



ILRS
Iranian Laboratory Research Society

NAISL

Volume 4, Number 1, 2020

Pages: 27-32

Print ISSN: 2588-6401

Online ISSN: 2588-641X

Website: shaajournal.msrt.ir

Article type: Scientific extension

Date Received: 2020/04/18

Acceptance date: 2020/07/01

Online publishing: 2020/07/05

Abstract

Key Words:

Porosity,
Surface area,
Specific surface area,
Gas state,
Adsorption,
BET

Method for measuring porosity and specific surface area (TEB)

Mehran Nozari Asbmarz¹, Hadi Basharnavaz^{2*}, Seyed Hossein Kamali³

Today, with the expansion and growth of human societies, meeting various needs such as medicine, clothing, food industry, etc. is one of the main concerns of countries around the world. Researchers have used nanotechnology in various sciences such as pharmaceuticals, food industry, and clothing to meet these needs. Therefore, accurate measurement of surface area and porosity and pore distribution in many applications such as catalysts, compounds and additives, pharmaceuticals, and food industry as well as nanostructures such as metal nanoparticles, nanotubes², nanofibers, etc. are of great importance. Various methods have been considered to measure the surface area and porosity, which can be referred to as microscopic methods and absorption-based methods. In solid samples with impermeable surfaces, the surface area can be measured approximately. However, in the case of samples with a porous structure, for accurate measurement of the total area of porous samples, the BET method is based on the adsorption of certain molecular species in the gas state on their surface. In this article, we examine the basic concepts such as porosity, types of porosity, specific surface, types of BET diagrams, etc. to help better learn how this type of method works.

Authors:

1. PhD student in Analytical Chemistry, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.

E-mail: mehran.na65@gmail.com

Tel: 08215872190

2*. PhD in Physical Chemistry, Central Laboratory of Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.

E-mail: hadibasharnavaz@gmail.com

Tel: 09123535812

3. Master of Applied Chemistry, Central Laboratory of Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.

E-mail: kamali.hossein2020@gmail.com

Tel: 09148442542

*. Corrospending author

روش اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح ویژه (BET)



ILRS
انستیتوت تحقیقات آزمایشگاهی ایران

نشریه رویکردهای نوین در
آزمایشگاه‌های علمی ایران
سال چهارم، شماره ۱، ۱۳۹۹
صفحات: ۲۷-۳۲
شاپای چاپی: ۶۴۰۱-۲۵۸۸
شاپای الکترونیکی: ۶۴۱X-۲۵۸۸
وبسایت: shaajournal.msrt.ir
نوع مقاله: علمی-ترویجی
تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۰۱/۳۰
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۱
نشر آنلاین: ۱۳۹۹/۰۴/۱۵

مهران نوزدی اسپرز^۱، هادی بشرنواز^۲، سید حسین کمالی^۳

امروزه با گسترش و رشد جوامع بشری، تامین نیازهای مختلف همچون دارو، پوشاک، صنایع غذایی و غیره یکی از دغدغه‌های اصلی اکثر کشورهای جهان محسوب می‌شوند. محققان با بکارگیری فناوری نانو در علوم مختلف همچون علوم دارویی، صنایع غذایی و پوشاک درصدد رفع این نیازها برآمدند. از این رو، اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و میزان تخلخل و حجم و توزیع منافذ در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. در نمونه‌های جامد با سطوح غیرقابل نفوذ تعیین مساحت سطح به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری می‌باشد. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهمترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. در این مقاله به بررسی مفاهیم اولیه همچون تخلخل، انواع تخلخل، سطح ویژه، انواع نمودارهای BET و غیره می‌پردازیم تا به فراگیری هر چه بهتر نحوه عملکرد این نوع روش کمکی کرده باشیم.

چکیده



هادی بشرنواز



مهران نوزدی اسپرز



سید حسین کمالی

واژگان کلیدی:

تخلخل،
مساحت سطح،
سطح ویژه،
حالت گاز،
جذب،
BET

نویسندگان:

۱. دانشجوی دکتری تخصصی شیمی تجزیه، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

ایمیل: mehran.na65@gmail.com

تلفن: ۰۹۱۲۷۸۵۱۲۸۰

۲. فوق دکتری شیمی فیزیک، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

ایمیل: hadibasharnava@gmail.com

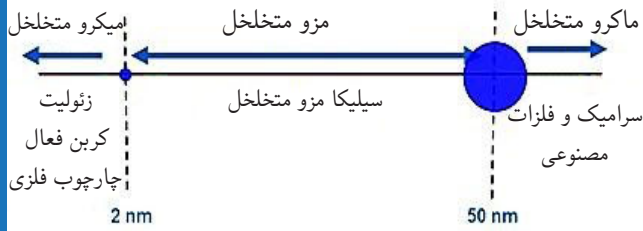
تلفن: ۰۹۱۴۵۳۵۸۱۲

۳. کارشناس ارشد شیمی کاربردی، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

ایمیل: kamali.hossein2020@gmail.com

تلفن: ۰۹۱۴۸۴۴۲۵۴۲

* نویسنده مسئول

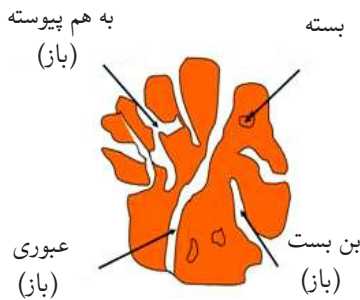


شکل ۱- دسته بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره [۶].

۲-۲- نوع تخلخل:

بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند:

- حفره‌های راه به در^۱
 - حفره‌های کور^۲
 - حفره‌های بسته^۳
 - حفره‌های متصل به هم^۴ [۵].
- در شکل زیر به صورت شماتیک این حفره‌ها نشان داده شده‌اند.



