

# 氣體色譜測定吸附等溫綫及固體比表面

黃茂春 林潤霖 李玉濤

(化學系)

## 摘 要

利用迎頭色譜法流出曲綫，推出了新的計算吸附量及分壓的關係式，測得了八種吸附劑或催化劑的比表面（比表面由 $20\text{m}^2/\text{g}$ — $600\text{m}^2/\text{g}$ ），其值和一般流動法所得到的結果完全一致。實驗表明，色譜法是一個快速的方法。每個數據的測定可在10—30分鐘內完成。

固體比表面的測定，目前大都採用低溫吸附氮的方法。此法不僅設備條件要求較高，需要高真空裝置，而且分析時間較長，因而作為普遍推廣還有困難。1956年 Рубинишсйн<sup>(1)</sup>提出的流動法，具有操作容易、設備簡單的優點，但同樣費時。近十年來氣體色譜法的進一步發展，為快速測定吸附等溫綫及固體比表面提供了一種新的可能。1954年James<sup>(2)</sup>等首先是用氣體迎頭色譜法測得了苯和環己烷在活性炭上的吸附等溫綫的。雖然本法因需要經常改變濃度進行吸附量及相對壓的測量不容易控制，同時死體積的校正也必須在不同柱長下進行，但使氣體色譜法應用於物理化學方面的研究展示了新的可能。此後的發展表明，除了上法外（我們稱它為不連續法）還有三種方法，即熱色譜法<sup>(3)</sup>、沖洗色譜法<sup>(4)</sup>和迎頭色譜法<sup>(5,6)</sup>。這些方法均能快速地獲得吸附等溫綫或固體比表面。一般地說，由於迎頭色譜法是基于物料平衡直接推導出來不需要另作假設，因此結果比較可靠。本工作是在Stock等<sup>(5)</sup>和 Рогинский 等<sup>(6)</sup>的工作的基礎上進行的。作者認為，在他們的工作中沒有考慮死體積的影響是一個不足之處，同時相對壓力的計算也較為麻煩。針對這些問題，我們採用了另一種計算吸附量及相對壓力的方法，利用此法測得了八種吸附劑的比表面，和流動法所得的結果比較是一致的。

本文於1965年2月21日收到。

## 一 基本 原理

如果采用連續进料的方法, 当达到吸脱附平衡时, 再用純惰气冲洗可得到如图1所示的流出曲綫。为了获得吸附等溫綫, 进一步計算固体比表面, 必須进行吸附量及相对压力的測量。

### 一、吸附量的測定

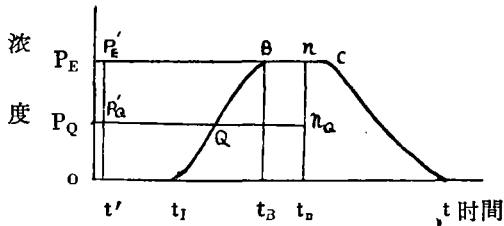


图1 色譜流出曲綫示意图

我們研究吸 附 曲 綫  $ot' t_1 Q$   $Bn$  部分, Glueckauf<sup>(7)</sup> 认为总的进料量正比例于曲綫面积 (以  $\square$  表示)  $\square op_E n t_n$ , 而吸附量正比例于  $\square ot_1 B P_E$ . 但进一步研究指出, 总的进料量应包括三部分, 一部分是没有被吸附的量, 相当于  $\square t_1 t_n n B$ ; 一部分是留在死空間的量, 相当于  $\square ot' P'_E P_E$ ;

一部分是吸附的量, 相当于  $\square t' t_1 B P'_E$ 。

假定  $V$  为吸附物 (如苯——下同) 在实验条件下的揮发速度, 达到吸脱附平衡所需的时间为  $t_n$ , 則总的进料量应为

$$m = vt_n \text{ (毫升)}$$

每克吸附剂所吸附的量

$$a = \frac{m}{g} \frac{\square t' t_1 B P'_E}{\square ot_n n P_E}$$

$$\text{即 } a = \frac{273 \cdot p_A V t_n}{22.4 \cdot 760 T g} \frac{\square t' t_1 B P'_E}{\square ot_n n P_E} \text{ (克分子/克)} \quad (1)$$

