

固体比表面及全孔分布的测定

所用仪器：Micromeritics Tristar 3020 型。（介孔孔径分布的测定）

实验操作步骤：

主要分为样品活化、样品分析和数据处理三部分。

1) 样品活化

- a) **称空管（带橡皮塞）质量。**取洗净干燥的样品管 1 根，记下编号，并盖上对应编号橡皮塞（正常情况下物化实验中样品管均已洗净干燥）。然后在电子分析天平上称得准确质量（1. 称重时一定要盖上橡皮塞；2. 由于样品管太长，天平上端玻璃门不能合上，在称量时盖上自制顶盖挡风，注意不要碰到样品管；3. 为了避免用力过大改变天平量程，先将白色泡沫底座放在天平托盘上去皮，然后取出来插上样品管，再轻轻放在天平托盘上，盖上自制顶盖，称重）。
- b) **加样。**用称量纸称取约 0.1 g 样品，通过长颈漏斗直接加到样品管底部。
- c) **接上脱气站。**在样品管上依次套上螺帽、不锈钢内衬和 O 型圈，将其接入 VacPrep 脱气站的一个接口上（1. 最好装入与样品管编号对应接口，便于区分；2. 此时面板上旋钮处于“stop”位置）。将面板上对应编号旋钮扳至“Vac”位置，开始抽空样品（1. 真空计上显示真空度会显著下降；2. 在样品管与抽空橡皮管连接处有一个白色的金属旋钮，可以通过它调节抽气速度。对于粉状样品，为了避免一开始抽气太快带走样品，可先关闭此旋钮，再逐渐开大；对于块状样品，可以一开始就旋到较大的适当位置；3. 注意如果转过头此旋钮会掉下来）。将加热孔（里面的一组孔）中的金属传热套取出，放入样品管后，再将传热套套上。
- d) **装其余样品。**按 a) - c) 同样操作将其余 5 个样品管装上脱气站，记下各样品管编号、质量和装入样品名称。在本实验中，用于孔分布测定的三个样品一直处于样品管中，活化时从分析站上取下对应的样品管，把外面的白色恒温夹套取下（切记，否则会烫坏此夹套），直接装入脱气站。该三个样品的空管质量可从相关教师处获得。（三个样品管取下后，分析站上接口处需要套上专门的堵头，以防止空气中水蒸气污染管道）。
- e) **活化。**打开脱气站总开关（在仪器背面，打开后面板上会显示当前温度，正常情况已经打开），调节设定温度为 350℃，开始加热活化样品。待样品温度升至 350℃后继续活化 2 小时。

（如果样品中含水量较多，需要先将样品在烘箱中 100℃或合适温度下预先除水再接入脱气站，防止水在样品管壁冷凝。如果样品在水热处理时容易坍塌，可以先将温度设定至 90℃，在该温度下活化 0.5-1 小时后，再升至 350℃活化 2-4 小时。如果时间充足，可以活化 4 小时及以上）。

2) 样品分析

- a) **称量活化后样品质量。**待样品活化结束后，此时真空度应在小于 80 mT (~0.08 mmHg 或 10 Pa)，可将加热温度设置为 20℃，停止加热样品。将样品管上面传热套取走，并将样品管从加热孔中取出，放入外面一排孔中冷却。约 10 分钟后，可将样品管放到脱气站外空气中进一步冷至室温（大约还需要 5 分钟）。准备好对应编号橡皮塞，将面板上对

应编号的旋钮搬至“gas”位置回气，计时 45 秒左右，将旋钮搬至“stop”。将样品管从脱气站软管中取出，迅速套上对应编号橡皮塞，在电子分析天平上**准确称重**。