شکل ۲- نوع تخلخل‌ها بر اساس شکل و موقعیت [۶].

۲-۳- شکل تخلخل:

شکل تخلخل براساس هندسه آن به ۶ دسته استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه‌ای، قطره‌ای و چاهکی طبقه بندی می‌شود که در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است [۵].

۱- مقدمه

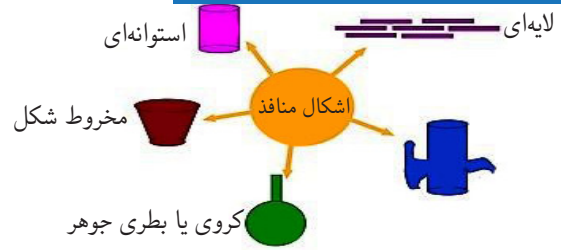
با رشد و گسترش جمعیت کشورها و نیاز روز افزون جوامع به اقلام مختلف همچون غذا، دارو، پوشاک و غیره، به کارگیری فناوری‌های نوین همچون علم نانو برای رفع اینگونه نیازها ضروری می‌باشد [۱، ۲]. محققان جهت بکارگیری مناسب از علم نانو در صنایع مختلف همچون صنایع غذایی، پوشاک و دارو و غیره، نیاز به تعیین دقیق اندازه و مساحت سطح ذرات می‌باشند [۳]. از این رو، روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. تعیین مساحت سطح نمونه‌هایی با ساختار متخلخل بسیار دشوارتر از نمونه‌هایی با ساختار غیر قابل نفوذ می‌باشد. از این رو، یکی از مهمترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET است که اساس کار این روش، مبتنی بر جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز بر روی سطوح متخلخل استوار می‌باشد [۴]. جهت آشنایی بهتر با روش BET و نحوه عملکرد آن ابتدا به مفاهیم اولیه همچون تخلخل، انواع تخلخل، شکل تخلخل، اندازه تخلخل و غیره می‌پردازیم و سپس به دلایل استفاده از روش‌های جذبی در تعیین مساحت سطح نمونه‌ها اشاره کرده و در نهایت با معرفی روش BET و بیان مزایا و معایب آن به نحوه عملکرد و انجام آنالیز در روش می‌پردازیم.

۲- مفهوم تخلخل:

مواد متخلخل ترکیباتی با سطح ویژه بالا هستند که در طبیعت نیز نمونه‌های فراوانی از آن‌ها موجود است. اسفنج‌ها، سنگ پا و زئولیت‌ها، نمونه‌هایی از نوع طبیعی این ترکیبات هستند. انواع سنتزی این ترکیبات، در آزمایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی تهیه می‌شوند که از آن جمله می‌توان به زئولیت‌های سنتزی یا انواع زیروژل‌ها، آئروژل‌ها و الکترودهای متخلخل اشاره کرد. حفرات مواد متخلخل ویژگی‌های زیادی از جمله شکل، موقعیت، به هم پیوستگی و سطح ویژه دارند. از میان این ویژگی‌ها اندازه حفرات از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا اندازه حفرات تاثیر بسیاری بر خواص جامد دارد و به همین دلیل تعریف دقیق اندازه حفرات بسیار مهم است [۵].

۲-۱- اندازه تخلخل:

براساس دسته‌بندی آیوپاک (IUPAC)، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکرو حفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزو حفره و حفره‌هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکرو حفره باشد [۵].



شکل ۳- شکل تخلخل براساس هندسه [۶].

۲-۴- اندازه‌گیری تخلخل:

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه و تخلخل و درصد تخلخل به صورت زیر تعریف می‌شوند [۷]:

۲-۵- سطح ویژه:

عبارتست از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن (m^2/g):

$$۲-۶- \text{درصد تخلخل} = \frac{\text{سطح کل } m^2}{\text{جرم جسم } g} \times ۱۰۰$$

عبارتست از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم:

$$۲-۷- \text{حجم ویژه تخلخل} = \frac{\text{حجم حفرات}}{\text{حجم کل جسم (شامل حفرات)}} \times ۱۰۰$$

عبارتست از حجم مجموع حفرات تقسیم بر جرم جسم (cm^3/g):

$$۲-۸- \text{حجم ویژه تخلخل } cm^3/g = \frac{\text{حجم مجموع حفرات}}{g \text{ جرم جسم}}$$

پس از آشنایی با مفاهیم اولیه، به معرفی روش‌های مورد نظر جهت تعیین سطح ویژه و تخلخل پرداخته می‌شود. روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار می‌باشد. در این میان می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، تفرق و روش‌های تصویری اشاره کرد در ادامه به معرفی مختصر هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۳- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر:

۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵:

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده

در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۵ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند، SEM اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم، و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در خصوص نمونه در اختیار می‌گذارد. با توجه به موارد اشاره شده، مشاهده سطح به وسیله میکروسکوپ یک روش وقت‌گیر محسوب می‌شود. اگر یک ماده جامد، غیر قابل نفوذ باشد، شکل پایداری دارد و مساحت سطح آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است، ولی بسیاری از نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند و تعیین دقیق سطح و میزان تخلخل در آن‌ها با این روش ممکن نیست [۷].

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶:

این روش به ندرت جهت اندازه‌گیری تخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اندازه‌گیری تخلخل‌های متصل به هم محدودیت دارد. این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم‌جهت، کارایی دارد [۷].

