



中华人民共和国国家标准

GB/T 19587—2017/ISO 9277:2010
代替 GB/T 19587—2004

气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

Determination of the specific surface area of solids by gas
adsorption using the BET method

(ISO 9277:2010, IDT)

2017-09-29 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号	3
5 原理	4
6 步骤	6
7 吸附数据的分析	12
8 试验报告	14
9 标样的使用	14
附录 A (资料性附录) 一些常用吸附质的横截面积	15
附录 B (资料性附录) BET 法用有证的标准样品	16
附录 C (资料性附录) 微孔材料的表面积	18
参考文献	21

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 19587—2004《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》。

本标准与 GB/T 19587—2004 相比主要技术变化如下：

- 增加了 BET 法适用的吸附等温线类型及有关化学吸附的内容；
- 增加了吸附体积、大孔、介孔、微孔等若干个术语；
- 对表 1 中部分符号做了增减；
- 原理部分有较大改动；
- 增加了图 1 吸附等温线的 IUPAC 分类；
- 删除了原标准中的图 2、图 6、图 7 及相关说明，对部分图进行了改动；
- 对标准的章节内容作了改动；
- 增加了“9 标样的使用”。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 9277:2010《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)和全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会(SAC/TC 168)归口。

本标准起草单位：广州有色金属研究院、西安赛隆金属材料有限责任公司、北京精微高博科学技术有限公司、西北有色金属研究院、北京粉体技术协会、国家纳米科学中心、中机生产力促进中心。

本标准主要起草人：谭立新、刘辛、蔡一湘、王利、贺卫卫、高原、周素红、陈金妹、高洁、闫晓英、侯长革。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19587—2004。

气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

1 范围

本标准规定了气体吸附 BET 法测定分散的(例如纳米粉)或多孔的固体物质的整个(见注释)外部和内部通孔的比表面积的方法^[1]。

注:对表面具有化学不均匀性的固体,例如金属催化剂,BET 法测得的整个表面积中,金属部分的表面积能够通过化学吸附法测得。

BET 法适用于具有 II 型(分散的、无孔或大孔固体)和 IV 型(介孔固体,孔径在 2 nm~50 nm 之间)吸附等温线的固态物质。对于气体分子难以到达的孔隙,其表面积测不到。BET 法不适用于对气体分子有吸收性的固态物质。

微孔材料(I 型等温线)的比表面积测定在附录 C 中有叙述。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 8213 工业用化学品 取样技术 从粉体到粗糙块体不同形状颗粒的固体化学品(Chemical products for industrial use—Sampling techniques—Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps)

ISO 14488 颗粒材料 颗粒特性的测定用取样和样品分离(Particulate materials—Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

吸附 adsorption

吸附气体在固体材料外表面和可到达的内表面上的富集。

[ISO 15901-2:2006^[2], 定义 3.4]

3.2

物理吸附 physisorption

吸附质弱的键合:压力和温度微小变动即可引发过程逆转的吸附。

[ISO 15901-3:2007^[3], 定义 3.13]

3.3

吸附质 adsorbate

被吸附的气体。

[ISO 15901-2:2006^[2], 定义 3.1]

3.4

吸附物质 adsorptive

可被吸附的气体或蒸汽。

[ISO 15901-2:2006^[2], 定义 3.5]

3.5

吸附剂 adsorbent

发生吸附的固体材料。

[ISO 15901-2:2006^[2], 定义 3.3]

3.6

等温线 isotherm

恒定温度下, 气体吸附量与气体平衡压力之间的关系曲线。

[ISO 15901-2:2006^[2], 定义 3.10]

3.7

吸附体积 volume adsorbed

标准状态下与吸附量等效的气体体积。

[ISO 15901-2:2006^[2], 定义 3.22]

3.8

吸附量 adsorbed amount

在给定压力 p 和温度 T 下吸附的气体摩尔数。

注 1: 吸附量用摩尔表示。

注 2: 改写 ISO 15901-3:2007^[3], 定义 3.6。

3.9

单层吸附量 monolayer amount

在吸附剂表面形成单分子层的吸附质摩尔数。

[ISO 15901-3:2007^[3], 定义 3.8]

3.10

表面积 surface area

在指定条件下由给定方法测得的表面积的总和。

[ISO 15901-1:2006^[1], 定义 3.25]

注: 对本标准而言, 该表面积包括固体外表面积和吸附质可进入的大孔、介孔和微孔的内表面积之和。

3.11

比表面积 specific surface area

单位质量固态物质的表面积。

3.12

分子横截面积 molecular cross-sectional area

完全单层吸附时, 吸附质分子所占有的面积。

3.13

大孔 macropore

孔宽大于 50 nm 的孔。

注: 根据 ISO 15901-3:2007^[3], 定义 3.10。

3.14

介孔 mesopore

孔尺寸介于 2 nm~50 nm 之间的孔。

[ISO 15901-3:2007^[3], 定义 3.11]

3.15

微孔 micropore

孔尺寸小于或约等于 2 nm 的孔。

注:根据 ISO 15901-3:2007^[3],定义 3.12。

3.16

相对压力 relative pressure

平衡压力 p 与饱和蒸气压 p_0 的比值。

[ISO 15901-3:2007^[3],定义 3.15]

3.17

平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure

吸附物质与吸附质的平衡压力。

[ISO 15901-2:2006^[2],定义 3.7]

3.18

饱和蒸气压 saturation vapour pressure

吸附温度下,吸附质大量液化时的蒸气压。

[ISO 15901-2:2006^[2],定义 3.20]

3.19

自由空间 free space

顶部空间 head space

死空间 dead space

死体积 dead volume

除去试样体积以外的样品室的体积。

4 符号

本标准引用的符号及国际单位见表 1。为了便于比较,IUPAC(国际理论和应用化学联合会)符号^{[7],[8]}也有列出。这些符号可能不同于国际标准中使用的符号。样品的质量均用克为单位。

表 1 符号

符号	释义	单位
a_m	分子横截面积	nm^2
a_s	比表面积	m^2/g
C	BET 常数	1^a
L	阿伏伽德罗常数($=6.022 \times 10^{23}$)	mol^{-1}
m	试样质量	g
m_a	比吸附质量	1^a
n_a	比吸附量	mol/g
n_m	单分子层吸附量	mol/g
$n_{m,mp}$	由多点法测量导出的单层吸附量	mol/g
$n_{m,sp}$	由单点法测量导出的单层吸附量	mol/g
p	平衡吸附压力	Pa
p_0	饱和蒸气压	Pa
p/p_0	相对压力	1^a
R	理想气体常数($=8.314$)	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

表 1 (续)

