



中华人民共和国国家标准

GB/T 39713—2020

精细陶瓷粉体比表面积试验方法 气体吸附 BET 法

Testing method for specific surface area of ceramic powders—
BET gas adsorption operation

[ISO 18757:2003, Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)—Determination of specific surface area of ceramic powders by gas adsorption using the BET method, MOD]

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 18757:2003《精细陶瓷(先进陶瓷、先进技术陶瓷) BET 气体吸附法测试陶瓷粉体的比表面积》。

本标准与 ISO 18757:2003 相比在结构上有较多调整,附录 A 中列出了本标准与 ISO 18757:2003 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 18757:2003 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(|)进行了标示,附录 B 中给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本标准还做了下列编辑性修改:

——标准名称修改为“精细陶瓷粉体比表面积试验方法 气体吸附 BET 法”;

——增加了附录 A 和附录 B。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国工业陶瓷标准化技术委员会(SAC/TC 194)归口。

本标准起草单位:山东工业陶瓷研究设计院有限公司、中国建材检验认证集团淄博有限公司、中材江西电瓷电气有限公司、贝士德仪器科技(北京)有限公司、中材高新材料股份有限公司。

本标准主要起草人:耿振华、柳剑峰、吴萍、李海舰、李凯、毕志英、王胜杰、桑建华、陈常祝。

精细陶瓷粉体比表面积试验方法

气体吸附 BET 法

1 范围

本标准规定了精细陶瓷粉体比表面积试验方法气体吸附 BET 法的术语和定义、原理、试验步骤、试验条件、数据处理和试验报告。

本标准适用于采用低温氮吸附 BET 法测试精细陶瓷粉体比表面积,检测范围 $0.01 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

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。

GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积(GB/T 19587—2017, ISO 9277:2010, IDT)

ISO 8213 工业用化学制品 取样技术 从粉末到粗颗粒状态的固体化学产品(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

GB/T 19587 界定的以及下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。

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。

3.3

吸附质 **adsorbate**

被吸附的气体。

3.4

吸附物质 **adsorptive**

可被吸附的气体或蒸汽。

3.5

吸附剂 **adsorbent**

发生吸附的固体材料。

3.6

吸附等温线 isotherm

在恒定温度下,气体吸附量与气体平衡吸附压力之间的关系曲线。

3.7

吸附体积 volume adsorbed

标准状态下与吸附量等效的气体体积。

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。

3.9

单分子层吸附量 monolayer amount

在吸附剂表面形成单层分子层的吸附质摩尔数。

3.10

表面积 surface area

在制定条件下由给定方法测得的表面积的总和。

3.11

比表面积 specific surface area

单位质量固态物质的表面积。

3.12

相对压力 relative pressure

平衡压力 p 与饱和蒸气压 p_0 的比值

3.13

平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure

吸附物质与吸附质的平衡压力。

3.14

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。

4 原理

样品通入气体后,其物质表面(颗粒外部和通孔内表面,见图 1),在低温下将发生物理吸附,用虚线表示吸附法所测定的颗粒表面积。

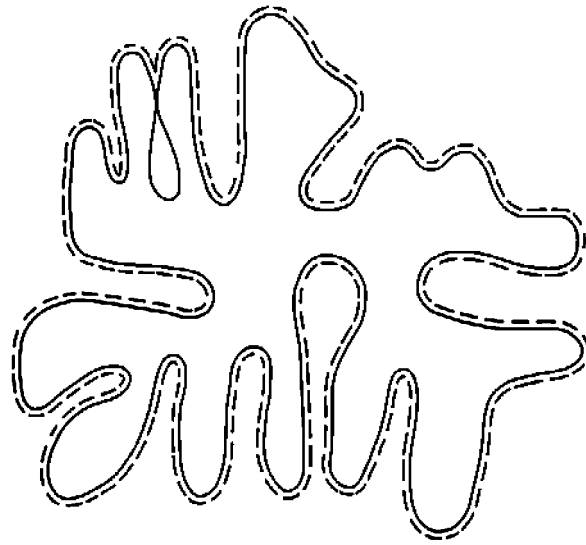


图 1 横截面示意图

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。通常沸点约为 77.3 K 的氮气是最合适的吸附气体。