۴- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش:

تفرق نوترون زاویه کوچک^۷ و تفرق پرتو X زاویه کوچک^۸ از جمله ی آنالیزهای غیرمخربی هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه یا (تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی^۹ در نانو پودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده ۱-۱۰۰ نانومتر ارائه می‌دهند. چون این روش‌ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته می‌باشند، اندازه‌گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آن‌ها به حساب می‌آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانو متخلخل به کار رود دقت پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت‌های این دو روش می‌توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره نمود که استفاده از آن‌ها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است [۷].

۵- تخلخل سنجی جیوه‌ای^{۱۰}:

این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. اساس اندازه‌گیری تخلخل با این روش به این صورت است که جیوه با فشار بالا وارد تخلخل‌های نمونه شده و با اندازه‌گیری میزان فشار لازم برای مقابله با کشش سطحی مایع و ورود آن به تخلخل می‌توان اندازه تخلخل را محاسبه نمود. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین نمود [۸].

^۵Scanning Electrons Microscope

^۶Transmission Electron Microscope

^۷Small Angle Neutron Scattering

^۸Small Angle X-ray Scattering

^۹Degree of dispersion

^{۱۰}Mercury Porosimetry

در تئوری لانگمیر مقدار k و q برای تمام مقادیر θ ثابت است

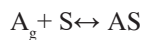
۱. سطح جسم جامد یک سطح کاملاً یکنواخت و همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و مکان ترجیحی برای جذب در سطح آن وجود نداشته و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای جذب دارند.

۲. هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد.

۳. مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند یعنی هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های گاز باهم و با سطح جاذب وجود ندارد.

۴. تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

باید توجه داشت که در عمل این چهار شرط به ندرت عملی شده و در واقع سطحی که جذب در آن رخ می‌دهد پر از نقایص و غیریکنواختی است، دیگر اینکه مولکول‌های جذب شونده خنثی نبوده و با یکدیگر و با سطح واکنش می‌دهند، مکانیزم جذب برای مولکول‌هایی که در ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب می‌شوند متفاوت می‌باشد و در نهایت اینکه در عمل شرایط تشکیل تک لایه از اتم‌های جذب شده مشکل بوده و معمولاً جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد. از این رو تئوری جذب BET برای شرایط جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه گردید که در ادامه توضیح داده می‌شود. لانگمیر در تئوری جذب خود پیشنهاد نمود که جذب از طریق واکنش زیر انجام می‌شود [۱۲]:



که در آن A_g مولکول‌های گاز و S مکان‌های جذب می‌باشد. ثابت تعادل مربوط به واکنش رفت و برگشت نیز به صورت k و k_{-1} بیان می‌گردد. اگر میزان سطح پر شده با θ نشان داده شود که بیانگر درصد مکان‌های جذب پر شده می‌باشد، در آن صورت:

$$\theta = \frac{PK}{1 + PK}$$

بر اساس میزان ماده جذب شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری نمود. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه $0.5 - 4 \mu\text{m}$ و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره نمود [۹].

۶- جذب^{۱۱}

بنا به تعریف عبارتست از چسبیدن اتم، یون و یا مولکول‌های گاز، مایع و یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب شونده^{۱۲} (Adsorbate) بر روی سطح ماده جاذب^{۱۳} شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط Heinrich Kayser فیزیکی‌دان آلمانی و در سال ۱۸۸۱ بیان گردید. مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی می‌باشد. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده بوسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم‌های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب شونده را جذب نمایند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی^{۱۴} و جذب شیمیایی^{۱۵} تقسیم می‌گردد. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی می‌باشد [۱۰].

معروف‌ترین تئوری‌هایی که برای توضیح و تشریح فرآیند جذب تا به حال بیان شده‌اند عبارتند از [۱۰]:

- تئوری جذب لانگمیر^{۱۶}
 - تئوری جذب فرنلیدچ^{۱۷}
 - تئوری جذب تمکین^{۱۸}
- تفاوت اساسی سه تئوری

$$k = k_0 \exp(q/RT)$$

تفاوت کلی سه مدل نام برده شده در چگونگی تغییرات q نسبت به θ است

مدل دمایی به صورت کلی دارای معادله زیر است:

$$k_0 = \text{مقدار ثابت}$$

$$R = \text{ثابت عمومی گازها}$$

$$T = \text{دمای جذب}$$

$$q = \text{گرمای جذب}$$

در تئوری لانگمیر مقدار k

^{۱۱} Adsorption

^{۱۲} Adsorbate

^{۱۳} Adsorbent

^{۱۴} physisorption

^{۱۵} chemisorption

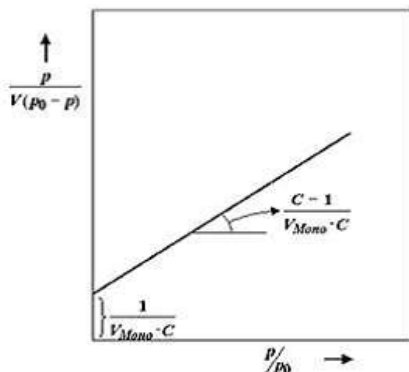
^{۱۶} Langmuir Theory

^{۱۷} Freundlich Theory

^{۱۸} Temkin Theory



شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. قبل از انجام فرآیند سطح نمونه باید از آب، دی اکسید کربن و ... زدوده شود به این منظور از مجموعه‌ای از فرآیندها شامل حرارت، خلاء و جریان گاز استفاده می‌شود. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. نمودار BET که نمودار جذب^{۲۳} و واجذب هم‌دم^{۲۴} و نیز نامیده می‌شود یک نمودار خطی است که میزان سطح موثر ماده از آن استخراج می‌شود. برای آنالیز این نمودار از آنالیز BET که بر پایه تئوری BET در مدل‌سازی جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است، استفاده می‌شود. در نمودار جذب گاز، در اولین نقطه‌ای که تغییر شیب حاصل می‌شود آزمایش متوقف و حجم گاز جذب شده متناظر به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری سطح ویژه به کار می‌رود. به عبارتی این تغییر شیب به این دلیل ایجاد می‌گردد که یک تک لایه از مولکول‌های گاز نیتروژن جذب شده و در اینجا مکانیزم جذب تغییر می‌کند که این تغییر مکانیزم به صورت یک تغییر شیب در نمودار جذب ظاهر می‌شود. معمولاً در کنار این نمودار شرایط آماده‌سازی ماده، جرم ماده آنالیز شده، فشار بخار اشباع و مدت زمان انجام آنالیز بیان شده است [۱۴].