$T$ 、 $P_A$  为实验条件下的温度  $^{\circ}K$  和压力  $mmHg$ ,  $g$  为吸附剂的重量克。

設  $p_s$  为实验温度下的苯的饱和蒸气压  $mmHg$ ,  $V_1$  为实验条件下的惰气  $N_2$  經饱和器 (见图2) 的体积速度, 則苯的揮发速度应为<sup>(8)</sup>

$$V = \frac{P_s}{P_A - P_s} V_1 \quad (2)$$

由式(1)(2)得

$$a = \frac{273 \cdot P_A P_s t_n V_1}{22.4 \cdot 760 \cdot T g (P_A - P_s)} \frac{\square t' t_1 B P'_E}{\square ot_n n P_E} \text{ (克分子/克)} \quad (3)$$

按此即可由实验所得的吸附曲綫算出吸脱附平衡时的吸附量。

可以指出, 吸附曲线  $ot_1QBn$  可以看作是由一系列的色谱流出曲线的峰高点叠加而成的。丁景群、朱葆琳<sup>[9]</sup>以电模拟考察不同进料量对色谱流出曲线影响所获得的结果也证明了这一点。又从平衡色谱理论可知, 峰高点是达到吸脱附平衡的, 因此, 上述的结果便可以应用。例如, 对吸附曲线任意点  $Q$ 、吸附量。

$$a = \frac{273 \cdot P_A P_S t_n V_1}{22.4 \cdot 760 \cdot Tg(P_A - P_S)} \frac{\Delta t_{t_1 Q} P'_Q}{\Delta t_n n_Q P_Q} \text{ (克分子/克)} \quad (4)$$

吸附曲线  $t_1QBn$  上其他点的吸附量可按上法类推。

## 二、相对压力的计算

假定吸附物苯的蒸气和惰气为理想气体, 则带有苯饱和蒸气的惰气为另一惰气 (其体积速度为  $V_2$ ) 所冲稀时 (见图 2), 按道尔顿分压定律

$$P = x_1 P_A$$

$x_1$  为苯的克分子分数

$$x_1 = \frac{V}{V + V_1 + V_2}$$

$$\therefore P = \frac{V}{V + V_1 + V_2} P_A \quad (5)$$

由式(2)(5)得

$$\frac{P}{P_S} = \frac{V_1}{V_1 + V_2(1 - P/P_S)} \quad (6)$$

由此可算出达到吸附平衡时的相对压力。为了求出不同浓度 (相对于吸附曲线  $t_1QBn$  上各点) 下达到吸脱附平衡的相对压力, 我们特研究 РоГинский<sup>[6]</sup> 等提出的计算式, 即

$$\frac{P}{P_S} = \frac{22.4 P_A k}{P_S} n \quad (7)$$

$k$  为检定器常数,  $n$  为浓度即曲线上各点对于基线的高度, 如果知道  $k$ , 则由不同的  $n$  值便可算出不同浓度下达到吸脱附平衡的相对压力, 快速简便。但  $k$  值不容易获得, 它必须对进样量有准确的测量, 因此限制了它的应用, 但在同一条件下上式可写成

$$\frac{P}{P_S} = k_1 n \quad (8)$$

比较(6)(8)得

$$k_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2(1 - P_S/P_A)} \frac{1}{n} \quad (9)$$

由此可求得  $k$  或  $k_1$  值。事实上它们不必直接求出。例如, 对吸附曲线  $t_1QBn$  上的点  $B$  来说

$$\frac{P_B}{P_s} = \frac{v_1}{v_1 + v_2(1 - P_s/P_A)} \frac{n_B}{n} \quad (\text{此处 } n_B = n)$$

对于任意点  $Q$  來說

$$\frac{P_Q}{P_s} = \frac{v_1}{v_1 + v_2(1 - P_s/P_A)} \frac{n_Q}{n}$$

$$\text{即 } \frac{P_Q}{P_s} = \frac{P_B}{P_s} \frac{n_Q}{n_B} = \frac{P}{P_s} \frac{n_Q}{n} \quad (10)$$