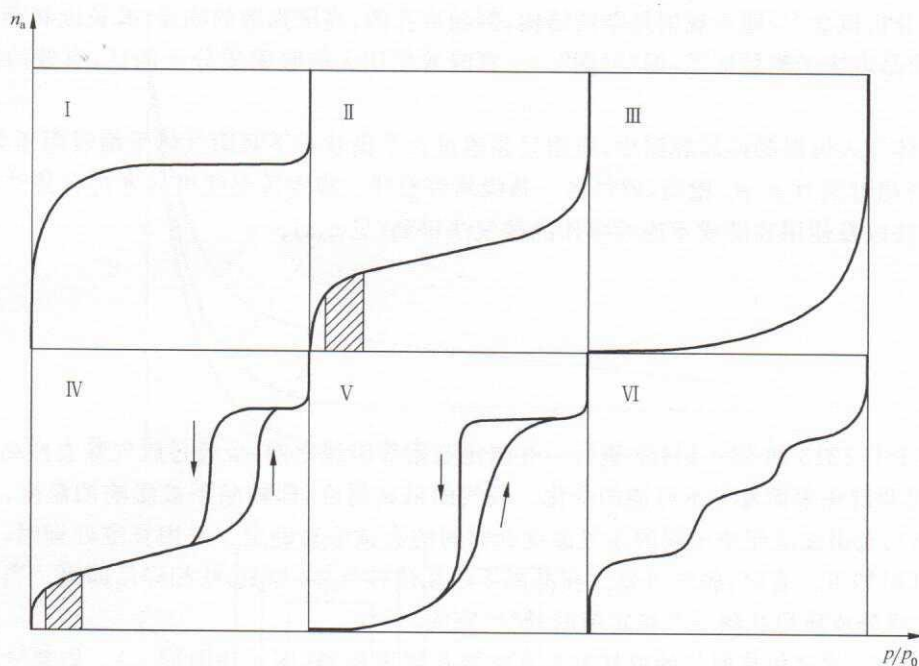
符号	释义	单位
r_s	均匀无孔的球体半径	nm
t	时间	min
T	温度	K
V_a	比吸附体积	cm ³ /g
$V_{p,micro}$	比微孔体积	cm ³ /g
ρ	密度	g/cm
u_c	BET 标样所确定的比表面积的标准不确定度	m ² /g
k	与标准不确定度相关的包含因子	1 ^a
U	BET 标样所确定的比表面积的扩展不确定度(= ku_c)	m ² /g
^a 根据 ISO 80000-1:2009 ^[4] , 3.8, 注 3, 对于任何量纲为 1 (目前常定为“无量纲”) 的量, 规定其单位为 1。		

5 原理

BET 法只适用于 II 型(分散的、无孔或大孔固体)和 IV 型(介孔固体, 孔径在 2 nm~50 nm 之间)的吸附等温线(如图 1 所示)。气体分子难以到达的孔隙其表面积测试不到。BET 法不能有效地应用于对气体分子有吸收性的固体。

该方法涉及对图 2 所示的在固体颗粒外部和可到达的内部孔隙表面形成单分子层的吸附质或吸附气体量的测定。可用 BET 公式(1)根据吸附等温线求出试样表面气体单分子层的吸附量。只要是通过弱键物理吸附(范德华力)在固体表面并且在相同温度下通过降低压力可以脱附的任何气体都可以使用。

通常沸点为约 77.3 K 的氮气是最合适的吸附气体。有时沸点为 87.27 K 的氩气也是一种很好的用于比表面积测量的吸附气体(尤其是对石墨化的碳和羟基氧化物表面而言, 见表 A.1, 脚注 a)。氩气是一种具有化学惰性的单原子气体, 尽管氩气和氮气的极化率非常相似, 但其对称电子壳层结构完全不同于氮气。



说明：
 n_a —— 比吸附量；
 p/p_0 —— 相对压力。

图 1 吸附等温线的 IUPAC 分类
 (典型的 BET 测试范围为 II 型和 IV 型等温线图阴影区域)

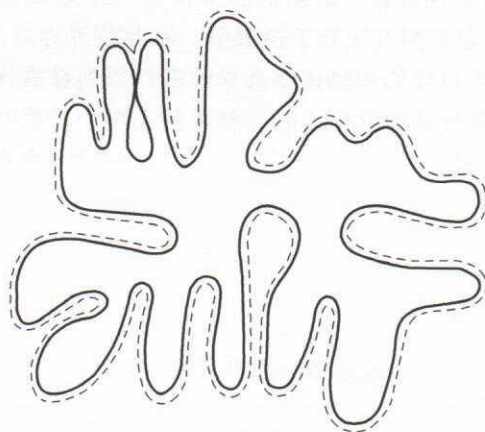


图 2 横截面示意图——用虚线表示吸附法所测定的颗粒表面积

对于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右或者更小的低比表面积样品,使用氮气测量时仪器的灵敏度不够,因此建议在液氮温度下用氩作吸附气体来测定比表面积。由于氩在 77.3 K 时的饱和蒸汽压约低至 0.35 kPa ,与在相同温度下的氮吸附相比,对未吸附气体的“死空间”的校正(见 3.19)明显减少(到 $1/300$ th),以致在允许的准确度内能够测量低摄取吸附气体的体积。虽然 77.3 K 与氩的三相点温度相比低了 38.5 K ,从微量量热法和中子衍射研究有一些证据表明,在 BET 区域中的吸附质很可能处于液体状态,因此过冷液体的值可以作为 p_0 的有效值来制作 BET 图。

用不同吸附气体测量时,由于分子横截面积、孔连通性和测量温度的不同,结果会有偏差。此外,众

所周知的分形分析概念^[8],即不规则复杂的结构,例如多孔的、高度弥散的物质,其长度和面积的测量值不是绝对的,而是取决于测量标尺,即“尺度”。这意味着使用大的吸附质分子的话,有效的测量面积会减少。

将吸附气体导入恒温的样品容器中,吸附量是通过在平衡状态下吸附气体平衡吸附压力 p 来测量的,对吸附量与相对压力 p/p_0 做图,就得到一条吸附等温线。吸附等温线可以通过容量法、重量法,气相色谱法等方法以及使用连续或不连续操作的载气法得到(见 6.3)。

6 步骤

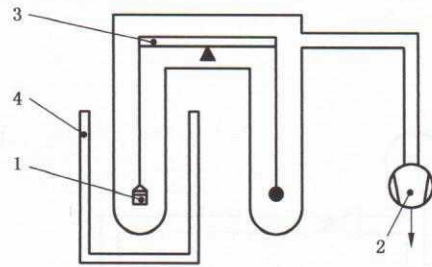
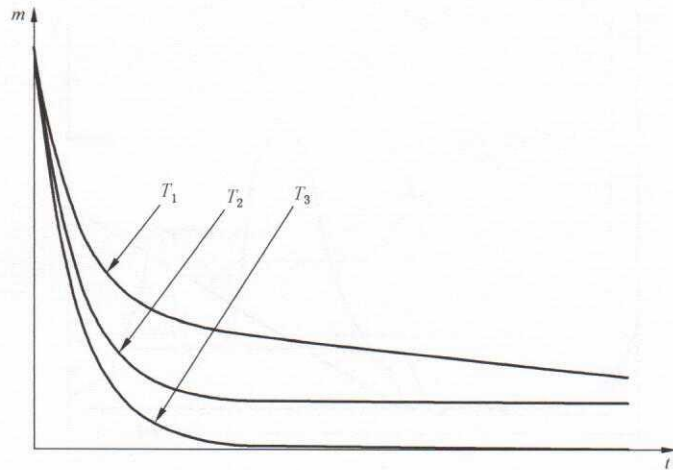
6.1 制样

取样应按 ISO 8213 和 ISO 14488 进行。在测定吸附等温线之前,应通过脱气除去样品表面的物理吸附物质,同时要避免表面发生不可逆的变化。脱气的最高温度,即样品不被影响的温度,可以通过热重分析(见图 3)、光谱法或使用不同的脱气温度和时间的尝试法来确定。采用真空处理时,真空度达到约 1 Pa 或更低时即可。有时,脱气可通过在高温下采用惰性气体(如氮)吹扫样品即可。当残留气体压力 p 或者样品成分或质量达到一个稳定值时,脱气完成。

使用真空技术,将已加热脱气的盛样器与真空泵和管道隔离(图 4 中时间 t_i)。如果气压稳定不变达 15 min~30 min,则脱气完全。稳定不变的气压也可以证明系统没有泄漏。比表面积与脱气样品的质量有关。