شکل ۵- نمودار BET [۶]

معادله TEB به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{1}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

^{۱۹}chemisorption

^{۲۰}Stephen Brunauer

^{۲۱}Paul Hug

^{۲۲}Emmett

^{۲۳}Edward Teller

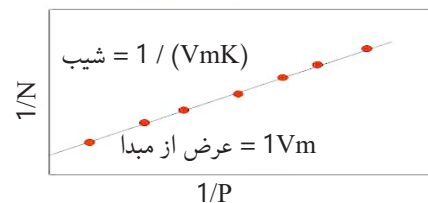
^{۲۴}chemisorption

که در این رابطه P بیانگر فشار جزئی گاز می‌باشد. محاسبه و اندازه‌گیری در شرایط آزمایشگاهی مشکل می‌باشد و در عمل برای فشار گاز بسیار کم $P_k \approx \theta$ و برای فشار گاز بالا $\theta \approx 1$ می‌باشد. اگر میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد از لحاظ دما و فشار (STP) را با V_{mon} ، و حجم گاز جذب شده در فشار P با V نشان داده شود، میزان سطح پر شده θ برابر است با:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}}$$

که در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر بیان می‌گردد:

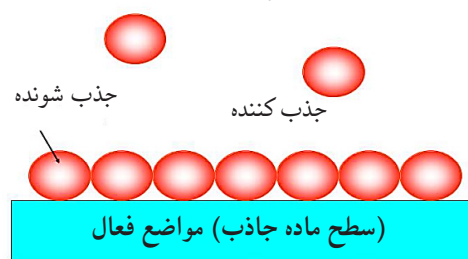
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{mon}} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{mon}}$$



$$1N = 1 Nm + 1/(VmK_c P^{1/s})$$

از طریق مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق می‌توان K و V_{mon} را بدست آورد. مقدار محاسبه شده V_{mon} مربوط به میزان مکان‌های پر شده توسط گاز می‌باشد. به این صورت که با دانستن تعداد مولکول‌های جذب شده و دانستن سطح اشغال شده توسط هر مولکول می‌توان به راحتی سطح کل را محاسبه نمود [۱۳].

فرآیند جذب



شکل ۴- جذب تک لایه [۶]

۱-۶- تئوری جذب BET

BET^{۱۹} از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر^{۲۰}، امت^{۲۱} و تلر^{۲۲} که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چند لایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب

اگر فشار نسبی ۰/۳ باشد، نتیجه بدست آمده از روش تک نقطه‌ای و روش چند نقطه‌ای تطابق خوبی خواهند داشت. سطح ویژه ماده (SBET) توسط معادله زیر تعریف می‌شود.

$$S = \frac{N_m \times N_a}{m \times 22400}$$

$$N = 6/022$$

N = عدد آووگادرو

$$\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

a = سطح مقطع موثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع

m = جرم نمونه تست شده بر حسب گرم

۰۰۴۲۲ = حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی‌لیتر

مقدار a برای گازهای مختلف در جدول زیر آمده است [۱۶].

جدول ۱- گازهای مختلف در فرآیند جذب [۶].

گاز	دما	مساحت عرض
N ₂	(نیزوزن مایع) -195.8°C (آرگون مایع) -183°C	0.162
AR	(آرگون مایع) -183°C (نیزوزن مایع) -195.8°C	0.142
CO ₂	-78°C, -25°C, 0°C	0.195
CO	(آرگون مایع) -183°C	0.163
Kr	(نیزوزن مایع) -195.8°C	0.205
O ₂	(آرگون مایع) -183°C	0.141
C ₄ H ₁₀	0°C, 25°C	0.469

P = فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل دردمای ۷۷/۴k بر حسب پاسکال

P₀ = فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

V_a = حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد (1/013 × 10⁵ K, P = 273/15 K) بر حسب میلی‌لیتر

V_m = حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی‌لیتر

C = مقداری ثابت-وابسته به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری مقدار پارامتر C بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۵].

$$c = pxe \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

در این رابطه E_۱ گرمای جذب (آنتالپی) برای تشکیل تک لایه اول و E_L گرمای جذب برای ایجاد لایه دوم و لایه‌های بالاتر است و معادل گرمای مایع شدن گاز ۱۰۰ قرار دارد. رابطه BET در بازه ۰/۰۵ برای بدست آوردن حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است از معادله زیر استفاده می‌شود [۱۵]:

$$V_m = pxe \left(\frac{1}{A + I} \right)$$

$$C = 1 + \frac{A}{I}$$

I = عرض از مبدا نمودار BET

A = شیب نمودار BET

V_m = بدست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه‌ای^۲ می‌نامند.

