

**INSTYTUT BADAŃ JĄDROWYCH**  
**ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**  
**INSTITUTE OF NUCLEAR RESEARCH**

PL7702001

**INR-1490/IV, XXII/C/B**

**OZNACZANIE POWIERZCHNI PROSZKÓW  
METODĄ BET AZOTEM I KRYPTONEM  
Z KOMPUTEROWYM SPOSOBEM OBLICZANIA  
WYNIKÓW**

**W. Dembiński  
T. Żółtowski**

**Warszawa 1973**

INSTYTUT BADAŃ JĄDROWYCH

OZNACZANIE POWIERZCHNI PROSZKÓW METODĄ B E T  
AZOTEM I KRYPTONEM Z KOMPUTEROWYM SPOSOBEM  
OBLICZANIA WYNIKÓW

THE DETERMINATION OF SURFACE OF POWDERS  
BY B E T METHOD USING NITROGEN AND KRYPTON  
WITH COMPUTER CALCULATION OF THE RESULTS

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ Б Е Т,  
АЗОТОМ И КРИПТОНОМ И ЭВМ-ННОЙ ОБРАБОТКОЙ РЕЗУЛЬТАТОВ

WOJCIECH DEMBIŃSKI  
Zakład Technologii Chemicznej

TADEUSZ ŻÓLTOWSKI  
Zakład Chemicznej Inżynierii Jądrowej

### Streszczenie

Przedstawiono program komputerowy w języku FORTRAN do obliczania wyników oznaczania powierzchni właściwej proszków azotem i kryptonem według teorii BET. Podano opis stosowanej aparatury, teoretyczne podstawy obliczeń oraz statystyczną ocenę wyników uzyskanych w pracy nad związkami uranu.

### Abstract

A computer program written in FORTRAN language for calculations of final results of specific surface analysis based on BET theory has been described. Two gases - nitrogen and krypton were used. A technical description of measuring apparatus is presented as well as theoretical basis of the calculations together with statistical analysis of the results for uranium compounds powders. ( 300.00 )

### Резюме

Вычислительная программа в языке "ФОРТРАН" была написана для получения окончательных результатов удельной поверхности на основании теории "BET" при использовании азота и криптона. Представлено техническое описание установки, а также теоретические основы вычислений вместе со статистическим анализом результатов для соединений урана.

## WPROWADZENIE

Oznaczanie powierzchni właściwej proszków metodą BET polega na pomiarze izotermy adsorpcji gazu w zakresie ciśnień względnych  $P/P_0 = 0,05-0,35$ , gdzie  $P$  jest ciśnieniem w czasie pomiaru, a  $P_0$  jest ciśnieniem pary nasyconej w temperaturze pomiaru. Uzyskane dane doświadczalne interpretuje się według matematycznego modelu procesu adsorpcji fizycznej, opracowanego przez Brunauera, Emmetta i Tellera w roku 1938<sup>1/</sup>. Model ten podaje równanie izotermy, w którym jako stały czynnik występuje objętość gazu  $V_m$ , tworząca na powierzchni proszku warstwę monomolekularną. Z wielkości  $V_m$  oblicza się powierzchnię adsorbenta przy założeniu przekroju adsorpcyjnego jednej molekuly gazu.

Spśród wielu metod oznaczania powierzchni właściwej proszków metoda BET ma znaczenie pierwszorzędne, mimo opinii, że jest pracochłonna i wymaga dużego skupienia uwagi operatora. Od wielu lat stosują ją powszechnie laboratoria zajmujące się katalizą, strukturą powierzchni ciał stałych, metalurgią proszków, jak również technologią wytwarzania ceramicznych materiałów paliwowych dla reaktorów jądrowych. Dla przykładu można podać, że stopień rozwinięcia powierzchni proszków  $UO_2$  określa ich przydatność do dalszego przerobu na rdzenie elementów paliwowych.

W roku 1969 metoda BET została znormalizowana przez British Standards Institution<sup>2/</sup>. Przedmiotem normalizacji stała się procedura oznaczania powierzchni właściwych proszków azotem w temperaturze azotu ciekłego za pomocą klasycznego objętościowego aparatu szklanego. Norma przewiduje badanie proszków o powierzchni właściwej większej od  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  przy całkowitej powierzchni badanej próby większej od  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Oznaczanie mniejszych powierzchni przy zastosowaniu azotu w temperaturze ciekłego azotu obarczone jest dużym błędem, powstającym przy pomiarze małych ilości zaadsorbowanego gazu.

Sposobem, do tej pory nie normalizowanym, na rozszerzenie zakresu metody BET na mniejsze powierzchnie właściwe, jest wykonanie oznaczenia gazem o małej wartości  $P_0$  w temperaturze pomiaru. Najczęściej stosowany jest w tym przypadku pomiar kryptonem w temperaturze ciekłego azotu<sup>3/</sup>.  $P_0$  kryptonu wynosi wtedy  $2,6 \text{ mm Hg}$ , wobec  $P_0-N_2 \sim 800 \text{ mm}$ . Pomiar wycinka izotermy z zakresu BET wykonuje się w przedziale ciśnień  $0,13-0,90 \text{ mm Hg}$  co pozwala na zastosowanie małej wyjściowej ilości gazu, a tym samym na oznaczanie powierzchni rzędu  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  lub mniejszej.

Osobnym zagadnieniem jest obliczanie wyników, polegające na znalezieniu współczynników regresji prostoliniowej wycinka izotermy. Obliczenie jest proste matematycznie, jednak żmudne w praktyce, co sprawia, że na ogół odstępuje się od stosowania metody najmniejszych kwadratów, obliczania błędu statystycznego oraz kontrolnego obliczenia współczynnika C izotermy, związanego z ciepłem adsorpcji. Przy pracy rutynowej, szczególnie na aparatach wielostanowiskowych, pełne uzasadnienie znajduje w tym przypadku zastosowanie metod komputerowych obliczeń.