将吸附气体导入恒温的容器中,在吸附平衡状态下,测量一定相对压力 p/p_0 条件下,吸附剂对吸附气体的吸附量,对吸附量与相对压力 p/p_0 作图,就得到一条吸附等温线。吸附等温线可以用静态容量法、静态重量法、动态色谱法等方法测定。

通过吸附等温线上的一定范围内的吸附量和相对压力 p/p_0 数据点,根据 BET 方程式(1)求出单分子层吸附量,从而计算出试样的比表面积。

$$\frac{p/p_0}{n_a[1-(p/p_0)]} = \frac{1}{n_{m,mp}C} + \frac{C-1}{n_{m,mp}C} \cdot (p/p_0) \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- p ——平衡吸附压力,单位为帕(Pa);
- p_0 ——吸附质饱和蒸气压力,单位为帕(Pa);
- n_a ——吸附量,单位为摩尔每克(mol/g);
- $n_{m,mp}$ ——多点测量导出的单层吸附体积,单位为摩尔每克(mol/g);
- C ——BET 参数。

5 试验步骤

5.1 样品的脱气预处理

取样应按 ISO 8213 和 ISO 14488 进行。在测定吸附量之前,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。

对于精细陶瓷粉体样品的脱气,应注意如下事项:

- a) 脱气方式有两种:真空加热和吹扫加热;真空加热的脱气方式为对样品进行抽真空状态下加热一定的时长;吹扫加热的脱气方式为采用惰性气体(如氮气)吹扫样品的状态下加热一定的时长。
- b) 采用真空加热脱气预处理方式时,真空度应达到小于 2 Pa。将已加热脱气的盛样器与真空泵和管道隔离,如果气压稳定(在 10 min 内变化小于 20 Pa),可以证明系统没有泄露。

- c) 采用吹扫加热脱气预处理方式时,通过每路样品的吹扫气体流量范围为 20 mL/min~30 mL/min。吹扫气在脱气的最高温度条件下应与样品保持惰性。
- d) 应注意脱气预处理过程中样品质量损失导致的样品的表面积变化。因此脱气预处理的温度应结合热重分析来制定。如图 2 所示,不同的样品在不同的温度 A, B, C, D 下处理的失重图可以作为寻找脱气加热的温度条件的依据。A₁, B₁, C₁, D₁ 是样品经过 1 h 加热处理后的失重变化。如图中标注的 X, Y 和 D 点随处理时间延长失重变化较小,其对应的温度为合理的脱气温度。应注意的是,过高的脱气温度会导致样品物理性质产生不可逆变化。若样品在脱气过程中有较大的质量损失,应采用其他检测手段对样品进行进一步分析从而确定合理的脱气温度。比如 X 射线衍射,扫描电子显微镜分析和质谱仪。