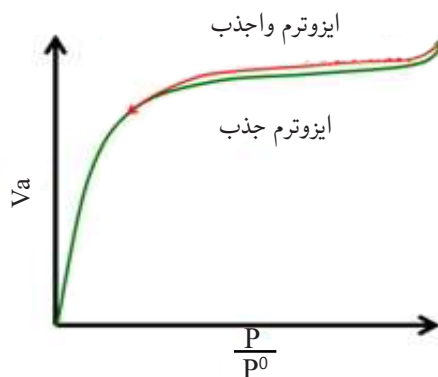
می‌توان طبق معادله زیر به شیوه‌ای ساده‌تر که روش تک نقطه‌ای^۱ نامیده می‌شود V_m را بدست آورد اما دقت کمی کاهش می‌یابد [۱۵].

$$V_m = Va \left(1 - \frac{P}{P^0} \right)$$

i.e. V_m = 1/slope

۲-۶- ایزوترم جذب

جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌گردد که معادل میزان ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) و یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب شونده در شرایط دمایی ثابت می‌باشد. بالعکس ایزوترم واجذب بوسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل زیر به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است [۱۷].

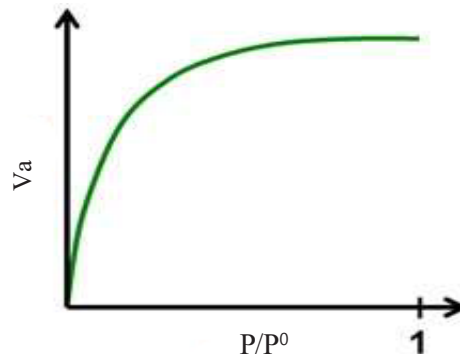


شکل ۶- ایزوترم جذب و واجذب [۶]

ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب شونده، مقدار ماده‌های که جذب می‌شود افزایش می‌یابد تا زمانی که یک تک لایه روی سطح بوجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث بوجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود [۱۷].

۳-۶- ایزوترم جذب نوع I

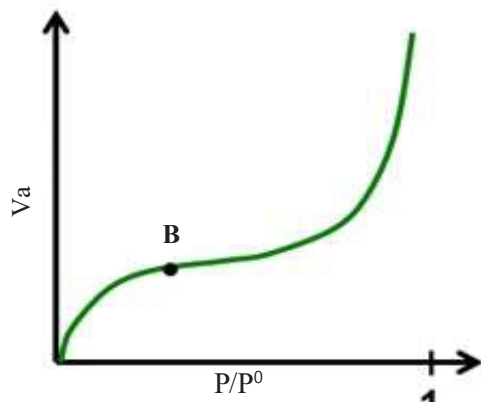
این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود به ندرت در مواد غیرمتخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند ($>2\text{nm}$)، مناسب است [۹].



شکل ۷- ایزوترم جذب نوع I [۶]

۴-۶- ایزوترم جذب نوع II

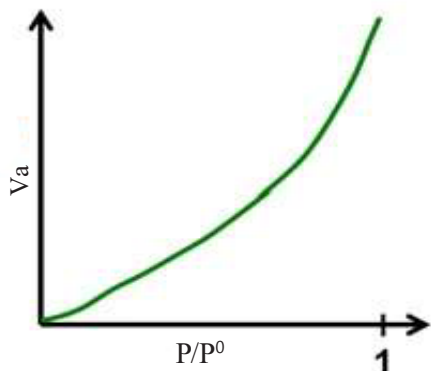
این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیرمتخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود [۹].



شکل ۸- ایزوترم جذب نوع II [۶]

۵-۶- ایزوترم جذب نوع III

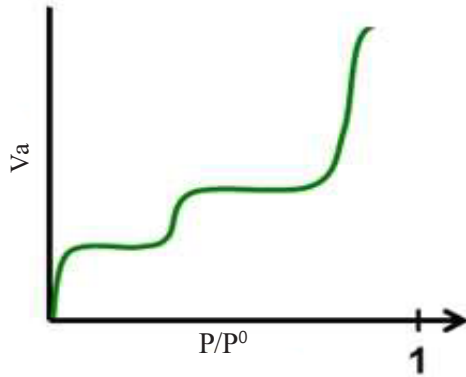
نوع نمایش داده شده در شکل زیر همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه‌ای نظیر B در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد [۹].



شکل ۹- ایزوترم جذب نوع III [۶]

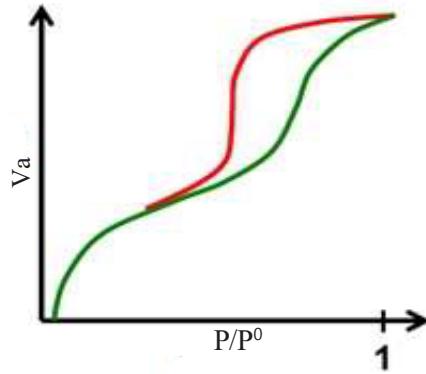
۶-۶- ایزوترم جذب نوع VI

این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P_0 ، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت موئین است که در این



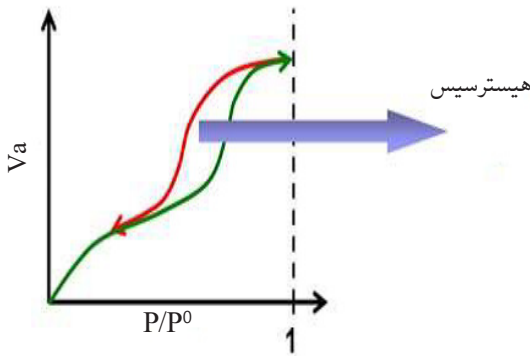
شکل ۲۱- ایزوترم جذب نوع VI [۶]

ایزوترم‌های نوع I، II و III معمولاً برگشت پذیر می‌باشند اما نوع I می‌تواند یک هیستریسیس داشته باشد. در نوع IV و V نیز هیستریسیس دیده می‌شود.



