



中华人民共和国国家标准

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 9277:1995, NEQ)

2004-09-29 发布

2005-04-01 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

前 言

本标准非等效采用 ISO 9277:1995《气体吸附 BET 法测定固态物质的比表面》。

本标准相对于 ISO 9277:1995 主要增加、减少、修改的内容如下：

增加的内容：

- 测量范围覆盖了纳米粉末；
- 增加了 3.1 节中的平衡吸附压力、饱和蒸气压力、相对压力、吸附量、分子横断面积、单层量六条术语；
- 5.2 节辅助设备中增加了天平、杜瓦瓶、盛样器、蒸气压力温度计；
- 8.5 节中增加了粒度和比表面积的计算公式。

减少的内容：

- 国际标准中的图 1、图 3 和图 4 中的控制仪器部分、图 5 和图 6 中的吸附等温线被取消；
- 国际标准中的附录 A 和附录 B 被取消；

修改的内容：

- 第 8 章中具体给出了容量法中的死空间因子、色谱法中的相对压力、以及 3 种测量方法的吸附量的计算公式，而国际标准中只说“应用普通的气体状态方程来确定”。

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(TC243/SC4)归口。

本标准由钢铁研究总院负责起草。

本标准主要起草人：魏芸、李忠全、汪俊琴、张宪铭。

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 原理测定固态物质比表面积的方法。

本标准适用于粉末及多孔材料(包括纳米粉末及纳米级的多孔材料)比表面积的测定。测定范围 $0.001 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 5314 粉末冶金用粉末的取样方法

3 术语与符号

3.1 术语

3.1.1

吸附 adsorption

吸附气体在固态物质表面上的富集。

3.1.2

物理吸附 physisorption

吸附质与吸附剂间以弱键的方式结合起来,稍加改变压力或温度,过程即可逆转。

3.1.3

吸附气体 adsorptive

被吸附的测量气体。

3.1.4

吸附剂 adsorbent

吸附测量气体的固态物质。

3.1.5

吸附质 adsorbate

吸附剂表面上富集的吸附气体。

3.1.6

平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure

与吸附质达到平衡时气体的压力。

3.1.7

饱和蒸气压力 saturation vapour pressure

在吸附温度下完全液化了吸附质的蒸气压力。

3.1.8

相对压力 relative pressure

平衡吸附压力与饱和蒸气压力的比值。

3.1.9

吸附量 adsorption amount

在平衡吸附压力下,吸附剂吸附气体的量。

3.1.10

吸附等温线 adsorption isotherm

在恒温下,吸附的气体量对平衡压力或相对压力作图所得到的曲线。

3.1.11

分子横断面积 molecular cross-sectional area

完全单层吸附时,吸附分子所占有的面积。

3.1.12

单层量 monolayer amount

在吸附剂表面形成单层的吸附质的量。

3.1.13

比表面积 specific surface area

单位质量(或单位体积)固态物质的表面积。

3.2 符号

本标准使用符号见表1。

表 1

符 号	说 明	单 位
A	BET 图斜率	cm^{-3}
A_d	脱附峰面积	cm^2
A_s	标准峰面积	cm^2
B	BET 图截距	cm^{-3}
C	BET 常数	
d_{ave}	粉末的平均粒径	nm
m	试样质量	g
m_1	处于真空状态下试样瓶的质量	g
m_2	处于平衡压力下试样瓶的质量	g
m_3	处于真空状态下试样瓶和试样的质量	g
m_4	处于平衡压力下试样瓶和试样的质量	g
N	阿佛加德罗常数, 6.022×10^{23}	
P	平衡吸附压力	Pa
P_A	大气压力	Pa
P_c	充入量管中氮气的压力	Pa
P_c'	量管中氮气向样品泡膨胀后的压力	Pa
P_e	充入量管中吸附质气体的压力	Pa
P_0	饱和蒸气压力	Pa
P/P_0	相对压力	
R_{He}	载气(如氮气)流量	mL/min
R_x	吸附质气体流量	mL/min
R_t	混合气总流量	mL/min
S	总表面积	m^2

表 1(续)

