А.Г. БАННОВ, М.В. ПОПОВ

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ АЗОТА

Утверждено Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия

> НОВОСИБИРСК 2019

УДК 543.57:546.17-183(075.8) Б 232

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент *Т.П. Александрова*, д-р техн. наук, профессор *А.Н. Загоруйко*

Работа подготовлена на кафедре химии и химической технологии и предназначена для студентов III и IV курсов МТФ, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Баннов А.Г.

Б 232 Инструментальные методы анализа: термический анализ и низкотемпературная адсорбция азота: учебное пособие / А.Г. Баннов, М.В. Попов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 72 с.

ISBN 978-5-7782-3847-3

В настоящей работе изложена общая теоретическая информация об инструментальных методах анализа наноматериалов, таких как термический анализ и низкотемпературная адсорбция азота. Дана характеристика приборов Netzsch STA 449 С и Quantachrome NOVA 1000e, а также представлены методики работы на данном оборудовании и методы обработки полученной информации.

Адресовано студентам химико-технологического профиля.

УДК 543.57:546.17-183(075.8)

© Баннов А.Г., Попов М.В., 2019 © Новосибирский государственный

технический университет, 2019

ISBN 978-5-7782-3847-3

введение

Инструментальные методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента.

В инструментальных методах анализа применяют специально приспособленные инструменты. По определению Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC): «Инструмент – устройство, используемое для наблюдения, измерения или сообщения сведений о качественном состоянии, заменяющее, облагораживающее или увеличивающее действия человека, или дополняющее их».

В качестве инструментов применяют различного типа аналитические приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов.

В инструментальных методах используют физические и физикохимические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом существенно повышена. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа. Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного их определения (в количественном анализе).

Количественный анализ веществ проводят двумя способами:

- определение количества вещества по его физическим свойствам;

 определение точки эквивалентности в титриметрических методах анализа по изменению физических свойств раствора.

Инструментальные методы анализа могут включать: химические превращения определяемого соединения; растворение образца; концентрирование анализируемого компонента; маскирование мешающих веществ и др. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в инструментальном анализе в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Инструментальные методы классифицируют в соответствии с используемыми для измерений свойствами веществ:

• оптические – основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов;

• электрометрические – измеряют электрические параметры растворов веществ;

• резонансные – используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля;

• радиометрические – измеряют количество веществ или с помощью радиоактивных индикаторов, по их радиоактивности;

• термические – измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование веществ;

• хроматографические – применяется хроматографический метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ;

• масс-спектральные – основаны на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;

• ультразвуковые – измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора и пр.

В настоящем учебном пособии более подробно рассмотрены два метода исследования различного рода материалов: термический анализ и низкотемпературная адсорбция азота.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Термический анализ – метод исследования физико-химических и химических процессов, основанный на регистрации массы и тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Поскольку изменение энтальпии ΔH происходит в результате большинства физико-химических процессов и химических реакций, теоретически этот метод применим к очень большому числу систем. Установка для термического анализа включает в себя печь, держатели для образцов, термопары (с самописцами), измеряющими температуру печи и образцов. Для записи кривых в координатах температура–время используют фоторегистрирующие пирометры и автоматические потенциометры [1, 2].

Обычно выделяют несколько методов, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется:

- дифференциально-термический анализ (ДТА): температура;
- дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК): теплота;
- термогравиметрический анализ (ТГА): масса;
- термомеханический анализ (ТМА): линейный размер;
- дилатометрия: объем;

• динамический механический анализ (ДМА): механическая жесткость и амортизация;

• диэлектрический термический анализ (ДЭТА): диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь;

- анализ выделяемых газов (ГТА): газовые продукты разложения;
- термооптический анализ (ТОА): оптические свойства;
- визуально-политермический анализ (ВПА): форма;
- лазерный импульсный анализ (ЛПА): температурный профиль;
- термомагнитный анализ: магнитные свойства.

При проведении термического анализа можно фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т. е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения в веществе (или смеси веществ) на кривой появляются площадки или изломы.

Самым главным, что объединяет все перечисленные методы, является то, что отклик образца записывается в зависимости от температуры (и времени).

Обычно изменение температуры осуществляется по заранее заданной программе – либо это непрерывное увеличение или уменьшение температуры с постоянной скоростью (линейный нагрев/охлаждение), либо серия измерений при различной температуре (ступенчатые изотермические измерения). Используются и более сложные температурные профили, использующие осциллирующую (обычно в виде синусоидальных или прямоугольных колебаний) скорость нагревания (термический анализ с модулированной температурой) или изменяющие скорость нагревания в ответ на изменение свойств системы (термический анализ, контролируемый образцом).

Кроме управления температурой образца важно управлять средой, в которой проводятся измерения (например, атмосферой). Измерения могут быть выполнены на воздухе или в среде инертного газа (например, аргона или гелия). Для этого используется также восстановительная или химически активная газовая среда, образцы помещаются в воду или другую жидкость.

Большей чувствительностью обладает метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором регистрируют во времени изменение разности температур ΔT между исследуемым образцом и образцом сравнения (чаще всего Al₂O₃), не претерпевающим в данном интервале температур никаких превращений. Минимумы на кривой ДТА соответствуют эндотермическим процессам, а максимумы – экзотермическим. Эффекты, регистрируемые в ДТА, могут быть обусловлены: плавлением, изменением кристаллической структуры, разрушением кристаллической решетки, испарением, кипением, возгонкой, а также химическими процессами (диссоциация, разложение, дегидратация, окисление-восстановление и др.). Большинство превращений сопровождается эндотермическими эффектами, экзотермичны лишь некоторые процессы окисления-восстановления и структурного превращения. На форму кривых ДТА, как и на форму кривых в термограви-

метрии, оказывают влияние многие факторы, поэтому воспроизводимость метода, как правило, недостаточно высокая [1, 2].

Под синхронным термическим анализом (СТА) обычно понимают совместное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца на одном приборе. В этом случае условия эксперимента практически одинаковы для обоих сигналов (атмосфера, скорость потока газа, давление насыщенного пара над образцом, скорость нагрева и охлаждения, термический контакт образца с тиглем и датчиком температуры, эффект излучения и т. д.).

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия (ТГ) – метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.

Процессы, сопровождающиеся изменением массы, следующие.

Химические реакции:

- термическое разложение;
- старение материалов;
- окисление.

Физические процессы:

- испарение воды или другого растворителя;
- сублимация;
- некоторые фазовые переходы (температура Кюри) [3].

Установка для термогравиметрии состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов); печи, в которую помещают образец; приборов, регистрирующих температуру (термопары с самописцами); программного регулятора температуры. Возможны два способа проведения термогравиметрического эксперимента: изотермический, т. е. при постоянной температуре печи, и наиболее распространенный – динамический, т. е. при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы Δm образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.

Принцип работы термовесов представлен на рис. 1. Пробу помещают в тигель, опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен измерительный блок, и время от времени (например, каждые 5...10 К) масса образца фиксируется. Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую. Если изменение массы регистрируется автоматически, кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена оси абсцисс обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто замена оси абсцисс осуществляется в том случае, когда повышение температуры в печи происходит равномерно во времени.



Рис. 1. Общая классическая схема термовесов

Воспроизводимости термогравиметрических кривых достаточно трудно добиться, так как на их вид влияют многие факторы, такие как скорость нагрева, форма печи, природа материала контейнера для образца, размер частиц исследуемого образца (а иногда и их форма), его масса, плотность, теплопроводность, растворимость в нем выделяющихся газов, атмосфера в печи, место расположения термопары и т. д. Поэтому особое внимание стоит уделять идентичности условий проведения измерений. Тем не менее различные участки кривой позволяют определить термическую устойчивость исходного образца, промежуточных соединений и конечного продукта. По составу исходного образца можно рассчитать состав соединений на разных стадиях термического разложения. Обычно для характеристики вещества методом термогравиметрии фиксируют начальную ($T_{\rm H}$) и конечную ($T_{\rm K}$) температуру разложения. Разность $T_{\rm K} - T_{\rm H}$ называют интервалом температур реакции [3–5].



Рис. 2. Термогравиметрическая кривая, полученная при исследовании образца оксалата кальция

Термогравиметрию применяют:

• для определения температуры прокаливания осадков в гравиметрии;

- установления состава сложных смесей;
- определения чистоты и термической устойчивости реагентов;

• изучения поведения материалов в вакууме и атмосфере различных газов, совместно с дифференциальным термическим анализом;

- изучения кинетики разложения твердых веществ (рис. 2);
- изучения коррозионной стойкости материалов.

2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

ДСК – это метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы (рис. 3). Строго говоря, измеряется различие между тепловым потоком в тигле, содержащем образец, и пустым тиглем или тиглем, содержащим стандарт.



Рис. 3. Схема получения сигнала по методу ДСК:

 T_1- температура эталона; T_2- температура образца; W-тепловой поток от печи

Измеряемыми величинами в данном методе являются абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты [7].

При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах, протекающих в образце. Различают экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК (рис. 4). Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами (рис. 4):

1) температурой начала пика, которая характеризует начало процесса, и окончания пика (T_1 и T_2 , рис. 5, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика);

2) температурой максимума (минимума) пика (*T*₃, рис. 5), которая характеризует окончание процесса;

3) площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса (J = Q/M, где Q – количество поглощенного / выделенного тепла, Дж; M – масса исследуемого вещества, г. При калибровке ДСК-сенсора по чувствительности выполняется соотношение

$$Q = \int_{T_2}^{T_1} \Phi_R = \int_{T_2}^{T_1} DSC ;$$

4) воспроизводимостью пика при охлаждении и последующем нагреве. Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, то это признак необратимого фазового перехода.

Наличие пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о прохождении какого-либо физического или химического процесса, однако его природу невозможно определить, основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий, для решения которой требуется привлечение дополнительных методов исследований: дифракционных, оптических, диэлектрических и других. Однако в отдельных случаях, таких как плавление вещества или испарение некоторой его части, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения.

Процессы, сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами, следующие.

Химические реакции:

- экзотермические;

- эндотермические.



Рис. 4. Экзотермический и эндотермический пик на кривых ДСК



Рис. 5. Обработка пиков ДСК

Физические процессы: фазовые переходы.

ДСК позволяет определять:

- температуры начала и окончания процессов;

- температуры фазовых переходов;
- энтальпии процессов;
- теплоемкость;
- кристалличность;
- температуры стеклования;
- кинетические параметры реакций;
- чистоту материалов [9].

