

目 录

第二版序言	v
第一版序言	vii
第一章 绪论	1
一、固体表面的吸附现象	2
二、固体的表面与孔	3
三、吸附等温线	3
四、通过吸附等温线进行表面与孔的研究	5
第二章 吸附等温线的测定	7
一、经典的静态法	8
(一) 氮吸附法	8
(二) 氩吸附法	13
(三) 有机蒸气吸附容量法	18
(四) 有机蒸气吸附重量法	21
二、动态法	24
(一) 连续流动色谱法	25
(二) 加压的连续流动色谱法	34
(三) 双气路色谱法	37
(四) 迎头色谱法	55
第三章 一些有关的理论知识	70
一、热力学与统计热力学知识准备	70
(一) 体系、状态与状态函数	70
(二) 热力学基本定律	72
(三) 化学势与平衡条件	75

(四) 热力学函数的统计意义	78
(五) 斯特林公式与拉格朗日未定乘数法	79
(六) 玻尔兹曼能量分布定律	82
(七) 配分函数与状态函数	85
二、单分子层吸附与郎缪尔方程	89
三、多分子层吸附与 B. E. T. 方程	93
四、郎缪尔方程与 B. E. T. 方程的动力学方法推导	98
(一) 郎缪尔方程	98
(二) B. E. T. 方程	100
五、毛细孔凝聚与凯尔文方程及基赛列夫方程	103
(一) 凯尔文方程和基赛列夫方程	105
(二) 凯尔文方程对一些具体例子的应用	110
六、吸附等温线及其分类	113
七、吸附回线与孔结构	118
八、吸附层分子所占的面积与厚度	124
(一) 单分子吸附层中每一吸附质分子所占的面积	125
(二) 吸附层厚度	127
(三) $\theta-t$ 曲线	129
(四) 关于甲醇、水及苯的吸附层厚度	133
九、一种改进的物理吸附模型	134
十、一种新的吸附回线分类	136
第四章 比表面积及孔径分布的计算	139
一、比表面积的计算	139
(一) 计算比表面积的 B. E. T. 程序	139
(二) 一点法	142
(三) B 点法	143
(四) 层厚法	145
(五) 关于不同类型吸附等温线的一些问题	147
(六) 孔中收缩部分的影响	152
(七) 关于在吸附剂表面吸附质每个分子所占的面积	154
二、关于孔径分布的计算	155
(一) 一般原理	156

(二) 计算用的基本方程	158
(三) 孔径分布计算常用数据表	162
(四) 关于平行板模型的问题	165
(五) 关于分支与模型的选用	167
(六) 计算举例	168
三、关于孔心分布的计算	177
(一) 一般原理	178
(二) 计算孔心分布用的基本方程	179
(三) 无模型向一定模型的过渡	181
(四) “无模型法”及其换算常用数据表	184
(五) 孔心分布计算举例	184
四、勃洛克荷夫-德·博尔方法计算孔径分布	193
五、测定和计算比表面积和孔径分布的其它方法	197
(一) 保留体积法测比表面积	197
(二) 利用标准吸附等温线计算孔径分布	198
第五章 微孔结构分析法	205
一、郎缪尔方程与 I 型吸附等温线	205
二、布朗诺尔等的微孔结构分析法	206
(一) $v-t$ 曲线的分类	207
(二) t 法及微孔结构分析法的原理	208
(三) MP 法计算步骤与计算举例	210
(四) 对 $v-t$ 曲线及 MP 法的讨论	213
三、利用 B. E. T. 图的微孔分析法	220
四、预吸附法	224
五、两段脱附法	226
六、杜宾宁-拉都什凯维奇方法	229
第六章 电子计算机在孔结构测定中的应用	235
一、孔径分布的联机通时计算	235
(一) 计算方法	236
(二) 单板机联机框图	237
二、用 FORTRAN 语言编制的孔径分布计算程序	239
(一) 框图	239

(二) 计算程序	241
(三) 计算实例	253
三、用 BASIC 语言编制的比表面积及孔径分布计算程序	254
(一) 框图	254
(二) 程序使用方法(实例)	256
(三) 计算程序	268
附录一 关于孔径分布计算方程的讨论	277
附录二 主要符号表	287
附录三 外国人姓氏译名对照表	292

第一章 绪 论

一、固体表面的吸附现象

当气体分子运动到固体表面上时，由于气体分子与固体表面分子之间的相互作用，气体分子便会暂时停留在固体表面上，形成气体分子在固体表面上的浓度增大，这种现象称为气体分子在固体表面的吸附。

