



JB—1型氮吸附比表面测定仪及其测试计算的简化

徐祖恒

王 崇

童桔嵩

(中国科学院上海冶金研究所) (上海硬质合金厂) (华东纺织工学院)

[摘要] JB—1型氮吸附比表面测定仪是经改进的一种测量粉末和多孔物质表面的装置。本文介绍了仪器的结构、使用及其简化计算方法。氮气偏离理想气体的校正因子 α 值, 文献上沿用1.05, 我们考虑到吸附平衡时的压力和低温浴对 α 的影响, 推出公式:

$$\alpha = 1 + \frac{P_2}{760} [0.05 - 0.00164 (T - 77.4)]$$

当T与77.4K相差不大, $P_2 = 10 \sim 25 \text{ cmHg}$ 时可近似取 $\alpha = 1.01$ 。

本测定仪经国家标准总局审定后发布, 自1982年3月起为测定钨粉, 碳化钨粉比表面积(平均粒度)的国家标准。

前言

氮吸附法测定比表面的结果是以比表面积 $S_w (\text{m}^2/\text{g})$ 或 $S_v (\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 表示。前者是1g试样的全表面积, 后者是真实体积为 1cm^3 试样的全表面积。由 S_w 或 S_v 用下式可以算出粉末表面积平均直径 \bar{D} :

$$\bar{D} = \frac{6}{S_v} = \frac{6}{\rho \cdot S_w} \quad (1)$$

式中 ρ —试样的真密度(g/cm^3)

对于粒子形状及表面形态相似的粉末, 这样算出的表面平均直径 \bar{D} , 可以作为粉末粒子粗细的衡量。若粒子接近球形且表面致密光滑, 则由粒度分布(例如用显微法或沉降法测出)计算出的平均直径应与氮吸附法测定的相近。

氮吸附法测定比表面的原理是根据BET吸附公式^[1], 其适用范围限于氮气的相对压力($P/P_s = 0.05 \sim 0.35$):

$$\frac{P}{V^o(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m CP_s} \quad (2)$$

式中 P —吸附平衡时氮气的压力

P_s —吸附温度下氮的饱和蒸汽压

V^o —平衡吸附量, 以标准毫升(标准状态下的毫升数)计

C —与吸附热及凝聚热有关的常数

V_m —单分子层饱和吸附量(或称为单分子层复盖量, 指吸附质氮以单分子层完全吸附在样品表面所需的量), 标准毫升

对于大多数的固体表面吸附, C 都是比1大很多的值, 故BET吸附公式可近似为

$$V_n = \frac{P_s - P}{P_s} V^o, \text{ 即BET单点吸附公式。测出}$$

平衡吸附量 V 与相应的平衡压力 P , 利用此式就可算出试样的单分子层饱和吸附量 V_n 。本测定仪通常用此单点吸附公式。若知道每个被吸附氮分子的横截面积 σ (取 $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)即可求出样品的比表面积:

$$S_w = \frac{V_m N \sigma}{22410 W} = \frac{4.35 V_m}{W} \text{ m}^2/\text{g} \quad (3)$$

$$\text{或 } S_v = \frac{4.35 V_m}{W/\rho} \text{ m}^2/\text{cm}^3$$

式中N——亚佛加德罗常数 6.023×10^{23}

W——样品重, g

JB-1型测定仪是在中国科学院冶金研究所工作^[2]的基础上进行改进设计的。在直管水银压力计上装有读数放大镜, 省去贮氮压力计, 将贮氮瓶由球形改为圆柱形。玻璃各部件之间采用磨口衔接, 便于拆洗、修配或运输。试样瓶备有两种容积规格。本仪器所测试样的表面积下限约为 6 m^2 。使用大容积试样瓶, 对于碳化钨(真密度为 15.7 g/cm^3)可以测定表面积平均粒度达 $15\mu\text{m}$ 。