W niniejszym raporcie przedstawiono program w języku FORTRAN do obliczania analiz wykonanych azotem i kryptonem. Program przystosowany został do procedury stosowanej rutynowo w Zakładzie Technologii Chemicznej, a po niewielkich zmianach, wskazanych w dalszym ciągu raportu, może być również stosowany do obliczania wyników uzyskanych w każdej aparaturze objętościowej. Ponadto podano wyniki oceny statystycznej kilkudziesięciu analiz oraz wnioski do dyskusji nad normalizacją metody BET w Polsce.

### TEORETYCZNE PODSTAWY OBLICZEŃ

Matematyczna postać izotermy BET jest następująca:

$$V = \frac{V_m C x}{1-x} \frac{1 - (m+1)x^m + m x^{m+1}}{1 + (C-1)x - C x^{m+1}} \quad (1)$$

- gdzie V - ilość zaadsorbowanego gazu  
 m - ilość warstw zaadsorbowanych  
 x - ciśnienie względne pomiaru P/P<sub>0</sub>  
 V<sub>m</sub> - ilość gazu tworząca warstwę monomolekularną na powierzchni adsorbenta, z której oblicza się powierzchnię  
 C - stała związana z ciepłem adsorpcji wzorem:

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}} \quad (2)$$

- gdzie Q<sub>1</sub> - ciepło adsorpcji w pierwszej warstwie  
 Q<sub>L</sub> - ciepło skraplania gazu adsorbowanego.

Stałe równania (1), V<sub>m</sub> i C, oblicza się przy założeniu, że m → ∞. Wówczas równanie to upraszcza się do postaci:

$$V = \frac{V_m C}{1-x} \cdot \frac{1}{1+(C-1)x} \quad (3)$$

lub

$$\int_{BET}^{f(P)} = \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Rozwiązanie przy założeniu  $m \rightarrow \infty$  jest wystarczająco dokładne, gdy  $m > 7$ , co ma z reguły miejsce w przypadku azotu i kryptonu.

Warunkiem stosowania izotermy BET do obliczania powierzchni próby jest uzyskanie liniowego wykresu równania (4) w zakresie ciśnień względnych  $0,05 \pm 0,35$ ; niektórzy autorzy podają węższy zakres  $0,05 \pm 0,20$ . Nieliniowość funkcji świadczy o działaniu czynników ograniczających stosowanie modelu BET, np. o udziale chemisorpcji w badanym procesie.

Z parametrów prostej regresji odcinka izotermy oblicza się wartość  $V_m$  i dalej powierzchnię według wzoru

$$S = K \cdot V_m \cdot \sigma_{ab} \quad (5)$$

gdzie  $\sigma_{ab}$  - przekrój adsorpcyjny jednej molekuly gazu  
 $K$  - współczynnik normalizujący jednostki.

Dla azotu przyjmuje się powszechnie  $\sigma_{ab}^{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$ . Przekrój adsorpcyjny kryptonu podawany jest w szerokich granicach  $17,7 - 22,0 \text{ \AA}^2$ . W tej pracy przyjęto wartość  $19,5 \text{ \AA}^2$ , której stosowanie zalecane jest przy jednoczesnym przeliczaniu  $P_0 - Kr$  na prężność par nad cieczą przechłodzoną<sup>3,4/</sup>. Przekrój adsorpcyjny kryptonu  $19,5 \text{ \AA}^2$  był stosowany również przez Smith'a<sup>5/</sup> przy oznaczaniu bardzo małych powierzchni tlenków uranu.

Wielkość współczynnika  $C$  daje dodatkowe informacje o procesie adsorpcji gazu. Jeżeli  $Q_1 \gg Q_L$  wtedy  $C$  jest bardzo duże, a równanie (4) przyjmuje postać równania Langmuira opisującego Typ I izotermy według klasyfikacji Brunauer'a<sup>6/</sup>. Dla  $Q_1 > Q_L$   $C$  przyjmuje wartości od kilku do kilkuset jednostek, a równanie (4) opisuje wówczas Typ II izotermy. Przypadek ten jest najczęściej spotykany przy adsorpcji gazów obojętnych poniżej ich temperatury wrzenia.

Dla większości metali, tlenków metali i soli  $Q_1$  jest kilkakrotnie większe od  $Q_L$ , a  $C$  zawarte jest w granicach  $50 \pm 200$ .

Dla  $Q_1 \leq Q_L$  C ma wartości bliskie lub mniejsze od 1; a równanie (4) opisuje Typ III izotermy, obserwowanej w trakcie adsorpcji pary wodnej na silica-żelu lub chlorowców na węglu aktywowanym.

## APARATURA I SPOSÓB WYKONYWANIA ANALIZ

Schemat aparatu do oznaczania powierzchni azotem pokazany jest na rys.1. Aparat składa się z układu pomp próżniowych i trzech stanowisk pomiarowych w postaci pięciostopniowych biuręt gazowych połączonych przez kran z naczynkiem pomiarowym. Biurety zaopatrzone są w czujniki elektryczne pomagające przy precyzyjnym nastawianiu poziomu rtęci. Ciśnienie odczytuje się z różnicy poziomów rtęci z dokładnością do 0,05 mm. Aparat swymi parametrami jest zbliżony do aparatu zalecanego przez normę brytyjską. Pomiar  $P_{O-N_2}$  wykonywany był termometrem tlenowym.

Schemat aparatu do oznaczania powierzchni kryptonem pokazany jest na rys.2. Aparat posiada jedno stanowisko pomiarowe z biurętą pięciostopniową. Od aparatu do pomiarów azotem różni się ponadto stanowiskiem do pomiaru prężności par kryptonu, pomiarem ciśnienia manometrami McLeoda i zaworami rtęciowymi w miejsce kranów próżniowych.

Przebieg analizy jest następujący:

1. Odgazowanie próby w podwyższonej temperaturze.
2. Wykonanie pomiaru prężności pary nasyconej.
3. Pobranie gazu do biuręty przy odciętym naczynku pomiarowym - oznaczenie ilości gazu w biurecie na podstawie pomiarów z przynajmniej trzech stopni biuręty.
4. Powtórzenie pomiarów na wszystkich stopniach biuręty przy otwartym kranie /zaworze rtęciowym/ do naczynka pomiarowego zanurzonego w ciekłym azocie.