脱气后,将盛样器冷却到测试温度。应注意:由于在低气压下盛样器内热导率降低,样品温度需要一些时间才能达到平衡。

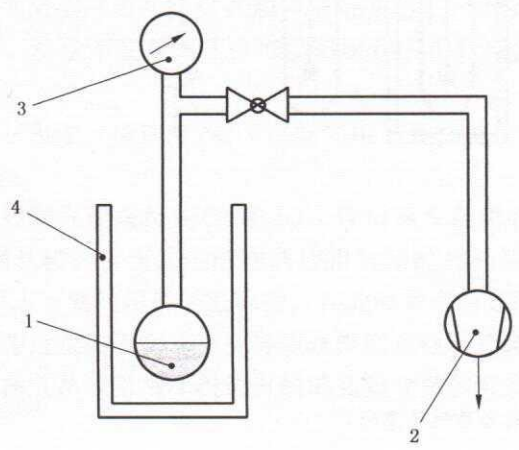
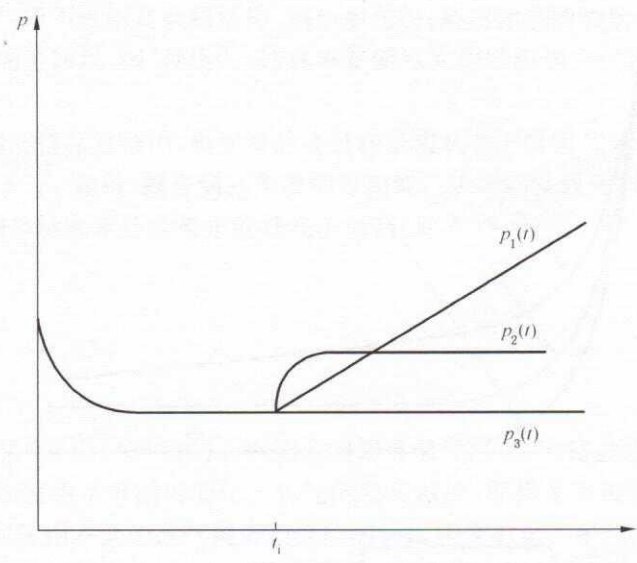
对于敏感样品,建议通过控制气压来加热(见图 5)。这包括在真空状态下根据多孔材料脱气时的气压变化来改变加热速率。当从样品表面脱附的物质使得气压超过极限值 p_L 时(通常约为 7 Pa~10 Pa),要停止升温,保持温度恒定直到气压低于极限值。在此临界点后系统可继续升温。加热过程应避免微孔材料结构发生变化,因为过快的加热速率会导致蒸汽剧烈释放,破坏材料脆弱的结构。此外该方法非常安全,它能在水或其他蒸气从非常细小粉体材料的孔隙中释放时防止样品扬析。



说明：

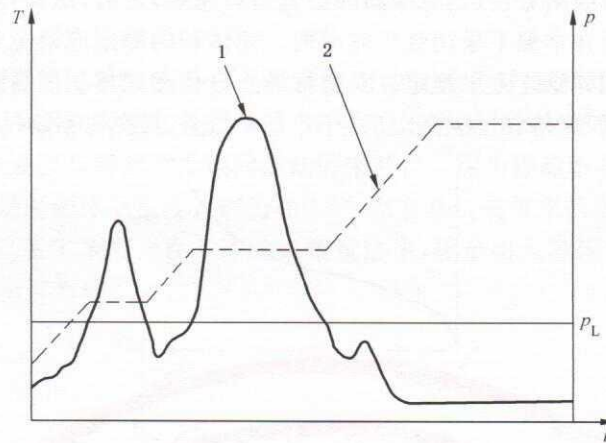
- m —— 样品质量；
- t —— 脱气时间；
- T_1 —— 温度太低，需长时间脱气；
- T_2 —— 最佳温度；
- T_3 —— 温度太高，因样品分解导致气体逸出；
- 1 —— 样品；
- 2 —— 真空系统；
- 3 —— 天平；
- 4 —— 加热炉。

图3 脱气热重分析控制



- 说明：
- p —— 压力；
 - t_i —— 样品隔离时间；
 - $p_1(t)$ —— 脱气完全，密封好；
 - $p_2(t)$ —— 脱气不完全；
 - $p_3(t)$ —— 漏气；
 - 1 —— 样品；
 - 2 —— 真空系统；
 - 3 —— 压力计；
 - 4 —— 加热炉。

图 4 脱气压力控制



说明:

- p —— 压力;
- T —— 温度;
- t —— 时间;
- p_L —— 固定压力限制;
- 1 —— 压力曲线;
- 2 —— 温度曲线。

图 5 受控压力下的加热

6.2 试验条件

测量的精确度取决于下列条件的控制:

- a) 在分析过程中应监测吸附气体的温度或者 p_0 值。
- b) 吸附气体以及任何用来校定体积或载气用的氮气纯度至少为 99.99% (体积分数)。必要时应干燥和净化气体,例如从氮气中除去氧气。
- c) 吸附气体的饱和蒸汽压力 p_0 的温度测量既可以使用氮蒸气压温度计直接测定,也可以通过测量恒温槽内液体的温度来监测和测定。
- d) 结果的有效性取决于细致地取样和样品的制备。

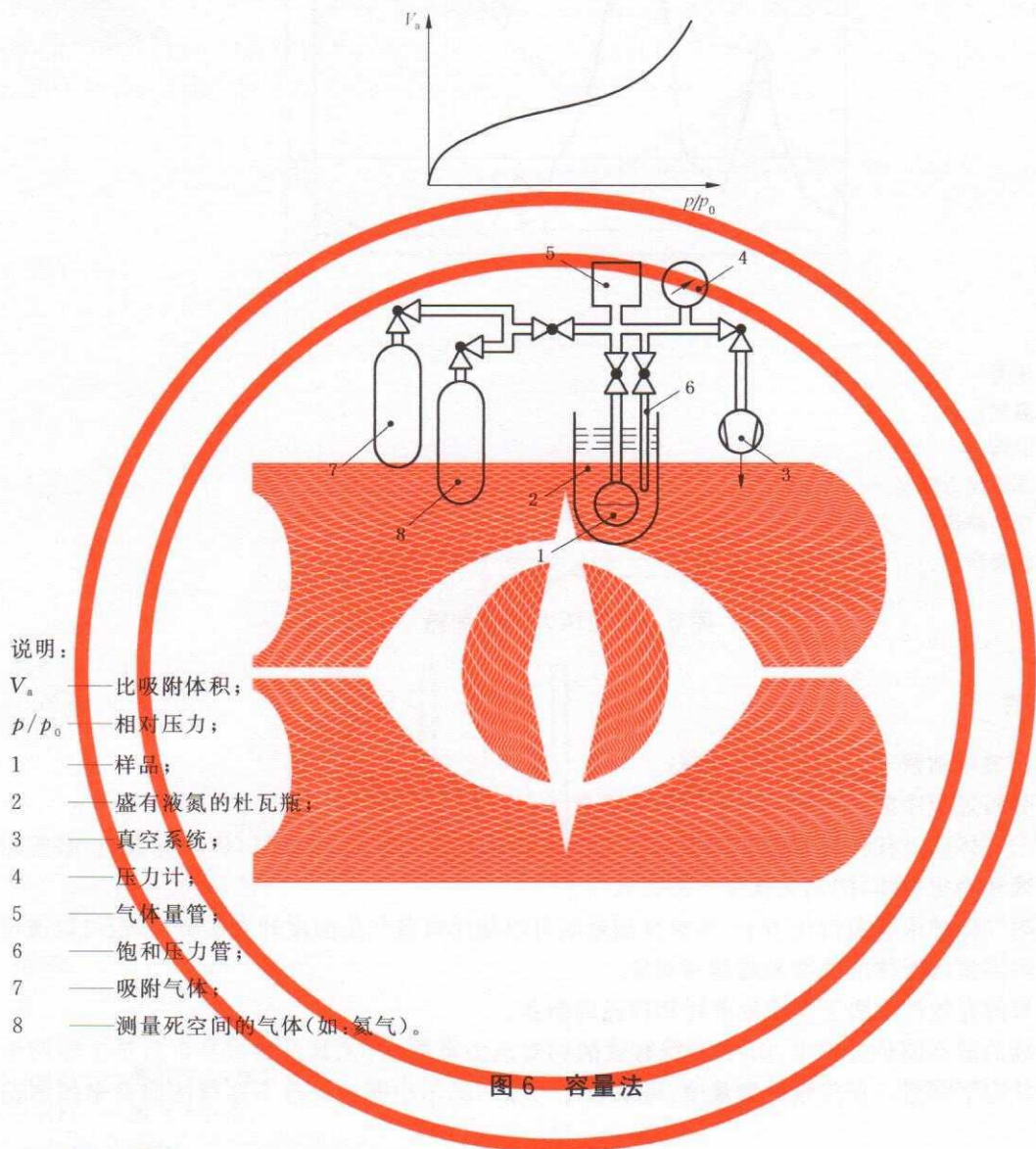
在不连续的静态测量过程中, BET 方程有效的相对压力范围内(尤其是 0.05~0.3)至少有四个点应当在平衡状态下测量。在连续的测量中,可以通过气流的偶尔中断或通过不连续法测量来控制偏离平衡。

