

比表面积测定法

比表面积系指单位质量粉体的总表面积。当气体被粉体的表面物理吸附时，可通过测定其表面对气体单分子层的吸附量而得到粉体的比表面积，单位为 m^2/g 。物理吸附是被测粉体的表面与被吸附气体（吸附质）之间形成相对微弱范德华力的结果。测定在低温（常用液氮的沸点温度）下进行，被吸附气体的量可通过容量法或动态流动法进行测定。

粉体的物理吸附具有多层吸附的特性，不能直接得到单层饱和吸附量，而是由多层吸附量间接求算。

用后述方法测得的多层吸附量数据可用 BET（Brunauer, Emmett, Teller）等温吸附方程进行处理：

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

式 (1) 中 V_a 为标准状态 (273.15K 、 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$) 下吸附质的吸附体积， ml ；

V_m 为标准状态下，供试品表面单分子层吸附质的吸附体积， ml ；

P_0 为在吸附温度下吸附质的饱和蒸气压， Pa ；

P 为 77.4K （液氮的沸点）时吸附质的平衡吸附压力， Pa ；

C 为与供试品吸附特性相关的常数。

根据式 (1)，将 BET 值 $1/[V_a (P_0/P - 1)]$ 对 P/P_0 作图，当 P/P_0 值在 $0.05 \sim 0.30$ 范围内，与 $1/[V_a (P_0/P - 1)]$ 值呈线性关系，所得线性方程的斜率为 $(C - 1)/(V_m C)$ ，截距为 $1/(V_m C)$ ，推得 $V_m = 1/(\text{斜率} + \text{截距})$ ， $C = \text{斜率}/\text{截距} + 1$ 。

从斜率和截距求出 V_m ，再由式 (2) 计算出比表面积 (S)：

$$S = \frac{V_m N \sigma}{m \times 22400} \quad (2)$$

式 (2) 中 N 为阿佛加德罗常数 ($6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$)；

σ 为单个吸附质分子的横截面积（氮分子为 0.162 nm^2 ；氮分子为 0.195 nm^2)；

m 为供试品的量， g ；

S 为供试品的比表面积, m^2/g 。

当 P/P_0 值在 0.05~0.30 之间, $1/[V_a(P_0/P - 1)]$ 与 P/P_0 的线性关系满足相关系数 r 不小于 0.9975 时, 可通过第一法(动态流动法)或第二法(容量法)在至少 3 个不同的 P/P_0 条件下测定 V_a 值, 按式(1)和(2)处理数据, 计算得供试品的比表面积。当 P/P_0 值小于 0.05 时, $1/[V_a(P_0/P - 1)]$ 与 P/P_0 通常呈非线性关系, 故不建议在此范围内测定。这种在多个 P/P_0 条件下测定的方式, 为多点方式测定。

如果满足以下条件, 也可在一个 P/P_0 条件下采用单点方式测定。

当供试品的 C 值远大于 1 时, 由式(1)可知, $1/[V_a(P_0/P - 1)]$ 与 P/P_0 的线性方程的截距趋近于 0, 在此条件下, 只需选择一个 P/P_0 点, 式(1)被简化为式(3), 按式(3)计算出 V_m , 再代入式(2)可得到供试品的比表面积。

$$V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (3)$$

1. 供试品的处理及一般要求

(1) **供试品的处理** 在生产和贮存过程中, 供试品表面可吸附其它气体或蒸汽, 因此在测定前需对供试品进行脱气处理。由于物质表面的性质、脱气条件等因素影响测定结果的精密度和准确度, 脱气效果不好可使比表面积测定结果偏低或产生波动。宜根据供试品的性质选择和优化脱气条件, 控制适当的温度、真空度和时间进行脱气。可采用加热真空脱气法或置于干燥气流中采用气体置换法脱气。提高温度可加速去除供试品表面吸附的气体, 但在升温过程中要注意供试品表面的性质与完整性不受影响。

(2) **吸附质** 是指在测定条件(液氮温度 77.4K)下, 被供试品表面吸附的气体。氮气是常用的吸附质。对于比表面积小于 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 的供试品, 为避免测定误差, 可选用氦气作为吸附质; 也可选用氮气作为吸附质, 但必须通过增加取样量, 使供试品总表面积至少达到 1m^2 方可补偿测定误差。选用的吸附质必须干燥, 且纯度不小于 99.99%。

(3) **取样量** 使用氮气作为吸附质，供试品的取样量以总表面积至少达到 1m^2 为宜。使用氦气作为吸附质，取样量以总表面积至少达到 0.5m^2 为宜。减少取样量需经过充分的试验验证。

(4) **仪器校准** 仪器应定期使用比表面积与供试品相当的标准物质（如 α -氧化铝）进行校准。

2. 测定方法

测定方法分为第一法（动态流动法）与第二法（容量法），两种方法均可采用单点或多点方式测定。单点方式仅适用于 C 值较大 ($\gg 1$) 的供试品，对于 C 值较小的供试品，测定误差大，宜采用多点方式。