符 号	说 明	单 位
S_V	体积比表面积	m^2/cm^3
S_W	质量比表面积	m^2/g
t	实验时环境温度	$^{\circ}\text{C}$
V	吸附体积(标准态)	cm^3
V_e	充入量管中吸附气体体积(标准态)	cm^3
V_p	量管体积	cm^3
V_m	单层吸附体积(标准态)	cm^3
V_r	吸附平衡后量管和样品泡中剩余的吸附质气体体积(标准态)	cm^3
V_s	体积管中充入吸附质气体体积(标准态)	cm^3
V_t	标准体积管体积	cm^3
V_o	1 摩尔吸附质的体积(标准态), 22.414	cm^3
ρ	样品材料的有效密度	g/cm^3
ρ_o	气体的密度(标准态)	g/cm^3
σ	吸附质分子横截面积	cm^2
ϕ	死体积校正因子	cm^3/Pa
$V_{m,mp}$	由多点测量导出的单层吸附体积	cm^3
$V_{m,sp}$	由单点测量导出的单层吸附体积	cm^3

4 原理

放到气体体系中的样品,其物质表面(颗粒外部和内部通孔的表面积,见图 1)在低温下将发生物理吸附。当吸附达到平衡时,测量平衡吸附压力和吸附的气体量,根据 BET 方程式(1)求出试样单分子层吸附量,从而计算出试样的比表面积。

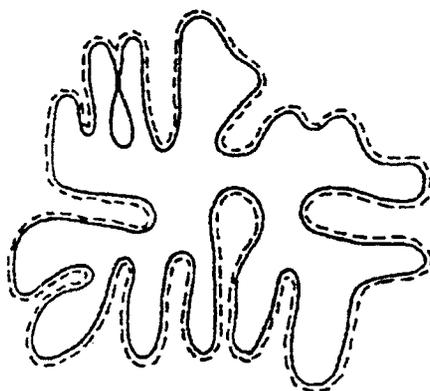


图 1 用虚线表示吸附法所测定的颗粒表面积

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \times P/P_0 + \frac{1}{V_m C} \quad \dots\dots\dots(1)$$

令 P/P_0 为 X , $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ 为 Y , $\frac{C-1}{V_m C}$ 为 A , $\frac{1}{V_m C}$ 为 B , 便得到一条斜率为 A , 截距为 B 的直线方程

$Y=AX+B$,作图如图 2 所示。

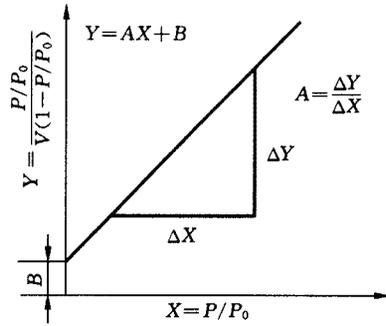


图 2 BET 图

图 2 在相对压力 P/P_0 为 0.05~0.30 范围内通常是线性的,而两个端点有时会偏离直线,计算时偏离的点应舍掉。

通过一系列相对压力 P/P_0 和吸附气体量 V 的测量,由 BET 图或最小二乘法求出斜率 A 和截距 B 值。并导出单层容量和 BET 参数 C 。 C 值表示了吸附剂和吸附质之间的相互作用力,但不能用作定量计算吸附热。采用氮吸附气体时,截距相对斜率而言,往往是比较小的, C 值 $\gg 1$ 。

质量比表面积 S_w 和体积比表面积 S_v 可通过单层容量和每个分子在一个完整的单层上所占有的平均面积求出:

$$V_m = \frac{1}{A + B} \dots\dots\dots(2)$$

$$C = \frac{A}{B} + 1 \dots\dots\dots(3)$$

$$S = \frac{V_m \sigma N}{V_0} \dots\dots\dots(4)$$

通常认为氮气是最适宜的吸附气体。对于低比表面积的样品,采用氮气测量时,仪器的灵敏度不够,此时可采用较重分子或蒸气压比氮气低的吸附气体,例如氩气。用不同吸附气体测量所得结果,由于不同分子横断面积、不同的可及孔和不同的测量温度,彼此会有偏离。为了实现测量结果的重复性,重新取样进行多次测量,并报出标准偏差的平均值。

采用氮吸附气体时,其分子横断面积在 77 K 温度下为 0.162 nm²,则可按(5)式求出固态物质的比表面积。

$$S_w = \frac{4.35V_m}{m} \dots\dots\dots(5)$$

$$S_v = S_w \rho \dots\dots\dots(6)$$

通常可采纳的氩气和氮气的分子横断面积为:

