



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Метод определения поверхности катализаторов

ASTM D 3663-03 (2008) Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers,
IDT

СТ РК АСТМ Д 3663 – 2010

Издание официальное

Данный государственный стандарт основан на ASTM D 3663-03 (2008) Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и Товариществом с ограниченной ответственностью «Sonar Consulting and Trading Company Ltd»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 6 декабря 2010 г. № 545-од

3 Настоящий стандарт идентичен Американскому национальному стандарту ASTM D 3663-03 (2008) Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers, IDT (Стандартный метод определения площади поверхности катализаторов и их носителей), авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

Американский национальный стандарт разработан Комитетом D32 по катализаторам, а непосредственную ответственность за него несет подкомитет D32.01 по физико-механическим свойствам катализаторов.

Официальный экземпляр Американского национального стандарта ASTM D 3663-03 (2008), на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт и на которые даны ссылки, имеется в Комитете технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан.

Настоящий стандарт подготовлен на основе официального перевода на русский язык, выполненного Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (ФГУ «КВФ «Интерстандарт») по лицензии Американского общества по материалам и их испытаниям (ASTM).

Перевод с английского языка (en).

В настоящий стандарт внесены редакционные изменения в связи с особенностями построения государственной системы технического регулирования, которые выделены по тексту курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования Американского национального стандарта.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты, международные документы актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 В настоящем стандарте реализованы нормы закона Республики Казахстан «О техническом регулировании» от 9 ноября 2004 года № 603-ІІ

**5 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2017 год
5 лет

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», а текст изменений и поправок - в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты Республики Казахстан». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты Республики Казахстан»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	2
2	Нормативные ссылки	2
3	Термины, определения и обозначения	3
4	Краткое описание метода	4
5	Аппаратура	4
6	Реагенты	5
7	Процедура подготовки и дегазации образцов	6
8	Процедура определения «мертвого» пространства	7
9	Процедура определения поглощения азота	7
10	Расчеты	8
11	Составление протокола испытаний	11
12	Точность и систематическая погрешность	11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Метод определения поверхности катализаторов

Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers

Дата введения 2012-01-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний для определения площади поверхности катализатора и его носителей, которые обладают изотермами адсорбции азота Типа II или IV и площадью адсорбции *минимум* 1 м²/г. Воллюметрическую измерительную систему используют для получения минимум четырех показаний, которые наносятся на прямую ВЕТ-линию¹⁾.

1.2 Значения, указываемые в системе единиц СИ, считаются стандартными, а значения в скобках приводят исключительно для справки.

1.3 Настоящий стандарт *не предусматривает* всю полноту описания необходимых мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Вся ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение пределов применимости соответствующих нормативных документов до начала использования настоящего стандарта, лежит на пользователе стандарта.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ASTM D 3766-08²⁾ Terminology relating to catalysts and catalysis (Терминология, связанная с катализом и катализаторами).

ASTM E 177-08²⁾ Practice for use of the terms precision and bias in ASTM test methods (Стандартная практика применения терминов «сходимость» и «систематическая погрешность» в методах испытания ASTM).

ASTM E 456-08^{ε2 1),2)} Terminology relating to quality and statistics (Терминология, связанная с качеством и статистикой).

¹⁾ Метод ВЕТ – метод Брюнера – Эммета - Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) для измерения удельной поверхности твердых материалов.

²⁾ Применяется в соответствии с СТ РК 1.9.

¹⁾ Число, непосредственно идущее после обозначения стандарта, указывает на год первоначального принятия стандарта или, в случае его пересмотра, год последнего пересмотра. Число в круглых скобках указывает год последнего переутверждения. Надстрочный индекс ε (эпсилон) указывает редакционные изменения после последнего пересмотра или переутверждения.

ASTM E 691-09 Practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method (Стандартная практика проведения межлабораторного исследования для определения точности метода испытания).

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и обозначения

3.1 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины в соответствии с ASTM D 3766, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 Площадь поверхности катализатора (surface area of a catalyst): Общая поверхность катализатора, выражаемая в квадратных метрах на грамм, $\text{м}^2/\text{г}$.