6.3 被吸附的气体量的测定方法

6.3.1 静态容量法

在静态容量法中,将已知量的吸附气体通入处于吸附温度下的样品室中(见图 6)。在有限的固定容积中,因样品开始吸附气体导致气压下降,直到吸附达到平衡。在平衡压力下被吸附的气体量是加进去的气体和仍然保留为气相的吸附气体量之差。测量压力的同时还需测量系统的体积和温度。很容易通过惰性气体如氮气的气体膨胀来测定体积。死体积应在测量吸附等温线之前或之后来确定。在测量温度下系统的体积是用氮气进行标定的。应注意有些材料会吸收或吸附氮气。在这种情况下,吸附等温线测定完后要进行修正。如果死体积的测定可以与吸附量的测定分开,则可避免使用氮气。样品室的体积可以在室温下用氮气测定。随后在相同的实验条件下(温度和相对压力范围)可做一个空白试

验作为吸附测量。开始进行吸附分析(当氮吸附的影响可以忽略)之前,试样体积的修正通过输入样品的密度或通过比重瓶测量在常温下采用氮气完成的。死体积的测定应避免使用测差法,即通过与差动传感器连接的标准管和试样管之差来测定。在进行样品分析和死体积测量过程中,除非另外补充液氮,建议杜瓦瓶内的液氮液面保持在至少高出试样 15 mm 以上,且变化不超过 1 mm。



6.3.2 动态容量法

动态容量法与静态容量法类似,差别在于它的气体连续不断以一个相对低的流速流过样品而不是一系列的批量投放。通过该方法,样品室中气体压力的变化在一个可控的流速下连续测量。气体的吸附量是通过吸附气体压力的上升速率与非吸附气体(如用于校准的氮气)压力上升速率之间的对比来测定。另一个可以直接测定气体的吸附量的方法是测量通入了同样体积的吸附气体后参考管和样品管的气压差。其中一个体积是通过一个流量控制阀与试样管连接,同样的另一体积与一个无样品的平衡管相连。由于气体连续不断地引入,在某些情况下,与静态容量法相比,动态容量法可以在更短的时间内完成分析。特别要注意气体流速要足够低,以确保在所有时间内吸附气体与吸附质接近平衡。建议按条款 6.3.1 中所描述的那样要求来测定死体积和控制杜瓦瓶内液氮液面。

6.3.3 重量法

在连续式重量法中,用一个灵敏的微量天平测量吸附的气体质量同压力的关系(见图7)。在测量吸附等温线之前,需要测量天平和样品在吸附气体中于室温下的浮力。借助于平衡臂设备,天平的浮力可以消除,样品的密度可以通过与样品密度相同的砝码来补偿。因为样品不与温控器接触,所以要确保样品一直处于测量温度。应监测样品温度。因为在1 Pa左右热气流带来的干扰最大,所以等温线的零点应在低于 10^{-2} Pa的真空度下测量。在非连续式重量法中,逐步引入吸附气体,而压力保持不变,直到样品的质量达到一个恒定值为止。

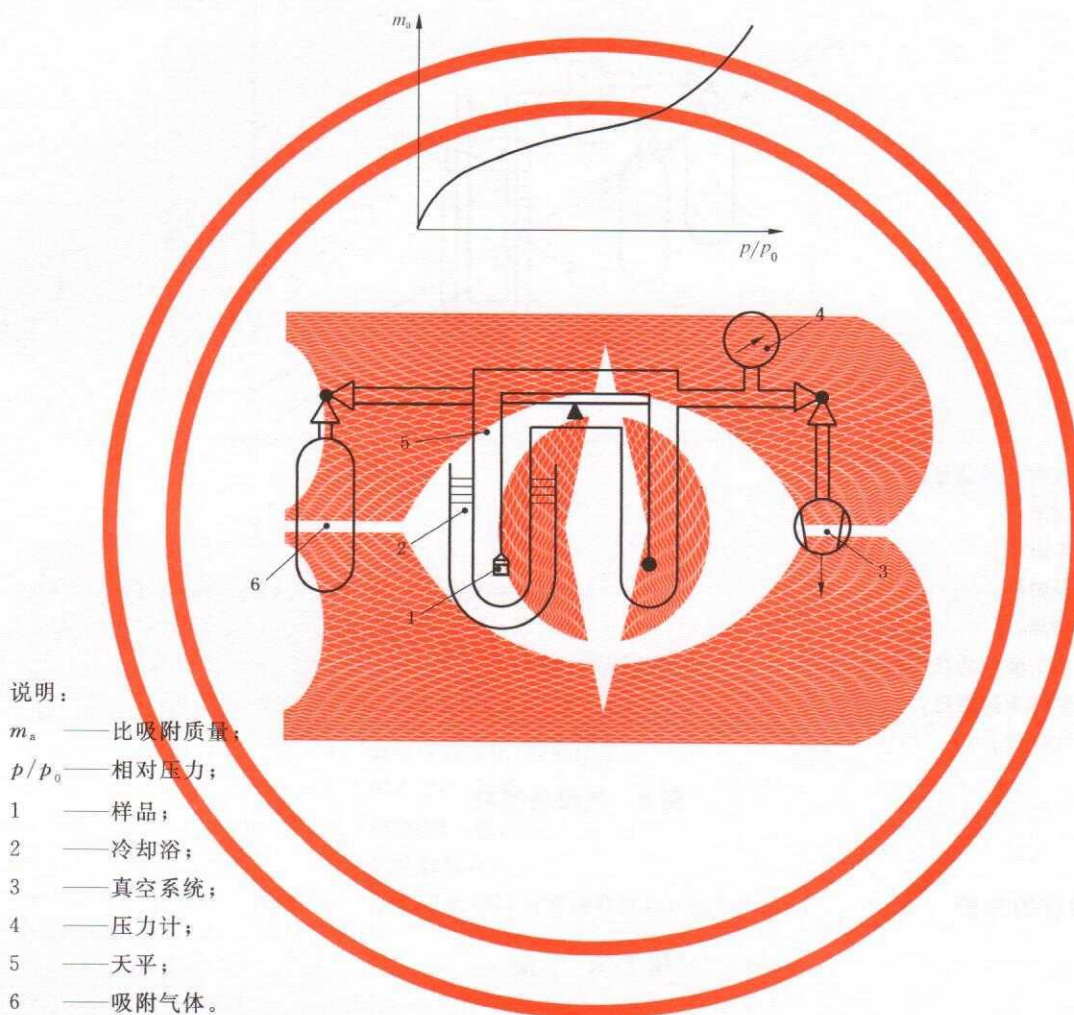
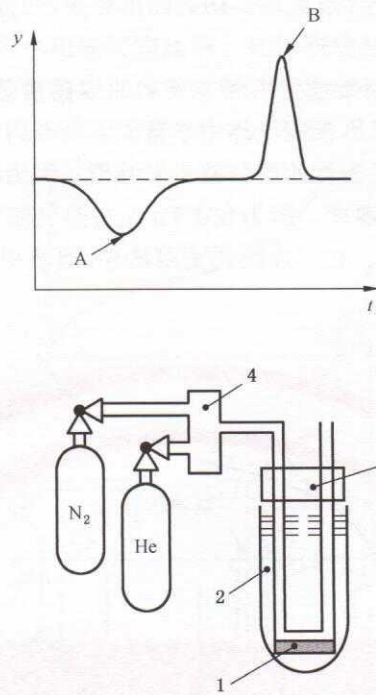