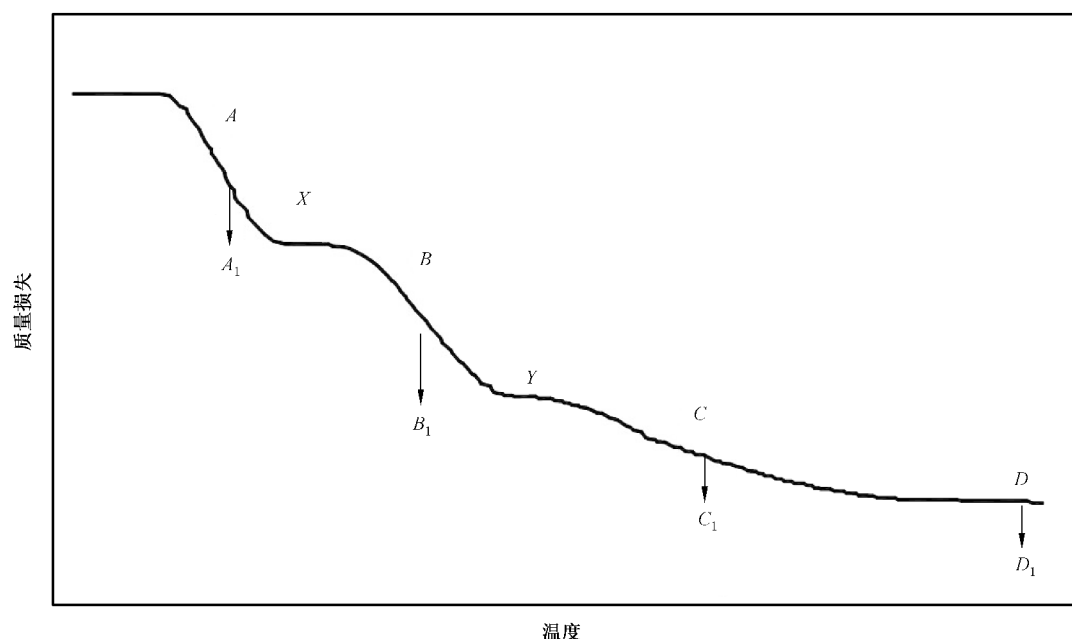


图 2 不同温度下对样品进行预处理处理后的样品质量变化

- e) 粒度极细($D_{50} \leq 1 \mu\text{m}$),或堆积密度极低($\leq 0.2 \text{ g/cm}^3$)的易飞扬精细陶瓷粉体样品,在进行真空加热脱气预处理方式时,要选用具有防污染防飞扬能力的脱气装置,常见的防污染装置有分级抽速、防污染瓶、滤尘袋等;或者,可对粉体进行压制成型处理,再对所得块状样品进行测定。压制成型的合理压强范围是 1 MPa~5 MPa。

5.2 试验条件

试验条件应符合下列要求:

- a) 精细陶瓷材料粉体的比表面积测定应选择氮气作为吸附质。
- b) 不同比表面积范围的样品应选取不同的测定方法:
- 静态容量法 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$;
 - 动态色谱法 $0.01 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
- c) 测定装样质量将影响测定精度和测定效率,建议在测定前对待测样品比表面积进行预估,并按照如下选择合适的装样质量:
- 静态容量法、重量法 $5 \text{ m}^2 \leq a_s \cdot m \leq 100 \text{ m}^2$;
 - 动态色谱法 $0.5 \text{ m}^2 \leq a_s \cdot m \leq 10 \text{ m}^2$ 。
- a_s ——待测样品预估比表面积;

m ——理论应加样品质量。

为减少称量误差, m 应满足大于或等于 0.05 g, 所用天平最小分度不低于 0.1 mg; 为减少样品飞扬, 装样体积 V 应小于样品管装样部分的容积的 2/3;

- d) 吸附质的纯度至少应为 99.99% (体积分数)。用于校准体积或载气方法使用的氦气纯度应在 99.999% 以上。
- e) 样品的质量应精确到优于 0.5%, 最好是优于 0.1%。应记录样品除气后的质量。
- f) 吸附气体的饱和蒸气压 p_0 的测量, 对于静态容量法, 应在液氮温度下直接测定; 对于动态色谱法的 BET 单点法, p/p_0 的相对压力由标准气浓度决定, 无需测定 p_0 。
- g) 单点 BET 分析: 吸附或脱附的吸附质体积通常在相对压力 $p/p_0=0.2$ 时测定。
- h) 多点 BET 分析: 吸附或脱附的吸附质体积测定的相对压力 p/p_0 应在 0.01~0.35 范围内, 且不少于 5 个数据点, 具体合理的相对压力范围按照 5.3 要求。

