

中华人民共和国国家标准

GB/T 21650.1—2008/ISO 15901-1:2005

压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径 分布和孔隙度 第1部分:压汞法

Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury
porosimetry and gas adsorption—Part 1: Mercury porosimetry

(ISO 15901-1:2005, IDT)

2008-04-16 发布

2008-10-01 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
引言	II
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 仪器和材料	4
6.1 样品膨胀计	4
6.2 测孔仪	4
6.3 汞的纯度	5
7 仪器校准和性能	5
7.1 总则	5
7.2 压力信号校准	5
7.3 体积信号校准	5
7.4 真空传感器校准	5
7.5 测孔仪性能检验	5
8 步骤	5
8.1 采样	5
8.1.1 获得试样	5
8.1.2 样品量	6
8.2 方法	6
8.2.1 样品预处理	6
8.2.2 膨胀计装样	6
8.2.3 抽真空	6
8.2.4 向样品膨胀计注汞	6
8.2.5 测量	6
8.2.6 试验完毕	7
8.2.7 空白试验和样品压缩率修正	7
9 评价	7
9.1 孔径分布的计算	7
9.2 比孔容的计算	8
9.3 比表面积的计算	8
10 报告	8
附录 A(资料性附录) 氧化铝参比样品的压汞法分析结果	9
参考文献	14

前 言

GB/T 21650《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》分为以下 3 个部分：

- 第 1 部分：压汞法；
- 第 2 部分：气体吸附法分析介孔和大孔；
- 第 3 部分：气体吸附法分析微孔。

本部分为 GB/T 21650 的第 1 部分。

本部分等同采用 ISO 15901-1:2005《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 1 部分：压汞法》(英文版)。

为便于使用，本部分作了编辑性修改：

- 将“本国际标准”改为：“本部分”；
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”；
- 重新编排页码；
- 删除国际标准中前言部分；
- 将内容表述改为适用于我国标准的表述；
- 删除 7.5 节中有证参比物质供应机构的通讯信息；
- 修改了附录 A 中图 A.1、图 A.2 和图 A.3 坐标轴文字说明的位置。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由全国筛网筛分和颗粒分检方法标准化技术委员会(SAC/TC 168)提出并归口。

本部分起草单位：北京市理化分析测试中心、中国科学院过程工程研究所。

本部分主要起草人：周素红、邹涛、朱庆山、黄文来、陈紫、高原。

引 言

通常,不同的孔(微孔、介孔和大孔)可视为固体内的孔、通道或空腔,或者是形成床层、压制体或团聚体的固体颗粒间的空间(如裂缝或空隙)。通常用孔隙率来表示固体材料的多孔特性,其更为准确的定义为:一定量固体中的可测定孔和空隙的体积与该固体所占有的总体积之比。除了可测定孔外,固体中可能还有一些闭孔,这些孔与外表面不相通,且流体不能渗入。本部分不涉及闭孔的表征。

多孔材料可以是细的或粗的粉末、堆积体、挤出物、薄片或单块体等。它们的表征通常包括测定孔径分布以及总孔容或孔隙率。为满足某些要求,有时还需研究孔的形状和连通性,以及测定内比表面积和外比表面积。

多孔材料在如下领域具有重大的技术重要性:

- 可控药物释放;
- 催化;
- 气体分离;
- 包括杀菌在内的过滤;
- 材料技术;
- 环境保护和污染控制;
- 天然蓄储性岩石;
- 建筑材料性质;
- 高分子和陶瓷。

众所周知,多孔固体的性能(如强度、反应性、渗透性或吸附容量)由其孔结构决定,已有多种方法用于表征孔结构。由于大多数多孔固体结构复杂,因此不同方法得到的结果通常不能吻合,而且仅靠一种方法也不能给出孔结构的所有信息。应依据多孔固体材料的应用,其化学和物理特性和孔径范围选择最合适的表征方法。

最常用的方法如下:

- a) 压汞法:加压向孔内充汞。此方法适于孔径范围大约在 $0.003\ \mu\text{m}$ 至 $400\ \mu\text{m}$ 之间的大多数材料。
- b) 气体吸附分析介孔-大孔法:通过吸附一种气体表征孔结构,如液氮温度下的氮气。该方法适于测量孔径范围大约在 $0.002\ \mu\text{m}$ 至 $0.1\ \mu\text{m}$ ($2.0\ \text{nm}$ 至 $100\ \text{nm}$) 之间的孔,该方法是表面积评估技术的拓展。
- c) 气体吸附分析微孔法:通过吸附一种气体表征孔结构,如液氮温度下的氮气。该法适用于测量孔径范围大约在 $0.4\ \text{nm}$ 至 $2.0\ \text{nm}$ 之间的孔,该方法是表面积评估技术的拓展。

压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径 分布和孔隙度 第1部分：压汞法

警示：使用本部分时可能涉及有毒物质、操作和仪器。本部分不涉及阐述所有使用时的安全问题。在使用本部分前，使用者有责任建立适当的安全健康意识并制定实用的规章制度。

1 范围

本部分描述了根据 Ritter 和 Drake^{[1][2]}发展的压汞法来评价固体的孔径分布和孔中的比表面。它是一种可比较的方法。由于汞污染，本方法通常是破坏性的。测得的渗透到孔或空隙中汞的体积是与孔径相关的静压力的函数。