Коррекция ДСК-сигнала

Любой экспериментальный сигнал несет в себе информацию не только об изучаемом явлении, но и об особенностях метода, конструкции прибора и условиях проведения эксперимента. Например, при измерении теплоемкости экспериментальный сигнал ДСК пропорционален не только теплоте, затраченной на нагревание образца (полезная информация), но и теплоте, затраченной на нагревание тигля, утраченной в результате теплового излучения, перенесенной с потоком газа (избыточная информация). В этой связи на первой стадии анализа экспериментальных данных необходимо проводить расшифровку экспериментального сигнала – выделение полезной информации. Такая процедура называется «коррекция», или «деконволюция».

На протяжении последних десяти лет методы термического анализа нашли широкое применение в аналитической химии. В настоящее время все более широкое применение находит метод синхронного термического анализа (СТА), включающий в себя как минимум два термоаналитических метода. Чаще всего СТА сочетает дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Таким образом, данный прибор позволяет получать несколько характеристик одного и того же образца одновременно [11].

Использование методов СТА позволяет получить данные о процессах, происходящих в образцах при термической обработке в различных газовых средах (инертная газовая атмосфера, окислительная газовая атмосфера, смеси газов), т. е. характеризовать как свойства данных образцов, так и возможность их применения. Поэтому данный метод термического анализа является актуальным.

ПРАКТИКУМ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Описание оборудования, применяемого в ходе выполнения практической работы.

Данная работа основывается на использовании прибора синхронного термического анализа – NETZSCH STA 449 С Jupiter для определения физико-химических свойств веществ и материалов (рис. 6).



Рис. 6. Внешний вид прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter

Характеристики прибора:

- печь Pt-Rh, температурный диапазон работы печи 25–1500 °С;
- держатель ТГ-ДСК (предназначен для СТА);

• термопара типа S (Pt – 10 %/Pt-Rh), температурный диапазон работы термопары 25...1650 °C;

- максимальная масса образца 5 г;
- точность измерения массы образца 0,1 мкг;

• прибор может работать в инертной (Ar), окислительной (O₂), восстановительной (H₂ – при относительно невысоких температурах) среде;

• используемые тигли – Al₂O₃, Pt.

В ходе выполнения практикума студент должен получить навыки проведения и обработки результатов синхронного термического анализа.

Работа № 1 направлена на развитие у студентов навыков определения изменения массы образцов различной природы в процессе их окисления и термического разложения.

Работа № 2 сосредоточена на определении температуры плавления образцов.

Работа № 3 нацелена на развитие у студентов навыков определения теплоты фазовых переходов. Студент должен приобрести навыки определения температуры начала фазового перехода на примере плавления чистых металлов, а также удельной теплоты плавления.

Поскольку измерения, проводимые в работах № 2 и 3, используются для калибровки термических анализаторов по температуре и чувствительности, то следует также сравнивать полученные данные со справочными.

Вся работа с экспериментальными данными будет проводиться в программе NETZSCH Proteus – Термический анализ v. 4.8.4. Экспериментальные данные будут получены на приборе STA 449C Netzsch.

Отчет по работе оформляется на листах формата А4 и должен содержать следующие разделы:

- цель работы;
- описание методики эксперимента и используемого оборудования;
- основные результаты работы;
- выводы.

Работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ МАССЫ МАТЕРИАЛА ПРИ ЕГО НАГРЕВАНИИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Цель работы: определить потерю массы образцов оксалата кальция при нагревании в инертной среде, а также углеродных материалов при их нагреве в окислительной среде. Установить возможные причины потери массы с учетом химических реакций, в которых может участвовать образец. Условия проведения работы:

• газовая среда:

 – для образцов оксалата кальция, карбоната кальция – непрерывная подача азота в измерительную камеру с суммарным расходом 30 мл/мин;

 – для углеродного материала – непрерывная подача смеси аргона и кислорода с расходами 20 мл/мин и 10 мл/мин соответственно;

• тигель Al₂O₃;

• температурная программа (оксалат кальция – нагрев с 50 до 1000 °C со скоростью 20 К/мин; нагрев с 50 до 900 °C со скоростью 10 К/мин);

• масса образца 5...20 мг.

Запуск измерения:

• открыть программу измерения STA449 С;

• запустить программу измерения STA 449С. В появившемся окне выбрать «Файл» → «Открыть»;

🗑 STA 449 С подклю	очен на 18-414	/4;Измерен	ие			_	
Файл Правка Вид Из	змерение График	Инструменты	Диагностика	Дополнит	ельно	Справка	
Создать				Ctrl+N			
Открыть				Ctrl+0			
Задать имя файла изме	ерения						
Открыть файл темпер	атурной калибровки	1					
Открыть файл чувствительности							
Настройки прибора							
Выход							
1 0801_E7-3_oxidized_g	graphite_nippel_Humr	ners_Al2O3_tip_	Ar_10_10.dsu				
2 0800_E7-4_oxidized_graphite_nippel_Hummers_Al2O3_tip_Ar_10_10.dsu							
3 0799_E7-3_oxidized_g	graphite_nippel_Humr	mers_Al2O3_tip_	Ar_10_10.dsu				
4 0798_E7-2_oxidized_g	graphite_nippel_Humr	mers_Al2O3_tip_	Ar_10_10.dsu				

• открыть файл коррекции, соответствующий режимам измерения исследуемого образца. Для образца с аргоновой газовой атмосферой в имени файла будет указано «Ar_10_10», что означает 10 мл/мин – расход аргона по основному тракту и 10 мл/мин – по защитному газу (аргон). Для образцов с атмосферой азота в имени файла будет указано «N2», после чего указывается расход. Для образца с окислительной атмосферой в имени файла будет указано «Ar_10_10_02_5», что означает 10 мл/мин – расход аргона в основном тракте, 5 мл/мин –

🖻 Открытие файла - C:WC	BWINITAIDATA	5	?×
Папка: 🔂 data5			▼ ← € 💣 💷 •
	_5.bsu 🕅 079 i.bsu 🖻 080 bsu 0.bsu 0.bsu 0.bsu 0.lsu	6_Al203_pan_tip_Ar_10_10.bsu 2_Al203_Ar_10_10_02_5.bsu	Ш > Открыть • Отмена
🔽 Запомнить путь		Типы файлов измерений Корр. ГОбразец ГКорр.	+Образец
Секция/Подфайл	Содержание		
Заголовок Газы Темп. сегменты Темп. программа Данные Чикствительность	Описание Прибор: Проект: Файл: Код образца: Дата/Время:	<u>Значение</u> NETZSCH STA 449 C tpa 0784_Al203_Ar_10_10.bsu 0784 13.10.2012 11:30:22	
Карана (Стала) Прибор: STA 449 С на TASC 414.	Лаборатория: Плератор: /4 через IEEE488	tpa Rannov	<u> </u>

расход кислорода в основном тракте и 10 мл/мин – расход аргона в защитном тракте. Нажать «Открыть».

🖻 Открытие файла - C:WGi	BWINITAWATA	5		?×
Папка: 🗀 data5			▼ ← Ē	♂ ■•
О776_Al203_tip_Ar_10_10_02_ О779_Al203_Ar_10_10_02_15. О782_Al203_Ar_10_10_02_15. О782_Al203_Ar_10_10_02_5. О782_Al203_pan_tip_Ar_10_10 О783_Al203_pan_tip_Ar_10_10 О793_Al203_Ar_10_10 О793_Al203_Ar_10_10	5.bsu 🖬 075 bsu 🖬 089 su i.bsu i.bsu _10_02_5.bsu	6_4203_рап_tip_Ar_10_10.bsu 12_41203_Ar_10_10_02_5.bsu Гипы Файлов измерений Г Корр. Г Образец Г Кор	тр.+Образец	Открыть Отмена
Секция/Подфайл (Содержание			
Заголовок. Газы Темп, сегиненты Темп, сегиненты Чувствительность Калибровка термолк Э	Описание Прибор: Проект: Файл: Код образца: Дата/Время: Лаборатория: Оператор:	<u>3начение</u> NETZSCH STA 449 С (ра 0802_Al203_Ar_10_10_02_5.bst 0802 31.10.2012 17:07:19 (ра Вачиони	4	

В появившемся окне выбрать вкладку «Тип измерения» — «Образец + Коррекция». Задать код образца, например 998к, имя образца. Затем необходимо взять пустой тигель и поместить в него навеску измеряемого образца массой 10...15 мг, предварительно измеренную на весах. Записать массу образца во вкладке «Масса образца» в миллиграммах! Десятые доли миллиграммов записывать через точку, например, «10.5».

Тип измерения: С Коррек С Образе С Образе	ция кц+Коррекция кц Имя:	оазца: 0782	Масса образца: Масса тигля:	M
екция/Подфайл	Содержание			
	Описание Прибор: Проект:	Значение NETZSCH STA 449 C tpa		
 Темп. программа Данные Чувствительность Калибровка термопары Настройки 	Чаил: Код образца: Дата/Время: Лаборатория: Оператор: Режим измерения:	0782 11.10.2012 14:01:38 tpa Ваппоv ДСК-ТГ		
	Тип измерения:	Коррекция 0782		
рибор: STA 449 C на TASC 414/4 Принять Г Данные заголовка Т Температурная программа	через IEEE 488			

Вкладка «Масса тигля» не заполняется.

Нажимаем кнопку «Продолжить». В появившемся окне задаем имя файла измерения и нажимаем кнопку «Сохранить».

🖻 Задайте имя файла измерения - C:\NGBWIN\TA\DATA5	?×
Папка: 🗀 data5	- = = = = -
Calculated	🖽 0019_CF
C PE MM	🗟 0020 CF
âw (🖾 0021_CF
Старые эксперименты	🖬 0022_CF
0003_Al2O3_CFC_N2_20_10.dsu	🖽 0023_CF
0005_Al2O3_CFC_N2_20_10.dsu	🖽 0024_CF
0007_CFC-1700-0.5_Air_0_0.dsu	🖬 0025_CF
0009_CFC-1-1700-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0027_CF
0010_CFC-1-2200-0.5_Air_0_0.dsu	🖬 0028_CF
0011_CFC-1-2600-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0029_CF
0012_CFC-2-1700-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0030_CF
🛅 0013_CFC-2-2200-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0031_CF
📾 0014_CFC-2-2600-0.5_Air_0_0.dsu	📼 0032_CF
🛅 0015_CFC-3-1700-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0033_CF
📾 0016_CFC-3-2200-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0034_CF
🖾 0017_CFC-3-2200-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0035_CF
🔟 0018_CFC-3-2600-0.5_Air_0_0.dsu	🖽 0036_CF
	>
Имя файла: 0782_АІ203_Аг_10_10_02_5	Сохранить
Тип файла: STA 449 C. Образец+Коррекция Файлы	• Отмена
Г Запомнить путь	1

Задаем температурную программу измерения. Включаем расходы газов (кнопка «Начальные условия») и запускаем измерение. Когда постоянная масса установилась на индикаторе термовесов, отсутствуют биения и нестабильности в работе.