本测试方法与测定仪, 由国家标准总局发布, 自1982年3月1日起, 为测定钨粉、碳化钨粉比表面积(平均粒度)的国家标准^[3]。

本文介绍JB-1型氮吸附比表面测定仪的结构, 使用方法, 测量计算上的简化, 以及测定的重复性。

一、仪器的结构

(1) JB-1型氮吸附比表面测定仪

本仪器除所附的氧蒸气温度计外为一整套玻璃装置(图1)。活塞6以左为测量部, 以右

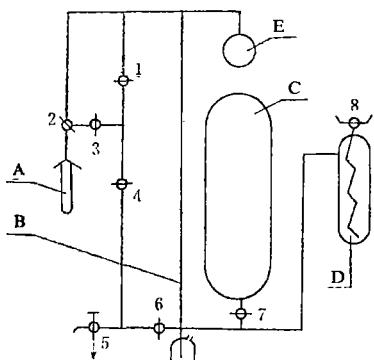


图1 仪器示意图

A—可拆卸的试样瓶, 各有容积22毫升和40毫升两种规格, 供装入被测试样用

B—标有刻度并配有读数放大镜的水银压力计

C—贮氮瓶

D—捕集瓶

E—气体瓶

1、3、4、6、7—两通活塞

2、5、8—三通活塞

为贮氮部。活塞5通真空泵, 又可使泵内放入大气, 活塞8在充氮时用。

(2) 氧蒸气温度计

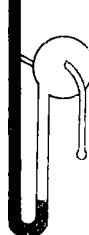


图2 氧蒸气
温度计

氧蒸气温度计, 是一种测量低温的温度计, 用作测定液氮或液氮空气浴的温度(图2)。此温度计用玻璃制作, 内部充入约一大气压的纯氧, 测量时将球形测量端插入低温浴读出读数 ΔH 值, 根据 ΔH 查附表1得低温浴的绝对温度T及在此温度下的氮饱和蒸汽压 P_s 。

二、仪器的充氮

图1装置中, 将活塞2、3、8关闭, 活塞1、4、6、7打开, 启动真空泵, 打开活塞5, 使贮氮瓶抽至真空。关闭活塞5, 开启活塞8, 令纯氮缓慢进入贮氮瓶中。当水银压力计B所示压力稍大于一个大气压后, 立即先后关闭活塞8、7。移去捕集瓶外的液氮浴。开启活塞5, 令捕集瓶中沉积的杂质由真空泵抽净除去, 贮于C瓶中的纯净氮气备测量用。

三、仪器中有关容积的预先测量

对仪器下述部分(图3)的容积, 应预先准确测量, 供比表面测量计算用。

$V_{\text{瓶}}$, $V_{\text{毛}}$, $V_{\text{塞}}$ 借水银称重法测出。对于 V_x' 是预先选取内径沿长度均匀的毛细管(其内径借显微镜准确量出), 根据下式计算而得: $V_x' = \frac{\pi l^2}{4} \cdot X$, 式中X指水银面X至零

点的长度,(cm)。 V_c 用气体膨胀法间接求得, 具体步骤与后面叙述测比表面的方法完全相同, 但试样瓶中不放样品。其计算公式为:

$$V_c = \frac{(x_2 - x_0)(\alpha A V_s + V'_{x_2} + V_k)}{x_1 - x_0} - (x_1 - x_0) V'_{x_1} \quad (4)$$

式中 x_0 ——测量部（包括试样瓶）抽真空后，压力计读数，cm；
 x_1 ——测量部（不包括活塞2至试样瓶的空间）充氮后压力计读数，cm；
 x_2 ——开启活塞2，将氮气送入空试样瓶（此时瓶浸没在低温浴内）中，膨胀后压力计上读数，cm；
 V_k —— $V_{\text{塞}} + \frac{1}{2} V_{\text{毛}}$, ml;
 V'_{x_1} —— $\frac{\pi D^2}{4} x_1$, 压力计零点至读数 x_1 水银面之间的容积, ml;
 V'_{x_2} —— $\frac{\pi D^2}{4} x_2$, 压力计零点至读数 x_2 银面之间的容积, ml;
 $\alpha = \frac{273.2 + t}{T}$, 其中 t ——室温°C,
 T ——低温浴温度K;
 α ——氮气在绝对温度 T 和吸附平衡压力 P_2 时，偏离于理想气体的校正因子。