由此可算出吸附曲线上各点(相对于不同浓度)的相对压力。

三. 吸附等温线的获得及固体比表面的测定。

按上述讨论的方法可算出  $a$  和  $P/P_s$ , 并以  $a$  对  $P/P_s$  作图便可得到某蒸气在某吸附剂上的吸附等温线。如果按 BET 方程式以  $\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)}$  对  $P/P_s$  作图可由直线的斜率和截距算出饱和吸附量  $a_m$  并按下式计算固体比表面

$$S = a_m N_0 \sigma$$

$N_0$  为亚佛加法罗常数,  $\sigma$  为吸附物苯的分子截面积。

### 三 实 验 部 分

#### 一、实验仪器

图 2 是实验装置

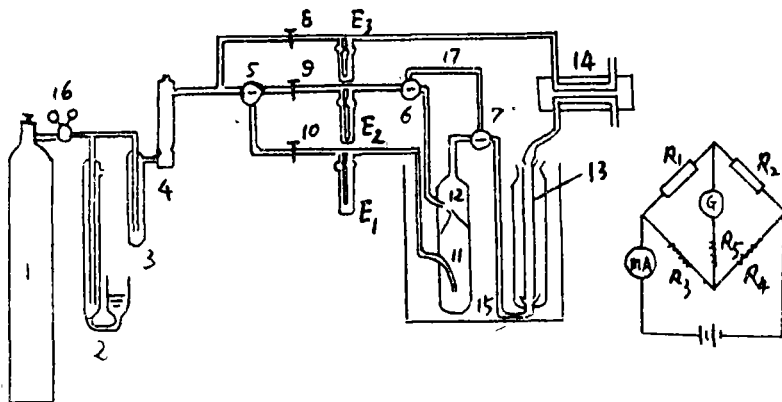


图 2 实验装置

1. 鋼筒; 2. 穩压器; 3, 4. 干燥器; 5, 6, 7. 三通后塞; 8, 9, 10. 夹子;  
11. 飽和器; 12. 混合器; 13. 色譜柱; 14. 热传导池; 15. 恒溫器;  
16. 減压伐; 17. 管道;  $E_1 E_2 E_3$  流速計; G. 檢流計。

## 二、实验手續

开始实验时, 轉动三通活塞567, 使鋼筒出来的偶气  $N_2$  經两路流入, 一路是經流速計  $E_3$  直接通入热传导池参考臂流出, 一路是經流速計  $E_2$ 、活塞67(不通过混合器12) 进入装有定量的吸附剂的色譜柱后通入热传导池測定臂后放空。在恒溫和流速稳定的条件下, 調节平衡点位置(平衡点以光点反射檢流計指示出来)。当光点不变时, 轉动三通活塞567, 使  $N_2$  气流从三路流入, 除偶气經  $E_3$  至热传导池参考臂外一路是經  $E_1$  其流速为  $v_1$ 、飽和器11至混合器12, 一路是經  $E_2$  其流速为  $v_2$  进入混合器12(但不經過管道17), 此混合器中的混合气体經活塞7、色譜柱13、进入热池測定臂后放空、与此同时开动停表、并用檢流計追踪濃度变化。这样, 帶有一定濃度吸附物苯的蒸气不断进入色譜柱, 最終使得色譜柱中吸附剂 吸附物質的量达到飽和, 此时光点不再变化。如果再以純偶气冲洗, 則被吸附的物質又进行脫附过程, 当檢流計的光点回到最初的位置时, 表示实验結束。若以時間对檢流計光点偏轉的讀数作图, 可得到如图1所示的流出曲綫。

## 四 結果和討論

一, 为了清楚起见, 特用苯在硅胶 II 上的吸附色譜图为例來說明。图 3 是本实验所得的流出曲綫。实验条件如下: 苯为吸附物,  $N_2$  为偶气, 硅胶 II 0.3367克, 实验溫度  $30.0^\circ\text{C}$ ,  $P_s = 119.3\text{mmHg}$ ,  $P_A = 760.8\text{mmHg}$ ,  $v_1 = 13.1\text{ml/分}$ ,  $v_2 = 55.3\text{ml/分}$ (已校正至标准状态),  $t_n = 26\text{分}$ ,  $n = 86.4\text{mm}$ 。从式(3)可知, 如果把  $v_1$  換算成标准状态, 則

$$a = \frac{v_1 t_n P_s}{22.4 \cdot 10^3 \text{g}(P_A - P_s)} \frac{\square b' t_1 B P'_E}{\square o t_n n P_E}$$

(克分子/克)