- a) 77 K 的氩气,0.166 nm²;
- b) 77 K 的氮气,0.202 nm²。

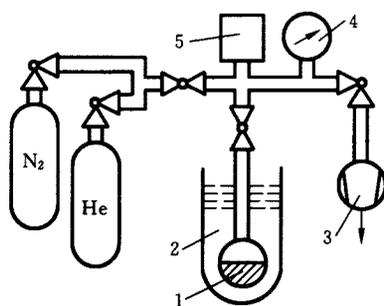
5 仪器和材料

5.1 主要仪器

本标准给出了 3 种方法所用仪器原理示意图。凡是根据 BET 原理制作的,能得到正确比表面积的任何仪器均可以采用。

5.1.1 容量法

容量法测量仪器原理示意图见图 3。

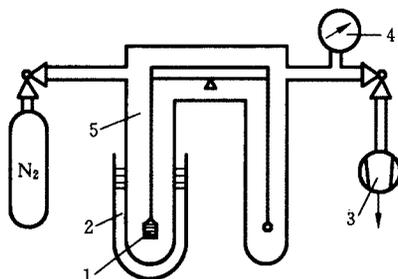


- 1—样品；
2—盛有液氮的杜瓦瓶；
3—真空系统；
4—压力计；
5—气体量管。

图3 容量法比表面积测定仪

5.1.2 重量法

重量法测量仪器原理示意图见图4。通常采用弹簧天平或电子天平来称量被吸附物的重量。

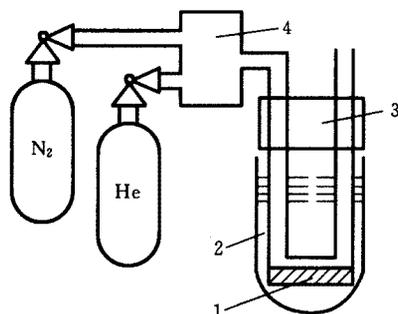


- 1—样品；
2—盛有液氮的杜瓦瓶；
3—真空系统；
4—压力计；
5—天平。

图4 重量法比表面积测定仪

5.1.3 气相色谱法

气相色谱法测量仪原理示意图见图5。仪器主要由气路系统和热导池鉴定器组成。



- 1—样品；
2—盛有液氮的杜瓦瓶；
3—热导池鉴定器；
4—气体混合器。

图5 气相色谱法比表面积测定仪

5.2 辅助设备

5.2.1 天平

感量为 0.1 mg。

5.2.2 杜瓦瓶

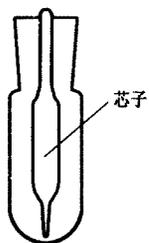
各种尺寸的杜瓦瓶和液氮(或液氧)的储存设备。

5.2.3 盛样器

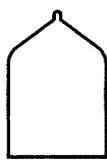
容量法的盛样器是样品装在玻璃泡内,内装一芯子,以减少样品管的死体积和防止抽空时试样溅出。典型的盛样器如图 6(a)所示。

重量法的盛样器是用一个带有吊篮式试样瓶盛装样品,典型的盛样器如图 6(b)。

气相色谱法的盛样器是用 U 形玻璃管盛装样品,典型的盛样器如图 6(c)所示。



(a) 容量法用盛样器



(b) 重量法用盛样器



(c) 气相色谱法用盛样器

图 6 盛样器

5.2.4 蒸气压力温度计

蒸气压力温度计,用以测量液体氮或液体氧的饱和蒸气压力和温度。一个典型的压力温度计如图 7 所示。U 形管内实体部分装入汞液体,其他自由空间可充入氮气或氧气。

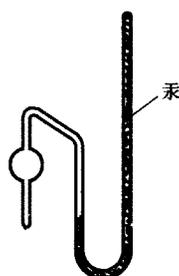


图 7 蒸气压力温度计

5.3 材料

5.3.1 吸附气体(如氮气、氩气或氦气),其纯度不小于 99.99%,其温度在测量过程中要保持稳定。

5.3.2 载气(如氮气或氢气),其纯度不小于 99.99%。

5.3.3 液体氮或液体氧,应有一定的纯度,使吸附气体的饱和蒸气压力在测量过程中保持稳定。

6 取样

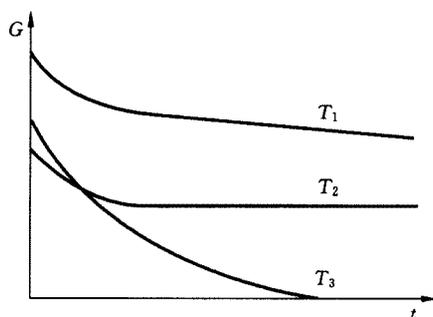
取样按 GB/T 5314 的规定进行。

7 试验步骤

7.1 脱气

在测量之前,必须对试样进行脱气处理,对于纳米级固态物质尤为重要。通过脱气除去试样表面物理吸附的物质,但要避免表面之不可逆的变化。一般情况下,试样脱气的条件主要受加热温度、加热时间和真空度的影响。脱气的最佳温度可以通过热重分析或使用不同的脱气温度和时间的尝试法来确