实际操作时限制的最大外压力约为 400 MPa(60 000 psia)，这一压力对应于能测得的最小孔径约为 0.003 μm 。能测得的最大孔径主要受样品深度的影响，因为从样品顶端到底端汞的静压力有差异，一般能测得的最大孔径为 400 μm 。测量覆盖了颗粒内的和颗粒间的孔隙率，通常该方法不能区分这两类同时存在的孔隙。

本部分适用于研究大多数非润湿多孔材料。

本部分不适合于汞齐化的材料，例如金、铝、还原铜、还原镍和银等某些金属，如果一定要用该方法，则需要对样品进行预钝化处理。在外压力下，有些材料会发生变形、挤压或破坏，并出现开孔坍塌、闭孔打开的现象。在某些情况下，可能需要引入样品压缩率修正因子以获得有用的可比较的数据。因此，压汞法具有可比较性。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 21650.1 的本部分的引用而成为本部分的条款。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部分，然而，鼓励根据本部分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部分。

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, IDT ISO 3165:1976)

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

M 024 4/85 汞及其化合物，化学工业职业享受协会公告，信箱 101480, D-69004 海德堡，德国

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

3.1

松装密度 bulk density

在规定条件下粉体的密度。

3.2

盲孔 blind pore

末端封闭的孔 dead-end-pore

与外表面只有一路连接的开孔。

3.3

闭孔 closed pore

与外表面不相连的孔隙。

注：闭孔不在本部分的讨论之列。

3.4

接触角 **contact angle**

非浸润液体在固体材料上形成的角度。

3.5

外表面积 **external surface area**

包括表面凸出部分和所有宽大于深的裂缝。

3.6

墨水瓶孔 **ink bottle pore**

颈部窄的开孔。

3.7

内连孔 **interconnected pore**

与一个或多个其他孔相连的孔。

3.8

内表面积 **internal surface area**

内孔壁的面积。

3.9

颗粒内孔隙率 **intraparticle porosity**

颗粒内开孔体积与颗粒表观体积之比。

3.10

颗粒间孔隙率 **interparticle porosity**

粉体中颗粒间的空体积与颗粒或粉体表观体积之比。

3.11

大孔 **macropore**

孔径大于 50 nm 的孔。

3.12

介孔 **mesopore**

孔径介于 2 nm 和 50 nm 之间的孔。

3.13

微孔 **micropore**

吸附分子可以到达的孔径小于 2 nm 的孔。

3.14

开孔 **open pore**

与外表面相连的空腔或通道。

3.15

开孔率 **open porosity**

开孔和空隙的体积与固体所占总体积之比。

3.16

孔径 **pore size**

孔宽(比如圆柱形孔的直径或狭缝孔两对壁间的距离),是表征多孔材料空间的各种尺寸的一个代表性值。

注:压汞法是测量孔径的一种方法。

3.17

孔容 **pore volume**

由指定方法测得的孔体积。

3.18

测孔仪 porosimeter

测量孔隙率和孔分布的一种仪器。

3.19

测孔法 porosimetry

测量孔隙率和孔分布的方法。

3.20

孔隙率 porosity

颗粒或粉体的总孔体积与表观体积之比。

3.21

多孔固体 porous solid

具有空腔或具有深大于宽的孔道的固体。

3.22

骨架密度 skeletal density

粉体质量除以包括闭孔但不包括开孔孔体积在内的样品总体积。

3.23

表观密度 apparent density

粉体质量除以包括闭孔以及由指定方法测定不可及孔的孔体积在内的样品总体积。

3.24

粉体密度 powder density

粉体质量除以表观体积得到的密度,该表观体积为粉体的固体材料、开孔、闭孔以及缝隙的总体积。

3.25

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。

3.26

表面张力 surface tension

分离固体材料与其上形成的液膜或分离一种液膜与其相连样品液膜所需的外力。

3.27

通孔 through pore

完全穿过样品的孔。

3.28

总孔隙率 total porosity

空隙的体积与开孔、闭孔体积之和与固体所占总体积之比。

3.29

真密度 true density

真颗粒密度 true particle density

颗粒质量除以不含开孔、闭孔的孔体积的颗粒体积所得到的密度。

3.30

空隙 void

颗粒间的空间,如:颗粒间的孔。

4 符号

本部分中引用的符号见表1。

表 1

符号	术语	国际单位制	其他单位制	绝对单位制的转换因子
p	压力	Pa	MPa, psia, Torr, mmHg	1 psia = 1 lb in ⁻² = 6894 Pa 1 Torr = 1 mmHg = 133.32 Pa
d_p	孔径	m	nm, μ m, Å	1 nm = 10 ⁻⁹ m, 1 μ m = 10 ⁻⁶ m, 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
t	时间	s	h	1 h = 3 600 s
S	比表面积	m ² · kg ⁻¹	m ² · g ⁻¹	—
V_{Hg}	进汞体积	m ³	cm ³ , 10 ³ mm ³	10 ³ mm ³ = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
$V_{Hg,0}$	初始进汞体积	m ³	cm ³ , 10 ³ mm ³	—
$V_{Hg,max}$	最终进汞体积	m ³	cm ³ , 10 ³ mm ³	—
V_p	比孔容	m ³ · kg ⁻¹	10 ³ mm ³ · g ⁻¹	—
γ	汞的表面张力	N · m ⁻¹	dyne · cm ⁻¹	dyne · cm ⁻¹ = N · m ⁻¹
ρ	20℃时汞的密度 = 13.534	kg · m ⁻³	g · cm ⁻³ , 10 ³ kg · m ⁻³	10 ³ kg · m ⁻³ = 1 g · cm ⁻³
θ	液相测得汞在样品上的接触角	rad	°	1° = ($\pi/180$) rad