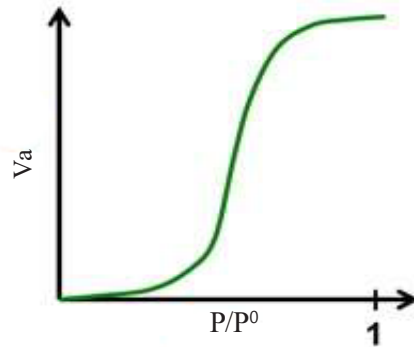
شکل ۱۰- ایزوترم جذب نوع VI [۶]

این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان دهنده جذب چند لایه روی سطح است [۹].



شکل ۱۳- هیستریسیس جذب و واجذب [۶]

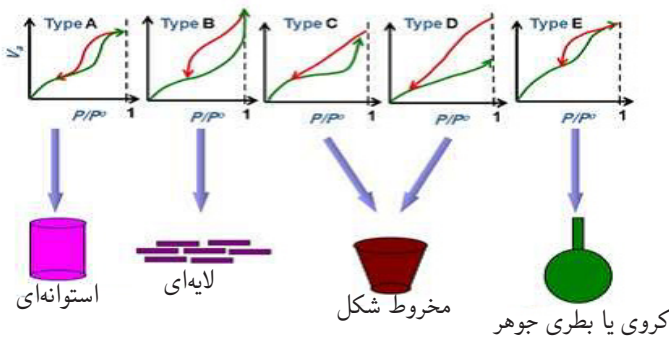
هیستریسیس نشان‌دهنده حضور مزو حفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها بدست آورد. در شکل زیر ۵ نوع هیستریسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۱۱- ایزوترم جذب نوع V [۶]

۶-۸- ایزوترم جذب نوع V

این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوع III است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزو حفره دیده می‌شود و جهش منحنی در مقادیر P/P^0 بسیار بالاتر روی می‌دهد، این حالت به ندرت مشاهده می‌شود [۹].



شکل ۱۴- انواع هیستریسیس با توجه به هندسه حفره [۶]

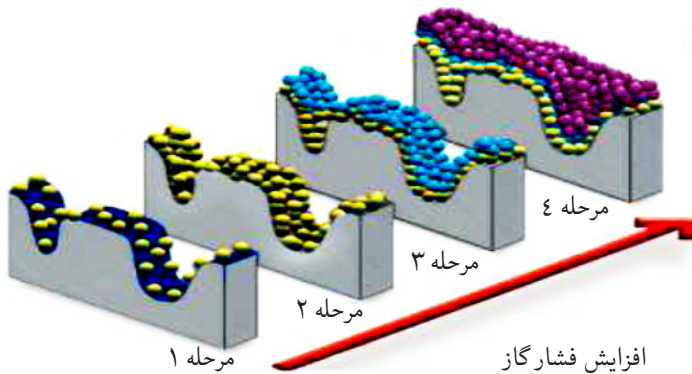
۷- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه‌گیری ابعاد حفره $0.5-20$ نانومتر و سطوح ویژه حداقل 1 مترمربع برگرم می‌باشد. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه‌ای است که سطح کل آن بیش از 1 متر مربع شود. به طور معمول 0.1 گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه‌های با سطح کم در حدود 0.2 گرم از ماده مورد نیاز است. آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک‌کردن و گاز زدایی بوده که برای این منظور می‌بایست نمونه‌ها در دمای 180 و 190 درجه سانتیگراد و به مدت 10 تا 15 دقیقه در خلا حرارت داده شوند تا بخار آب، دی‌اکسیدکربن و یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، حذف گردند. سپس نمونه‌ها تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن (دمای 77 درجه کلوین یا 195 درجه سلسیوس) خنک می‌شوند، البته میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد. در مرحله بعد، نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها (PVT)، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. این فرآیند چندین بار تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از داده‌های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف بدست آید [۹].

سطح مقطع مولکول گاز جذب شده (A_m) را می‌توان از چگالی مایع آن گاز تخمین زد. با شروع آزمایش، در مرحله اول ابتدا گاز بر روی ماده جامد به صورت تک لایه می‌نشیند که در این مرحله ماده به 30% حالت اشباع رسیده در این مرحله با دانستن میزان گاز جذب شده و مساحت پوششی توسط هر مولکول می‌توان به مساحت سطح رسید. تعیین سطح برای بررسی چگونگی فرآیند سوختن، انحلال، واکنش‌پذیری با سایر مواد و... بسیار حائز اهمیت است [۱۱].

در مرحله دوم گازها به صورت چند لایه بر روی هم رسوب می‌کنند. همچنین بعضی از تخلخل‌ها در این مرحله شروع به پر شدن می‌کنند که در این حالت 70% حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. در اینجا 100% ماده به حالت اشباع رسیده و پر می‌شود. با متراکم شدن گاز درون حفره‌های سطح می‌توان ساختار حفره‌ها را ارزیابی کرد. در مرحله بعد با کاهش تدریجی فشار، تبخیر از سطح رخ می‌دهد و واجذب رخ می‌دهد، مانند مراحل جذب در فشارهای مختلف اجازه تعادل به سیستم می‌دهند و مقدار گاز جذب شده باقی مانده، با استفاده

از رابطه گازها (PVT)، محاسبه می‌شود. بدین ترتیب به نمودار واجذب نیز می‌رسند [۱۱].