- b) **装上分析站**。转开分析站有机玻璃罩，将活化好样品管上的橡皮塞去掉，套上白色恒温夹套（推到底部），穿过仪器中温度传感器上的白色泡沫，按顺序装上螺帽、金属内衬管和 O 型圈，将样品管装上分析口，并旋紧螺帽，记下**样品管对应的分析口编号**。再按同样步骤装上另外两根样品管。然后将圆盘形白色泡沫推至最上端。（**为了装样方便，可先装最里面的一个分析口（编号 3），再装前面的两个分析口**）
- c) **装液氮**。用专用量液氮高度棒检测杜瓦瓶中液氮高度，一般液氮液面应处于棒底部到开孔处之间。若太少，可从大液氮储存罐中补充。方法为：戴上隔热手套，将杜瓦瓶放置地上，一手抓住液氮罐柄，另一手托住液氮罐底部，慢慢倾斜使液氮倒于杜瓦瓶中，然后将液氮罐放入仪器底座中。（**切记：1. 液氮温度很低，会迅速冻伤皮肤，不要直接接触到液氮，此操作过程一定要带上专用隔热手套保护手；2. 倒液氮不要倒得太快，倒入一定量液氮入杜瓦瓶后，会出现液氮爆沸现象。等液氮气化平缓后再缓慢继续液氮。**）
- d) **设置参数**。打开计算机上 TriStar II 3020 软件，点击主界面上“file”→“new sample”，进入到参数输入界面。

✚ 如该样品只测 BET 比表面积，点击下面的“Replace All”，在“Data”目录下查找到“BET-物化.SMP”文件，点“load”调出该文件。这时“Sample”会显示“BET”，参数会自动更改到合适值。只需再把样品名称和质量输入即可。质量输入时可以从“Enter”直接输入样品活化后质量，或者点“Calculate”输入空管以及样品+管质量，由程序自动算出。然后点击“Save as”取文件名保存，**记下文件名**，再点“Close”关闭此界面。按同样方法将另外两个样品的方法建好，保存并**记下不同的名称**。

✚ 如果该样品做孔分布，点击下面的“Replace All”，在“Data”目录下查找到“BJH-物化.SMP”文件，点“load”调出该文件。其余操作同上。

（如果在样品管中加入了减少死体积用的玻璃填充棒，则方法选“ZJM-BET”及“ZJM-BJH”。该方法与前面方法的差别在于在“sample tube”中选中了“Use filler rod”）

✚ 方法建好后，点击“Unit 1”→“Sample Analysis”，进入分析界面。分别通过“Browse”找到对应三个分析口的样品方法文件，调入后检查质量是否相符。如没有问题，点击下面“Start”，开始分析样品。

✚ 点击“Unit 1”→“Show Status”，可以显示观察界面了解样品实时测试状况

- e) 在分析过程中，杜瓦瓶会随程序自动上下两次。测试结束杜瓦瓶会自动降下来。如果只测定 BET 比表面积，分析时长大约 1.5 h 左右；如果测定孔径分布，则需 4 h 以上时间，与所测样品有关。
- f) 杜瓦瓶刚降下来时，样品管温度很低，会结白霜，不要去碰样品管。待样品管温度恢复到接近室温时，管上白霜会自动消去（约需 15 min）。杜瓦瓶降下来后可以按步骤“a)”先去称量活化样品，待白霜消失后按“b) -e)”进行下一批样品测定。

取下仪器上已测完三根样品管（**注意里面的 O 型圈和金属内衬管不要掉了**），取下管上的螺帽、金属内衬管、O 型圈和白色的恒温夹套。

（注意：本实验中我们先测定活性 C、TiO₂（金红石）和 P25-TiO₂（锐钛矿）三个样品的比表面积，然后测定 NaY 沸石，SBA-15 和 γ -Al₂O₃ 三个样品的孔径分布曲线。测定孔分布当天不能得到结果，需要第二天过来处理，并通过 ftp 上传文件；

