



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۸۷۰۶

چاپ اول

۱۳۹۹

INSO

8706

1st Edition

2020

فناوری نانو - مواد نانومتخلخل -
اندازه‌گیری و تعیین میزان تخلخل و
توزیع اندازه حفره‌ها در مواد جامد با
استفاده از روش جذب سطحی گاز -
تحلیل ماکرو حفره‌ها، مزو حفره‌ها و
میکرو حفره‌ها

**Nanotechnologies— Nanoporous
materials— Measurement and
determination of pore size distribution
and porosity of solid materials by gas
adsorption— Analysis of macropores,
mesopores, and micropores**

ICS: 07.030.01

استاندارد ملی ایران شماره ۸۷۰۶ (چاپ اول): سال ۱۳۹۹

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، وظیفه تعیین، تدوین، به روز رسانی و نشر استانداردهای ملی را بر عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به‌منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سامانه‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو-مواد نانومتخلخل-اندازه‌گیری و تعیین میزان تخلخل و توزیع اندازه حفره‌ها در مواد جامد با استفاده از روش جذب سطحی گاز-تحلیل ماکروحفره‌ها، مزوحفره‌ها و میکروحفره‌ها»

رئیس:

سمت و/یا محل اشتغال:

مدیر فنی - شرکت بهینه کالا گستر

عباسی عهد، عاطفه
(دکتری شیمی تجزیه)

دبیر:

عضو هیات علمی - دانشگاه تهران

بدیعی، علیرضا
(دکتری شیمی معدنی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

فناور ارشد - پژوهشگاه صنعت نفت

بختیاری، جواد
(کارشناسی ارشد نانو فناوری)

نایب رئیس - کمیته فنی متناظر فناوری نانو ISIRI/TC 229

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

مدیرعامل - آزمایشگاه فناوری پویان

صمدیان، شمیم
(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

مدیرعامل - آزمایشگاه حسگر مواد صبا

فرقدانی، محمد تقی
(دکتری شیمی تجزیه)

مدیرعامل - شرکت مهندسی نوآوران ژرفانگر ایرانیان

فاضلی کجور، فخرالدین
(کارشناسی ارشد مدیریت صنعتی)

پژوهشگر - شرکت مهندسی نوآوران ژرفانگر ایرانیان

علیخانی چمگردانی، سعید
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد-انتخاب و شناسایی مواد)

کارشناس - گروه استاندارد و ایمنی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

گل زردی، سمیرا
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد-سرامیک)

ویراستار:

سیفی، مهوش

(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

سمت و/یا محل اشتغال:

نایب رئیس - کمیته فنی متناظر فناوری نانو ISIRI/TC 229

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ط	پیش‌گفتار
ی	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۳	۳ اصطلاحات و تعاریف
۷	۴ نمادها و کوتاه‌نوشت‌ها
۹	۵ اصول کلی
۱۰	۶ روش‌های اندازه‌گیری تخلخل و توزیع اندازه حفره در ماکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها
۱۰	۱-۶ کلیات
۱۱	۲-۶ انتخاب روش
۱۲	۳-۶ صحنه‌گذاری بر عملکرد دستگاه
۱۲	۴-۶ کالیبراسیون
۱۲	۵-۶ آماده‌سازی نمونه
۱۳	۶-۶ روش حجم‌سنجی ایستا
۱۳	۱-۶-۶ اصول
۱۳	۲-۶-۶ دستگاه و مواد
۱۵	۳-۶-۶ روش آزمون متداول
۱۸	۴-۶-۶ محاسبات
۲۱	۷-۶ روش حجم‌سنجی جریان‌ی
۲۱	۱-۷-۶ اصول
۲۱	۲-۷-۶ دستگاه و مواد
۲۱	۳-۷-۶ روش معمول انجام آزمون
۲۲	۴-۷-۶ محاسبات
۲۲	۸-۶ روش گاز حامل
۲۳	۱-۸-۶ اصول
۲۳	۲-۸-۶ دستگاه و مواد
۲۳	۳-۸-۶ روش آزمون

صفحه	عنوان
۲۴	۴-۸-۶ محاسبات
۲۴	۹-۶ روش وزن سنجی
۲۴	۱-۹-۶ اصول
۲۴	۲-۹-۶ دستگاه و مواد
۲۵	۳-۹-۶ روش اجرایی متداول برای انجام آزمون
۲۵	۴-۹-۶ محاسبات
۲۵	۱۰-۶ انواع نمودارهای هم‌دما
۲۵	۱-۱۰-۶ کلیات
۲۸	۲-۱۰-۶ انواع حلقه‌های هیستریسیس
۳۰	۱۱-۶ محاسبه توزیع اندازه حفره
۳۱	۱-۱۱-۶ کاربرد نمودارهای هم‌دمای مرجع
۳۱	۲-۱۱-۶ میکرو حفره‌ها
۳۱	۳-۱۱-۶ مزو حفره‌ها و ماکرو حفره‌ها
۳۳	۴-۱۱-۶ بازنمایی توزیع اندازه حفره
۳۶	۱۲-۶ گزارش آزمون
۳۶	۷ روش‌های اندازه‌گیری تخلخل و توزیع اندازه حفره در میکرو حفره‌ها
۳۶	۱-۷ کلیات
۳۸	۲-۷ روش‌های اندازه‌گیری
۳۰	۳-۷ روش اجرایی اندازه‌گیری
۳۹	۱-۳-۷ نمونه برداری
۳۹	۲-۳-۷ پیش‌عمل‌آوری نمونه
۳۹	۳-۳-۷ اندازه‌گیری
۳۹	۴-۷ تایید عملکرد تجهیزات
۴۰	۵-۷ کالیبراسیون
۴۰	۶-۷ ارزیابی حجم میکرو حفره
۴۰	۱-۶-۷ کلیات
۴۱	۲-۶-۷ تعیین حجم میکرو حفره بر اساس دبنین و رادوشکویچ
۴۳	۳-۶-۷ آنالیز میکرو حفره با مقایسه نمودارهای هم‌دما
۴۸	۴-۶-۷ تعیین توزیع اندازه میکرو حفره با روش هوروات-کوازو

صفحه	عنوان
۵۰	۵-۶-۷ تعیین توزیع اندازه میکرو حفره با نظریه کارکرد تابع چگالی غیرمستقر (NLDFT)
۵۵	۷-۷ گزارش آزمون
۵۷	پیوست الف (آگاهی دهنده) مثال محاسبه توزیع اندازه مزوحفره‌ها
۶۱	پیوست ب (آگاهی دهنده) روش‌های هورواث-کاوازو و سایتو-فولی
۶۵	پیوست پ (آگاهی دهنده) روش NLDFT
۶۸	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- مواد نانومتخلخل- اندازه‌گیری و تعیین میزان تخلخل و توزیع اندازه حفره‌ها در مواد جامد با استفاده از روش جذب سطحی گاز - تحلیل ماکروحفره‌ها، مزوحفره‌ها و میکروحفره‌ها» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط تهیه و تدوین شده است، در نود و دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۳۹۹/۰۹/۱۹ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

منابع و مآخذی که برای تهیه و تدوین این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

۱- استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱، تعیین مساحت سطح ویژه جامدات توسط جذب سطحی

گاز - روش BET

- 2- ISO 15901-1: 2016, Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 1: Mercury porosimetry
- 3- ISO 15901-2: 2006 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption- part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption
- 4- ISO 15901-3: 2007 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption

مقدمه

به‌طور کلی، انواع مختلف حفره‌ها به‌صورت روزنه، کانال یا فرورفتگی‌هایی در داخل یک جسم جامد یا فضای (شکاف یا فضاهای خالی) بین ذرات جامد در یک بستر، به‌صورت فشرده یا انبوهه^۱ قابل مشاهده‌اند. تخلخل اصطلاحی است که اغلب برای نشان دادن طبیعت متخلخل ماده جامد به‌کار می‌رود و به‌صورت دقیق‌تر به‌عنوان نسبت حجم قابل‌دسترس خلل و فرج به کل حجم جامد موردنظر تعریف می‌شود. علاوه بر تخلخل‌های قابل‌دسترس، یک جامد می‌تواند شامل حفره‌های بسته هم باشد که از سطوح خارجی غیرقابل‌دسترس بوده و سیالات قادر به نفوذ به درون آن‌ها نباشند. مشخصه‌یابی حفره‌های بسته (یعنی حفره‌هایی که به سطح بیرونی دسترسی ندارند)، در این استاندارد بررسی نمی‌شود.

مواد متخلخل ممکن است به شکل پودرهای ریز و درشت، مواد متراکم، اکسترود، ورقه یا مونولیت باشند. مشخصه‌یابی آنها معمولاً شامل توزیع اندازه حفره‌ها و حجم کل حفره یا تخلخل است. در برخی مواقع، حتی مطالعه شکل حفره‌ها، نحوه ارتباط آن‌ها با یکدیگر و تعیین مساحت سطح داخلی و خارجی آن‌ها ضروری است. مواد متخلخل به‌ویژه نانومتخلخل‌ها از نظر فناوری از اهمیت بالایی برخوردارند و در زمینه‌های زیر کاربرد دارند:

الف - رهاپس کنترل‌شده دارو؛

ب - کاتالیزورها؛

پ - جداسازی گاز؛

ت - فرآیندهای فیلترکردن؛

ث - فراوری مواد؛

ج - حفاظت محیط‌زیست و کنترل آلودگی؛

چ - سنگ‌های ذخیره‌ساز طبیعی؛

ح - مصالح ساختمانی؛

خ - صنایع پلیمر و سرامیک.

امروزه به‌خوبی اثبات شده‌است که عملکرد مواد جامد متخلخل (مانند استحکام، واکنش‌پذیری، نفوذپذیری یا قدرت جذب) به ساختار حفره‌های آن بستگی دارد. روش‌های مختلف زیادی برای مشخصه‌یابی ساختار حفره‌ها توسعه یافته‌است. با توجه به پیچیدگی اغلب جامدات متخلخل، دست‌یافتن به نتایج یکسان همیشه مقدور نیست و نمی‌توان به یک روش مجزا برای دستیابی به تصویر کاملی از ساختار حفره اکتفا کرد. انتخاب مناسب‌ترین روش، به نوع کاربرد ماده متخلخل، طبیعت شیمیایی و فیزیکی آن و محدوده اندازه حفره بستگی دارد.

1- Aggregate

این روش‌ها عبارتند از:

الف - تخلخل‌سنجی به کمک جیوه، که در آن حفره تحت فشار با جیوه پُر می‌شود. این روش برای بسیاری از مواد با تخلخل‌های با قطر تقریبی ۰/۰۰۳ میکرون تا ۴۰۰ میکرون و به‌ویژه در گستره قطری ۰/۱ میکرون تا ۱۰۰ میکرون مناسب است.

ب - آنالیز مزوحفره‌ها و ماکرو حفره‌ها با جذب گاز، که در آن حفره‌ها به‌وسیله جذب یک گاز مانند نیتروژن، در دمای نیتروژن مایع مشخصه‌یابی می‌شوند. این روش برای اندازه‌گیری حفره‌هایی با قطر تقریبی ۰/۰۰۲ میکرون تا ۰/۱ میکرون (۲ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر) به‌کار می‌رود و این روش، بخش الحاقی به روش تخمین سطح است (به استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود). روش‌های آنالیز توزیع حفره‌ها با اندازه‌های دیگر در بند ۷ همین استاندارد ارائه شده‌است.

پ - آنالیز میکرو حفره‌ها با جذب گاز، که حفره‌ها در آن به‌وسیله جذب گازی مانند نیتروژن در دمای نیتروژن مایع اندازه‌گیری می‌شوند. این روش برای اندازه‌گیری حفره‌هایی با قطر تقریبی ۰/۴ نانومتر تا ۲ نانومتر به‌کار می‌رود.

فناوری نانو- مواد نانومتخلخل- اندازه‌گیری و تعیین میزان تخلخل و توزیع اندازه حفره‌ها در مواد جامد با استفاده از روش جذب گاز - تحلیل ماکرو حفره‌ها، مزو حفره‌ها و میکرو حفره‌ها

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روش‌های اندازه‌گیری و تعیین میزان تخلخل و توزیع اندازه حفره‌ها در مواد جامد با استفاده از روش جذب سطحی گاز برای ماکرو حفره‌ها، مزو حفره‌ها و میکرو حفره‌ها است. این روش بیشتر یک آزمون مقایسه‌ای است. این روش به اندازه‌گیری مقدار گاز جذب‌شده در واحد جرم تحت دمای ثابت کنترل‌شده محدود می‌شود.

این استاندارد استفاده از گاز جذب‌شونده خاصی را تعیین نمی‌کند، هرچند که به‌طور معمول از گاز نیتروژن استفاده می‌شود. همچنین، دمای نیتروژن مایع، دمای معمول آنالیز است. در برخی موارد از گازهای جذب‌شونده دیگری شامل آرگون، دی‌اکسید کربن، کریپتون و دیگر دماهای آنالیز شامل دمای آرگون مایع و دی‌اکسید کربن جامد (یخ خشک) استفاده می‌شود. در مورد جذب نیتروژن در دمای نیتروژن مایع، اساس روش مبتنی بر اندازه‌گیری مقدار نیتروژن جذب‌شده به‌عنوان تابعی از فشار نسبی در دمای ۷۷ K است.

به‌طور معمول، جذب نیتروژن برای حفره‌های با عرض تقریبی ۰٫۴ نانومتر تا ۵۰ نانومتر مناسب‌ترین است. این استاندارد طبق طبقه‌بندی آیوپاک (IUPAC)^۱ برای محاسبه توزیع میکرو حفره‌ها، حفره‌هایی با عرض داخلی کمتر از ۲ نانومتر، مزو حفره‌ها با اندازه ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر و ماکرو حفره‌ها تا ۱۰۰ نانومتر کاربرد دارد [1]. [2]، [3]، [4]، [5]، [6] و [7].

روش معرفی شده در این استاندارد برای طیف وسیعی از مواد متخلخل مناسب است، اگرچه بعضی مواقع، ساختار حفره برخی مواد معین با یک پیش‌عمل‌آوری یا خنک‌سازی، اصلاح شده‌است.

در این استاندارد دو گروه از روش‌ها برای تعیین میزان جذب گاز مشخص شده‌اند:

- روش‌هایی که به اندازه‌گیری میزان گاز خارج‌شده از فاز گازی بستگی دارند (مانند روش‌های اندازه‌گیری حجمی گاز)؛
- روش‌هایی که شامل اندازه‌گیری میزان جذب گاز به‌وسیله جاذب هستند (مانند تعیین مستقیم افزایش جرم با روش‌های وزن‌سنجی).

در عمل، برای اندازه‌گیری میزان جذب گاز، روش‌های ایستا یا پویا مورد استفاده قرار می‌گیرند. مدل‌های ریاضی برای ساده‌سازی فرضیه‌های اولیه، برای به‌دست آوردن توزیع اندازه حفره‌ها با استفاده از نمودار هم‌دما ضروری است.

روش‌های این استاندارد زمانی که جذب شیمیایی یا جذب نفوذی^۱ رخ می‌دهد، کاربرد ندارند.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به‌صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده‌است. بدین ترتیب آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده‌باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام آور نیست، در مورد مراجعی که بدون ذکر انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده‌است. همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام آور است.

استفاده از مراجع زیر در این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 3165: 1976, Sampling of chemical products for industrial use — Safety in sampling

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۳۲۳۳: سال ۱۳۷۰، آیین کار ایمنی در نمونه برداری از فراورده‌های شیمیایی صنعتی با استفاده از ISO 3165: 1976 تدوین شده‌است.

2-2 ISO 8213, Chemical products for industrial use — Sampling techniques — Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۹۱۳۶: سال ۱۳۹۶، نمونه برداری از مواد شیمیایی جامد برای مصارف صنعتی- مواد کلوخه‌ای با استفاده از ISO 8213: 1986 تدوین شده‌است.

2-3 ISO 9276-1, Representation of results of particle size analysis — Part 1: Graphical representation

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۱-۸۲۰۱: سال ۱۳۸۴، ارائه نتایج دانه‌بندی- قسمت اول: نمایش ترسیمی با استفاده از ISO 9276-1: 1998 تدوین شده‌است.

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌روند:

۱-۳

جذب فیزیکی

physisorption

پیوند ضعیف گاز جذب‌شده، قابل بازگشت با تغییرات کوچک در دما و فشار است.

۲-۳

جذب سطحی

adsorption

پُرشدن سطوح خارجی و سطوح داخلی قابل دسترس ماده جامد با گاز جذب‌شونده است.

۳-۳

نمودار هم‌دما

isotherm

رابطه بین مقدار گاز جذب‌شده و فشار تعادلی گاز در دمای ثابت است.

۴-۳

جذب‌شونده

adsorptive

گاز یا بخاری که باید جذب شود.

۵-۳

جذب‌شده

adsorbate

گاز یا ماده جذب‌شده است.

۶-۳

جاذب

adsorbent

ماده جامد جذب‌کننده گاز است.

۷-۳

مقدار تک لایه

monolayer amount

n'_m

تعداد مول‌های گاز جذب‌شده تشکیل‌دهنده یک لایه تک‌مولکولی بر روی سطح جاذب است.

۸-۳

ظرفیت تک لایه

monolayer capacity

V_m

معادل حجمی بیان‌کننده مقدار تک‌لایه یک گاز در شرایط استاندارد دما و فشار (STP)^۱ است.

۹-۳

مقدار جذب‌شده

amount adsorbed

n_a

تعداد مول گازی جذب‌شده از گاز در یک فشار مشخص p است.

۱۰-۳

حجم جذب‌شده

volume adsorbed

معادل حجمی بیان‌کننده مقدار جذب‌شده یک گاز در شرایط استاندارد دما و فشار (STP) است.

۱۱-۳

فشار بخار اشباع

saturation vapour pressure

فشار بخاری که در آن، گاز جذب‌شونده در دمایی که جذب سطحی روی می‌دهد، مایع شود.

۱۲-۳

فشار جذب سطحی تعادلی

equilibrium adsorption pressure

p

فشار گاز جذب‌شونده در حال تعادل با گاز جذب‌شده است.

1- Standard Temperature and Pressure

۱۳-۳

فشار نسبی

relative pressure

نسبت فشار جذب تعادلی، p ، به فشار بخار اشباع، p_0 است.

۱۴-۳

اندازه حفره

pore size

عرض حفره است (برای مثال قطر حفره استوانه‌ای یا فاصله بین دیواره‌های مقابل هم در یک شکاف).

۱۵-۳

ماکروحفره

macropore

حفره‌ای است با عرض داخلی (قطر) تقریباً بزرگتر از ۵۰ نانومتر.

۱۶-۳

مزوحفره

mesopore

حفره‌ای است با عرض داخلی (قطر) تقریباً بین ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر.

۱۷-۳

میکروحفره

micropore

حفره‌ای با عرض داخلی (قطر) تقریباً ۲ نانومتر یا کمتر که در دسترس یک مولکول برای جذب شدن است.

۱۸-۳

تخلخل

تخلخل باز

porosity

open porosity

نسبت حجم حفره‌های باز و فضای خالی بین ذرات به کل حجم اشغال شده به وسیله ماده جامد است.

۱۹-۳

حفره استوانه‌ای کامل

right cylindrical pore

حفره‌ای استوانه‌ای عمود بر سطح است.

۲۰-۳

حفره سرتاسری

through pore

حفره‌ای با امتداد در طول نمونه است.

۲۱-۳

حفره ظرف جوهری

ink bottle pore

حفره‌ای باز با گردن باریک است.

۲۲-۳

حفره مرتبط به هم

interconnected pore

حفره‌ای است در ارتباط با یک یا چند حفره دیگر.

۲۳-۳

حفره باز

open pore

حفره یا کانال با دسترسی یک طرفه به سطح خارجی است.

۲۴-۳

حفره کور

حفره ته‌بسته

blind pore

dead-end pore

حفره یک طرف باز مرتبط با یک سطح خارجی است.

۴ نمادها و کوتاه‌نوشت‌ها

یکا	توضیح	نماد
$\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}^{-1}$	شیب برازش داده‌های هلیم حاصل از تعیین فضای خالی	A_{He}
$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	سطح ویژه حفره	a'_p
cm^3	عرض از مبدا برازش داده‌های هلیم حاصل از تعیین فضای خالی	B_{He}
$\text{g} \cdot \text{Pa}^{-1}$	نیروی شناوری ^۱	b
Pa^{-1}	ضریب تصحیح غیرایده‌آل، برابر 0.464×10^{-6} برای نیتروژن در دمای ۷۷٫۳۵ K	C_N
nm	قطر حفره	d_p
g	جرم ماده نمونه جامد	m_S
g	جرم گاز جذب‌شده	m_a
g	جرم ثبت‌شده در تعادل گاز جذب‌شده برای دُز i ام	m_{ai}^*
g	جرم واقعی جذب‌شده از گاز در فشار p_i	m_{ai}
Kg	جرم یک الکترون	m_e
mol	مقدار گاز جذب‌شده	n_a
$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	مقدار ویژه گاز جذب‌شده	n'_a
$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	مقدار تک‌لایه ویژه گاز	n'_m
$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	ظرفیت تک‌لایه	n_m
$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	مقدار ویژه گاز جذب‌شده در یک فشار نسبی مشخص ($x=1, 2, 3$)	$n'_{a,x}$
mol^{-1}	ثابت آووگادرو (6.0221415×10^{23})	N_A
m^{-2}	تعداد اتم‌های تک‌لایه در واحد سطح (متر مربع)	N_a
m^{-2}	تعداد اتم‌های جذب‌کننده در واحد سطح (متر مربع)	N_s
$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	مقدار ویژه جذب‌شده	n_a
Pa	فشار گاز جذب‌شونده در تعادل با گاز جذب‌شده	p
Pa	فشار گاز جذب‌شونده استفاده‌شده برای تعیین فضای خالی ($x=1, 2, 3$)	p_x
Pa	فشار گاز جذب‌شونده دُز i ام	p_i
Pa	فشار گاز جذب‌شونده اندازه‌گیری‌شده در منیفولد در حال دُز شدن	p_{man}
Pa	فشار بخار اشباع	p_0
l	فشار نسبی گاز جذب‌شونده (به یادآوری ۱ مراجعه شود)	p/p_0
Pa	فشار استاندارد برابر با ۱۰۱۳۲۵٫۰۲	p_{std}
$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	ثابت گاز ایده‌آل برابر با ۸٫۳۱۴۵۱۰	R
nm	شعاع کلونین	r_K
nm	ضخامت آماری لایه‌های جذب‌شده گاز (به یادآوری ۲ مراجعه شود)	t
K	دما	T
K	دمای محیطی	T_{amb}
K	دمای حمام فوق سرد	T_b
K	دمای منیفولد در حال دُز شدن در حالتی که تعادل فشاری به دست آمده‌است.	T_{eq}

K	دمای منیفولد در حال دژ شدن در زمان اضافه شدن دژ گاز جذب شونده	T_{man}
K	دمای استاندارد برابر ۲۷۳٫۱۵ K	T_{std}
K	دمای بحرانی	T_{cr}
cm^3	حجم نگهدارنده نمونه در دمای حمام فوق سرد	$V_{sh.b}$
cm^3	حجم دژ گاز جذب شونده در نگهدارنده نمونه	V_d
cm^3	حجم جذب شونده دژ i ام قرار گرفته در نگهدارنده نمونه	V_{di}
cm^3	حجم فضای خالی نگهدارنده نمونه غوطه ور شده در حمام فوق سرد	$V_{fs.b}$
cm^3	حجم فضای خالی نگهدارنده نمونه در دمای محیط	$V_{fs.amb}$
$cm^3 \cdot g^{-1}$	حجم گاز جذب شده در دژ i ام در شرایط STP (273.15 K / 101325 Pa)	V'_{ai}
$cm^3 \cdot g^{-1}$	مقدار معینی از مایع معادل حجم گاز جذب شده متراکم شده در حفره های مویینه	V'_l
cm^3	ظرفیت تک لایه گاز جذب شده	V_m
cm^3	حجم دژ منیفولد	V_{man}
$cm^3 \cdot mol^{-1}$	حجم مولی مایع متراکم شده	$V_{m.l}$
$cm^3 \cdot g^{-1}$	حجم ویژه مایع جذب شده گاز جذب شده	V_a
$cm^3 \cdot g^{-1}$	حجم گاز جذب شده در شرایط STP	V_g
$cm^3 \cdot g^{-1}$	حجم میکرو حفره	V_{micro}
cm^3	قابلیت پلاریزه شدن جذب شونده	α_a
nm^2	سطح مقطع مولکولی	a_m
1	جذب نرماله شده (به یادآوری ۱ مراجعه شود)	α_s
cm^3	قابلیت پلاریزه شدن جاذب	$\alpha(S^*)$
$g \cdot cm^{-3}$	چگالی	ρ
$g \cdot cm^{-3}$	چگالی گاز	ρ_g
$g \cdot cm^{-3}$	چگالی گاز در شرایط STP	$\rho_{g.STP}$
$g \cdot cm^{-3}$	چگالی مایع	ρ_l
nm	ضخامت یک تک لایه گاز جذب شده	δ_a
$J \cdot m^{-2}$	کشش سطحی مایع متراکم شده	σ_l
nm	فاصله بین دو مولکول در انرژی برهم کنش صفر	σ
nm	پارامتر فاصله پتانسیل لنارد جونز ^۲ گاز-گاز	σ_{ff}
nm	پارامتر فاصله پتانسیل لنارد جونز گاز-جامد	σ_{sf}
$J \cdot cm^6$	ثابت کر کوود-مولر ^۳ جذب شونده	K_{Aa}
$J \cdot cm^6$	ثابت کر کوود-مولر جاذب	K_{As}
$m^2 \cdot g^{-1}$	مساحت سطح ویژه	a_s
$m^2 \cdot g^{-1}$	مساحت سطح ویژه نمونه مرجع	$a_{s.ref}$
1	ضریب افینیتته (وابستگی)	β
$m \cdot s^{-1}$	سرعت نور	c

nm	قطر مولکول جذب‌شونده	d_a
nm	قطر کره‌های سخت	d_{HS}
nm	قطر مولکول جاذب	d_s
nm	$d_0 = (d_s + d_a)/2$ فاصله بین مولکول‌های جذب‌شونده و جاذب	d_0
$J \cdot mol^{-1}$	پتانسیل جذب	E
$J \cdot mol^{-1}$	انرژی جذب مشخصه	E_0
K	پارامتر دره انرژی گاز-گاز پتانسیل لنارد جونز	ϵ_{ff}
K	پارامتر دره انرژی گاز-جامد پتانسیل لنارد جونز	ϵ_{sf}
$J K^{-1}$	ثابت بولتزمن ^۴ $(1.3806505 \times 10^{-23})$	k_B
nm	عرض مرکز به مرکز حفره	l
nm	عرض حفره (حفره شکافی)	W
cm^3	حساسیت دیامغناطیس جذب‌شونده	χ_a
cm^3	حساسیت دیامغناطیس جاذب	χ_s
1- Buoyancy 2- Lennard-Jones 3- Kirkwood-Mueller 4- Boltzmann		

یادآوری ۱- براساس استاندارد ملی ایران شماره ۱- ۹۸۱۹: سال ۱۳۸۹، در سیستم بین‌المللی یکاها SI، یکای هر کمیت یک بعدی (معمولا «بدون بعد» نامیده می‌شود)، یک است.