为了簡便令  $M$  为吸附量的面积(已扣除了死体积的),  $A$  为总的进样量,

$$\therefore a = \frac{v_1 t_n P_s}{22.4 \cdot 10^3 \text{g}(P_A - P_s)} \frac{M}{A}$$

$$\text{即 } a = \frac{13.1 \cdot 26 \cdot 119.3}{22.4 \cdot 10^3 \cdot 0.3367(769.8 - 119.3)} \frac{M}{A} = 8.39 \cdot 10^{-3} \frac{M}{A}$$

$$\text{而 } \frac{P}{P_s} = \frac{v_1}{v_1 + v_2(1 - P_s/P_A)} \frac{n_0}{n}$$

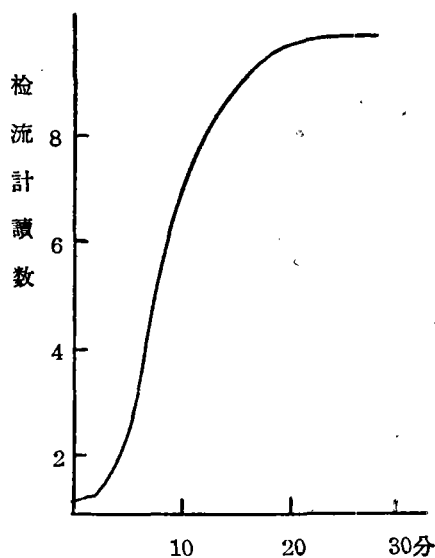


图 3 色譜流出曲綫

$$= \frac{13 \cdot 1}{13.1 + 55.3(1 - 119.3/760.8)} \frac{n_0}{n} = 2.54 \cdot 10^{-3} n_0$$

利用上述兩式對圖3的曲線作了計算，其結果列於表1。

表1 實驗數據

$n_0$ mm	$M_{mm}^{-2}$	$A_{mm}^{-2}$	$M/A$	a 克分子/克	$P/P_s$	$P/P_s$
						$a(1-p/p_s)$
23.4	666.4	3042	0.219	$1.84 \cdot 10^{-3}$	0.0593	34.3
32.4	954.4	4212	0.227	$1.91 \cdot 10^{-3}$	0.0822	46.8
41.4	1273.9	5382	0.237	$1.99 \cdot 10^{-3}$	0.105	58.9
54.4	1803.4	7072	0.255	$2.14 \cdot 10^{-3}$	0.138	74.7
67.4	2482.9	8762	0.283	$2.38 \cdot 10^{-3}$	0.171	86.6
86.4	3928.4	11232	0.350	$2.94 \cdot 10^{-3}$	0.219	95.3

圖4是苯在此矽膠II上的吸附等溫綫，圖5是  $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)}$  對  $P/P_s$  的關係圖，由此求出斜率為471，截距為7.8， $a_m$  為  $2.09 \cdot 10^{-3}$ ，如果苯的分子截面積以  $40A^{02}$  計，則算出此矽膠的比表面積為  $504m^2/g$ 。

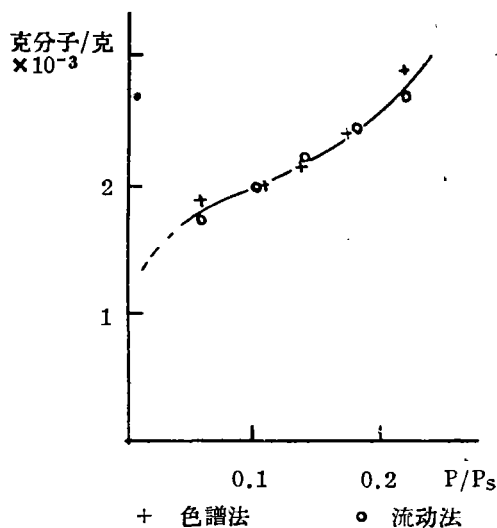


圖4 吸附等溫綫

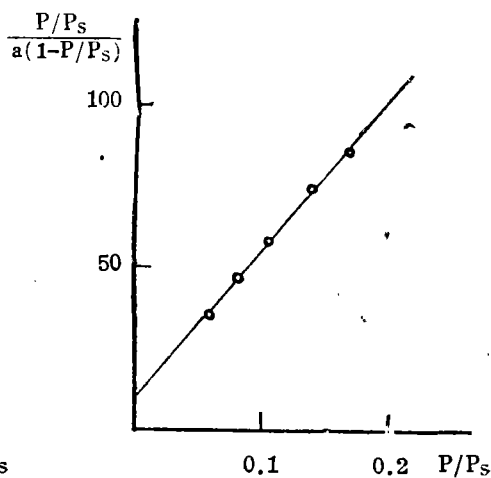


圖5  $\frac{P/P_s}{a(1-p/p_s)}$  -  $P/P_s$  關係

## 二、結果討論

### 1、本法結果重視性的檢查

表 2 是一些样品重复測定的結果，說明重視性是很好的。

表 2 結果的重复性

吸 附 剂	比 表 面 $m^2/g$			平均法
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	$m^2/g$
英 国 硅 胶	393	381	391	388.3
上 海 硅 胶	504	516	504	508
硅 胶 VI	590	599	571	586
德 制 人 造 沸 石	100	99.5		99