5 原理

非浸润液体仅在施加外压力时可进入多孔体。在不断增压的情况下,并且进汞体积作为外压力函数时,即可得到在外力作用下进入抽空样品中的汞体积,从而测得样品的孔径分布。测定方式可以采用连续增压方式;也可以采用步进增压方式,即间隔一段时间达到平衡后,再测量进汞体积。

6 仪器和材料

警告:用汞时,采取保护实验室工作人员的防护措施十分重要。应当学习符合我国用汞人员防护相应规则和指南文件的有关规定。

6.1 样品膨胀计

膨胀计有一均匀内径的毛细管,通过它可对样品进行抽真空或进汞。

毛细管一端连接用于放置样品的宽内径玻璃管。如果需要精确测量,毛细管的内体积应在样品的孔和空隙体积预期值的 20%至 90%之间。由于不同样品的开孔孔隙率范围变化很宽,因而需要多个毛细管直径各异和样品体积不同的膨胀计。粉体样品使用的膨胀计常常设计独特,以防抽真空时粉体跑损。

6.2 测孔仪

试验分两步进行,即:低压测量和高压测量。低压试验至少达到 0.2 MPa(30 psia),高压试验压力应达到测孔仪的最大操作压力[大约 400 MPa(60 000 psia)]。

测孔仪可有多个适于高压操作和低压操作的窗口;或者低压试验在另一分离的独立操作单元上进行。

进行任何孔性能测量前,有必要使用配有阻汞罩的真空泵对样品进行抽真空处理,直至残压为 7 Pa 或小于 7 Pa,然后向样品膨胀计中注汞到给定的低压为止。注汞需要借助外部压力。

通常可通过测量毛细管内汞柱与膨胀计外的金属套管间电容的变化测定注汞体积变化,要求其分

辨率至少为 1 mm^3 或小于 1 mm^3 。

6.3 汞的纯度

测量用的汞应是分析纯级(纯度至少为 99.4% m)。

7 仪器校准和性能

7.1 总则

制样,向样品膨胀计注汞前要进行抽真空处理,真空度通常用压力传感器记录。在测试孔隙率时,需测量测孔仪的两种信号,即外施压力信号和因汞进入孔中引起的汞体积变化信号。进入玻璃毛细管内的精确的汞体积值通常是作为电容变化的函数测定出来的。

7.2 压力信号校准

常用出厂已校准的电子压力传感器测量压力。压力测量的准确度应为传感器满量程的 $\pm 1\%$ 以内或实际读数的 $\pm 2\%$ 以内,而无论二者中哪个值更低。推荐:压力传感器的压力信号校正检验应定期进行,这种校正可溯源到公认组织。

7.3 体积信号校准

体积测量的准确度应在测量总体积的 $\pm 1\%$ 以内。推荐:校正检验可溯源到公认组织,应定期进行。

7.4 真空传感器校准

对指示真空度的准确度要求一般不是很严格。不含样品的真空歧管系统至少应达到 3 Pa 的真空度,如可能,应校准到 1 Pa 以内。

7.5 测孔仪性能检验

推荐:必须按照检测仪器校准和性能的通则对用户选择的有证参比物质(CRM)或其他参比物质(RM)进行测试。其他参比物质(RM)必须溯源到有证参比物质(CRM)。

8 步骤

8.1 采样

根据 GB 3723 进行采样。试验用样品应具有大宗材料的代表性,且取样量合适。当样品具有各相异性时,取样必须非常小心。推荐:应取第二份样品,以备需要重复测量时有储备的样品可用。

8.1.1 获得试样

由于试样原材料的形式多种多样,适当的不同分样的方法介绍如下:

a) 块体取样

为了能代表块体中不同的区域,可从块体上切割若干约为 1 cm^3 的小块。小碎块可用锯子或钻对块体进行切割或将块体压碎。有可能将锯痕或碎痕解释成孔。如果对粗孔感兴趣,用最大粒径为 $10 \mu\text{m}$ 的介质抛光样品的表面。如果对细孔感兴趣,刚锯下立即实验,并忽略孔径大于 $125 \mu\text{m}$ 的数据。抛光后应洗去粘连的颗粒,因为这些颗粒会影响样品质量并堵塞孔道。样品应干燥至恒重。易于水合的样品,宜用非水液体进行冲洗。

b) 粉体取样

粉状和颗粒样品应用旋转取样器或斜槽式分格代表性取样器进行细分样品。非流动性的粉末样品应通过锥式取样法和四分法进行取样。为了有助于区分颗粒间的孔和颗粒内的孔,将样品筛分至可清晰分辨二者的某一粒度区间,这样做是有益的。但重要的是要证实,这样做不会造成取样没有代表性。

c) 膜或片状物取样

对于膜或片状样品而言,为了与样品膨胀计相匹配,可用切条或冲压盘取样。由于相邻的面与面之间非常靠近,给测量这类样品增加了困难。可以在片与片之间铺放钢丝网使其分开以克服上述测量困难。