Wielkość próby i całkowita ilość gazu muszą być tak dobrane, aby ciśnienia mierzone w p.4 mieściły się w zakresie BET  $P/P_0 = 0,05:0,35$ .

## METODA OBLICZEŃ

Obliczenie przeprowadza się na podstawie następujących danych:

1. Stale aparatu:

- $V_1^B, V_2^B, \dots, V_n^B$  - kalibrowane objętości kolejnych stopni pomiarowych biurety [ $\text{cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ )]  
 $V^N$  - kalibrowana, pozorna objętość naczynka pomiarowego zanurzonego w ciekłym azocie [ $\text{cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ )]

2. Stale pomiaru:

- $m$  - waga próby [g]  
 $d$  - gęstość próby [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
 $P_o$  - prężność pary nasyconej [mm sl.Hg]\*

3. Wielkości mierzone:

- $P_1, P_2, \dots, P_n$  - ciśnienie w biurecie przed adsorpcją [mm sl.Hg]  
 $P_1', P_2', \dots, P_n'$  - ciśnienie w biurecie i naczynku pomiarowym po adsorpcji [mm]

\* Prężność pary nasyconej azotu,  $P_o$ -N<sub>2</sub>, oblicza się z mierzonej prężności par tlenu według wzoru<sup>7,9</sup>:

$$\log P = \frac{0,05223A}{T} + B + CT + DT^2 \quad (6)$$

gdzie dla O<sub>2</sub> A = -8028,1      dla N<sub>2</sub> A = -6407,0  
 B = 8,1173                      B = 7,5777  
 C = -0,00548                    C = -0,00476

Prężność pary kryptonu nad cieczą przechłodzoną,  $P_o$ -Kr, oblicza się przez ekstrapolację mierzonej prężności pary nad ciałem stałym według danych Meihuizena i współprac.<sup>8,9</sup>:

$$\log P_{\text{norm. atm}} = \frac{-899,979}{T} - 12,55400 \log T + \quad (7)$$

$$+ 31,50311 + 0,017155T$$

gdzie

$$P_{\text{norm. atm}} = 75,9529 \text{ cm Hg.}$$



Wartości  $V$  do równania (4) oblicza się z różnicy pomiędzy średnią arytmetyczną iloczynów  $V_i^B \cdot p_i$ , a kolejnymi wartościami iloczynów  $(V_i + V^N - V^D) p_i$ , gdzie  $V^D$  jest poprawką na objętość próby w temperaturze pomiaru, obliczaną według wzoru:

$$V^D = 3,83 \frac{m}{d} \quad (8)$$

Równanie (4) rozwiązuje się jako funkcję liniową:

$$f_{BET}^{(P)} = a + bP \quad (9)$$

Ze współczynników regresji prostej znajduje się wartości  $V_m$  i  $C$ . Powierzchnię właściwą, w  $m^2/g$ , oblicza się ze wzoru:

$$S_{wt} = \frac{K \sigma_{ab} \cdot V_m}{m} \quad (10)$$

gdzie dla  $V_m$  wyrażonego w  $cm^3$  pod ciśnieniem 1 mm Hg w temp.  $20^\circ C$

$$K \sigma_{ab}^{N_2} = 5,338 \cdot 10^{-3} m^2$$

oraz

$$K \sigma_{ab}^{Kr} = 6,425 \cdot 10^{-3} m^2$$

Możliwe jest również obliczenie powierzchni na podstawie jednego punktu pomiarowego, w przypadku, gdy wartość "a" w równaniu (9) jest mała.

Program komputerowy, przedstawiony w dalszym ciągu raportu, zawiera w sobie dane charakteryzujące stanowisko pomiarowe ( $V^B$  i  $V^N$ ). Dane charakteryzujące próbę ( $m$  i  $d$ ), mierzone ciśnienia ( $p$ ,  $P$  i  $P_{O-N_2}$  lub  $P_{O-Kr}$ ) oraz ilość wykonanych pomiarów  $p$  i  $P$  stanowią zmienne wejściowe programu (wartości  $P_{O-N_2}$  i  $P_{O-Kr}$  nad cieczą odczytuje się z wykresów równań (6) i (7)). Wydruk wyników zawiera współczynnik korelacji, wartości i wariancje stałych  $a$  i  $b$  z równania (9), wartości i odchylenia standardowe  $V_m$ ,  $C$ , całkowitej powierzchni próby i powierzchni właściwej, a ponadto wykres równania (9).

## OCENA WYNIKÓW I WNIOSKI

W ciągu kilku miesięcy wykonano na opisanej aparaturze BET ponad 100 oznaczeń, w tym około 50 oznaczeń powierzchni sproszkowanego związku uranu. Uzyskano następujące wyniki:

### 1. Oznaczenia azotem:

- współczynnik korelacji  $> 0,9993$
- błąd standardowy powierzchni  $\leq 2 \%$
- błąd standardowy serii oznaczeń wykonanych na różnych stanowiskach  $4 \%$
- błąd standardowy stałej C  $< 20 \%$

### 2. Oznaczenia kryptonem

- współczynnik korelacji  $> 0,9985$
- błąd standardowy powierzchni  $< 4 \%$
- błąd standardowy serii oznaczeń  $8 \%$
- błąd standardowy stałej C b. duży

### 3. Zgodność oznaczeń azotem i kryptonem - sprawdzona na próbce EXVI UO<sub>2</sub> - U-235 35 % / 5 oznaczeń azotem, 7 oznaczeń kryptonem/:

$$S_{wl}^{N_2} = 2,55 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}; \quad S_{wl}^{Kr} = 2,61 \pm 0,15 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S_{wl}^{N_2} / S_{wl}^{Kr} = 0,97$$

Błędy powierzchni, wykazane w zestawieniu, można uznać za wystarczająco małe dla tego rodzaju pomiarów. Zwiększenie dokładności oznaczeń powierzchni nie jest celowe ze względu na "teoretyczną niepewność" metody BET, wynikającą z założenia stałego przekroju adsorpcyjnego gazu na różnych powierzchniach. Za bardzo dobrą można uznać również zgodność pomiędzy pomiarami kryptonowymi i azotowymi. Świadczy to o właściwym doborze  $\sigma_{ab}^{Kr}$  i sposobie wprowadzania P<sub>o</sub>-Kr do obliczeń. Stwierdzono ponadto, że stopień korelacji punktów na izoterme azotowej pozwala na wyznaczenie stałej C, z dokładnością wystarczającą do orientacyjnej oceny ciepła adsorpcji /dokładniejsze wartości stałej C mogą być wyznaczone jedynie z izoterm o większej ilości punktów pomiarowych/.