یادآوری ۲- هرچند علامت t به صورت کلی برای نشان دادن زمان استفاده می‌شود، همانطور که در فهرست بالا ارائه شده است، t برای نشان دادن ضخامت آماری لایه گاز جذب‌شده، برای آنالیز توزیع اندازه حفره با جذب گاز به صورت رایج به کار می‌رود. بنابراین تمامی نشان‌های t استفاده شده در این استاندارد، ضخامت آماری است و به زمان اشاره‌ای ندارد.

۵ اصول کلی

روش‌های تشریح شده در این استاندارد مبتنی بر اندازه‌گیری جذب و واجذب گازها در دمای ثابت پایین و ارزیابی نمودار هم‌دما است. گازهای مورد استفاده شامل گازهایی هستند که محدود به جذب فیزیکی در سطح جامد می‌شوند، به‌ویژه گازهای شامل N_2 در $77,4 K$ ، Ar در $77,4 K$ یا $87,3 K$ و CO_2 در $195 K$ یا $195 K$. به دلیل اندازه متفاوت مولکول‌های گاز و در نتیجه قابلیت دسترسی مختلف به منافذ و همچنین به دلیل دماهای اندازه‌گیری مختلف، نتایج حاصل متفاوت خواهد بود. روش‌های تشریح شده در این استاندارد شامل دو بخش به شرح زیر است:

الف - روش‌های اندازه‌گیری تخلخل و توزیع اندازه حفره در ماکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها؛

ب - روش‌های اندازه‌گیری تخلخل و توزیع اندازه حفره در میکرو حفره‌ها.

۶ روش‌های اندازه‌گیری تخلخل و توزیع اندازه حفره در ماکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها

۱-۶ کلیات

برای یک مجموعه از فشارهای نسبی افزایشی در شاخه جذب نمودار هم‌دما و کاهش فشار در شاخه واجذب نمودار هم‌دما و یا هردو، مقدار گاز جذب‌شده بر روی سطح به‌عنوان تابعی از فشار نسبی گاز جذب‌شونده ثبت می‌شود. رابطه بین مقدار گاز جذب‌شده و فشار نسبی تعادلی گاز در حالت هم‌دما به‌عنوان جذب هم‌دما شناخته می‌شود. کمینه اندازه حفره قابل بررسی، محدود به اندازه مولکول جذب‌شونده است.

یادآوری - در حالت استفاده از نیتروژن، ریزترین حفره قابل اندازه‌گیری در حدود ۰/۵ nm است.

دشواری عملی در اندازه‌گیری میزان گاز جذب‌شده در فشار نسبی بالا (p/p_0) موجب محدودیت در تعیین بیشینه عرض حفره می‌شود.

مقایسه توزیع‌های اندازه حفره با عرض نسبی کمتر از ۲ نانومتر (که میکرو حفره نام دارند) می‌تواند با نیتروژن به‌عنوان گاز جذب‌شونده مشخص شوند. اگرچه گازهای دیگر (مانند آرگون) ممکن است نتایج قابل قبول تری ارائه دهند. هر دو گاز آرگون و نیتروژن می‌توانند در تعیین توزیع اندازه مزو حفره‌ها استفاده شوند.

توزیع اندازه حفره‌ها که به ترتیب از قسمت‌های جذب و واجذب هم‌دما محاسبه شده‌است، یکی نخواهند بود. جذب گاز به‌وسیله یک جامد متخلخل بر اساس سازوکارهای مختلف انجام می‌شود. برای مثال، در ماکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها، از همان ابتدا، جذب چندلایه روی دیواره حفره‌ها رخ می‌دهد. تراکم موئینگی در فشارهای نسبی بالاتر، باعث ایجاد انحنای هلالی شکل مایع می‌شود. معمولاً توزیع اندازه مزو حفره‌ها با استفاده از روش‌هایی بر پایه رابطه کلوین محاسبه می‌شود.

زمانی که نیتروژن به‌عنوان گاز جذب‌شونده در دمای نیتروژن مایع (۷۷/۳۵ K) مورد استفاده قرار می‌گیرد، معادله کلوین به‌صورت زیر است:

$$r_K = \frac{-2\sigma_l V_{m,l}}{RT_b \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{-0,953}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (1)$$

که در آن:

σ_l کشش سطحی مایع متراکم‌شده؛

$V_{m,l}$ حجم مولی مایع متراکم‌شده؛

R ثابت گاز ایده‌آل؛

T_b دمای آنالیز؛

r_K شعاع انحنای گاز جذب‌شونده متراکم‌شده در حفره (شعاع کلویین)؛
 p_0 فشار بخار اشباع نیتروژن در دمای نیتروژن مایع؛
 p فشار تعادلی گاز جذب‌شونده (نیتروژن).

در معادله، با جایگزینی مقادیر ثابت برای نیتروژن در دمای ۷۷ K، ثابت عددی $۰/۹۵۳ \text{ nm}$ به دست می‌آید.

از آنجایی که میعان تنها زمانی رخ می‌دهد که یک لایه جذب‌شده در دیواره‌های حفره تشکیل شده باشد، لازم است ضریب ضخامت این فیلم جذب‌شده با استفاده از یک معادله تعیین شود. در مورد حفره‌های استوانه‌ای، این معادله برابر است با:

$$d_p = 2(r_K + t) \quad (۲)$$

که در آن:

d_p قطر حفره استوانه (نانومتر)؛

t ضخامت لایه جذب‌شده (نانومتر).

برای ارزیابی t به‌عنوان تابعی از فشار نسبی و محاسبه توزیع اندازه حفره، روش‌های مختلفی وجود دارد [8] و [9].

معادله کلویین را نمی‌توان برای حفره‌های با قطر کمتر از حدود ۲ نانومتر استفاده کرد، زیرا زمانی که گاز جذب‌شده خصوصیات ترمودینامیکی توده را داراست، برهم‌کنش دیواره‌های حفره مجاور اهمیت می‌یابد و گاز جذب‌شده را دیگر نمی‌توان به‌عنوان مایع در نظر گرفت.

۲-۶ انتخاب روش

داده‌های تجربی موردنیاز برای رسم یک نمودار هم‌دمای جذب به روش حجم‌سنجی یا وزن‌سنجی با اندازه‌گیری مرحله‌ای فشار متغیر و مشاهده حجم تعادلی فشار یا وزن یا با فشار متغیر پیوسته به دست می‌آید. چون عمل جذب در برخی از بخش‌های نمودار هم‌دمای مدت زیادی طول می‌کشد، توصیه می‌شود از روش مرحله‌ای ایستا برای اندازه‌گیری مقادیر تعادلی استفاده شود.

روش حجم‌سنجی براساس حجم‌های کالیبراسیون و اندازه‌گیری‌های فشار است (به شکل ۶ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱، مراجعه شود). با به‌کارگیری معادله عمومی گازها، حجم گاز جذب‌شده از اختلاف حجم گاز واردشده و گاز پرکننده حجم مرده (فضای خالی نگهدارنده نمونه و اتصالات آن) محاسبه می‌شود. توصیه می‌شود حجم‌های مختلف دستگاه، کالیبره و دمای آنها در نظر گرفته شوند.

برای اندازه‌گیری‌های وزن‌سنجی، یک میکروبالانس (ریزترازو) حساس و یک فشارسنج موردنیاز است (به شکل ۷ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود). جرم جذب‌شده با اصلاح وابستگی به فشار

شناوری به صورت مستقیم اندازه‌گیری می‌شود. تعیین جرم با پایش نمایه جرم و پس از رسیدن به تعادل محاسبه می‌شود. به دلیل اینکه نمونه در ارتباط مستقیم با ترموستات نیست، ضروری است که به صورت عملی از درست بودن دما اطمینان حاصل شود.

۳-۶ صحه‌گذاری بر عملکرد دستگاه

به منظور پایش کالیبراسیون و عملکرد دستگاه، توصیه می‌شود که کاربر از یک ماده مرجع گواهی‌شده (CRM)^۱ به صورت منظم استفاده کند. برای آنالیز مساحت سطح ویژه، می‌توان از یک ماده مرجع بومی قابل‌ردیابی با یک ماده مرجع گواهی‌شده، استفاده کرد.

۴-۶ کالیبراسیون

کالیبراسیون قطعات خاص باید براساس توصیه‌های تولیدکننده انجام شود. به طور معمول کالیبراسیون فشارسنج‌ها و حسگرهای دمایی با ارجاع به تجهیزات استاندارد اندازه‌گیری فشار و دما که داری استانداردهای ملی کالیبراسیون قابل‌ردیابی هستند، انجام می‌شود. کالیبراسیون حجم منی‌فولد با استفاده از فضاهایی با حجم مشخص یا جامدات با حجم شناخته‌شده قابل‌ردیابی در دمای ثابت، از طریق اندازه‌گیری‌های دقیق دما و فشار انجام می‌شود. به طور کلی کالیبراسیون لوله آنالیز (سیل) با تعیین فضای خالی که در زیربند ۴-۳-۶-۶ تشریح شده است، انجام می‌شود.

۵-۶ آماده‌سازی نمونه

نمونه‌برداری باید مطابق با استاندارد ISO 8213 انجام شود. ضروری است که قبل از شروع اندازه‌گیری جذب، موادی که به صورت فیزیکی جذب شده است، از سطح نمونه گاززدایی شود. در این فرایند برای به دست آوردن داده‌های جذب تجدیدپذیر، ضروری است که از ایجاد تغییرات برگشت‌ناپذیر بر روی سطح جاذب اجتناب شود. روش گاززدایی باید متناسب با نمونه مورد نظر انتخاب شود و کنترل شرایط به گونه‌ای باشد که اهداف مذکور به دست آید.

برای گاززدایی روش‌های گوناگونی وجود دارد. رایج‌ترین این روش‌ها قراردادن سطح در معرض یک خلاء قوی است که معمولاً در دمایی بالاتر از دمای محیط انجام می‌شود. در برخی از موارد، عبور یک گاز خنثی (که ممکن است همان گاز جذب‌شونده باشد) از روی سطح جاذب، در دمایی بالاتر از دمای محیط هم کافی است. برای برخی نمونه‌های میکرو حفره برای آنکه بتوان داده‌های جذب تجدیدپذیر را به دست آورد، ممکن است، یک یا چند بار عبور جریان گاز به همراه گرمادهی در خلاء ضروری باشد. صرف نظر از روش مورد استفاده، کاهش زمان

1- Certified Reference Material

گاززدایی، به‌ویژه برای نمونه‌های خیلی مرطوب، با خشک کردن نمونه در دستگاه خشک‌کن با یک دمای مناسب امکان‌پذیر است.

هنگام استفاده از روش خلاء، برای مواد مزوحفره، فشار باقی‌مانده در محدوده تقریبی ۱ Pa تا ۰٫۱ Pa برای گاززدایی کافی است، درحالی‌که برای نمونه‌های میکروحفره، فشار باقی‌مانده ۰٫۱ Pa یا کمتر پیشنهاد می‌شود. در برخی جاذب‌ها شرایط خلاء بالا ممکن است باعث ایجاد تغییرات سطحی شود. به‌دلیل اینکه فرآیند گاززدایی به‌شدت به دما وابسته است، برای جلوگیری از ایجاد تغییرات در جاذب (مانند تف‌جوشی، تجزیه)، گاززدایی در کمترین دمای ممکن انجام شود. تغییرات در جاذب ممکن است به نرخ حرارت استفاده‌شده بستگی داشته باشد.

به‌منظور بهینه‌سازی پیش‌عملیات، توصیه می‌شود که رفتار حرارتی مواد، مورد مطالعه قرار گیرد، به‌عنوان مثال به‌منظور تعیین دماهای خروج مواد از نمونه و هر تغییرات فازی که می‌تواند ترکیب اولیه نمونه را تحت‌تاثیر قرار دهد، از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و یا گرم‌وزن‌سنجی تفاضلی استفاده شود.

اگر این اطلاعات موجود نیست، انتخاب دما باید براساس تجارب قبلی و دانش عمومی از خصوصیات جاذب باشد و در صورت لزوم آزمون و خطا انجام شود.

توصیه می‌شود پایش پیشرفت فرآیند گاززدایی با یک متغیر مناسب انجام شود. این متغیر می‌تواند فشار سامانه (مورد استفاده معمول در روش خلاء) یا جرم جاذب (برای روش وزن‌سنجی) باشد. تکمیل فرآیند گاززدایی زمانی باید واریسی شود که متغیر نظارتی به یک مقدار ثابت برسد (بسته به نمونه مقدار ۱۵ دقیقه یا خیلی بیشتر). به‌عنوان مثال، در روش‌های خلاء که با مجزا کردن نمونه حرارت‌دیده همراه است، ثابت ماندن فشار در یک مدت زمان معین بررسی می‌شود. وقتی نیتروژن به‌عنوان گاز جذب‌شونده استفاده می‌شود، معمولاً کافی است نرخ گاززدایی یک نمونه در دمای محیط کمتر از ۰٫۷ Pa بر دقیقه باشد.

در تمامی موارد، شرایط گاززدایی (مانند دماها، نرخ‌های گرمادهی، زمان، فشار باقی‌مانده) باید ثبت شود.

۶-۶ روش حجم‌سنجی ایستا^۱

۶-۶-۱ اصول

در روش حجم‌سنجی ایستا مقدار مشخصی از گاز، داخل حباب سیل نمونه (که دمای آن در دمای جذب تنظیم شده‌است) وارد می‌شود. گاز بر روی نمونه جذب می‌شود و فشار در حجم محبوس شده و شروع به کاهش می‌کند تا زمانی که گاز جذب‌شده و گاز جذب‌شونده به تعادل برسند. مقدار گاز جذب‌شده در فشار تعادلی، اختلاف گاز واردشده و گاز جذب‌شونده باقی‌مانده در حالت گازی است. فشار به همراه حجم و دمای سامانه اندازه‌گیری می‌شود. حجم‌ها به‌راحتی با انبساط یک گاز خنثی مانند هلیم تعیین می‌شوند.

۲-۶-۶ دستگاه و مواد

۱-۲-۶-۶ کلیات

یک دستگاه حجم‌سنجی ایستا به‌طور کلی شامل یک منیفولد (چندراهه) شیشه‌ای یا فلزی است که سیل نمونه، پروب فشار اشباع، افزاره فشارسنج، منبع خلاء و منبع نیتروژن و هلیوم را به هم متصل می‌کند. حجم منیفولد باید کالیبره باشد. ابزاری برای ثبت دمای منیفولد مهیا شود. دستگاه‌های تجاری فعلی، دو سطح از سامانه‌های خلاء و تفکیک فشار را پیشنهاد می‌دهند که هر دوی آنها برای آنالیزهای بحث‌شده در این استاندارد مناسب است. در این روش، حد بالای اندازه‌گیری اندازه حفره، محدود به سطح توانایی اندازه‌گیری فشار اشباع گاز جذب شونده است.

سیل‌های نمونه با اندازه‌های مختلف، ممکن است استفاده شود. گستره حجم‌های معمول از 10 cm^3 تا 20 cm^3 است. برای کمینه‌کردن خطاها، فضای خالی بالای نمونه تا حد امکان کوچک شود، برای مثال با گذاشتن یک میله شیشه‌ای در گردن سیل نمونه.

۲-۲-۶-۶ دستگاه‌ها

الف- فلاسک (دمابان) دوار^۱، در اندازه‌های مختلف و مخزن نیتروژن مایع. یک مخزن 20 لیتری الی 40 لیتری به‌صورت معمول موردنیاز است؛

ب- ابزار ثابت نگهدارنده سطح^۲، برای حفظ سطح نیتروژن مایع اطراف سیل نمونه در محدوده حداقل 15 میلیمتری بالای نمونه و ثابت نگهداشتن آن در محدوده یک میلی‌متری، به حداقل رساندن حجم‌های اعمالی برای جبران تغییرات سطح، تا خطاهای ناشی از تغییرات به حداقل برسد؛

پ- منتل^۳ کوچک الکتریکی یا کوره، برای بستن اطراف سیل نمونه در هنگام گاززدایی، به‌صورت کلی، بیشینه دمای 350°C کافی است؛

ت- ترازو، با دقت یک میلی‌گرم یا بهتر.

۳-۲-۶-۶ مواد

الف- نیتروژن یا گازهای جذب‌شونده مناسب دیگر، (مانند آرگون)، خشک و دارای حداقل خلوص 99.99% ؛

ب- هلیوم دارای حداقل خلوص 99.99% ؛

پ- نیتروژن مایع یا روش‌های دیگر کنترل دما، (مانند آرگون مایع)، دارای حداقل خلوص 99.99% .

۲-۶-۶ روش آزمون متدوال

1-Dewar

2- Constant level device

3- Mantle

۱-۳-۶-۶ کلیات

فرآیند آزمون با فرض براینکه دستگاه به صورت دستی کنترل می‌شود، تشریح شده‌است. استفاده از دستگاه خودکار، مبتنی بر همان اصول به کارگیری، قابل قبول است.

۲-۳-۶-۶ اندازه‌گیری جرم نمونه

سیل خالی نمونه به همراه درپوش آن را وزن کنید. یک نمونه آزمون را به عنوان نمونه نماینده وزن کنید و داخل حباب نمونه قرار دهید.

یادآوری ۱- برای حصول اطمینان از دقت، نمونه را بعد از آنالیز، دوباره وزن کنید. اگر جرم برابر با جرم اولیه بعد از گاززدایی و قبل از آنالیز نباشد، محاسبات را براساس جرم بعد از آنالیز انجام دهید، به «نمونه گاززدایی شده»، درزیربند ۶-۶-۳-۸ مراجعه شود.

یادآوری ۲- برای اندازه‌گیری جذب سطحی نیتروژن، بهتر است اندازه نمونه به گونه‌ای انتخاب شود که مجموع سطوح نمونه بین ۵ متر مربع تا ۲۰۰ متر مربع باشد.

۳-۳-۶-۶ گاززدایی

سیل نمونه را به دستگاه وصل و نمونه را ابتدا در دمای اتاق و سپس در صورت نیاز برای مدت زمان کافی درحالی که نمونه در یک دمای بالاتر حرارت‌دهی می‌شود، گاززدایی کنید. برای جلوگیری از هدر رفت نمونه، گاززدایی پودرها را به دقت انجام دهید. نمونه و دستگاه را خلاء کنید. نرخ گاززدایی را با قطع کردن سیل نمونه از سامانه خلاء کنترل کنید. هرگونه افزایش قابل توجه در فشار، نشان‌دهنده کامل نبودن گاززدایی یا نشت در سامانه است (به شکل ۴، استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود).

یادآوری ۱- گاززدایی نمونه می‌تواند با یک دستگاه دیگر که به طور اختصاصی برای این امر طراحی شده‌است، انجام شود. در انتهای فرآیند گاززدایی تیوب نمونه با فشار تقریبی اتمسفر به وسیله یک گاز خنثی خشک که معمولاً گاز جذب‌شونده است، پر می‌شود.

یادآوری ۲- برای دقت بیشتر در اندازه‌گیری، هلیوم را می‌توان قبل از فروبردن تیوب در نیتروژن مایع به داخل تیوب نمونه وارد کرد. نتیجه این عمل، کمک به شرایط نمونه گاززدایی شده است. با توجه به اینکه برخی مواد میکرومتخلخل به شدت هلیوم را حفظ می‌کنند، مهم است که قبل از آنالیز، هلیوم به طور کامل تخلیه شود. این عمل ممکن است ساعت‌ها به طول انجامد. به جای هلیوم یک گاز خنثی و جذب‌نشده مانند گازی که برای فرآیند جذب استفاده می‌شود را، وارد سیل حاوی نمونه‌ها کنید.

یادآوری ۳- زمانی که شیرهای درزبندی موجود باشند، نمونه‌ها را می‌توان تحت خلاء جابه‌جا کرد.

۴-۳-۶-۶ اندازه‌گیری فضای خالی

فضای خالی را می‌توان قبل و یا بعد از جذب هم‌دما اندازه‌گیری کرد. کالیبراسیون به صورت حجمی با استفاده از هلیوم در دمای اندازه‌گیری انجام می‌شود. قابل ذکر است که برخی مواد ممکن است هلیوم را جذب سطحی و/یا جذب کنند. در این موارد تصحیحات بعد از فرآیند جذب هم‌دما می‌تواند انجام شود. اگر بتوان اندازه‌گیری فضای خالی را از اندازه‌گیری جذب جدا کرد، می‌توان از استفاده هلیوم اجتناب کرد. اندازه‌گیری حجم فضای خالی سیل نمونه را می‌توان در دمای محیط با نیتروژن انجام داد. در نتیجه یک آزمون با سیل خالی تحت همان شرایط آزمون (دما و محدود فشار نسبی) به عنوان اندازه‌گیری‌های جذب انجام می‌شود. تصحیح مورد نیاز برای حجم نمونه با وارد کردن چگالی نمونه یا اندازه‌گیری پیکنومتری^۱ با نیتروژن در دمای محیط در ابتدای آنالیز جذب انجام می‌شود (در مواردی که اثرات جذب نیتروژن قابل چشم‌پوشی باشد). در صورتی که از اندازه‌گیری‌های اختلافی استفاده شود، تعیین فضای خالی اندازه‌گیری قابل چشم‌پوشی است. بدین معنا که در آن یک سیل مرجع و سیل نمونه به یک فشارسنج تفاضلی^۲ متصل شده باشند. در این حالت و در حالتی که تغییر در فضای خالی موثر مشخص است، نیازی به استفاده از دستگاه ثابت نگهدارنده سطح نیست.

۶-۳-۵ اندازه‌گیری فضای خالی به وسیله هلیوم

۶-۳-۵-۱ اگر تعیین فضای خالی قبل از فروبردن نمونه به داخل نیتروژن مایع انجام شود، از روش زیر استفاده کنید:

هلیوم را در منیفولد دستگاه تا فشار بین 7×10^4 Pa تا $1,1 \times 10^5$ Pa وارد کنید. این فشار را p_1 ثبت کنید و سپس هلیوم را داخل سیل نمونه وارد کنید. فشار جدید، p_2 را ثبت کنید. دمای منیفولد را، T_{man} ثبت کنید.

سیل نمونه و پراب فشار اشباع را در نیتروژن مایع فرو ببرید. فشار جدید هلیوم، p_3 را ثبت کنید. نمونه و دستگاه را تحت خلاء قرار دهید. سطح نیتروژن مایع را ثابت نگه دارید.

۶-۳-۵-۲ اگر تعیین فضای خالی بعد از فروبردن نمونه به داخل نیتروژن مایع انجام شود، از روش جایگزین زیر استفاده کنید:

سیل نمونه را به دستگاه متصل و نمونه را با ایجاد خلاء در دستگاه گاززدایی کنید. فشار بخار اشباع را با روشی که در بالا گفته شد، تعیین کنید. مطمئن شوید که منیفولد دستگاه به صورت کامل خلاء شده است. گاز هلیوم را تا فشاری بین $1,3 \times 10^4$ Pa و 4×10^4 Pa وارد منیفولد دستگاه کنید. اجازه دهید که هلیوم از لحاظ دمایی به تعادل برسد سپس فشار p_1 را ثبت کنید. هلیوم را وارد سیل نمونه کنید. اجازه دهید هلیوم به تعادل برسد به طوری که یک فشار ثابت به دست آید. فشار جدید را به عنوان p_2 و دمای منیفولد را ثبت کنید. سیل نمونه را ببندید و

1-Pycnometric
2-Differential Transducer

فرآیند را تکرار کنید به طوری که حداقل یک نقطه دیگر از فشار نمونه هلیوم اندازه‌گیری شود. هلیوم را از سیل نمونه و دستگاه خارج کنید.