固体表面可以对气体和液体进行吸附的现象很早就为人们发现和利用。在生产实践中，我国劳动人民很早就知道新烧好的木炭有吸湿、吸臭的性能，曾将它放于建筑物中，作为最早的环境保护措施。在湖南长沙马王堆一号汉墓的发掘中发现，在棺槨的外面有一层木炭作为防腐层，这说明我国劳动人民在距今两千多年前对吸附的应用就已达到相当的水平。此外，人们还将木炭、白土等用作脱色剂。在国外文献中，在十八世纪就已经有关于人们对吸附现象的观察和研究的记载。

随着生产斗争和科学实验的不断发展，吸附作用也得到了更广泛的应用。人们利用吸附回收少量的稀有金属，对混合物进行分离、提纯，回收溶剂，处理污水，净化空气，以吸附色谱、制备色谱代替某些低温分馏，以及将吸附用于防毒过滤等等。在后来的研究中，人们得知气体与固体的热交换是借助于吸附作用进行的，如果没有这种热交换过程，地球上的生命即难以存在。在催化领域中关于吸附的研究和应用，则对工农业生产和国民经济具有特殊重要的意义。没有对吸附

的深入研究,很难设想会有今日石油化工如此蓬勃的发展,可见固体表面的吸附现象对我们日常生活、工农业生产和科学技术都有着极其重要的意义。

二、固体的表面与孔

吸附作用可以分为两种类型,一种为物理吸附,即吸附质分子与吸附剂之间的作用力是范德华 (van der Waals) 引力。另一种为化学吸附,即吸附质分子与吸附剂之间形成表面化学键。我们在此仅讨论物理吸附。

气体分子为什么能被固体表面吸附呢? 这是因为固体表面的分子与内部分子不同,存在剩余的表面自由力场,当气体分子碰到固体表面时,其中一部分就被吸附,并释放出吸附热。在被吸附的分子中,只有当其热运动的动能足以克服吸附剂引力场的位垒时才能重新回到气相,所以在与气体接触的固体表面上,总是保留着许多被吸附的分子。

在通常情况下,我们所接触的是大块固体,这样每单位重量的物质所具有的表面积是较小的,故表面能的作用不明显,吸附现象也不明显。但是对于高分散的固体粉末来说,每单位重量的物质所具有的表面积就很可观了。例如对于圆球形小颗粒,它的比表面积 σ (每克物质所具有的表面积) 可以表示为

$$\sigma = n 4 \pi r^2 = \frac{4 \pi r^2}{\frac{4}{3} \pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (1.1)$$

其中 n 为每克物质包含的小颗粒数, r 及 d 分别表示小颗粒的半径和直径, ρ 为固体的密度。可见比表面积与颗粒大小成反比,颗粒愈小比表面积愈大。若设 $\rho = 3.0$ 克/(厘米)³, $d = 1\mu$, 则 $\sigma = 2 \times 10^4$ (厘米)²/克(或 2 米²/克),可见对于这

样的小颗粒,表面能的作用即吸附作用就将显得很突出了.在以上的计算中,我们实际上将每个颗粒当作无孔的看待,所以计算的表面积称为外表面积,而当每个颗粒内部还包含许多不同形状的孔时,颗粒内部细孔的表面积即为内表面积,它通常比外表面积还要大几个数量级,孔愈小愈多,表面积就愈大,例如一般的色谱固定相比表面积通常为每克数百平方米,而活性炭比表面积可达每克一千平方米以上.这时,表面积以及孔结构对许多物质的物理化学性能,以及在其上进行的物理化学过程的影响就更重要了.例如,异相催化反应是在催化剂微孔的表面上进行的,催化剂的表面状态和孔结构可以影响反应的活化能及级数,所以在石油炼制过程中,尽管使用同一化学成分的催化剂,只是由于催化剂在比表面积和孔径分布上有差别,就可能导致油品产量和质量上有极大差别;在混凝土制品中,由于孔结构的不同可以导致许多机械性能及防冻性能有很大的不同;表面积的差别可以使得化学电极在容量上相差甚远;而对吸附剂来说,表面积和孔结构更是两项重要指标;又如粉末冶金的原料、橡胶中的填充料等,其分散度的大小也通常是用比表面积来表示的.由此可见,固体的比表面积及孔结构对于许多生产和科研项目都是极重要的参数.