W konkluzji można zatem stwierdzić, że opisana aparatura BET. i przyjęty sposób wykonywania pomiarów mogą być z powodzeniem stosowane w laboratoriach wykonujących większe ilości oznaczeń powierzchni właściwych.

Przedstawiony materiał doświadczalny może stanowić również podstawę do określenia warunków jakie powinna spełniać znormalizowana aparatura BET. W szczególności dotyczy to ustalenia maksymalnego dopuszczalnego błędu pojedynczego oznaczenia. Błąd taki nie powinien, jak się wydaje, przekraczać  $\pm 2,0 \pm 2,5\%$  w przypadku azotu i  $\pm 4,5 \pm 5,0\%$  w przypadku kryptonu. Analizy o błędzie większym powinny być odrzucane jako błędne lub wykonane na próbach nie stosujących się do teorii BET. Należy jednak dodać, że przyjęcie zasady akceptowania analizy BET według błędu standardowego będzie, ze względu na pracochłonność obliczeń, mogło być wprowadzone do praktyki laboratoryjnej jedynie razem z komputerowym sposobem obliczania wyników.

-- \*--

Pani Barbarze Bogusławskiej dziękujemy za pracę przy uruchomieniu programów komputerowych i wykonanie analiz.

## PROGRAM BET

### DO OBLICZANIA POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ PROSZKÓW

#### 1. Zadanie programu BET

Program BET służy do obliczania powierzchni właściwej proszków metodą BET.

#### 2. Wymagane podprogramy

Program BET jest oparty o standardowe procedury: LINREG - obliczająca współczynniki równania regresji liniowej z obróbką statystyczną, oraz procedurę PLOT do drukowania wykresów przy użyciu drukarki wierszowej.

#### 3. Język programu źródłowego

Program BET i procedury LINGER i PLOT są napisane w języku FORTRAN, reprezentacji dla maszyn firmy CONTROL DATA CORPORATION serii 3000. Z niewielkimi zmianami może być użyty dla maszyn innych serii firmy CONTROL DATA, np. CYBER 72.

#### 4. Lista zmiennych wejściowych i wyjściowych

<u>Zmienna</u>	<u>Rodzaj</u>	<u>Format</u>	<u>Wielkość oznaczona</u>
N2	(integer-wejściowa)	20X, I3	numer próby
N1	"-	I1	wybór stanowiska pomiarowego
XNADW	(real-wejściowa)	F6.3	waga próby (m)
RØ	"-	F5.2	gęstość próby (d)
PØ	"-	F7.3	prężność pary nasyconej gazu adsorbowanego w temp. pomiaru ( $P_0$ )
WSPØL	"-	F7.6	$K\sigma_{ab}$
PU	"-	10F6.2	wektory ciśnienia gazu przed adsorpcją (p)
NPES	(integer-wejściowa)	I3	rozmiar wektora PU
NLPØM	"-	I3	rozmiar wektora PP

PP	(real - wejściowa)	10F6.2	wektor wartości mierzonych ciśnień gazu po adsorpcji (P)
A	(real - wyjściowa)	E18.5	współczynnik przesunięcia prostej regresji (a)
B	"-	"-	współczynnik kierunkowy prostej regresji (b)
R	"-	"-	współczynnik korelacji
VAR	"-	"-	wariancja
VARA	"-	"-	wariancja A
VARB	"-	"-	wariancja B
BLA	"-	"-	błąd standardowy A
BLB	"-	"-	błąd standardowy B
VM	"-	"-	objętość gazu w warstwie monomolekularnej ( $V_m$ )
BLVM	"-	"-	błąd standardowy VM
C	"-	"-	współczynnik związany z ciepłem adsorpcji (C)
BLC	"-	"-	błąd standardowy C
PØW	"-	"-	powierzchnia próby (S)
PØWWL	"-	"-	powierzchnia właściwa próby (S/g)
BLP	"-	"-	błąd standardowy PØWWL
II	(integer-wejściowa)	II	zmienna sterująca: = 0 nowe dane = 1 ... 9 STOP

## 5. Lista pozostałych zmiennych

<u>Zmienna</u>	<u>Rodzaj</u>	<u>Wielkość oznaczona</u>
VP	real	wektor objętości biurety ( $V^B$ )
VN	real	objętość pozorna naczynka ( $V^N$ )
D	real	objętość pozorna próby ( $V^D$ )
V	real	zmiennie pomocnicze ( $V^B + V^N$ )
WMEA	real	wartość średnia iloczynów $V_i^B \cdot p_i$
ULAM	real	wektor wartości funkcji BET $\left( \int_{\text{BET}}^p P \right)$
AP	real	pomocniczy wektor dla procedury PLØT o wymiarze $3 \times \text{NLPØM}$

## 6. Ograniczenia i uwagi

Program w przedstawionej wersji jest zdolny do przetwarzania danych pomiarowych przy następujących ograniczeniach:

Maksymalna liczba mierzonych ciśnień /stopni=biurety/ = 20, równa wartości NLPØM. Jeżeli jest większa niż 20 należy zmienić deklaracje rozmiarów wektorów PP, ULAM i AP, przy czym wektor AP winien mieć zadeklarowany rozmiar równy potrojonej ilości pomiarów.

Stanowisko pomiarowe jest charakteryzowane stałymi w programie wektorami VP i V równym VP + VN. Jeżeli na stanowisku pomiarowym stosuje się biurety o ilości stopni większej niż 20 należy zmienić zadeklarowane rozmiary wektorów VP i V.

Przyjęto, że błąd standardowy wyliczonych wielkości równy jest pierwiastkowi kwadratowemu z wariancji tej wielkości /odchyleniu standardowemu/. Błędy standardowe VM, C, PØW, PØWWL związane z błędami standardowymi obliczonych współczynników A i B obliczono przy użyciu różniczki zupełnej.