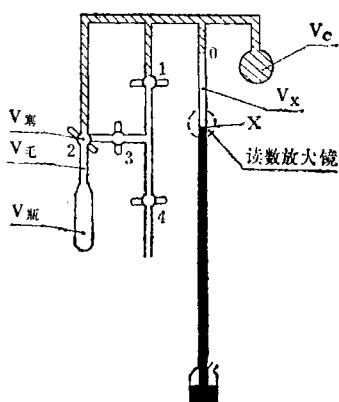


图3 仪器有关容积的部位

$V_{\text{瓶}}$ —试样瓶的容积；
 1, 2, 3, 4—活塞；
 $V_{\text{毛}}$ —试样瓶口至活塞2之间毛细管的体积；
 $V_{\text{塞}}$ —活塞2内孔道的容积；
 V'_{x_1} —压力计管内由水银面读数 x_1 至刻度零点之间的容积；
 V_c —充氮容器，图中斜线部分之体积。

据Emmett^[4]，在压力76.0 cmHg, 77.4 K 时的 $\alpha = 1.05$ ；在90.2 K时， $\alpha = 1.029$ 。一般均沿用1.05而未考虑压力的影响。在既考虑温度又考虑压力的影响时，我们推出 α 的表达式为：

$$\alpha = 1 + \frac{P_2}{76} [0.05 - 0.00164(T - 77.4)] \quad (5)$$

在使用液氮，即 T 与 77.4 K 相差不多而 P 在常用的 15~25 cmHg 范围时， α 取 1.01。

上述 V_c 的测量须进行 10 次以上，取其平均值，将最后确定的 V_c 值与 V'_{x_1} 相加得 V_x ，相等于 $V_c + \frac{\pi D^2}{4} X$ ，作 V_x 随 X 变化的直线图备用，用此图可由压力计读数 X 查出水银面以上斜线所示容积 V_x 。

四、比表面的测量步骤

本文只叙述单点法的测量步骤。用逐次多点法确知其 BET 公式中 C 值大于 50 的粉末^[5] 即可用单点法进行测定。

测定方法：经干燥后的试样装入已知重量的试样瓶中称重。将瓶的磨口涂以真空油脂，套在活塞2的连接处，启动真空泵，令测量部抽至真空。缓慢开启活塞2、4、1、3，不使细微粉样抽入试样瓶上的毛细管内。抽真空使试样脱附，在密封良好的情况下，一般抽真空 (10^{-2} mmHg) 约半小时，将三通活塞2转至 T 位置，关闭活塞1、3、4，停泵。并立即转动活塞5，使泵不与仪器接通，而通大气。用读数放大镜对准压力计的水银面，读出 X_0 。然后将低温浴（一般为液氮浴，也可以用液态空气浴，其温度 T 另用氧蒸气温度计测量）套在试样瓶外，浸没在试样瓶磨口以上毛细管的 $1/2$ 处。由贮氮瓶C中放出氮气至管道内，

随即关闭活塞7，顺次开启活塞6、1。然后缓慢开启活塞1，令氮气充入，使测量压力计B的水银柱徐徐下降至适当位置（充入氮气量的位置视样品表面积而异，并不严格要求，使吸附平衡压力 P_2 、 X_2 、 X_0 在15~25cmHg为宜）。关闭活塞1、4、6后，记下测量压力计B读数 X_1 。然后将三通活塞2向左转至T位置，使试样在低温浴的温度下吸附氮气。约10分钟后，待测量压力计B的水银面稳定不再上升，读取其读数 X_2 。将活塞2转至T位置。至此测量完毕。

另读取室温t，将所有读取的数字记入比表面测量计算表格内。将低温浴移开，令试样瓶逐渐回暖后即卸下。瓶颈内壁的油脂用石油醚揩净，将瓶洗净，烘干，以备下次使用。

五、计算的简化

使用JB-1型氮吸附比表面测试仪，用单点法测定试样比表面和比表面平均粒度，计算是繁琐的。因此我们把原来的四个计算公式简化为两个公式，并借助曲线和表，可以较快地计算出准确的比表面测定值。

