成该问题的因素之一。

②载气流量：常用的载气流量为 30ml/min；载气流量作为反应条件，会直接影响出峰的温度，一般流量降低出峰温度会升高。

### 3. 常见的实验问题

(1)如何确定实验的耗氢量？

①标准脉冲峰进行峰面积标定

②标准氧化铜进行峰面积标定



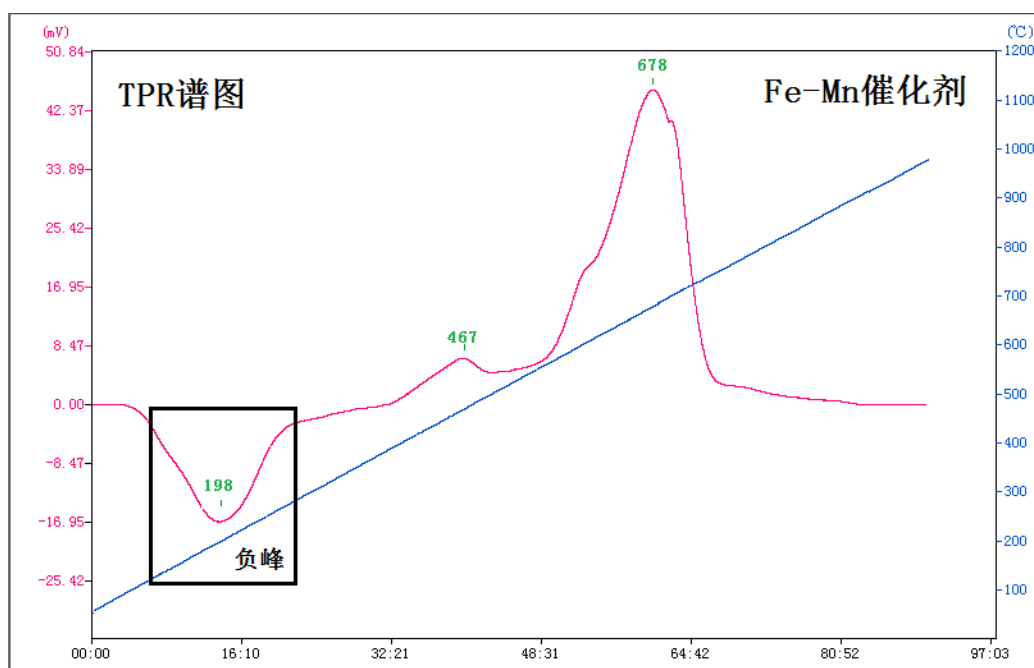
在使用上述方法过程中，会遇到哪些问题？

多种物质或单一物质存在多种价态时，测试峰没有完全分离，确定各组份的耗氢量需要通过origin 软件模拟分峰，获取对应峰面积再做计算。

标准样品标定峰面积装样量等条件如何选择？需保证装样量与测试条件应与被测样品一致。

脉冲峰标定峰面积时  $H_2$  量是如何确定的？脉冲峰的  $H_2$  量是通过“定量环”体积获得的，定量环的体积为 50 微升-200 微升不等，一般每台仪器出厂前都会配置某一固定体积的定量环；而标准样品标定的峰面积耗氢量是通过标准样品的理论耗氢量计算获得。

(2)测试结果中的“负峰”是什么？



“负峰”即与实验被测物质结果相反的锋形；TPR 实验出现相反锋形主要是以下几种情况造成，具体情况需要依据实际实验情况确定。

- ①反应生成的  $H_2O$
- ②反应生成的  $HCl$
- ③反应生成的  $CH_4$
- ④材料出现“脱氢”现象（氢溢流）
- ⑤材料自身吸附的  $H_2O$



出现上述情况该如何判断和解决？

#### ①H<sub>2</sub>O 产生的负峰

如果是低温区间出现负峰，很可能是吸附水峰；水峰分为吸附 H<sub>2</sub>O 和反应 H<sub>2</sub>O 两种情况，我们可以将载气换成 Ar，取同样条件处理后的样品进行实验，该负峰仍然存在，即证明是吸附 H<sub>2</sub>O，如消失则为反应 H<sub>2</sub>O；反应 H<sub>2</sub>O 出现的负峰，往往是负载物质含量过少时出现（一般会表现为削弱峰信号）；H<sub>2</sub>O 峰信号可以通过在 TCD 前设置冷阱去除。

#### ②氢溢流产生的负峰

通过冷阱排除 H<sub>2</sub>O 峰的影响后，也会出现一些负峰，这些负峰可能是氢溢流；氢溢流是催化剂中氢化学键分解，产生脱氢现象，使混合气中氢的浓度增加的现象，该现象发生在催化剂的应用温度下被认为是有益于催化反应的。TPR 中 H<sub>2</sub> 浓度降低，测试结果表现为正峰；反之会表现出负峰。氢溢流出现在众多催化反应中。此外氢气与 Pt 等贵金属生成氢化物，也会在高温时分解，这类负峰往往在较高温度时出现；还有一种脱氢现象，在样品比表面积很大时常见，低温时样品吸附了氢气，高温时候脱附，导致出现负峰，这种情况比较少见，因为氢气的脱附温度较低。

#### ③反应生成的化合物产生的负峰

样品制备时或使用过的催化剂中有积碳存在，TPR 过程中会发生甲烷化从而生成甲烷，一方面论证了积碳的存在，同时也论证了甲烷化发生的温度；还有一些金属盐，在做 TPR 实验过程中产生生成物的影响，如 CuCl 还原后产生的 HCl；上述生成物均可通过在冷阱管内填充吸附剂去除负峰对实验结果的影响。

