

实验十三 BET 法测定固体比表面

一、实验目的

了解气体在固体表面物理吸附的基本概念，掌握 BET 多分子层吸附理论的基本假设；用 BET 色谱法测定硅胶、活性炭、沸石等的比表面。

二、实验原理

处于固体表面上的原子或分子有表面(过剩)自由能，当气体分子与其接触时，有一部分会暂时停留在表面上，使得固体表面上气体的浓度大于气相中的浓度，这种现象称为气体在固体表面上的吸附作用。通常把能有效地吸附气体的固体称为吸附剂；被吸附的气体称为吸附质。吸附剂对吸附质吸附能力的大小由吸附剂、吸附质的性质，温度和压力决定。吸附量是描述吸附能力大小的重要的物理量，通常用单位质量(或单位表面面积)吸附剂在一定温度下在吸附达到平衡时所吸附的吸附质的体积(或质量、摩尔数等)来表示。对于一定化学组成的吸附剂其吸附能力的大小还与其表面积的大小、孔的大小及分布、制备和处理条件等因素有关。一般应用的吸附剂都是多孔的，这种吸附剂的表面积主要由孔内的面积(内面积)所决定。固体所具有的表面积称为比表面。比表面和孔径大小及分布是描述吸附剂的重要宏观结构参数。

测定固体比表面的基本设想是测出在吸附剂表面上某吸附质分子铺满 1 层所需的分子数，再乘以该种物质每个分子所占的面积，即为该固体的比表面。因而，比表面的测定实质上是求出某种吸附质的单分子层饱和吸附量。

测定吸附量的一般原则是在一定的温度下将一定量的吸附剂置于吸附质气体中，达到吸附平衡后根据吸附前后气体体积和压力的变化或直接称量的结果计算吸附量。测定方法一般分为动态法和静态法两种。前者有常压流动法、色谱法等；后者有容量法、重量法等。

对于一定的吸附剂和吸附质，在指定温度下吸附量与气体平衡压力的关系曲线称为吸附等温线。吸附等温线有多种类型，描述等温线的方程称为吸附等温式(方程)。BET 方程是多分子层吸附理论中应用最广泛的等温式。

BET 理论的基本假设是：吸附剂表面是均匀的；吸附质分子间没有相互作用；吸附可以是多分子层的；第二层以上的吸附热等于吸附质的液化热。由这些假设出发可推导出 BET

二常数公式

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

式中V是在气体平衡压力为P时的吸附量；V_m是单分子层饱和吸附量；P₀是在吸附温度时吸附质气体的饱和蒸气压；C是与吸附热有关的常数。

显然，若实验结果服从BET方程，则根据测定结果以P/V(P₀-P)对P / P₀作图可得一直线，由该直线的斜率和截距可求出V_m

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} \quad (2)$$

若V_m以标准状态下的体积(ml)度量，则比表面S为

$$S = \frac{V_m N_A \sigma}{22400W} \quad (3)$$

式中：N_A是Avogadro常数，σ是每个吸附质分子的截面积，W是吸附剂质量(g)，22400是标准状态下 1mol气体的体积(ml)。

吸附质分子的截面积可由多种方法求出，其中应用较多的一种可利用下式计算

$$\sigma = 1.09 \left(\frac{M}{N_A d} \right)^{2/3} \quad (4)$$

式中：M为吸附质的分子量，d为在吸附温度下吸附质的密度。对于氮气，在 78K时σ常取的值是 0.162nm²(16.2Å²)。

BET二常数公式的应用范围是P/P₀在 0.05 至 0.35 之间，这是在测定吸附量和数据处理时要特别注意的。

当 C>>1 时(对于许多吸附剂在-196℃吸附氮时 C 值常都很大)，式(1)可简化为

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{P}{V_m P_0} \quad (5)$$

即P/V(P₀-P)对P / P₀作图所得直线截距近于零,故而

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率}}$$

因此，在这种情况下只要选测P / P₀在 0.05 至 0.35 间任一点的吸附量V值，即可按(5)式计算出V_m。此方法是在特定条件下BET法的简便方法，常称为一点法。

本实验以BET二常数公式为基础，在F.M. Nelson和Eggeertsen's等气相色谱原理的基础上

进行，以氦气作为载气，氮气为吸附质，根据BET二常数公式 P / P_0 在 0.05 至 0.35 之间的要求，按 $N_2:He=1:4$ 混合气通入样品管，当装有待测样品的样品管处于液氮温度时，混合气体中的氮气被样品所吸附，这样流经样品管的混合气体的 N_2-He 比例由于其中的 N_2 被吸附剂吸附而使流出样品管的混合气 N_2-He 比例改变。另一方面，各种气体的导热系数是不同的，氦的导热系数为 33.6×10^5 (Cal/cm · sec · °C)，而氮的导热系数为 5.66×10^5 (Cal/cm · sec · °C)。氮、氦气体比例的变化导致热导池与匹配电阻所构成的惠斯登电桥中A、B两端电位失去平衡而产生电位差，因此电位差的变化实际上就反映了混合气体中 N_2-He 比例的变化情况。本实验利用计算机通过采样板将其记录下来得到一个近似于正态分布的记录峰，当样品管温度由液氮温度上升时，样品管中吸附剂吸附的氮发生脱附而得到的峰为解吸峰。对解吸峰曲线进行积分可得到其面积，通过已知标样的峰面积 A_0 、标样重量 M_0 、比表面积 S_0 和未知样品峰面积 A_1 、样品重量 M_1 就可以计算出待测样品的比表面积 S_1 。