8.1.2 样品量

试验所需称样量取决于试样的性质。可能的最大样品尺寸应与使用膨胀计的样品池尺寸相符。但总孔体积应处于毛细管和仪器的推荐测量范围之内。就未知样品来说,进行初步试测对于确定试验样品的最佳称样量是必要的。试样最好放在容积在 1 cm^3 和 15 cm^3 之间或更大的样品膨胀计内。

8.2 方法

8.2.1 样品预处理

压汞法无需样品预处理,通常也不用进行预处理。然而,对样品进行预处理,尤其对那些高亲水或多孔的材料进行预处理的确能给出更加准确、可重复的结果。分析开始时很容易对已经过预处理的样品进行抽真空,因为在此过程中样品挥发出吸附汽很少。而且,将样品放入样品膨胀计前需称重,比起那些饱和和吸附了大气中的蒸汽(如水)的未预处理的样品,已经过预处理的样品称出的质量更为可信。因此,进行预处理可以去除那些可能影响孔隙结果的吸附物质,包括吸附的水和其他一些在多孔体的制造和运转过程中使用的有机物。

为了最优化预处理条件,建议对材料的热性能进行研究,如采用热重分析和差示扫描量热技术测量吸附物从样品中逸出时的温度以及样品经热处理后可能伴随出现的相变。在很多情况下,适宜的预处理条件是在 3 Pa ($2.5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$) 的真空烘箱中加热至 110°C 添加处理 4 h 即可。但必须确保预处理不影响样品的多孔性能。

如果已经确定某一合适的预处理条件,则可通过加热和/或抽真空或通入惰性气体对样品进行脱气处理。如果样品与汞发生汞齐化反应或被汞浸润,则可以通过生成一薄层氧化物或用聚合物、硬脂酸盐涂层等方法对样品表面进行钝化处理。

预处理后需记录试样的重量。

8.2.2 膨胀计装样

预处理结束后,将样品放置到一干净、干燥的样品膨胀计中。为了防止样品被二次污染,如水蒸气的再吸附,最好在一清洁的手套箱中小心装样,并在氮气保护下完成。最终将样品膨胀计转移至测孔仪。

8.2.3 抽真空

向样品膨胀计注汞前对样品进行抽真空的目的是去除样品中的大多数蒸汽和气体。

在真空条件下,表面积相对较高的细粉末样品很容易流入真空系统,从而导致样品量的损失。通过选择专为粉末样品设计的样品膨胀计和控制抽真空的速度可以避免上述影响。

根据材料的特性选用不同的抽真空条件。必须小心以确保孔结构不变,因为抽真空可能会改变某些材料的孔结构。对已经过预干燥处理的样品抽真空时间可以大为减少。

8.2.4 向样品膨胀计注汞

为确保汞从储存罐转移至样品膨胀计中,必须进行抽真空处理。脱气并维持样品的真空状态还能避免汞在填充过程中吸附空气泡。

在开始测量前为了修正外压力,必须记录真空条件下样品上端汞的静压力。已注汞的样品膨胀计处于垂直状态时,注汞压力是外压力和静压力之和;样品膨胀计处于水平位置时注汞可使静压减到最小,但将样品膨胀计旋转至垂直位置时必须考虑静压力。典型的填充压力应小于 5 kPa 。

8.2.5 测量

8.2.5.1 低压

依据汞进入孔时的适当的平衡条件和感兴趣的特定孔径范围所需的精度,让非活性干燥气体(如:空气、氮气或氦气)进入已抽真空的样品池,以分级连续升压或在可控制的方式下以步进式升压的方式增压。可以通过图表或计算机记录外压力和对应的注汞体积。当达到所需的最大外压力后,减压力至大气压,将样品膨胀计转移至高压单元。

8.2.5.2 高压

将样品膨胀计转移至高压单元(如有必要应补充汞),以便利用毛细管的总长。将系统压力增至低

压单元的终压力,并记录在该压力下的注汞体积。因为后续的进汞体积即由此初体积值算出。依据汞进入孔时的适当平衡条件和所关注的特定孔所需精度,通过汞面上液压油,以分级连续(压力和时间均连续增加)、步进方式(在压力一时间区间内连续等量增加)或阶梯方式(在所有区间内压力或时间不连续增加)增压。随着汞被压入孔体系,可以测出作为外压力函数的汞柱下降值。通过图表或计算机记录压力和相应的注汞体积。如果需要,可以测定采用分级步进或连续方式减压的退汞曲线。当达到所需的最大压力,小心地降低压力至大气压。压力下降需在一种能采集退汞体积对所降压力关系的可控方式下进行。

8.2.6 试验完毕

从测孔仪中取出样品膨胀计前,确保仪器内的压力已降至大气压。通过观察确认汞已渗透到大部分样品中。

8.2.7 空白试验和样品压缩率修正

8.2.7.1 总则

在不断升压的情况下,汞、样品、样品膨胀计以及体积探测系统中的其他组件都会受到不同程度的挤压。当孔隙率小、样品相对易压缩或准确度要求高时,需要对压缩率进行修正。因加压引起温度的变化,导致汞出现热膨胀,从而影响汞体积。需要指出的是,由于样品受压缩发热引起的膨胀会抵消其他一些因素对样品压缩的影响。