#### (3)实验完成后反应器管壁有物质烧结

这种现象是由于还原温度过高造成负载的金属单质析出，烧结在管壁上；因此在做 TPR 实验时需要注意实验温度，过高的温度不一定是有意义的。

#### (4)TCD 信号不能回到“零点”

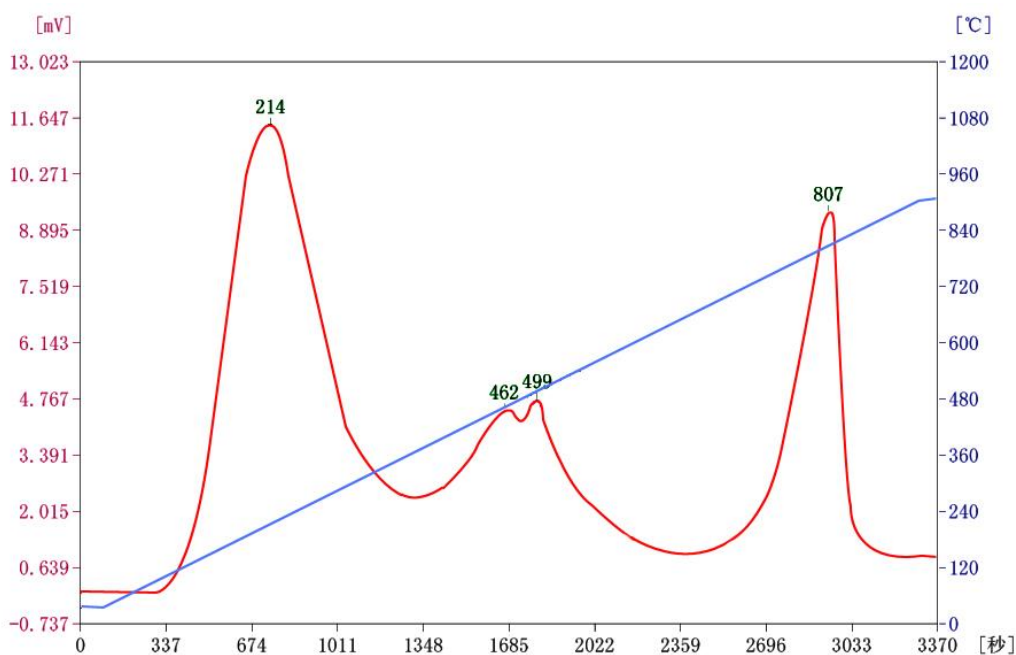
该问题主要由两个因素引起，一种是高温使气体温度升高，造成 TCD 测试口的气体温度与参比口产生差异，产生信号值“温飘”；还有一种原因是测试样品持续有气体消耗或反应物生成。



### 三、O<sub>2</sub>-TPD（氧的程序升温脱附）实验解析

O<sub>2</sub>-TPD 即氧的程序升温脱附（oxygen temperature programming desorption）。

O<sub>2</sub>-TPD 实验是目前用于研究催化剂储氧性能（晶核氧及吸附氧）的主要手段。该实验在一定的程序升温条件下，使用热导检测器，测定各温度点下催化剂脱附出的氧气浓度信号，获取催化剂的储氧能力及储氧活性位。此外对于三元催化中的储氧量则是应用氧脉冲滴定的方法测定。



O<sub>2</sub>-TPD 实验

O<sub>2</sub>-TPD 实验应当如何操作，这个过程中会存在哪些问题？

#### 1、气体使用的选择

处理气：选择高纯氧气 O<sub>2</sub>

载气：选择高纯氦气 He

#### 2、实验条件

实验条件主要包含以下几点：

(1)样品处理及装样量:对于化学吸附测试，为保障测试气体通过性，样品需要压片、过 40-60 目筛（如不具备条件需保证每次测试粒型一致）；对比试验需要保证装样量的一致，一般装样量为



50mg-100mg，对于测试效果不理想或被测物质含量较小的样品可以适当增加装样量。

(2)脱水温度：在氧脱附测试中，晶核氧是测试重点，因此脱水温度不宜过高，避免过高的温度造成晶核氧的析出，因此建议脱水温度设定在 200℃以内。如样品存在结晶水等情况 200℃不能完全去除，可在实验中利用低温冷井进行冷凝去除，避免水信号影响测试信号结果。

(3)氧吸附：测试中为了测试样品的氧吸附能力（脱附氧的量），需要对催化剂进行氧吸附，那么吸附温度就非常关键，因氧气具备一定的氧化能力，过高的温度会改变催化剂负载的价态，同时过高的温度也会造成晶核氧的析出，建议氧吸附温度设定在 200℃以下，最常见的条件为 100℃和 200℃这两个条件。

(4)程序升温：程序升温条件是相当关键，条件的不同会出现不同的实验结果，PCA-1200 化学吸附仪的通用测试条件为：载气流量 30ml/min，升温速率 10℃/min。升温速率的降低会使出峰温度降低，载气流量的降低会使出峰温度升高。

### 3. 常见的实验问题

(1)如何确定氧的来源，是晶核氧还是吸附氧？

①可以采用同位素示踪法将催化剂标记

它是利用放射性核素作为示踪剂对研究对象进行标记的微量分析方法。示踪原子又称标记原子，是其核物理特征易于探测的原子。

②X 射线光电子能谱法，即 XPS

它是利用波长在 X 射线范围的高能光子照射被测样品测量由此引起的光电子能量分布的一种谱学方法。

③通过脱附温度判定

一般晶核氧的脱附需要一定的能量，因此脱附峰的温度往往在 300℃以上，而吸附氧往往在 200 摄氏度以内。

## 四、金属分散度实验解析



金属分散度是指分布在载体表面上的金属原子数和载体上总的原子数之比。针对金属分散度测试而言，测试的活性组份主要有 Pt、Pd、Rh、Ni、Cu 等。目前金属分散度最常用的测试方法是化学吸附法，即脉冲滴定法和静态容量法。