## PROCEDURA STANDARDOWA LINREG

### 1. Zadanie procedury LINREG

Procedura LINREG służy do obliczania współczynników A i B równania regresji prostoliniowej:  $Y_i = A + BX_i$ , oraz wariancji

$$VAR = \frac{\sum_i (Y_i - A - BX_i)^2}{N-2}$$

$$VARB = \frac{N \cdot VAR}{N \sum_i X_i - (\sum_i X_i)^2} \quad (1)$$

$$VARA = \frac{VARB}{N} \sum_i X_i^2$$

i współczynnika korelacji R .

### 2. Wezwanie procedury LINREG

CALL LINREG ( X , Y , N , B , A , R , VAR , VARB , VARA )  
gdzie:

X - wejsciuowy wektor typu real zmiennych niezaleznych o wymiarze N,

Y - wejsciuowy wektor typu real zmiennych zaleznych o wymiarze N,

N - liczba wejsciuowa typu integer rowna ilosci zmiennych

B, A - liczby wyjsciowe typu real - parametry rownania regresji prostoliniowej,

R - liczba wyjsciowa typu real - wspolczynnik korelacji,

VAR, VARB, VARA - liczby wyjsciowe typu real, wariacje zdefiniowane przez (1).

## PROCEDURA STANDARDOWA PLØT

### 1. Zadanie procedury PLØT

Procedura PLØT kreśli 9 wykresów jednocześnie w układzie współrzędnych prostokątnych dla ustalonego zbioru wartości zmiennych niezależnych.

### 2. Wołanie procedury PLØT

CALL PLØT (NØ , A , N , M , NL , NS )

gdzie: NØ - liczba wejściowa typu integer oznaczająca wykres (najwyżej trzy liczby)

A - macierz wejściowa typu real danych do wykreślenia. Pierwsza kolumna zawiera wartości zmiennej niezależnej, pozostałe 9 kolumn może zawierać 9 zbiorów wartości zmiennych zależnych,

N - liczba wejściowa typu integer równa ilości wierszy macierzy A,

M - liczba wejściowa typu integer równa ilości kolumn macierzy A (najwyżej 10),

NL - liczba wejściowa typu integer wskazująca liczbę linii druku wykresu, gdy zadany NL = 0 - procedura przyjmie NL = 50.

NS - liczba wejściowa typu integer wskazująca konieczność sortowania wartości zmiennej niezależnej w porządku rosnącym:

NS = 0 sortowanie nie jest konieczne,

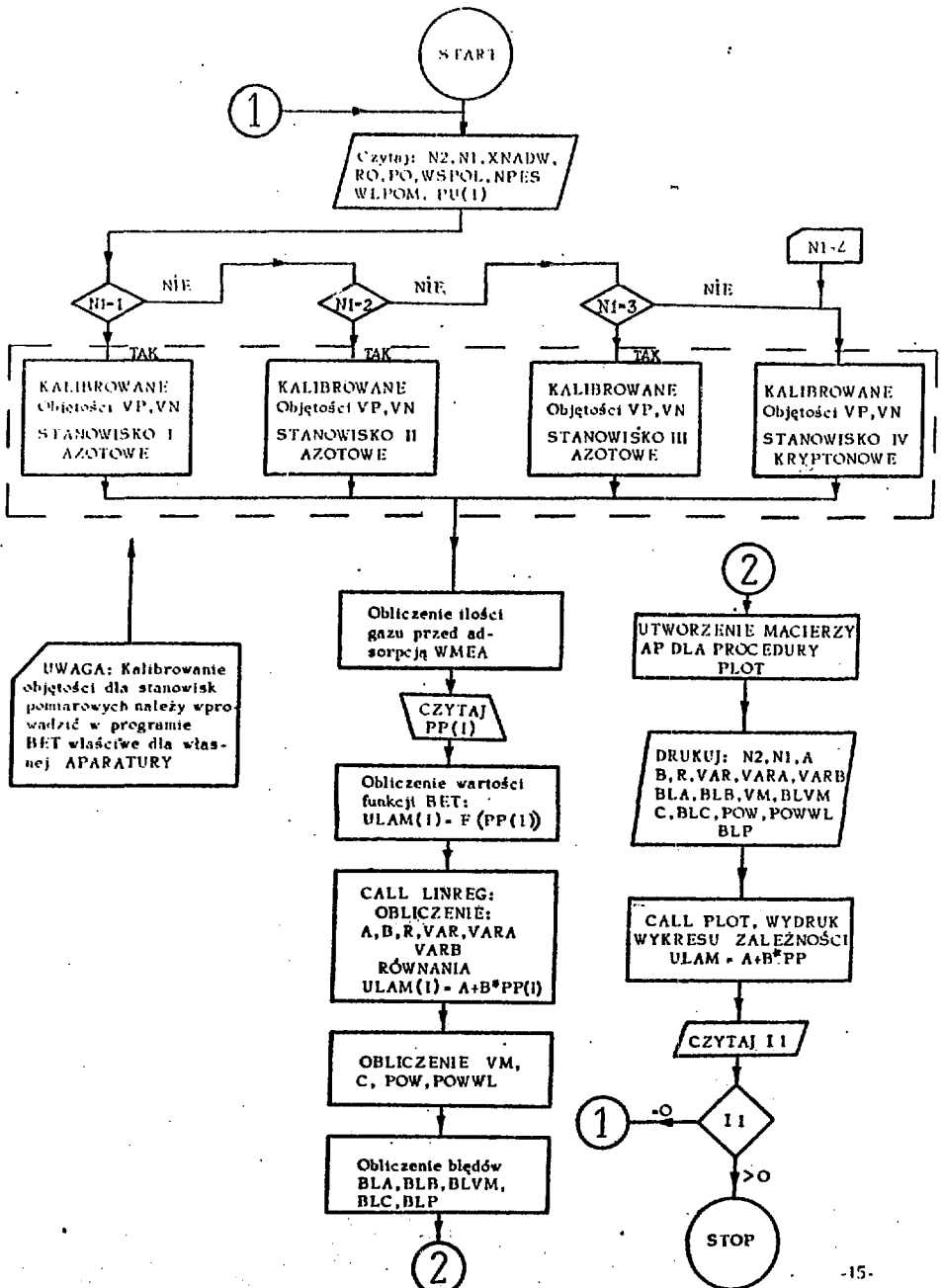
NS = 1 sortowanie jest konieczne.