۶-۳-۶-۶ اندازه‌گیری فشار اشباع p_0

خلاء را متوقف کنید و نیتروژن را درحالی که فشار را پایش می‌کنید وارد لوله فشار اشباع کنید. وارد کردن نیتروژن را تا زمانی که فشار ثابت شود ادامه دهید. زمانی که فشار به حالت اشباع می‌رسد نیتروژن شروع به متراکم شدن (میعان) در تیوب اشباع خواهد کرد. فشار اشباع نیتروژن را با عنوان p_0 ثبت کنید. شیر فشار اشباع را ببندید. منیفولد دستگاه را دوباره خلاء کنید. پیشنهاد می‌شود که فشار اشباع نیتروژن را هر ۱ الی ۲ ساعت ثبت کنید. روش دیگر برای به دست آوردن فشار اشباع نیتروژن اندازه‌گیری دمای حمام نیتروژن و محاسبه فشار اشباع متناظر از طریق معادله مربوط است.

۶-۳-۶-۷ اندازه‌گیری قسمت جذب نمودار هم‌دما

برای ثبت قسمت جذب نمودار هم‌دما، فشار نیتروژن روی نمونه به صورت مرحله‌ای افزایش می‌یابد. سامانه خلاء را به روی منیفولد ببندید و نیتروژن را وارد منیفولد کنید. زمان بدهید تا نیتروژن از لحاظ دمایی به تعادل برسد. فشار داخل منیفولد را با نام p_{man} و دمای آن را با T_{man} ثبت کنید. اجازه دهید تا نیتروژن در داخل سیل نمونه منبسط شود. اجازه دهید تا فرآیند جذب به حالت تعادل برسد که با رسیدن به یک فشار ثابت قابل-تشخیص است. این فشار پایدار را با عنوان p (فشار تعادلی) ثبت کنید. دمای منیفولد را بعد از رسیدن به تعادل T_{eq} ثبت کنید. این توالی را برای مراحل بعدی تکرار کنید، نیتروژن را از منیفولد در دُزهای متوالی وارد نمونه کنید تا بیشینه فشار تعادلی موردنیاز حاصل شود (صفر یعنی فشار نسبی حداقل ۰٫۹۹). دقت شود در حین ثبت قسمت جذب نمودار هم‌دما، فشار بالای نمونه به فشار اشباع نیتروژن نرسد.

۶-۳-۶-۸ اندازه‌گیری قسمت واجذب نمودار هم‌دما

قسمت واجذب نمودار هم‌دما با کاهش فشار نیتروژن بالای نمونه طی چندین مرحله ثبت می‌شود. این فرآیند شبیه به فرآیند جذب است، با این تفاوت که در هر مرحله به جای وارد کردن نیتروژن به داخل منیفولد، با استفاده از یک سامانه خلاء، باید فشار داخل منیفولد به فشاری زیر فشار سیل نمونه کاهش یابد. تعداد مراحل و در نتیجه دُز فشارهای موردنیاز، وابسته به توزیع حجم حفره نمونه و تعداد نقاط هم‌دمای موردنیاز است (حداقل ۲۰ نقطه برای رسم هر نمودار جذب و واجذب پیشنهاد می‌شود). از آنجایی که حجم حفره نمونه قبل از آنالیز نامعلوم است، بهترین راه برای تعیین دُز فشارها، اتکا به تجارب قبلی مربوط به آن نوع خاص از نمونه است.

هشدار- قبل از پایین آوردن فلاسک دیوار نیتروژن مایع، فشار سیل نمونه را به وسیله سامانه خلاء، کاهش دهید.

جرم نمونه گاززدایی شده باید بلافاصله بعد از گاززدایی یا بعد از تکمیل آزمون، اندازه‌گیری شود. پیشنهاد می‌شود قبل از توزین نمونه، خلاء با هوای خشک یا نیتروژن به فشار اتمسفر بازگردانده شود یا با تصحیح مناسبی از نیروی شناور تحت خلاء نگه‌داشته شود.

۴-۶-۶ محاسبات

۱-۴-۶-۶ حجم منی فولد

توصیه می‌شود زمانی که دستگاه ساخته یا اصلاح می‌شود، حجم منی فولد V_{man} مشخص شود. این عمل را می‌توان با اتصال یک ابزار با حجم کالیبره شده در جای سیل نمونه و دمیدن هلیوم در آن از طریق منی فولد و یا با وارد کردن هلیوم به داخل یک محفظه با حجم مشخص، انجام داد.

۲-۴-۶-۶ فضای خالی

۱-۲-۴-۶-۶ اگر اندازه‌گیری فضای خالی قبل از فروبردن نمونه در نیتروژن مایع انجام می‌شود، از روش‌های محاسبه زیر استفاده شود:

ابتدا حجم معلوم فضای خالی در دمای محیط $V_{fs,amb}$ از طریق معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{p_1 V_{man}}{T_{man}} = p_2 \left(\frac{V_{man}}{T_{man}} + \frac{V_{fs,amb}}{T_{std}} \right) \quad (3)$$

که در آن:

V_{man} حجم منی فولد است؛

T_{std} دمای استاندارد 273.15 K است.

سپس حجم معلوم فضای خالی در دمای نیتروژن مایع، $V_{fs,b}$ ، از طریق معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{p_1 V_{man}}{T_{man}} = p_3 \left(\frac{V_{man}}{T_{man}} + \frac{V_{fs,b}}{T_{std}} \right) \quad (4)$$

حجم کل گاز وارد شده به داخل سیل نمونه بعد از دُز i ام، V_{di} ، از معادله زیر به دست می‌آید:

$$V_{di} = V_{di-1} + \left(\frac{p_{man} V_{man}}{T_{man}} - \frac{p V_{man}}{T_{eq}} \right) \left(\frac{T_{std}}{p_{std}} \right) \quad (5)$$

که در آن:

V_{di-1} حجم کل گاز وارد شده به داخل سیل نمونه قبل از دُز i ام (برای اولین دُز گاز جذب‌شونده برابر با صفر)؛

p_{man} فشار منی فولد در شروع سیکل دُز i ام؛

T_{man} دمای منی فولد در شروع سیکل دُز i ام؛

p فشار تعادلی برای دُز i ام؛
 T_{eq} دمای منیفولد در زمانی که تعادل حاصل شده است؛
 T_{std} دمای استاندارد ۲۷۳٫۱۵ K؛
 P_{std} فشار استاندارد 1.01325×10^5 Pa.
 حجم جذب شده در دُز i ام برابر است با:

$$V'_{ai} = \frac{V_{di} - \left(\frac{pV_{fs,b}}{P_{std}} \right)}{m_{ss}} \quad (۶)$$

که در آن:

$V_{fs,b}$ حجم فضای خالی که با فروردن نمونه در داخل نیتروژن مایع تعیین می شود؛
 m_s جرم نمونه جامد است.

در معادله بالا، اگر فشار با واحد Pa، دما با کلوین و حجم با cm^3 بیان شود، آنگاه V'_{ai} با واحد cm^3 ، حجمی است که گاز جذب شده در فشار یک اتمسفر P_{std} را در دمای معمول انجماد آب خالص، T_{std} (۲۷۳٫۱۵ K)، اشغال می کند. نمودار هم دما، حجم تجمعی جذب شده (معمولا به صورت هر گرم از نمونه بیان می شود) به صورت تابعی از فشار نسبی است.

در صورت لزوم، برای تصحیح حجم جذبی محاسبه شده که در اثر رفتار غیرایده آل گاز جذب شونده داخل نگهدارنده نمونه در دمای حمام فوق سرد $V_{sh,b}$ ایجاد می شود، از معادله زیر استفاده شود:

$$V_{sh,b} = \frac{V_{fs,b} - V_{fs,amb}}{1 - \frac{T_b}{T_{amb}}} \quad (۷)$$

که در آن:

$V_{fs,b}$ حجم فضای خالی که به وسیله سیل نمونه فرورده شده در حمام فوق سرد تعیین می شود؛
 $V_{fs,amb}$ حجم فضای خالی که به وسیله سیل نمونه که در دمای محیط مشخص می شود؛
 T_b دمای حمام فوق سرد است؛
 T_{amb} دمای محیط است

در این حالت V'_{ai} از معادله زیر محاسبه می شود:

$$V'_{ai} = \frac{V_{di} - \left(\frac{pV_{fs,b}}{P_{std}} + \frac{V_{sh,b} C_N P^2}{P_{std}} \right)}{m_{ss}} \quad (۸)$$

که در آن:

C_N ثابت رفتار غیرایده آل است که برای گاز جذب شونده مشخص می شود و به صورت یک بر روی Pa برای فشار بیان می شود. در حال حاضر برای نیتروژن در دمای ۷۷/۳۵ K، C_N مقدار فشار، 0.464×10^6 Pa است.

۶-۴-۲-۲ اگر تعیین فضای خالی بعد از فرو بردن نمونه در نیتروژن مایع انجام می شود، از روش محاسبه جایگزین زیر استفاده کنید:

از طریق داده های فشار هلیوم، تعیین فضای خالی به وسیله یک رابطه خطی بین حجم هلیوم دژ شده که به حساب نمونه وارد شده و فشار منتج آن در حالت تعادلی، امکان پذیر است. حجم هلیوم دژ شده V_{di} از روش زیر محاسبه می شود:

$$V_{di} = \left[\left(\frac{V_{man} (p_{mani} - p_i)}{T_{man}} \right) \frac{T_{std}}{p_{std}} \right] + V_{di-1} \quad (9)$$

که در آن:

V_{di-1} حجم گاز دژ شده در نقطه قبلی است.

به منظور اصلاح داده های جذب نیتروژن برای تعیین حجم فضای خالی نمونه، شیب و عرض از مبدا حاصل از برازش^۱ خطی V_d بر حسب p استفاده می شود.

برای داده های نیتروژن، حجم جذب شده با محاسبه اختلاف بین حجم گاز دژ شده و حجم گاز باقی مانده، پس از رسیدن فشار نمونه به تعادل، تعیین می شود. معادله بالا برای محاسبه V_d استفاده می شود. حجم نیتروژن جذب شده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$V'_{di} = \frac{[V_{di} - (pA_{He} - B_{He})]}{m_g} \quad (10)$$

که در آن:

A_{He} شیب داده های برازش هلیوم است؛
 B_{He} عرض از مبدا داده های برازش هلیوم است.

۶-۷ روش حجم سنجی جریان

۶-۷-۱ اصول

روش حجم‌سنجی جریانی با روش حجم‌سنجی ایستا رابطه نزدیکی دارد. تفاوت آنها، وارد کردن گاز به نمونه به صورت مستمر با نرخ پایین، به جای وارد کردن مرحله‌ای گاز است. فشار به‌عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود و نرخ جریان به‌دقت، پایش می‌شود. با مقایسه نرخ افزایش، فشار مشاهده شده هنگام ورود گاز جذب‌شونده، با زمانی که یک گاز غیرقابل جذب، مانند هلیم در یک کالیبراسیون جدا استفاده می‌شود، میزان گاز جذب‌شده را می‌توان تعیین کرد. یک رویکرد جایگزین، به‌طور مستقیم، مقدار گاز جذب‌شده را از اختلاف فشار بین دو حجم یکسان گاز جذب‌شونده، تعیین می‌کند. یک حجم گاز از طریق یک شیر کنترل جریان به سیل نمونه وصل می‌شود درحالی‌که حجم دیگری به‌صورت مشابه به لوله تعادل^۱ خالی وصل می‌شود. از آنجایی که گاز به‌طور مستمر وارد می‌شود، تحت برخی شرایط، آنالیز می‌تواند در مدت زمان کوتاه‌تری نسبت به روش حجم‌سنجی ایستا انجام شود. هرچند، مهم است که شدت جریان به اندازه کافی در سطح پایینی نگه‌داشته شود تا اطمینان حاصل شود که گاز جذب‌شونده و گاز جذب‌شده در تمامی مراحل در شرایط نزدیک به تعادل هستند.

۶-۷-۲ دستگاه و مواد

دستگاه و مواد مورد استفاده در این روش مشابه روش حجم‌سنجی ایستا است (به زیربند ۶-۶-۲ مراجعه شود). اختلاف اصلی، استفاده از یک افزاره مناسب کنترل جریان به جای یک شیر باز و بسته‌شونده ساده است. جایی که مقدار گاز از طریق تفاوت بین دو حجم یکسان تعیین می‌شود، فشارسنج‌های افتراقی و یک لوله نمونه خالی (یا تعادل) که در فلاسک دوار قرار می‌گیرد، نیاز است. توصیه می‌شود یک افزاره جداگانه برای کنترل ورود گاز جذب‌شونده به داخل لوله تعادل وجود داشته باشد.

۶-۷-۳ روش معمول انجام آزمون

آماده‌سازی نمونه مشابه روش حجم‌سنجی ایستا است (به زیربند ۶-۵ مراجعه شود). روش‌های گوناگونی برای انجام آزمون حجم‌سنجی جریانی وجود دارد. اگر رویکرد تفاضلی استفاده می‌شود، گاز جذب‌شونده به‌طور هم‌زمان وارد لوله نمونه و لوله تعادل می‌شود. در صورتی که حجم گاز جذب‌شده از اختلاف فشار لوله‌های نمونه و تعادل محاسبه شود، نرخ جریان ممکن است ثابت نگه‌داشته شود. در غیر این صورت، به‌منظور نگه‌داشتن اختلاف فشار صفر بین لوله نمونه و تعادل، گاز جذب‌شونده ممکن است از دو مخزن جداگانه با نرخ جریان متفاوت به داخل این لوله‌ها وارد شود. در این حالت حجم گاز جذب‌شده از اختلاف فشار بین دو مخزن محاسبه می‌شود. در رویکرد غیرتفاضلی، بدون استفاده از لوله تعادل، برای تعیین افزایش فشار، ابتدا گاز هلیم تا زمانی که جذب انجام می‌شود، وارد سامانه می‌شود. نمونه دوباره خلاء می‌شود و گاز جذب‌شونده وارد می‌شود. در این روش، به‌طور معمول نرخ جریان در طول انجام آزمون ثابت نگه‌داشته نمی‌شود.

1-Balance tube

در تمامی روش‌های حجم‌سنجی جریانی باید اطمینان حاصل شود که نرخ عبور جریان گاز جذب‌شونده از نرخ جذب آن بالاتر نرود. شرایط بهینه انجام آزمون برای هر نوع نمونه باید مشخص شود و بسته به آن، فرآیند دقیق آزمون انتخاب شود.

مثال: این شرایط را می‌توان از طریق انجام آزمون در نرخ جریان پایین‌تر با زمان انجام آزمون طولانی‌تر مشخص کرد. اگر تفاوت محسوسی در نمودار هم‌دما وجود نداشت، آنگاه شرایط اصلی قابل قبول است.

زمانی که یک نمونه آزمون نامتعارف وجود دارد، توصیه می‌شود یک مقایسه با آنالیز حجم‌سنجی ایستا انجام شود. به‌عنوان راهنما، برای یک نمونه با سطح کلی 20 m^2 ، گاز با نرخ ثابت و با جریانی در گستره $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ الی $0.4 \text{ cm}^3/\text{min}$ به داخل نمونه وارد شود.

۴-۷-۶ محاسبات

شکل دقیق محاسبات به روش و فرآیند اتخاذ شده آزمون بستگی دارد.

۸-۶ روش گاز حامل

۱-۸-۶ اصول

در روش گاز حامل، گستره‌ای از مخلوط غلظت‌های معین از گاز جذب‌شونده در یک گاز غیرجذب‌شونده (مانند هلیوم) به داخل نمونه وارد می‌شود. در اثر جذب گاز بر روی نمونه، غلظت گاز جذب‌شونده کاهش می‌یابد. کاهش در غلظت مخلوط گاز اولیه منتج به ایجاد یک پیک در سیگنال می‌شود که با یک آشکارساز گاز، که معمولاً یک آشکارساز هدایت حرارتی است، به‌عنوان تابعی از زمان ثبت می‌شود. بعد از جدا کردن فلاسک دوار، یک پیک واجذب ثبت می‌شود. پیک واجذب تیزتر بهتر می‌تواند انتگرال‌گیری شود و این برای تعیین قسمت جذب نمودار هم‌دما بهتر است. تیزتر بودن این پیک به میزان سرعتی که نمونه می‌تواند به دمای محیط بازگردد، بستگی دارد. یک حمام آب با دمای محیط یا جریان هوا با دمای محیط می‌تواند به فرآیند واجذب کمک کند. باید مراقب بود که با نفوذ حرارتی، سیگنال مختل نشود. آشکارساز برای هر مخلوطی از گاز جذب‌شونده و گاز حامل به‌وسیله تزریق یک حجم مشخص از گاز جذب‌شونده خالص، کالیبره می‌شود. نمونه در دمای محیط نگهداری می‌شود تا از جذب گاز جذب‌شونده تزریق‌شده، جلوگیری شود.

بخش واجذب منحنی را می‌توان با اشباع کردن نمونه با گاز جذب‌شونده خالص تعیین کرد و سپس غلظت گاز جذب‌شونده در مخلوط را کاهش داد تا فشار نسبی مطلوب را ایجاد کرد. میزان حجم جذب‌شده بار دیگر از سیگنال واجذب به‌دست آمده با جداسازی فلاسک دوار از نمونه، مشخص می‌شود.

۲-۸-۶ دستگاه و مواد

دستگاه همانند شکل ۸ استاندارد ملی شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ است.

۳-۸-۶ روش آزمون

آماده‌سازی نمونه همانند آماده‌سازی نمونه برای روش حجم‌سنجی ایستا است (به زیربند ۶-۵ مراجعه شود). نمونه بعد از آماده‌سازی، مانند روش‌های حجم‌سنجی، به درگاه^۱ آنالیز دستگاه متصل می‌شود. حجم حفره در روش گاز حامل اهمیتی ندارد، بنابراین اندازه‌گیری با هلیوم نیاز نیست.

برای هر نقطه انتخاب‌شده در قسمت جذب نمودار هم‌دما، یک جریانی از مخلوط گاز انتخاب‌شده در دمای محیط از روی نمونه عبور داده می‌شود. زمانی که جریان گاز و سیگنال آشکارساز ثابت هستند، اگر لازم است خط اصلی سیگنال آشکارساز را صفر کنید. برای تراز کردن^۲ سیگنال به حد پایینی مخلوط گاز، ممکن است یک تزریق برای کالیبراسیون از گاز جذب‌شونده خالص موردنیاز باشد. کالیبراسیون ممکن است قبل از یک آنالیز مشخص، تعیین شود و بر روی آنالیز حاضر بدون نیاز به کالیبراسیون جدید، اعمال شود.

یک فلاسک دوار حاوی ماده فوق سرد را تا بالای سیل نمونه بالا ببرید. غلظت گاز جذب‌شونده با جذب گاز کاهش می‌یابد که موجب یک عدم تعادل در آشکارساز و سیگنال مربوطه می‌شود. وقتی که سیگنال به مقدار پایه ثابت برمی‌گردد، فرآیند جذب کامل شده‌است. مقدار گاز جذب‌شده از انتگرال اختلاف بین سیگنال و مقدار پایه را اندازه‌گیری کنید. به‌طور مشابه میزان حجم جذب‌شده را می‌توان با واجذب گاز جذب‌شده و انتگرال‌گیری از سیگنال مربوطه تعیین کرد. واجذب از طریق پایین آوردن فلاسک دوار و برگرداندن نمونه به دمای محیط حاصل می‌شود.

باتوجه به اینکه برخلاف فرآیند جذب که لازم است گاز به داخل نمونه وارد شود، در فرآیند واجذب تمامی گازهایی که قرار است واجذب شوند، در زمان شروع فرآیند واجذب وجود دارند. این باعث می‌شود پیک واجذب باریک‌تر از پیک جذب باشد. بنابراین انتگرال‌گیری، ساده و قابل‌اعتماد است. به همین دلیل بهتر است از انتگرال‌گیری از پیک واجذب به جای انتگرال‌گیری از پیک جذب استفاده شود، اگرچه به‌دست آوردن پیک جذب نیز برای مقایسه کمک می‌کند.

برای هر نقطه از بخش واجذب نمودار هم‌دما، یک جریان از مخلوط گاز انتخاب‌شده را در دمای محیط از روی نمونه عبور دهید. در صورت نیاز تنظیمات آشکارساز و صفر کردن خط اصلی سیگنال و کالیبراسیون‌های لازم را انجام دهید. سپس یک جریان از گاز جذب‌شونده خالص را از روی نمونه عبور دهید. فلاسک دوار اطراف نمونه را بالا برده و زمان داده‌شود تا نمونه از گاز جذب‌شونده اشباع شود. هم زمان که فلاسک دوار اطراف نمونه است، مخلوط گازی برای به‌دست آوردن فشار نسبی موردنظر از روی نمونه عبور دهید. زمانی که فرآیند جذب کامل

1- Port
2- Scale

شد، فلاسک دوار را پایین آورده و انتگرال سیگنال واجذب را ثبت کنید. با توجه به ماهیت اندازه‌گیری واجذب، پیک متناظر جذبی همانند آنچه در فرآیند جذب هم‌دما ثبت می‌شود، نیست.

۴-۸-۶ محاسبات

حجم جذب‌شده، از طریق انتگرال‌گیری از پیک واجذب که در هنگام بازگشت نمونه به دمای محیط تولید شده‌است، به‌دست می‌آید. فشار نیتروژن از طریق کسر مولی گاز جذب‌شونده در مخلوط با گاز حامل در فشار محیط مشخص می‌شود. در حالت کلی، فشار اشباع برای محاسبه فشار نسبی استفاده می‌شود. زمانی که دو قسمت نمودار هم‌دما مشخص شوند، محاسبات توزیع اندازه حفره همانند مراحل که برای روش‌های حجم‌سنجی استفاده شد، به‌دست می‌آید (به زیربند ۶-۱۱ مراجعه شود).

۹-۶ روش وزن‌سنجی

۱-۹-۶ اصول

در روش وزن‌سنجی، مقدار گاز جذب‌شده از روی میزان افزایش جرم نمونه به‌دست می‌آید. مانند روش حجم‌سنجی ایستا، فشار جذب‌شونده به‌صورت مرحله‌ای کاهش یا افزایش می‌یابد. این روش اجرایی نیازی به کالیبراسیون حجم دستگاه ندارد. یک ترازوی حساس موردنیاز است و تصحیح‌های نیروی شناور اعمال می‌شود.

۲-۹-۶ دستگاه و مواد

۱-۲-۹-۶ دستگاه

در روش وزن‌سنجی، جرم جذب‌شده به‌عنوان تابعی از فشار گاز داخل محفظه نمونه به‌وسیله یک میکروترازو^۱ ثبت می‌شود (به شکل ۷ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود). ترازوهای فنری با توجه به کاربرد خلاء، الکترونیک و تعادل باریکه جبرانی^۲، توان تفکیک نسبی بالاتری را فراهم می‌کنند. یک فشارسنج با توان تفکیک بالا و یک دماسنج برای حمام نیتروژن موردنیاز است. از آنجایی که نمونه به ترموستات (دماپا) وصل نیست، ضروری است اطمینان حاصل شود که نمونه همواره در دمای اندازه‌گیری موردنظر قرار دارد، به‌عنوان مثال با استفاده از عایق‌های تابشی^۳ [10]. دستگاه باید با یک افزاره خلاء‌کننده قوی تجهیز شود. در روش منقطع، گازی که با آن اندازه‌گیری انجام می‌شود، به‌صورت مرحله‌ای وارد یا خارج می‌شود. تا زمانی که جرم به یک مقدار ثابت برسد، فشار باید ثابت بماند و به‌همین منظور یک کنترل‌کننده فشار فراهم شود.

۲-۲-۹-۶ مواد

مواد زیر برای انجام آزمون موردنیاز است:

الف- نیتروژن یا گاز جذب‌شونده مناسب، (مانند آرگون) خشک و با خلوص بالای ۹۹٫۹۹٪؛

1- Microbalance

2- Compensating beam balance

3- Radiation shield

ب- نیتروژن مایع یا روش‌های دیگر کنترل دما، (مانند آرگون مایع) با خلوص بالای ۹۹/۹۹٪.

۳-۹-۶ روش اجرایی متداول برای انجام آزمون

قبل از اندازه‌گیری جذب هم‌دما، نیروی شناور ترازو و نمونه در دمای اتاق اندازه‌گیری شود. با استفاده از دستگاه با بازوهای یکسان، نیروی شناور ترازو حذف می‌شود و برای جبران نیروی شناور نمونه از یک وزنه تعادلی با چگالی مشابه نمونه، استفاده می‌شود.