3.2 Обозначения

В настоящем стандарте применяются следующие обозначения:

P_{H_1} – начальное давление гелия, торр;

P_{H_2} – давление гелия после наступления теплового равновесия, торр;

T_{H_1} – температура магистрали при начальном давлении гелия, °C;

T_{H_2} – температура магистрали после наступления равновесия, °C;

P_1 – начальное давление N_2 , торр;

T_1 – температура магистрали при начальном давлении N_2 , K;

T_1' – температура магистрали при начальном давлении, °C;

P_2 – давление после наступления теплового равновесия, торр;

P_0 – давление паров жидкого азота, торр;

T_s – температура жидкого азота, K;

X – относительное давление, P_2/P_0 ;

V_d – объем магистрали, см^3 ;

V_x – дополнительный объем колбы, см^3 ;

V_s – объем «мертвого» пространства, см^3 ;

W_s – масса образца, г;

W_1 – масса тары трубки для отбора образцов, г;

W_2 – масса образца плюс масса тары трубки, г;

V_{ds} – объем азота в «мертвом» пространстве, см^3 ;

V_1 – объем N_2 в магистрали плюс дополнительный объем клапана S , закрытого для доступа к катализатору при STP, см^3 (см. 10.4.4);

V_2 – объем N_2 в магистрали плюс дополнительный объем клапана S , закрытого для доступа к катализатору при STP, см^3 (см. 10.4.6);

V_t – общий уровень запаса азота в системе при STP, см^3 (см. 10.4.7);

V_a – объем адсорбированного газа при STP, $\text{см}^3/\text{г}$ (см. 10.4.9);

V_m – объем адсорбируемого вещества V_m , необходимый для завершения образования одного статистического мономолекулярного слоя при STP, $\text{см}^3/\text{г}$ (см. 10.8);

T_{1x} – начальная температура дополнительного объема колбы, К;

$T_{1x}'(i)$ – начальная температура дополнительного объема колбы, $^{\circ}\text{C}$;

T_{2x} – температура дополнительного объема колбы после наступления теплового равновесия, К;

$T_{2x}'(i)$ – температура дополнительного объема колбы после наступления теплового равновесия, $^{\circ}\text{C}$;

STP – стандартные температура и давление.

4 Краткое описание метода

Площадь поверхности катализатора или его носителя определяют путем измерения объема азота, поглощаемого образцом катализатора при различных уровнях давления. Перепады давлений, вызываемые вводом катализатора с определенной площадью поверхности в фиксированный объем азота аппаратуры, измеряют и используют для расчета площади поверхности BET.

5 Аппаратура

5.1 Аппаратура, схема которой приведена на Рисунке 1, может быть изготовлена из стекла или металла, и должна обладать следующими характеристиками:

5.1.1 Распределительная магистраль, с объемом от 20 см^3 до 35 см^3 , V_d , известным с точностью $0,05 \text{ см}^3$ и определяемым как объем между запорными кранами или клапанами, включая манометр.