8.2.7.2 修正值测量

进行空白试验不用试验样品,最好使用与样品具有相似尺寸和热容的无孔检查样。试验时,应与实际测量试样时或者当使用空白样品膨胀计时严格相同条件下进行。为了减小因加压引起的温度影响,可采用样品体积排量置换法校正。因升压和降压引起体系内发生的热传递过程会导致密度和体积变化。

请注意,用空样品膨胀计进行试验的结果小于最佳条件下测得的结果。

8.2.7.3 引入修正值

上述试验结果是一系列表观体积的变化。应将从试样测得的进汞体积减去表观进汞体积然后加上表观退汞体积。当进行无样品修正值测量时,在减去空白或加上空白之前,应修正样品体积数据。

9 评价

9.1 孔径分布的计算

外压力与进汞孔的净宽成反比。对于圆柱形孔,Washburn 方程给出了压力与孔径间的关系^[3],见式(1):

$$d_p = \frac{-4\gamma\cos\theta}{p} \quad \dots\dots\dots (1)$$

应用 Washburn 方程,压力读数可以转换成孔径。

汞的表面张力 γ 依赖于样品的材质和温度。而且对相当弯曲的表面,汞的表面张力还与样品表面的曲率有关。据报道在室温下汞的表面张力介于 $0.470 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $0.490 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间。如果该值未知,应取 $\gamma=0.480 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

在多数情况下,接触角介于 125° 与 150° 之间。应用合适的仪器测量接触角。如果接触角未知,可取 $\theta=140^\circ$ 。

进汞体积与样品质量相关,它作为纵坐标与外压力有依存关系。但由于样品上方汞的静压力的存在,必须对由仪器记录下的进汞体积进行修正(见图 A. 1)。根据式(1)可以将压力转换成孔径。与样品质量相关的进汞体积作纵坐标,以孔径作横坐标得到孔体积分布曲线(见图 A. 2)。孔径作横坐标时常用对数坐标。

堆积的样品之间的空间也被记录为孔。一旦注入的汞进入与外界仅有极小连接的孔(呈墨水瓶孔)

中,则注汞曲线中孔体积反映了瓶颈孔的孔径分布和所有充汞孔的总体积。在这种情况下,所计算的孔面积是不正确的。

如果孔系统保留部分注入的汞,则不应该用降压曲线计算孔容分布。残留量的关系仅能用于定性评估墨水瓶形孔颈的空间。

9.2 比孔容的计算

由图 A.1 和图 A.2 所示,孔径分布的最大值可给出介孔和大孔范围内的比孔容值 V_p 。它包括材料的颗粒间孔隙率、堆积样品粒子内部的孔隙率以及样品表现出的任何体积变化量。

9.3 比表面积的计算

假设为圆柱形孔,则从孔容分布可以导出表面分布。根据 Rootare 和 Prenzlowl^[4] 的研究,假设样品必须不含墨水瓶形孔和在外施压力下不变形,则无需应用孔模型就可以从压力/体积曲线计算出进汞孔的比表面积,见式(2)。

$$S = \frac{1}{\gamma \cos \theta} \int_{V_{Hg,0}}^{V_{Hg,max}} p dV \quad \dots\dots\dots (2)$$

从函数 $V=V(p)$, 可以通过图表或借助数字方法计算积分。

最大压力下计算的孔径为 3 nm, 由于小于 3 nm 的小孔的表面积不是测得的(估算小的), 而且, 墨水瓶形孔的表面积又是由按瓶颈直径的圆柱形孔模型计算得到(估算大的), 因而与由气体吸附得到的结果无可比性。

10 报告

每一测试结果可参考提供如下测试条件和计算使用的常数:

- a) 实验室、操作者、日期。
- b) 样品标志, 如: 化学成分、纯度、粒径分布、采样方法、样品均分。
- c) 样品来源。
- d) 脱气完的样品质量 m , 单位为 g。
- e) 使用的仪器和样品膨胀计类型。
- f) 预处理。
- g) 脱气条件: 温度和抽真空压力。
- h) 进汞压力。
- i) 步进法或扫描法
 - 1) 如采用步进法, 则需提供增压力变动速率的平衡时间;
 - 2) 如采用扫描法, 则需提供扫描速率。
- j) 每一压力段的修正压力和修正的进汞体积。
- k) 样品膨胀计校准常数。
- l) 所用的汞接触角, 单位为度(°)。
- m) 所用的汞表面张力值, 单位为 $N \cdot m^{-1}$ 。
- n) 汞的密度和温度。
- o) 说明样品是固体还是粉体。
- p) 使用一新鲜样品测量的重现性, 标准偏差。
- q) 根据图 A.2 和 A.3 或其他格式给出的累积孔体积分布和微分孔体积分布。另外, 对某些宽或多峰群的分布而言, 也可用直方图和对数微分分布。
- r) 比注汞体积, 单位为 $cm^3 \cdot g^{-1}$ 。
- s) 由比注汞体积计算的比表面积 S , 单位为 $m^2 \cdot g^{-1}$ 。
- t) 所采用的任何空白修正的方法。

