

## 微量吸附热量计的检测和硅胶浸湿热的测量

谭新意 阎海科\* 胡日恒

(中国科学院化学研究所强化采油和化学热力学实验室, 北京)

微量量热法研究液固吸附正逐渐引起人们的兴趣<sup>[1]</sup>。本实验室拟开展强化采油中表面活性剂在固体表面吸附机理的研究, 装配了一台微量吸附热量计, 并用标准化学反应检测其可靠性。

研究表面活性剂的吸附规律, 需要选用合适的吸附剂。硅胶的组份简单确定, 不含干扰离子, 表面积足够大, 而且它就是油井矿物、粘土等的主要成份, 被选为吸附剂样品。但硅胶的表面状态易受制备过程、热处理等因素影响, 迄今尚无统一标准的硅胶表面, 使用时应表征其表面状态。本文用热失重分析确定硅胶的活化温度, 用微量吸附热量计测量了硅胶的浸湿热, 并与文献数据进行比较。

### 热量计简介

LKB2107-030 微量吸附热量计是对称双检测器的热导式热量计<sup>[2]</sup>, 两个不同结构的反应检测器适合不同的反应体系。图1是其中之一的批量式反应检测器示意图。这种检测器的独特之处是反应池A可以自检测器中取出, 固体样品能直接在样品室B中抽真空、加热等处理, 在真空环境中恒温, 避免处理后的样品在称量转移和长时间恒温过程中吸收空气中水蒸汽及其它污染。

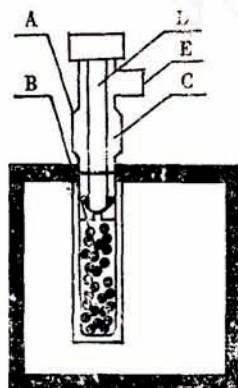


图1 批量反应器示意图  
Fig.1 Diagram of batch cell

实验时, 将A从热量计中取出, 拔下密封杆D, 洗净吹干。固体样品通过一小玻璃漏斗送至样品室B内, 插上D, 通过E口抽真空, 旋紧D, 脱离真空泵。加液体样品于C中, A固定在检测器中恒温。反应时旋开D, 液体样品在大气压作用下进入B, 与固体样品发生反应。

将一台 Apple II Plus 微机与热量计相联<sup>[3]</sup>, 实现了数据采集、结果处理自动化。

### 实验和结果

量热实验都是在批量式检测器上完成的, 热量计温度为  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , 计算机数据采集频率是1Hz。

#### 标定热量计

电标定: 用电能信号检测仪器的精密度: 释放同一电能(相同电流和时间), 测出仪器常

数, 六次实验结果的精密度优于0.1%, 释放不同电能时的精密度优于0.4%。证明热量计的安装正确, 联机合格。

**化学标定:** 用 TRIS(三羟甲基氨基甲烷)和 HCl 的标准反应检测仪器的准确度。TRIS 是美国国家标准局量热标化样品(NBS SRM 724a), 自配  $0.100\text{mol L}^{-1}$  HCl 溶液。TRIS 放在小玻璃漏斗上称量, 送入样品室(见图 1)后, 再称漏斗重量。B 抽真空度约  $1\text{mmHg}$ , HCl 液的加入量依 TRIS 的量而定, 使反应后 TRIS 的浓度为  $5\text{g dm}^{-3}$ 。每次实验后都作一次电标定, 电能信号尽量模拟反应峰。共做五个实验点, TRIS 样品量  $m$  和对应的热效应  $Q$  列于表 1。用线性回归法处理得到直线:

$$Q = 242.0m + 65.7$$

表1 TRIS样品量和热效应  
Table1 Mass of TRIS and heat release

No.	1	2	3	4	5
$m/\text{mg}$	0.761	1.380	1.701	2.740	4.191
$Q/\text{mJ}$	245	291	484	745	1010

这条直线的截距是反应的空白效应, 即大气压的体积功是  $65.7\text{mJ}$ 。直线的斜率就是反应焓变:  $\Delta H = -242.0\text{mJ mg}^{-1}$ , 负号表示放热, 其标准误差<sup>[4]</sup>是  $4.3$ 。实验结果  $-242.0 \pm 4.8\text{J g}^{-1}$ , 相对误差  $2.0\%$ 。2.0% 的实验精密度对微量量热来说已经足够好。这个反应的标准数据是  $-245.8\text{J g}^{-1}$ , 与它相比, 实验结果偏低  $1.5\%$ , 但已达到微量量热要求。

**测量硅胶浸湿热** 选定一种市购的层析用硅胶作为实验样品, 其大小  $100 \sim 150$  目。硅胶作为吸附剂样品, 它的表面状态应该具有重复性。在使用前, 必须表征其表面状态。

**活化温度:** 用热失重分析(TG)可以简单方便地确定硅胶的活化温度。图 2 是硅胶样品的 TG 谱图。该图表明, 这种硅胶在  $150 \sim 300^\circ\text{C}$  之间不再失重,  $300^\circ\text{C}$  以上继续失重, 但失重速率慢很多。这个结果与文献报道<sup>[5]</sup>一致。可认为在温度区间  $150 \sim 300^\circ\text{C}$  硅胶表面的物理吸附水已被除去<sup>[6]</sup>, 而结构水依然存在, 羟基的表面浓度是一常量。选定  $170^\circ\text{C}$  为硅胶样品的活化温度。