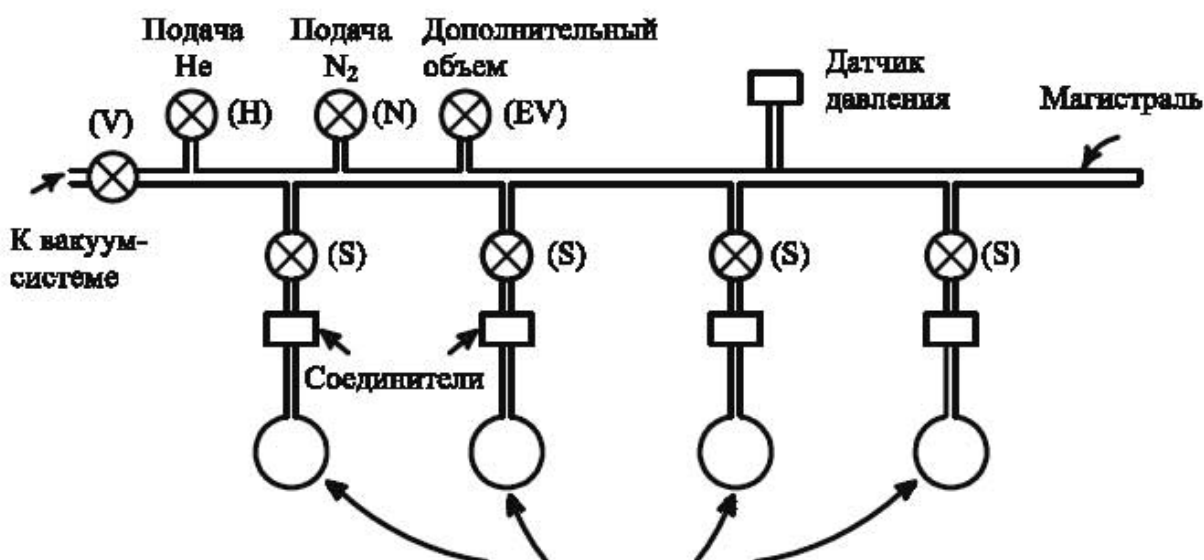


Рисунок 1 – Схема аппаратуры для определения площади поверхности катализатора

5.1.2 Вакуум-система, способная создавать разрежение ниже 10^{-4} торр ($1 \text{ торр} = 133,3 \text{ Па}$) и включающая вакуумный манометр (на Рисунке 1 не показан). Доступ к распределительной магистрали обеспечивается через клапан V.

5.1.3 Манометр с постоянным объемом или ртутный манометр, способный измерять давление с точностью 0,1 торр в диапазоне от 0 торр до 1000 торр (1 торр = 133,3 Па).

ПРИМЕЧАНИЕ Для ознакомления с описанием манометра с постоянным объемом см. статью Джоя¹⁾.

5.1.4 Клапан (*H*), установленный между источником подачи гелия и распределительной магистралью.

5.1.5 Клапан (*N*), установленный между источником подачи азота и распределительной магистралью.

5.1.6 Соединение между трубкой для отбора образцов и клапаном *S* может быть выполнено в виде стандартного стеклянного конического соединения с уплотнением стеклянных поверхностей (или с помощью компрессионного фитинга).

5.1.7 Колба дополнительного объема, V_x , объемом от 100 см³ до 150 см³, известным с точностью 0,05 см³ и включающим также объем внутренней трубки запорного крана.

5.2 Трубки для отбора образцов, с объемами от 5 см³ до 100 см³, зависящими от применения. Маркировка для индикации требуемого уровня жидкого азота должна наноситься на эти трубки на расстоянии от 30 мм до 50 мм ниже соединений.

5.3 Колбонагреватель или миниатюрная печка.

5.4 Сосуды Дьюара.

5.5 Лабораторные весы, с чувствительностью 0,1 мг (10^{-7} кг).

5.6 Термометр или термopара для измерения температуры распределительной магистрали [$T_1'(i)$ и $T_2'(i)$] по шкале Цельсия.

5.6.1 Желательно термостатировать магистраль при определенной температуре, на несколько градусов превышающей температуру окружающей среды с целью исключить необходимость регистрации температуры при каждом считывании показаний.

5.7 Термометр для измерения температуры в ванне жидкого азота [$T_s(i)$] в градусах Кельвина. Целесообразно использовать наполненный азотом термометр, часто называемый в промышленно выпускаемой аппаратуре как «трубка насыщающего давления», с помощью которого может быть получено значение давления P_0 .

Применяемые средства измерений, должны пройти испытания с целью утверждения типа или метрологическую аттестацию и быть поверены согласно соответствующим нормативным документам.

6 Реагенты

6.1 Чистота реагентов

При проведении испытаний должны использоваться химически чистые реагенты. При отсутствии иных указаний предполагается, что все реагенты отвечают *требованиям соответствующих нормативных документов*. Допускается использовать реагенты с иной степенью чистоты при условии, что предварительно будет доказано, что чистота реагентов обеспечивает получение результатов анализа без снижения их точности.

6.2 Газообразный гелий

Баллон с газообразным гелием, имеющим чистоту не ниже 99,9 %.

6.3 Жидкий азот

Жидкий азот такой чистоты, чтобы P_0 не превышало более чем на 20 торр барометрическое давление. Рекомендуется ежедневная подача жидкого азота.

6.4 Газообразный азот

Баллон с газообразным азотом, имеющим чистоту не ниже 99,999 %.

¹⁾ Джой А. С., Вакуум, т. 3, 1953 г., стр. 254.

7 Процедура подготовки и дегазации образцов

7.1 Выбирают трубку для отбора образцов требуемых размеров. Для минимизации «мертвого» объема рекомендуется выбирать трубку объемом 5 см^3 при отборе образцов с массой не более порядка 1 г. Для мелкодисперсных катализаторов во избежание их «вскипания» при дегазации рекомендуется выбирать трубки объемом 25 см^3 .

