**《物理吸附仪校准规范》**

**试验报告**

1. **试验目的**

技术规范起草工作组依据新制定的《物理吸附仪校准规范》中规定的计量特性和校准方法，选择市场上代表性生产厂商的物理吸附仪进行试验研究，对物理吸附仪几类校准参数（比表面积、总孔容、平均孔径、最可几孔径、微孔孔容和微孔孔径）的计量特性（示值误差和测量重复性）进行校准，以考察、验证新制定校准规范中规定的计量特性和校准方法的科学性、合理性和可操作性。

1. **试验方法**
   1. 物理吸附仪测量原理

物理吸附仪，也称比表面积及孔隙度分析仪、比表面积及孔径（分布）分析仪，它基于惰性气体物理吸附原理分析测量分散的或多孔的固体材料的比表面积和孔隙度性质：将一定量的吸附气体（惰性气体N2、Ar或Kr等）引入处于恒定吸附温度（液氮温度77.3 K、液氩温度88.27 K等）下的且盛有经脱气试样的样品管中，通过分析测量不同平衡吸附压力下试样的气体吸附量，得到试样的气体吸附量与吸附气体的平衡吸附压力（以相对压力表示）之间的关系曲线（即吸附脱附等温线），根据理论或数学模型计算得到试样的比表面积（BET比表面积等）和孔隙度性质（包括总孔容、平均孔径、最可几孔径和孔径分布等）。

惰性气体物理吸附方法是一种国际公认的、基于标准操作程序定义的分析测量方法，许多国际标准化组织（ISO等）和国家标准化机构（英国BSI、中国SAC等）都制定了相应的一系列标准。

* 1. 计量特性

根据被校准物理吸附仪适用的测量对象或其性能，选择合适的校准参数的计量特性进行校准，见表1。送校单位根据测量仪器、测量对象及质量控制目标，自行规定计量特性的技术指标要求。

表1 计量特性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 仪器测量对象 | 等温线类型 | 校准参数 | 计量特性 |
| 无孔或大孔材料 | 类型II | 比表面积 | 重复性 |
| 示值误差 |
| 介孔材料 | 类型VI | 比表面积 | 重复性 |
| 示值误差 |
| 总孔容 | 重复性 |
| 示值误差 |
| 平均孔径 | 重复性 |
| 示值误差 |
| 最可几孔径 | 重复性 |
| 示值误差 |
| 微孔材料 | 类型I | 微孔孔容 | 重复性 |
| 示值误差 |
| 微孔孔径 | 重复性 |
| 示值误差 |

* 1. 校准方法

《物理吸附仪校准规范》主要是评价物理吸附仪的总体计量性能，校准方法概括而言：选择符合校准技术要求的合适国家有证标准物质，利用被校物理吸附仪测量标准物质试样，将得到的仪器示值与标准物质的标准值进行比较，评价被校仪器的示值误差及其不确定度，同时评估被校仪器的测量重复性。通用的数学模型见公式（1）和公式（2），公式中的代表仪器的校准参数比表面积、总孔容、平均孔径、最可几孔径、微孔孔容和微孔孔径；各仪器校准参数的测量重复性、示值误差及其不确定度计算与评估详见校准规范中的各部分内容。

按照公式（1）计算仪器校准参数的示值误差（）：

（1）

式中：— 仪器校准参数的示值误差；

— 仪器校准参数的三次示值平均值；

— 标准物质的标准值。

按照公式（2）计算仪器校准参数的测量重复性（）：

（2）

式中： — 仪器校准参数的测量重复性；

— 仪器校准参数三次示值中的最大值；

— 仪器校准参数三次示值中的最小值；

*C* — 极差系数，三次测量时取值1.69。

1. **试验概况**
   1. 校准用测量标准

根据仪器校准的实际需要，选择合适的由国家计量行政部门批准的惰性气体物理吸附法比表面积和孔隙度性质（总孔容、平均孔径、最可几孔径、微孔孔容、微孔孔径）标准物质，所选标准物质涉及GBW 13905、GBW13909、GBW13911、GBW13912、GBW13913、GBW（E）130365和GBW（E）130366，它们的详细信息见表2~表11。