附录 A
(资料性附录)

氧化铝参比样品的压汞法分析结果

A.1 孔径分布的表示

孔径分布可表示为:

- 压力: 注汞体积分布;
- 孔: 归一化注汞体积分布;
- 微分孔: 体积分布。

表 A.1 氧化铝样品(0.9 145 g)试验进汞数据列表报告

压力/ MPa	孔径/ nm	增加的孔体积/ (cm ³ /g)	累积的孔体积/ (cm ³ /g)	-dV/dD 孔体积/ [cm ³ /(g·nm)]	占总进汞体积的百分数/ %
0.005 0	294 191.707	0.000 0	0.000 0	0.000	0.000 0
0.009 0	163 628.81	0.016 6	0.016 6	1.270×10^{-7}	2.876 5
0.011 5	127 896.12	0.003 6	0.020 2	1.013×10^{-7}	3.500 3
0.016 4	89 686.25	0.003 5	0.023 7	9.159×10^{-8}	4.106 7
0.021 3	69 551.89	0.001 7	0.025 4	8.240×10^{-8}	4.401 3
0.031 2	47 445.20	0.001 6	0.027 0	7.302×10^{-8}	4.678 6
0.041 3	35 012.72	0.000 7	0.027 7	6.072×10^{-8}	4.799 9
0.051 0	28 839.32	0.000 5	0.028 2	5.382×10^{-8}	4.886 5
0.076 0	19 332.76	0.000 5	0.028 7	5.271×10^{-8}	4.973 1
0.106 8	14 581.32	0.000 3	0.029 0	5.303×10^{-8}	5.025 1
0.125 8	11 691.62	0.000 2	0.029 2	5.897×10^{-8}	5.059 8
0.150 6	9 766.30	0.000 2	0.029 4	1.039×10^{-7}	5.094 4
0.200 1	7 350.35	0.000 3	0.029 7	1.242×10^{-7}	5.146 4
0.249 9	5 885.58	0.000 1	0.029 8	6.827×10^{-8}	5.163 7
0.299 7	4 907.59	0.000 1	0.029 9	1.023×10^{-7}	5.181 1
0.339 7	4 329.72	0.000 2	0.030 1	3.461×10^{-7}	5.215 7
0.398 3	3 692.71	0.000 2	0.030 3	3.140×10^{-7}	5.250 4
0.499 7	2 943.38	0.000 7	0.031 0	9.342×10^{-7}	5.371 4
0.598 8	2 456.25	0.000 3	0.031 3	6.159×10^{-7}	5.423 7
0.595 7	2 114.14	0.000 2	0.031 5	5.846×10^{-7}	5.458 3
0.799 8	1 838.97	0.000 2	0.031 7	7.268×10^{-7}	5.493 0
0.898 2	1 637.50	0.000 1	0.031 8	4.964×10^{-7}	5.510 3
0.998 2	1 473.46	0.000 2	0.032 0	1.219×10^{-6}	5.546 0
1.243 8	1 182.51	0.000 1	0.032 1	3.437×10^{-7}	5.562 3
1.493 7	984.67	0.000 2	0.032 3	1.011×10^{-6}	5.597 0

表 A.1 (续)

压力/ MPa	孔径/ nm	增加的孔体积/ (cm ³ /g)	累积的孔体积/ (cm ³ /g)	-dV/dD 孔体积/ [cm ³ /(g·nm)]	占总进汞体积的百分数/ %
1.748 5	841.18	0.000 3	0.032 6	2.091×10^{-6}	5.648 9
2.016 5	729.39	0.000 1	0.032 7	8.945×10^{-7}	5.666 3
2.509 9	586.00	0.000 1	0.032 8	6.974×10^{-7}	5.683 6
3.014 1	487.97	0.000 2	0.033 0	2.040×10^{-6}	5.718 2
3.544 7	414.93	0.000 1	0.033 1	1.369×10^{-6}	5.735 6
4.041 6	363.92	0.000 2	0.033 3	3.920×10^{-6}	5.770 2
4.501 7	326.72	0.000 2	0.033 5	5.377×10^{-6}	5.804 9
5.022 1	292.87	0.000 2	0.033 7	5.907×10^{-6}	5.839 5
5.497 6	267.54	0.002 0	0.035 7	7.896×10^{-6}	6.186 1
5.728 5	255.75	0.006 5	0.042 2	6.028×10^{-6}	7.312 4
6.982 7	245.84	0.044 0	0.086 2	4.033×10^{-6}	14.936 8
6.215 4	236.64	0.085 0	0.171 2	9.235×10^{-6}	29.665 6
6.374 7	230.73	0.078 2	0.249 4	1.322×10^{-5}	43.216 1
6.460 9	227.65	0.046 9	0.296 3	1.524×10^{-5}	51.342 9
6.603 5	222.73	0.053 1	0.349 4	1.080×10^{-5}	60.544 1
6.713 8	219.07	0.035 7	0.385 1	9.756×10^{-6}	66.730 2
6.814 5	215.83	0.027 4	0.412 6	8.464×10^{-6}	71.478 1
6.982 0	210.66	0.030 1	0.442 6	5.813×10^{-6}	76.693 8
7.230 6	203.42	0.038 3	0.480 9	5.290×10^{-6}	83.330 4
7.550 1	194.81	0.030 1	0.511 0	3.496×10^{-6}	88.546 2
8.042 9	182.87	0.026 8	0.537 8	2.245×10^{-6}	93.190 1
8.598 6	171.05	0.015 3	0.553 1	1.295×10^{-6}	95.841 3
9.116 8	161.33	0.007 5	0.560 6	7.714×10^{-7}	97.140 9
10.119 5	145.34	0.007 8	0.568 4	4.879×10^{-7}	98.492 5
12.734 0	115.50	0.006 0	0.574 4	2.011×10^{-7}	99.532 1
15.267 3	96.34	0.001 5	0.575 9	7.827×10^{-8}	99.792 1
17.648 9	83.34	0.000 7	0.576 6	5.385×10^{-8}	99.913 4
20.194 4	72.83	0.000 1	0.576 7	9.520×10^{-8}	99.930 7
25.168 5	58.44	0.000 3	0.577 0	2.084×10^{-8}	99.982 7
30.273 3	48.58	0.000 1	0.577 1	1.015×10^{-8}	100.000 0
34.918 3	42.12	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
39.835 5	36.92	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
44.769 9	32.85	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
49.787 5	29.54	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0