7.2 Заполняют трубку азотом или гелием при атмосферном давлении после удаления воздуха путем его откачки, что может выполняться на поверхности блока или на отдельной части аппаратуры.

7.3 Удаляют образец из системы, закрывают колпачком и взвешивают их, записав массу как W_1 .

7.4 Помещают образец катализатора, масса которого известна лишь приблизительно, в трубку для отбора образцов. Следует выбрать размер образца для получения оцениваемой общей площади поверхности от 20 м^2 до 100 м^2 .

7.5 Закрепляют трубку для отбора образцов на аппаратуре. Если необходим прогон других образцов, то одновременно закрепляют их в других прорезях.

7.6 Открывают клапаны S в тех отводах, где имеются образцы.

7.7 Возможно понадобится периодически перекрывать клапан V для защиты жидкости диффузионного насоса от воздействия давления свыше 0,1 торр на время более 30 с. Клапан следует перекрывать на время 2 мин.

7.8 Размещают колбонагреватель или печь вокруг каждого образца и поднимают его температуру примерно до 300°C (573 K).

ПРИМЕЧАНИЕ Для предотвращения мгновенного «вскипания» порошкообразного катализатора при превышении влагосодержания в нем 5 % и потери площади поверхности за счет собственного парообразования следует принимать особые меры, рекомендуется поднимать температуру со скоростью не более 100 K/ч .

7.9 Продолжают дегазацию при температуре примерно 300°C (573 K) в течение не менее 3 ч при давлении не более 10^{-3} торр. Допускается проведение дегазации в течение одной ночи накануне испытаний.

ПРИМЕЧАНИЕ Некоторые материалы (алюмгидраты) при температуре 300°C могут разлагаться или спекаться (как платиновая чернь). Для подобных материалов допускается проводить дегазацию при более низких температурах, это необходимо указывать в протоколе испытаний.

7.10 Удаляют колбонагреватель и дают возможность образцам охладиться.

7.11 Закрывают клапан EV , если он был открыт.

7.12 Закрывают клапан S .

7.13 Допускается производить дополнительную предварительную дегазацию во внешнем устройстве. В данном случае следует выполнять процедуры согласно 7.4 – 7.11 и затем повторить на единице площади поверхности, за исключением того, что время дегазации, указанное в 7.9, не должно превышать 1 ч.

7.14 При необходимости взвешивания образца после предварительной дегазации во внешнем устройстве, необходимо произвести обратное заполнение тем же газом согласно 7.2 до давления, превышающего атмосферное. Закрывают клапан S .

7.15 Отсоединяют трубку для отбора образцов от аппаратуры, закрывают ее ранее вынутой пробкой и взвешивают. Регистрируют полученную массу как W_2 .

7.16 Удаляют заполняющий трубку газ путем его откачки до давления менее 10^{-4} торр при комнатной температуре.

8 Процедура определения «мертвого» пространства

8.1 С этого пункта каждый образец, испытываемый для определения площади поверхности катализатора, должен прогоняться на индивидуальной основе, поэтому каждая операция по 8.2 – 9.17 должна выполняться для каждой трубки.

8.2 «Мертвое» пространство (объем) – объем пустот загруженной трубки для отбора образцов, включая объем клапана S , когда трубка погружена в жидкий азот на должную глубину (см. 5.2).

ПРИМЕЧАНИЕ При необходимости «мертвое» пространство может определяться после поглощения азота при условии, что ему будет предшествовать дегазация. В данном случае следует заменить операцию с сосудом с жидким азотом (после операции по 9.14) операциями по 8.3—8.9.

8.3 Размещают сосуд Дьюара с жидким азотом вокруг образца и регулируют уровень жидкого азота до фиксированной отметки на трубке для образца. Поддерживают установленный уровень в процессе испытаний.

8.4 Обнуляют показания манометра.

8.5 Запускают газообразный гелий в магистраль при давлении от 600 торр до 900 торр путем осторожного открытия клапана H . Регистрируют давление как P_{H_1} , а также температуру магистрали T_{H_1} .

8.6 Открывают клапан S для запуска гелия к образцу.