## 1、金属分散度的测试方法及原理

### (1) 化学吸附法测试金属分散度的原理

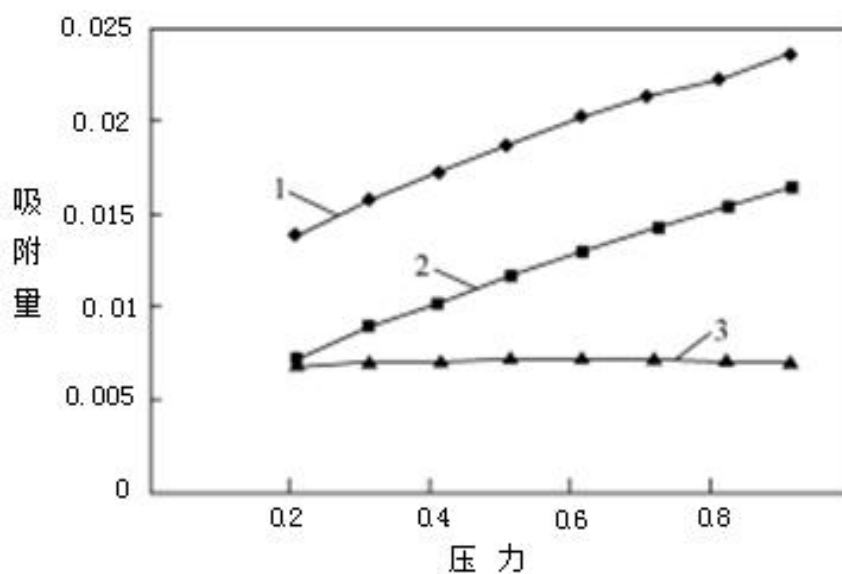
化学吸附法是利用某些探针分子（如  $H_2$ 、 $O_2$ 、CO 等）以化学键的形态吸附在金属表面上，通过测定探针分子的化学吸附量，进而计算得到金属的分散度、活性表面积等数据。在测试过程中，脉冲滴定法要求探针分子不与载体产生任何吸附作用，而静态容量法只要求探针分子不与载体产生化学吸附作用，相同的是探针分子与被测金属的化学吸附形态符合一定的化学计量系数。

### (2) 化学吸附法测试金属分散度的主要方法

#### ① 静态容量法

静态容量法是利用物理吸附仪（比表面积及孔径分析仪），对被测样品连续进行 2 次  $H_2$  的等温吸附测试，获取 2 条  $H_2$  的等温吸附线。由于化学吸附的不可逆性，可通过 2 条曲线在不同分压下的吸附量差异，获取化学吸附量拟合曲线，进而得到  $H_2$  化学吸附量，计算得到金属的分散度、活性表面积等数据。

如图：



H<sub>2</sub>的等温吸附测试（静态容量法）

图中有两条 H<sub>2</sub> 等温吸附线曲线：

1 号等温吸附曲线，为 H<sub>2</sub> 在金属表面的可逆化学吸附、不可逆化学吸附及物理吸附的等温吸附曲线。

2 号等温吸附曲线，为 H<sub>2</sub> 在金属表面的不可逆化学吸附及物理吸附的等温吸附曲线。

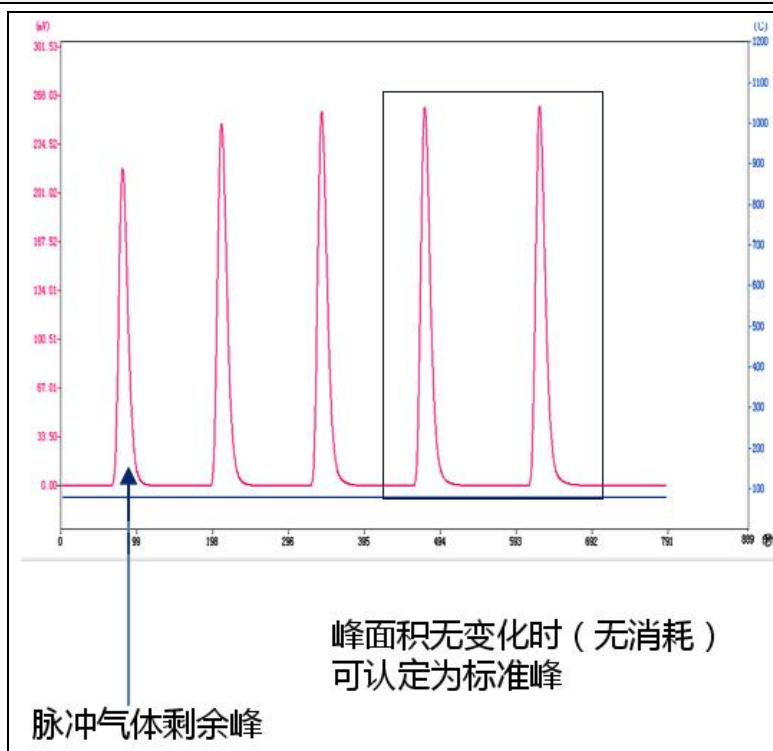
而 3 号曲线为化学吸附量拟合曲线，其与纵坐标的截距就是探针气体对表面金属的化学吸附量。

那么 3 号曲线是如何获得的呢？为什么这条曲线就是探针气体的化学吸附量？由于化学吸附的不可逆性，1 号曲线测试完成后，通过真空处理，即可脱除可逆化学吸附和物理吸附的 H<sub>2</sub>，保留了金属表面不可逆化学吸附的 H<sub>2</sub>。在相同的实验条件下测定 2 号等温吸附曲线，由于不可逆的化学吸附位已经被占据，这次仅能发生可逆化学吸附和物理吸附，所以 H<sub>2</sub> 吸附量产生了差异，两条吸附等温线之差就是不可逆化学吸附。