简化计算公式为（6）（7）：

$$V = \frac{P_1 V_1}{P_2} - V_2 - \alpha A V' s \quad (6)$$

式中 V——室温t，压力 P_2 条件下试样吸附氮的毫升数；

P_1 、 P_2 ——试样吸附前后的氮气压力，直接读数；

V_1 、 V_2 ——试样吸附前后的氮气体积，查曲线得出；

α ——氮气在绝对温度T和吸附平衡压力 P_2 时，偏离于理想气体的校正因子，取1.01；

$$\Lambda = \frac{273.2 + t}{T}, \text{ 其中 } t \text{——室温°C, } T \text{——低温浴温度K;}$$

V'_s ——试样瓶的死空间。

$$S_w = \frac{4.35 \times V P_2 \beta \gamma}{W} \quad (7)$$

式中 S_w ——试样的重量比表面(m^2/g)；

V——由（1）式得出；

$$\beta = \frac{P_s - P_2}{P_s}, \text{ 其中 } P_s \text{ 为吸附温度下氮的}$$

饱和蒸气压，查 β 系数曲线（见附图）；

$$\gamma = \frac{3.59}{273.2 + t} \text{ 其中 } t \text{——室温, 查表得出 (见}$$

附表2)；

W——试样的重量，g。

六、测试的重复性

由上海硬质合金厂、上海钢铁研究所、上海工业大学、上海测试技术研究所和中国科学院上海冶金研究所等五个单位，分别使用JB-1型氮吸附比表面测定仪，对钨粉、硅藻土等几种粉末重复进行测定结果表明，测定的重复性较好，相对标准误差 $\sigma = 2.2 \sim 6.7\%$ （表1、表2所示）。

表 1

对钨粉和碳化钨粉的重复测定

样品编号	测试单位	测 定 值 $S_w \text{ m}^2/\text{g}$	测定次数 n	平均值 \bar{S}_w	标 准 误 差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (S_w - \bar{S}_w)^2}{n-1}}$	相对标准误差 $\frac{\sigma}{\bar{S}_w} \times 100\%$	
钨粉 1 号	硬质合金厂	1.31 1.26 1.28 1.15					
		1.15 1.26 1.20 1.20					
		1.26 1.20	15	1.26	0.0555	4.40	
	冶金所	1.30 1.30 1.31 1.30					
		1.30					
		0.142 0.131 0.142 0.148					
钨粉 2 号	硬质合金厂	0.124 0.152 0.152 0.152					
		0.154 0.159	15	0.144	0.00956	6.63	
		0.132					
	冶金所	0.148 0.141 0.144 0.144					
		0.238 0.220 0.238					
		0.241 0.236 0.221 0.214					
钨粉 3 号	硬质合金厂	0.212 0.212 0.215	16	0.226	0.0117	5.18	
		0.282 0.227 0.228					
		0.226 0.250 0.220					
	冶金所	0.538 0.522 0.513					
		0.512 0.515 0.530					
		0.505 0.517 0.507 0.529	15	0.532	0.0256	4.82	
碳化钨 1 号	硬质合金厂	0.552 0.512 0.567					
		0.574 0.583					
		0.296 0.313 0.284					
	冶金所	0.291 0.291 0.289 0.315					
		0.304 0.315 0.323	15	0.307	0.0147	4.78	
		0.33 0.303 0.298					
碳化钨 2 号	硬质合金厂	0.337 0.311					
		0.104 0.102 0.096					
		0.102 0.105 0.089 0.091					
	冶金所	0.095 0.097 0.098	14	0.100	0.0067	6.7	
		0.108 0.108 0.099					
		0.113					