定。当在真空条件下脱气时,真空度大约达到 1 Pa 或更好时即可。当盛样器内气体的压力和组成、样品质量达到稳定时,脱气完成。脱气后,盛样器冷却至测量温度。见图 8 和图 9。

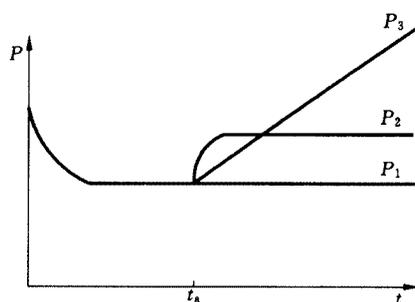


T_1 ——温度太低,需长时间脱气;

T_2 ——最佳温度;

T_3 ——温度太高,因样品分解有气体逸出。

图 8 样品热重分析曲线



P_1 ——脱气完全,密封好;

P_2 ——脱气不完全;

P_3 ——漏气;

t_a ——关闭抽气管的时间。

图 9 脱气的压力曲线

7.2 测量

7.2.1 容量法

在非连续式容量法中,让已知量的吸附气体逐步进入样品室中(见图 3)。每一次,样品吸附了气体,并因此在有限的不变容积中的气体压力下降了,直到吸附达到平衡为止。吸附的气体质量是进入量管中的气体质量和吸附平衡后量管和样品泡中剩余的气体质量之差,这个量用气体状态方程来确定。

死体积必须在吸附等温线测量之前或之后来确定。这个体积用氦气在测量的温度下进行标定。对于某些吸附氮气的材料,标定应在测定了氮气的吸附等温线后进行。

在连续式容量法中,进入的吸附气体质量可由压差和流过标准毛细管或计量阀的时间计算。

7.2.2 重量法

重量法(见图 4)和容量法在原理上和应用的仪器上是类似的。但是,所吸附的气体是通过测量样品质量的增加而得到,不需要测量死体积,从而简化了测试过程。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,而且在测量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,采用致密的与样品密度相同的平衡重补偿,天平和样品的浮力可以消除。测量过程中温度保持恒定。

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。

7.2.3 气相色谱法

氮(或氩)气为吸附气体,氮(或氩)气为载气,两种气体以一定比例混合后,在接近大气压力下流过

样品,用热导池监视混合气体的热传导率。测量仪器见图 5。

调节氮(或氢)气流量约为 40 mL/min,用皂泡流量计测量。调节氮或氩气流量,待两路气体混合均匀后,再用皂泡流量计测量混合气体的总流量。然后接通电源,调节监视器零点。待仪器稳定后,把装有液体氮或液体氧的杜瓦瓶套在样品管上,当吸附达到平衡时,热导池检出一个吸附峰。当液氮移开样品时,热导池又检出一个与吸附峰极性相反的脱附峰。吸附峰和脱附峰曲线见图 10。每次测量后,必须注射已知体积的纯吸附气体来标定检测器。样品峰和标准峰的大小应当类似。通常,由脱附峰计算吸附的气体量。因为脱附峰比较对称且很陡,容易积分;同时又与注射纯吸附气体时产生的标准峰极性一致。为了防止热扩散的干扰,要用已知体积的纯吸附气体来标定,样品的检测峰和标准峰其大小应当类似。

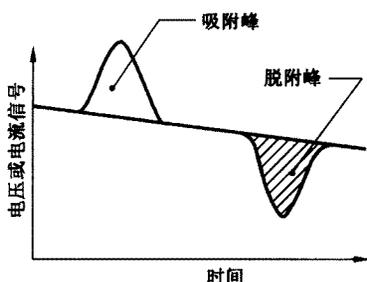


图 10 气相色谱法吸附峰和脱附峰曲线

8 计算

8.1 容量法

8.1.1 死体积因子

死体积因子 ϕ 由式(7)求出。

$$\phi = \frac{273.15(P_c - P_c')V_p}{1.01325 \times 10^5(273.15 + t)P_c'} \dots\dots\dots(7)$$