Обработка результатов измерений

Обработка результатов измерений проводится в программном пакете NETZCH Proteus Thermal analysis. Для начала работы с данными измерения необходимо открыть файл измерения (вкладка «Файл» \rightarrow «Открыть»).



В появившемся окне выбрать соответствующий файл (например, 0791 E3 oxidized graphite nippel Al2O3 tip Ar 10 10) и открыть его.



На экране появится зависимость ТГ-ДСК-сигналов от времени.



Чтобы перевести ТГ-ДСК-кривые в зависимости от температуры, а не от времени, нужно на вкладке «Настройки» выбрать пункт «Х-Температура».



Для того чтобы убрать с поля графиков «малоинформативные» данные (кривые расходов газов) или показывать только определенные кривые (ТГ- или ДСК-кривые), необходимо вызвать контекстное меню (щелчок правой кнопкой мыши на пустом поле) и выбрать из списка пункт «Оси, кривые, сетка...».



В появившемся диалоговом окне убрать лишние данные и добавить нужные флажки.



Для дальнейшей работы с ТГ-кривой (аналогично для ДСК-кривой) ее необходимо «выбрать» – навести курсор и нажать левую кнопку мыши (при этом кривая изменит цвет на белый, а вкладки на панели задач станут активными). График примет следующий вид:



Определение температуры начала пика

С помощью функции «Начало» (вкладка «Вычисления») программного пакета «Proteus» определить температуры начала окисления углеродного материала, начала процесса термического разложения оксалата кальция.



При выборе функции «Начало» на поле графиков появится дополнительная кривая (на рисунке синего цвета) – первая производная от кривой ТГ по температуре (dTГ-кривая) и две вертикальные прямые – границы диапазона, на котором определяется начало процессов окисления/разложения.

Левый предел вычислений должен задаваться таким образом, чтобы он включал в себя наиболее линейный участок базовой линии (перед пиком). Правый предел вычислений должен задаваться на некотором расстоянии после пика.

Диапазон можно задать двумя способами: вручную – перетаскиванием границ (желтый) или заданием границ интервала численно вручную (зеленый).





Определение количества ступеней и изменений массы в ходе разложения/окисления образцов

По внешнему виду кривых ТГ определить количество ступеней разложения и окисления образцов. С помощью функции «Изменение массы» (вкладка «Вычисления») определить потери массы образцов на каждой ступени. Полученные результаты занести в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения температуры начала разложения/окисления и количества стадий процесса

Образец	Температура начала окисления / разложения, °С	Количество ступеней (стадий про- цесса)	Потеря массы на каждой ступени, %
Оксалат кальция			

Окончание табл. 1

Образец	Температура начала окисления / разложения, °С	Количество ступеней (стадий про- цесса)	Потеря массы на каждой ступени, %
Многостенные уг- леродные нано- трубки, тип 1020 (исходные)			
Многостенные уг- леродные нано- трубки, тип 1020 (термическая обра- ботка при 2600 °С в инертной среде)			
Многостенные уг- леродные нано- трубки, тип 2 (ис- ходные)			



Для определения изменения массы вновь нужно задать температурный интервал – весь диапазон или границы ступеней разложения («Вычисления» → «Изменение массы»).



После нажатия «ОК» получаем изменение массы образца в определенной температурной области.



Пример графического оформления результатов представлен на рис. 7. Полученные результаты занести в табл. 1. Экспортирование графика в буфер обмена можно провести, если пройти по вкладке «Дополнительно» \rightarrow «Экспорт в буфер обмена» \rightarrow «как BMP (график)».





Puc. 7. Зависимость массы углеродного материала от температуры нагрева с данными о начале процесса окисления и одноступенчатой потере массы

Контрольные вопросы

1. Классификация термических методов анализа.

2. В чем суть термогравиметрического метода анализа?

3. Устройство и принцип работы прибора для проведения термогравиметрического анализа.

4. Какие химические и физические процессы сопровождаются изменением массы образцов?

5. Какие характеристики можно определить с помощью термогравиметрического анализа?

Работа №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Цель работы: определить температуру плавления металлов (In, Sn, Bi) и сравнить полученные результаты со справочными данными.

Условия проведения работы:

• газовая среда (аргон – 20 мл/мин);

тигель Al₂O₃;

• температурная программа:

– индий – нагрев с 50 до 210 °С со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 210 до 50 °С со скоростью 10 К/мин;

– олово – нагрев с 50 до 280 °С со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 280 до 130 °С со скоростью 10 К/мин;

– висмут – нагрев с 50 до 320 °C со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 320 до 170 °C со скоростью 10 К/мин;

– цинк – нагрев с 50 до 470 °C со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 470 до 320 °C со скоростью 10 К/мин;

– алюминий – нагрев с 50 до 710 °C со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 710 до 560 °C со скоростью 10 К/мин;

– золото – нагрев с 50 до 1050 °C со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 1050 до 950 °C со скоростью 10 К/мин.

Температурная программа будет представлять собой три цикла нагревания и два цикла охлаждения, следующих последовательно друг за другом:



• масса навески исследуемого материала 5...20 мг;

• при определении температуры начала плавления использовать данные ДСК третьего цикла.

После проведения измерения следует открыть файл, данные которого представляют собой три чередующихся сегмента нагрева и два сегмента охлаждения.



Для выбора последнего сегмента нагревания и работы с ним необходимо нажать на кнопку «Сегменты» на панели задач.

🔉 NETZSCH Proteus Термический анализ - [Главное]	
🔄 Файл Правка Вид Вставить Настройки Интервал Вычисления Дополнительно Рекордер Окно Справка	
MALAN C CEMENDIAAC THLER	

В появившемся окне необходимо выбрать последний пятый сегмент для последующей работы с ним.

Сегменты	×	Сегменты	×
Применить к окну	OK	Применить к окну	OK
Текущее - [Главное] Создать	Отмена	Текущее - [Главное] Создать	Отмена
Имена файлов (имена образцов):	Справка	Имена файлов (имена образцов):	Справка
▼0740_Indium_calibration_Ar_10_10.ssu (0740)		⊠ 0740_Indium_calibration_Ar_10_10.ssu (0740)	
	Соединить		Соединить
	Разделить	\rightarrow	Разделить
Выделение всего Динамический Нагрев Охлажде	ение	Выделение всего Динамический Нагрев Охлажде	ние
✓ → Л Динамический 210.0 °С	10.0 К/мин	□ → Л Динамический 210.0 °С	10.0 К/мин
 ✓ → № 2 Динамический 50.0 °C -10.0 К/мин ✓ → Ø 3 Динамический 210.0 °C ✓ → № 4 Динамический 50.0 °C -10.0 К/мин 	10.0 К/мин	 → № 2 Динамический 50.0 °C -10.0 К/мин → № 3 Динамический 210.0 °C → № 4 Динамический 50.0 °C -10.0 К/мин 	10.0 К/мин
🗹 🛏 🕭 5 Динамический 210.0 °С	10.0 К/мин	🗹 → 🕭 5 Динамический 210.0 °С	10.0 К/мин
Все Ничего Быстрый выбор (#) Выделя	н 5 из 5	Все Ничего Быстрый выбор (#) Выделен	н 1 из 5

Убрать ненужные кривые можно с помощью вкладки «Оси, кривые, сетка...» (см. с. 22). Для определения температуры начала плавления необходима только ДСК-кривая образца.

С помощью функции «Начало» определить температуру начала плавления чистых металлов и занести полученные результаты в табл. 2. Стоит отметить, что если образцы металлов имеют включения или представляют собой сплавы, то за температуру плавления принимают максимум ДСК-пика, в то время как для чистых металлов используют начало ДСК-пика. Из справочных данных определить температуры плавления металлов и сравнить их значения с полученными результатами. Пример графического оформления результатов представлен на рис. 8. После проведения работы сформулировать вывод.



Рис. 8. Кривая ДСК, полученная при плавлении индия, с данными о температуре начала плавления

Таблица 2

Результаты определения температуры плавления

Образец	Температура экспериментальная, °С	Температура теоретическая (справочное значение), °С
Индий (In)		
Олово (Sn)		
Висмут (Ві)		
Цинк (Zn)		
Алюминий (Al)		
Золото (Au)		

Работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Цель работы: определить теплоту плавления металлов (индий, олово, висмут, цинк, алюминий, золото) и сравнить полученные данные со справочными данными.

Условия проведения работы:

- газовая среда (аргон 20 мл/мин);
- тигель Al₂O₃;
- температурная программа:

– индий – нагрев с 50 до 210 °C со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 210 до 50 °C со скоростью 10 К/мин (три цикла);

– олово – нагрев с 50 до 280°С со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 280 до 130 °С со скоростью 10 К/мин (три цикла);

– висмут – нагрев с 50 до 320 °C со скоростью 10 К/мин, охлаждение с 320 до 170 °C со скоростью 10 К/мин (три цикла);

• масса материала 10...15 мг.

С помощью функции «Площадь» определить удельную теплоту плавления металлов и занести полученные результаты в табл. 3. Если образец был снят в режиме «Образец» без коррекции, то в виде площади получим величину сигнала с термопары, выраженную в микровольтах на миллиграмм (мкВ/мг). Если образец был снят в режиме «Образец + коррекция», то размерность площади будет выражена в миливаттах на миллиграмм (мВт/мг).

При определении теплоты плавления использовать данные ДСК на третьем (последнем) цикле нагрева. Для выбора последнего сегмента нагревания и работы с ним необходимо нажать на кнопку «Сегменты» на панели задач.

🔊 NETZSCH Proteus Термический анализ - [Главное]	
🖼 Файл Правка Вид Вставить Настройки Интервал Вычисления Дополнительно Рекордер Окно Справка	
Dois & Sole Length × **** Loss mit v *	

В появившемся окне необходимо выбрать последний пятый сегмент для последующей работы с ним.