8.7 По истечении 5 мин после установления теплового равновесия повторно регулируют уровень жидкого азота и регистрируют давление P_{H_2} и температуру магистрали T_{H_2} .

8.8 Повторяют операции по 8.5—8.7 для каждого образца на магистрали.

8.9 Открывают все клапаны S , а затем медленно открывают клапан V для удаления газообразного гелия.

8.10 После достижения уровня давления менее 0,01 торр, закрывают клапан S . Данная операция должна занимать от 5 мин до 10 мин.

9 Процедура определения поглощения азота

9.1 Закрывают клапан V и открывают клапан EV , если должна использоваться колба дополнительного объема и известно, что площадь поверхности катализатора достаточно велика.

9.2 Повторно проверяют установку нуля манометра.

9.3 Пускают газообразный азот, регистрируют давление $P_1(1)$ (торр) и температуру $T_1'(1)$ (°C), считают и зарегистрируют показания температуры колбы дополнительного объема $T_{1x}(1)$. Разрешается выбрать $P_1(1)$ таким, чтобы первое давление равновесной адсорбции $P_2(1)$ составляло примерно 40 торр, что эквивалентно отношению $P_2(1)/P_0(1)$, равному порядка 0,05. Если площадь поверхности катализатора мала, рекомендуется исключить использование колбы дополнительного объема путем перекрытия клапана EV .

9.4 Открывают клапан S для запуска азота к катализатору.

9.5 Дают достаточно времени для установления теплового равновесия, при необходимости повторно регулируют уровень жидкого азота. Считают, что тепловое равновесие достигнуто, если изменение давления не будет превышать 0,02 торр/мин.

9.6 Регистрируют равновесное давление $P_2(1)$, температуру магистрали $T_2'(1)$ и температуру колбы дополнительного объема $T_{2x}(1)$.

9.7 Регистрируют температуру жидкого азота [$T_s(1)$] или давление паров азота [$P_0(1)$].

9.8 Закрывают клапаны S и EV , а затем запускают газообразный азот для повышения давления от 100 торр до 200 торр (в зависимости от площади поверхности катализатора). Регистрируют давление $P_1(2)$, температуру магистрали $T_1'(2)$ и температуру колбы дополнительного объема $T_{1x}'(2)$.

9.9 Открывают клапан S для запуска новой порции азота к катализатору.

9.10 Дают достаточно времени для установления теплового равновесия, при необходимости повторно регулируют уровень жидкого азота. Критерий установления теплового равновесия определен в 9.5.

9.11 Регистрируют равновесное давление $P_2(2)$, а также значения $T_2'(2)$ и $T_{2x}'(2)$.

9.12 Вновь регистрируют значение $T_s(2)$ или $P_0(2)$.

9.13 Необходимо повторять операции по 9.8 – 9.12 до тех пор, пока не будут получены не менее четырех точек на линейном участке функции ВЕТ, который лежит в диапазоне от $P/P_0 = 0,04$ до $P/P_0 = 0,20$ или $P/P_0 = 0,25$. Обозначают давление как $P_1(i)$ и $P_2(i)$, температуру магистрали – как $T'(i)$, а температуры колбы дополнительного объема – как $T_{1x}(i)$ и $T_{2x}(i)$ (i от 3 до n , где n – общее число точек).

9.14 Медленно открывают клапан V , удаляют сосуд Дьюара и дают возможность колбе с образцом достичь комнатной температуры.

9.15 После исчезновения инея с образца насухо протирают его.

9.16 Повторно заполняют трубку с образцом тем же газом, что был использован согласно 7.2, до давления, близкого к атмосферному. Закрывают клапан S .

9.17 Отсоединяют трубку с образцом от аппаратуры, закрывают ее ранее использованной пробкой и взвешивают их. Регистрируют массу как W_2 .

10 Расчеты

10.1 Масса образца W_s рассчитывается по Формуле (1):

$$W_s = W_2 - W_1. \quad (1)$$

10.2 «Мертвый» объем V_s рассчитывается по Формуле (2):

$$V_s = \left(\frac{T_s \cdot V_d}{P_{H_1}} \right) \cdot \left(\frac{P_{H_1}}{(T_{H_1} + 273,2)} - \frac{P_{H_2}}{(T_{H_2} + 273,2)} \right). \quad (2)$$

10.3 Для построения каждой точки $i = 1, 2, \dots, n$, должны регистрироваться следующие результаты измерений:

10.3.1 Для давлений $P_1(i)$ и $P_2(i)$ – согласно 5.1.3, 9.3, 9.6, 9.8, 9.11 и 9.13.