بعد از گاززدایی (به زیربند ۵-۶ مراجعه شود)، نمونه با فروبردن محفظه آن به داخل فلاسک دوار نیتروژن مایع، تا دمای نیتروژن مایع خنک می‌شود (در صورت چیدمان متقارن، این حالت، وزنه تعادلی را نیز شامل می‌شود). نقطه صفر هم‌دما باید در خلاء کمتر از 10^{-2} Pa اندازه‌گیری شود، زیرا اختلالات ناشی از جریان حرارتی گاز در حدود ۱ Pa به بیشینه مقدار خود می‌رسند. سپس گاز جذب‌شونده وارد می‌شود. زمانی که نشانگر جرم ثابت است، حالت تعادل حاصل می‌شود و جرم (منهای نقطه صفر) نمونه m_a و فشار p ثبت می‌شوند. قسمت جذب نمودار هم‌دما با وارد کردن تدریجی نیتروژن به طور دقیق زیر فشار اشباع آن تعیین می‌شود و قسمت واجذب نمودار با کاهش مرحله‌ای فشار تعیین می‌شود. دمای حمام نیتروژن مایع ثبت می‌شود.

۴-۹-۶ محاسبات

اگر یک نیروی شناور b باقی‌مانده مشاهده شود، مقادیر جرم m_{ai} برای هر فشار p_i از طریق زیر محاسبه می‌شود:

$$m_{ai} = m_{ai}^* + bp_i \quad (11)$$

حجم‌های ویژه مایع متراکم‌شده در حفره‌ها با معادله زیر محاسبه می‌شوند:

$$V'_1 = \frac{m_{ai}}{\rho_{N_2}} = \frac{m_{ai}}{0,8086} \quad (12)$$

که در آن:

ρ_{N_2} چگالی نیتروژن مایع (g.cm^{-3}) است.

۱۰-۶ انواع نمودارهای هم‌دما

۱-۱۰-۶ کلیات

شکل ۱، طبقه‌بندی استاندارد نمودارهای هم‌دمای جذب فیزیکی را نشان می‌دهد که توسط IUPAC پیشنهاد شده است [11].

نوع اول نمودارهای هم‌دما با یک افزایش سریع در مقدار گاز جذب‌شده در گستره فشار نسبی پایین مشخص می‌شود. این نمودار مربوط به پرشدن میکروحفره است. قسمت صاف افقی یا نزدیک به افقی نمودار نشان‌دهنده پرشدن میکروحفره‌ها است که جذب کم یا جزئی است و یا هیچ جذب دیگری رخ نمی‌دهد. ممکن است که میعان گاز جذب‌شده در حالت فشار اشباع حاصل شود. جامدهای میکروحفره با سطح خارجی نسبتاً کوچک

(به‌عنوان مثال کربن فعال، زئولیت‌های غربال مولکولی و اکسیدهای متخلخل خاص) این‌گونه نمودارهای هم‌دما را ایجاد می‌کنند.

نوع دوم نمودارهای هم‌دما به‌طور معمول به‌وسیله جامدات غیرمتخلخل یا ماکروحفره ایجاد می‌شوند. نقطه B اغلب به‌عنوان نشانگر پرشدن ظرفیت تک‌لایه است.

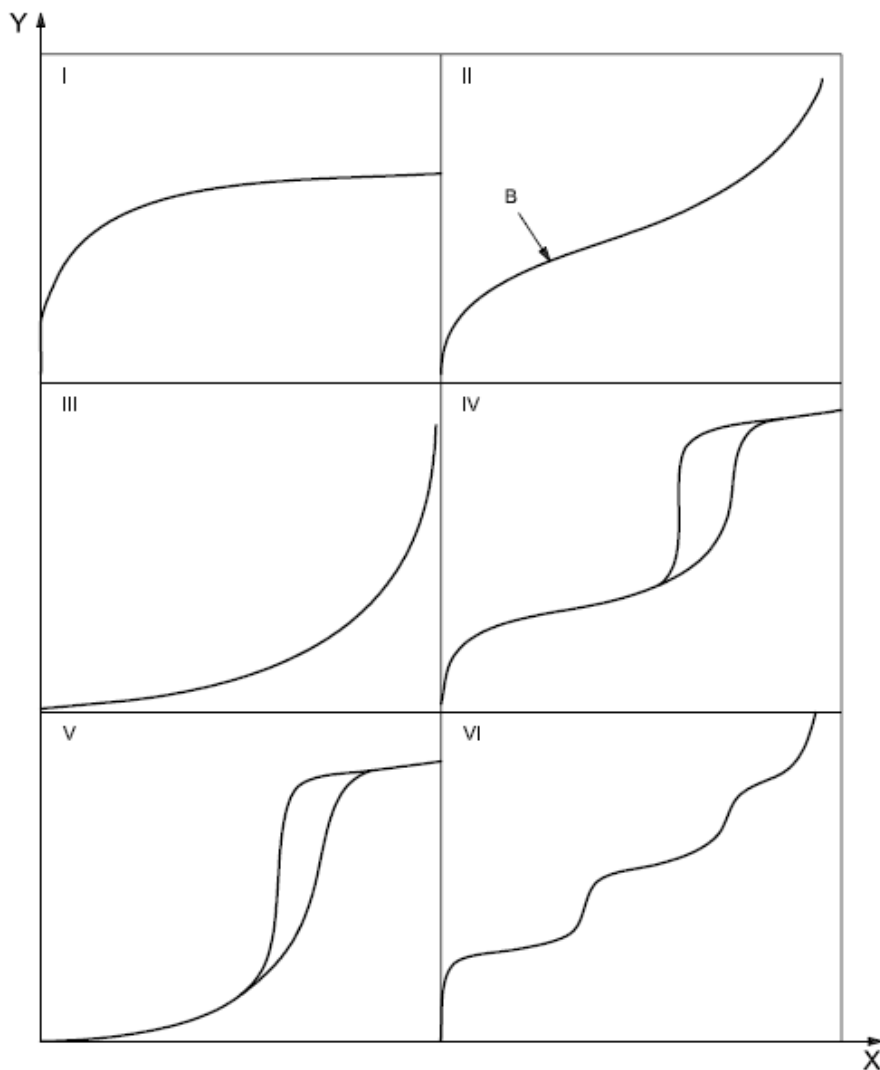
نوع سوم نمودارهای هم‌دما با یک تحدب به سمت محور فشار نسبی تشخیص داده می‌شوند. این نمودارهای هم‌دما زمانی که برهم‌کنش ضعیف گاز-جامد روی جامدات غیرمتخلخل یا ماکروحفره اتفاق می‌افتد، پدیدار می‌شوند که رایج نیست.

نوع چهارم نمودارهای هم‌دما در جامدات مزوحفره یافت می‌شود. مشخصه این نمودارهای هم‌دما این است که قسمت جذب این نمودارهای هم‌دما همانند قسمت واجذب آنها نیست و یک حلقه هیسترسیس^۱ مشاهده می‌شود. یک قسمت مسطح در مقادیر بالای p/p_0 مشاهده می‌شود که معمولاً شامل یک پیچش به سمت بالای نمودار هم‌دما است.

نوع پنجم نمودارهای هم‌دما با یک تحدب به سمت محور فشار نسبی مشخص می‌شوند. برخلاف نمودارهای هم‌دما نوع سوم، نقطه انحنا در فشارهای نسبی بالاتری ایجاد می‌شود. نوع پنجم نمودارهای هم‌دما از برهم‌کنش ضعیف گاز-جامد در جامدات میکروحفره یا مزوحفره ایجاد می‌شود و اغلب رایج نیستند.

نوع ششم نمودارهای هم‌دما به خاطر ماهیت پله‌ای فرآیند جذب مهم است. پله‌ها ناشی از جذب چند لایه متوالی یا سطوح غیرمتخلخل یکنواخت هستند. در یک حالت تعریف‌شده مطلوب، چنین نمودارهای هم‌دمایی به‌وسیله نیتروژن در دمای نیتروژن مایع به‌دست نمی‌آیند.

1- Hysteresis



راهنما:

B نشانگر کامل شدن ظرفیت تک‌لایه؛

X فشار نسبی؛ p/p_0

Y مقدار جذب‌شده. m_a

شکل ۱- انواع نمودارهای هم‌دما [11]

توجه شود که تمامی نمودارهای هم‌دمای به‌دست آمده از آزمایشات تجربی را نمی‌توان به‌طور دقیق به یکی از حالات بالا نسبت داد (به شکل ۱ مراجعه شود). انواع مختلفی از حلقه‌های هیسترسیس در بین این نمودارهای هم‌دما مشاهده شده‌است. اگرچه تاثیر تمامی پارامترها بر روی این حلقه‌های هیسترسیس جذب به‌طور کامل درک نشده‌است، IUPAC [11] چهار نوع از حلقه‌های هیسترسیس را طبقه‌بندی کرده‌است که در زیربند ۶-۱۰ توضیح داده شده‌است.

۲-۱۰-۶ انواع حلقه‌های هیسترسیس

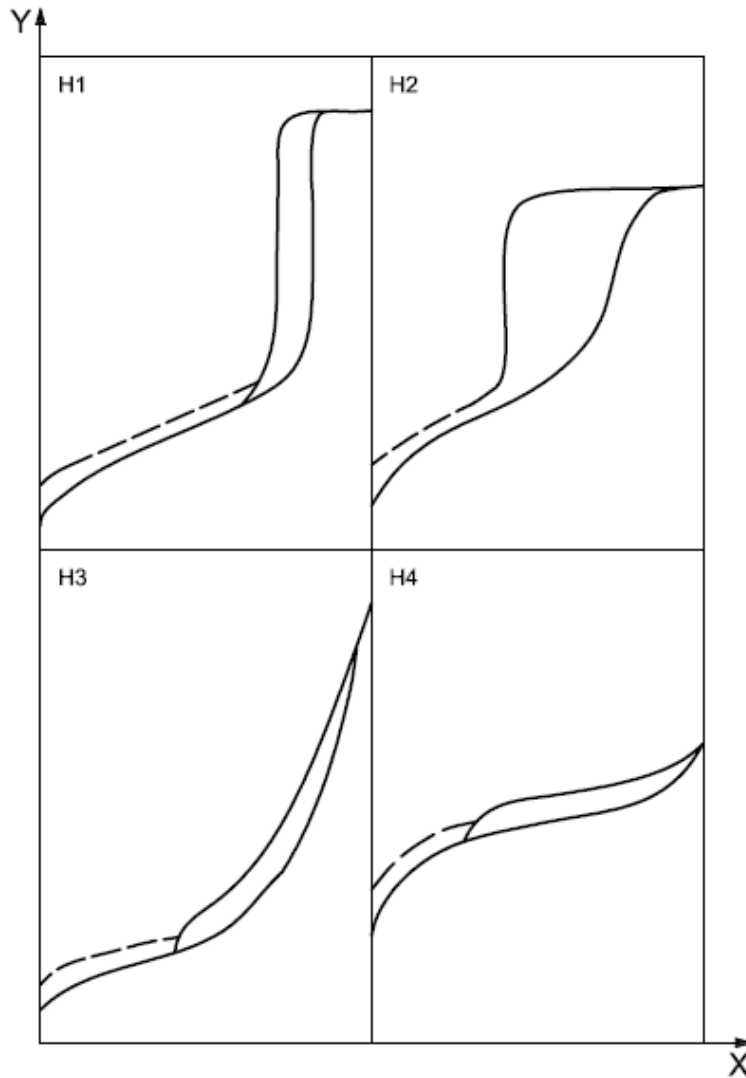
شکل ۲، انواع استاندارد حلقه‌های هیسترسیس را نشان می‌دهد (به مرجع [11] مراجعه شود).

نوع H1 حلقه‌های هیسترسیس برای مواد مزوحفره با توزیع‌های نسبتا باریک و یا برای ذرات کلوخه‌شده و کروی با اندازه یکنواخت مشاهده می‌شود.

نوع H2 حلقه‌های هیسترسیس در برخی جامدات مشاهده می‌شود، مانند برخی سیلیکاژل‌های مشخص که اندازه حفره و شکل آنها به خوبی مشخص نشده‌است. به‌عنوان مثال توزیع اندازه ذرات پهن‌تر نسبت به حلقه H1.

نوع H3 حلقه‌های هیسترسیس در موادی با ذرات بشقابی شکل (مانند رس‌ها) یا دارای حفره‌های شکافی شکل مشاهده می‌شوند که محدودیتی برای جذب در فشارهای نسبی بالا بروز نمی‌دهند.

نوع H4 حلقه‌های هیسترسیس در جامداتی باحفره‌های شکافی شکل باریک (مانند کربن‌های فعال) دیده می‌شود که محدودیتی در جذب در فشارهای نسبی بالا ندارند.



راهنما:

X فشار نسبی؛ p/p_0

Y مقدار جذب شده، m_a .

شکل ۲ - انواع حلقه‌های هیسترسیس استاندارد [11]

۱۱-۶ محاسبه توزیع اندازه حفره

۱-۱۱-۶ کاربرد نمودارهای همدمای مرجع

برای ارزیابی وجود میکروحفره‌ها یا مزوحفره‌ها یا هر دو در نمونه، لازم است که ابتدا نمودار همدمای به دست آمده از آزمون، با یک نمودار همدمای مرجع به دست آمده از جامد غیرمتخلخل مقایسه شود. نمودار همدمای مرجع ممکن است از طریق یک عبارت ریاضی محاسبه شود، اما پیشنهاد می‌شود که از یک نمودار همدمای مرجع معین تجربی که جذب کننده آن، خواص شیمیایی مشابه نمونه مورد آزمون را دارد (به عنوان مثال استفاده از یک سیلیس غیرمتخلخل برای زئولیت‌های با درصد بالای سیلیس) استفاده شود. مقایسه بین نمودار همدمای تجربی و مرجع می‌تواند از طریق روش‌های مختلفی انجام شود. در درجه اول روش‌های «نمودار t»^۱ و «نمودار α_s »^۲ به کار می‌رود.

اساس روش نمودار t بر پایه «منحنی t»^۳ است که یک نمودار از میزان نیتروژن جذب شده بر روی نمونه جامد غیرمتخلخل به صورت تابعی از ضخامت تخمینی لایه جذب شده t است. t از طریق معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$t = \frac{n_a \delta_a}{n'_m} \quad (13)$$

که در آن:

n	میزان نیتروژن جذب شده است؛
n'_m	مقدار تک لایه است؛
δ_a	ضخامت یک تک لایه است که معمولاً برای نیتروژن ۰٫۳۵۴ nm در نظر گرفته می‌شود.

در روش نمودار α_s ، میزان نیتروژن جذب شده به وسیله جامد مرجع غیرمتخلخل با استفاده از مقدار جذب شده در برخی فشارهای نسبی معین ($n'_{a,x}$) که معمولاً ۰٫۴ در نظر گرفته می‌شود، نرماله می‌شود. جذب نرماله شده α_s (برابر با $n_a/n'_{a,x}$) در مقابل p/p_0 رسم می‌شود تا منحنی α_s به دست آید.

نمودار t یا نمودار α_s با رسم میزان نیتروژن جذب شده نمونه مورد آزمون در مقابل t، یا α_s برای ماده مرجع به جای p/p_0 به دست می‌آید، تبدیل p/p به p/p_0 یا α_s به وسیله منحنی t یا منحنی α_s مرجع انجام می‌شود. شکل نمودار به ماهیت تخلخل موجود در نمونه بر می‌گردد، به این صورت که:

الف- اگر نمودار t یا α_s خطی باشند و از مبدا بگذرند، نمونه، غیرمتخلخل یا ماکروحفره است؛

ب- اگر نمونه شامل مزوحفره باشد، نمودار دارای انحرافی به سمت بالا در فشارهای نسبی بالا است که مربوط به شروع تراکم مویبگی در کوچک‌ترین مزوحفره‌ها است؛

1- t-plot
2- as-plot
3- t-curve

پ- باید در نظر گرفت که اگر نمونه مورد آزمون شامل میکروحفره باشد، نمودار، انحرافی رو به پایین را نشان می‌دهد، زیرا چندلایه‌ها نمی‌توانند به‌طور کامل در فضای محدود داخل میکروحفره‌ها گسترش یابند.

برخی مواد دارای ترکیبی از حفره‌های مختلفند و نمودارهای پیچیده را تولید می‌کنند که تفسیر آنها مشکل است. در این موارد توصیه می‌شود هنگام آنالیز نمودار هم‌دما، احتیاط لازم به‌عمل آید.

۶-۱۱-۲ میکروحفره‌ها

اگرچه روش قابل قبول واحدی برای تعیین توزیع اندازه میکروحفره وجود ندارد ولی چند روش برای این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند (به بند ۷ مراجعه شود). همچنین روش‌هایی برای تعیین حجم موثر میکروحفره نیز وجود دارد.

۶-۱۱-۳ مزوحفره‌ها و ماکروحفره‌ها

۶-۱۱-۳-۱ کلیات

توجه دقیق به شرایط محاسبه توزیع اندازه مزوحفره‌ها و ماکروحفره‌ها از طریق جذب نیتروژن در دمای 77 K ضروری است. زمانی که نتایج آزمون نشانگر موارد زیر باشد، محاسبات ممکن است در بالاترین سطح اطمینان انجام شوند:

الف- حفره‌ها، صلب و دارای گستره محدود و مشخص باشند (همانگونه که در حلقه هیستریسیس نوع H1 قابل-مشاهده است).

ب- حفره‌ها، فاقد میکروحفره‌ها یا ماکروحفره‌های خیلی بزرگ باشند (همانگونه که در نمودار هم‌دما نوع چهارم یا نمودار t یا نمودار α_s به‌خوبی نشان داده شده است).

تعیین توزیع اندازه حفره‌ها با استفاده از داده‌های قسمت‌های جذب یا واجذب نمودار هم‌دما امکان‌پذیر است. انتخاب قسمت جذب یا واجذب نمودار هم‌دما راحت نیست و می‌تواند به بیان اختصاری مفاهیم اصلی کمک کند. انتظار می‌رود که یک ساختار نسبتاً ساده حفره از حفره‌های لوله‌ای، یک حلقه هیستریسیس H1 محدود را نتیجه دهد. در این حالت قسمت واجذب منحنی برای آنالیز استفاده می‌شود. اگر حلقه هیستریسیس H2 مشاهده شود نشانگر اتصال، مسدود شدن حفره و پدیده نفوذ^۱ است که نشان می‌دهد هیچ کدام از قسمت‌های منحنی را نمی‌توان به‌دلیل احتمال وقوع ترکیبی از اثرات با قطعیت استفاده کرد (یعنی هم تاخیر تراکم مویینگی و هم نفوذ شبکه‌ای). قسمت جذب نمودار در صورتی می‌تواند برای آنالیز اندازه حفره استفاده شود که روش مورد استفاده اثر اندازه حفره بر روی پدیده تاخیر تراکم مویینگی را در نظر گیرد، مخصوصاً در محدوده‌ای که سیال، داخل حفره نیمه‌پایدار است. علاوه‌براین، اگر در زمان بخار شدن «اثر استحکام کششی» اتفاق افتد، از قسمت جذب نمودار منحنی، توزیع اندازه حفره واقعی‌تری حاصل می‌شود. در واقع این اثر منجر به افت قسمت واجذب نمودار در یک p/p_0 خاص می‌شود که برای هر گاز جذب‌شونده و دما مشخص است (به‌عنوان مثال این

مقدار برای نیتروژن در دمای K ۷۷۳۵ برابر با ۰/۴۲ است). در این حالت یک منحنی توزیع اندازه حفره را نمی‌توان از قسمت واجذب منحنی محاسبه کرد.

۶-۱۱-۳-۲ تعیین توزیع اندازه حفره با استفاده از روش برت، جوینر و هلندا (BJH)^۱

روش‌های جبری مختلفی برای به‌دست آوردن توزیع اندازه حفره از قسمت جذب نمودار هم‌دمای وجود دارد. فرضیات موجود عبارتند از:

- حفره‌ها، صلب و دارای شکل منظم هستند (به‌عنوان مثال استوانه‌ای یا شکافی شکل)؛
 - میکرو حفره‌ها وجود ندارند؛
 - توزیع اندازه حفره به‌طور مستمر، بالاتر از محدوده بزرگترین حفره اندازه‌گیری شده با این روش نیست. این نشان می‌دهد تمامی حفره‌های ارزیابی شده در بالاترین فشار نسبی پر شده‌اند.
- برت، جوینر و هلندا (BJH)، یک روش متداول را معرفی کردند [12]. روش کلی محاسبات در زیر ارائه شده است:
- الف- صرف‌نظر از اینکه قسمت جذب یا واجذب هم‌دمای مورد استفاده قرار گیرد، نقاط داده در مسیر فشار نزولی مرتب می‌شوند.

ب- تغییر در حجم نیتروژن واجذب شده در هنگام حرکت به سمت یک فشار پایین‌تر، زمانی قابل‌جبران است که واجد دو شرط زیر باشد:

۱- حذف تراکم مویبگی از حفره‌ها در گستره اندازه محاسبه شده برای فشار بالاتر و پایین‌تر با استفاده از رابطه کلویین؛

۲- نازک شدن فیلم چندلایه بر روی دیواره‌های حفره‌ها که قبلاً از تراکم مویبگی خالی شده‌اند.

پ- برای مشخص کردن اندازه و حجم واقعی حفره، ضروری است در نظر گرفته شود، زمانی که تراکم مویبگی در حفره حذف می‌شود یک فیلم چندلایه باقی می‌ماند.

مثال محاسبه توزیع اندازه مزوحفره در پیوست الف ارائه شده است.

۶-۱۱-۳-۳ تعیین توزیع اندازه مزوحفره با نظریه تابعی چگالی غیرمستقر (NLDFT)^۲

نظریه تابعی چگالی غیرمستقر (NLDFT) و روش‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای به روش‌های توانمندی برای توضیح جذب و رفتار فازی سیالات غیرهمگن که در مواد متخلخل حبس شده‌اند، ارتقا یافته‌اند. این روش‌ها که از نمودار جذب هم‌دمای، گرمای جذب و مقادیر ترمودینامیکی دیگر می‌توانند مشتق شوند، امکان محاسبه پروفایل

1- Barret, Joyner and Halenda

2- Non-localize Density Function Theory

چگالی تعادلی سیال جذب شده بر روی سطح و داخل حفره‌ها را فراهم می‌سازند. در مقایسه با ترمودینامیک کلاسیک، مدل‌های ماکروسکوپی، روش‌های NLDFT رفتار سیالات حبس شده در حفره‌ها را در سطح مولکولی تشریح می‌کند. این روش امکان ارتباط خواص مولکولی گازها را به خواص جذبشان در حفره‌ها با اندازه‌های متفاوت فراهم می‌کند. روش‌های مشخصه‌یابی اندازه حفره بر اساس رهیافت NLDFT برای تمام گستره میکرو حفره‌ها و مزو حفره‌ها قابل به کارگیری است.

به منظور به کارگیری عملی تئوری برای محاسبه توزیع اندازه حفره از نمودارهای هم‌دمای جذب تجربی، مدل‌های نظری نمودارهای هم‌دمای استفاده از روش‌های مکانیک آماری محاسبه می‌شوند. در واقع این نمودارهای هم‌دمای با تلفیق پروفایل‌های چگالی تعادلی سیال در حفره‌های مدل سازی شده، محاسبه می‌شوند. برای یک مجموعه از حفره‌ها با اندازه‌هایی در یک گستره مشخص و یک ماده جذب شده مشخص، یک دسته از نمودارهای هم‌دمای محاسبه می‌شود و بانک اطلاعاتی مدل را تشکیل می‌دهد. این دسته نمودارهای هم‌دمای «هسته اصلی» نامیده می‌شود که می‌تواند به عنوان یک مرجع نظری برای یک سامانه جذب مشخص در نظر گرفته شود و به همین ترتیب می‌تواند برای محاسبه توزیع اندازه حفره از نمودارهای هم‌دمای جذب اندازه‌گیری شده برای سامانه‌های متناظر به کار گرفته شود.

برای اطلاعات بیشتر در مورد NLDFT به بند ۷ مراجعه شود.

۴-۱۱-۶ بازنمایی توزیع اندازه حفره

توزیع اندازه حفره‌های محاسبه شده می‌تواند به روش‌های مختلفی ارائه شود. رایج‌ترین این روش‌ها عبارتند از:

الف- حجم تجمعی حفره، کوچک‌تر (یا بزرگ‌تر) از اندازه حفره؛

ب- حجم ازدیادی^۱ حفره در مقابل اندازه حفره؛

پ- حجم تفاضلی حفره در مقابل اندازه حفره؛

ت- لگاریتم تفاضلی حجم در مقابل اندازه حفره.

برای توزیع تجمعی، حجم کل حفره‌ها، چه بزرگ‌تر چه کوچک‌تر از اندازه حفره موجود، برای گستره اندازه حفره مشخص شده، بر حسب اندازه حفره، رسم یا در یک جدول گزارش می‌شود. یک مثال از حجم تجمعی حفره بر حسب عرض حفره در شکل ۳ ارائه شده است.