Убрать ненужные кривые можно с помощью вкладки «Оси, кривые, сетка...» (см. с. 22), которая появляется при клике правой кнопкой на пустое поле графика. Предварительно следует выровнять ДСК-кривую по горизонтали, для этого в меню «Настройки» необходимо выбрать вкладку «ДСК горизонтально вкл.» и задать диапазон.



Чтобы определить площадь пика ДСК, нужно выбрать функцию «Площадь» на вкладке «Вычисления».



Далее необходимо задать диапазон, с которым будет удобно работать (линейные участки ДСК-кривой с обеих сторон от пика).



После нажатия на кнопку «Применить» график примет следующий вид:



Из справочных данных определить теплоты плавления металлов и сравнить их значения с полученными результатами (табл. 3 и 4). Пример графического оформления результатов представлен на рис. 9. После проведения работы сформулировать вывод.



Рис. 9. Кривая ДСК, полученная при плавлении полимера, с данными об удельной теплоте плавления

Таблица З

Результаты определения теплоты плавления

Образец	Экспериментальная теплота плавления, Дж/г	Теоретическая теплота плавления, Дж/г
Индий (In)		
Олово (Sn)		
Висмут (Ві)		
Цинк (Zn)		
Алюминий (Al)		
Золото (Au)		

Таблица 4

Температуры плавления и теплоты плавления чистых металлов (калибровочные вещества)

Калибровочное вещество	Температура плавления, °С	Теплота плавления, Дж/г
Ртуть (Hg)	-39	11,4
Индий (In)	157	28,6
Окончание табл. 4

Калибровочное вещество	Температура плавления, °С	Теплота плавления, Дж/г
Олово (Sn)	232	60,5
Висмут (Ві)	271	53,3
Цинк (Zn)	420	107,5
Алюминий (Al)	660	396,6
Золото (Au)	1064	64,83

Контрольные вопросы

1. Какова суть метода дифференциальной сканирующей калориметрии?

2. Устройство и принцип работы прибора для проведения дифференциальной сканирующей калориметрии.

3. Какие процессы сопровождаются изменением теплоты образцов?

4. Что собой представляют графики ДСК? Чему соответствуют максимумы и минимумы на графиках, их площадь?

5. Что можно определить методом дифференциальной сканирующей калориметрии? Виды фазовых переходов.

3. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ АЗОТА

Гетерогенные катализаторы используются в каталитических процессах уже около 100 лет. В течение этого времени потребление катализаторов быстро увеличивалось. Естественно, существует постоянная тенденция к улучшению качества катализаторов. В гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности раздела двух фаз, а основная функция катализатора состоит в понижении энергии активации. Иными словами, активность катализатора обусловлена наличием развитой «каталитически активной» поверхности. Поэтому для достижения наилучшего эффекта стремятся получить катализаторы с большей величиной поверхности на единицу их объема или массы.

Больших удельных поверхностей можно достичь при использовании пористой системы, состоящей из твердого скелета с сетью пор в нем. Такая система пор в литературе иногда представлена в виде идеализированной совокупности однородных цилиндрических капилляров с одинаковыми диаметрами, хаотически расположенных в скелете. Другими возможными структурами является либо пространственный каркас, составленный из глобул с соединяющимися друг с другом полостями между ними, либо система плоскопараллельных пластинок с зазорами между ними, расположенными по всему объему кристаллита. Во всех этих случаях говорят о текстуре катализатора, которая определяется как индивидуальная структура с соответствующим пространственным расположением связанных друг с другом частиц, включая открытые полости между частицами.

В гетерогенном катализе суммарную реакцию можно разделить на следующие стадии:

1) перенос реагентов из реакционной смеси к внешней поверхности частиц катализатора;

2) перенос реагентов от внешней поверхности частиц катализатора к их внутренней поверхности;

3) адсорбция реагентов на активных центрах катализатора;

4) реакция между адсорбированными реагентами;

5) десорбция продуктов реакции;

6) перенос продуктов реакции от внутренней поверхности частиц катализатора к их внешней поверхности;

7) перенос продуктов реакции от внешней поверхности катализатора в объем реакционной смеси.

На первый взгляд, между каталитической активностью и величиной удельной поверхности катализатора должно существовать определенное соотношение. Однако это будет справедливым только в том случае, если транспортом реагентов к активным центрам катализатора и продуктов от них можно пренебречь (т. е. когда суммарная скорость процесса определяется скоростью собственно химической реакции). В связи с этим в большинстве случаев важно знать те стадии каталитической реакции, которые определяют ее скорость, так как последняя всегда лимитируется наиболее медленной стадией. Чаще всего этой стадией является диффузия вещества в порах катализатора.

Таким образом, вопросы, касающиеся диффузии в систему капилляров катализатора и через нее, имеют большое значение. Поэтому в исследованиях по механизму каталитических реакций, цель которых состоит в определении активности и селективности катализатора, необходимо уделять большое внимание размерам и форме пор. Надо четко представлять различие между диффузией через капилляры с приблизительно цилиндрическим сечением и диффузией через щелеобразные капилляры, у которых одно из измерений мало, а остальные два велики.

Из сказанного можно сделать вывод, что эффективность катализатора будет определяться главным образом его текстурой. Существуют различные методы определения удельной поверхности, формы и размеров пор катализаторов. Большинство из них основано на адсорбции веществ на этой поверхности. В основу одного из наиболее часто применяющихся в настоящее время методов положена адсорбция инертных газов, таких как азот, аргон и криптон, при температуре жидкого азота или кислорода.

3.1. Общие положения Классификация пор по размерам Изотерма адсорбции

Если высокодисперсное твердое тело поместить в закрытое пространство в контакте с газом при некотором давлении, то оно начинает адсорбировать газ. Это выражается как в постепенном уменьшении давления газа, так и в возрастании массы тела. По истечении некоторого времени давление станет постоянным, а масса перестанет увеличиваться. Количество адсорбированного при этом газа может быть рассчитано по падению давления путем использования газовых законов или определено прямо по возрастанию массы твердого тела.

Адсорбция вызывается действием силового поля у поверхности твердого тела (адсорбента), которое притягивает молекулы газа (адсорбата). Создаваемые твердым телом силы притяжения могут быть в основном двух типов: физические и химические. Они обусловливают соответственно физическую (или ван-дер-ваальсову) адсорбцию и хемосорбцию. Остановимся на рассмотрении физической адсорбции.

Количество адсорбированного вещества W, приходящееся на 1 г твердого тела, зависит от равновесного давления P, температуры T, а также от природы газа и твердого тела. Следовательно,

$$W = f(P, T,$$
газ, тв. тело). (1)

Для газа, адсорбируемого при фиксированной температуре на данном твердом теле, уравнение (1) принимает вид

$$W = f(P)_{T, \text{ ra3, тв. тело}}.$$
 (2)

Уравнение (2) называют уравнением изотермы адсорбции, связывающим количество адсорбированного на данном твердом теле газа при фиксированной температуре с его давлением.

Для удобства представления и анализа изотерм адсорбции на графиках приводят зависимости объема адсорбата не от абсолютного давления его в газовой фазе, а от относительного давления P/P_0 , где P_0 – давление насыщения адсорбата при данной температуре.

Изотермы адсорбции строятся при постепенном повышении относительного давления газа. Аналогично изотермам адсорбции можно получить и изотермы десорбции измерением количества выделенного газа при снижении относительного давления.

Измерения суммарной удельной поверхности, поверхности мезопор, объема и распределения микропор базируются на анализе начальных участков изотерм адсорбции. По классификации М.М. Дубинина, принятой в 1972 году IUPAC в качестве официальной, поры с эффективным размером менее 2 нм называют микропорами; с размерами в диапазоне от 2 до 50 нм – мезопорами и с размерами более 50 нм – макропорами. Под эффективным размером подразумевается диаметр наибольшей окружности, которая может быть вписана в плоское сечение поры произвольной формы. Микропоры дополнительно разделяют на ультрамикропоры и супермикропоры с границей между ними около 1 нм. При этом только ультрамикропоры (менее 1 нм) рассматриваются как «истинные микропоры», где действует особый механизм объемного заполнения с фазовым переходом адсорбата из состояния адсорбированного газа в конденсированную фазу без промежуточного образования моно- или полимолекулярной пленки на стенках пор. Супермикропоры (от 1 до 2 нм) по особенностям заполнения занимают промежуточное положение между «истинными» микропорами и мезопорами.

Все виды изотерм адсорбции можно условно разделить на пять типов, соответствующих пяти типам классификации, первоначально предложенной Брунауэром, Демингом, Демингом и Теллером (БДДТ) (рис. 10).

Тип I, или изотерма Ленгмюра, выпуклая относительно оси P/P_0 , и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании P/P_0 до единицы. Такого типа изотермы присущи в основном микропористым образцам с относительно небольшой внешней поверхностью, например, активированным углям или цеолитам (молекулярным ситам). Предельное количество адсорбата зависит больше от доступного объема микропор, чем от площади внутренней поверхности.

Тип II. Такая изотерма характерна для непористых или макропористых адсорбентов. Этот тип изотерм представляет собой свободную монополислойную адсорбцию. На начальном участке она имеет выпуклую форму, так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно велико. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя.

Тип III характерен для изотерм адсорбции на непористых адсорбентах, когда энергия взаимодействия адсорбат-адсорбат высока по отношению к энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент. Такая изотерма вогнута относительно оси P/P_0 на всем протяжении. Это редкий тип изотермы. Хорошо известным примером является адсорбция водяного пара на непористом углероде.



Рис. 10. Типы изотерм адсорбции

Типы IV и V аналогичны типам II и III по форме их начального участка, однако в средней части они имеют так называемый сорбционный гистерезис, нижняя ветвь которого соответствует величинам адсорбции, а верхняя – величинам адсорбата при десорбции (при уменьшении давления). Кроме того, при приближении к прямой $P/P_0 = 1$ величина адсорбции перестает возрастать, а изотерма подходит к этой прямой под некоторым конечным углом. Обе эти особенности связаны с наличием пор в адсорбенте.

Кроме этих пяти основных типов изотерм известны изотермы такого вида, которые трудно отнести к определенной группе (они содержат признаки различных групп). Более того, существует немало таких изотерм, которые вообще не подходят для этой классификации, например, изотерма адсорбции криптона при 90 К на угле, графитированном при 2700 °C.