表 A.1 (续)

压力/ MPa	孔径/ nm	增加的孔体积/ (cm^3/g)	累积的孔体积/ (cm^3/g)	$-dV/dD$ 孔体积/ [$\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$]	占总进汞体积的百分数/ %
54.729 2	26.87	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
60.089 7	24.48	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
69.870 2	21.05	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
79.866 3	18.42	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
89.703 2	16.40	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
99.731 1	14.75	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
119.753 0	12.28	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
139.892 0	10.51	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
159.460 0	9.22	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
179.293 0	8.20	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
199.214 0	7.48	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
220.242 0	6.68	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
239.980 0	6.10	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
260.078 0	5.66	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
300.718 0	5.09	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
339.708 0	4.53	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
379.685 0	3.87	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0
410.646 0	3.28	0.000 0	0.577 1	0.000	100.000 0

A.2 进汞数据汇总

比进汞体积: $0.577 1 \text{ cm}^3/\text{g}$;比孔容: $0.575 0 \text{ cm}^3/\text{g}$;比表面积: $10.011 \text{ m}^2/\text{g}$;中位孔径: 228.2 nm ;平均孔径: 230.6 nm ;接触角: 140° ;汞表面张力: 480 N/m ;汞密度: $13.532 5 \text{ g/cm}^3$ 。

进汞数据汇总计算注解:

在总进汞体积中包含颗粒间充汞的体积及样品压缩性效应,其结果导致过高估计总孔容和总孔面积。通过空白校正和扣除颗粒间充汞可进行适当修正。特别注意初始低压段(见图 A.1)和最终大孔段(见图 A.2)。

中位孔径定义为 50% 孔容对应的孔径值。也就是说有一半的孔容是由比此值大的孔径的孔组成,而有一半的孔容是由比此值小的孔径的孔组成。平均孔径则是按圆柱形孔几何模型由总孔容和总孔面积计算得到的,也就是说平均孔径是总孔容与总孔面积比值的 4 倍。

由样品质量和相应的体积可以计算其松装密度和表观密度。用于计算松装密度的体积为样品体积

加上尚未施加压力下未进汞的孔体积,通常也就是在分析开始或向样品膨胀计刚注入汞时未进汞的孔体积。对表观密度而言,用于计算的体积为样品的体积加上在高压时,即分析过程施加的高压下未进汞的孔体积。