10.3.2 Для давлений паров $P_0(i)$ или температур жидкого азота $T_s(i)$ – согласно 5.7, 9.7 и 9.12.

10.3.2.1 Если давление $P_0(i)$ не измеряется непосредственно, то значения $T_s(i)$ могут быть преобразованы в $P_0(i)$ с помощью Формулы (3) (для диапазона температур $76 \leq T_s(i) \leq 80$):

$$P_0(i) = -107293 + 4269,71 \times [T_s(i)] - 57,3616 \times [T_s(i)]^2 + 0,261431 \times [T_s(i)]^3, \quad (3)$$

10.3.3 Для определения температур магистрали $T_1'(i)$ и $T_2'(i)$ – см. 5.6, 9.3, 9.6, 9.8, 9.11 и 9.13.

10.3.4 Проверяют, открыт ли клапан EV . Если он закрыт, то $V_x = 0$ – в соответствии с 5.1.7.

10.3.5 Для температур колбы дополнительного объема $T_{1x}'(i)$ и $T_{2x}'(i)$ – см. 9.3, 9.6, 9.8 и 9.11.

10.4 Для построения каждой точки $i = 1, 2, \dots, n$, необходимо рассчитать следующие величины:

10.4.1 Относительное давление $X(i)$ рассчитывается по Формуле (4):

$$X(i) = \frac{P_2(i)}{P_0(i)}. \quad (4)$$

10.4.2 Температуры магистрали и колбы дополнительного объема по шкале Кельвина рассчитываются по Формулам (5), (6), (7) и (8):

$$T_1(i) = T_1'(i) + 273,2, \quad (5)$$

$$T_2(i) = T_2'(i) + 273,2, \quad (6)$$

$$T_{1x}(i) = T_{1x}'(i) + 273,2, \quad (7)$$

$$T_{2x}(i) = T_{2x}'(i) + 273,2. \quad (8)$$

10.4.3 Объем колбы дополнительного объема при температуре магистрали $T_1(i)$ вычисляется по Формуле (9):

$$V_{1x}(i) = T_1(i) \cdot \frac{V_x}{T_{1x}(i)}. \quad (9)$$

10.4.4 Объем N_2 в магистрали плюс дополнительный объем клапана S , закрытого для доступа к катализатору при STP (см^3), вычисляется при помощи Формулы (10):

$$V_1(i) = (V_d + V_x) \cdot \left(\frac{P_1(i)}{T_1(i)} \right) \cdot \left(\frac{273,2}{760} \right). \quad (10)$$

10.4.5 Объем колбы дополнительного объема при температуре магистрали $T_2(i)$ вычисляется по Формуле (11):

$$V_{2x}(i) = T_2(i) \cdot \frac{V_x}{T_{2x}(i)}. \quad (11)$$

10.4.6 Объем N_2 в магистрали и дополнительный объем клапана S , закрытого для доступа к катализатору при STP (см^3), вычисляется с помощью Формулы (12):

$$V_2(i) = (V_d + V_x) \cdot \left(\frac{P_2(i)}{T_2(i)} \right) \cdot \left(\frac{273,2}{760} \right). \quad (12)$$

Значения V_d и V_x определяются по 5.1.1 и 5.1.7.

10.4.7 Общий уровень запаса азота в системе при STP (см³) рассчитывается по Формуле (13):

$$\begin{aligned} V_i(i) &= V_i(i-1) + V_1(i) - V_2(i-1), \\ V_i(0) &= 0, \\ V_2(0) &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

10.4.8 Объем азота в «мертвом» пространстве при STP (см³) по Формуле (14) равен:

$$V_{ds}(i) = \left(\frac{273,2 \times V_s \cdot P_2(i)}{760 \times T_s} \right) \times \left(1 + \frac{0,05 \times P_2(i)}{760} \right). \quad (14)$$

Значения V_s определяются по 10.2.