三、吸附等温线

气体在每克固体表面的吸附量 V 依赖于气体的性质、固体表面的性质、吸附平衡的温度 T 以及吸附质的平衡压力 p . 其函数关系可以表示为

$$V = f(T, p, \text{气体}, \text{固体}) \quad (1.2)$$

当给定了吸附剂、吸附质及吸附平衡温度后,则吸附量 V 就只

是吸附质的平衡压力 p 的函数

$$V = f(p)_{T, \text{气体}, \text{固体}} \quad (1.3)$$

当平衡温度 T 在吸附质的临界温度以下时，则吸附质的平衡压力通常用相对压力 $x(x \equiv p/p_s)$ 来表示， p_s 为吸附质在温度 T 时的饱和蒸气压，此时

$$V = f(x)_{T, \text{气体}, \text{固体}} \quad (1.4)$$

按照式 (1.3) 或 (1.4) 由 V 对 p 或 x 作图得到的曲线称为吸附等温线，如图 1.1 所示。

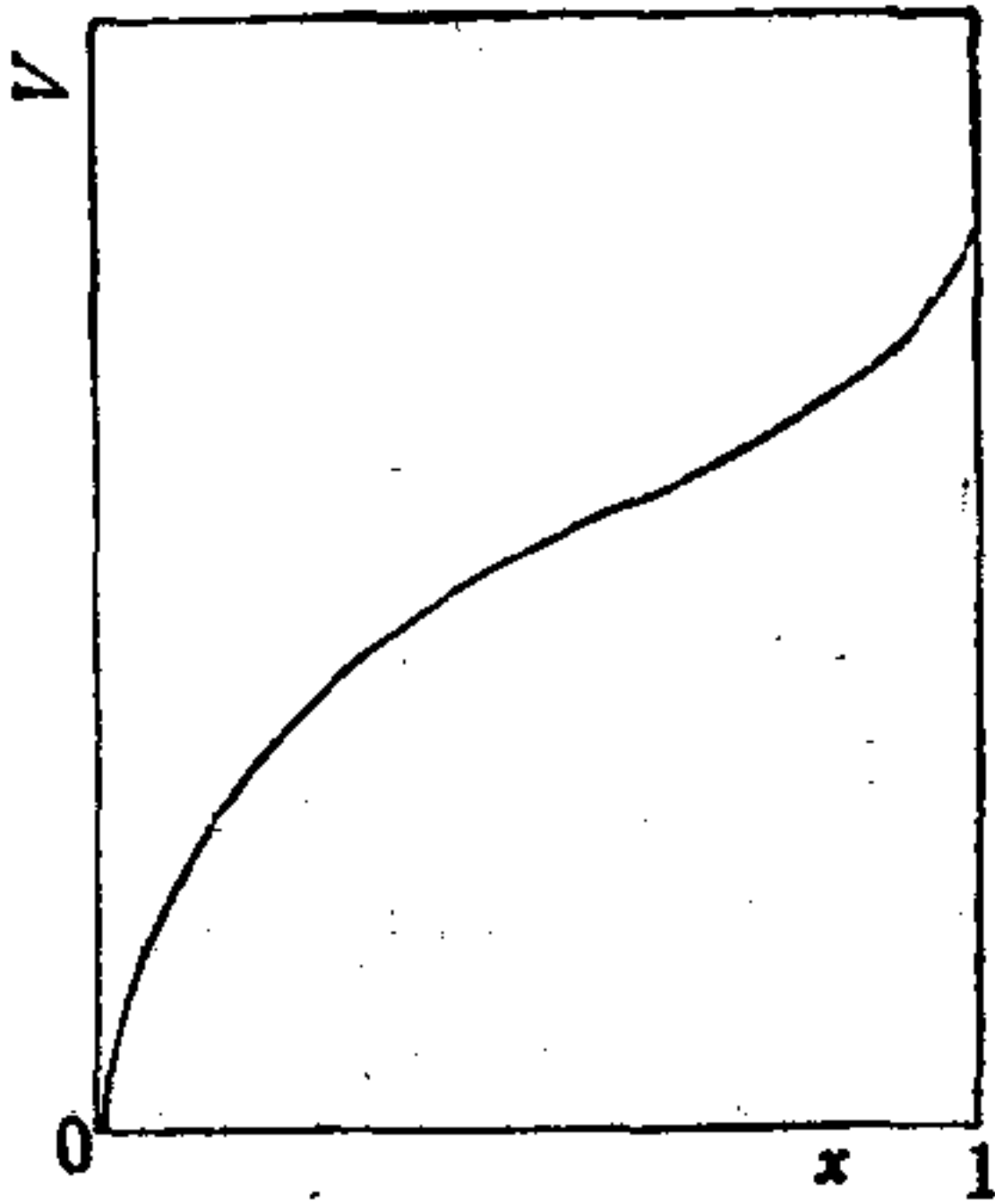


图 1.1 吸附等温线

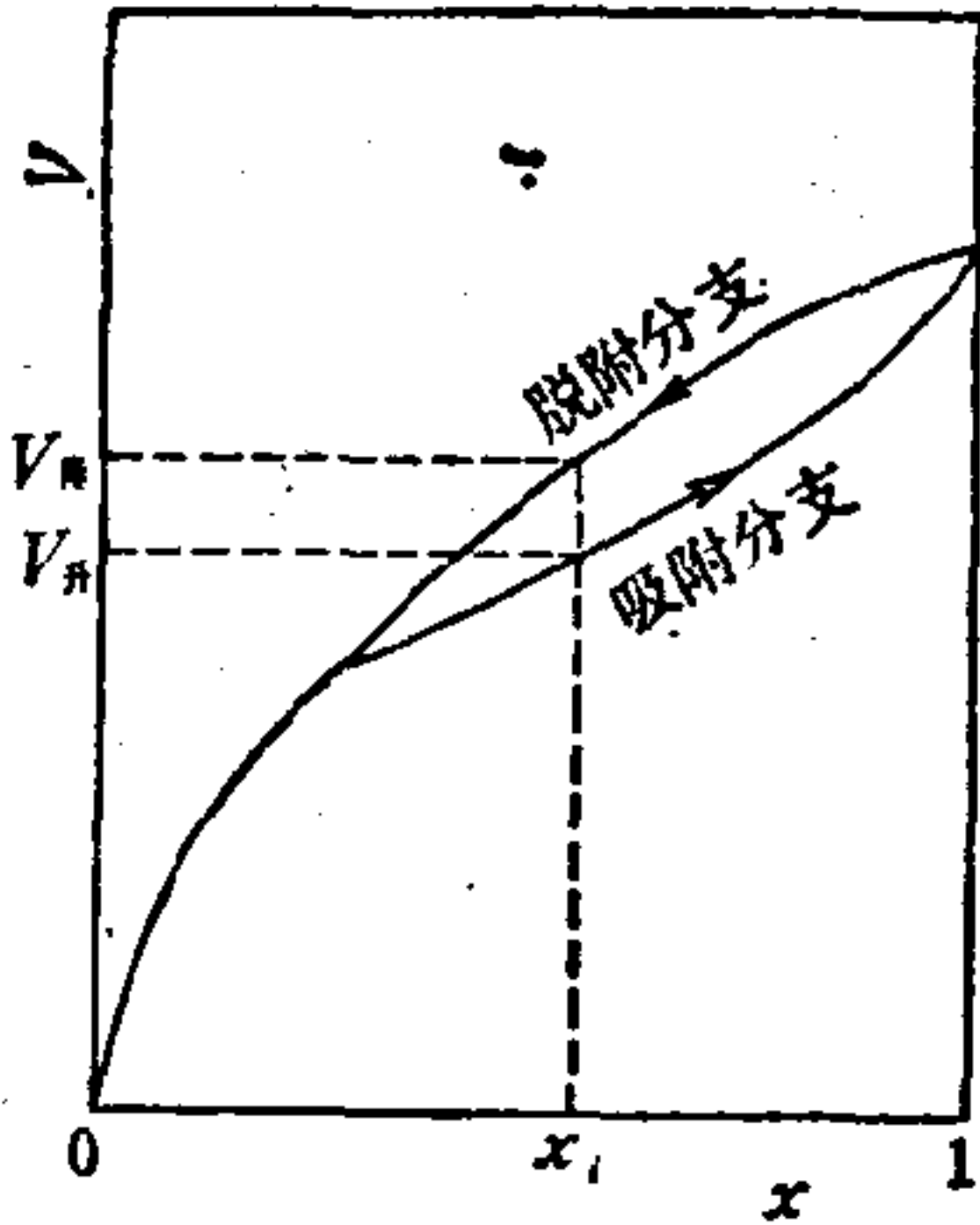


图 1.2 吸附回线