总孔隙率定义为:测得的总孔容与包括所有孔在内的样品总体积的比值。

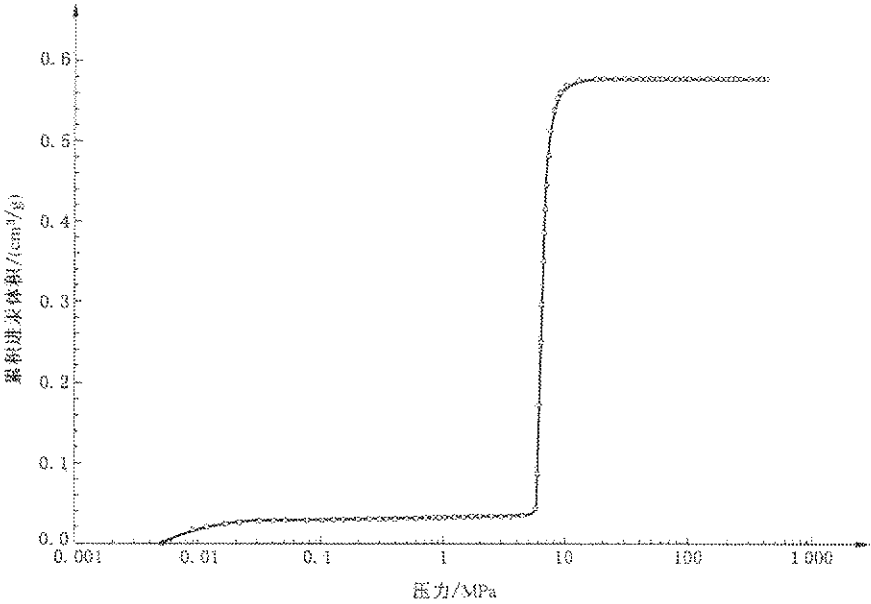


图 A.1 进汞体积对压力曲线

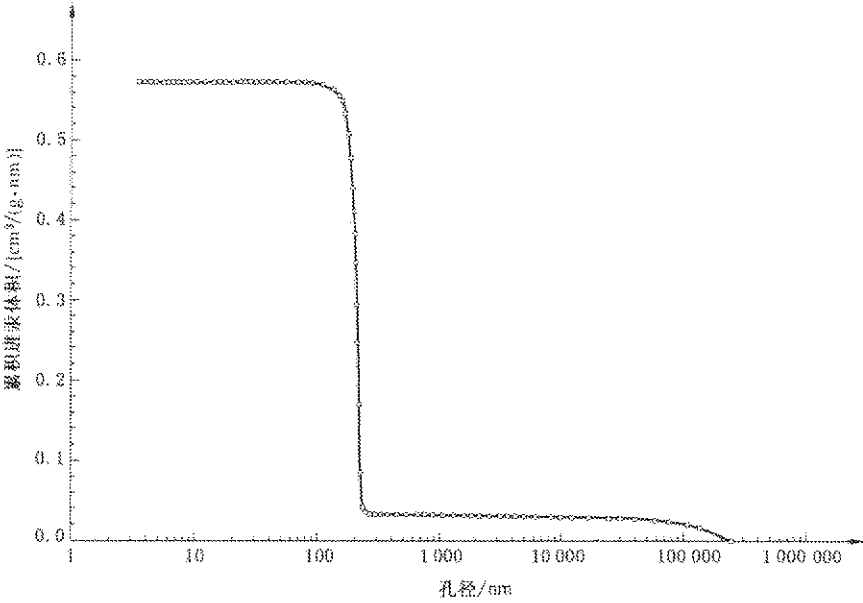


图 A.2 孔体积对孔径曲线

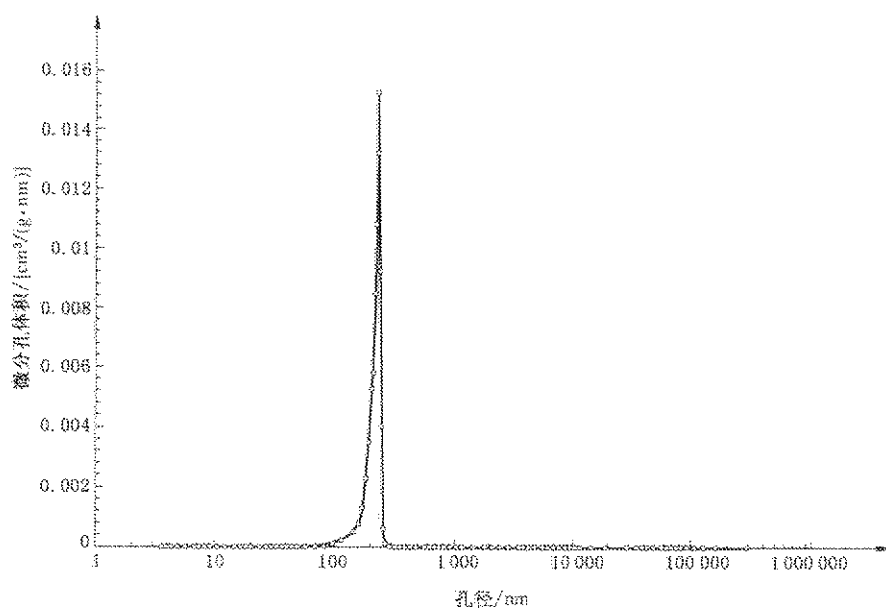


图 A.3 微分孔体积对孔径曲线

参 考 文 献

- [1] RITTER, H. L. , DRAKE, L. C. , Pore size distribution in porous materials. I . Pressure porosimeter and determination of complete macropore size distributions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17(1945) : 782-786.
 - [2] RITTER, H. L. , DRAKE, L. C. , Pore size distribution in porous materials. II . Macropore size distributions in some typical porous substances. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17(1945) : 787-791.
 - [3] WASHBURN, E. W. , *Phys. Rev. Ser. 2*, 17(1921) : 273.
 - [4] ROOTARE, H. M. , PRENZLOW, C. F. , Surface areas from mercury porosimeter measurements. *J. Phys. Chem.* 71(1967) 8 : 2733-2736.
 - [5] ADOLPHS, J. , HEINE, P. , SETZER, M. J. , Changes in pore structure and mercury contact angle of hardened cement paste depending on relative humidity. *Materials and structures*, 35 (2002) : 477-486.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径
分布和孔隙度 第1部分:压汞法
GB/T 21650.1—2008/ISO 15901-1:2005

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

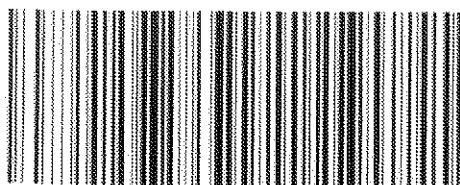
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 32 千字
2008年6月第一版 2008年6月第一次印刷

*

书号:155066·1-31622 定价 18.00 元

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)68533533



GB/T 21650.1-2008