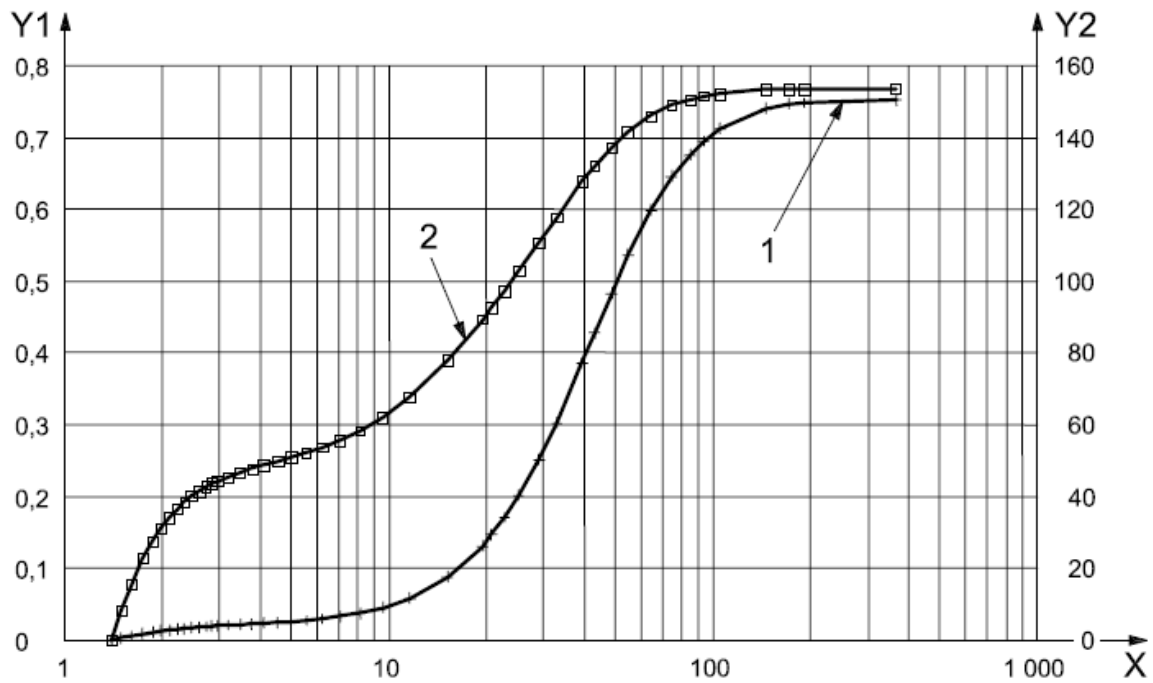
برای توزیع‌های ازدیادی، حجم مطلق حفره‌های مشخص شده بین اندازه‌های حفره متوالی، رسم یا در یک جدول بر حسب نقطه میانگین اندازه حفره که جزء^۲ کنونی را مشخص می‌کند، گزارش می‌شود. برای توزیع‌های تفاضلی، حجم ازدیادی به اختلاف بین اندازه‌های حفره‌های بالاتر و پایین‌تر تقسیم می‌شود تا با تغییر در قطر،

1- Incremental

2- Increment

تغییر در حجم به دست آید و به صورت نمودار یا جدول، دوباره بر حسب نقطه میانگین مقادیر اندازه حفره که جزء کوچک را مشخص می‌کند، رسم یا گزارش شود. برای توزیع‌های لگاریتم تفاضلی، حجم ازدیادی بر اختلاف لگاریتم اندازه حفره بالاتر و پایین‌تر تقسیم می‌شود که جزء کوچک را در مقابل نقطه میانگین اندازه حفره آن، تعیین می‌کند.

اندازه حفره ممکن است بر اساس عرض، قطر یا شعاع گزارش شود. علاوه بر این، توزیع ناحیه حفره ممکن است از توزیع حجم حفره محاسبه شود و به عنوان توزیع تجمعی، ازدیادی، تفاضلی یا لگاریتم تفاضلی گزارش شوند. حجم تجمعی حفره می‌تواند به دو حالت نمایش داده شود: یا حفره‌هایی که ریزتر از عرض حفره کنونی هستند، یا حفره‌هایی که بزرگتر از عرض حفره کنونی هستند. به طور کلی روش BJH برای محاسبه توزیع اندازه حفره‌ای که از بزرگترین عرض حفره شروع می‌شود و تا کوچکترین عرض حفره پیش می‌رود، استفاده می‌شود. شکل ۶ از مرجع [13] نتیجه حجم تجمعی حفره بزرگتر از اندازه حفره را نشان می‌دهد. مثال حفره تجمعی و سطح کوچکتر از عرض حفره در شکل ۳ ارائه شده است.



راهنما:

X عرض حفره؛

Y1 حجم تجمعی حفره؛

Y2 سطح تجمعی حفره؛

1 حجم تجمعی حفره به روش BJH از شاخه واجذب؛

2 سطح تجمعی حفره از شاخه واجذب.

یادآوری- شکل ۳ شامل پلات‌های حجم تجمعی حفره در واجذب، V_p و سطح حفره، a'_p است که هر دو در مقابل قطر حفره،

d_p هستند.

شکل ۳- حجم تجمعی حفره حاصل از شاخه واجذب و سطح برای سیلیس متخلخل

۶-۱۲ گزارش آزمون

راهنمای گزارش‌دهی نموداری در استاندارد ISO 9276-1 مشخص شده است. موارد زیر برای هر آنالیز گزارش داده شوند:

الف- آزمایشگاه آنالیز؛

ب- شناسایی نمونه؛

پ- جرم نمونه گاززدایی شده؛

ت- روش آزمایش و ابزارهای استفاده شده؛

ث- شرایط پیش‌عمل‌آوری نمونه؛

ج- خلاء نهایی و نرخ نشت به دست آمده (در صورت امکان)؛

چ- نرخ جریان گازها (در صورت امکان)؛

ح- خلوص گازها؛

خ- زمان‌های تعادلی یا معیارهای تعادل؛

د- نمودار هم‌دما به همراه نقاط داده‌ها؛

ذ- مساحت سطح ویژه (در صورت تعیین)؛

ر- نمودار t یا نمودار α_s (در صورت تعیین)؛

ز- روش انجام محاسبات؛

ژ- توزیع اندازه حفره؛

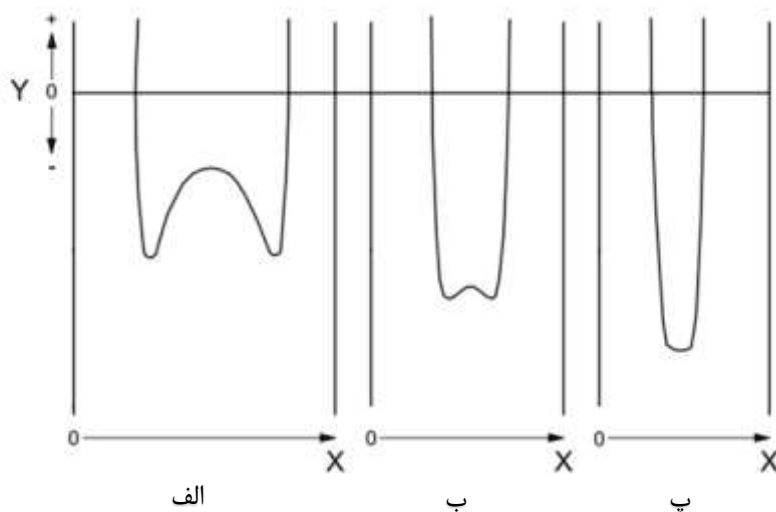
س- نام کارور؛

ش- تاریخ آنالیز.

۷ روش‌های اندازه‌گیری تخلخل و توزیع اندازه حفره در میکرو حفره‌ها

۷-۱ کلیات

در میکرو حفره‌ها، پتانسیل برهم‌کنش دیواره‌های مقابل حفره با هم هم‌پوشانی داشته و بنابراین جذب فیزیکی قوی‌تر از حفره‌های عریض یا سطح خارجی خواهد بود [14] (به شکل ۱ مراجعه شود). در نتیجه، میکرو حفره‌ها در فشار نسبی بسیار پایینی پُر می‌شوند (کمتر از ۰/۰۱). بخش قابل توجهی از میکرو حفره‌ها با شیب افزایشی زیاد نمودار هم‌دما در نزدیکی مبدا نشان داده می‌شود و سپس به سمت صاف شدن متمایل می‌شود. میکرو حفره‌ها به وسیله حجم میکرو حفره و توزیع میکرو حفره مشخصه‌یابی می‌شوند. از آنجا که اندازه حفره مشابه با قطر مولکولی است، انتخاب گاز، تعیین‌کننده است.



راهنما:

X فاصله بین دیواره‌های حفره؛

Y انرژی پتانسیل.

شکل ۴- میکرو حفره‌های شکاف مانند به عنوان تابعی از قطر حفره، سه مثال از افزایش پتانسیل برهم‌کنش بین یک

سیال و سطح در طول بی‌نهایت (الف، ب و پ) [14]

آنالیزهای اندازه و حجم حفره مواد میکرومتخلخل مانند زئولیت‌ها، غربال‌های مولکولی کربن و غیره مشکل است، زیرا پُر کردن حفره‌هایی با ابعاد ۰٫۵ نانومتر تا ۱ نانومتر در فشارهای نسبی 10^{-7} تا 10^{-5} رخ می‌دهد در حالی که نرخ تعادل نفوذ و جذب بسیار کند است. آرگون در $87/3 \text{ K}$ نسبت به نیتروژن ($77/4 \text{ K}$)، حفره‌هایی با ابعاد ۰٫۵ نانومتر تا ۱ نانومتر را در فشارهای نسبی بالاتری پُر می‌کند. بالاتر بودن فشار و دمای پُرکننده حفره در مقایسه با جذب نیتروژن به تسریع فرآیندهای نفوذ و تعادل کمک می‌کند. بنابراین از مزایای آنالیز میکرومتخلخل‌ها به وسیله آرگون، استفاده از آرگون به عنوان عامل جذب در دمای آرگون مایع ($87/3 \text{ K}$) است. با این وجود در مورد جذب نیتروژن در دمای $77/4 \text{ K}$ فشار مطلق مورد نیاز برای پُر کردن اغلب میکرومتخلخل‌های کوچک با آرگون بسیار پایین است. علاوه بر فشارهای پایین مورد نیاز که مشکلی شناخته شده در محدودیت‌های نفوذ است (همان‌طور که در بالا نشان داده شد)، از ورود مولکول‌های نیتروژن و همچنین مولکول‌های آرگون به کوچک‌ترین میکرومتخلخل‌ها جلوگیری می‌کند (همان‌طور که در الیاف کربن فعال، غربال‌های مولکولی کربن و غیره وجود دارد). این امر می‌تواند منجر به خطا در نمودارهای هم‌دمای جذب، تخمین پایین‌تر حجم حفره‌ها شود. راه حل مناسب برای غلبه کردن بر این مشکلات (حداقل برای میکرومتخلخل‌های کربنی) استفاده از CO_2 به عنوان عامل جذب در $273/15 \text{ K}$ است. فشار اشباع در این دما حدود MPa ۳٫۴۸ است. یعنی منظور دستیابی به فشار جزئی کوچک مورد نیاز برای پایش پرشدن میکرو حفره، استفاده از

پمپ خلاء توربو مولکولی ضروری نیست. با جذب CO₂ تا فشار ۱۰۱۳۲۵ Pa (۱ atm)، می‌توان کوچک‌ترین میکروتخلخل‌ها تا حفره‌هایی حدود ۱/۵ نانومتر را شناسایی کرد. در این فشارها و دماهای نسبتاً بالا، محدودیت‌های نفوذ قابل توجهی وجود ندارد و منجر به شرایطی می‌شود که تعادل نسبت به آزمون‌های نیتروژن و آرگون با دمای پایین، بسیار سریع‌تر حاصل می‌شود.

۲-۷ روش‌های اندازه‌گیری

ممکن است داده‌های آزمایشگاهی موردنیاز برای ایجاد یک نمودار هم‌دما جذب/واجذب (جذب) با استفاده از روش‌های حجمی (مانومتري)^۱ یا وزن‌سنجی حاصل شود، که این امر می‌تواند به وسیله اندازه‌گیری گام‌به‌گام فشار متغیر به ترتیب با مشاهده مقدار تعادلی فشار یا وزن، یا با اندازه‌گیری در فشاری که به صورت پیوسته تغییر می‌کند، انجام شود. از آنجا که تعادل جذب/واجذب می‌تواند زمان زیادی لازم داشته باشد، به منظور اطمینان از اندازه‌گیری مقادیر تعادلی، استفاده از روش گام‌به‌گام ایستا توصیه شده است.

روش حجمی مبتنی بر حجم‌های کالیبره‌شده و اندازه‌گیری‌های فشار است (به شکل ۶ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود). مقدار جذب با استفاده از معادله عمومی گازها از تفاضل گاز وارده و مقدار گاز پرکننده حجم مرده (فضای خالی در سیل نمونه شامل اتصالات) محاسبه می‌شود. رسیدن به تعادل با پایش فشار حجم خالی مشخص می‌شود. در اندازه‌گیری فشار در میکروحفره‌ها باید دقت لازم انجام شود، زیرا که جذب فیزیکی در فشارهای نسبی پایین‌تری از پدیده جذب در مزوحفره‌ها اتفاق می‌افتد و منجر به گسترده‌شدن طیف فشارها می‌شود (تا هفت برابر فشار بالاتر). در نتیجه به منظور اندازه‌گیری فشار تعادلی با دقت کافی به بیش از یک مبدل فشار نیاز است. به منظور مطالعه جذب گازهایی مانند نیتروژن و آرگون (در دماهای جوش آنها) در یک محدوده فشار نسبی $10^{-4} \leq p/p_0 \leq 1$ با دقت بسیار بالا، استفاده از ترکیبی از مبدل‌های مختلف با حداکثر محدوده‌های ۰٫۱۳۳ kPa (۱ Torr)، ۱٫۳۳ kPa (۱۰ Torr) و ۱۳۳ kPa (۱۰۰ Torr) ضروری است. علاوه بر این باید اطمینان حاصل شود که می‌توان سیل نمونه و منی‌فولد را تا حداقل فشار ممکن تخلیه کرد که این کار نیازمند یک سامانه پمپ خلاء قوی مناسب است. این فشار پایین مطلوب با استفاده از یک پمپ توربو مولکولی قابل‌دستیابی است. برای فشار گاز کمتر از حدود ۱۳ Pa (یعنی $p/p_0 < 10^{-5}$) برای جذب نیتروژن و آرگون به ترتیب در دماهای ۷۷ K و ۸۷ K مورد توجه قرار دادن اختلاف فشار حاصل از موپینگی حباب نمونه بر اساس اثر نودسن، ضروری است (یعنی تصحیح تعرق حرارتی^۲).

در اندازه‌گیری‌های وزنی، جرم جذب‌شده به صورت مستقیم اندازه‌گیری می‌شود. (به شکل ۷ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود) اما تصحیح نیروی شناور وابسته به فشار ضروری است. رسیدن به

1- Manometric
2- Transpiration Correction

تعادل به وسیله پایش مشخصه جرم به دست می آید. در نواحی بین حدود 0.1 Pa تا 100 Pa، جریان گاز حرارتی می تواند در اندازه گیری اختلال جدی ایجاد کند. از آنجا که نمونه در تماس مستقیم با ترموستات نیست، اطمینان از دمای صحیح آزمایشگاهی ضروری است.

۳-۳۷ روش اجرایی اندازه گیری

۱-۳-۷ نمونه برداری

نمونه برداری باید مطابق استانداردهای ISO 3165 و ISO 8213 انجام شود. نمونه مورد آزمون باید نماینده ماده توده^۱ بوده و باید دارای یک مقدار مناسب باشد. تکرار اندازه گیری ها با استفاده از یک نمونه ثانویه توصیه شده است.

۲-۳-۷ پیش عمل آوری نمونه

توصیه می شود نمونه در خلأی بالاتر از 1 Pa در دمای بالا گاززدایی شود تا موادی که به صورت فیزیکی جذب شده اند، حذف شوند. حین این فرآیند، توصیه می شود از تغییرات برگشتناپذیر ساختار سطح (برای مثال با یک تغییر رنگ مشخص شده است) خودداری شود. بالاترین دمای قابل اعمال، به وسیله گرماوزن سنجی تعیین می شود (به شکل ۳ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱، مراجعه شود). در غیر این صورت توصیه می شود اندازه گیری های تکراری به وسیله تغییر زمان و دما انجام شود (به شکل ۵ در استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ مراجعه شود). همچنین، می توان با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی، درجه حرارتی که مواد از نمونه خارج می شوند را تعیین و گاز را نیز آنالیز کرد. به طور متناوب نمونه به وسیله فشار یک گاز خنثی با کیفیت بالا مانند هلیوم یا نیتروژن در دمای بالا گاززدایی می شود. گاززدایی کامل به ترتیب به وسیله یک جرم ثابت یا فشار ثابت و در بازه زمانی ۱۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه نشان داده می شود. توصیه می شود جرم نمونه خشک نیز تعیین شود.

۳-۳-۷ اندازه گیری

اندازه گیری های جذب باید به صورت تشریح شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ یا زیربند ۶-۶-۳-۷ این استاندارد انجام شود.

۴-۷ تایید عملکرد تجهیزات

توصیه می شود که یک ماده مرجع گواهی شده یا یک ماده مرجع بومی، که توسط کاربر انتخاب شده است، به منظور نظارت بر کالیبره کردن و عملکرد تجهیزات با یک اصول منظم آزمون شود. ماده مرجع بومی باید با یک ماده مرجع معتبر، قابل ردیابی باشد. مواد مرجع گواهی شده در بعضی کشورها، توسط سازمان ملی استاندارد آنها

ارائه می‌شوند و در حال حاضر در موسسه‌های BAM^۱ آلمان و NIST^۲ ایالات متحده آمریکا قابل دستیابی هستند.

۷-۵ کالیبراسیون

کالیبره کردن قطعات مجزا براساس توصیه‌های سازنده انجام شود. به‌طور معمول، کالیبره کردن مبدل فشار و سنسورهای دمایی با ارجاع به افزاره‌های اندازه‌گیری فشار و دمای استاندارد انجام می‌شود که به‌وسیله استانداردهای ملی کالیبره‌شده، قابل‌ردیابی است. کالیبره کردن حجم منیفولد از طریق اندازه‌گیری‌های مناسب دما و فشار و با استفاده از فضاهای حجمی دمای ثابت یا جامداتی با حجم مشخص و قابل‌ردیابی، انجام می‌شود. کالیبره کردن لوله آنالیز از طریق تعیین فضای خالی سل تشریح شده در زیربند ۶-۶-۳ انجام می‌شود.

۷-۶ ارزیابی حجم میکروحفره

۷-۶-۱ کلیات

می‌توان نمودار هم‌دمای $V_g = f(p/p_0)$ یا $m_a = f(p/p_0)_T$ را با یک مقیاس خطی (به شکل ۵ مراجعه شود) یا به طور ترجیحی با یک مقیاس لگاریتمی (به شکل ۶ مراجعه شود) فشار نسبی رسم کرد.

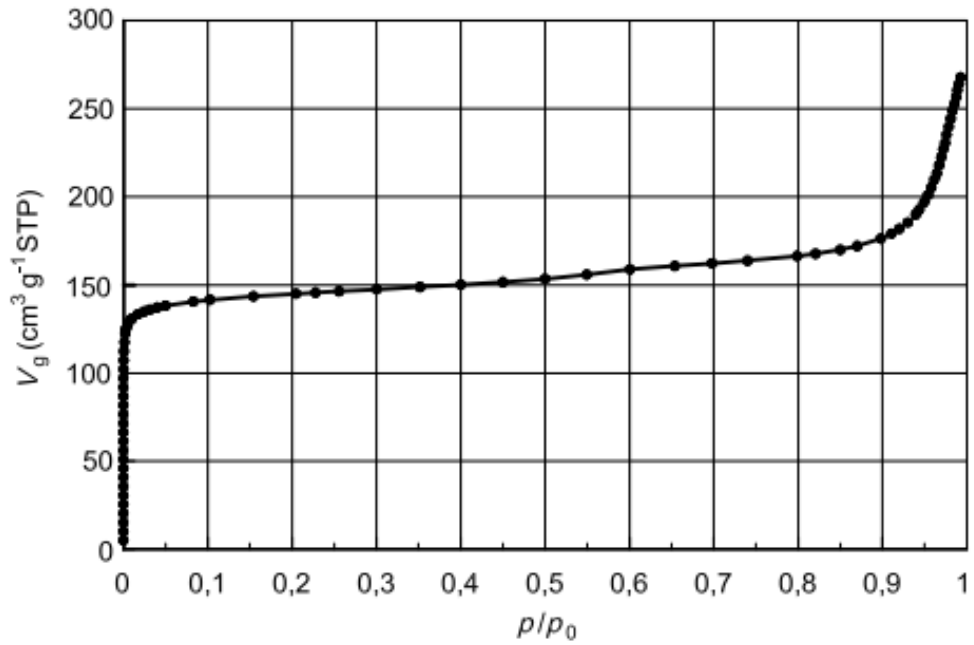
در صورتی که سطح خارجی و حجم مزوحفره‌ها قابل صرف‌نظر باشد، اندازه‌گیری‌های جذب مواد میکرومتخلخل با تخلخل بالا منجر به یک نمودار هم‌دمای نوع لانگمویر^۳ می‌شود (نوع I از طبقه‌بندی IUPAC، شکل ۱، استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱). در صورت وجود ماکروحفره‌ها، یک افزایش شدید در مجاورت $p/p_0=1$ قابل مشاهده است.

مقدار جذب‌شده در ناحیه مسطح برابر با اندازه ظرفیت جذب می‌باشد. به‌منظور دستیابی به حجم حفره، فرض شده‌است که ماده جذب‌شونده در دمای عملیات دارای حجم مولی نرمالی از مایع است (چگالی مایع). حجم حفره از طریق معادله (۱۴) به‌دست می‌آید:

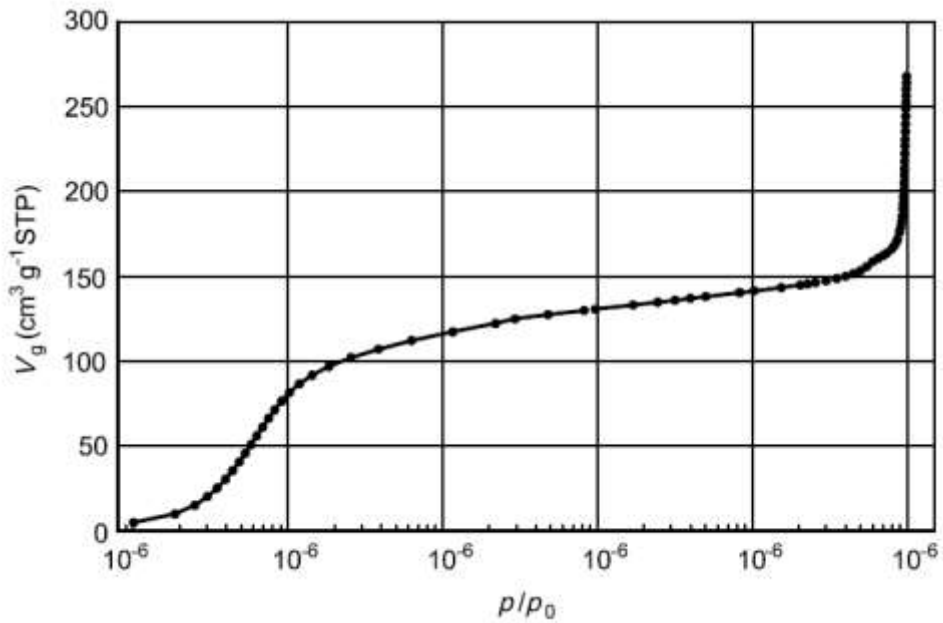
$$V_a = m_a / (\rho_l \cdot m_s) \quad (14)$$

1- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
2- Standard Reference Materials Program
3- National Institute of Standards and Technology (NIST)

3-Langmuir-type isotherm



شکل ۵ - نمودار خطی هم‌دمای آرگون در زئولیت در دمای 87.3 K



شکل ۶ - نمودار شبه لگاریتمی هم‌دمای آرگون در زئولیت در دمای 87.3 K

۷-۶-۲ تعیین حجم میکرو حفره بر اساس دبنین و رادوشکوویچ^۱

از این روش که در ابتدا به منظور بررسی میکروتخلخل کربن‌های فعال [15] توسعه یافته‌است، می‌توان برای هر ماده میکرومتخلخلی استفاده کرد [16]، [17]، [18]، [19]. نمودارهای هم‌دمای جذب گازهای خالص بر روی جاذب‌های میکرومتخلخل را می‌توان با استفاده از نظریه پتانسیل پولانی^۲ توضیح داد [20]. هر سامانه ماده جذب‌شونده/جاذب به وسیله پتانسیل جذب، E ، مشخصه‌یابی شده‌است که با خواص شیمیایی خاص جاذب تحت تاثیر قرار می‌گیرد. حجم، V_a ، پُر شده در یک فشار نسبی معین، p/p_0 ، به‌عنوان کسری از حجم کلی میکرو حفره، V_{micro} ، تابعی از پتانسیل جذب، E ، است، همانگونه که در معادله (۱۵) ارائه شده‌است:

$$V_a = f(E) \quad (15)$$

بر اساس دبنین، پتانسیل جذب برابر با کار مورد نیاز برای رساندن یک مولکول جذب‌شده به فاز گازی است. استفاده از پتانسیل پولانی در $T < T_{\text{cr}}$ رخ می‌دهد، می‌توان E را به صورت ارائه شده در معادله (۱۶) تعریف کرد:

$$E = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (16)$$

بر اساس مفهوم پولانی از یک «منحنی مشخصه» دما-ثابت (یعنی نمودارهای V_a در برابر E) برای یک جاذب مشخص، دبنین و رادوشکوویچ به یک معادله تجربی ارائه شده در معادله (۱۷) دست یافتند:

$$V_a = V_{\text{micro}} \exp \left\{ - \left[\left(\frac{RT}{\beta E_0} \right) \ln \frac{p_0}{p} \right]^2 \right\} \quad (17)$$

انرژی مشخصه جذب، E_0 ، به توزیع اندازه حفره همبستگی دارد. ضریب همبستگی، β ، اجازه می‌دهد تا منحنی‌های مشخصه مواد جذب‌شونده مختلف (برای یک جاذب خاص) به منحنی مشخصه برخی مواد جذب‌شده خاص مقیاس‌گذاری شود که به‌عنوان یک استاندارد قراردادی در نظر گرفته شده‌است. همان‌طور که در معادله (۱۸) ارائه شده‌است، اکنون می‌توان نمودار هم‌دمای دبنین را به شکل لگاریتمی نوشت تا یک خط مستقیم حاصل شود:

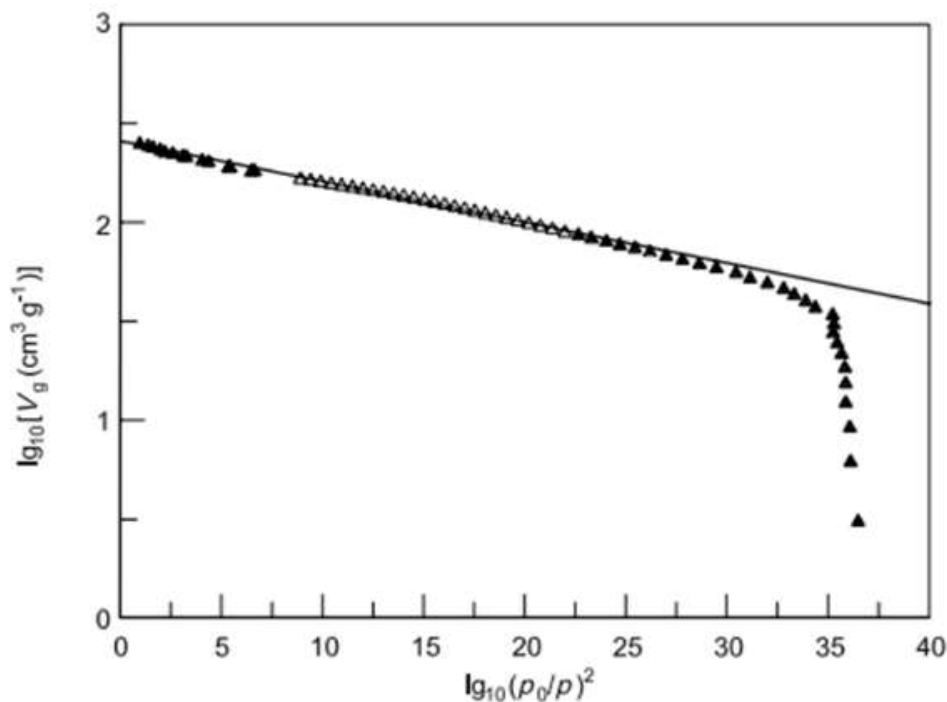
$$\lg V_a = \lg V_{\text{micro}} - D \left(\lg \frac{p_0}{p} \right)^2 \quad (18)$$

که در آن:

$$D = 2,303 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \quad (19)$$

1- Dubinin-Radushkevitch
2- Polanyi's potential theory

توصیه می‌شود داده‌های ارزیابی از ناحیه فشار نسبی $0.1 < p/p_0 < 10^{-4}$ انتخاب شوند. سپس داده‌ها بر روی یک نمودار $\lg V_g$ بر حسب $[\lg p/p_0]^2$ رسم شوند (به شکل ۷ مراجعه شود). شیب خط برازش نشانگر پارامتر D است. حجم کلی میکروحفره، V_{micro} ، را می‌توان از عرض مبدا محاسبه کرد.