在有的情况下，即对于某种吸附质与吸附剂的组合，式 (1.4) 不只是状态方程，而且还是过程方程，即当 T 、气体及固体指定后，一定的相对压力 x 还不能完全决定吸附量 V ，还要看这一定的相对压力 x 是从另一个什么其他的相对压力 x' 变化来的，如此往往得到吸附回线。例如，由零增压至相对压力 x_i 而达到吸附平衡时的吸附量 V_i ，与由 $x = 1$ 降至同一相对压力 x_i 而达到吸附平衡时的吸附量 V_{ii} 不相等，如图 1.2 所示。

四、通过吸附等温线进行表面与孔的研究

由式(1.3)或(1.4)知道吸附等温线与气体吸附质和固体(或液体)吸附剂表面有关,因此,通过吸附等温线可以进行吸附质在吸附剂表面的运动状态的研究,也可以进行吸附剂表面结构与性质的研究,还可以进行吸附质与吸附剂之间相互作用的研究^[1-3].

如前所述,由于吸附剂表面的引力场的作用,吸附质分子在吸附剂表面停留的时间要比其在气相中同一空间间隔停留的时间长得多,因而形成吸附.但是,吸附并非意味着吸附质分子在吸附剂表面的吸附中心上静止不动.除非相互作用极强,否则吸附质分子还可以沿着吸附剂表面自由地作二维运动,成为一种二维气体;即使在相互作用极强的情况下,吸附质分子还可以相对于吸附剂表面作垂直方向的振动.研究二维气体的运动状态是关于表面物理及表面化学的重要理论研究课题之一.因本读物的重点不在此,对这方面只在第三章有关部分作极少量的必要的介绍.