5.3 数据处理

5.3.1 应至少 5 个有效数据点落在 0.05~0.30 的相对压力范围内。这些数据点的相对压力在此范围内应保持等间隔。

5.3.2 多点 BET 分析, 根据以下原则选择数据点:

- a) 在所选择的的数据点范围内, 数据点的 BET 线性相关系数大于 0.99, 且达到最大。
- b) BET 曲线的相对压力点的范围, 通过计算每个数据点的单点表面面积值来确定。当某个数据点的吸附量与相对压力作图时, 单点比表面积达到最大值, 该数据点的相对压力应作为多点 BET 计算的相对压力范围的上限。

6 试验报告

试验报告包括以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 实验室、仪器型号、测定者、测定日期;
- c) 样品标识(样品的特征), 例如: 样品名称或编号;
- d) 样品的预处理和脱气条件, 如真空加热脱气或吹扫加热脱气, 脱气温度和时间;
- e) 脱气后样品的质量;
- f) 测定吸附等温线的实验方法, 如容量法、重量法、动态色谱法、BET 单点法、BET 多点法;
- g) 吸附气体(化学性质, 纯度);
- h) 吸附等温线 [n_a 以 mL/g(STP) 或 mmol/g 表示与相对压力 p/p_0 的图], 测定温度单位采用 K;
- i) 评价参数: 采用多点 BET 法测定时的 BET 图或线性相关系数、单分子层吸附量 n_m 、BET 参数 C ; 采用 BET 单点法测定时的单分子层吸附量 n_m ;
- j) 样品比表面积的代表单位为 m^2/g ;
- k) 用于仪器性能测定和结果验证的有证标准样品或实验室用标样。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 18757:2003 相比的结构变化情况

表 A.1 给出了本标准与 ISO 18757:2003 的章条编号对照情况。

表 A.1 本标准与 ISO 18757:2003 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
3.12~3.14	—
4	5
5	6
5.1	6.1
—	6.2
5.2	6.3
5.3	6.4
5.3.1	—
5.3.2	—
6	7
附录 A	—
附录 B	—

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 18757:2003 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 18757:2003 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 18757:2003 的技术性差异及其原因

本标准章条编号	技术性差异	原因
1	精细陶瓷的范围“本国际标准为粉体或多孔精细陶瓷材料(孔直径 >2 nm)”,修改为“本标准适用于采用低温氮吸附 BET 法测试精细陶瓷粉体比表面积,检测范围 $0.01\text{ m}^2/\text{g}\sim 2\ 000\text{ m}^2/\text{g}$ ”	适应新技术发展要求
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——用等同采用国际标准的 GB/T 19587 代替 ISO 9277	适应我国技术条件
3.12、3.13、3.14	增加术语和定义	根据文本的修改,对术语和定义做了相应增加
—	删除第 4 章符号。第 4 章符号是对第 3 章术语和定义的解释,内容重复	更符合我国标准编写
5.1	对样品的预处理做了修改,保留了 ISO 18757:2003 中 6.2 b) 的规定,将 a)、c)、d)、e) 的规定做了重写,并删去了 f)	技术更新
5.2	对 ISO 18757:2003 中 6.3 试验条件做了重新规定	更加符合精细陶瓷行业要求

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
精 细 陶 瓷 粉 体 比 表 面 积 试 验 方 法
气 体 吸 附 BET 法

GB/T 39713—2020

*

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.org.cn

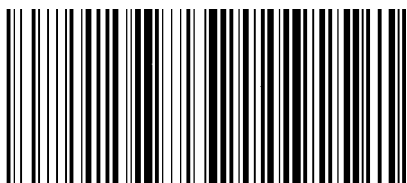
服务热线: 400-168-0010

2020年12月第一版

*

书号: 155066·1-66844

版权专有 侵权必究



GB/T 39713-2020