Изотермы типов I, II и III, как правило, обратимы, однако микропористые материалы с изотермой типа I в некоторых случаях могут показывать гистерезис, а типы IV и V, ассоциирующиеся с мезопорами, обычно показывают гистерезис (рис. 11).

Де Бур отметил, что во встречающихся на практике случаях форма гистерезисной петли может дать детальное представление о форме пор, имеющихся в данном адсорбенте. По классификации де Бура различают пять типов петель гистерезиса, три из которых оказались важными для интерпретации изотерм сорбции (типы *A*, *B* и *E*).

Тип A характеризуется двумя очень крутыми ветвями и в своей простейшей форме может быть связан с цилиндрическими порами, открытыми с обоих концов. В идеальном случае стабильны обе ветви изотермы: и адсорбционная, и десорбционная, и можно независимо пользоваться обеими ветвями для расчета распределения пор по размерам. При этом де Бур показал, что если цилиндрические капилляры содержат несколько более широкие участки (цилиндры или сферы с узким горлом), то при этом также наблюдается петля гистерезиса типа A, хотя ширина ее будет меньше. Если объемом узкого горла пренебречь, то единственной стабильной ветвью будет адсорбционная ветвь. В иных случаях обе ветви нестабильны по отношению к некоторым частям пор.

Тип В характеризуется вертикальной адсорбционной ветвью вблизи давления насыщения и крутой десорбционной ветвью в области промежуточных давлений. Соответствует либо бутылкообразным порам с очень большими радиусами широких частей пор и узким горлом, либо щелеобразным порам, открытым со всех сторон. Если поры щелеобразные, то стабильной будет десорбционная ветвь. И, наоборот, в случае бутылкообразных пор с большими радиусами расширений устойчивой оказывается только адсорбционная ветвь.



Рис. 11. Типы петель гистерезиса

Тип С относится к клиновидным порам с открытыми концами.

Тип *D* относится также к клиновидным порам с сужением в одном или в обоих концах.

Тип *E* представляет собой промежуточный случай между петлями типов *A* и *B*. Этот тип может быть приписан распределению пор с узким горлом, имеющим примерно одинаковые диаметры, причем широкие части пор обладают различными диаметрами. Для этого типа изотерм устойчива адсорбционная ветвь.

Характерно, что петли гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции азота смыкаются ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3. Это объясняется тем, что жидкость, оказавшаяся под вогнутым мениском в поре, в соответствии с уравнением Лапласа находится под отрицательным давлением. Растяжению жидкости в поре противодействуют силы сцепления ее молекул друг с другом, определяющие прочность жидкого адсорбата на разрыв. Очевидно, что существует такой критический радиус кривизны мениска каждого адсорбтива, ниже которого жидкость под таким мениском существовать не может и, следовательно, не может происходить дополнительного поглощения пара за счет капиллярной конденсации. Для азота этот радиус равен 1,5...1,6 нм.

3.2. Расчет удельной поверхности по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера (метод БЭТ)

Метод, обычно применяемый для определения величины удельной поверхности твердых тел, предложен Брунауэром, Эмметтом и Теллером, сокращенно называется БЭТ. С помощью этого метода удельная поверхность вычисляется по обратимой части изотермы. При выводе уравнения авторы исходили из теории полимолекулярной адсорбции газов, в которой предполагается, что в случае физической адсорбции еще до полного завершения первого монослоя может начаться формирование второго, третьего и других молекулярных слоев. При этом они сформулировали следующие предположения:

a) среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии на поверхности твердого вещества не зависит от степени покрытия;

б) среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии на поверхности уже имеющихся адсорбционных слоев не зависит от их толщины и степени покрытия.

Уравнение, полученное на основании этих предположений, имеет вид

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right),$$
(3)

где W — масса адсорбированного газа при относительном давлении P/P_0 ; W_m — масса газа, необходимая для полного покрытия поверхности твердого тела мономолекулярным слоем; C — энергетическая константа, характеризует энергию взаимодействия адсорбента с адсорбатом.

Хотя предпосылки, положенные в основу вывода этого уравнения, весьма сомнительны, практика показала, что уравнение БЭТ весьма полезно, когда рассматривается область низких давлений. Значения удельных поверхностей, полученные этим методом, хорошо согласуются с найденными другими способами. Величину удельной поверхности определяют из графика зависимости $\frac{1}{W((P_0/P)-1)}$ от P/P_0 (см. уравнение (3)). При этом в большинстве случаев получается прямая

линия с достаточным числом экспериментальных точек в интервале относительных давлений от 0,05 до 0,3. Этот линейный участок для микропористых материалов смещается к более низким давлениям. Типичный график БЭТ показан на рис. 12.



Relative Flessule, FIFU

Рис. 12. Типичный график БЭТ

Для стандартного расчета по методу БЭТ требуется не менее трех точек в соответствующем диапазоне давлений. Массу монослоя адсорбата W_m можно получить из тангенса угла наклона *s* и отрезка *i*, отсекаемого графиком. Из уравнения (3) получим:

$$s = (C-1)/(W_m C);$$
 (4)

$$i = 1/(W_m C). \tag{5}$$

Выражая W_m из уравнений (4) и (5), получаем массу монослоя

$$W_m = 1/(s+1)$$
. (6)

Следующим шагом является расчет площади поверхности. Для этого необходимо знать площадь поперечного сечения молекулы адсорбата (A_{cs}). Тогда общую площадь поверхности твердого тела S_t можно выразить как

$$S_t = W_m N_A A_{cs} / M , \qquad (7)$$

где $N_{\rm A}$ – число Авогадро, 6,023 · 10²³ молекул/моль; M – молекулярный вес адсорбата.

Азот – наиболее широко используемый газ для определения площади поверхности, поскольку он дает промежуточные значения для константы C (50...250) для большинства твердых тел, и тем самым предотвращает как локальную адсорбцию, так и поведение газа как двумерного. Было показано, что константа C влияет на величину площади поперечного сечения адсорбата. Значения константы C для азота находятся в приемлемом диапазоне, для того чтобы производить расчет площади поперечного сечения исходя из характеристик жидкого азота. Для гексагонального плотноупакованного монослоя азота при 77 К площадь поперечного сечения A_{cs} для азота составляет 16,2 Å². Тогда площадь удельной поверхности твердого тела по методу БЭТ (S_{BET}) можно рассчитать из общей площади поверхности S_t и массы твердого тела w по уравнению

$$S_{BET} = S_t / w \,. \tag{8}$$

3.3. Одноточечный метод БЭТ

Для рутинных измерений площади удельной поверхности можно использовать упрощенную процедуру расчета с использованием только одной точки в линейном диапазоне уравнения БЭТ. Для азота значение C обычно достаточно велико, чтобы можно было принять допущение, что отсекаемый отрезок равен нулю. В этом случае уравнение (3) значительно упрощается:

$$W_m = W(1 - P/P_0)$$
. (9)

Измерением количества азота, адсорбированного при одном относительном давлении (предпочтительно вблизи $P/P_0 = 0,3$), можно

рассчитать массу монослоя W_m , с использованием уравнения (9) и уравнения состояния идеального газа:

$$W_m = \frac{PVM}{RT} (1 - P/P_0).$$
(10)

Площадь удельной поверхности можно получить из уравнений (7) и (8):

$$S_{BET}^{1} = \frac{PVN_{A}A_{cs}}{RT}(1 - P/P_{0})\frac{1}{w}.$$
 (11)

3.4. Расчет общего объема пор и их среднего радиуса

Общий объем пор может быть определен по максимальной величине адсорбции, которую находят из изотермы адсорбции при относительном давлении, близком к единице (к давлению насыщенного пара), предположив, что все поры заполнены жидким адсорбатом. Изотермы адсорбции для пористых тел подходят к прямой $P/P_0 = 1$ под некоторым конечным углом. Поэтому экстраполяция конечного участка изотермы отсекает на этой прямой отрезок, численно выражающий максимальную адсорбционную емкость пористого тела. Пренебрегая адсорбцией на внешней поверхности гранул и допуская, что плотность адсорбата в порах равна его плотности в жидком состоянии, вычислим общий объем пор:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT},$$
(12)

где V_{ads} – объем адсорбата; V_m – молярный объем жидкого адсорбата; P_a и T – соответственно давление и температура окружающей среды.

Ошибки такого определения обусловлены отклонениями от принятых допущений:

1) при наличии в образце очень крупных пор конечный участок изотермы может загибаться вверх, причем этот загиб может быть не замечен, особенно если последние экспериментальные точки не находятся в непосредственной близости от прямой $P/P_0 = 1$;

2) если гранулы очень малы, адсорбция на их внешней поверхности может вносить заметный вклад. В большинстве случаев этот вклад

незначителен, так как внешняя поверхность обычно составляет очень малую долю от внутренней;

3) плотность адсорбата в крупнопористых системах действительно близка к плотности нормальной жидкости, в микропористых системах она может быть другой из-за стерических факторов и из-за силового поля близко расположенных стенок пор, влияющего на упаковку молекул;

4) в ультрамикропористых системах, особенно для адсорбатов с крупными молекулами, часть объема пор может оказаться недоступной или частично доступной для этих молекул.

Средний размер пор может быть очень просто вычислен по соотношению объема пор к их поверхности. Для этого необходимо использовать соответствующую модель пористого тела, выбор которой основан на изучении его морфологии. Например, для модели цилиндрических пор, петля гистерезиса адсорбции/десорбции которых соответствует типу *A* по классификации де Бура (см. рис. 11), средний диаметр пор может быть выражен формулой

$$d = \frac{4V_{liq}}{S},\tag{13}$$

где V_{liq} – объем пор, полученный по уравнению (12); *S* – поверхность пор, определенная по методу БЭТ.

3.5. Расчет распределения объема пор по их размерам. Метод Баррета, Джойнера и Халенды (BJH)

Данный метод представляет собой классический вариант решения задачи расчета распределения объема пор по их размерам на основе модели непересекающихся цилиндрических капилляров. Подчеркнем, что этот расчет дает указанное распределение не для самого пористого тела, а для его модели.