Na stronie 21 pokazany jest wydruk typowej analizy.



## L I T E R A T U R A

1. Brunaer S., Emmett P.H., Teller E., J.Amer.Chem.Soc., 60, 309 /1938/.
2. British Standards Institution, BS 4359, Part 1:1969.
3. Beebe R.A., Beckwith J.B., Hoving J.M., J.Amer.Chem.Soc., 67, 1554 /1945/.
4. Rang R.E., Teichner S.J., J.Chim.Phys., 64, 2, 401 /1967/.
5. Smith T., Report NAA-SR-Memo-4591 /1959/.
6. Brunaer S., "The Adsorption of Gases and Vapour" vol.1, Princeton University Press 1945.
7. Int.Critical Tables, vol.3, McGraw-Hill B.C. /1933/.
8. Keensom W.H., Mazur J., Meihuizen J.J., Physica, 2, 669 /1935/.
9. Meihuizen J.J., Crommelin C.A., Physica, 4, 1 /1937/.



PROGRAM B E T OBLICZAJĄCY POWIERZCHNIĘ PROSZKÓW

```

LN 0001      PROGRAM BET
LN 0002      C   ZAKŁAD IV IBJ O ZERAN
LN 0003      DIMENSION PP(20),V(20),ULAM(20),AP(100),PU(20),VP(20)
LN 0004      1 CONTINUE
LN 0005      READ 77,N2,N1,XNADW,RO,PO
LN 0006      77 FORMAT(20X,I3,/I1,/F6.3,/F5.2,/F7.3)
LN 0007      READ 126,WSPOL
LN 0008      126 FORMAT(F7.6)
LN 0009      READ 127,NPES,NLPOM
LN 0010      127 FORMAT(I2I3)
LN 0011      D=3.8*XNADW/RO
LN 0012      READ 20,(PU(I),I=1,NPES)
LN 0013      20 FORMAT(10F6.2)
LN 0014      GOTO(6,7,8,909),N1
LN 0015      6 VN=43.01
LN 0016      VP(1)=137.4
LN 0017      VP(2)= 79.7
LN 0018      VP(3)= 45.2
LN 0019      VP(4)= 21.3
LN 0020      VP(5)= 5.2
LN 0021      GOTO 99
LN 0022      7 VN=34.49
LN 0023      VP(1)= 67.5
LN 0024      VP(2)= 40.8
LN 0025      VP(3)= 24.9
LN 0026      VP(4)= 13.7
LN 0027      VP(5)= 5.8
LN 0028      GOTO 99
LN 0029      8 VN=30.17
LN 0030      VP(1)= 70.5
LN 0031      VP(2)= 44.0
LN 0032      VP(3)= 27.0
LN 0033      VP(4)= 14.7
LN 0034      VP(5)= 7.0
LN 0035      GOTO 99
LN 0036      909 VN= 71.43
LN 0037      VP(1)=265.03
LN 0038      VP(2)=204.45
LN 0039      VP(3)=158.70
LN 0040      VP(4)=125.93
LN 0041      VP(5)=101.50
LN 0042      99 CONTINUE
LN 0043      DO 910 I=1,NLPOM
LN 0044      910 V(I)=VP(I)+VN
LN 0045      WMEA=0.
LN 0046      DO 29I=1,NPES
LN 0047      29 WMEA=WMEA+PU(I)*VP(I)
LN 0048      WMEA=WMEA/FLOAT(NPES)
LN 0049      READ 30,(PP(I),I=1,NLPOM)
LN 0050      30 FORMAT(10F6.2)
LN 0051      DO 2,I=1,NLPOM
LN 0052      2 ULAM(I)=PP(I)/(WMEA-PP(I)*(V(I)-D))/(PO-PP(I))
LN 0053      CALL LINREG(PP,ULAM,NLPOM,B,A,R,VAR,VARB,VARA)
LN 0054      VM=1./(PO*B+A)

```

C.d.

PROGRAM B E T OBLICZAJĄCY POWIERZCHNIE PROSZKÓW

```
LN 0053      C=1./VM/A
LN 0056      POW=HSPOL*VM
LN 0057      POWHL=POW/XNADW
LN 0058      BLA=SQRT(VARA)
LN 0059      BLB=SQRT(VARB)
LN 0060      PPH=(PO*B+A)**2
LN 0061      BLVM=PO*BLB/PPH+BLA/PPH
LN 0062      PPM=(VM*A)**2
LN 0063      BLC=A*BLVM/PPH+VM*BLA/PPH
LN 0064      BLP=HSPOL*BLVM/XNADW
LN 0065      BLA=BLA*100./A
LN 0066      BLB=BLB*100./B
LN 0067      BLVM=BLVM*100./VM
LN 0068      BLC=BLC*100./C
LN 0069      BLP=BLP*100./PDHHL
LN 0070      DO 11 I=1,NLPOH
LN 0071      AP(I)=PP(I)
LN 0072      J=I+NLPOH
LN 0073      AP(J)=ULAH(I)
LN 0074      JJ=I+2*NLPOH
LN 0075      11 AP(JJ)=B*PP(I)+A
LN 0076      PRINT 303
LN 0077      303 FORMAT(1H1,120(1H-))
LN 0078      PRINT 200,N2,N1
LN 0079      200 FORMAT(1H-,55X,*PROBA NR. *,I3,/,1X,*BIURETA NR. *,I3)
LN 0080      PRINT 100,A,B,R,VAR,VARA,VARB
LN 0081      100 FORMAT(1X,*PARAMETRY ROWNANIA ULAH=A+BP *,///
LN 0082      *1X,*A= *,E18.5,* B= *,E18.5,* WSP. KOR. = *,F8.5,//
LN 0083      *1X,*WARIANCJA =*,E18.5,* WARIANCJA A = *,E18.5,* WARIANCJA B =*
LN 0084      *,E18.5,////)
LN 0085      PRINT104,BLA,BLB
LN 0086      104 FORMAT(32X,*BLAD A      *,E18.5,* BLAD B      *,E18.5,* 0/0*,)
LN 0087      PRINT 103,VM,BLVM,C,BLC,POW,POWHL,BLP
LN 0088      103 FORMAT(1X,VM=*,E18.5,*BLAD = *,E18.5,* 0/0*,/1X,*C =*,E18.5,*BLAD
LN 0089      * = *,E18.5,* 0/0*,/1X,*P =*,E18.5,/50X,*POWIERZCHNIA HLASC'HA =*,
LN 0090      *E18.5,* BLAD = *,E18.5,* 0/0*)
LN 0091      CALL PLOT(N2,AP,NLPOH,3,50,1)
LN 0092      READ 300,I1
LN 0093      300 FORMAT(I1)
LN 0094      IF(I1)1,1,9
LN 0095      9 STOP
LN 0096      END
```