表 2

重 复 测 定 结 果

试样名称	测 试 单 位	比 表 面 测 定 值 $S_w \text{ m}^2/\text{y}$	测 定 次 数 n	平 均 值 \bar{S}_w	标 准 误 差		相 对 标 准 误 差 $\frac{\sigma}{S_w} \times 100\%$
					$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (S_w - \bar{S}_w)^2}{n-1}}$	$\frac{\sigma}{S_w}$	
钨 粉	硬质合金厂	0.96 1.00 1.02	9	1.10	0.0218	2.16	
	钢 铁 所	1.01 1.02					
	工 业 大 学	1.00 1.01					
	治 金 所	1.04 1.02					
数 据	硬质合金厂	2.76 2.73	8	2.71	0.0411	2.38	
	钢 铁 所	2.68 2.82					
	工 业 大 学	2.64 2.71					
	治 金 所	2.84 2.86					
碳 酸 盐	硬质合金厂	1.02	13	1.00	0.057	5.71	
	钢 铁 所	1.06 1.04					
	治 金 所	1.05 1.03					
	测试技术所	1.01 1.04 1.03					
		1.00 0.89 1.03					
		0.90 0.93					

七、附录

附表 2 γ 系 数 表附表 1 氧蒸气温度计与液态氮的绝对温
度 T (K) 饱和蒸气压 P_s 对照表

ΔH	T(K)	P_s
153	77.0	72.8
156	77.1	73.7
158	77.2	74.7
160	77.3	75.4
162	77.4	76.3
164	77.5	77.3
167	77.6	78.1
169	77.7	79.0
172	77.8	79.8
174	77.9	80.7
176	78.0	81.6
178	78.1	82.5
181	78.2	83.3
183	78.3	84.3
185	78.4	85.2

t °C	γ	t °C	γ
8	0.0128	21	0.0122
9	0.0127	22	0.0122
10	0.0127	23	0.0121
11	0.0126	24	0.0121
12	0.0126	25	0.0120
13	0.0125	26	0.0120
14	0.0125	27	0.0120
15	0.0125	28	0.0119
16	0.0124	29	0.0119
17	0.0124	30	0.0118
18	0.0123	31	0.0118
19	0.0123	32	0.0118
20	0.0122	33	0.0117