При расчете приняты следующие допущения:

1) изотермы сорбции на реальном пористом теле и модели идентичны;

2) мениск адсорбата при десорбции имеет идеальную полусферическую форму, не искаженную влиянием силового поля стенок пор. Он образуется в коре – пространстве поры между поверхностью адсорбционной пленки; толщина адсорбционной пленки в поре не зависит от кривизны поверхности и такая же, как на непористом адсорбенте той же химической природы;

4) зависимость давления насыщенного пара от радиуса кривизны поверхности адсорбционной пленки дается уравнением Кельвина:

$$\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma V_m}{r_{\kappa}RT},\tag{14}$$

где σ – поверхностное натяжение жидкого адсорбата; V_m – молярный объем адсорбата; r_{κ} – радиус коры;

5) поверхностное натяжение жидкого адсорбата не зависит от кривизны поверхности и такое же, как для плоской поверхности;

6) плотность адсорбата в порах такая же, как для нормальной жид-кости.

Рассмотрим более подробно методику расчета. Если начальное относительное давление P/P_0 близко к единице, то все поры заполнены жидкостью. При снижении относительного давления до $(P/P_0)_0$ происходит испарение жидкости из самых крупных пор радиусом r_{p1} . При этом поры освобождаются от адсорбата не полностью, в них остается слой физически адсорбированных молекул адсорбата толщиной t_1 , образующих так называемые коры, имеющие радиус r_{k1} , равный радиусу соответствующих пор за вычетом толщины пленки адсорбата. Соотношение между объемом пор V_{p1} и объемом соответствующих кор $V_{\rm k}$ можно записать в виде уравнения

$$V_{p1} = V_{\kappa l} r_{p1}^2 / r_{\kappa l}^2 .$$
 (15)

При снижении относительного давления с $(P/P_0)_1$ до $(P/P_0)_2$ из пор твердого тела десорбируется объем V_1 . Этот объем адсорбата составляет не только та жидкость, которая заполняла следующие за самым крупным размером поры (более мелкие), но также и некоторое количество адсорбата за счет снижения толщины физически адсорбированного слоя в самых крупных порах на величину Δt_1 . Среднее уменьшение толщины адсорбционного слоя берется в середине диапазона изменения относительного давления и составляет в среднем $\Delta t_1/2$. Теперь объем самых крупных пор можно выразить, как

$$V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{\kappa 1} + \Delta t_1/2}\right)^2.$$
 (16)

При последующем снижении относительного давления до $(P/P_0)_3$ объем десорбированной жидкости будет состоять из жидкости, заполнявшей поры следующего (менее крупного) размера, и жидкости, получающейся за счет дальнейшего снижения толщины физически адсорбированного слоя в самых крупных порах. Этот объем жидкости можно выразить уравнением

$$V_{p2} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{\kappa 2} + \Delta t_2/2}\right)^2 (V_2 - V_{\Delta t2}), \qquad (17)$$

а $V_{\Delta t2}$, в свою очередь, можно выразить как

$$V_{\Delta t2} = \Delta t_2 A_{c1}, \tag{18}$$

где A_{c1} – это площадь уже опорожненных пор, из которых физически адсорбированный газ уже десорбировался.

Уравнение (18) можно обобщить для любой последующей стадии десорбции:

$$V_{\Delta tn} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{cj} .$$
⁽¹⁹⁾

Знак суммы в уравнении (19) – это суммарная средняя площадь освободившихся за счет десорбции пор. Подстановка общего значения для $V_{\Delta tn}$ в уравнение (17) позволяет получить выражение для расчета объема пор при различных относительных давлениях:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{\kappa n} + \Delta t_n/2}\right)^2 \left(V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{cj}\right).$$
 (20)

Поскольку площадь A_c для любого размера пор не является постоянной величиной, а изменяется с каждым уменьшением (P/P_0) , то ее нужно вычислить. Площадь каждой поры A_p – величина постоянная и ее можно рассчитать из объема поры, если принять за основу модель цилиндрических пор:

$$A_p = 2V_p / r_p . (21)$$

Далее, поскольку для каждого шага процесса десорбции известно значение A_p , площадь пор можно кумулятивно суммировать. В методе ВЈН $\sum A_{cj}$ рассчитывается для каждого шага изменения давления следующим образом. Предполагается, что все поры, освободившиеся от конденсата при снижении относительного давления, имеют средний радиус \overline{r}_p , рассчитанный из полученных по уравнению Кельвина (12)



Рис. 13. График распределения пор по размерам

наибольшего и наименьшего значения радиусов на шаг снижения (*P*/*P*₀). Средний радиус пор рассчитывается по формуле

$$\overline{r_c} = \overline{r_p} - \overline{t} , \qquad (22)$$

где t – толщина адсорбированного слоя для пор среднего радиуса $\overline{r_p}$ для данного шага снижения относительного давления, она рассчитывается из уравнения

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log(P_0/P)}\right)^{1/3}.$$
 (23)

Значение «с» в уравнении (19) вычисляется по соотношению

$$c = \frac{\overline{r_c}}{\overline{r_p}} = \frac{\overline{r_p} - \overline{t}}{\overline{r_p}} \,. \tag{24}$$

Подставив уравнение (24) в уравнение (20), получим выражение для расчета распределения пор по размерам.

Пример графика распределения пор по размерам для углеродного образца показан на рис. 13.

3.6. Анализ образца

NOVA – это аббревиатура слов NO Void Analysis (можно перевести как «Анализ без пустот»). Приборы NOVA осуществляют быстрый и точный анализ сорбции азота (или другого некорродирующего газа) на поверхности твердых тел.

Проводимый анализ включает следующие операции.

1. Многоточечный анализ поверхности по ВЭТ.

2. Одноточечный анализ поверхности по ВЭТ.

3. Определение общей площади поверхности образца.

4. Построение изотермы адсорбции (по 100 точкам).

5. Построение изотермы десорбции (по 100 точкам).

- 6. Определение общего объема пор.
- 7. Расчет среднего радиуса пор.

8. Расчет ВЈН распределения пор по размерам (на основании изотерм адсорбции и десорбции).

9. Аппроксимация объема и плотности образца.

Другие вычисления могут быть выполнены с использованием дополнительной программы NOVAWin2.

Подготовка образца

Перед началом анализа любая проба должна быть дегазирована в потоке газа или под вакуумом.

Дегазация под вакуумом. Взвесьте пустую ячейку, добавьте в нее пробу (достаточное количество для получения общей площади поверхности от 2 до 50 м²), вставьте ячейку с пробой в карман нагревательной оболочки, присоедините к ячейке эластичную трубку и закрепите ее. Установите переключатель температуры дегазации на нужное значение. Включите дегазацию включением нагрева оболочки. По истечении времени, достаточного для полной дегазации образца, отключите нагрев оболочки. Дайте ячейке с образцом остыть. По готовности начните анализ образца, для этого отсоедините ячейку, взвесьте ее, чтобы получить чистый вес высушенного и дегазированного образца.

Настройки анализа

Оператор должен выбрать тип анализа, условия его проведения и обработки полученных данных.

Опция «Preset Analysis» позволяет оператору перед началом анализа ввести все необходимые данные: код оператора, номер аналитической станции, имена файлов настройки, номер ячейки, код пробы, комментарий, вес пробы и коррекцию NOVA веса пробы. Введенную информацию можно сохранить и использовать при проведении анализа. Вся необходимая информация будет в нужное время появляться на дисплее. Сообщения типа «fill LN2 in dewar» (налейте жидкий азот в дьюар) или «place P_0 cell in station» (установите ячейку P_0 в аналитическую станцию) появляться не будут. Предварительную настройку анализа должен проводить только опытный оператор. Такая настройка особенно эффективна при проведении серии идентичных анализов.

Проведение анализа

Включите подачу газа на прибор и обеспечьте давление азота 10 psi.

Подготовьте образец для исследования (измельчите в агатовой ступке при необходимости) и возьмите требуемую массу из расчета, что полная поверхность образца ориентировочно должна находиться в диапазоне 2...50 м² (например, если ориентировочная удельная поверхность образца 100 м²/г, то требуется масса образца 20...500 мг).

Измерьте массу ячейки, выбранной для анализа, и запишите ее в журнал оператора.

Для измерения массы ячейки используйте специальную баночку (рис. 14, *a*).

Включите весы, нажатием кнопки «Вкл», откройте дверцу и поместите баночку на весы, закройте дверцу. После уравновешивания весов обнулите показания массы баночки нажатием кнопки «Тара» (рис. 14, δ). Откройте верхнюю дверцу весов и аккуратно поместите ячейку в баночку. Закройте верхнюю дверцу весов до возможного максимума, так чтобы дверца не касалась ячейки (рис. 14, ϵ). После уравновешивания весов запишите массу ячейки в журнал оператора (рис. 14, ϵ).

Достаньте ячейку.

1. Засыпьте образец в ячейку с использованием специального загрузочного цилиндра (рис. 14, *d*).

После загрузки обратите внимание на заполненный объем в ячейке, в случае малого объема образца в ячейке примените штырь для уменьшения рабочего объема ячейки и правильно выберите номер калибровки ячейки (на каждой ячейке (рис. 14, *e*) указано два номера, например «7» и «8ш»). Это означает, что в случае использования штыря для уменьшения рабочего объема необходимо выбрать калибровку «8», а без использования штыря – «7». Выбранный номер калибровки ячейки запишите в журнал оператора.

2. В журнал оператора ОБЯЗАТЕЛЬНО напишите ФИО оператора, идентификационный номер образца, массу ячейки и ее калибровочный номер.

3. Установите ячейку в блок дегазации (обязательно без штыря, даже при его необходимости устанавливаем штырь только при анализе образца).

Для установки ячейки в блок дегазации (рис. 14, \mathcal{H}) требуется открутить гайку и вытащить металлический цилиндр с резиновой прокладкой, как показано на рис. 14, *з*, *и*. Взять ячейку в левую руку, правой рукой надеть на ячейку гайку с поджимным кольцом так, чтобы она легла на пальцы левой руки (рис. 14, κ). Надеть на основание ячейки уплотнительное резиновое кольцо (рис. 14, *л*). ОБЯЗАТЕЛЬНО перед установкой в блок дегазации проверьте отсутствие инородных тел между уплотнительным кольцом и ячейкой. Аккуратно вставьте ячейку с уплотнительным кольцом в приемный отсек блока дегазации до упора (рис. 14, *м*, *н*). Закрутите гайку от руки с максимальным усилием







а









е



ж

Рис. 14. Схема проведения измерения (см. также с. 57, 58)







к

3





л



м



н











р



Рис. 14. Окончание

4. Установите требуемую температуру дегазации (рис. 14, o). Таким образом, мы установили одну ячейку в блок дегазации (рис. 14, n). Аккуратно придерживая ячейку, наденьте на нее нагревательный элемент (рис. 14, p). На панели управления нагревательных элементов выставите требуемое значение температуры дегазации и включите нагрев (рис. 14, c). При поточном исследовании образцов следует проводить одновременно дегазацию двух образцов. Установка второй ячейки в блок дегазации осуществляется аналогичным образом.