## ② 脉冲滴定法（动态化学吸附法）

脉冲滴定法是利用动态化学吸附仪，对经过 H<sub>2</sub> 还原的催化剂，进行 O<sub>2</sub> 滴定和 H<sub>2</sub> 滴定的实验，最终通过 H<sub>2</sub> 消耗量计算获取金属的分散度、活性表面积等数据。





脉冲滴定法（动态化学吸附法）

需要注意的是，实验过程中，谱图中显示的信号为剩余量，而非消耗量。当样品不再消耗脉冲气体时，峰面积将不再发生变化，我们就认定该不变的峰面积为标准峰（一定体积脉冲气体的对应峰）。通过剩余峰与标准峰峰面积的差异，我们可以获取 H<sub>2</sub> 消耗体积。

### ③计算公式

a) 金属分散度：金属分散度指催化剂表面活性金属原子数与催化剂总金属原子数之比

$$D = \frac{n \times V_g \times M_M}{W \times P \times 22414}$$

应用公式：

说明：实际反应过程中分析气体的化学计量系数（对于氢氧滴定的化学计量式，不同文献给出了不同的结果，如氢滴定法测定氧在 Pt 上的化学吸附时，Pt 上的一个氧原子消耗两个氢原子反应生成水，吸着在载体上；同时，由于 Pt 原子在脱氧后本身要吸附一个氢原子，所以，滴定吸附在 Pt 上的氧原子本身所用的氢量，仅为总消耗氢量的 2/3，亦即表面 Pt 原子数为消耗的 H<sub>2</sub> 分子数的 2/3，则该计量系数取 2/3。事实上到底采用哪种化学计量式及系数，必须由补充实验来决定。

V<sub>g</sub>：表示实验过程中被完全氧化（或还原）的催化剂样品所消耗的分析气体体积，单位 ml；





$n$  : 化学计量系数

$M_M$ : 催化剂金属相对原子质量, 单位 g/mol (克/摩尔)

$W$  : 被测样品质量, 单位 g (克)

$P$  : 催化剂中活性金属的质量分数, %

b) 活性比表面积: 单位质量催化剂中, 表面活性金属原子所具有的表面积。

应用公式: 
$$S = \frac{2 \times V_g \times N_0 \times \sigma_M}{W \times P \times 22414} \times 10^{-18}$$

$S$  : 催化剂活性比表面积, 单位  $\frac{m^2}{g}$  (平方米/克)

$V_g$  : 表示实验过程中被完全氧化(或还原)的催化剂样品所消耗的分析气体( $H_2$  或  $O_2$ )  
体积, 单位 ml (毫升);

$N_0$  : 阿伏伽德罗常数,  $6.02 \times 10^{23}$  个/mol

$\sigma_M$  : 催化剂金属原子横截面积,  $0.089 nm^2$  (平方纳米)

$W$  : 被测样品质量, 单位 g (克)

$P$  : 催化剂中活性金属的质量分数, %

## 2、动态化学吸附的实验条件及问题 (以 PCA-1200 为例)

### (1) 气体使用的选择

a) 脉冲气: 高纯  $O_2$ 、高纯  $H_2$  ; 测试金属 Ni 时选择高纯 CO

b) 载气: 选择高纯  $N_2$ 、高纯 Ar; 测试金属 Ni 时选择高纯 He

处理气和反应气尽可能选用纯度为 99.999%以上的气体。

### (2) 实验条件

实验条件主要包含以下几点:

#### ① 样品处理及装样量

对于金属分散度测试, 为保障测试一致性, 样品需保证每次测试粒型一致; 一般装样量为 50mg-100mg, 对于测试效果不理想或被测物质含量较小的样品可以适当增加装样量, 但不宜过多,



避免发生氢溢流，导致测试误差变大，重复性差。

## ② 脱水温度

对于绝大多数催化剂而言，脱水的温度取决于材料的耐受温度及水在被测样品中的存在形式，在样品能够耐受较高温度时，建议脱水温度在 300-400℃；

## ③ 还原温度

需根据自身样品情况选择适宜的还原温度，以保证被测组分在“脉冲滴定”实验前是单质状态。很多 Pt/Rh/Pd 催化剂往往需要较高的还原温度，一般为 300-500℃。

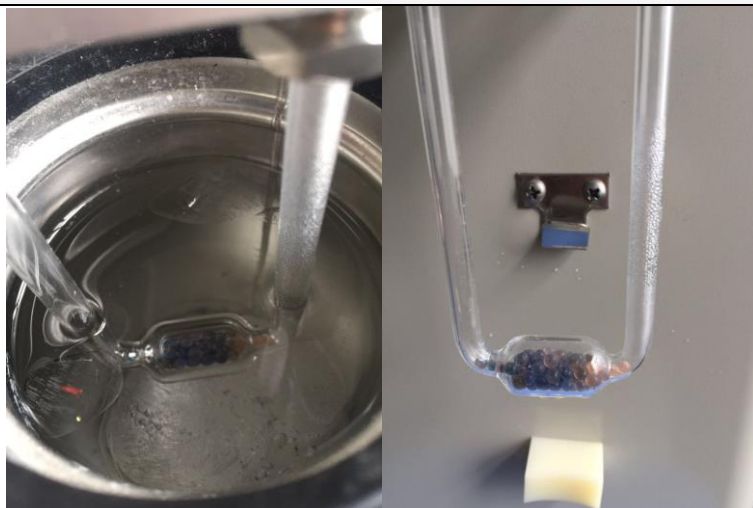
## ④ 氧化温度和滴定温度

对于绝大多数样品而言 100℃ 是比较合理的；当然如果催化剂的活性足够强，室温下也是没有问题的。对于 Ni/CuO 等负载型催化剂，可能这个温度还要适当提高（Ni 系催化剂的金属分散度测试不能氧化）。