8.1.2 充入的吸附气体量

充入的吸附气体量由式(8)求出。

$$V_e = \frac{273.15P_eV_p}{1.01325 \times 10^5(273.15 + t)} \dots\dots\dots(8)$$

8.1.3 剩余的吸附气体量

当吸附达到平衡后,剩余的吸附气体量由式(9)求出。

$$V_r = P \left(\phi + \frac{273.15V_p}{1.01325 \times 10^5(273.15 + t)} \right) \dots\dots\dots(9)$$

8.1.4 吸附气体量

$$V = V_e - V_r \dots\dots\dots(10)$$

8.1.5 比表面积

样品的比表面积按第 4 章描述的方法求出。

8.2 重量法

样品吸附的气体量由式(11)求出,其比表面积按第 4 章描述的方法求出。

$$V = \frac{(m_4 - m_2) - (m_3 - m_1)}{\rho_0} \dots\dots\dots(11)$$

8.3 气相色谱法

8.3.1 相对压力

相对压力由式(12)求出。

$$P/P_0 = \frac{R_x}{R_t} \times \frac{P_A}{P_0} \dots\dots\dots(12)$$

8.3.2 吸附的气体量

吸附的气体量由式(13)和式(14)求出。

$$V_s = V_t \frac{273.15 P_A}{1.01325 \times 10^5 (273.15 + t)} \dots\dots\dots(13)$$

$$V = V_s \frac{A_d}{A_s} \dots\dots\dots(14)$$

8.3.3 比表面积

样品的比表面积按第4章描述的方法求出。

8.4 单点法测量

一般情况下, BET 方程中的 C 值比较大, 尤其采用氮气作吸附气体, C 值常常在 100~200 之间, 当 C 值比较大时, 截距 $B \approx 0$, 斜率 $A \approx 1/V_m$, 则 BET 方程(1)可简化的方程式(15), 式(15)为简化的 BET 方程式, 实验时只测出一点(见图 11 虚线上 SP 点)即可。

$$V_{m,sp} = V(1 - P/P_0) \dots\dots\dots(15)$$

样品的比表面积按第4章描述的方法求出。通常单点法所得结果相对于多点的误差不大于 5%。采用单点测量时, 相对压力 P/P_0 应在 0.2~0.3 范围内, 参见图 11。

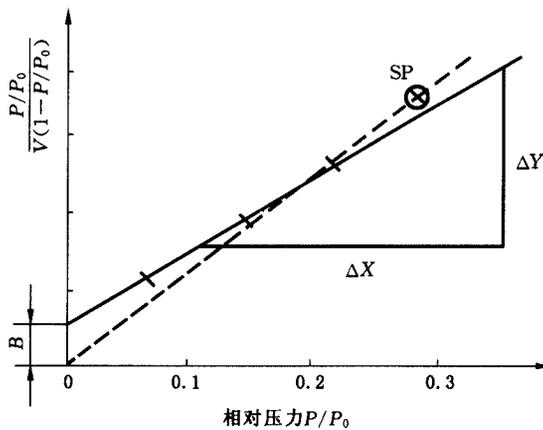


图 11 单点 BET 图和多点 BET 图比较

单层容量 $V_{m,sp} \leq V_{m,mp}$ 。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测量, 按下面两种方法之一进行校正:

- a) 找出合理的截距值, 然后代到以后的单点分析中;
- b) 求出合理的 BET 参数 C 值, 然后对单点的 $V_{m,sp}$ 值按式(16)进行校正:

$$\frac{V_{m,mp} - V_{m,sp}}{V_{m,mp}} = \frac{1 - P/P_0}{1 + (P/P_0)(C - 1)} \dots\dots\dots(16)$$

8.5 平均粒径

颗粒的平均粒径由式(17)求出。式(17)只适用于表面比较光滑近似为球形颗粒的粉末。

$$d_{ave} = \frac{6}{S_w \rho} \times 10^3 \dots\dots\dots(17)$$

9 结果表示

所得比表面积结果取三位有效数字。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准号；
 - b) 鉴别试样的必要说明；
 - c) 所用仪器类别；
 - d) 所用吸附气体种类及其分子的横断面积；
 - e) 脱气条件；
 - f) 液体氮(或液体氧)的饱和蒸气压力；
 - g) BET 作图的线性情况,如果采用单点测量,应注明相对压力值；
 - h) 所得结果；
 - i) 本标准未作规定的操作；
 - j) 可能影响结果的任何情况。
-