شکل ۱۵- شماتیکی از فرآیند جذب با افزایش فشار گاز [۶]

در مرحله آماده‌سازی نمونه، برای محاسبه سطح ویژه جسم لازم است وزن نمونه اندازه‌گیری شود. به این منظور مراحل زیر انجام می‌گیرد [۱۰].

- یکی از لوله‌های آزمایش را همراه با قفسه و چوب پنبه آن وزن کرده و وزن آن یادداشت می‌شود (W_T).

- مقداری پودر به لوله آزمایش اضافه می‌شود و لوله آزمایش حاوی پودر وزن می‌شود (W_B).

- لوله آزمایش بعد از گاززدایی و خنک شدن دوباره وزن می‌شود (W_C).

وزن پودر وارد شده به سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$W_p = W_C - W_T$$

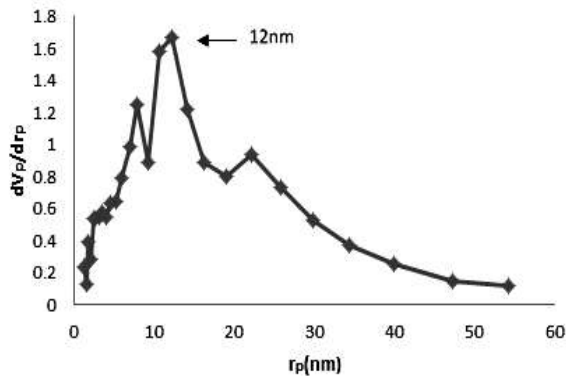
۸- روش انجام آنالیز

جهت آنالیز نمونه مورد آزمایش، ابتدا سه لوله آزمایش به مدت 1 ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده شده به منظور خشک شدن که پس از خروج لوله‌های آزمایش از آن، به مدت 5 دقیقه در هوای آزاد قرار داده می‌شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاززدایی برای آنالیز و دو لوله دیگر برای کالیبره کردن فشار P^0 قرار داده می‌شوند. لوله حاوی نمونه پس از بارگذاری در محفظه گاززدایی به مدت 5 دقیقه و خنک شدن نمونه، از محفظه خارج می‌شود. دو لوله آزمایش دیگر با قرارگیری در دستگاه تحت گاز P^0 قرار می‌گیرند. محفظه‌ای عایق شده، از گاز نیتروژن پر می‌شود و لوله‌های آزمایش در آن قرار داده می‌شوند. سطح نیتروژن باید به طور مرتب بررسی و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه گردد. قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع ($738/52$ mmHg) و نرخ خلا به دستگاه داده شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌گردد. سپس لوله با آب و حمام التراسونیک شستشو داده شده و در آن دما 65 °C خشک می‌گردد [۹]. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.

آن محسوب می‌گردد. همچنین این روش این امکان را می‌دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی‌برد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به زمان‌بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه‌های پودری اشاره نمود [۱۶]. در اینجا بیشتر به توضیح روش BET و لانگمیر به علت پرکاربرد بودن، پرداختیم. همانطور که بیان شد تئوری BET توسعه یافته روش لانگمیر برای رفع عیوب آن است. روز به روز روش‌های آنالیزی متفاوتی برای بهبود آنالیز رفع نقایص و یا آنالیزهای خاص با کاربری خاص ایجاد شد. در ادامه بسیاری از این روش‌های آنالیز سطح به اختصار بیان شده است.

- تئوری مساحت سطح تک‌لایه لانگمیر
- تئوری تعیین مساحت سطح BET
- تئوری BJH:

نام این تئوری از ابتدای نام‌های Barrett، Joyner و Haenda گرفته شده است. این تئوری روشی برای محاسبه توزیع اندازه حفره‌ها برای ایزوترم‌های آزمایشی، به روش پر کردن منافذ مدل کلین می‌باشد. این روش برای محدوده اندازه مزوحفره‌ها و ماکروحفره‌های کوچک کاربرد دارد. با استفاده از این روش می‌توان قطر حفره‌ها، حجم و توزیع منطقه‌ای حفره‌ها را بدست آورد [۱۸].



شکل ۷۱- نمونه‌ای از نمودار BJH [۶]

این نمودار توزیع اندازه حفره‌های ماده را در بازه ۱-۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. در کنار این نمودار مقادیر حجم، سطح و شعاع حفره مربوط به قله نمودار نیز بیان شده است. برای بدست آوردن توزیع اندازه حفره‌هایی با قطر کمتر از ۱ نانومتر می‌توان از نمودار MP استفاده کرد.

۱۱- t-plot

از این روش برای اندازه‌گیری سطح خارجی و حجم میکرو حفره‌های مواد متخلخل استفاده می‌شود. در این روش با استفاده از خطوط هم‌دما و



شکل ۱۶- دستگاه آنالیز تخلخل [۶]

۹- محدودیت‌های روش BET

روش BET یک روش تخمینی است و از این جهت که در آن فرض می‌شود جذب در لایه nام، هنگامی روی می‌دهد که لایه n کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است. از این رو برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. البته انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت P/P^0 در محدوده 0.05 تا 0.3 قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی P/P^0 بین 0.05 تا 0.3 است، داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و در این هنگام معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد. ولی هنگامی که مقدار P/P^0 بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه و یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت P/P^0 کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آنقدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد. در مواد متخلخل فقط حفره‌های راه به در اجازه عبور گاز را می‌دهند. اما روش BET سطح حفره‌های راه به در و حفره‌های بسته را اندازه‌گیری می‌کند. اگر نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی حفره بسته باشد، روش BET مقدار سطح بیشتری اندازه‌گیری می‌کند که عملاً از مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است همچنین این روش یک روش زمان‌بر است و به اندازه کافی برای اندازه‌گیری سطوح کم دقیق نیست و این تکنیک برای نمونه‌های پودری با سایز ذره میکرومتری مناسب نمی‌باشد [۹].