## （3）常见的实验问题

### ① 冷阱的使用在脉冲实验中有什么意义

冷阱的功能是降温和除杂；它需要填充吸附剂并放置在冷却剂中。那么在脉冲滴定实验中能起到什么重要作用呢？大多数金属分散度的测试会使用氢-氧滴定的方式，氢气在还原氧化物时会产生  $H_2O$ ，而  $H_2O$  在 TCD 中的响应信号值与  $H_2$  的信号相应值是相反的，也就是说  $H_2O$  会抵消剩余  $H_2$  信号峰的强度；而当样品不消耗  $H_2$  时的标准峰由于不受  $H_2O$  的影响，导致计算耗  $H_2$  量的结果偏高，最后计算的金属分散度也会偏高，甚至计算的活性比表面积数值也大的离谱。



图：冷阱中的水

② 钯碳等以碳为载体的催化剂容易被“烧”，应该怎么办？

钯碳等碳材料为载体的催化剂在吸氧的过程中会出现燃烧的现象。我们在测试中应该如何避免呢？第一，要合理的控制吸氧温度以及滴定温度，不宜温度过高，反应活性允许的前提下，可以选择室温。第二，如果室温下不易反应，可选择使用低浓度氧气，或者采用脉冲进样的方式控制氧气含量，但温度也要尽可能的控制在 100℃ 以内。

③ 金属 Ni 的金属分散度测试应该如何进行

金属 Ni 的测试往往不需要吸氧，吸氧反而造成测试实验的失败，Ni 的测试流程不应参照 Pt/Pd/Rh 等金属的测试流程，不宜使用 H-O 反应的方式，这种方式的最大目的是增加耗 H<sub>2</sub> 量。如果耗氢量过小，定量环体积过大，TCD 很可能无法检测到，所以很多低负载量的贵金属样品采用氢氧滴定的方式。但是 Ni 的测试由于吸氧后的 NiO 很难被 H<sub>2</sub> 或 CO 还原，所以应选在 H<sub>2</sub> 或 CO 直接滴定 Ni 的方式。值得注意的是 Ni 的测试需要一定的温度，建议在 100-200℃ 下，有些样品甚至需要 300℃。实际测试中，CO 比 H<sub>2</sub> 更容易获得有效结果。

④ 金属 Cu 的金属分散度测试应该如何进行

Cu 的金属分散度测试同 Pt/Pd/Rh 等金属的测试流程类似，采用 H<sub>2</sub> 滴定的方式进行。但由于金属 Cu 的多价态情况，会导致很难确定化学计量系数，所以 Cu 的吸氧过程不能使用氧化性能较高的氧气，需要使用氧化能力相对弱一些的 N<sub>2</sub>O，该气体在较低温度下仅能将 Cu 氧化成一价，进而解决



化学计量系数问题。实验中建议氧化温度和滴定温度选择在 100~200℃。

## 第八章 注意事项

### 一、实验前准备

#### 1. 正确使用气体，参考如下表

目标实验	载气	处理/反应气	脉冲气
NH <sub>3</sub> -TPD	氮气或氩气	低浓度氨气（1%-5%）	/
CO <sub>2</sub> -TPD	氮气或氩气	二氧化碳	/
O <sub>2</sub> -TPD	氮气或氩气	氧气或低浓度氧气	/
N <sub>2</sub> -TPD	氮气或氩气	氮气	/
O <sub>2</sub> -TPO	氮/氧混合气（氧为 5%-10%）	氮气或氩气	/
H <sub>2</sub> -TPR	氩/氢混合气（氢为 5%-10%）	氩气或氮气	/
	氮/氢混合气（氢为 5%-10%）	氩气或氮气	/
CO-TPR	低浓度一氧化碳	氮气或氩气	/
金属分散度	氩气或氮气	氩气或氮气 氧气（可选步骤）	氢气或低浓度氢气
储氧量	氮气	氢气	氧气
储氢量	氩气或氮气	氧气	氢气

先检查气路连接是否正确，气体开启后输出压力设置为 0.2~0.5MPa，软件与仪器是否连接成功。

#### 2. 正确使用反应器

实验温度<600℃使用玻璃反应器。

实验温度>600℃使用石英反应器，石英反应器管口标识为“1200℃”。

反应器装机时，先试装（比对位置），保持反应器与地面垂直后再拧紧螺母；进气口和出气口螺母应同时拧紧，避免反应器破损。

#### 3. 正确装填床层和催化剂装

石英棉作为床层，床层顶部应平铺且与歧管底部持平。



按操作手册装取适量催化剂，催化剂应平铺于床层上，一般床层高度为几毫米；若催化剂比较蓬松，装填高度应小于 1cm；催化剂不能过细，一般不小于 80 目。

#### 4. 正确使用四通阀和六通阀

除脉冲实验外，六通阀开关需指向“↗”注压。

所有实验中，四通阀需指向“↑”。

#### 5. 正确使用热电偶

温度探测器（热电偶）应插入歧管底部。

升起电炉时，应将反应器歧管紧贴炉壁，炉口塞满石英棉。

#### 6. 正确使用冷阱

$\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 时，冷阱管中不能添加吸附剂，例如硅胶。

$\text{H}_2$ -TPR 时，使用玻璃冷阱管，管肚装入烘干过的变色硅胶，冷阱杯中放冰水或液氮/异丙醇等混合物。

#### 7. 正确安装排气管

排气 1~4 应独立安装排气管，并排放室外；杜绝将排气 1/2 和排气 3/4 连通，不能使用同一排气管。

在使用  $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$  等危险标识气体时，必须安装排气管，且排放室外。