标准物质称量采用Mettler-Toledo公司的XP204型电子天平，分度值为0.1 mg、准确度为级。

* 1. 被校仪器情况

选择了市场上最具代表性的物理吸附仪来进行校准试验，生产厂商涉及2个国际厂商和6个国内厂商，不同仪器型号8个，分析测量方法涵盖静态容量法、载气法，涉及无孔/大孔分析、介孔分析和微孔分析，吸附试验条件涉及液氮温度下N2和Kr吸附、液氩温度下Ar吸附，它们的详细信息见表2~表11。

1. **试验结果**

10台物理吸附仪的校准试验结果分别见表2~表11。

**表2 校准试验结果一**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 中科院山西煤炭化学研究所分析测试中心 | | | | |
| 被校仪器 | | Quantachrome公司，Quadrasorb evo，静态容量法，介孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13912介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 144.8  4.9 | 145.6, 144.9, 148.6 | 146.4 | 2.2 | 1.6 | 6.6 |
| 总孔容（cm3/g） | 0.260  0.012 | 0.259, 0.267, 0.270 | 0.265 | 0.007 | 0.005 | 0.018 |
| 平均孔径（nm） | 7.19  0.21 | 7.12, 7.37, 7.27 | 7.25 | 0.15 | 0.06 | 0.56 |
| 最可几孔径（nm） | 4.38  0.07 | 4.30, 4.35, 4.40 | 4.35 | 0.06 | -0.03 | 0.14 |

**表3 校准试验结果二**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 中国计量科学研究院环境计量中心 | | | | |
| 被校仪器 | | Quantachrome公司，Autosorb-1-MP，静态容量法，  大孔（无孔）/介孔/微孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | （1）GBW（E）130365低比表面积标准物质  （2）GBW 13909介孔SiO2比表面积、总孔容及孔径标准物质  （3）GBW（E）130366微孔孔容、孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | （1）Kr，77.3 K（GBW（E）130365，大孔（无孔）分析）  （2）N2，77.3 K（GBW 13912，介孔分析）  （3）Ar，87.27 K（GBW（E）130366，微孔分析） | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 大孔（无孔）分析 | | | | | | |
| 比表面积（m2/g） | 0.221  0.013 | 0.213, 0.217, 0.225 | 0.218 | 0.008 | -0.003 | 0.020 |
| 介孔分析 | | | | | | |
| 比表面积（m2/g） | 511  15 | 508, 512, 514 | 511 | 4 | 0 | 17 |
| 总孔容（cm3/g） | 0.806  0.021 | 0.821, 0.830, 0.831 | 0.827 | 0.006 | 0.021 | 0.024 |
| 平均孔径（nm） | 6.31  0.10 | 6.46, 6.48, 6.47 | 6.47 | 0.02 | 0.16 | 0.17 |
| 最可几孔径（nm） | 5.37  0.08 | 5.46, 5.44, 5.44 | 5.45 | 0.02 | 0.08 | 0.09 |
| 微孔分析 | | | | | | |
| 微孔孔容（cm3/g） | 0.242  0.008 | 0.229, 0.258, 0.263 | 0.250 | 0.021 | 0.008 | 0.040 |
| 微孔孔径（nm） | 0.668  0.019 | 0.674, 0.665, 0.668 | 0.669 | 0.006 | 0.001 | 0.022 |

**表4 校准试验结果三**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 理化联科（北京）仪器科技有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | 理化联科（北京）仪器科技，iPore 400，静态容量法，  大孔（无孔）/介孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | （1）GBW（E）130365低比表面积标准物质  （2）GBW 13912介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | （1）N2，77.3 K（GBW（E）130365，大孔（无孔）分析）  （2）N2，77.3 K（GBW13912，介孔分析） | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 大孔（无孔）分析 | | | | | | |
| 比表面积（m2/g） | 0.221  0.013 | 0.216, 0.214, 0.215 | 0.215 | 0.002 | -0.006 | 0.014 |
| 介孔分析 | | | | | | |
| 比表面积（m2/g） | 144.8  4.9 | 144.0, 143.1, 142.7 | 143.3 | 0.8 | -1.5 | 5.2 |
| 总孔容（cm3/g） | 0.260  0.012 | 0.258, 0.251, 0.250 | 0.253 | 0.005 | -0.007 | 0.016 |
| 平均孔径（nm） | 7.19  0.21 | 7.17, 7.02, 7.01 | 7.06 | 0.10 | -0.13 | 0.40 |
| 最可几孔径（nm） | 4.38  0.07 | 4.38, 4.39, 4.41 | 4.39 | 0.02 | 0.01 | 0.08 |