图7 重量法

6.3.4 气相色谱法

在气相色谱法中,吸附气体和载气(氦气)两种气体以一定比例混合后流过试样(见图8)。由于样品的吸附,吸附气体的浓度减少。与初始混合气体相比,浓度的减少可通过气体探测器(通常是一个热传导器)产生一个与时间成函数关系的吸附峰信号。当把液氮移开样品后,又可检测到一个脱附峰。脱附峰更尖锐,能够被更好地整合,所以被首先用来评价初始的吸附气体量。为防止信号被热扩散干扰,要用已知体积的纯吸附气体来校准探测器,样品的检测峰和标准峰其大小应当类似^[9]。



说明:

- y — 探测器的信号;
- t — 时间;
- A — 吸附峰;
- B — 脱附峰;
- 1 — 样品;
- 2 — 盛有液氮的杜瓦瓶;
- 3 — 热导率探测器;
- 4 — 气体混合器。

图 8 气相色谱法

7 吸附数据的分析

7.1 概述

用被吸附气体的量 n_a [单位为摩尔每克 (mol/g)], 标绘在对应横坐标为相对压力 p/p_0 的等温吸附线的纵坐标上。单分子层吸附量 n_m , 可用 BET 式(1)计算:

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(1)$$

注: 除了 BET 参数之外, 修正过的方程还包括一个额外的参数 C , 其限制了吸附剂表面上吸附层的数量^[10]。虽然由 IUPAC 推荐的双参数 BET 方程允许多层吸附^[11], 但它给出了介孔材料的可比性结果。

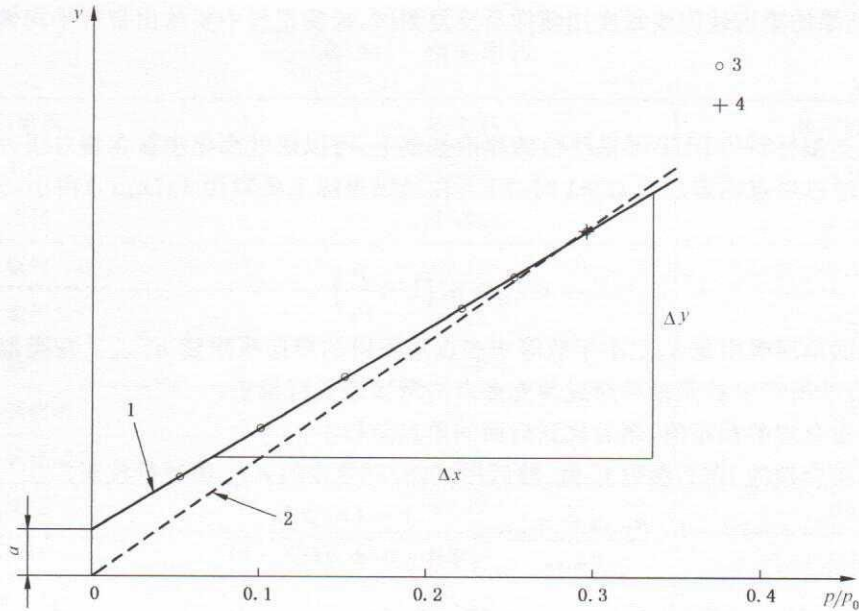
7.2 多点法测定

7.2.1 在 BET 图中, $(p/p_0)/[n_a(1-p/p_0)]$ 标绘为纵坐标, p/p_0 为横坐标(见图 9)。在相对压力 p/p_0 为 0.05~0.30 范围内, $y = a + bx$ 通常是线性的, 截距 a 要求为正。由线性回归法求出斜率 $b =$

$\Delta y/\Delta x = (C-1)/(n_m C)$ 和截距 $a = 1/(n_m C)$ 。单分子层吸附量可通过式(2)和式(3)计算:

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$C = \frac{b}{a} + 1 \quad \dots\dots\dots (3)$$



说明:

- $y = (p/p_0) / [n_s(1 - p/p_0)]$ —— BET 方程的纵坐标;
- p/p_0 —— 相对压力;
- a —— 纵坐标的截距;
- Δx —— 横坐标的变化(斜率计算);
- Δy —— 纵坐标的变化(斜率计算);
- 1 —— 多点 BET 拟合;
- 2 —— 单点 BET 线;
- 3 —— 试验数据点;
- 4 —— 选作单点 BET 计算的数据点。

图 9 BET 图

质量比表面积 a_s 可通过评估整个单层中每个分子占据的平均面积所得到的单层吸附量按式(4)计算:

$$a_s = n_m a_m L \quad \dots\dots\dots (4)$$

一个氮气分子在 77.3 K 时的横截面积 $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ 。则式(4)可以变为式(5):

$$a_s = 9.76 \times 10^4 n_m \quad \dots\dots\dots (5)$$

对无孔隙的球体,样品单位质量的比表面积由式(6)计算:

$$a_s = \frac{3}{\rho r_s} \quad \dots\dots\dots (6)$$

7.2.2 其他吸附质的分子横截面积值可以在参考文献中找到 [12]~[16]。一些被普遍认可的分子横截面积值列在附录 A 中。

7.2.3 对于一些材料(主要是微孔吸附剂,见附录 C)和吸附气体,在较低的相对压力区间范围内其

BET 图呈线性。BET 图的线性不能证明测量的有效性,此外还要求 $n_a/n_m \approx 1$ 。如果无法获得直线或有一个负截距时,BET 法不适用。在 $100 < C < 200$ 范围内,等温线在 $p/p_0 \approx 0.1$ 的附近出现弯曲,单分子层理论的完整性则变得非常有证据,BET 法可以很好拟合。