$$S_1 = \frac{M_0 \times A_1}{M_1 \times A_0} \times S_0 \quad (m^2/g)$$

三、实验仪器设备及流程

BET自动氮吸附比表面仪，样品管吹风电炉，1:4 N_2-He 混合气体，分析天平，液氮，各种标样以及待测样品等。

四、实验操作步骤

1. 样品管的准备：用重铬酸钾与浓硫酸配置的洗液浸泡后用蒸馏水冲刷并烘干。
2. 标样及待测样品进行烘干、恒重等预处理后，用精度为 0.1mg 的分析天平准确称取标样与待测样品的质量，分别用漏斗加入样品管中并记录。样品的质量按照实验前估计的比表面积与样品量的乘积和标样的质量与比表面积的乘积大致相等的原则确定。
3. 安装样品管：在装好样品的样品管两侧分别装入定位螺母后套入两个密封橡胶圈，装入样品管接口中，拧紧螺母。标准样品一定要装在左侧第一的位置。要求安装紧密，防止漏气。
4. 打开氮氦混合气的阀门，调节减压阀，使流入、流出气体流量计高度在 60~70 为宜。打开吸附仪电源开关，接通气体后约 5~10 分钟至气体流量稳定后，调节热导池电位粗、细调节旋钮，使热导池电位平衡，即显示值为 0。(警告：气路未接通前不得打开电源开关，否则热导池可能被烧毁！结束时，一定要先关闭电源再关气，

否则热导池可能被烧毁！)

5. 设定计算参数：在电脑中输入 X 轴、Y 轴坐标，阈值，基线测定时间，样品数量，质量，标样比表面积等相关数据。
6. 低温吸附
 - (1) 在保温杯倒入适量液氮，尽量使液面高度一致，并保证样品管能完全浸入且液氮不至溢出。(警告：液氮能冻伤人体，操作时应戴手套保护勿将液氮溅洒至人体皮肤表面！)
 - (2) 将盛有液氮的保温杯正确放在升降台上，不要让样品管碰到杯臂。把升降台控制开关拨至“上升”位置，升降台将升起保温杯，当样品管完全浸入后，升降台会自动停止。
 - (3) 样品管被液氮冷却后，因为热胀冷缩，空气被吸进热导池中，导致通过热导池的氮、氮混合气的比例改变，热导池失去平衡，此时热导池的电位计读数为正值。
 - (4) 随着氮、氮混合气逐渐流入，气体氛围恢复为氮、氮=1: 4，热导池恢复平衡，电位计读数为 0，此时，被测样品开始在液氮温度下吸附氮气。热导池电位计的读数迅速减小至一负值，然后逐渐增大。
 - (5) 被测样品吸附氮气达到平衡后，即吸附饱和气体恢复为氮、氮=1: 4，热导池恢复平衡，热导池电位计的读数接近 0，此时点击计算机中“完成”图标，吸附完成。(*若时间设置太小，计算机显示“吸附完成”时，延续一段时间至热导池电位计读数恢复为 0，否则测试结果不准确。*若待测样品比表面积小、对氮气的吸附能力弱或者吸附速度慢，则吸附时间较长且热导池电位计的读数不能恢复为 0 而恒定在一个较小的值，如-0.1 或-0.2，此时也可视为吸附达平衡，调节零位后即可进行解吸。*吸附达平衡后热导池电位计的读数越接近 0 则测试结果越准确。)

7. 升温解吸附

被测样品吸附平衡后，即可开始用约 60℃温水升温解吸。解吸应从左侧第一位置(即标样样品)开始从左至右依次对被测样品进行升温解吸，顺序不可颠倒，操作方法如下：

- (1) 将 1 号位置样品管下降，换上装温水的保温杯升起升降台使样品管装有样品的部分全部浸入温水中，即可使样品温度上升，进行解吸；
- (2) 升温开始则热导池的电位计读数开始变化，当读数接近 0 时点击“开始”图标，计算机开始记录采样数据，得到一个接近正态分布的解吸峰。在此过程中，计算机计算出解吸峰的面积。

(3)解吸完成后，热导池电位计读数恢复为 0，计算机也得到一个完整的解吸峰。点击“暂停”图标，完成一个样品的解吸操作。

(4)重复上述步骤进行 2、3、4 号位置样品的操作，直至所有样品解吸完成，点击“停止”结束测试。

五、数据处理

点击“开始”图标可查看测试结果；点击打印图标可打印出解吸峰、测试数据等相关资料；点击“保存”可将该次实验结果保存在计算机硬盘中。

六、分析讨论题

1. BET 容量法测定固体表面积的原理。
2. 实验中的注意事项有哪些？分别对实验结果有什么影响？