PROCEDURA LINREG REGRESJI LINIOWEJ

```
LN 0001      SUBROUTINE LINREG(X,Y,N,B,A,R,VAR,VARB,VARA)
LN 0002      DIMENSION X(1),Y(1)
LN 0003      SXY=0.
LN 0004      SX=0.
LN 0005      SY=0.
LN 0006      SX2=0.
LN 0007      SY2=0.
LN 0008      DO 11 I=1,N
LN 0009      SX=SX+X(I)
LN 0010      SY=SY+Y(I)
LN 0011      SXY=SXY+X(I)*Y(I)
LN 0012      SX2=SX2+X(I)*X(I)
LN 0013      SY2=SY2+Y(I)*Y(I)
LN 0014      11 CONTINUE
LN 0015      R=(N*SXY-SX*SY)/SQRT((N*SX2-SX**2)*(N*SY2-SY**2))
LN 0016      B=(N*SXY-SX*SY)/(N*SX2-SX**2)
LN 0017      A=(SY-B*SX)/N
LN 0018      VAR=0.
LN 0019      DO 22 I=1,N
LN 0020      22 VAR=VAR+(Y(I)-A-B*X(I))**2
LN 0021      VAR=VAR/(N-2)
LN 0022      VARB=N*VAR/(N*SX2-SX**2)
LN 0023      VARA=VARB*SX2/N
LN 0024      RETURN
LN 0025      END
```

PROCEDURA PLOT

```
LN 0001      SUBROUTINE PLOT(NO,A,N,M,NL,NS)
LN 0002      DIMENSION OUT(101),YPR(11),ANG(9),A(1)
LN 0003      1 FORMAT(1H1,60X,7H CHART ,I3,/)
LN 0004      2 FORMAT(1H ,F11.4,5X,101A1)
LN 0005      3 FORMAT(1H )
LN 0006      4 FORMAT(10H 123456789)
LN 0007      5 FORMAT(10A1)
LN 0008      7 FORMAT(1H ,16X,101H.
LN 0009      *
LN 0010      8 FORMAT(1H0,9X,11E10.3)
LN 0011      NLL=NL
LN 0012      IF(NS)16,16,10
```

```
LN 0013      10 DO 15 I=1,N
LN 0014      DO 14 J=I,N
LN 0015      IF(A(I)-A(J)) 14,14,11
LN 0016      11 L=I-N
LN 0017      LL=J-N
LN 0018      DO 12 K=1,M
LN 0019      L=L+N
LN 0020      LL=LL+N
LN 0021      F=A(L)
LN 0022      A(L)=A(LL)
LN 0023      12 A(LL)=F
LN 0024      14 CONTINUE
LN 0025      15 CONTINUE
LN 0026      16 IF(NLL) 20,18,20
LN 0027      18 NLL=50
LN 0028      20 PRINT1,NO
LN 0029      REWIND 13
LN 0030      WRITE(13,4)
LN 0031      REWIND 13
LN 0032      READ(13,5) BLANK,(ANG(I),I=1,9)
LN 0033      REWIND 13
LN 0034      XSCAL=(A(N)-A(1))/(FLOAT(NLL)-1)
LN 0035      M1=N+1
LN 0036      YMIN=A(M1)
LN 0037      YMAX=YMIN
LN 0038      M2=M*N
LN 0039      DO 40 J=M1,M2
LN 0040      IF(A(J)-YMIN) 28,26,26
LN 0041      26 IF(A(J)-YMAX) 40,40,30
LN 0042      28 YMIN=A(J)
LN 0043      GOTO 40
LN 0044      30 YMAX=A(J)
LN 0045      40 CONTINUE
LN 0046      YSCAL=(YMAX-YMIN)/100.0
LN 0047      XB=A(1)
LN 0048      L=1
LN 0049      MY=M-1
LN 0050      I=1
LN 0051      45 F=I-1
LN 0052      XPR=XB+F*XSCAL
LN 0053      IF(A(L)-XPR) 50,50,70
LN 0054      50 DO 55 IX=1,101
```

C.d.

PROCEDURA PLOT

```
LN 0055      55 OUT(IX)=BLANK
LN 0056      DO 60 J=1,MY
LN 0057      LL=L+J*N
LN 0058      JP=((A(LL)-YMIN)/YSCAL)+1.0
LN 0059      OUT(JP)=ANG(J)
LN 0060      60 CONTINUE
LN 0061      PRINT 2,XPR,(OUT(IZ),IZ=1,101)
LN 0062      L=L+1
LN 0063      GOTO 80
LN 0064      70 PRINT 3
LN 0065      80 I=I+1
LN 0066      IF(I-NLL)45,84,86

LN 0067      84 XPR=A(N)
LN 0068      GOTO 50
LN 0069      86 PRINT 7
LN 0070      YPR(1)=YMIN
LN 0071      DO 90 KN=1,9
LN 0072      90 YPR(KN+1)=YPR(KN)+YSCAL*10.0
LN 0073      YPR(11)=YMAX
LN 0074      PRINT 8,(YPR(IR),IR=1,11)
LN 0075      RETURN
LN 0076      END
```

TYPOWY WYDRUK KOMPUTEROWY WYNIKÓW OBLICZEN

Wykres zależności  $f(P)$  generowany przez emc. Na osi pionowej oznaczono wartości P - ciśnienie pomiaru, na osi poziomej  $f(P)$ . Cyframi "1" oznaczono wartości pomiarowe, zaś "2" - wartości wyliczone.