10.4.8.1 Отклонение от идеального газового закона для азота при температуре жидкого азота составляет 5 % при одной атмосфере и пропорционально давлению. Хотя постоянная не идеальности должна применяться только к объему азота в секции ячейки с образцом, которая погружается в жидкий азот, *необходима* дополнительная сложная экспериментальная процедура для определения части объема, находящегося при температуре жидкого азота, которая обосновывает повышенную точность.

10.4.9 Объем адсорбированного газа при STP (см³/г) вычисляется по Формуле (15):

$$V_a(i) = \frac{V_i(i) - V_2(i) - V_{ds}(i)}{W_s}. \quad (15)$$

Значения W_s определяются по 10.1.

10.4.10 BET – функция при $X(i) \geq 0,04$ имеет вид согласно Формуле (16):

$$BET(i) = \left(\frac{X(i)}{V_a(i)} \right) \times \left(\frac{1}{[1 - X(i)]} \right). \quad (16)$$

10.5 Строят график BET-функции, откладывая значения $X(i)$ по оси абсцисс, а значения $BET(i)$ – по оси ординат.

10.6 Используя линейку, проводят прямую линию в диапазоне линейности. Отклонения от прямой (при их наличии) должны находиться под ней при малых значениях $X(i)$, над ней при больших значениях $X(i)$, но не должны находиться в диапазоне линейности.

10.7 Определяют наклон (S) и координату точки пересечения (I) прямой линии графика.

10.7.1 Последнее рекомендуется делать путем расчета по методу наименьших квадратов, выбирая только те точки в линейном диапазоне, которые находятся вблизи прямой линии; в противном случае следует забраковать результаты испытания. В общем случае из анализа графика BET будет видно, какие точки выбраны для построения прямой линии. При правильном выборе точек отклонения отдельных точек от прямой линии не

должны превышать примерно 0,6 % от значения ординаты. Отклонения, превышающие 1 %, считают неприемлемо большими.

10.8 Объем адсорбируемого вещества V_m , необходимый для завершения образования одного статистического мономолекулярного слоя при STP ($\text{см}^3/\text{г}$), рассчитывается по Формуле (17):

$$V_m = 1/(S + I) \quad (17)$$

10.9 Площадь поверхности катализатора равна $4,353 \times V_m$. Предполагается, что площадь поперечного сечения молекулы азота составляет $16,2 \text{ \AA}^2$ ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$).

11 Составление протокола испытаний

11.1 Следует указывать в протоколе площадь поверхности катализатора с тремя значащими знаками.

11.2 Протокол должен включать информацию о температурах при предварительной обработке и дегазации образцов.

12 Точность и систематическая погрешность

12.1 Программа испытаний

В ходе межлабораторных испытаний в семи различных лабораториях на девяти различных приборах измерялась площадь поверхности трех различных материалов-катализаторов (см. Таблицу 1). Каждая лаборатория выполняла по три дублирующих анализа каждого образца. Все образцы подвергались дегазации при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ при разрежении и анализировались при номинальных относительных давлениях P/P_0 0,08; 0,11; 0,14; 0,17 и 0,20. Для анализа результатов измерений использовалась методика согласно ASTM E 691. Подробности анализа были представлены в исследовательском отчете.

12.2 Точность

Пары результатов испытаний, получаемые с помощью процедуры, аналогичной описанной в исследовании, будут отличаться от абсолютного значения менее чем на $2,772 \times S$, где $2,772 \times S$ – доверительная вероятность 95% между двумя результатами испытаний, а S – соответствующая оценка стандартного отклонения, определение и употребление которой приведены в ASTM E 456 и ASTM E 177, соответственно.

Таблица 1 – Результаты испытаний измерения площади поверхности материалов-катализаторов

Образец	Результаты испытаний (общее среднее) $\text{м}^2/\text{г}$	Повторяемость при доверительной вероятности 95 %, $\text{м}^2/\text{г}$ (%)	Воспроизводимость при доверительной вероятности 95 %, $\text{м}^2/\text{г}$ (%)
RM8570	10,7	1,1 (10,4)	2,5 (23,0)
RM8571	160,0	8,9 (5,6)	9,8 (6,1)
RM8572	289,0	7,0 (2,4)	11,9 (4,1)

12.3 Относительная погрешность

Данный метод испытаний не обладает систематической погрешностью.

УДК 54-44

МКС 71.040.30

Ключевые слова: катализатор, поглощение азота, площадь поверхности