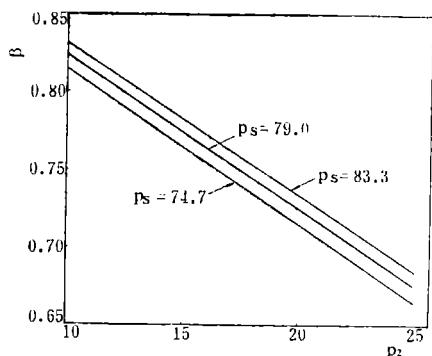
温度系数A的换算表

$$A = \frac{273.2 + t}{T}$$

附表3

A	t	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32			
T																													
77.2		3.64	3.66	3.67	3.68	3.69	3.71	3.72	3.73	3.75	3.76	3.77	3.78	3.80	3.81	3.82	3.83	3.85	3.86	3.87	3.88	3.90	3.91	3.92	3.94	3.95			
77.3		3.64	3.65	3.66	3.66	3.66	3.67	3.68	3.69	3.70	3.72	3.73	3.74	3.75	3.77	3.78	3.79	3.81	3.82	3.83	3.85	3.86	3.87	3.88	3.90	3.92	3.94	3.95	
77.4		3.63	3.65	3.66	3.66	3.66	3.67	3.67	3.69	3.70	3.71	3.72	3.74	3.75	3.76	3.78	3.79	3.80	3.81	3.83	3.84	3.85	3.87	3.88	3.89	3.90	3.91	3.93	3.94
77.5		3.63	3.64	3.65	3.65	3.66	3.66	3.67	3.68	3.69	3.71	3.72	3.73	3.74	3.76	3.77	3.78	3.80	3.81	3.82	3.84	3.85	3.86	3.87	3.89	3.90	3.91	3.93	3.94
77.6		3.62	3.64	3.65	3.66	3.66	3.68	3.69	3.70	3.71	3.73	3.74	3.75	3.77	3.78	3.79	3.80	3.82	3.83	3.84	3.86	3.87	3.88	3.89	3.91	3.92	3.93		
77.7		3.62	3.63	3.65	3.66	3.67	3.68	3.70	3.71	3.72	3.73	3.75	3.76	3.77	3.79	3.80	3.81	3.83	3.84	3.85	3.86	3.88	3.89	3.90	3.92	3.93			
77.8		3.61	3.63	3.64	3.64	3.65	3.67	3.68	3.69	3.70	3.72	3.73	3.74	3.76	3.77	3.78	3.79	3.81	3.82	3.83	3.85	3.86	3.87	3.88	3.89	3.90	3.91	3.92	
77.9		3.61	3.62	3.64	3.64	3.65	3.66	3.67	3.69	3.70	3.71	3.76	3.77	3.78	3.79	3.80	3.82	3.83	3.84	3.85	3.87	3.88	3.89	3.90	3.91	3.92			
78.0		3.61	3.62	3.63	3.64	3.66	3.67	3.68	3.69	3.71	3.72	3.73	3.75	3.76	3.77	3.79	3.80	3.81	3.82	3.84	3.85	3.86	3.87	3.89	3.90	3.91			
78.1		3.60	3.61	3.63	3.63	3.64	3.65	3.67	3.68	3.69	3.70	3.72	3.73	3.74	3.75	3.77	3.78	3.79	3.81	3.82	3.83	3.84	3.86	3.87	3.88	3.90	3.91		
78.2		3.60	3.61	3.62	3.63	3.65	3.66	3.67	3.69	3.70	3.71	3.72	3.74	3.75	3.76	3.77	3.79	3.80	3.81	3.83	3.84	3.85	3.87	3.88	3.89	3.90			
78.3		3.59	3.60	3.62	3.63	3.64	3.66	3.67	3.68	3.69	3.71	3.72	3.73	3.75	3.76	3.77	3.78	3.80	3.81	3.82	3.83	3.85	3.86	3.87	3.88	3.89			
78.4		3.59	3.60	3.61	3.63	3.63	3.65	3.66	3.68	3.69	3.70	3.71	3.73	3.74	3.75	3.77	3.78	3.79	3.80	3.82	3.83	3.84	3.86	3.87	3.88	3.89			
78.5		3.58	3.60	3.61	3.62	3.63	3.65	3.66	3.67	3.68	3.70	3.71	3.72	3.74	3.75	3.76	3.77	3.79	3.80	3.81	3.82	3.84	3.85	3.86	3.88	3.89			
78.6		3.58	3.59	3.60	3.62	3.63	3.64	3.65	3.67	3.68	3.69	3.71	3.72	3.73	3.74	3.76	3.77	3.78	3.79	3.81	3.82	3.83	3.85	3.86	3.87	3.88	3.89		

附图 β 系数曲线



致谢：本工作中的部分测量数据，由上海工业大学将纪廉、张玲秀，上海钢铁研究所黄双顶、达云，上海测试技术研究所顾雪梅、陈梅玲等同志提供，株洲硬质合金厂研究所何淑德同志提供测量样品，为此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] S.Brunauor,P.H.Emmett ,E.Teller,
J.Am.Chem.Soc.,60, 309, 1938.
- [2] 童祐嵩、徐祖恒，简化氮吸附法粉末比表面的测定，1965年中国科学院上海冶金研究所论文。
- [3] 中华人民共和国国家标准：钨粉、碳化钨粉比表面积（平均粒度）测定（简化氮吸附法），GB2596~81
- [4] P.H.Emmett,ASTM Symp, on New
methods for Particle Size Determination Subsieve Range,95,1941.
- [5] 童祐嵩、徐祖恒，华东纺织工学院学报
Vol. 8, N0.2, 59~64, 1982.
- [6] 英国BET法比较试验国家标准BS4359.

JB-1 Apparatus for the Determination of Specific Surface Area by Nitrogen Adsorption and the Simplification of Calculation

Xu Zuheng (Shanghai Institute of metallurgy Academia Sinica)

Wang Chong (Shanghai hard metal Factory)

Tong Husong (East China Institute of Textile Science and Technology)

ABSTRACT A simplified apparatus for the determination of specific surface area by nitrogen adsorption has been constructed, The correction factor for non-ideality of nitrogen gas used is calculated by a formula derived by the author. This apparatus is simple and convenient for routine work, the calculation can be simplified by using tables and a curve, On the basis of a large number of data, the percentage standard error has been calculated to be 2.2~6.7%, lower than 2.8~14.5% in the British standard for similar apparatus.