۱۰- مزایا و معایب کلی روش BET

از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش‌های مبتنی بر جذب به ویژه روش BET قابلیت اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه 0.4 تا 50 نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن از مزایای

صنایع غذایی و پوشاک درصد رفع این نیازها برآمدند. از این رو، اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و میزان تخلخل و حجم و توزیع منافذ در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانوساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. در نمونه‌های جامد با سطوح غیرقابل نفوذ تعیین مساحت سطح به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری می‌باشد. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهمترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. در این مطالعه به بررسی مفاهیم اولیه هم‌چون تخلخل، انواع تخلخل، سطح ویژه، انواع نمودارهای BET و غیره می‌پردازیم تا به فراگیری هر چه بهتر نحوه عملکرد این نوع روش کمکی کرده باشیم.

۱۸- مراجع

- [1]. Garrigue JS, Lambert G, Benita S. (2006). Self-emulsifying oral lipidbased formulations for improved delivery of lipophilic drugs. *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*.
- [2]. Becker LF. (2008). Design and ethics: Rationalizing consumption through the graphic image. University of California, Berkeley.
- [3]. Heister K. (2016, 2014) The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods—Limitations and potentials. *Geoderma*. 75-87.
- [4]. Santamarina JC, Klein KA, Wang YH, Prencke E. (2002) Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*. 39 , 233-41.
- [5]. Sing KS. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*. 57 , 603-19.

^{۲۵}Dubinin

^{۲۶}Medek

منحنی ضخامت استاندارد، توصیف آماری از لایه و فیلم جذب شده توسط سطح مرجع بدون حفره حاصل می‌شود [۱۸]. نمودار t بر اساس روش Shull جهت استاندارد کردن نمودار جذب ماده بدست می‌آید. در این روش میزان جذب ماده بر اساس ضخامت لایه جذب شده (t) بیان می‌شود.

۱۲- روش - PM

این روش مدل توسعه یافته‌ای از روش t-plot است. با استفاده از این روش به اطلاعاتی درمورد توزیع و حجم میکروحفره‌ها از آزمایش‌های ایزوترمال می‌رسند [۱۸].

۱۳- نمودارهای دوبین^{۲۵}

Dubinin-Radushkevich و مدل Dubinin-Asatkhov عمومی‌تر ارتباط بین انرژی مشخصه جذب و ساختار میکرو حفره را بیان می‌کند [۱۸].

۱۴- مدک^{۲۶}

این متد و روش از نمودار Dubinin-Radushkevich برای تعیین توزیع حجم میکروحفره‌ها با استفاده از سایز حفره‌ها استفاده می‌کند [۱۸].

۱۵- تکنیک Horvath-Kawazoe

ایزاری است که توسط آن توزیع حجم میکروحفره بر اساس اندازه، از نمودار هم‌دما بدست می‌آید. روش اصلی H-K بر مبنای شکل منافذ است، هر چند برای دو دسته حفره با شکل خاص کروی و استوانه‌ای به ترتیب روشهای خاص Cheng-Yang و Saito-Foley که روش‌های توسعه یافته از متد اصلی هستند نیز وجود دارد [۱۸].

۱۶- DFT Plus

تئوری تابع چگالی، روشی برای آنالیز کل گستره نمودارهای هم‌دمای داده‌های تجربی است. بر اساس آن می‌توان در یک توزیع پیوسته از حجم حفره بر اساس سایز حفره به تعیین پارامترهای میکروحفره و مزوحفره رسید [۱۸].

۱۷- نتیجه‌گیری:

گسترش روز افزون صنایع و رشد جوامع بشری، تامین نیازهای مختلف هم‌چون دارو، پوشاک، صنایع غذایی و غیره یکی از دغدغه‌های اصلی اکثر کشورهای جهان محسوب می‌شوند. پژوهشگران با بکارگیری فناوری نانو در علوم مختلف هم‌چون علوم دارویی،



- [18]. Adamson AW, Gast AP.(1967). Physical chemistry of surfaces. New York: Interscience.
- [6]. www.google.com
- [7]. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP., (2015). Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KS. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 1051-69.
- [8]. Everett DH. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Pure and Applied Chemistry. 31 , 577-638.
- [9]. Alasl MK, Hassani AH, Tehrani AS. (2015). Removal of boron using acid-modified zeolite as an adsorbent. International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Science, 10 , 553-67.
- [10]. Lowell S, Shields J, Charalambous G, Manzione J. (1982). Adsorbate cross-sectional area as a function of the BET C constant. Journal of Colloid and Interface Science. 86, 191-5.
- [11]. Rouquerol J, Llewellyn P, Rouquerol F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents. Stud. Surf. Sci. Catal. 160 ,49-56.
- [12]. Thommes M, Instruments Q, Boynton Beach FL. (2006). Aspects of a novel method for the pore size analysis of thin silica films based on krypton adsorption at liquid argon temperature (87.3 K). InThe 2006 Annual Meeting.
- [13]. Everett DH, Stone FS. (1958). editors. The structure and properties of porous materials. Butterworths.
- [14]. Lowell S, Shields JE. (2013). Powder surface area and porosity. Springer Science & Business Media.
- [15]. Janssen MJ, Van Oorschot CW. (1989) The characterization of zeolites by gas adsorption. InStudies in Surface Science and Catalysis .633-642.
- [16]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. (1999). Adsorption by Powder and Porous Solids, Academic press. 1-25.
- [17]. Brunauer S, Deming LS. Demming. WS, and Teller. E., J. Am. Chem. Soc. 1940;62 (1723):13.