通过吸附等温线可以研究吸附质与吸附剂之间的相互作用.例如,测量并计算出它们的熵效应与热效应大小,即吸附熵与吸附热,确定相互作用的性质,即区别是物理吸附还是化学吸附.又如,在特定的吸附质-吸附剂体系中,常常吸附与溶解的现象同时存在,研究表观吸附量对吸附剂的比表面积与重量的依赖关系,可以判断吸附与溶解在吸附质-吸附剂的相互作用中所占的地位.对于这些方面的研究亦有重大的理论意义和实际意义,也因本读物的重点不在此,对这方面也只能在第三章有关部分作极少量的必要的介绍.

从原则上讲,代表吸附等温线的方程是一个状态方程或

过程方程,因此,在方程中应包含着吸附剂比表面积以及孔体积随孔径分布等重要参数,从而通过理论的计算便能获得这些对实际有重要价值的参数,这是人们长期奋斗的目标,但这是很艰巨的任务.基本的困难在于,到目前为止,任何数学处理都必须基于相当简化的模型,而过分地简化又将与非常复杂的实际情况相差甚远.所以,在这方面虽不能说没有进展,但进展还未达到理想的程度.目前,人们还只能一方面从实验测出吸附等温线,另一方面再配合上一定的理论上的分析,从而对吸附剂表面及孔的结构与性质进行一定的分析,计算出吸附剂的比表面积与孔径分布.

由吸附等温线计算比表面积和孔径分布的原理和方法将在后面第三及第四章中论述.关于按孔的尺寸将孔分类,目前较为普遍的是将孔宽大于 $500 \text{ \AA}$ 的孔称为大孔;孔宽在 $20-500 \text{ \AA}$ 之间的孔称为中孔;而孔宽小于 $20 \text{ \AA}$ 的孔称为微孔^[4].由于微孔有许多特殊性,许多人对它进行了专门讨论和研究,我们将在第五章对它作专门介绍.在第二章中,将首先介绍测定吸附等温线的一些有代表性的方法.

参 考 文 献*

- [1] 严继民、胡日恒,化学学报, **30**(1), 1(1964).
- [2] 严继民、胡日恒,科学通报, **22**, (8), 351(1977).
- [3] 中国科学院化学研究所色谱组(张启元执笔),分析化学, **3**(3), 188(1975).
- [4] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972).

*本章的“一般参考文献”见第二章的“一般参考文献”。

第二章 吸附等温线的测定

吸附等温线是对吸附现象以及固体的表面与孔进行研究的基本数据,有了吸附等温线便能从中研究表面与孔的性质,计算出比表面积与孔径分布. 等温线的测定,即在一定的平衡温度下对于给定的吸附剂和吸附质,测定其与一系列相对压力相应的吸附量. 关于吸附量的测定,文献中报道过的方法很多,在本章中我们将对其中一些最常用的有代表性的方法加以介绍. 经典的静态法,其测定是在玻璃真空系统中进行的,设备和操作都比较复杂,但在某些特殊研究中仍有用处,它又可分为容量法和重量法. 容量法较严格可靠,而重量法在样品与液氮浴之间有可察觉的温差,不适用于严格的吸附量测定^[1]. 由于静态法测定需时间较长,需要庞大的真空系统,要接触汞,有许多不便之处. 此外,在静态法中对样品要进行抽真空处理,因此,对在真空下会分解或变化的样品便不能用静态法测吸附等温线. 由于生产和科研工作的需要,于是就有流动法的出现. 随着气相色谱技术的发展,吸附量被转化为色谱峰来测量,流动法的灵敏度得以大大提高,测量的周期也大大缩短,加上各种自动化测试技术的应用,使之成为越来越被广泛应用的方法. 所以关于流动法我们将只介绍采用色谱技术的方法,并作为本章的重点,而对流动法的发展过程不再赘述. 此外,关于吸附量的测定还有量热法等其他测量方法,由于需要专门的量热计等仪器,不便推广应用,在此不拟作介绍了.