BIURETA NR. 1  
PARAMETRY ROZHANIA ULAM: A+BP

PRÓBA NR. 410

A = .71439E-06 WSP. KOR. = .99998  
WARIANCJA = .26542E-13 WARIANCJA A = .36068E-13 WARIANCJA B = .11062E-17

V1 = .42878E+04 BŁĄD = .43885E+00 D/O  
C = .32547E+03 BŁĄD = .27024E+02 D/O  
P = .22888E+02  
POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA = .36981E+01 BŁĄD = .43895E+00 D/O

CHART 410

78.5000 2

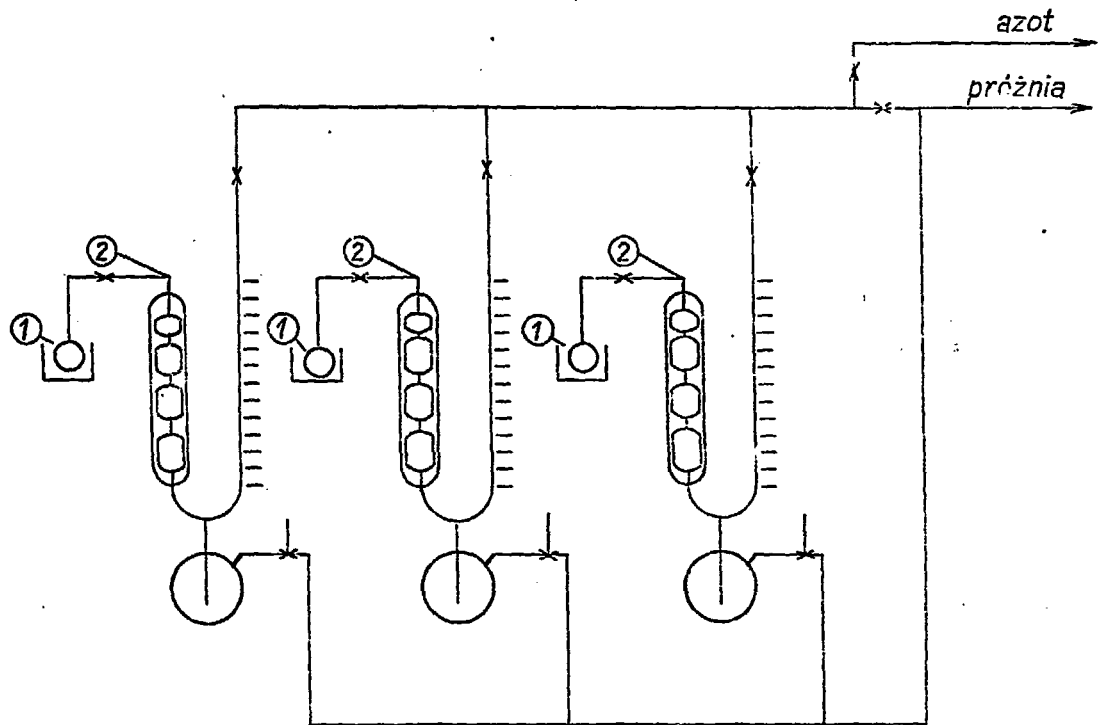
144.2704 2

457.9898 12

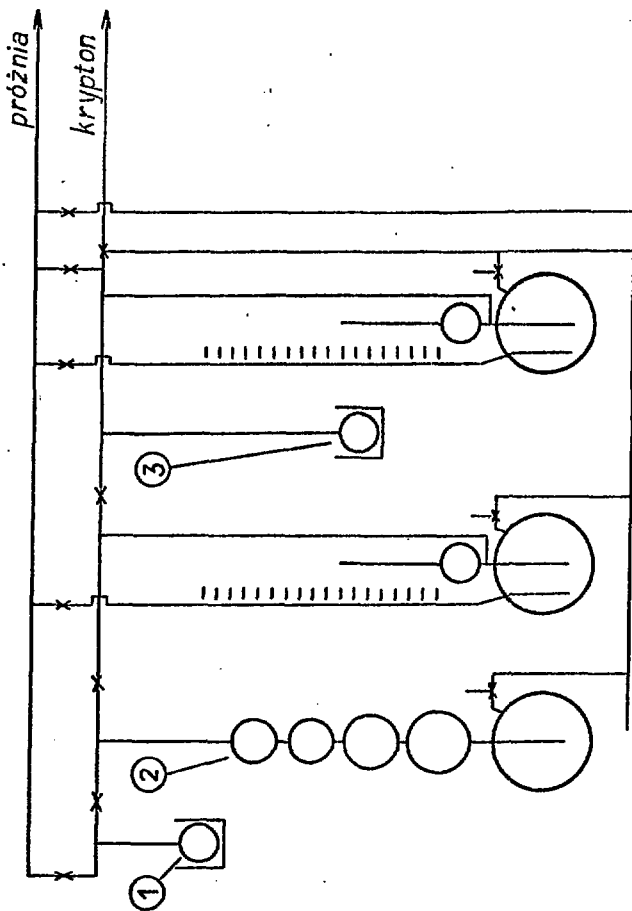
243.6327 2

273.2500 2  
.2375E-04 .295E-04 .357E-04 .409E-04 .466E-04 .523E-04 .581E-04 .638E-04 .695E-04 .752E-04 .809E-04





Rys.1. Schemat trójstanowiskowego aparatu do oznaczeń azotem.  
1 - naczynko pomiarowe, 2 - biurety gazowe.



Rys.2. Schemat aparatu do oznaczeń kryptonem.  
 1 - naczynko pomiarowe, 2 - biureta gazowa,  
 3 - stanowisko do pomiaru  $P_{O-Kr}$ .