7.2.4 C 值大于 200 可能表明存在微孔。C 值可以作为吸附质和吸附剂相互作用力的一个指标,但不能用来定量计算吸附焓。由测量值或线性回归的不确定性所导致的误差评估并不包括所有的误差来源。相反,测试结果的重现性需要每次用新样品反复测试,检测报告中要给出带有平均偏差的平均值。

7.3 单点法测定

建立在特殊类型材料的 BET 图呈线性的理论上,可以通过简化步骤在相对压力为 0.2~0.3 之间的等温线上只通过单点测定。当 $C \gg 1$ 时,BET 曲线纵坐标上的截距 $1/(n_m C)$ 很小,公式(1)可以简化为式(7):

$$n_{m,sp} = n_a \left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

单点法测得的单层吸附量 $n_{m,sp}$ 小于或等于多点法测得的单层吸附量 $n_{m,mp}$ 。在类似材料的样品上进行测量时,单点法所产生的误差可通过预先多点法测试来进行校正:

- 或是求出合理的截距值,然后代到后面的单点分析中;
- 或是求出合理的 BET 参数 C 值,然后用式(8)对单点的 $n_{m,sp}$ 值进行校正:

$$\frac{n_{m,mp} - n_{m,sp}}{n_{m,mp}} = \frac{1 - (p/p_0)}{1 + (p/p_0)(C - 1)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 实验室、设备型号、操作者、检测日期;
- c) 样品标识(样品的特征),例如:样品来源,化学成分,纯度,取样方法,样品细分;
- d) 样品预处理和脱气条件,如真空或在惰性气体里脱气,脱气温度和时间;
- e) 脱气样品的质量;
- f) 测定吸附等温线的实验方法,如:容量法,重量法,静态或连续供气,单点法测量,死空间或浮力校准;
- g) 吸附气体(化学性质,纯度);
- h) 吸附等温线(n_a 与相对压力 p/p_0 的图),测试温度;
- i) 评价参数:多点或单点测试,BET 图或线性区间,单分子层吸附量 n_m ,BET 参数 C,所用分子的横截面积;
- j) 比表面积;
- k) 用于仪器性能测试和结果验证的有证标准样品或实验室用标样。

9 标样的使用

为保证数据的可靠性,仪器应定期地用有证的标准样品或质量可控的参比物质进行校准。参比物质可以是内部产生的二级标样,该标样应与有证的标准样品进行比对。附录 B 中列有一些国内外机构或组织提供的认证标样和目前适合 BET 法的认证标样。

附录 A

(资料性附录)

一些常用吸附质的横截面积

表 A.1 横截面积

吸附质	温度/K	参考值/nm ²
氮气	77.35	0.162 ^a
氩气	77.35	0.138 ^b
氩气	87.27	0.142
氩气	77.35	0.202
氩气	77.35	0.168
二氧化碳	195	0.195
二氧化碳	273.15	0.210
氧气	77.35	0.141
水	298.15	0.125
正丁烷	273.15	0.444
正庚烷	298.15	0.631
辛烷	298.15	0.646
甲苯	293.15	0.430

^a 在石墨化碳和羟基氧化物的表面,氮四极的排列方向是取决于羟基基团的表面密度,因为氮分子倾向于相互垂直作用于羟基基团的表面。这导致氮分子的横截面积值减少。对这些物质的表面积 BET 测试推荐在液氮温度(87.3 K)下使用氩气吸附。

^b 与在 87.3 K 氩吸附相反,在 77.3 K 使用氩气(该温度低于氩的三相点约 6.5 K)被认为比氮气吸附更不可靠。这是因为在 77.3 K,所有无孔吸附剂的氮等温线都是 II 型,而在 77.3 K 氩等温线是 II 型和 VI 型的。这些以及其他的差异表明,在 77.3 K,氩气的单层结构可能是主要依赖于吸附剂的表面化学性能。在 77.3 K,氩气的横截面积不确定。在表里给出的数值 0.138 nm² 是基于密排液体单分子层基础上,也可以认为是常规值。然而,在文献中也有使用 0.166 nm² 的数值。

附录 B
(资料性附录)
BET 法用有证的标准样品

目前有证的标准样品可以从德国 BAM¹⁾、比利时 IRMM¹⁾、美国 NIST¹⁾ 和日本 APPIE¹⁾ (见表 B.1 与参考文献[17]) 获得。其他的和新的有证标准样品可在 COMAR 查询, 这是有证标样的国际数据库 (www.comar.bam.de)。

Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung (BAM)
部门 1, 分析化学, 标准样品
Richard-Willstätter-Straße 11,
D-12489 BERLIN
德国
<http://www.bam.de/>

欧洲委员会——联合研究中心
标准物质和测量研究所(IRMM)
标准物质的单位, 经办人, 标准物质的销售
Retieseweg 111,
B-2440 GEEL
Belgium(比利时)
<http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/homepage.htm>

标准物质的国家标准编制
美国国家标准与技术研究所(NIST)
100 Bureau Drive, Stop 2322
GAITHERSBURG
MD 20899-2322
USA(美国)
<http://www.nist.gov/>

日本粉末过程工业和工程协会(APPIE 日本)
No.5 Kyoto Bldg., 181 Kitamachi
Karasuma-dori, Rokujo-agaru, Shimogyo-ku
KYOTO 600-8176
Japan(日本)
<http://www.appie.or.jp/english/>

1) 例如某供应商提供商业用有证标准样品。这些信息是为了给本标准使用者提供方便, 不构成 ISO 标准对其提供的担保。

表 B.1 有证的标准样品

材料	SRM/CRM 编号	生产商或 经销商	方法	比表面积/ m^2g^{-1}	测量结果的 不确定性
二氧化硅	BAM-PM-101	BAM	氮气吸附	0.177	0.008 ^a
α -氧化铝	BAM-PM-102	BAM	氮气吸附	5.41	0.09 ^a
氧化铝	BAM-PM-103	BAM	氮气吸附	156.0	2.7 ^a
氧化铝	BAM-PM-104	BAM	氮气吸附	79.8	0.8 ^a
多孔玻璃	BAM-P105	BAM	氮气吸附	198.5	1.6 ^b
活性炭	BAM-P108	BAM	氮气吸附	550	5 ^b
α -氧化铝	BCR-169	IRMM	氮气吸附	0.104	0.012 ^a
α -氧化铝	BCR-170	IRMM	氮气吸附	1.05	0.05 ^a
氧化铝	BCR-171	IRMM	氮气吸附	2.95	0.13 ^a
石英	BCR-172	IRMM	氮气吸附	2.56	0.10 ^a
二氧化钛	BCR-173	IRMM	氮气吸附	8.23	0.21 ^a
钨	BCR-175	IRMM	氮气吸附	0.18	0.04 ^a
二氧化硅/氧化铝	SRM 1897	NIST	氮气吸附	258.32	5.29 ^b
氮化硅	SRM 1899	NIST	氮气吸附	10.52	0.19 ^b
氮化硅	SRM 1900	NIST	氮气吸附	2.85	0.09 ^b
二氧化钛	SAP11-05 Class1	APPIE	氮气吸附	8.88	0.55 ^b
碳黑	SAP11-05 Class2	APPIE	氮气吸附	23.8	1.10 ^b
碳黑	SAP11-05 Class3	APPIE	氮气吸附	111.7	8.62 ^b

^a 不同实验室之间测试结果(m^2g^{-1})的可信度在 95% 之间。

^b 扩展不确定度 $U=ku_c$ (覆盖因子 $k=2$ 对应一个 95% 可信度的水平), 单位 m^2g^{-1} , 根据 ISO/IEC 指南 98-3^[5] 计算, u_c 是一个平均标准不确定度。