راهنما:

- Δ داده‌های آزمایشگاهی؛
- \blacktriangle داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده برای انطباق دبین-رادوشکوویچ (DR)؛
- خط انطباق DR.

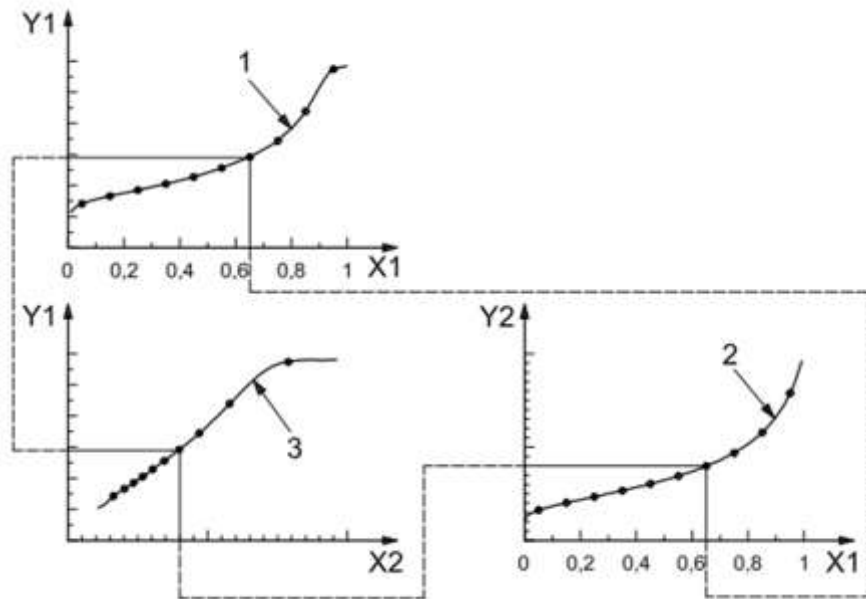
شکل ۷- نمودار همدمای جذب دبین-رادوشکوویچ روی کربن فعال در دمای ۷۷٫۴ K

۷-۶-۳ آنالیز میکروحفره با مقایسه نمودارهای همدمای

۷-۶-۳-۱ کلیات

در این روش آنالیز، نمودارهای همدمای جذب گاز بر روی یک نمونه با نمودارهای همدمای جذب گاز بر روی یک ماده مرجع غیرمتخلخل با ترکیبی با سطح شیمیایی مشابه، مورد مقایسه قرار گرفته‌است. روش اجرایی در شکل ۸ نمایش داده شده‌است.

در مقایسه با نمودار رسم شده، نمودار همدمای جذب سطحی تحت آزمون، به‌عنوان یک نمودار t یا نمودار α_s مجدداً رسم شده‌است، یعنی تغییر مقدار جذب شده به جای pp_0 در برابر مقادیر t یا α_s رسم می‌شود. نمودارهای مقایسه‌ای مشخصه در شکل ۹ نشان داده شده‌اند.



راهنما:

P/P_0 یا X_1

a_s یا t یا X_2

n_a یا V_a یا Y_1

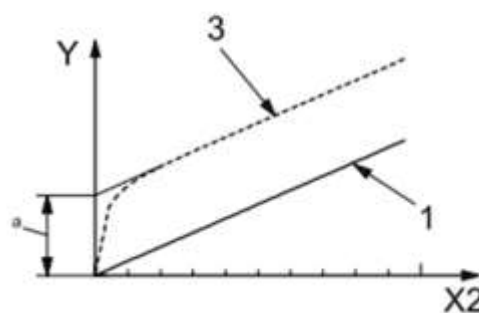
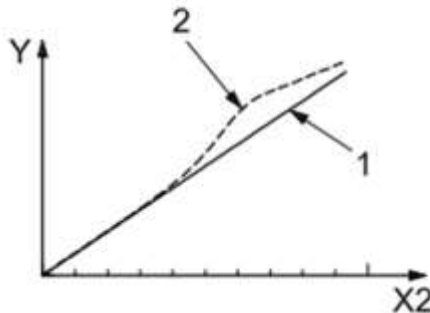
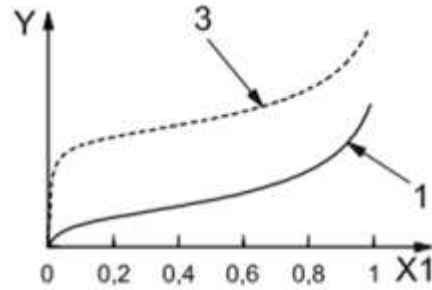
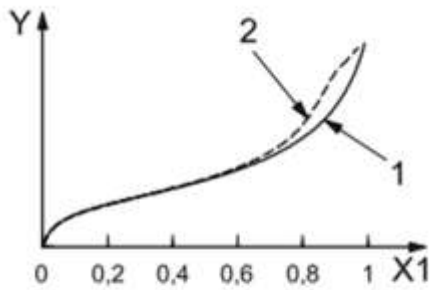
a_s یا t یا Y_2

1 نمودار همدمای نمونه؛

2 نمودار همدمای مرجع؛

3 نمودار مقایسه‌ای حاصل.

شکل ۸- طرحواره نشان‌دهنده یک طرح از نمودار مقایسه



راهنما:

P/P_0 X1

a_s یا t X2

n_a یا V_a Y

1 ماده غیرمتخلخل؛

2 ماده مزومتخلخل؛

3 ماده میکرومتخلخل؛

a عرض از مبدا برون‌یابی شده برای V_{micro} .

شکل ۹- نمودارهای هم‌دمای (بالا) و نمودار مقایسه (پایین) برای سه نوع از مواد

برای یک تفسیر ثابت از نمودار مقایسه‌ای، پیش‌شرط‌های زیر لازم است:

الف- یک سطح صاف نمونه در محدوده مزوحفره؛

ب- پر شدن میکرو حفره و تراکم مویبندی در محدوده کاملاً مجزای فشار؛

پ- جذب چندلایه، منجر به یک خط مستقیم در نمودار مقایسه‌ای می‌شود. هرچند حفره‌ها منجر به یک انحراف رو به بالا شده و امکان ارزیابی حجم حفره را فراهم می‌آورد که می‌تواند به یک محدوده خاص از عرض حفره اختصاص داده شود. همان‌طور که در معادله (۲۰) نشان داده شده‌است، مساحت سطح ویژه (a_s) حفره‌هایی را که هنوز پر نشده‌اند، می‌توان از محاسبه شیب (b) در محدوده خطی به دست آورد:

$$a_s = b \frac{a_{s,ref}}{b_{ref}} \quad (20)$$

که در آن:

$a_{s,ref}$ مساحت سطح ویژه ماده مرجع است؛

b_{ref} شیب ماده مرجع است.

عرض از مبدا، متناظر با حجم حفره‌های پر شده در محدوده مربوط به این فشار نسبی است که با استفاده از معادله (۱۴) قابل محاسبه است.

نسبت بالای میکروتخلخل‌ها منجر به شیب شدید افزایشی در قسمت ابتدای منحنی شده که به صورت خطی ادامه پیدا می‌کند. برای مواد منحصراً میکرومتخلخل، شیب قسمت خطی مربوط به سطح خارجی است؛ هنگامی که مزوحفره/ماکروحفره وجود دارد، این شیب نشانگر سطح خارجی به علاوه دیواره‌های مزوحفره/ماکروحفره است. عرض از مبدا برون‌یابی شده بخش خطی نشانگر حجم میکروحفره است، V_{micro} ، که به وسیله معادله (۱۴) محاسبه می‌شود. در صورت عدم وجود میکروحفره‌ها، بخش ابتدایی خطی است و سطح ویژه برابر با مقدار محاسبه شده با روش «برونائور، امت و تگر»^۱ (BET)، و استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱ است.

۷-۶-۳-۲ روش نمودار t -

با استفاده از روش نمودار t - و بر اساس «لیپنز و دی‌بوئر»^۲ [21], [22], [23], [24]، همان‌طور که در معادله (۲۱) نشان داده شده است، مقدار جذب شده که از یک نمودار هم‌دمای استاندارد نمونه غیرمتخلخل محاسبه شده است، به عنوان تابعی از ضخامت لایه آماری، t ، تعیین می‌شود:

$$t = \frac{V_a}{a_s} = \frac{n'_a}{n_m} \sigma_t \quad (21)$$

که σ_t نشان‌دهنده ضخامت لایه تک‌مولکولی است و معمولاً برای نیتروژن برابر 0.354 نانومتر است. سطح ویژه، a_s ، یا ظرفیت تک‌لایه، n_m ، نمونه مرجع را می‌توان بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۲۵: سال ۱۳۹۱، تعیین کرد. معادله (۲۱) را می‌توان برای هر ترکیبی از جاذب/جذب‌شونده استفاده کرد و امکان انتخاب یک ماده مرجع با سطحی که ترکیب شیمیایی مشابه سطح را دارد، فراهم می‌کند. با استفاده از نیتروژن در دمای 77 K و مساحت سطح مقطع مولکولی $a_m = 0.162\text{ nm}^2$ و با فرض اینکه مایع جذب‌شده با چگالی 0.8079 g/cm^3 به شکل یک شش وجهی متراکم است، معادله (۲۱) به حالت معادله (۲۲) در می‌آید:

1- Brunauer, Emmett and Teller
2- Lippens and deBoer

$$t = 0,354 \frac{V_a}{V_m} = 0,354 \frac{n'_a}{n_m} \quad (22)$$

در این مورد، ضخامت میانگین لایه، t ، را می‌توان با استفاده از منحنی t -جهانی که در مطالعات قبلی منتشر (به کتابنامه مراجعه شود) و در بند ۶ استفاده شده به‌دست آورد.

با استفاده از معادله (۲۲) و شیب خط رسم‌شده در نمودار t ، می‌توان مساحت سطح ویژه را محاسبه کرد. اگر حجم جذب‌شده در حالت STP به‌صورت سانتی‌متر مکعب بر گرم داده شود و ضخامت لایه، t ، به‌صورت نانومتر و شیب، dV_g/dt ، دارای ابعاد سانتی‌متر مکعب بر گرم در نانومتر باشد، مساحت سطح ویژه، a_s ، براساس معادله (۲۳) به‌صورت متر مربع بر گرم بیان می‌شود:

$$a_s = 1,5468 \frac{dV_g}{dt} \quad (23)$$

می‌توان حجم میکروحفره را، V_{micro} ، با عرض از مبدا و بر اساس معادله (۲۴) به‌دست آورد:

$$V_{\text{micro}} = 0,0015468 V_g \quad (24)$$

یادآوری - در مطلب اشاره‌شده در بالا، فرض بر این است که چگالی نیتروژن در میکروحفره‌ها برابر با چگالی نیتروژن مایع است. ضریب $0,015468$ منجر به تبدیل حجم نیتروژن در STP به حجم مایع متناظر می‌شود. حجم V_{micro} را می‌توان به‌صورت حجم «موثر» میکروحفره در نظر گرفت، که مبین یک ساده‌سازی بیش از اندازه است، زیرا امکان ندارد چگالی نیتروژن در میکروحفره‌ها برابر با چگالی مایع باشد.

۳-۳-۶-۷ روش a_s

این روش بر مبنای محاسبه ضخامت لایه نیست، بلکه جذب نمونه مرجع وابسته به فشار نسبی انتخاب شده‌است. به‌طور کلی از $p/p_0 = 0.4$ استفاده شده‌است، زیرا در این فشار نسبی (برای نیتروژن در دمای ۷۷ K) تک‌لایه کامل می‌شود، اما هنوز تراکم موپینگی برای اغلب مواد آغاز نشده‌است (به استثنای جاذب‌هایی که دارای مزوحفره‌هایی با قطری در محدوده ۲ نانومتر تا ۵ نانومتر هستند). مقدار مرجع، a_s ، با استفاده از نمودار هم‌دمای مرجع ارائه‌شده در معادله (۲۵) محاسبه شده‌است:

$$a_s = \frac{V_a}{V_a(0,4)} = \frac{n'_a}{n_a(0,4)} \quad (25)$$

در نمودار a_s مقدار جذب اندازه‌گیری‌شده به‌عنوان تابعی از a_s نشان داده شده‌است. نمودار a_s -مشابه نمودار t -است و می‌تواند به همان شیوه برای محاسبه مساحت سطح ویژه و حجم میکروحفره ارزیابی شود.

۷-۶-۴ تعیین توزیع اندازه میکرو حفره با روش هوروات-کاوزو (HK)^۱ و روش سائیتو-فولی (SF)^۲

هوروات و کاوزو [25]، [26] یک روش نیمه تجربی و تحلیلی برای محاسبه توزیع اندازه حفره موثر از نمودارهای همدمای جذب نیتروژن در مواد میکرومتخلخل توصیف می کنند. رویکرد اصلی HK بر اساس روش اورت و پاول^۳ [14] است که یک سیال (نیتروژن) محصور در یک شکاف-حفره را در نظر می گیرند و مانند آن را می توان در برخی غربال های مولکولی کربن و کربن های فعال مشاهده کرد. اورت و پاول پروفایل های انرژی پتانسیل را برای اتم های گاز نجیب جذب شده در یک شکاف بین دو صفحه لایه ای کربن گرافیتی شده، محاسبه کردند. فاصله بین هسته دو لایه، l است. سیال جذب شده به عنوان یک سیال توده تحت تاثیر میدان پتانسیل میانگین قرار می گیرد که مشخصه اثر جاذب-جذب شده است. عبارت «میدان میانگین» نشان می دهد که پتانسیل برهم کنش های بین یک مولکول جذب شده و جاذب که می تواند ارتباط فضایی قوی را نشان دهد، با یک میدان پتانسیل میانگین و یکنواخت جایگزین می شود. هوروات و کاوزو با استفاده از استدلال های ترمودینامیکی متوجه شدند که با تنظیم قطر حفره (موثر)، d_p ، برابر با $l - d_s$ ، که d_s قطر یک مولکول جاذب است، همانطور که در معادله (۲۶) مشخص شده است، این پتانسیل میانگین می تواند به تغییر انرژی آزاد جذب سطحی مرتبط باشد که منجر به رابطه بین فشار پُر شدن، p/p_0 ، و عرض موثر حفره می شود:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{N_A}{RT} \frac{(N_s K_{AS} + N_a K_{Aa})}{\sigma^4 (l - 2d_0)} f_{HK}(\sigma, l, d_0) \quad (26)$$

که در آن:

$$f_{HK}(\sigma, l, d_0) = \frac{\sigma^4}{3(l - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \quad (27)$$

پارامترهای d_0 ، σ ، K_{AS} و K_{Aa} را می توان با استفاده از معادلات (۲۸) تا (۳۱) محاسبه کرد:

$$d_0 = \frac{d_a + d_s}{2} \quad (28)$$

$$\sigma = \left(\frac{2}{5}\right)^{\frac{1}{6}} d_0 \quad (29)$$

1- Horvath and Kawazoe
2- Saito-Foley
3- Everett and Powl

$$K_{As} = \frac{6m_e c^2 \alpha(s^*) \alpha_a}{\frac{\alpha(s^*)}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a}} \quad (30)$$

$$K_{Aa} = \frac{3}{2} m_e c^2 a_a \chi_a \quad (31)$$

معادله (۲۶) نشان می‌دهد که پر شدن میکروحفره‌ها با یک اندازه و شکل معین در یک فشار نسبی مشخص رخ می‌دهد. این فشار مشخص به‌طور مستقیم با انرژی متقابل جاذب-جذب‌شده ارتباط دارد.

سایتو و فولی روش HK را برای محاسبه توزیع اندازه حفره موثر نمودارهای هم‌دمای جذب آرگون در ۸۷ K در ژئولیت^۱ توسعه دادند [27]، [28]. اساس روش سایتو و فولی همان معادله پتانسیل اورت و پاول است [14]، ولی این روش فقط برای حفره استوانه‌ای شکل است. به‌دنبال استدلال به‌دست آمده HK، سایتو و فولی به یک معادله مشابه معادله HK دست‌یافتند که فشار پر شدن میکروحفره را، p/p_0 ، به قطر حفره (موثر) d_p مربوط می‌سازد:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{d_0^4} f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_0) \quad (32)$$

که در آن:

$$f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{1+k} \left(1 - \frac{2d_0}{l}\right)^{2k} \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_0}{l}\right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_0}{l}\right)^4 \right] \right\} \quad (33)$$

پارامترهای K_{Aa} و K_{As} را می‌توان مطابق معادلات (۳۰) و (۳۱) محاسبه کرد. پارامترهای α_k و β_k به‌صورت داده‌شده در معادلات (۳۴) و (۳۵) تعریف می‌شوند:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5-k}{k}\right)^2 \alpha_{k-1} \quad (34)$$

$$\beta_k = \left(\frac{-1,5-k}{k}\right)^2 \beta_{k-1} \quad (35)$$

$$d_0 = \frac{d_a + d_s}{2} \quad \text{که در آن: } \alpha_0 = \beta_0 = 1$$

به منظور انجام محاسبات HK و SF، ضروری است که مقادیر پارامترهای جاذب α_s ، χ_s ، d_s ، N_s و همچنین پارامترهای جذب شونده α_a ، χ_s ، d_a و N_a را بدانیم. نتایج با توجه به انتخاب این ثابت‌ها، بسیار حساس است. در پیوست ب، پارامترهای ماده، از استاندارد DIN 66135-4 [29] برای سامانه‌های نیتروژن/ کربن و آرگون/ زئولیت ارائه شده است.

۷-۶-۵ تعیین توزیع اندازه میکرو حفره با نظریه کارکرد تابع چگالی غیرمستقر (NLDFT)

۷-۶-۵-۱ پیش‌زمینه

نظریه تابعی چگالی غیرمستقر (NLDFT) و روش‌های شبیه‌سازی رایانه‌ای، مانند دینامیک مولکولی و شبیه‌سازی مونت-کارلو^۱، به عنوان روش‌هایی موثر برای توصیف رفتار جذب و فازی سیالات ناهمگن محصور در مواد متخلخل توسعه داده شده‌اند [30]، [31]، [32]، [33]، [34]، [35]، [36]، [37]، [38]. این روش‌ها به طور دقیق ساختار سیالات ساده محصور شده، به عنوان مثال پروفایل‌های چگالی نوسانی در نزدیکی سطوح جامد یا سیالات محصور در هندسه‌های ساده، مانند شکاف‌ها، استوانه‌ها و کره‌ها را توصیف می‌کنند. پروفایل‌های چگالی نوسانی امکان محاسبه پروفایل‌های چگالی تعادلی سیال در هر دو حالت جذب شده روی سطوح و درون حفره‌ها را فراهم می‌کنند که از آن نمودارهای هم‌دمای جذب/واجذب، گرمای جذب و دیگر مقادیر ترمودینامیکی را می‌توان به دست آورد. مطالعات پیشرو در مورد کاربرد نظریه تابعی چگالی (DFT)^۲ و مدل‌سازی مولکولی به وسیله شبیه‌سازی رایانه‌ای به منظور مطالعه رفتار جذب و فازی سیالات در حفره‌ها توسط ایونس و تارازونا^۳ انجام شد [30]. سیتون^۴ و همکاران [31] برای اولین بار DFT را برای محاسبه توزیع اندازه حفره در هر دو محدوده مزوحفره و میکرو حفره به کار بردند. برای اولین بار به منظور تحلیل اندازه حفره، نسخه معمول DFT مورد استفاده قرار گرفت. این نشان‌دهنده پیشرفت قابل توجهی در توصیف ماکروسکوپی، ترمودینامیکی پر شدن حفره است، اما هنوز برای میکرو حفره‌های باریک نادرست است. با روش NLDFT، بهبود قابل توجهی در دقت به دست آمد که در ابتدا برای تحلیل اندازه حفره کربن‌های میکرومتخلخل در سال ۱۹۹۳ توسط لاستوسکیه^۵ و همکاران [32] گزارش شده بود. از آن زمان، NLDFT به طور مرتب برای تحلیل اندازه حفره مواد میکرومتخلخل و مزومتخلخل استفاده شده است؛ به عنوان مثال به مراجع [33]، [34] مراجعه شود. اکنون روش NLDFT برای بسیاری از سامانه‌های جاذب/جذب شونده به صورت تجربی در دسترس است. در مقایسه با مدل‌های ترمودینامیکی ماکروسکوپی کلاسیک، روش NLDFT، رفتار سیالات محصور در حفره‌ها را، در یک سطح مولکولی توصیف می‌کند. این کاربرد، خواص مولکولی گازها را به خواص جذبی آنها در حفره‌ها با اندازه‌های مختلف مرتبط می‌کند.

1- Monte Carlo
2- Density Functional Theory
3- Evans and Tarazona
4- Seaton
5- Lastoskie

به این ترتیب روش‌های مشخصه‌یابی اندازه حفره بر اساس روش NLDFT برای تمام محدوده میکروحفره‌ها و مزوحفره‌ها قابل اجرا است، به‌عنوان مثال به مراجع [32] و [34] مراجعه شود.

۷-۶-۵-۲ رویکرد کلی نظریه تابعی چگالی غیرمستقر NLDFT

در شرایط آزمایشی، سیال جذب‌شده در یک حفره در تعادل با یک فاز گازی توده قرار دارد و در نتیجه عملیات رایج NLDFT، سامانه را بر حسب اثر هنگرد کانونی بزرگ توصیف می‌کند. تابع بزرگ (پتانسیل هنگرد بزرگ)، $\Omega[\rho(r)]$ ، از طریق معادله (۳۶) تعیین می‌شود:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r) [\mu - v_{\text{ext}}(r)] \quad (36)$$

که در آن:

$\rho(r)$ چگالی سیال تعادلی در یک مختصات کلی فضای ۳بعدی است،^۱

F انرژی آزاد ذاتی هلمهولتز^۱ است که در صورت عدم وجود هرگونه میدان خارجی، به‌عنوان یک تابع، $F[\rho(r)]$ ، توزیع چگالی مولکولی، $\rho(r)$ ، گاز در تعادل بیان می‌شود؛

$v_{\text{ext}}(r)$ پتانسیل خارجی ناشی از دیواره است؛

μ پتانسیل شیمیایی است.