同时使用  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  时，不能使用同一排气管。

## 二、实验时

1. 脱气处理和吸附阶段，不需要开启 TCD。

2. 程序升温时，不要触碰或晃动高温炉。

3. 为保护热电偶并延长使用寿命，待炉子温度降到 200℃ 以下时，再降下电炉。

4. 提前开启 TCD 恒温，一般常用 80℃ 或 100℃；在跑基准线时，必须先开 TCD 的参比和测试气路，流量设置一致，再开 TCD（即 TCD 指示灯亮）。

5. 手动操作实验，TCD 开启后先让其自动运行 10-15 分钟，再手动调零；每隔 2-3 分钟调零一



次，直至达到要求。

6.  $H_2$ -TPR 时，冷却剂（冰水或液氮/异丙醇等混合物）在开启 TCD 同时装入冷阱杯。

7. 实验时，若反应器管壁出现黑色/褐色/黄色/油状等冷凝物时，可能是由于样品分解或未处理干净，此时产生的信号线可能已经干扰目标信号线，过多的脱出物更会污染仪器，造成不必要的财产损失，测试前应尽量避免此情况发生。尤其是样品不能含有未处理的有机物。

8. 使用自动运行模式时，按照操作手册中的要求准备完毕后，正确设置运行参数。

### 三、实验结束

1. 每次用完气体后，尤其是氨气、硫化氢等腐蚀性气体，应关闭气瓶总阀门和分压阀，并将气瓶与仪器进气口间的气体排放干净，并用惰性气体清洗气路。

2. 每次实验结束后，应将所有连接仪器与气瓶间的气体排净，避免长时间不用仪器顶坏阀门。

3. 实验结束后，应先关闭 TCD（即 TCD 指示灯关闭），在关闭气瓶。

4. 手动测试结束后，注意保存数据。

## 第九章 常见问题及处理办法

### 一、安全报警

#### 1. 可燃气体报警

“滴滴滴滴”高频率、急促的报警声。

#### 2. 高温安全报警

“滴~~滴~~滴~~滴”低频率、有一定时间间隔的报警声。

### 二、信号线故障及排除方法

#### 1. 信号线始终向某一方向飘移，不能稳定



(1)确定 2 号质量流量计流量是否正常，如不正常，检查阀 7 运行状态是否正常，工作正常后，如流量仍不正常，需检查气路是否存在“堵”的情况。在 2 号流量计工作正常的情况下，则需要检查阀 8 的工作状态。(首先要保证 1 号流量计的工作是正常的)

(2)由于某一通路存在漏气情况，该情况往往出现在测试气路。具体排除办法参照

总结：该问题的发生主要有两个原因引起，一是 TCD 的两个通道有某一通道无气体，二是某一通路存在漏气或者样品存在脱出物。

## 2. 信号线无规律的抖动（毛刺）

(1)进气压力不稳定，更换减压阀和稳压阀来排除。

(2)出气口有遮挡和堵塞，检查排气管出口和排气管中是否有异物，暴雨天气雨滴会造成排气不畅，也会出现该现象。

(3)TCD 污染，该问题需要使用气体对 TCD 气路进行清理，吹扫后打开 TCD 升温装置，先升温至 200℃吹扫 20min 然后降温至 100℃吹扫 2h，如在恒温过程中 TCD 信号仍不能稳定，建议更换 TCD。注：清洗 TCD 需保证参比和测试气路始终有气体通过，流量可以设置 80-90ml/min。

## 3. 峰型不圆滑有锯齿

(1)确定信号强度（出峰电压值），如信号强度比较弱（1-2mv），该现象是正常的，如信号值很高仍有该现象，很大可能是因为样品分解或者脱出物影响，尽可能通过冷阱去除

(2)装空样品管，空跑基线，如基线稳定则可以确定是样品问题，如不正常，检查是否漏气并使用气体清洗 TCD。

# 三、不出峰故障及排除方法

1. 检查四通阀工作状态，确认四通阀位置为“向上”，未处于“排空”状态。





排空状态



工作状态

2. 检查软件横坐标轴的坐标，如坐标缩小太多，进行更改，“0”坐标上第一刻度为 5—10mv。

3. 检查测试气体是否合理，如：tpr 测试应使用氩气与氢气的混合气，使用纯氢气是做不出来的；O<sub>2</sub>-tpd 的载气应使用氩气或者氮气，使用氮气是不能出峰的（氮气与氧气的热导系数过于接近，TCD 检测器不能分离信号）。

4. 检查 TCD 工作状态及气路是否正常



确认 TCD 为开启状态（指示开关灯为红色）；检查测试气路是否正确，手动点击各阀门，确认阀门工作是否正常，常见的问题为阀 8 未切换至 TCD 测试出口；检查质量流量计的输出流量是否正常，并做调节，确认流量计工作正常未出现“死机状态”。

### TCD 温控正确操作方法：

- 开启 TCD
- 长按“run”键至 run 指示灯变绿
- 按上/下键设定恒温温度，一般设置为 80℃

### 注意：

- 关闭 TCD 前，先关闭 TCD 温控（即长按“run”键至 run 指示灯熄灭），再关闭 TCD
- 除常用温控按钮外，其他控制按钮切勿乱按；若按出乱码，可静等几分钟待温控表乱码