**比表面积:** 将硅胶在  $170^\circ\text{C}$ 、真空状态下活化至恒重, 用表面孔径测定仪测得其比表面积为  $704\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (BET,  $\text{N}_2$ )。

**浸湿热:** 用经过检验的热量计测量了硅胶在水(二次蒸馏)、甲苯和正庚烷(分析纯试剂, 用钠块除水)中的浸湿热。装样前, 将反应池 A(见图 1)抽真空  $10^{-2}\text{mmHg}$ , 密封后称重装入硅胶, 在  $170^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2}\text{mmHg}$  条件下活化(约 10 分钟), 冷至室温密封后称重。加入液体样品  $0.5\text{ml}$ , 实验其它手续和方法与化学标定的相同, 所得结果列于表 2。

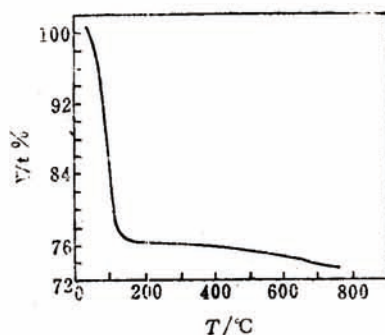


图2 硅胶样品的TG谱图  
Fig.2 Thermograph of silica sample  
mass:  $8.48\text{mg}$ ,  $dT/dt: 30^\circ\text{C min}^{-1}$



表2 硅胶浸湿热结果

Table 2 Immersion heats of silica

Liquid	No. of exp.	Immersion heats $\Delta H/\text{Jg}^{-1}$	Specific immersion heats $\Delta H^s/10^{-7}\text{Jcm}^{-2}$	Literature $\Delta H^s/10^{-7}\text{cm}^{-2}$
H <sub>2</sub> O	12	105.4±1.9	150	153(200°C)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	8	58.5±1.2	83.1	86(200°C)
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	9	31.0±0.4	44.0	47(400°C)

表中第四栏比浸湿热 $\Delta H^s$ 是 $\Delta H$ 除以比表面积之值。

硅胶浸湿热是表征其表面状态的重要参数,长期以来有很多文献报道<sup>[7-9]</sup>。由于硅胶表面状态受诸多因素影响,文献报道的浸湿热结果相差极大,难于比较。最近, Noll和 Burchfield用 LKB2107-030 吸附热量计的流动式反应检测器测量了硅胶浸湿热<sup>[10]</sup>。表2中第五栏列出了他们的一些结果,括号里的温度表示硅胶的活化温度。流动式反应池不能与空间隔离。他们的硅胶样品比表面积是 $340\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。尽管有上述差别,我们两家的结果却几乎相等。

通过测量硅胶浸湿热,认为选用的硅胶样品和处理硅胶的条件都是合适的。

致谢:本工作得到安绪武、张中良等同志的批评指正,在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] Noll, L.A. and Burchfield, T.E., *Colloids and Surfaces.*, 1982, 5, 33.
- [2] Kusano, K., Nelander, B. and Wadso, I., *Chemica Scripta.*, 1971, 1, 211.
- [3] 谭新意、闻海科、胡日恒,已送“计算机与应用化学”。
- [4] 肖明耀,“实验误差估计与数据处理”, p.38, 科学出版社, 1984.
- [5] Oscik, J., “Adsorption”, p.189, Polish Scientific Publishers. Warsaw. 1982.
- [6] Parfitt, G.D., *Pure & Appl. Chem.*, 1976, 48, 415.
- [7] Bartell, F.E. and Suggitt, R.M., *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 36.
- [8] Howard, F.L. and Culbertson, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1185.
- [9] Zettlemyer, A.C., Young, G.J.ect., *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 649.
- [10] Noll, L.A. and Burchfield, T.E., DOE/BETC/RI-82/7.

## TESTING OF A SORPTION MICROCALORIMETER AND MEASUREMENT OF IMMERSION HEATS OF SILICA GEL

Tan Xinyi      Yan Haike\*      Hu Riheng  
(Oil Recovery and Chemical Thermodynamic Laboratory,  
Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

#### ABSTRACT

A LKB 2107-030 sorption microcalorimeter has been installed and equipped with a microcomputer. The apparatus was tested with a standard reaction of TRIS and HCl. It was shown that this microcalorimeter is suitable for our project.

A silica gel was chosen as a model surface for studying adsorption of surfactants used in enhanced oil recovery. A TG analysis of it was done and was used to select its activation temperature. The immersion heats of the silica into water, toluene and heptane were measured using this microcalorimeter. Before every experiment, silica sample placed in batch cell was activated at 170°C and  $10^{-2}$ mmHg. The results are generally in agreement with those recently obtained by Leo A. Noll and Thomas E. Burchfield.