**表5 校准试验结果四**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 北京元六鸿远电子科技股份有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | 北京精微高博科技，JW-BX200A | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW13905炭黑比表面积标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 8.96  0.30 | 8.92, 9.09, 9.01 | 9.01 | 0.11 | 0.05 | 0.37 |

**表6 校准试验结果五**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 北京机电工程总体设计部 | | | | |
| 被校仪器 | | 贝士德仪器科技（北京），3H-2000PM1，静态容量法，介孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13911介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 59.3  2.3 | 58.1, 57.4, 57.5 | 57.7 | 0.5 | 1.6 | 2.5 |
| 总孔容（cm3/g） | 0.279  0.009 | 0.275, 0.290, 0.283 | 0.283 | 0.009 | 0.004 | 0.020 |
| 平均孔径（nm） | 18.84  0.21 | 18.93, 20.21, 19,69 | 19.61 | 0.76 | 0.77 | 2.0 |

**表7 校准试验结果六**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 正大能源材料（大连）有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | Micromeritics公司，ASAP 2460，静态容量法，介孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13912介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 144.8  4.9 | 142.1, 145.0, 144.0 | 143.7 | 1.8 | -1.1 | 6.0 |
| 总孔容（cm3/g） | 0.260  0.012 | 0.247, 0.253, 0.251 | 0.250 | 0.004 | -0.010 | 0.015 |
| 平均孔径（nm） | 7.19  0.21 | 6.95, 6.98, 6.97 | 6.97 | 0.016 | -0.22 | 0.35 |
| 最可几孔径（nm） | 4.38  0.07 | 4.54, 4.53, 4.53 | 4.53 | 0.01 | 0.15 | 0.08 |

**表8 校准试验结果七**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 中国建材检验认证集团北京检测技术服务有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | 成都精新粉体测试设备，JB-1，载气法，介孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13911介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 59.3  2.3 | 52.8, 51.8, 52.0 | 52.2 | 0.60 | -7.1 | 2.7 |

**表9 校准试验结果八**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 河南康宁特环保科技股份有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | 北京金埃普科技，V-Sorb 2800S | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13911介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 59.3  2.3 | 52.8, 51.8, 52.0 | 52.2 | 0.60 | -7.1 | 2.7 |

**表10 校准试验结果九**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 邢台德贵纳米材料科技有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | 北京彼奥德电子技术，SSA-4000 | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13913 Al2O3比表面积标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 5.47  0.22 | 5.44, 5.51, 5.52 | 5.49 | 0.05 | 0.02 | 0.24 |

**表11 校准试验结果十**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 送校单位 | | 山东国瓷功能材料股份有限公司 | | | | |
| 被校仪器 | | Micromeritics公司，TriStar II 3020，静态容量法，介孔分析 | | | | |
| 校准用标准物质 | | GBW 13912介孔Al2O3比表面积、总孔容及孔径标准物质 | | | | |
| 气体吸附条件 | | N2，77.3 K | | | | |
| 校准参数 | 标准值  *U*(*k*=2) | 仪器示值 | | 重复性 | 示值  误差 | 示值误差不确定度（*k*=2） |
| 示值结果 | 示值均值 |
| 比表面积（m2/g） | 144.8  4.9 | 144.9, 141.5, 140.7 | 142.4 | 2.5 | -2.4 | 7.1 |
| 总孔容（cm3/g） | 0.260  0.012 | 0.258, 0.255, 0.254 | 0.256 | 0.003 | -0.004 | 0.013 |
| 平均孔径（nm） | 7.19  0.21 | 7.12, 7.21, 7.22 | 7.18 | 0.06 | -0.01 | 0.38 |
| 最可几孔径（nm） | 4.38  0.07 | 4.77, 4.76, 4.76 | 4.76 | 0.01 | 0.38 | 0.08 |

1. **试验结论**

根据以上试验结果可以看出，《物理吸附仪校准规范》规定的被校仪器计量特性和校准方法科学、合理和可行。