5. 检查冷阱的使用是否正确，NH<sub>3</sub>-TPD 不能再冷阱中添加吸附剂，脱附出的 NH<sub>3</sub> 会被





吸附剂吸附，检测不到信号；而 TPR 测试中往往会出现 H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、HCl 等反应产物对信号峰“抵消”甚至出现“负峰”，这就需要在冷阱管中添加吸附剂进行驱除。

## 四、不分峰的原因及改善办法

1. 升温速率过快，导致出现“驼峰”，两峰分离不清晰，需要降低升温速率，但不能降低过多。
2. 升温速率过慢，导致出峰不够“尖锐”过于平且宽，需要适当增加升温速率。
3. 两个信号峰的出峰温度太相近且消耗或者脱出量大，出现峰叠加的情况，需要增加载气流量。

注：上述办法如果解决不了，只能通过外接质谱进行检测获取更可靠数据。

## 五、升温故障及排除方法

### 1. 软件报错“热电偶损坏或为放置在指定位置”

#### (1) 程序升温电炉未放置在指定位置或电炉损坏

由于软件设置了自检程序，电炉未放置正确，软件控制持续给电炉供电，温度不上升或者下降，软件将判定故障。

#### (2) 升温程序未结束，将程序升温电炉移除。

#### (3) 热电偶损坏

热电偶损坏软件温度会显示为 1024℃，如显示正常，可待温度显示为室温时通过测定体温观察热电偶是否有温度变化。

#### (4) 程序升温电炉损坏

电炉需使用“万用表”测量是否有阻值（是否损坏），如损坏更换程序升温电炉。

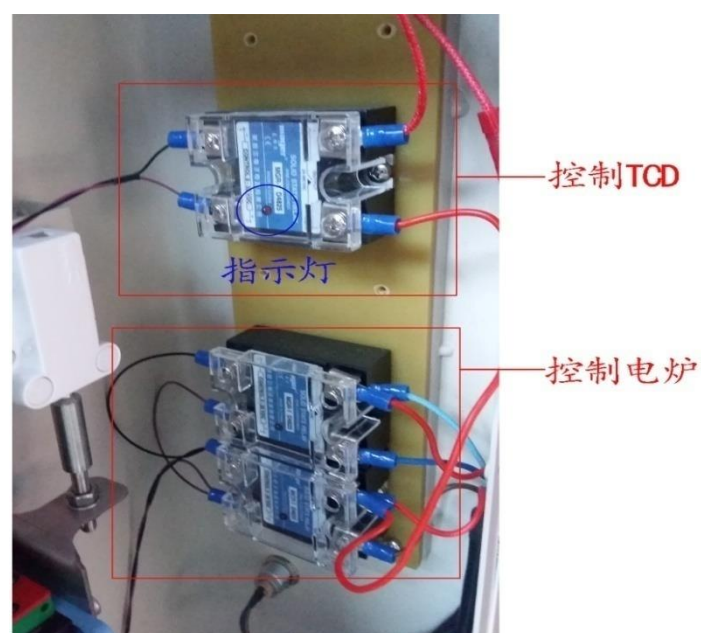
#### (5) 主板故障：设置升温程序后，主板指示灯不闪烁。



通电后，绿灯常亮。非工作状态时，蓝灯缓慢闪烁（“一呼一吸”状态）；正常工作时，蓝灯频繁闪烁。

#### （6）继电器故障

主板指示灯工作正常，继电器的工作指示灯不闪烁。



## 2. 程序升温速率控制不好



2016 年 6 月以后生产的仪器，可通过调节程序升温电炉的高度进行调节（可适当降低或者升高 0.3-0.5cm），如不能改善需更换电炉

### 3. 升温曲线在高温段上下跳动（蓝线）

热电偶损坏或者热电偶不能在高温下工作（往往出现在 700℃ 以后）

## 六、TCD 故障及排除方法

### 1. TCD 恒温不工作

(1) 运行温控表，正常工作后，检查继电器是否工作正常，如指示灯不闪烁需要更换继电器，如继电器工作正常，则为加热装置损坏。

(2) 温控表显示 HHHH，测温 pt 电阻损坏

### 2. TCD 工作指示灯不亮

(1) TCD 开关损坏

(2) 供电电源损坏

(3) 极性开关未放置在正确位置

## 七、电磁阀故障及排除方法

### 1. 损坏

在软件正常联机下，“点击”控制按钮，电磁阀无“动作”（没有声音），需要打开电磁阀确认电磁阀是否损坏或者污染，对于两通电磁阀而言，打开后无明显损坏或者污染，需安装好后再进行控制，排除差长时间不用，“膜片”卡死的问题，如还不能控制，则需变换主板上电磁阀得控制位置，排除主板故障；而两位三通电磁阀，除上述问题外，还存在拆装过程中阀芯位置变换造成的“串气”和不能切换气路的问题，不切换气路是因为阀芯位置不对相对吸合面靠上，需要将阀芯“敲”回至密封面；“串气”主要原因是阀芯位置超出密封面且不平，需要通过紧固顶端接头的方式使其归位；



电磁阀腐蚀损坏最多的是“8号”阀，其故障首先表现为TCD信号线的不正常，因此TCD问题应首先排查8号阀故障

## 2. 污染

电磁阀为可拆卸、可清理的“膜片”式电磁阀，拆卸和清理应注意膜片和垫圈的安装位置和方向；清理后请确认气路的通畅，必要时需要反复清理，以确认气路的洁净。



## 第十章 仪器附件

### 一、附件表

序号	编码	名称	规格
1	2600-PCA-01	程序升温电炉	1200℃
2	2360-PW-120	炉子电源线	40cm
1	1330-LN-04	冷阱	400ml
3	1220-GAS-3163	外气路管	3 米/根
4	1220-GAS-PE10	气路管（软管）	10 米/根
5	2100-M-3	Φ3 密封圈	2.2x1.9