附 录 C
(资料性附录)
微孔材料的表面积

C.1 在许多应用领域里,比表面积作为一个重要的参数不仅可应用于介孔、大孔材料中,同时也可应用于微孔材料。然而由于多孔材料的复杂性质,没有单一的实验技术可以评价“绝对”的表面积。表面积值已经被程序定义,应该总是与实验中的方法、条件和所用的探针分子相关联。尽管有众所周知的局限性,1938年起 BET 方法^[6]一直被广泛用于测定多孔材料的比表面积。

C.2 正如条款 7 所指出的,BET 比表面积的评估通常分为两个阶段。第一步,有必要将物理吸附等温线转换成 BET 曲线并由此导出 BET 单分子层吸附量的值, n_m 。第二步是比表面积值的计算,这里需要用到分子横截面积的数据。

C.3 在参考文献[6]中,对不同的吸附剂其 II 型氮等温线 p/p_0 为 0.05~0.35 时是呈线性 BET 曲线。

C.4 除了表面的化学和几何异质性所产生的问题外,孔隙的类型(即大孔、介孔或微孔的存在)对 BET 方程的适用性起着重要的作用。BET 方程适用于无孔、大孔和由宽孔径构成的介孔的比表面积分析,但在严格意义上不适用于微孔吸附剂,(在有关多孔性测试的不同教科书上给出了一个对 BET 法的严格评价,见参考文献^{[13]~[16]})。

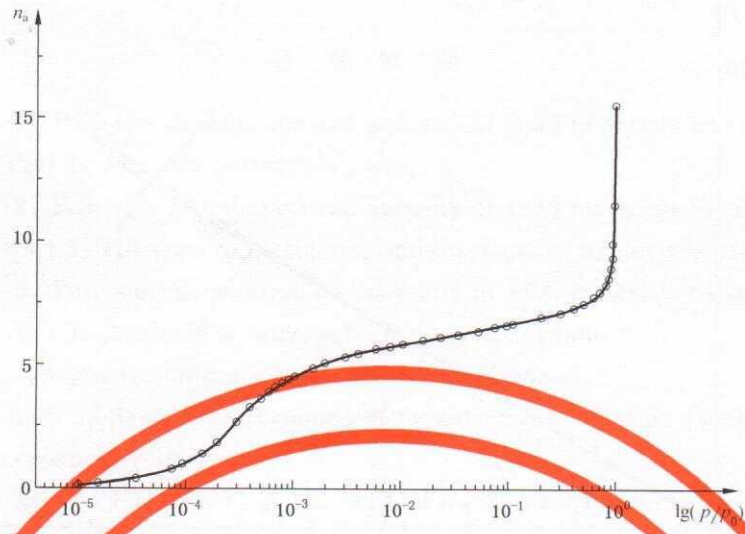
C.5 很难把单层-多层吸附过程与微孔填充区分开来,微孔填充通常在相对压力低于 0.1 时完成。

C.6 存在微孔时,线性(BET)的范围明显地移向较低的相对压力。在评估孔宽小于约 4 nm 的介孔分子筛的比表面积时,BET 方程的应用是有困难的,因为在接近发生单层、多层吸附的压力范围内时,在孔壁可以观察到孔冷凝液出现。这可能导致在 BET 分析中单层量显著高估。另一个问题是与吸附分子的大小和形状有关,即用于评估表面积的有效尺度。如果吸附剂有着很窄的圆柱形微孔(约 0.5 nm~7 nm 孔隧道),吸附气体(通常是氮气或氩气)覆盖的面积显著小于有效的总面积。这是由于孔隙通道曲率极值和探针分子相对大的尺寸(在参考文献[18]中最近有讨论关于沸石颗粒比表面积正确评估的问题)。然而,在更宽的超大微孔(>0.7 nm)中,位于孔中心的分子没有碰到表面,这将导致比表面积值的高估。因此,用 BET 法通过微孔固体吸附等温线获得的比表面积并不能反映真实的内部比表面积,但应视为一种特征或等效的 BET 比表面积。在这种情况下,应报告 BET 曲线的线性范围。当然,存在如何找到微孔材料 BET 曲线线性范围的问题,以便在某种程度上减少主观地对单层量的评估。参考文献[19]推荐了一个步骤,主要基于两个准则:

- a) C 值应为正(即 BET 曲线在纵坐标上任何为负的截距表明超出 BET 方程的适用范围);
- b) BET 方程的应用应限于 $n_a(p_0 - p)$ 或 $n_a(1 - p/p_0)$ 对相对压力 p/p_0 连续增加的压力范围内。

C.7 为了测定用于沸石分子筛上在 87.3 K 时的氩吸附等温线(吸附等温线数据来自图 C.1)的线性 BET 范围,该步骤被应用的例子如图 C.2 所示。

C.8 显而易见,基于此准则应用 BET 公式计算时,相对压力为 0.053 以上的所有数据点要被排除掉。图 C.3 所示为结果曲线图,即相对压力低于约 0.053~0.01 范围时,应用 BET 方程可以获得一个正的常数 C 的线性图。

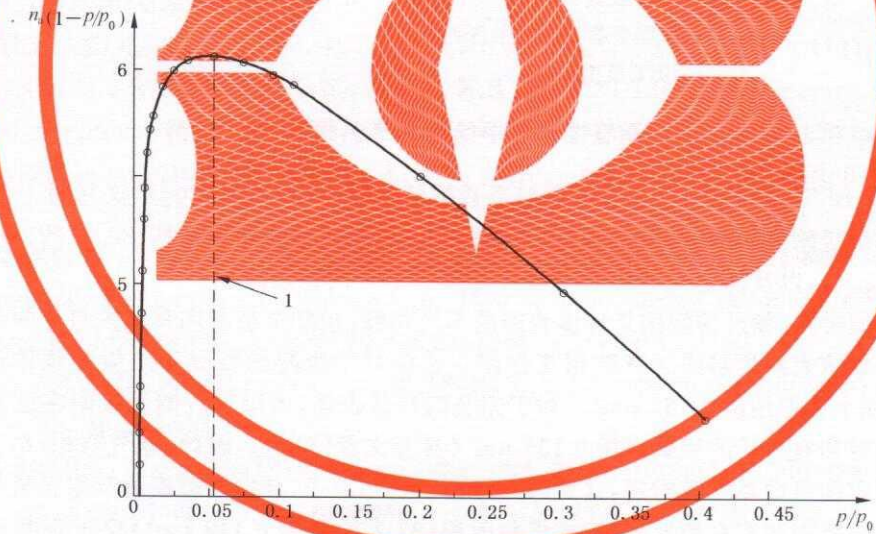


说明:

n_a ——比吸附量;

p/p_0 ——相对压力。

图 C.1 87.3 K 时, 氩气在沸石分子筛上吸附等温线的半对数曲线



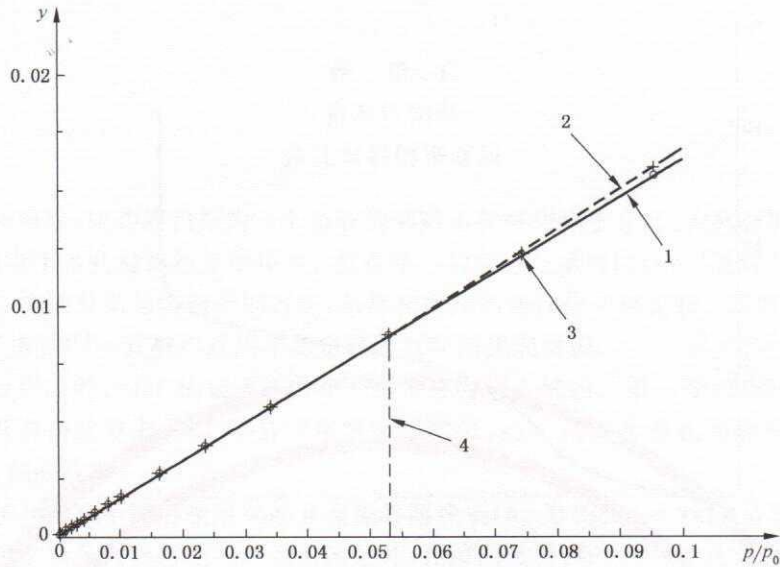
说明:

$n_a(1-p/p_0)$ ——BET 方程中分母为左边的纵坐标;

p/p_0 ——相对压力;

1 ——BET 使用范围上限。

图 C.2 在图 C.1 中所示氩气等温线的术语 $n_a(1-p/p_0)$ 对 p/p_0 曲线图



说明：

$y = (p/p_0) / [n_s(1 - p/p_0)]$ —— BET 方程左边；

p/p_0

—— 相对压力；

1

—— BET 回归线；

2

—— 测量数据点；

3

—— 测量数据点偏差的开始；

4

—— BET 范围极限。

图 C.3 用在图 C.1 中的氩气等温线的 BET 曲线

C.9 为了解决将 BET 方程应用于微孔材料等温数据的问题，参考文献[20]建议利用一个修正的 BET 方程来处理氮物理吸附的吸附数据。该方程含有微孔体积 $V_{p,micro}$ 。参考文献[20]中的方法运行从吸附数据中提取 $V_{p,micro}$ 值，以及测定 C 和固体物质中非微孔部分的比表面积。

C.10 正如之前指出的，额外的问题是许多表面的不均匀性，包括负载型和其他多组分的催化剂。例如单分子的四极矩导致表面羟基团的特殊相互作用。这会对于吸附的氮分子产生定位作用^{[21]~[23]}。因此，有效横截面积小于惯用值 0.162 nm^2 。对于完全的羟基表面，可以通过测量吸附在已知直径氧化硅球上氮气的体积得到氮分子的横截面积 0.135 nm^2 （参考文献[21]）。因此，氩气吸附（87.3 K 时）可以作为比表面积测定的可选择的吸附剂，这是因为氩原子是单原子，且比四极矩的双原子氮分子的活性要低。由于不存在四极矩和更高的温度，氩的横截面积（87.3 K 时为 0.142 nm^2 ）比吸附剂表面结构差异性的敏感性要低。然而，如表 A.1 的注脚所示，77.3 K 时的氩更不稳定，主要因为氩单分子层结构和等温线类型可能更高度依赖于吸附剂的表面化学性能。

C.11 用于从气体吸附得到比表面积的其他方法是基于标准等温线概念的应用，例如 t 曲线和 a_s 曲线方程（见 ISO 15901-3^[3]），尤其给出了外部（即非微孔）比表面积。通过从表观 BET 表面积（总比表面积）中减去外部表面积，可以测定表观微孔表面积（具体见 ISO 15901-3^[3]）。

C.12 非局部密度函数理论(NLDFT, 见 ISO 15901-3^[3])的应用以及基于分子模拟方法的应用，允许测定多孔固态的比表面积和微孔、介孔和外部表面积的差异。然而，仅当给定的实验吸附物质和吸附剂系统与有效的 NLDFT 核心相适应时，这些先进方法的应用才能得出准确的结果。

参 考 文 献

- [1] ISO 15901-1, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption—Part 1: Mercury porosimetry
- [2] ISO 15901-2, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption—Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption
- [3] ISO 15901-3, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption—Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption
- [4] ISO 80000-1:2009, Quantities and units—Part 1: General
- [5] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement—Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- [6] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, pp.309-319. Available (2010-04-28) at: http://zumbuhllab.unibas.ch/pdf/refs/BET_JACS_1938.pdf
- [7] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [IUPAC Recommendations 1984]. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, pp.603-619. Available (2010-04-28) at: <http://media.iupac.org/publications/pac/1985/pdf/5704x0603.pdf>
- [8] ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C.W., EVERETT, D.H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J.D.F., SING, K.S.W., UNGER, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids [IUPAC Recommendations 1994]. *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, pp. 1739-1758. Available (2010-04-28) at: <http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6608x1739.pdf>
- [9] FRISCH, B., RÖPER, M. Theorie der Strömungsmethode bei der Messung spezifischer Oberflächen und Mikroporositäten [Theory of the flow method during the measurement of specific surface areas and microporosities]. *Colloid Polym. Sci.* 1968, 223, pp.150-160
- [10] BRUNAUER, S., SKALNY, J., BODOR, E.E. Adsorption on nonporous solids. *J. Colloid Interf. Sci.* 1969, 30, pp.546-552
- [11] STRAUBE, B. Kritische Untersuchung und Standardisierung physikalisch-chemischer Meßmethoden zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und Porenverteilung von Adsorbentien [Critical investigation and standardization of physicochemical measuring methods for the determination of the specific surface and pore distribution of adsorbent materials]. Dissertation, Mainz University, 1985
- [12] MCCLELLAN, A.L., HARNSBERGER, A.H.F. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 1967, 23, pp.577-599
- [13] GREGG, S.J., SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity, 2nd edition. London: Academic Press, 1982. 303 p.
- [14] MIKHAIL, R.S., ROBENS, E. Microstructure and thermal analysis of solid surfaces. Chichester: Wiley, 1983. 496 p.
- [15] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications. San Diego, CA: Academic Press, 1999.

467 p.

[16] LOWELL, S., SHIELDS, J.E., THOMAS, M.A. THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density, 4 th edition. Dordrecht: Kluwer, 2004. 347 p.

[17] DABROWSKI, A., ROBENS, E., KLOBES, P., MEYER, K., PODKOŚCIELNY, P. Standardization of methods for characterizing the surface geometry of solids. Part. Part. Syst. Char. 2003, 20, pp.311-322

[18] AGUADO, J., SERRANO, D.P., ESCOLA, J.M., RODRIGUES, J.M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. Micropor. Mesopor. Mat. 2004, 75, pp.41-49

[19] ROUQUEROL, J., LLEWELLYN, P., ROUQUEROL, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? In: LLEWELLYN, P.L., ROUQUEROL, J., RODRIGUEZ-REINOSO, F., SEATON, N.A., editors. Characterisation of porous solids VII, pp.49-56. Amsterdam: Elsevier, 2007. (Studies in Surface Science and Catalysis, 160.)

[20] SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Appl. Catal A: Gen. 1995, 129, pp.157-165

[21] JELINEK, L., KOVATS, E.S. True surface areas from nitrogen adsorption experiments. Langmuir 1994, 10, pp.4225-4231

[22] GALARNEAU, A., DESPLANTIER, D., DUTARTRE, R. DI RENZO, F. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. Micropor. Mesopor. Mat. 1999, 27, pp.297-308

[23] ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., PERES, C., GRILLET, Y. BOUDELLAL, M. Calorimetric study of nitrogen and argon adsorption on porous silicas. In: GREGG, S.J., SING, K.S. W., STOECKLI, H.F., editors. Characterisation of porous solids, pp.107-116. London: Society of Chemical Industry, 1979

中华人民共和国
国家标准
气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积
GB/T 19587—2017/ISO 9277:2010

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 48 千字
2017 年 10 月第一版 2017 年 10 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-57700 定价 27.00 元



GB/T 19587-2017

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107