做完 N₂ 气吸附测试实验的样品不要抛弃，倒入原来的样品瓶中，可以重复使用；

做完 BET 比表面积三个样品回收后样品管洗干净，放入甲 401-1 烘箱烘干；做完孔分布的三个样品管取下后头上橡皮塞放置于样品管支架，待第二批同学实验时直接进行活化。）

3) 数据处理

a) **保存数据。**在主界面上点击“Report”→“Start report”，选择需要报告的文件名，双击后，选择“Preview”→“OK”。

✚ 如果只测定 BET 比表面积，则点中“Summary, BET”，然后“OK”，出现报告页面。点中右边的“Save as”，将保存类型选为“xls”保存于所选位置。(可以再保存一份“Unicode text”类型文件)

✚ 如果测定孔径分布，则点中“Summary, Isotherm, BET, BJH adsorption, BJH desorption”，然后点“OK”，出现报告页面。点中右边的“Save as”，将保存类型选为“xls”，保存于所选位置。(可以再保存一份“Unicode text”类型文件)。**保存时使用新格式化 U 盘，防止引入病毒。**

b) 数据处理：

✚ 将六个样品的 BET 比表面积整理成三线表；

✚ 在同一个图中用“点线”模式画出后三个样品的吸附-脱附等温线，其中纵坐标为吸附量 (Quantity adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$))，横坐标为相对压力(Relative pressure)。不同曲线用不同符号标出；

✚ 在同一个图中用“点线”模式画出后三个样品的孔径分布曲线，其中纵坐标为 $dV/d\log(D)$ ，横坐标为 Pore Diameter (nm)。(注意文件中同时包含了吸附线和脱附线算出的两组数据，一般用脱附线算出的 $dV/d\log(D)$ 来画图，但对于 SBA-15,文献中一般用吸附线算出的 $dV/d\log(D)$ 来画图) 不同曲线用不同符号标出。

✚ 如果宿舍里没有电脑处理此图形，可以在每周三和周五上午 9 点-下午 4 点到基础实验楼甲区 125 实验室去处理。

全孔分布的测定

所用仪器：Micromeritics ASAP 2020 Plus 型。（微孔孔径分布的测定）

实验操作步骤：

主要分为样品活化、样品分析和数据处理三部分。

1. 样品活化

1.1 称空管（带橡皮塞）质量。取洗净干燥的样品管（注意该仪器上所用样品管比 Tristar 3020 型仪器上长，不能混用）1 根，记下编号，并塞入自动密封塞（正常情况下物化实验中样品管均已洗净干燥）。然后在电子分析天平上称得准确质量（1. 由于样品管太长，天平上端玻璃门不能合上，在称量时盖上自制顶盖挡风，注意不要碰到样品管；2. 为了避免用力过大改变天平量程，先将白色泡沫底座放在天平托盘上去皮，然后取出来插上样品管，再轻轻放在天平托盘上，盖上自制顶盖，称重）。

1.2 加样。用称量纸称取 0.1 ~0.15 g 样品，取下样品管口的自动密封塞，通过长颈漏斗直接加到样品管底部，然后塞入自动密封塞。

1.3 接上脱气站。在样品管上依次套上螺帽、不锈钢内衬和 O 型圈，将其接入仪器左边的脱气接口上。

1.4 冷阱杜瓦瓶中液氮的添加。将冷阱杜瓦瓶中液氮加至离瓶口约 5 cm 处，用液位检测“十字架”检查液氮液面高度（液面应处于十字架底端和十字架上小孔之间位置）；戴上护目镜和防护手套，小心将杜瓦瓶悬挂在仪器正中的挂钩上。盖上杜瓦瓶保温盖；挂上安全罩。（此步一般由实验管理员完成，正常情况不要随意操作，容易损坏）