一、经典的静态法

经典的静态法,不论是氮吸附法,或是氦吸附法,还是有机蒸气吸附法,都是在真空系统中进行的,因此首先必须掌握一定的包括产生、测量及有关计算的真空技术。这里假定读者已经初步掌握了这方面的技术。需要了解真空技术的读者可在阅读本读物时查阅一些有关书籍。

(一) 氮 吸 附 法

氮吸附法是在液氮温度下进行的。由于氮是化学惰性物质,且在液氮温度下不易发生化学吸附,所以低温氮吸附法是最常用的测定比表面积与孔径分布的方法,文献中报道也最多。静态的氮吸附法出现得很早,在此我们介绍由里彭斯(Lippens)、林森(Linson)与德·博尔(de Boer)等^[2]改进的方法。

1. 仪器

仪器流程示于图 2.1。A 为 100 毫升的气体量管,刻度到 1/10 毫升,用称汞或水法校正,于是可以准确读到 0.01 毫升。托普勒(Töpler)泵 B 由调节下球的压力来操作,它可按所希望的速度将量管 A 内的气体定量地转移到吸附管 C 内,反之亦可。为了防止漏气,活塞的结构需要精密。吸附管 C(样品球的体积约为 1 毫升)上方装有熔结玻璃片 b,是为了防止系统开始抽气时,高速的气流将高分散的样品带出。为了保持死空间尽量地小, C 的未浸入液氮的部分由内径 3 毫米的玻管制成。毛细管压差计 E 是为了使死空间尽量地保持固定不