2. 和流动法結果比較

图 6-8 是用色譜法和流动法測得苯在一些硅胶上的吸附等溫綫的比較，表 3 是八种固体比表面的比較，說明也是一致的。

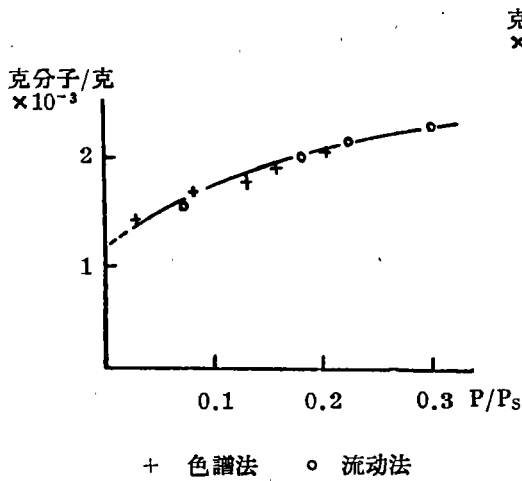


图 6 吸附等溫綫(英国硅胶)

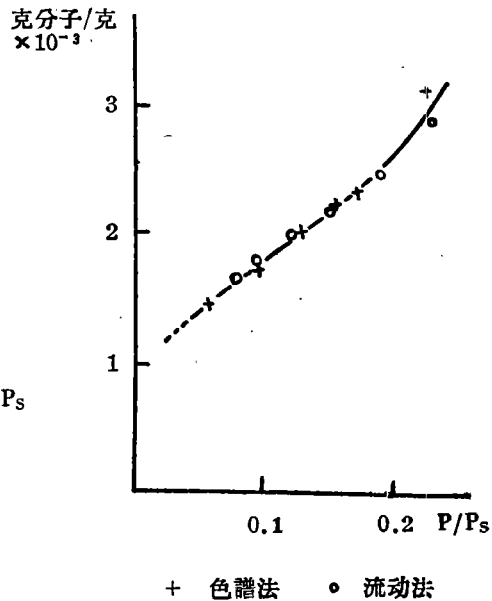


图 7 吸附等溫綫(V硅胶)

表3 用两种方法計算的  
結果比較

吸 附 剂 〔注〕	比 表 面 $m^2/g$	
	色 譜 法	流 动 法
英国硅胶	388	395
上海硅胶	508	531
硅胶Ⅳ	495	485
硅胶Ⅴ	524	542
硅胶Ⅵ	586	562
德制人造沸石	99.8	97.6
碱性氧化铝	108	112
保温砖	17.9	19

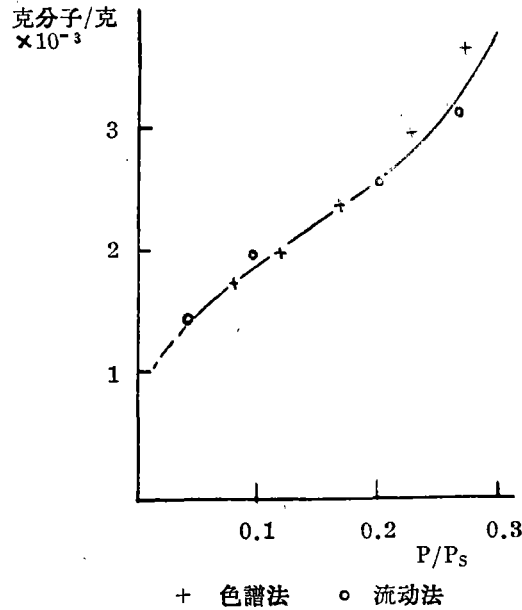


图8 吸附等溫綫(Ⅵ硅胶)

### 3. 关于色譜区域擴張的問題,

在极端的情况下,即如果忽略死体积的影响及纵向扩散完全被消除时,則色譜流出曲綫应为图1中的曲綫 $O t_n$ 所示,此时吸附剂吸附的量就相当于总的蒸气所进的样,故由式(3)得到。

$$a = \frac{273 \cdot P_A P_S t_n V_1}{22.4 \cdot 760 \cdot T \cdot g (P_A - P_S)} \quad (12)$$