پتانسیل خارجی، $v_{\text{ext}}(r)$ ، بستگی به مدل حفره فرض شده دارد.

به‌عنوان مثال، برای مدل حفره شکافی شکل، اغلب برای توصیف حفره‌های کربن، این پتانسیل به شکل معادله

(۳۷) برای محاسبه پتانسیل خارجی، $v_{\text{ext}}(z)$ ، تعریف می‌شود:

$$v_{\text{ext}}(z) = \phi_{\text{sf}}(z) + \phi_{\text{sf}}(W - z) \quad (37)$$

که در آن:

$\phi_{\text{sf}}(z)$ پتانسیل جامد-سیال برهم‌کنش بین مولکول و دیواره حفره است؛

W عرض حفره است؛

Z فاصله از دیواره است.

پتانسیل جامد-سیال که معمولاً برای کربن‌های متخلخل پذیرفته می‌شود، پتانسیل استیل^۲ است [32]، که

برهم‌کنش مولکول گاز با یک تختال^۳ گرافیتی را توصیف می‌کند، همانطور که در معادله (۳۸) تعیین شده است:

1- Helmholtz
2- Steel
3- Slab

$$\phi_{sf}(z) = 2\pi\varepsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z+0,61\Delta)^3} \right] \quad (38)$$

که در آن:

ε_{sf} پارامتر عمق-حفره در برهم‌کنش دیواره-گاز است؛ که به‌عنوان ε_{sf}/k_B در فهرست متغیرها ذکر شده‌است؛
 σ_{sf} پارامتر فاصله از برهم‌کنش دیواره-گاز است؛
 ρ_s چگالی گرافیت است؛
 Δ فاصله بین لایه‌های گرافیت است.

دیگر مدل‌های حفره‌ای شکل و پتانسیل مناسب آن‌ها، از جمله استوانه‌ای [39] و کروی [40]، که برای بعضی از غربال‌های مولکولی سیلیس مزومتخلخل استفاده می‌شود (به‌عنوان مثال MCM-41، SBA-16) نیز در نظر گرفته می‌شود.

انرژی آزاد ذاتی، F ، از سه مولفه تشکیل شده‌است:

الف- انرژی آزاد گاز ایده‌آل، F_{id} ، که می‌تواند با یک عبارت دقیق بیان شود [30]؛

ب- انرژی آزاد اضافی، F_{ex} ، که دو نوع برهم‌کنش متقابل را مورد توجه قرار می‌دهد:

- F_{att} ، انرژی آزاد ناشی از برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای؛

- F_{HS} ، نیروهای دافعه بین مولکول‌ها، به‌عنوان یک سامانه مرجع از کره‌های سخت توصیف شده‌است.

سه مولفه انرژی آزاد، F ، را که همگی توابع توزیع

چگالی مایع هستند، می‌توان به‌صورت معادله (۳۹) ارائه کرد:

$$\rho(\mathbf{r}): F[\rho(\mathbf{r})] = F_{id}[\rho(\mathbf{r})] + F_{att}[\rho(\mathbf{r})] + F_{HS}[\rho(\mathbf{r})]$$

(۳۹)

برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای، F_{att} ، از معادله (۴۰) محاسبه می‌شود:

$$F_{att} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \phi_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (40)$$

که در آن ϕ_{att} پتانسیل جاذبه است، که به وسیله روش یک-چندلر-اندرسون^۱ (WCA) [31]، به صورت ارائه شده در معادله (۴۱) برای $r_{SC} < r_m$ و در معادله (۴۲) برای $r_m < r_{SC}$ مدل شده است:

$$\phi_{att}(r_{sc}) = -\varepsilon_{ff} \quad (41)$$

$$\phi_{att}(r_{sc}) = 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\sigma_{ff}/r_{sc} \right)^{12} - \left(\sigma_{ff}/r_{sc} \right)^6 \right] \quad (42)$$

که در آن:

r_{SC} فاصله (مقدار اسکالر) بین مولکول‌ها است؛

r_m حداقل پتانسیل است؛

ε_{ff} عمق-حفره از پتانسیل برهم‌کنش سیال-سیال لنارد-جونز است؛

σ_{ff} پارامترهای فاصله پتانسیل برهم‌کنش سیال-سیال لنارد-جونز است.

اثبات شده است که رویکرد WCA در مقایسه با شبیه‌سازی مونت-کارلو نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهد [34].

برای در نظر گرفتن نیروهای دافعه، توابع متعددی برای سیال‌های کره-سخت ناهمگن توسعه یافته است. در میان توابع بالا، تقریب چگالی وزنی [35]، نظریه اندازه‌گیری بنیادی [36]، [37] و تقریب چگالی هموارشده [29] وجود دارد. تقریب چگالی هموارشده که توسط تارازونا^۲ و همکاران ارائه شده است [30]، تقریباً در تمام نسخه‌های NLDFT که در حال حاضر برای مشخصه‌های اندازه ذره استفاده می‌شود، به کار می‌رود. در این رویکرد، برای چگالی هموارشده، $\bar{\rho}(r)$ ، انرژی آزاد، $F_{HS}[\rho(r)]$ سامانه کره سخت، از طریق معادله (۴۳) محاسبه می‌شود:

$$F_{HS}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) f_{HS}[\bar{\rho}(r); d_{HS}] \quad (43)$$

که در آن:

d_{HS} قطر کره سخت است؛

$f_{HS}[\bar{\rho}(r); d_{HS}]$ انرژی آزاد اضافی برای هر مولکول است که می‌تواند از معادله حالت برای سیال کروی سخت کارناهان-استارلینگ^۳ محاسبه شود [30]، [34].

چگالی هموارشده، $\bar{\rho}(r)$ ، با استفاده از تابع وزنی کردن پیشنهادشده توسط تارازونا [30] به دست می‌آید.

1- Weeks-Chandler-Anderson
2- Tarazona
3- Carnahan-Starling

توزیع چگالی-مولکولی، $\rho(r)$ توصیف کلیدی توزیع سیال تعادلی در یک حفره مدل معین است. تابع چگالی، $\rho(r)$ بر اساس شرایط تعادل، با کمینه کردن پتانسیل کلان متناظر، $\Omega[\rho(r)]$ تعیین می‌شود. مقدار کمینه برای Ω با استفاده از معادله اولر-لاگرانژ^۱ [30] یا روش ضرایب لاگرانژ نامعین تعیین می‌شود [38]. ارزیابی عددی $\rho(r)$ حقیقی در یک فرایند متناوب محاسباتی به دست می‌آید. هنگامی که $\rho(r)$ شناخته شده است، دیگر خواص ترمودینامیکی مانند نمودار هم‌دمای جذب، گرمای جذب، انرژی‌های آزاد، گذارهای فازی و غیره را می‌توان محاسبه کرد.

۳-۵-۶-۷ کاربرد آنالیز اندازه حفره-هسته اصلی NLDFT و معادله انتگرال جذب

به‌منظور به‌کارگیری عملی نظریه، برای محاسبه توزیع‌های اندازه حفره از نمودارهای هم‌دمای جذب تجربی، محاسبه نظری آنها ضروری است، برای محاسبه مدل‌های نظری نمودارهای هم‌دما، استفاده از روش‌های مکانیک آماری ضروری است. در اصل این نمودارهای هم‌دما، به‌وسیله انتگرال‌گیری از پروفایل‌های چگالی تعادلی، $\rho(r)$ سیال در حفره‌های مدل محاسبه می‌شوند. مجموعه‌ای از نمودارهای هم‌دمای محاسبه‌شده برای مجموعه‌ای از اندازه‌های حفره در یک محدوده مشخص برای یک ماده جذب‌شونده مشخص، یک پایگاه داده مدل را ایجاد می‌کند. چنین مجموعه نمودارهای هم‌دمایی، هسته اصلی^۲ نامیده می‌شوند که به‌عنوان یک مرجع نظری برای یک سامانه جذب داده‌شده در نظر گرفته می‌شوند و می‌توان از آن برای محاسبه توزیع اندازه حفره از نمودارهای هم‌دمای جذب اندازه‌گیری‌شده برای سامانه‌های متناظر استفاده کرد.

مهم است بدانیم که مقادیر عددی یک هسته اصلی مشخص وابسته به فاکتورهایی چون مدل حفره هندسی فرض‌شده، مقادیر پارامترهای برهم‌کنش گاز-گاز و گاز-جامد و سایر فرضیات مدل است. این روش کلی برای تنظیم پارامترهای برهم‌کنش (مایع-مایع و مایع-جامد) به‌گونه‌ای است که مدل به‌طور صحیح خواص توده سیال را بازتولید می‌کند (به‌طور مثال فشارها و چگالی‌های تعادلی مایع-گاز توده، کشش‌های بین‌سطحی مایع-گاز). پیش‌بینی درست کشش سطحی، یک شرط لازم برای هر مدلی است که برای توضیح کمی گذار بین تراکم مویینگی/واجذب در حفره‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. پارامترهای پتانسیل جامد-مایع برای انطباق نمودارهای هم‌دمای جذب استاندارد که به‌خوبی بر روی جاذب‌های غیرمتخلخل تعریف شده‌اند، انتخاب شده است [34].

تعدادی از مدل‌های جذب مورد مطالعه قرار گرفته و پارامترهایی برای جذب گاز بر روی مواد مختلف منتشرشده در مقالات بررسی شده است. برای مثال پارامترهای برهم‌کنش گاز-گاز و گاز-جامد برای سامانه‌های نیتروژن/کربن، دی‌اکسید کربن/کربن و آرگون/کربن را می‌توان در مراجع [32]، [34]، [41]، [42] یافت. پارامترهای برهم‌کنش مناسب برای سامانه‌های نیتروژن/سیلیس و آرگون/سیلیس در مراجع [34] و [43] ارائه شده است. مراجع مربوط به مقادیر پارامترهای مورد استفاده برای آنالیز DFT چندین سامانه جذب، در جداول پ-۱ و پ-۲ فهرست شده‌اند.

1- Euler-Lagrange
2- Kernel

محاسبات توزیع اندازه حفره مبتنی بر حل معادله انتگرال جذب (IAE) [4] است که منجر به همبستگی هسته اصلی نمودارهای همدمای نظری جذب/واجذب با نمودارهای همدمای جذب تجربی می‌شود. می‌توان $N(p/p_0)$ داده حجم جذب شده از نمودار همدمای جذب تجربی را با استفاده از معادله IAE ارائه شده در معادله (۴۴) محاسبه کرد:

$$N(p/p_0) = \int_{W_{min.}}^{W_{max.}} N(p/p_0, W) f(W) dW \quad (44)$$

که در آن:

W عرض حفره است (فاصله بین دیواره‌های مقابل هم در یک شکاف؛ قطر حفره‌های استوانه‌ای و کروی)؛
 $N(p/p_0, W)$ هسته اصلی نمودارهای همدمای نظری در حفره‌هایی با عرض‌های مختلف است؛
 $f(W)$ تابع توزیع اندازه حفره است.

معادله IAE بیانگر این فرض است که نمودار همدمای کلی شامل تعدادی نمودار همدمای «تک-حفره» مجزا ضرب در توزیع نسبی آنها، $f(W)$ ، در محدوده‌ای از اندازه حفره‌ها است. مجموعه نمودارهای همدمای $N(P/P_0, W)$ (هسته اصلی) برای یک سامانه مشخص، با نظریه تابعی چگالی یا با شبیه‌سازی رایانه‌ای مونت-کارلو قابل دستیابی است. سپس توزیع اندازه حفره به وسیله حل عددی معادله IAE حاصل می‌شود. به‌طور کلی حل معادله IAE یک مشکل نامطلوب را نشان می‌دهد که مستلزم برخی تنظیمات است. الگوریتم‌های تنظیم-کننده موجود [44]، [45]، [46] امکان حل پایدار و معنی‌دار این معادله را فراهم می‌کنند. به‌منظور تایید اعتبار محاسبات، نمودار همدمای NLDFT محاسبه شده (انطباق) را با نمودار همدمای جذب تجربی مقایسه کنید.

۷-۷ گزارش آزمون

خلاصه‌ای از شرایط اندازه‌گیری و ثابت‌های استفاده شده در محاسبات طبق موارد زیر باید آماده شود:

الف- آزمایشگاه، کارور، تاریخ؛

ب- مشخصات نمونه، مانند ترکیب شیمیایی، خلوص، توزیع اندازه ذره، روش نمونه‌برداری و تقسیم‌بندی نمونه؛

پ- منبع نمونه؛

ت- جرم m_s نمونه گاززدایی شده در واحد گرم؛

ث- روش تجربی و ابزارهای استفاده شده؛

ج- روش پیش‌عمل‌آوری نمونه؛

چ- شرایط گاززدایی: دما و فشار خلاء؛

ح- ثابت‌های کالیبراسیون؛

خ- مدل/روش استفاده‌شده برای آنالیز سطح و اندازه حفره؛

د- پارامترهای مواد برای گاز جذب‌شونده و ماده جاذب زمانی که از روش‌های SF و HK استفاده می‌شود؛

ذ- توضیح هسته اصلی (به‌عنوان مثال جفت جاذب/جذب‌شونده، هندسه حفره فرضی، شاخه جذب/واجذب) زمانی که از روش NLDFT استفاده می‌شود؛

ر- حجم میکروحفره، در واحد سانتی‌متر مکعب بر گرم؛

ز- حجم کلی حفره، در واحد سانتی‌متر مکعب بر گرم؛

ژ- مساحت سطح ویژه، در واحد متر مربع بر گرم؛

س- نمودارها و جدول‌های حجم تجمعی حفره و توزیع حجم حفره (برای روش‌های SF، HK و NLDFT).

پیوست الف

(آگاهی دهنده)

مثال محاسبه توزیع اندازه مزوحفرها

p/p_0^a	r_K^b nm	\bar{r}_K^c nm	t^d nm	Δt^e nm	r_p^f nm	\bar{r}_p^g nm	d_p^h nm	\bar{d}_p^i nm	Q^j	V_N^k cm ³ /g	ΔV^l cm ³ /g	ΔV_I^m cm ³ /g	$\Delta V_f^{n,o}$ cm ³ /g	$\Delta V_k^{o,p}$ cm ³ /g	$\Delta V_p^{o,q}$ cm ³ /g	$\Sigma V_p^{o,r}$ cm ³ /g	$\Delta a_p^{o,s}$ m ² /g	$\Sigma a_p^{o,t}$ m ² /g
0,994 7	179,334		3,469		182,803		365,606			476,655 6								
0,989 8	92,954	136,144	2,786	0,682	95,741	139,272	191,481	278,544	1,036	474,586 9	2,068 7	0,003 200	0,000 000	0,003 200	0,003 315	0,003 315	0,069	0,069
0,988 5	82,392	87,673	2,677	0,110	85,069	90,405	170,138	180,809	1,061	473,271 0	1,315 9	0,002 035	0,000 006	0,002 029	0,002 152	0,005 467	0,051	0,120
0,986 5	70,115	76,254	2,536	0,140	72,652	78,860	145,303	157,720	1,066	469,895 1	3,375 9	0,005 222	0,000 014	0,005 208	0,005 549	0,011 016	0,153	0,273
0,981 2	50,213	60,164	2,269	0,267	52,483	62,567	104,966	125,134	1,072	453,020 7	16,874 4	0,026 101	0,000 062	0,026 039	0,027 913	0,038 929	1,064	1,336
0,978 9	44,688	47,451	2,183	0,086	46,871	49,677	93,741	99,353	1,092	442,013 2	11,007 5	0,017 026	0,000 098	0,016 928	0,018 486	0,057 415	0,789	2,125
0,976 6	40,248	42,468	2,108	0,075	42,356	44,613	84,712	89,227	1,100	430,952 9	11,060 3	0,017 108	0,000 135	0,016 973	0,018 665	0,076 081	0,881	3,006
0,973 3	35,214	37,731	2,016	0,092	37,230	39,793	74,461	79,587	1,107	413,219 0	17,733 9	0,027 431	0,000 235	0,027 196	0,030 103	0,106 184	1,617	4,624
0,969 0	30,263	32,739	1,917	0,099	32,180	34,705	64,360	69,410	1,117	385,554 5	27,664 5	0,042 791	0,000 390	0,042 401	0,047 360	0,153 544	2,943	7,567
0,963 3	25,488	27,875	1,810	0,107	27,298	29,739	54,596	59,478	1,130	349,793 0	35,761 5	0,055 316	0,000 686	0,054 630	0,061 706	0,215 250	4,521	12,088
0,958 6	22,539	24,014	1,738	0,073	24,277	25,788	48,554	51,575	1,146	319,019 6	30,773 4	0,047 600	0,000 747	0,046 854	0,053 706	0,268 956	4,424	16,512
0,953 1	19,840	21,189	1,665	0,072	21,505	22,891	43,009	45,782	1,159	287,448 5	31,571 1	0,048 834	0,001 015	0,047 819	0,055 427	0,324 383	5,155	21,667
0,948 7	18,096	18,968	1,615	0,050	19,711	20,608	39,423	41,216	1,174	263,750 5	23,698 0	0,036 656	0,000 926	0,035 730	0,041 954	0,366 336	4,257	25,924
0,938 3	14,964	16,530	1,516	0,099	16,480	18,096	32,960	36,191	1,184	216,872 5	46,878 0	0,072 511	0,002 184	0,070 326	0,083 275	0,449 611	10,106	36,030
0,929 5	13,035	14,000	1,448	0,068	14,483	15,482	28,966	30,963	1,211	188,152 2	28,720 3	0,044 425	0,002 087	0,042 338	0,051 274	0,500 885	7,080	43,111
0,918 3	11,181	12,108	1,375	0,072	12,557	13,520	25,114	27,040	1,232	160,742 0	27,410 2	0,042 398	0,002 645	0,039 753	0,048 977	0,549 862	7,801	50,912
0,909 5	10,046	10,614	1,327	0,048	11,374	11,965	22,747	23,931	1,259	143,434 6	17,307 4	0,026 771	0,002 086	0,024 685	0,031 088	0,580 949	5,467	56,378
0,900 3	9,074	9,560	1,283	0,044	10,357	10,865	20,714	21,730	1,280	129,970 0	13,464 6	0,020 827	0,002 122	0,018 705	0,023 938	0,604 887	4,623	61,001
0,893 3	8,446	8,760	1,253	0,030	9,699	10,028	19,398	20,056	1,301	120,995 9	8,974 1	0,013 881	0,001 571	0,012 310	0,016 021	0,620 908	3,304	64,304
0,862 4	6,438	7,442	1,144	0,108	7,582	8,640	15,164	17,281	1,310	95,801 5	25,194 4	0,038 971	0,005 926	0,033 045	0,043 276	0,664 184	11,416	75,720
0,818 5	4,758	5,598	1,035	0,110	5,793	6,687	11,586	13,375	1,373	77,136 6	18,664 9	0,028 871	0,007 059	0,021 812	0,029 943	0,694 127	10,338	86,058
0,779 6	3,828	4,293	0,962	0,072	4,790	5,291	9,580	10,583	1,469	67,901 5	9,235 1	0,014 285	0,005 296	0,008 989	0,013 207	0,707 334	5,515	91,573
0,740 1	3,166	3,497	0,903	0,059	4,070	4,430	8,139	8,860	1,552	61,763 2	6,138 3	0,009 495	0,004 588	0,004 906	0,007 614	0,714 948	3,742	95,314
0,700 5	2,677	2,922	0,854	0,049	3,531	3,801	7,063	7,601	1,636	57,347 5	4,415 7	0,006 830	0,003 981	0,002 849	0,004 662	0,719 610	2,640	97,955
0,660 5	2,298	2,487	0,812	0,042	3,109	3,320	6,219	6,641	1,723	53,912 4	3,435 1	0,005 313	0,003 533	0,001 780	0,003 067	0,722 677	1,972	99,927
0,620 4	1,996	2,147	0,775	0,037	2,771	2,940	5,542	5,880	1,812	51,118 0	2,794 4	0,004 322	0,003 158	0,001 165	0,002 111	0,724 788	1,524	101,451
0,580 5	1,752	1,874	0,742	0,033	2,494	2,632	4,988	5,265	1,905	48,750 9	2,367 1	0,003 661	0,002 840	0,000 821	0,001 564	0,726 352	1,255	102,705
0,540 6	1,549	1,651	0,712	0,030	2,261	2,378	4,522	4,755	2,001	46,669 7	2,081 2	0,003 219	0,002 602	0,000 618	0,001 236	0,727 588	1,093	103,798
0,500 5	1,377	1,463	0,684	0,027	2,061	2,161	4,122	4,322	2,102	44,785 6	1,884 1	0,002 914	0,002 423	0,000 491	0,001 032	0,728 620	1,002	104,800
0,460 4	1,229	1,303	0,659	0,025	1,887	1,974	3,775	3,949	2,209	43,035 4	1,750 2	0,002 707	0,002 271	0,000 436	0,000 963	0,729 583	1,020	105,821
0,420 5	1,100	1,164	0,635	0,024	1,735	1,811	3,470	3,623	2,324	41,388 4	1,647 0	0,002 548	0,002 144	0,000 404	0,000 939	0,730 522	1,082	106,903
0,379 7	0,984	1,042	0,612	0,023	1,596	1,666	3,192	3,331	2,445	39,769 8	1,618 6	0,002 504	0,002 103	0,000 401	0,000 980	0,731 502	1,228	108,131

یادآوری - توصیه می‌شود که محاسبات در فشار نسبی تقریباً ۰/۹ خاتمه یابد، زیرا معادله کلوین برای حفره‌های با قطر تقریبی کمتر از ۰/۹ نانومتر قابل‌اعمال نیست.

a	p/p_0 به‌طور تجربی از نقاط فشار نسبی که در حالت نزولی مرتب شده‌اند تعیین می‌شود (با بیشترین فشار نسبی اولیه)؛
b	r_K شعاع انحنای مایع متراکم‌شده در حفره، که در اینجا $r_K = -0.953/\ln(p/p_0)$ است؛
c	\bar{r}_K مقدار میانگین مرحله‌ای r_K است؛
d	t ضخامت میانگین فیلم چندلایه نیتروژن در یک فشار نسبی حاصل از نمودار همدمای یک مرجع تجربی یا محاسباتی است. به‌عنوان مثال به‌طور میانگین $t = 0.354[-5/\ln(p/p_0)]^{1/3}$ است؛
e	Δt تغییرات ضخامت در گذر از فشار بالاتر به فشار پایین‌تر است؛
f	r_p شعاع حفره، که در اینجا (با فرض حفره استوانه‌ای شکل)، $r_p = r_K + t$ است؛
g	\bar{r}_p مقدار میانگین مرحله‌ای r_p است؛
h	d_p قطر حفره، که در اینجا $d_p = r_p$ است؛
i	\bar{d}_p مقدار میانگین مرحله‌ای d_p است؛
j	Q فاکتور تصحیح، حجم است که برای تصحیح حجم متراکم‌شده در حجم حفره استفاده می‌شود که در اینجا $Q = [\bar{r}_p/(\bar{r}_K + \Delta t)]^2$ است. روش‌های جایگزینی برای محاسبه حجم جذب‌شده روی دیواره‌های حفره براساس کل طول حفره‌های موجود است؛
k	V_N حجم تجمعی نیتروژن جذب‌شده از پایین‌ترین فشار رو به بالا است که به‌عنوان گاز در دما و فشار استاندارد بیان می‌شود؛
l	ΔV حجم نیتروژن جذب‌شده در این مرحله است؛
m	ΔV_I حجم نیتروژن جذب‌شده در این مرحله است که به‌عنوان حجم مایع بیان می‌شود و در اینجا $\Delta V_I = \Delta V \cdot 1.5468 \times 10^{-3}$ است؛
n	ΔV_f مقدار نیتروژن حذف‌شده ناشی از نازک شدن لایه نیتروژن روی دیواره حفره‌هایی است که با تراکم موینگی پر نشده‌اند. برای خط اول، این مقدار صفر است و فرض می‌شود که در بالاترین فشار تمام مزوحفره‌ها پر هستند. در این مثال خاص، ΔV_f از محاسبه مساحت سطح در معرض تماس دیواره حفره محاسبه می‌شود که در اینجا $\sum a_p$ (ما قبل) $\Delta V_f = 0.85 \times 10^{-3} \Delta t$ است. روش‌های جایگزینی برای محاسبه ΔV_f که شامل مساحت دیواره حفره‌ها نمی‌شود نیز وجود دارد؛
o	از ستون ۱۴ به بعد، محاسبات هر ردیف باید قبل از رفتن به ردیف بعدی انجام شود؛
p	ΔV_K حجم مایع متراکم‌شده موینگی حذف‌شده است که در آن $\Delta V_K = \Delta V_I - \Delta V_f$ است؛
q	ΔV_p حجم حفره است که در آن $\Delta V_p = \Delta V_K - Q$ است؛

حجم تجمعی حذف‌شده حفره است که از مجموع ΔV_p فعلی به همراه تمام ΔV_p قبلی محاسبه می‌شود؛	$\sum V_p$	r
مساحت سطح دیواره‌های حفره شامل حجم ΔV_p است که در آن $\Delta a_p = 2 \times 10^3 \Delta V_p / r_p$ است (با فرض حفره استوانه‌ای)؛	Δa_p	s
مساحت تجمعی سطح در معرض است که از جمع Δa_p فعلی به همراه تمام Δa_p محاسبه می‌شود.	$\sum \Delta a_p$	t

پیوست ب

(آگاهی دهنده)

روش‌های هورواث-کاوازو و سایتو-فولی

ب-۱ مثال‌هایی برای ثابت‌های مواد و پارامترهای جاذب و جذب‌شونده:

به استاندارد DIN 66135-4 [29] مراجعه شود.