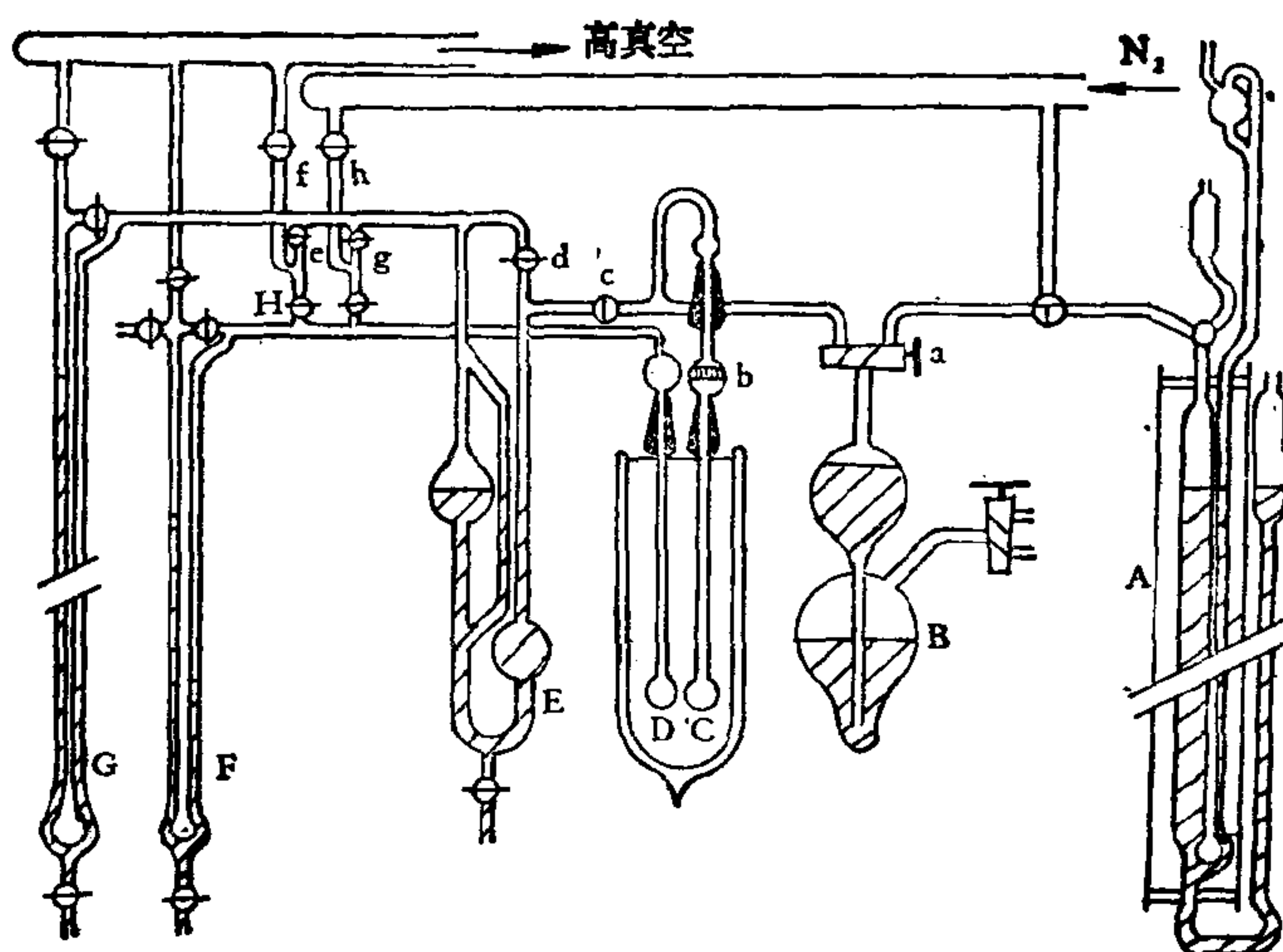


图 2.1 静态氮吸附法吸附量测定装置

A. 量管 B. 托普勒(Töpler)泵 C. 吸附管 D. 液氮饱和蒸气压测定球 E. F. G. 压差计 a. c. d. e. f. g. h. 活塞 b. 烧结玻璃片

变,它的两臂内径应该准确相同,用与吸附管C的内径相同的玻璃管制成。每次测量时,压力差计E的左边汞面要置于一定的刻度上。压力计G指示出压差计E左臂的压力。在D管中装有纯氮,使其冷凝一部分以达到两相平衡,与D管相联的压力计F可以同时连续测定液氮饱和蒸气压,液氮温度的任何变化都可及时观察出。系统的高真空由扩散泵获得,用麦氏真空计测量。用作吸附质的氮气经除氧催化剂除氧,对于不冷凝的气体杂质如氢,可用冷凝及蒸发的方法除去。用这样纯净的氮气充满D管,而充满G与E的相通部分的氮则不必这样纯净。

这样的仪器装置,由于用托普勒泵可以定量转移气体,可以校验吸附量或脱附量是否相等,从而检查系统是否漏气。用这样的实验装置,实验进行到适当的阶段停下来,第二天再接

着操作也是可以的。

2. 等效死空间的校正及吸附量的计算

将一定量的气体转移到浸泡在液氮冷阱中并盛有吸附剂的吸附管 C 中，一部分气体则被吸附。如果我们能知道在吸附平衡时吸附管中未被吸附的气体量 V_e (标准态)，则由定量转移到吸附管 C 中的气体量 V (标准态) 即可求得吸附量 V_a (标准态) (毫升/克吸附剂)

$$V_a = \frac{1}{W} (V - V_e) \quad (2.1)$$

此处 W 为吸附剂的重量 (克)。但在平衡时，C 管中未被吸附的气体量 V_e 不仅与 C 管的容积有关，并且与实验室温度、液氮温度、液氮浸泡位置及吸附平衡压力皆有关，所以将其称为等效死空间，与 C 管的几何容积相区别。结合本仪器，我们将样品管的等效死空间 V_e 定义为：在一定室温下，吸附管 C 在液氮中浸泡到一定标记刻度，吸附平衡压力为 p 时，且压差计 E 的右臂汞面比左面高出 p_E 毫米汞柱时 (此时 E 的左臂汞面应放于一固定的位置)，C 管中未被吸附的气体换算到标准态 (273°K, 760 毫米汞柱) 时的体积。

为了实验测量及计算的方便，先引入 V_e^* 。 V_e^* 定义为：在同上室温，吸附管在液氮中浸泡到同上标记刻度，平衡压力为一事先人为地选定的一个方便的 p_0 (例如 760 或 1000 毫米汞柱等)，压差计 E 左右汞面高度相同并处于同一固定标记刻度时，C 管中未被吸附的气体换算到标准态时的体积。

等效死空间 V_e 由下述方法测定。先将活塞 c、d、e、f 打开，使 C 管与高真空管路相联，当真空度达到 10^{-4} 毫米汞柱以上并检漏之后，即将活塞 d、e、f 关闭。将充满液氮的杜瓦瓶套在 C 管上使浸泡到一定刻度。用托普勒泵将一定量的高纯

氮气由 A 管转移到空管 C 中,使 C 管中压力上升至指定的 P_0 ,此时压力计 E 右臂下降,将纯氮由活塞 g、h 放入压力计 E 的左臂,使两臂汞面高度大致相等(完全相等太费时间)时左臂汞面在指定的刻度上. 如果由量管 A 转移到 C 管中的高纯氮体积为 V_0 (毫升,标准态),由压力计 G 读出压力为 p_{G0} 毫米汞柱,压力计 E 右臂汞面比左臂高出 p_{E0} 毫米汞柱,则

$$p_0 = p_{G0} - p_{E0} \quad (2.2)$$

与此条件相对应的 C 管的等效死空间 V_{e0} 则为

$$V_{e0} = V_0 = (V_s^* - k p_{E0}) \quad (2.3)$$

因为,在不大的 P_E 范围内在压差计 E 右臂中因汞面不在标准刻度,氮气所占的等效死空间可认为与 p_E 成正比. 这里 k 为与压差计管径有关的一个常数. 在与上述相同的实验条件下,平衡压力为 p ,压差计右臂比左臂汞面高为 p_E ,当转移到空的 C 管中的氮气体积为 V 时,则有

$$p = p_G - p_E \quad (2.4)$$

$$V_e = V = \frac{p}{p_0} (V_s^* - k p_E) \quad (2.5)$$

如果已知 V_s^* 及 k ,则对应于每一对 p 及 p_E 值便可求出 V_e .