6	2100-M-6	Φ6 密封圈	5x2.5mm
3	2100-M-10	Φ10 密封圈	8.75x3.05
7	2150-M-M8*3	气路管锁母	M8*3
8	2010-U-1200	高温反应器	1200℃
9	2010-U-600	低温反应器	600℃
10	2020-L-240	漏斗	240mm
11	2230-SH-270	装样钩	270mm
12	2350-K1-1200	热电偶	1200℃
13	2350-K1-600	热电偶	600℃
14	2330-PW-200	电源线	1.5m
15	2340-PW-210	插线板	220V10A
16	2320-USB-1.8	数据线	1.8m
17	2060-M-1200	石英棉	10um
18	2400-PC-1T	计算机工作站	随机

## 二、附件介绍

(一) 气路管密封附件, 如图 10.2.1; 排气管如图 10.2.2



图 10.2.1





图 10.2.2

(二) 取样装样附件

1、反应器：主要分为低温反应器和高温反应器两种。当实验温度超过 600℃时，必须使用高温反应器。高温反应器的外壁上标有“1200℃”字样。如图 10.2.3



图 10.2.3

2、反应器及装填样品附件，如图 10.2.4；反应器装机附件，如图 10.2.5



图 10.2.4

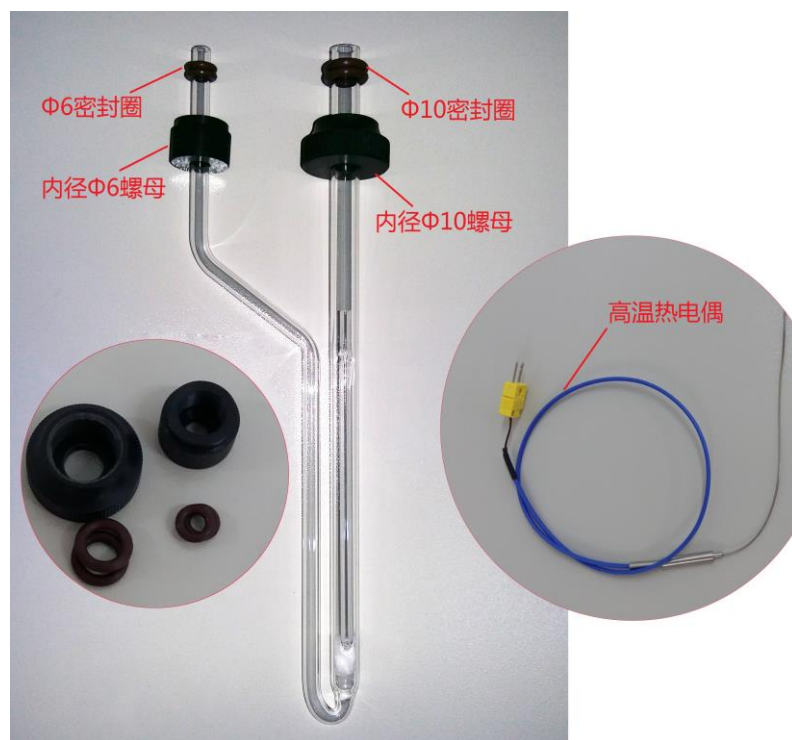


图 10.2.5

(三) 主机及其它附件，如图 10.2.6

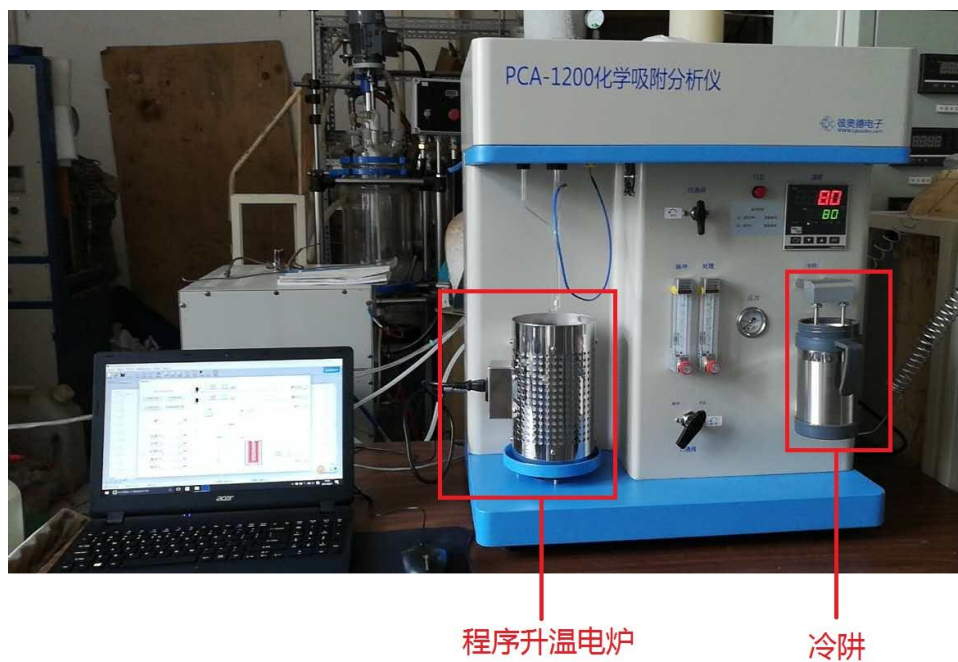


图 10.2.6



## 第十一章 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，以下就两部分做一详细说明：

### 一、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（特殊情况除外）。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。

### 二、产品服务

#### （一）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解决。

#### （二）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。

### （三）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。

### （四）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。

## 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](http://www.bjbuilder.com)



彼奥德官方网站



彼奥德微信公众号