مثال‌هایی برای پارامترهای مدل جاذب و جذب‌شونده برای استفاده در روش‌های هورواث-کاوازو و سایتو-فولی در جدول ب-۱ و ب-۲ ارائه شده‌است. ثابت‌ها برگرفته از اصل مقالات هورواث-کاوازو [25]، [26] و سایتو-فولی [27]، [28] است. توجه شود که مقادیر غیریکپارچه پارامترها در جدول ب-۱ و ب-۲ در متن مقاله در دسترس است. بنابراین، برای ارائه نتایج قابل توجه، ضروری است پارامترهای جاذب و جذب‌شونده که در محاسبات هورواث-کاوازو و سایتو-فولی استفاده شده‌است، در گزارش آنالیز ذکر شود.

جدول ب-۱- پارامترهای جاذب

کمیت فیزیکی	واحد	نماد	کربن الف	زئولیت ب
قطبیت	10^{-24} cm^3	$\alpha_{(s^*)}$	۱٫۰۲	۲٫۵۰
مغناطیس‌پذیری	10^{-29} cm^3	χ_s	۱۳٫۵	۱٫۳
چگالی سطحی (اتم در واحد متر مربع دیواره حفره)	10^{-19} m^3	N_s	۳٫۸۴	۱٫۳۱
قطر	نانومتر	d_s	۰٫۳۴	۰٫۲۸
الف به مرجع [25] و [26] مراجعه شود.				
ب به مرجع [27] و [28] مراجعه شود.				

جدول ب-۲- پارامترهای جذب شونده

کمیت فیزیکی	واحد	نماد	نیتروژن الف	آرگون ب
قطبیت	10^{24} cm^3	$\alpha_{(a^*)}$	۱/۴۶	۱/۶۳
مغناطیس پذیری	10^{-29} cm^3	χ_a	۲/۰۰	۳/۲۵
چگالی سطحی (اتم در واحد متر مربع دیواره حفره)	10^{-19} m^3	N_a	۶/۷	۸/۵۲
قطر	نانومتر	d_s	۰/۳۴	۰/۳۰

الف به مرجع [25] و [26] مراجعه شود.
ب به مرجع [27] و [28] مراجعه شود.

مقادیر ارائه شده در جدول ب-۳ با استفاده از ثابت‌های داده شده جاذب و جذب شونده جدول ب-۱ و ب-۲ محاسبه شده است.

جدول ب-۳- رابطه بین قطر حفره و فشار نسبی که در آن میکرو حفره‌های شکافی شکل کربن طبق روش هوروات-کاوزو به وسیله گاز نیتروژن در دمای ۷۷/۳۵ K پر می‌شوند.

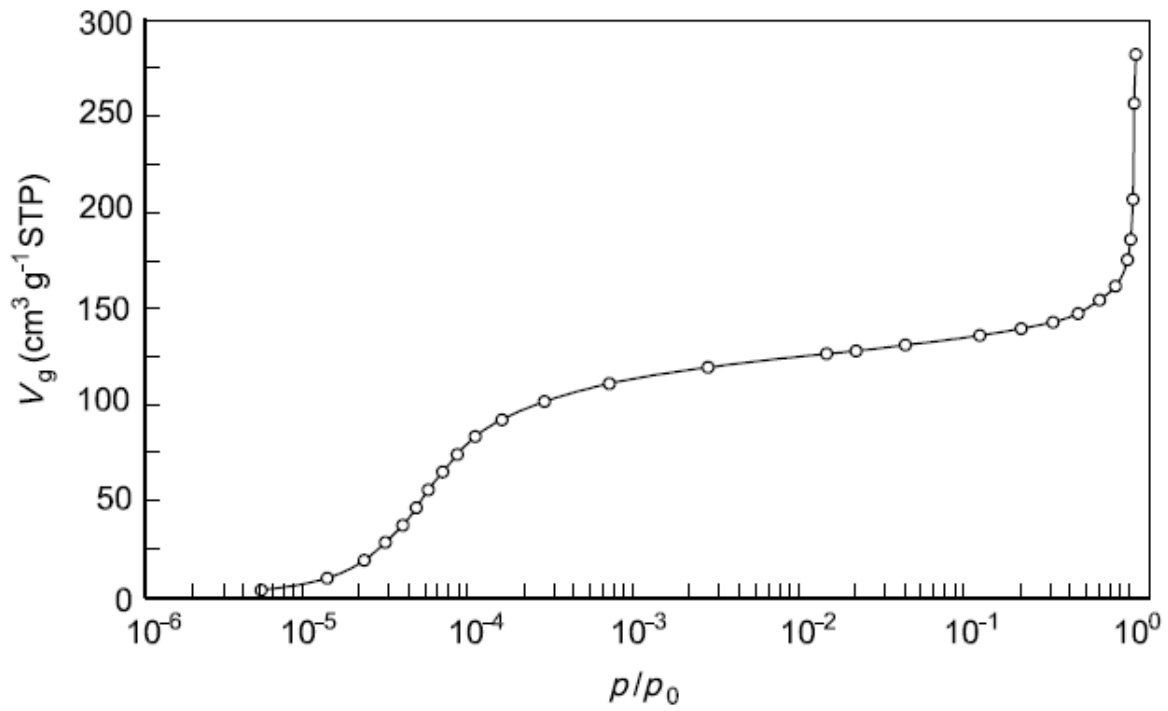
$d_p \text{ nm}$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.2	1.4	1.7	2.0
p/p_0	1.8×10^{-7}	1.2×10^{-5}	1.7×10^{-4}	9.6×10^{-4}	3.2×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.5×10^{-2}	6.3×10^{-2}	1.1×10^{-1}	1.6×10^{-1}

مقادیر ارائه شده در جدول ب-۴ با استفاده از ثابت‌های جدول ب-۱ و ب-۲ محاسبه شده است.

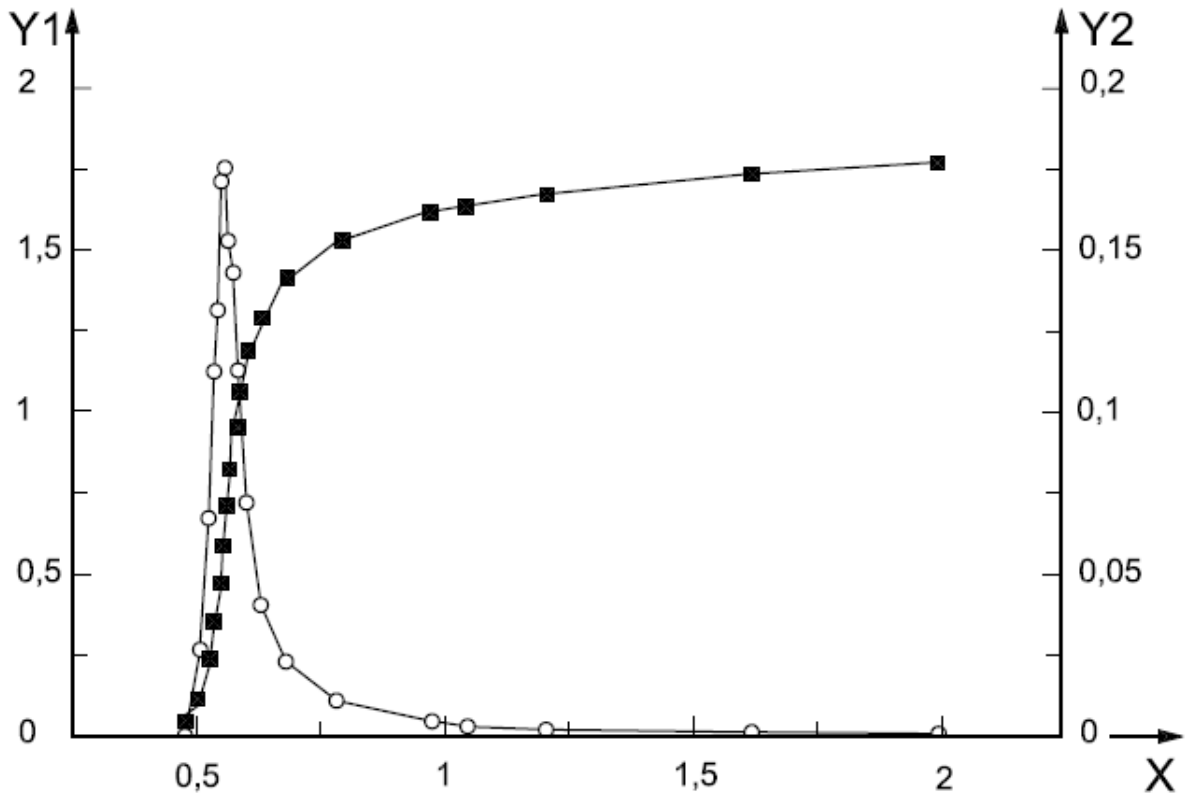
جدول ب-۴- رابطه بین قطر حفره و فشار نسبی که در آن میکرو حفره‌های استوانه‌ای شکل زئولیت طبق روش سایتو-فولی به وسیله گاز آرگون در دمای ۸۷/۲۷ K پر می‌شوند.

$d_p \text{ nm}$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1	1.2	1.4	1.7	2.0
p/p_0	5.7×10^{-7}	9.8×10^{-6}	1.4×10^{-4}	8.7×10^{-4}	3.1×10^{-3}	1.5×10^{-2}	3.9×10^{-2}	7.2×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1.9×10^{-1}

ب-۲- مثال کاربرد آنالیز میکرو حفره سایتو-فولی:



شکل ب-۱ - نمودار تجربی هم‌دمای جذب آرگون بر روی زئولیت نوع A در دمای ۸۷٫۳ K



راهنما:

X قطر حفره بر حسب نانومتر؛

Y1 حجم تفاضلی حفره بر حسب سانتیمتر مکعب بر گرم بر نانومتر؛

Y2 حجم تجمعی حفره بر حسب سانتیمتر مکعب بر گرم،

■ حجم تجمعی؛

○ حجم تفاضلی.

شکل ب-۲- آنالیز اندازه حفره زئولیت نوع A با استفاده از روش سایتو-فولی

مقادیر رسم شده در شکل ب-۲ از جذب همدمای آرگون به دست آمده که در شکل ب-۱ نشان داده شده است. پارامترهای جاذب و جذب شونده محاسبات، متناظر با مقادیر داده شده در جدول ب-۱ و ب-۲ مورد استفاده قرار گرفته اند.

پیوست پ
(آگاهی دهنده)
روش NLDFT

پ-۱- مثال‌های پارامترهای برهم‌کنش جذب‌شونده و جاذب-جذب‌شونده برای استفاده در محاسبات NLDFT

جدول پ-۱- پارامترهای پتانسیل‌های بین مولکولی جاذب-جذب‌شونده در برای محاسبات NLDFT

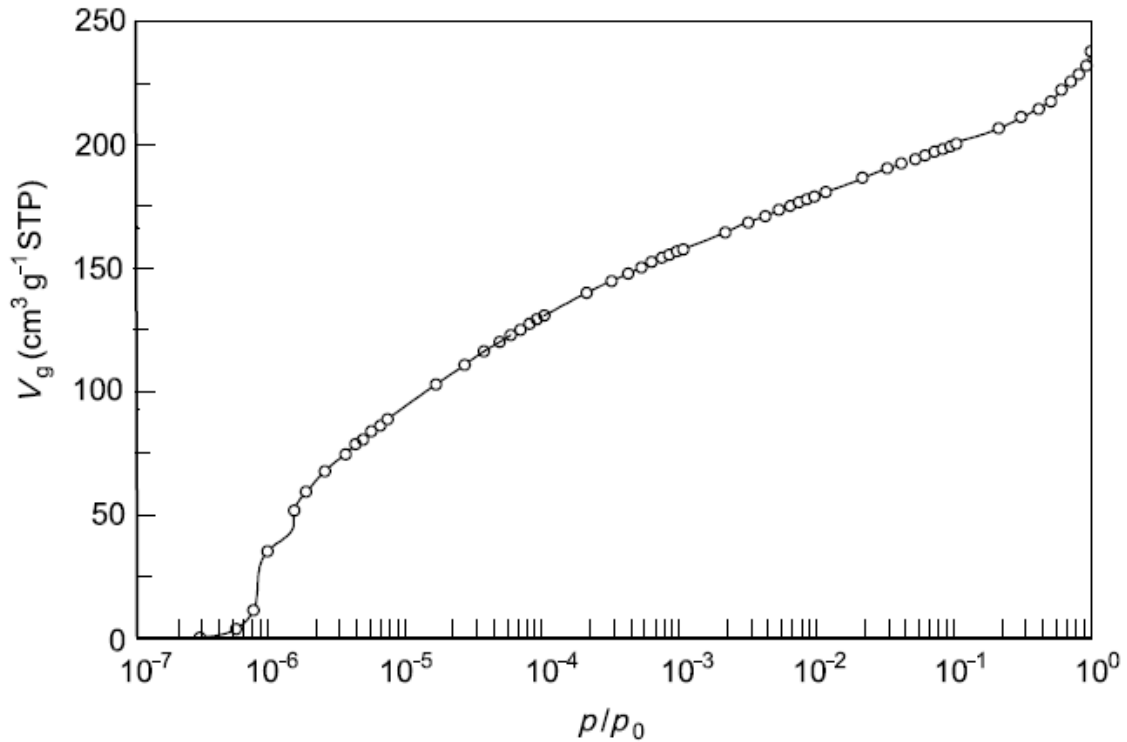
δ_{HS} nm	σ_{ff} Nm	ϵ_{ff}/k_B K	گاز
۰٫۳۵۷۵	۰٫۳۵۷۵	۹۴٫۴۵	نیتروژن ^{الف}
۰٫۳۳۸۰	۰٫۳۳۰۵	۱۱۸٫۰۵	آرگون ^ب
۰٫۳۴۹۵	۰٫۳۴۵۴	۲۵۳٫۹	کربن دی‌اکسید ^{الف}
<p>^{الف} به مراجع [34] و [42] مراجعه شود. ^ب به مرجع [43] مراجعه شود.</p>			

جدول پ-۲- پارامترها برای پتانسیل‌های بین مولکولی جاذب-جذب‌شونده برای محاسبات NLDFT

N_s	σ_{sf} Nm	ϵ_{sf}/k_B K	گاز-جامد
کربن ^{الف} : $N_s = ۰٫۳۸۱۹ \text{ nm}^{-2}$	۰٫۳۴۹۴	۵۳٫۲۲	نیتروژن-کربن ^ب
-	۰٫۳۴۳۰	۸۱٫۵	کربن دی‌اکسید-کربن ^ب
سیلیس ^{الف} : $N_s = ۰٫۱۵۳ \text{ nm}^{-2}$	۰٫۳۱۷۰	۱۴۷٫۳	نیتروژن-سیلیس ^پ
-	۰٫۳۰۰۰	۱۷۱٫۲۴	آرگون-سیلیس ^ت
<p>^{الف} به مرجع [34] مراجعه شود. ^ب به مراجع [34] و [42] مراجعه شود. ^پ به مراجع [34] و [43] مراجعه شود. ^ت به مرجع [43] مراجعه شود.</p>			

پ-۲- مثال کاربرد روش NLDFT برای آنالیز میکرو حفره

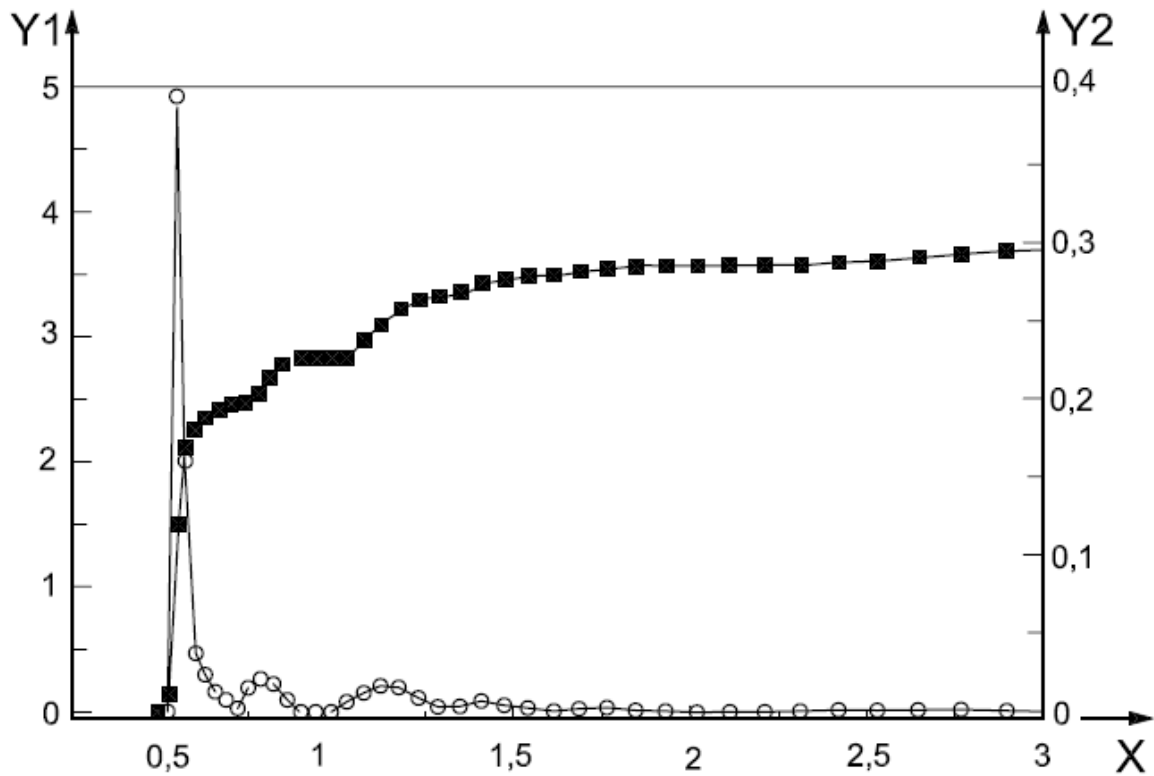
نمودار شکل پ-۱ با فرض مدل حفره شکافی شکل و استفاده از پارامترهای جاذب/جذب شونده حاصل شده که در جدول های پ-۱ و پ-۲ ارائه شده است [42].



راهنما:

○ نیتروژن (۷۷٫۳ K) بر روی الیاف کربن فعال؛
 _____ خط متناسب شده NLDFT.

شکل پ-۱- جذب همدمای تجربی نیتروژن و خط متناسب شده NLDFT بر روی الیاف کربن فعال در ۷۷٫۳ K محاسبات برای شکل پ-۲ بر اساس مدل حفره شکافی شکل و با استفاده از پارامترهای برهم کنش جاذب و جذب شونده انجام شده که در جدول های پ-۱ و پ-۲ ارائه شده اند [43].



راهنما:

- X قطر حفره بر حسب نانومتر؛
- Y1 حجم تفاضلی حفره بر حسب سانتیمتر مکعب بر گرم بر نانومتر؛
- Y2 حجم تجمعی حفره بر حسب سانتیمتر مکعب بر گرم؛
- حجم تجمعی؛
- حجم تفاضلی.

شکل پ-۲- آنالیز اندازه میکرو حفره NLDFT الیاف کربن فعال به دست آمده از جذب همدمای نیتروژن نشان داده شده در شکل پ-۱

کتابنامه

- [1] GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed., Academic Press, London 1982
- [2] MIKHAIL, R.SH. AND ROBENS, E. *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces*. Wiley, Chichester 1983
- [3] KANEKO, K. *Journal of Membrane Science*, 96 (1994), 59
- [4] ROSS, S., OLIVIER, J.P. *On Physical Adsorption*. Wiley and Sons, New York (1964)
- [5] CONNER, W.C. In: Fraissard, J. (Ed.), *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*. Kluwer, Dordrecht 1997, S. 33-63
- [6] LOWELL, S., SHIELDS, J.E., THOMAS, M.A. AND THOMMES M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer, Dordrecht 2004
- [7] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, San Diego 1999
- [8] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J. and SIEMIENIEWSKA, T. IUPAC Recommendations 1984. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 1985, pp. 603-319.
- [9] GREGG, S.J. and SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed, Academic Press, San Diego 1982, pp. 89-105.
- [10] GLÄSER, M., KOCHSIEK, M. (eds.). *Comprehensive Mass Metrology*. Wiley-VCH, Weinheim 2000, p. 371-388.
- [11] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J. and SIEMIENIEWSKA, T. IUPAC Recommendations 1984. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 1985, pp. 603-319
- [12] BARRETT, E.P., JOYNER, LS. and HALENDA, P.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1951, pp. 373-380.
- [13] ROUQUÉROL, F., ROUQUÉROL, J., SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, San Diego 1999, p. 200.
- [14] EVERETT, D.H. AND POWL, J.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72** (1976) 619
- [15] DUBININ, M.M. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **9** (1955), 101

- [16] DUBININ, M.M. In: Progress in Surface and Membrane Science, 9 (D.A. Cadenhead ed.), Academic Press 1975
- [17] DUBININ, M.M. Chem. Rev., 60 (1969) 235
- [18] STOECKLI, H.F. J. Colloid Interface Sci., 59 (1977), 1, 185
- [19] DUBININ, M.M., STOECKLI, H.F. J. Colloid Interface Sci., 75 (1980), 1, 34
- [20] POLANYI, M. Verh. dtsh. physik. Ges., 16 (1914), 1012
- [21] LIPPENS, B.C., LINSEN, B.G., DEBOER, J.H. J. Catalysis, 3 (1964), 32
- [22] LIPPENS, B.C., DEBOER, J.H. J. Catalysis, 4 (1965), 319
- [23] DEBOER, J.H., LINSEN, B.G., OSINGA, TH.J. J. Catalysis, 4 (1965), 643
- [24] SING, K.S.W. In: Everett, D.H., Ottewill, R.H. (eds.), Surface Area Determination. Butterworths, London 1970, 25
- [25] HORVATH, G. AND KAWAZOE, K. J. Chem Eng. Japan, 16 (1983), 470
- [26] HORVATH, G. Energetic interactions in phase and molecular level pore characterization in nano-range, Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141 (1998), 295 – 304
- [27] SAITO, A., FOLEY, C. AIChE Journal, 37 (1991), 429
- [28] SAITO, A., FOLEY, C. Microporous Materials, 3 (1995), 531
- [29] DIN 66135-4, Partikelmesstechnik — Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption — Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley
- [30] TARAZONA, P. Physical Review, 31, 2672 (1985); EVANS, R., TARAZONA, P. Phys. Rev. A, 31 (1985), 2672; TARAZONA, P., EVANS, R. Mol Phys., 52 (1984), 847
- [31] SEATON, N.A., WALTON, J.R.B., QUIRKE, N. Carbon, 27 (1989), 853
- [32] LASTOSKIE, C.M., GUBBINS, K., QUIRKE, N. J. Phys. Chem., 97 (1993), 4786
- [33] OLIVIER, J.P. J. Porous Mat., 2 (1995), 9
- [34] RAVIKOVITCH, P., VISHNYAKOV, A., NEIMARK, A.V. Phys. Rev. E. 64 (2001), 011602
- [35] CURTIN, W.A., ASHCROFT, N.W. Phys. Rev. A. 32 (1985), 2909
- [36] KIERLIK, E., ROSINBERG, M.L. Phys. Rev. A. 42 (1990), 3382

- [37] ROSENFELD Y. Phys. Rev. Lett., 63 (1989), 980
- [38] NEIMARK, A.V. Langmuir, 11 (1995), 4183
- [39] RAVIKOVITCH, P.I., DOMHNAILL, S.C., NEIMARK, A.V., SCHUETH, F., UNGER, K.K. Langmuir, 11 (1995), 4765
- [40] RAVIKOVITCH, P.I. AND NEIMARK, A.V. Langmuir, 2002, 18, 1550
- [41] SWEATMAN, M.B. AND QUIRKE, N. Langmuir, 17 (2001), 5011
- [42] RAVIKOVITCH, P.I., VISHNYAKOV, A., RUSSO, R. AND NEIMARK, A.V. Langmuir, 16 (2000), 2311
- [43] NEIMARK, A.V., RAVIKOVITCH, P.I. Microporous and Mesoporous Material, 44-45 (2001), 697
- [44] LAWSON, C.L., HANSON, R.J. Solving least squares problems SIAM, Philadelphia, 1995
- [45] PROVENCHER, S.W. Computer Phys. Commun., 27 (1982), 213
- [46] WAHBA, G., SIAM J. Numer. Anal., 14 (1977), 651