На панели управления блоком дегазации (рис. 14, m) на переключателе температуры I выставьте требуемое значение температуры (максимальное значение для нагревательного элемента 300 °C). Включите нагрев нагревательного элемента с помощью переключателя 2. Значение действительной температуры наблюдайте по индикатору 3. В случае несоответствия реальной и требуемой температуры подрегулируйте температуру с помощью переключателей I.

3.7. Методика обработки изотерм адсорбции и десорбции

Общая информация

1. Из меню Windows Пуск/Программы/Quantachrome Instruments запустите программу NovaWin. Так как до начала обработки данных необходимо было запустить анализ образца, то программа уже запущена и нужно работать в ней.

2. В окне программы вверху слева в выпадающем меню выберите File/Open (см. рисунок), в появившемся окне из файлов данных выберите нужный и нажмите Открыть. В окне программы появится плавающее окошко с названием graph:Isotherm: Linear: «название файла» с графиками изотерм адсорбции и десорбции (см. рисунок).



3. Далее практически вся работа будет вестись через контекстные меню, вызвать которые можно путем нажатия правой кнопкой мыши в области любого графика, относящегося к данному образцу (см. рисунок).

4. Просмотрите информацию об исследуемом образце: дата анализа, фамилия оператора, код образца, время и температура дегазации, его масса после дегазации, продолжительность анализа, температура анализа, P_0 адсорбтива, точность установления относительного давления P/P_0 при анализе и времени установления равновесия можно взять из контекстного меню Analysis Data (см. рисунок).

Graphs >	Raw Data	Graphs Tables Reports	Isotherm BET
Tables Reports	Isotherm BET	Edit data tags	Langmuir V-t method
Edit data tags Data Reduction Parameters	t-Plot method Langmuir DB method	Data Reduction Parameters Analysis Data	DR method Alpha-S method
Analysis Data	Alpha-S method	Graph Properties Overlay	MP method BJH Pore Size Distribution
Overlay	BJH method Kr(87K) Thio-film PS method	Curves Zoom To	 Kr(87K) Thin-film PS method DH Pore Size Distribution
Zoom To	DH method HK method	Unzoom	HK method SF method
Relati	SF method DA method		DA method ser DFT method
User	DFT Monte-Carlo		Monte-Carlo method Area-Volume Summary Total Pore Volume
	Fractal Dimension Methods	•	Average Pore Size

Fractal Dimension Methods

Analysis Data			
Instrument: NC)VA Instrum	ent version: 0.00	Station: A
Date: 2012/	/11/07 DAT Fi	e: N2B0602.DAT	Cell ID: 12
Software Version:	2.11 Operato	: Shinkarev	Cell Vol: n/a
ID: 0378			
Description: Bannov B	E-3T		
Weight: 0.186800	g Volume 0.000	00 cc Density:	0.00000 g/cc
Comments Bannov E-	ЗT		
Analysis			
Duration: 1216.43	} minutes	Adsorbate gas: Nitrogen	
Bath temperature::	77.35 K	Ambient temperature:	20.00 K
Outgas time:	5.00 hours	Po:	760.23 mmHg
Outgas temperature:	300.00 C	Ads	orption Desorption
Thermal delay:	400 sec	Pressure tolerance	.110 0.120
		Equilibration time	150 150
		Equilibrium timeout	300 300
	IK 🗶 Ca	ncel ? <u>H</u> elp	•

5. Для того чтобы обрабатывать полученные изотермы различными методами, прежде всего необходимо пометить, какие точки изотерм будут взяты и для каких видов расчетов. Это можно сделать, вызвав окно Edit data points из контекстного меню Edit data tags. В появившемся окне с помощью мыши подсвечиваются нужные строчки с данными (в левой части), а затем мышью ставятся галочки в применяемых для них типах обработки в столбце On. После этого, чтобы появились соответствующие пометки в области Tags, надо нажать кнопку Apply to selected в правой части (см. рисунок). Для снятия соответствующих пометок следует проделать то же самое, но галочки ставить в столбце Off.

E	dit data points								
	P/Po	volume	Tags			Or		Off	Clear
	0.00339	47.94269	A					-	
	0.01724	57.73029	A			I.	m	-	Multi point BE I
	0.03430	61.52565	A				S		Single point BET
	0.04670	63.45832	A		_	Г	Т		Statistical thickness
	0.07952	67.47247	A M				÷.	Ξ.	D
	0.10576	70.09274	A M	P		1	۰.		Pore volume
	0.13962	73.53135	A M	P		Г	L		Langmuir data
	0.16841	76.71593	A M	P			Р		Pore size distribution
	0.19848	80.12975	A M	P			÷.,	Ξ.	T OIC SIZE DISTIDUCION
	0.22681	83.91698	A M	P		L.	R		DR and Fractal
	0.25596	88.15977	A S	P					
	0.28668	92.55521	A	P			+	Appl	v to selected
Ų	0 31532	96 96921	8	τ	•		· ·	CPP	,
	🗞 Select <u>A</u> ll	& Select <u>N</u> one		Delete			Mi	cropo	ore BET Assistant
		🦪 ОК	>	Cancel		?	<u>H</u> elp		

Расчет удельной поверхности по методу БЭТ

1. Требуется пометить данные меткой **М** (многоточечный метод) и меткой **S** (одноточечный метод).

2. Для расчета поверхности по многоточечному методу БЭТ обычно берутся точки изотермы адсорбции из диапазона P/P_0 от 0,05 до 0,3. Для начала можно выделить все точки из этого диапазона, а затем поочередно удалять лишние, но только следует обязательно сохранять непрерывную последовательность данных. Для образцов, содержащих микропоры, этот диапазон может сдвигаться в область более низких давлений.

3. Для расчета поверхности по одноточечному методу БЭТ обычно берется точка с максимальным P/P_0 из выбранного диапазона для многоточечного метода. Чтобы посмотреть значение, нужно выбрать в контекстном меню пункт Tables/BET/Single Point Surface Area.

4. Для правильного расчета по многоточечному методу необходимо иметь прямолинейную зависимость $\frac{1}{W((P_0/P)-1)}$ от P/P_0 в выбранном диапазоне. Прямолинейность можно ориентировочно проверить «на глаз» и оценить более точно по коэффициенту корреляции в окне **Multi-Point BET Plot**, вызываемом из контекстного меню **Graphs/BET/Multi-Point BET Plot**. Рекомендуется выбирать такой непрерывный диапазон точек, где коэффициент корреляции не хуже 0,9999 (см. рисунок).



Расчет общего объема пор

Требуется пометка одной точки данных меткой V. Объем будет рассчитываться по заполнению пор жидким адсорбатом до размеров, соответствующих выбранному давлению. Если изотерма подходит к прямой $P/P_0 = 1$ под каким-то определенным углом (не слишком вертикально), то можно взять для расчетов последнюю точку изотермы. В противном случае выбирается точка при меньшем относительном давлении на ветви десорбции, где изотерма имеет небольшой наклон. Если изотерма на конечном участке все же близка к вертикальной, то объем будет вычислен неточно. Посмотреть рассчитанный объем можно, выбрав в контекстном меню пункт Tables/Total Pore Volume/Total Pore Volume (см. рисунок).

🙀 tab:Total Pore ¥	'olume: 201211	06-Угле	род.qps			_ 🗆 🗙			
	Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction								
			for NOVA i	instruments					
			©1994-2012, Quanta	chrome Instr	uments				
			version 11.02						
Analysis				Report					
Operator:	Shinkarev		Date:2012/11/07	Operator:	quantachrome				
Sample ID:	0378		Filename:	20121106-Óã	ëåðíä.qps				
Sample Desc:	Bannov E-3T		Comment:	Bannov E-3T					
Sample weight:	0.1868 g		Sample Volume:	0 cc					
Outgas Time:	5.0 hrs		OutgasTemp:	300.0 C					
Analysis gas:	Nitrogen		Bath Temp:	77.3 K					
Press. Tolerance:	0.110/0.120 (a	ds/des)	Equil time:	150/150 sec (ads/des)		Equil time			
Analysis Time:	1216.4 min		End of run:	2012/11/07 13	3:52:34	Instrumen			
Cell ID:	12								
			Data Reducti	on Parameter	<u>'s</u>				
<u>Adsorbate</u>	Nitrogen		Temperature	77.35	i0K				
	Molec. Wt.:	28.013	Cross Section	n: 16.20	10 A*	Liquid Den			
			<u>Total Po</u> <u>Total Po</u>	<u>re Volume su</u> re Volume	immary				
			Total pore volume = 1.8	91e+00 cc/g fo	r				
			pores smaller than at P/Po	n 3443.0 Å (Diai = 0.99441	neter)	-			
•						► //.			

Расчет среднего размера пор

Требуется пометить одну точку данных меткой V и диапазон данных с пометкой M, т. е. перед выполнением данного расчета необходимо определить удельную поверхность методом БЭТ и рассчитать общий объем пор. Посмотреть рассчитанный средний размер пор можно, выбрав в контекстном меню пункт Tables/Average Pore Size/ Average Pore Size (см. рисунок).

🙀 tab:Average Po	re Size: 201211()6-Угле	род.qps			_ 🗆 🗵
			Quantachrome NovaWin - D	ata Acquisitio	n and Reduction	
			for NOVA	instruments		
			©1994-2012, Quanta	chrome Instr	uments	
			versi	on 11.02		
Analysis				Report		
Operator:	Shinkarev		Date:2012/11/07	Operator:	quantachrome	
Sample ID:	0378		Filename:	20121106-Óã	ëåðíä.qps	
Sample Desc:	Bannov E-3T		Comment:	Bannov E-3T		
Sample weight:	0.1868 g		Sample Volume:	0 cc		
Outgas Time:	5.0 hrs		OutgasTemp:	300.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen		Bath Temp:	77.3 K		
Press. Tolerance:	0.110/0.120 (ads/des)		Equil time:	150/150 sec (ads/des)		Equil timeout
Analysis Time:	1216.4 min		End of run:	2012/11/07 13	:52:34	Instrument:
Cell ID:	12					
			Data Reducti	on Parameter	<u>s</u>	
Adsorbate	Nitrogen		Temperature	77.35	OK	
	Molec. Wt.:	28.013	Cross Section	n: 16.20	0 <u>A</u> r	Liquid Densiț
			Average	Pore Size su	mmary	
			Average pore Diameter =	2.63467e+02	A,	
						Þ

Расчет распределения объема и поверхности пор по их размерам методом ВЈН

Требуется пометить данные меткой **Р**. Для простоты можно выделить все точки адсорбции и десорбции. По умолчанию в расчет будут браться точки с относительным давлением не ниже 0,35. Выбор для расчета изотермы адсорбции или десорбции зависит от морфологии образца и типа гистерезисной петли. Посмотреть графики распределения объема и поверхности пор от их размера, например в логарифмическом масштабе, рассчитанных по изотерме адсорбции можно, выбрав пункты

контекстного меню Graphs/BJH Method/Adsorption/ dV(log d) и Graphs/ BJH Method/Adsorption/dS(log d) соответственно (см. рисунок).