式(2.5)中之 V_s^* 及 k 可如此求出,采用不同的 V 、 p 和 p_E 值多作几次上述测定、每选其中二组数据解联立方程式即可求出 V_s^* 和 k

$$\begin{cases} V' = V'_e = \frac{p'}{p_0} (V_s^* - k p'_E) \\ V'' = V''_e = \frac{p''}{p_0} (V_s^* - k p''_E) \end{cases}$$

可以由每组算出的 V_s^* 和 k 的数值求出平均值,以减少实验误差的影响.

当 C 管放入吸附剂后,则应在等效死室间 V_e 中扣除吸附

剂体积 v_s ，但要注意 v_s 应由液氮温度和压力 p_0 换算到标准态

$$v_s = \frac{p_0}{760} \times \frac{273}{T_{\text{液氮}}} \times v_{s,p} \times W \quad (2.6)$$

这里 $v_{s,p}$ 及 W 分别为吸附剂的实体的比容（不是表观比容）及重量。所以 C 管在装了吸附剂后，当平衡压力为 p 时，求吸附量时应扣除的等效死空间 V_e 应为

$$V_e = \frac{p}{p_0} (V_s^* - v_s - kp_E) \quad (2.7)$$

为了测定全程吸附等温线的方便，常采用 $p_0 = p_s$ 。另外，当吸附剂体积很小（与 C 管相比）可以忽略而不致引起大的误差时，则仍然可用式(2.5)求 V_e 。

有了 V_e 就很容易算出吸附量 V_d

$$V_d = \frac{1}{W} (V - V_e) = \frac{1}{W} \left[V - \frac{p}{p_0} (V_s^* - v_s - kp_E) \right] \quad (2.8)$$

此处 V 为在吸附量测定时由量管 A 转移到吸附管 C 中的高纯氮的换算到标准态的体积。

3. 吸附量及吸附等温线的测定

（一）实验准备。将已知重量的吸附剂放于 C 管中，安装好并真空检漏后，即可继续抽空，开始对吸附剂进行脱气处理，直到体系内的压力可以维持在 10^{-4} 毫米汞柱以内，便可开始进行吸附量的测定。脱气时间约 1—6 小时。若样品的表面热稳定性好，可以加热到适当温度脱气，以提高效率。

（2）建立吸附平衡。将已知量的高纯氮 V 从量管 A 由托普勒汞泵转移到 C 管中，将充满液氮的冷阱套到 C 管上，并使浸泡到与测定等效死空间时相同的一固定标记位置。调节压差计 E 使左臂汞面移至指定的刻度，并使左右臂汞面大致相

近。待 C 管内的压力在 1 分钟内变化不超过 0.1 毫米汞柱时，就认为已达到吸附平衡。在吸附等温线未出现回线的范围，平衡可以在十分钟左右达到；在吸附回线范围，平衡的达到需要较长的时间，特别是脱附平衡。在实验测定的同时，将高纯氮放入压力计 F 及管 D，使其在液氮温度下有一部分冷凝，并读出此时的液氮饱和蒸气压 p_s 毫米汞柱数值。

(3) 吸附等温线及吸附量的测定。在达到吸附平衡后，即可由转移到 C 管中高纯氮的体积 V (标准态) 以及平衡压力 p ($p = p_G - p_E$) 根据式(2.8)计算出吸附量。

逐次改变 C 管内高纯氮的量 (转移进或转移出)，在不同的平衡压力 p 下测出各相应的吸附量 V_a ，然后作 V_a-p 图即得吸附等温线。

如果 C 管中高纯氮的压力 (吸附平衡压力) 是由小逐次增大，直至 $p = p_s$ ，则由测定结果得到的是等温线的吸附分支。如果程序相反，实验由平衡压力 $p = p_s$ 开始逐次减小，则由测定结果得到等温线的脱附分支。

(二) 氮 吸 附 法

由上一节我们得知，由转移到样品管中的气体吸附质的体积 (标准态) 减去样品管中未被吸附的气体的体积 (标准态)，即得到吸附量。但在用氮作吸附质的情况下，对比表面积很小的样品，吸附量的测定将导致很大的误差。因为，此时吸附量很小，而在液氮温度下作为吸附质的氮饱和蒸气压与大气压相近，所以，在实验范围的一定相对压力下，达到吸附平衡后残留在样品管中的氮量仍然很大，与最初转移到样品管中 (未吸附之前) 的总氮量相差无几，不容易测准。氮吸附法最大的优点，就是在液氮温度下氮的饱和蒸气压只 2 毫