此即为当年 James 等<sup>(2)</sup>用来計算吸附等溫綫的基本关系式。在一般的情况下,纵向扩散是不可忽略的,从本实验如图3也看出了这点,因此不能用上式計算,否則将引起很大的誤差。

4. 从图4.5可見,当  $P/P_S > 0.18$  时,吸附等溫綫出現毛細管凝聚現象,因此在  $\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)}$  对  $P/P_S$  的关系图中直綫发生偏差,故在計算比表面时,这些点不宜考虑。

5. 順便指出,本实验装置既适于色譜法測定固体比表面,又适于常压下以流动法測定比表面,表3的結果均是在此设备上測得的。

## 五 結 論

在前人工作的基础上,采用了由迎头色譜法( $N_2$ 为惰气,苯为吸附物)吸附曲綫

注: 本工作所用的硅胶ⅣⅤⅥ是曾昭槐生先組提供的。

计算吸附量 $a$ 及相对压力 $P/P_s$ 的方法,即

$$a = \frac{V_1 t_n P_s}{22.4 \cdot 10^3 g (P_A - P_s)} \frac{\Delta t' t_1 B P'_E}{\Delta O t_n n P_E} \quad (\text{克分子/克})$$

$$\frac{P}{P_s} = \frac{V_1}{V_1 + V_2 C_1 - P_s / P_A} \frac{n_Q}{n}$$

式中 $V_1$ 为通入苯饱和器的 $N_2$ 的流速, $V_2$ 为 $N_2$ 通至混合器的流速(它们均校正至标准状态); $P_s$ 为实验温度下的苯的饱和蒸气压, $P_A$ 为大气压, $g$ 为吸附剂的重量, $n$ 为台阶高度, $n_Q$ 为吸附曲线上各点对于基线的高度, $\Delta t' t_1 B P'_E$ 相应于吸附的物质质量(已扣除死体积); $\Delta O t_n n P_E$ 相应于在进料时间为 $t_n$ 时总的进料量。

利用此法测得了八种吸附剂的比表面(比表面的变动范围20—600m<sup>2</sup>/g),所得结果和常压下采用流动法测得的完全一致。本实验可在半点钟内完成。

## 参 考 文 献

- (1) A. M. Рубинитсйн, Изв. АН СССР, ОХН. 1 1264(1956)
- (2) D. H. James 等, J. Chem. Soc., 4 1066(1954)
- (3) Н. М. Туркельгауб 等, Ж. физ. хим., 2 417(1956)
- (4) Г. А. Газиев等, Кинетика и Катализ, 1 548(1960)
- (5) S. J. Gregg 等, Gas Chromatography, Amsterdam, P, 90, (1958)
- (6) С. З., Рогинский 等,同[4] 1 287(1960)
- [7] E. Glueckauf, J. Chem. Soc., 1309(1947)
- [8] 廖振江, 化学通报, 6 324(1960)
- [9] 丁景群等, 化工学报 1 46(1960)

## Хроматографическое определение изотерм адсорбции газов и удельной поверхности твердых тел

Хуон Мао-чунь, Линь юнь-линь, Лй юи-тао,

### Резюме

По размытой части преднего края С помощью фронтальной газовой хроматографии, Можно рассчитать количество адсорби-

рового вещества и относительное давление, используя уравнением

$$\alpha = \frac{V_1 t_n P_S}{22.4 \cdot 10^3 g (P_A - P_S)} \frac{\Delta t' t_1 B P'_E}{\Delta t_n n p_E} \text{ (Мол/г)}$$

$$\frac{P}{p_S} = \frac{V_1}{V_1 + V_2 (1 - P_S / P_A)} \frac{n_Q}{n}$$

$V_1$  — Скорость тока азота насыщаемого парами адсорбата,

$V_2$  — Скорость тока чистого азота,

$P_A$  — Атмосферное давление,

$P_S$  — Давление насыщенного пара адсорбата,

$g$  — Вес адсорбента,

$t_n$  — Время ввода пробы,

$n$  — Отклонения пера самописца от основной линии.

Из Этих зависимостей можно рассчитать удельную поверхность, которая совпадает с Величинами определенных методом А. М. Рубинитсина Определение удельной поверхности только занимает в 30 мин.