Формирование отчета

После проведения всех необходимых расчетов необходимо сформировать общий отчет об анализе образца и его результатах. Программа NovaWin позволяет самому произвольно формировать отчеты и включать туда исходные данные для анализа, данные о подготовке образца, измеренные точки изотерм, график изотерм, графики и таблицы данных, полученных при расчетах различными методами, сводный отчет о текстуре по всем примененным методам. Можно использовать готовые шаблоны отчетов. Сохраненные шаблоны отчетов можно выбрать из контекстного меню **Reports/«Название отчета»** (см. рисунок).

🐊 reprt:total bgh-ads: 20121106-Углерод.qps	
🖌 Analysis Data 💌 🗵 Analysis Data	
A	dministrative information
Analysis performed on:	
Analysis performed by:	Shinkarev
Comments:	Bannov E-3T
Instrument:	NOVA Station: A
Instrument version:	
Software version:	
	Sample information
ld:	
Description:	Bannov E-3T
Weight:	0.1868 g
Volume:	0 cc
San	ple preparation information
Outgas time:	
Outgas temperature:	
	Analysis information
Ambient temperature:	
Thermal delay:	
Pressure tolerance:	
Equilibration time:	
Equilibration timeout	
J	

В появившемся окне отчета можно просматривать отдельные пункты отчета, перемещаясь по нему или с помощью стрелок влево/вправо или путем выбора в выпадающем меню нужного пункта.

Далее этот отчет можно распечатать, послав на принтер, или сохранить в pdf-файл, послав на виртуальный pdf-принтер.

ПРАКТИКУМ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА

В ходе выполнения практикума студент должен получить навыки проведения и обработки результатов синхронного термического анализа.

Работа № 4 направлена на развитие у студентов навыков определения текстурных характеристик образцов различных пористых углеродных материалов и катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Вся работа с экспериментальными данными будет проводиться в программе NOVAWin. Экспериментальные данные будут получены на приборе Quantachrome NOVA 1000е.

Отчет по работе оформляется на листах формата А4 и должен содержать следующие пункты:

- цель работы;
- описание методики эксперимента и используемого оборудования;
- основные результаты работы;
- выводы.

Работа №4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА

Цель работы: определить текстурные характеристики образца с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота.

Под руководством преподавателя, ведущего работу:

1) бригада студентов получает образец № 1 для исследований в виде гранул с обозначением грубого ориентировочного значения удельной поверхности. Необходимо взвесить требуемое для проведения анализа количество образца исходя из того, что полная поверхность образца должна находиться в диапазоне от 2 до 50 м²;

2) делается запись в журнале экспериментов. Записываются дата, фамилия оператора, номер эксперимента, код образца, номер и масса пустой ячейки для анализа, затем масса ячейки с образцом, температура тренировки образца и время начала тренировки;

3) с помощью встроенной клавиатуры адсорбционной установки отключить дегазацию находящегося на дегазации образца № 2. Вынуть

из станции дегазации ячейку с этим образцом и взвесить ее. Записать массу ячейки с образцом в журнал экспериментов в данные соответствующего анализа. Вставить в ячейку штырь для уменьшения свободного объема и установить ее в станцию анализа;

4) ячейка с образцом № 1 устанавливается в свободную станцию дегазации адсорбционной установки. На ячейку осторожно надевается нагревательный карман. С помощью встроенной клавиатуры адсорбционной установки запускается дегазация под вакуумом. После откачки воздуха из ячейки и выдержки 5 мин включить нагрев кармана до 120 °C. После выдержки 10 мин установить температуру 300 °C;

5) осторожно налить из сосуда Дьюара жидкий азот в термос адсорбционной установки, установить его в держатель установки под станцией анализа. Убедиться в наличии датчика уровня жидкого азота в разъеме рядом со станцией анализа и ячейки малого диаметра для непрерывного определения давления насыщения газообразного азота при температуре жидкого азота (P_0) во второй станции анализа. Убедиться в наличии необходимого давления газообразного азота в линии;

6) перейти к персональному компьютеру и запустить анализ образца из программы NOVAWin в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,005 до 0,995 с получением полных изотерм адсорбции и десорбции;

Таблица 5

Образец	Удельная поверхность $A_{\rm БЭТ}, {\rm m}^2/{\rm r}$	Удельный объем пор <i>V</i> , см ³ /г	Средний размер пор <i>D</i> , нм	Основной диапазон размеров пор, нм
Наново-				
локнистый				
углерод				
Оксид				
алюминия				
Силикагель				
Никельсо- держащий катализатор				

Текстурные параметры образцов

7) получить у преподавателя файлы с готовыми полными изотермами адсорбции и десорбции азота на образцах нановолокнистого углерода, оксида алюминия и силикагеля. В соответствии с прилагаемой методикой обработать в программном пакете NOVAWin эти изотермы и сгенерировать отчет по имеющемуся шаблону, который должен содержать:

величину удельной поверхности по многоточечному методу БЭТ и график;

– величину удельной поверхности по одноточечному методу БЭТ;

- распределение объема пор по их размерам и график распределения;

– распределение поверхности пор по их размерам и график распределения;

- общий объем пор;

- средний размер пор;

8) по результатам обработки изотерм заполнить таблицу и провести сравнение образцов (табл. 5).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое адсорбция, изотерма адсорбции и десорбции, гистерезис?

2. Какая существует классификация пор в зависимости от их размеров? Какие бывают основные виды изотерм адсорбции, чем вызвано их различие?

3. В чем причины возникновения гистерезиса десорбции? Какие вы знаете основные виды петель гистерезиса?

4. Какую информацию о текстуре вещества можно получить по изотерме адсорбции и десорбции на нем?

5. Почему петли гистерезиса смыкаются при понижении давления не ниже определенной величины? Чем это определяется?

6. Что рассчитывают по методу БЭТ? Какие для него приняты допущения? В чем различие одноточечного и многоточечного методов?

7. Как определить общий объем пор исследованного образца по известным изотермам? Какие и в связи с чем при этом могут возникнуть неточности?

8. Как определить средний диаметр пор исследованного образца? Что при этом нужно знать об этом образце?

9. Как рассчитать распределение объема мезопор по их размерам (сущность метода). Какие при этом приняты допущения?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

2. *Paulik J.*, *Paulik F*. Thermal analysis // Compehensive analytical chemistry, 1981, v. 12.

3. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 527 с.

4. Lopes P.C., Francisco A.D., da Silva L.R. D. Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide. Materials Letters 57 (2003) 3397–3401.

5. Duval C. Inorganic thermogravimetric analysis. – Amsterdam: Publisher, Elsevier Pub. Co., 1963.

6. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2 ч. Ч. 1: пер. с англ. / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 558 с.

7. *Mayoral M.C., Izquierdo M.T., Andre's J.M., Rubio B.* Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis // Thermochimica Acta 370 (2001) 91–97.

8. *Ramos-Sánchez M.C.*, *Rey F.J.*, *Rodríguez M.L.*, *Martín-Gil F.J.*, *Martín-Gil J.* DTG and DTA studies on typical sugars. // Themochimica Acta, 134 (1988): 55–60.

9. *Price D.M., Hourston D.J., Dumont F.* Thermogravimetry of Polymers. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. pp. 8094–8105.

10. Альмяшев В.И. Термические методы анализа: учебное пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. – СПб.: СПбГЭУ (ЛЭТИ), 1999. – 40 с.

11. Nova *e* series/NovaWin & NovaWin-CFR gas sorption system operating manual // Quantachrome Instruments, USA, 2012.

12. Nova operation manual. High speed gas sorption analyzer ver. 10.0 and above // Quantachrome Instruments, USA, 2008.

13. *Линсен Б.Г.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. – М.: Мир, 1973.

14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970.

15. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999.

16. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. – Netherlands: Springer, 2006.

оглавление

Введение	3
1. Общие сведения о термическом анализе	5
2. Описание методов термического анализа	8
2.1. Термогравиметрический анализ	8
2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	11
Практикум по термическому анализу	15
Работа № 1. Определение потери массы материала при его нагревании в окислительной и инертной среде	16
Работа № 2. Определение температуры фазового перехода	29
Работа № 3. Определение теплового эффекта фазового перехода	32
3. Низкотемпературная адсорбция азота	38
3.1. Общие положения	40
3.2. Расчет удельной поверхности по методу Брунауэра, Эмметта и Теллера (метод БЭТ)	45
3.3. Одноточечный метод БЭТ	47
3.4. Расчет общего объема пор и их среднего радиуса	48
3.5. Расчет распределения объема пор по их размерам. Метол Баррета. Лжойнера и Халенлы (ВЈН).	49
3.6. Анализ образца	53
3.7. Методика обработки изотерм адсорбции и десорбции	59
Практикум по низкотемпературной адсорбции азота	67
Работа № 4. Исследование текстурных характеристик образцов	(7
с помощью метода низкотемпературнои адсорбции азота	67
Список рекомендуемои литературы	/0

Баннов Александр Георгиевич Попов Максим Викторович

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ АЗОТА

Учебное пособие

Редактор Л.Н. Ветчакова Выпускающий редактор И.П. Брованова Корректор И.Е. Семенова Дизайн обложки А.В. Ладыжская Компьютерная верстка Л.А. Веселовская

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 25.03.2019. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 50 экз. Уч.-изд. л. 4,18. Печ. л. 4,5. Изд. № 8. Заказ № 627. Цена договорная

> Отпечатано в типографии Новосибирского государственного технического университета 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20