1.5 软件设置

打开计算机上 ASAP2020 软件，点击主界面上“File”→“New sample”，进入到参数输入界面。点击下面的“Replace All”，在“Data”目录下查找到“标准方法”文件夹，选中“全孔分析-物化.SMP”文件，点“load”调出该文件，此时仪器参数会自动更改到合适值。点击“Degas conditions”，进入脱气设置界面，将下面的“Vacuum level:”改为“500” μmHg ，其他参数可以不改（如测定其他样品，根据样品的理化性质确定“Hold temp”和“Hold time”的值）。点击左下角“save as”，取名，选取合适的文件夹保存，记下文件名，再点“Close”关闭此界面。

点击“Unit1”→“Start Degas”→确认样品的位置，点击“Browse”，选中设置保存的文件，点击“Open”（如有2个样品同时活化，则需确认另一个样品的位置，点击“Browse”，选中该样品的文件，点击“Open”）。点击“Start”。

（如果样品中含水量较多，需要先将样品在烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 或合适温度下预先除水再接入脱气站，防止水在样品管壁冷凝。如果样品在水热处理时容易坍塌，可以先将温度设定至 90 $^{\circ}\text{C}$ ，在该温度下活化 0.5-1 小时后，再升至 350 $^{\circ}\text{C}$ 活化 2-4 小时。如果时间充足，活化 12 小时及以上结果更准确）。

2. 样品分析

2.1 称量活化后样品质量。等待样品活化结束后，仪器有提示：例如“Degas2: Degas on XXX.SMP completed”，点击“OK”，移开加热套，等样品管冷却至室温，取下样品管，在电子分析天平上准确称重。（由于样品管上带有自动密封塞，可以自动隔绝空气，不需要外加橡皮塞）

2.2 装上分析站。取下分析站上的玻璃填堵，将称好的样品管套上等温夹套（夹套靠近样品管

的球形部分), 依次装上螺帽、不锈钢内衬和 O 型圈, 将样品管装到分析站的分析口上。

2.3 装液氮。戴上防护手套, 将杜瓦瓶内装入合适高度的液氮(液面应处于十字架上小孔处位置), 小心将杜瓦瓶放在升降台面上, 杜瓦瓶的口正对着上方的样品管。拧好 Po 管并使其在样品管的旁边, 挂上安全罩。

2.4 设置参数。点击“Unit1”→“Sample Analysis”→点击“Browse”, 找出前面建好保存的方法文件, 选中文件后点击“Open”, 输入样品质量, 点击“Start”, 仪器将开始分析样品。

2.5 实验过程。点击“Unit 1”→“Show Status”, 可以显示观察界面了解样品实时测试状况。在分析过程中, 杜瓦瓶会随程序自动上下两次。测试结束杜瓦瓶会自动降下来。全孔分布测试大约需要 10~20 小时左右时间。

3. 数据处理

3.1 保存数据。在主界面上点击“Report”→“Start report”, 选择需要报告的文件名, 双击后, 选择“Preview”→“OK”。点击右侧的“Save as”, 取文件名、选择数据文件保存的路径和数据文件保存类型(可以根据需要选择为 Excel 表格、txt 文件、或者 pdf 文件, 建议选择 Excel 表), 保存数据文件。保存时使用新格式化 U 盘, 防止引入病毒。

3.2 绘制吸附/脱附等温线。用“点线”模式画出样品的吸附-脱附等温线, 其中纵坐标为吸附量(Quantity adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)), 横坐标为相对压力(Relative pressure)。

3.3 绘制微孔孔径分布图。从文件中选择“Horvath-Kawazoe Differential Pore Volume Plot”栏中数据绘图, 纵坐标为 Smoothed dV/dw ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$), 横坐标为 Pore Width (nm)。从图中最高点获得样品的最可几孔径。

4. 使用登记

实验结束后必须及时如实填写仪器使用登记记录, 包括测试日期、操作者姓名、测试样品信息及使用情况等内容并签名。

5. 关机 (管理员完成)

日常关机: 关闭软件(直接关右上角的“X”), 关闭计算机; 一般不需要关闭仪器主机电源, 使其处于抽真空状态。