第一法 动态流动法

仪器装置 装置各部分如图 1 所示。

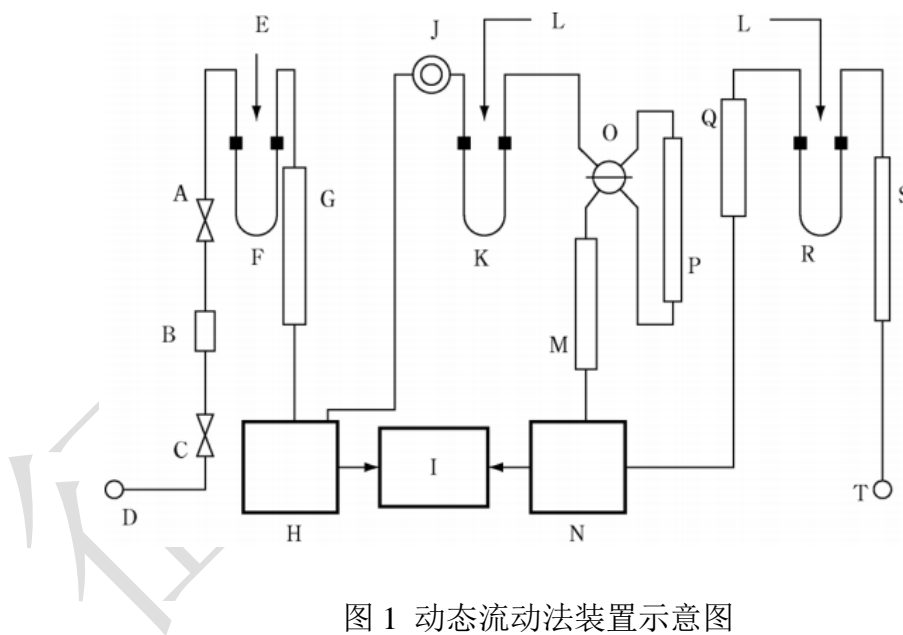


图 1 动态流动法装置示意图

A. 流动控制阀；B. 流动差速控制器；C. 开关阀；D. 进气口；E. 密封环；F. 冷却圈；
G. 热平衡管；H. 检测器；I. 数字显示器；J. 刻度盘；K. 样品池；L. 快速连接自封环；
M. 短通道镇流器；N. 检测器；O. 通道选择阀；P. 长通道镇流器；Q. 流量计；R. 脱气
装置；S. 扩散挡板；T. 排气口

本法中使用的吸附质通常为干燥的氮气或氦气，在测定条件下氦气因不被吸附而作为载气；吸附质和载气按一定比例组成混合气体。

在 P/P_0 值 0.05~0.30 范围内，通过调节混合气体中的吸附质与载气比例，获得不同的 P/P_0 值，至少使用 3 种不同比例的混合气体进行多点方式测定，也可使用比例确定的混合气体进行单点方式测定。

测定法 精密量取一定量的吸附质注入检测系统，记录色谱峰，计算单位体积吸附质对应峰面积的大小；再将装有供试品的样品管浸入杜瓦瓶的液氮中，在液氮温度下，供试品吸附流经的混合气体中的吸附质，再移走杜瓦瓶使样品管离开液氮，使供试品中的吸附质被脱附出来，在热导检测器产生信号得到脱附峰，记录峰面积，根据单位体积吸附质所对应的峰面积大小，计算供试品对吸附质的吸附量 (V_a)，按 BET 方程作图并计算得到供试品的比表面积。

第二法 容量法

仪器装置 装置各部分如图 2 所示。

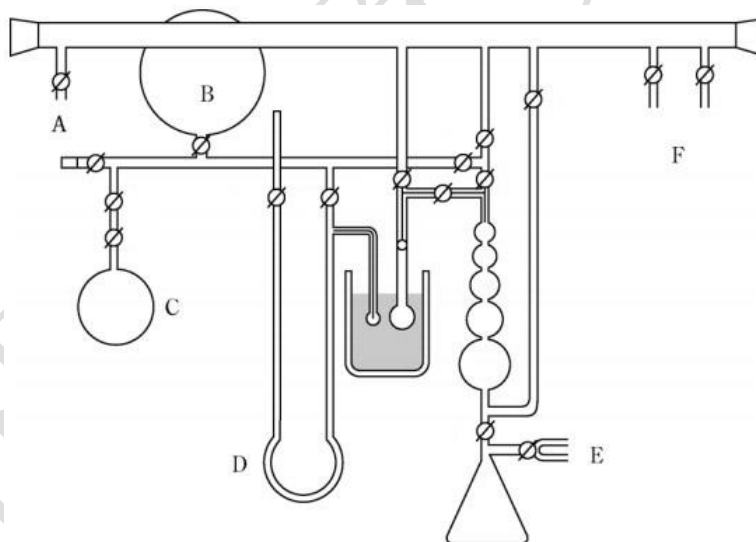


图 2 容量法装置示意图

A. 真空计；B. 氮气瓶；C. 氦气瓶；D. 气压计；E. 真空控制装置；F. 冷却圈和真空泵

吸附质进入已脱气的供试品表面空间可得到稳定的吸附平衡压力 P ，容量法常使用氮气作为吸附质。为避免产生热扩散干扰效应，本法仅使用纯度不小于 99.99% 的纯吸附质而非混合气体。

测定法 取内壁干燥洁净的样品管，通入少量干燥的氮气后，加塞，称重；开盖，在样品管中加入供试品适量，加塞，称重；将样品管置测量装置中，以较低的抽气速率小心地抽真空，使样品管中的供试品处于较低的压力（通常在 2 Pa~10 Pa 之间）并保持平稳。

将盛有液氮的杜瓦瓶置测量装置中，调节杜瓦瓶高度使样品管浸入液氮中。在已抽真空至平稳低压的样品管中通入一定量不被吸附的气体（通常为氦气），测定死体积。小心抽去测定死体积用的气体，再向样品管中通入一定量的吸附质，测定供试品在一定 P/P_0 值下对吸附质的吸附量（ V_a ）。对于多点方式测定，可在 P/P_0 值 0.05~0.30 的范围内，由低至高在至少 3 个不同的 P/P_0 值条件下测定供试品中的吸附质吸附量（ V_a ），按 BET 方程作图并计算得到供试品的比表面积。