

中华人民共和国工业和信息化部 有色金属计量技术规范

JJF（有色金属）XXX—XXXX

气体吸附法比表面积分析仪校准规范

Calibration Specification for Gas Adsorption Specific
Surface Area Analyzers

（报批稿）

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

气体吸附法比表面积分析 仪校准规范

Calibration Specification for Gas
Adsorption Specific Surface Area
Analyzers

JJF（有色金属）XXX-XXXX

归口单位：中国有色金属工业协会

主要起草单位：厦门厦钨新能源材料股份有限公司

衢州华友钴新材料有限公司

广州职业技术大学

包头稀土研究院

湖北万润新能源科技股份有限公司

贝士德仪器科技(北京)有限公司

安东帕（上海）商贸有限公司

微纳埃仪器技术（北京）有限公司

北京精微高博仪器有限公司

国仪量子技术(合肥)股份有限公司

有色金属技术经济研究院有限责任公司

国标（北京）检验认证有限公司

西南铝业（集团）有限责任公司

本规范委托有色金属行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

武保玲（厦门厦钨新能源材料股份有限公司）

陈 婷（厦门厦钨新能源材料股份有限公司）

方 艳（厦门厦钨新能源材料股份有限公司）

李 艳（衢州华友钴新材料有限公司）

李 雨（广州职业技术大学）

杨学正（包头稀土研究院）

梁鑫雨（湖北万润新能源科技股份有限公司）

柳剑峰（贝士德仪器科技(北京)有限公司）

郑炳林（安东帕（上海）商贸有限公司）

张福丽（北京精微高博仪器有限公司）

刘志勇（微纳埃仪器技术（北京）有限公司）

王华强（国仪量子技术(合肥)股份有限公司）

李 攀（有色金属技术经济研究院有限责任公司）

陈晓朋（国标（北京）检验认证有限公司）

邓娴睿（西南铝业（集团）有限责任公司）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(2)
4.1 示值误差	(2)
4.2 示值重复性	(2)
4.3 通道差异	(2)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 测量标准	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 校准项目	(2)
6.2 校准前检查	(3)
6.3 校准方法	(3)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 比表面积标准物质参考信息	(6)
附录 B 校准原始记录参考格式	(7)
附录 C 校准证书内页参考格式	(8)
附录 D 气体吸附法比表面积分析仪示值误差的测量不确定度评定示例	(9)

引 言

JJF 1071 《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001 《通用计量术语及定义》和JJF 1059.1 《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑校准规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范参考了GB/T 13390 《金属粉末比表面积的测定 氮吸附法》、GB/T 19587 《气体吸附BET法测定固态物质比表面积》、JJF 2135 《物理吸附仪校准规范》的技术内容。

本规范为首次发布。

气体吸附法比表面积分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用气体吸附法测试比表面积大于0.1 m²/g固体样品的比表面积分析仪（以下简称比表面积分析仪）的校准。

2 引用文件

本规范无引用文件。

3 概述

气体吸附法比表面积分析仪是利用多层吸附理论，将脱气处理后的试样放在气体体系（通常是氮气）中，在液氮浴（温度为77.3K）中其物质表面发生物理吸附，根据BET方程计算试样单分子层吸附量，进而求出试样的比表面积。根据被吸附气体量的测定方法不同，分为静态容量法和气相色谱法，结构示意图见图1、图2。

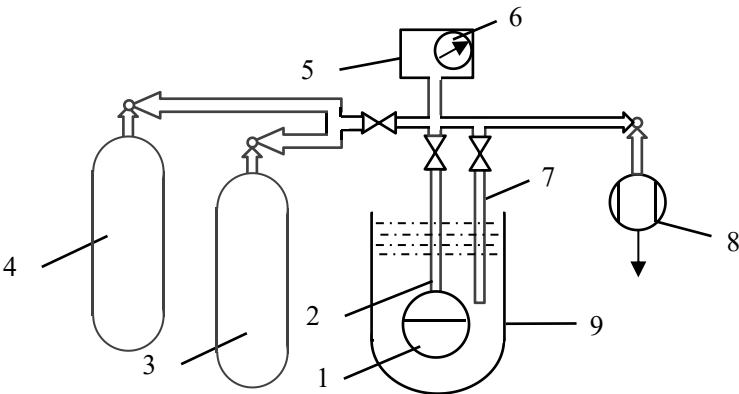


图1 静态容量法比表面积测定仪示意图

1—样品；2—样品管；3—气源（测量自由空间的气体）；4—吸附剂；5—歧管；6—压力传感器；7—P0管；8—真空系统；9—盛有液氮的杜瓦瓶

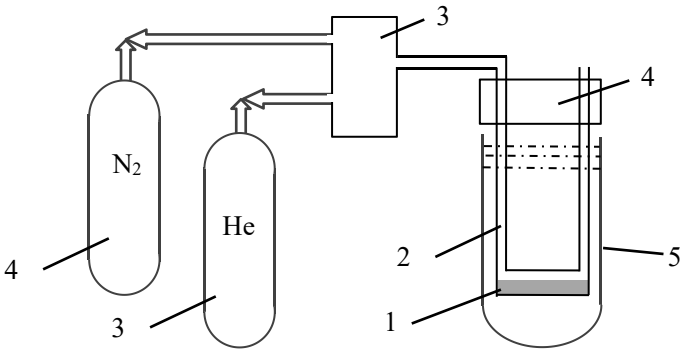


图2 气相色谱法比表面积测定仪示意图

1—样品；2—样品管；3—氮气瓶；4—氮气瓶；5—气体混合器；6—热导检测器；7—盛有液氮的杜瓦瓶

4 计量特性

4.1 示值误差

示值误差不超过 $\pm 10\%$ 。

4.2 示值重复性

示值重复性不大于 3%。

4.3 通道差异

通道差异不大于 3%。对于多通道仪器，应用同一标准物质进行校准。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(10~30)℃。

5.1.2 相对湿度： $\leq 80\%$ 。

5.1.3 校准环境周围无腐蚀性介质，仪器周围无影响实验结果的振动、冲击、电磁场及其他干扰源。

5.2 测量标准

采用满足溯源技术要求的、由国家计量行政部门批准的有证比表面积标准物质，测量标准的技术要求见表1，比表面积标准物质参考信息见附录A。

表 1 测量标准的技术要求

序号	测量标准或其他设备	技术要求	备注
1	比表面积标准物质	有证标准物质	校准示值误差、示值重复性和通道差异
2	电子天平	实际分度值： $d=0.1\text{mg}$ ，准确度等级为 ① 级	称取标准物质质量
3	氮气	纯度不低于 99.999%（体积分数）	气源
4	氦气	纯度不低于 99.999%（体积分数）	气源
5	氮气和氦气混合气	纯度不低于 99.999%（体积分数）	气源
6	液氮	纯度不低于 99.9%（体积分数）	恒温介质

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

示值误差、示值重复性和通道差异。

6.2 校准前检查

被校仪器开机各系统功能正常、气瓶压力显示正常，气路和各连接处应无漏气现象，气体纯度和出口压力均应满足使用要求。

6.3 校准方法

6.3.1 标准物质选择

在使用需求的量程范围内选择不同区间的3个校准点接近的标准物质，或根据客户要求选择相应的标准物质。

6.3.2 静态容量法的校准

6.3.2.1 将电子天平显示值清零，称得空样品管质量 m_1 ，根据标准物质证书中要求的最小取样量及被校仪器的使用量要求，称取一定质量的标准物质于样品管中，确保样品管内壁无标准物质残留。按标准物质证书的脱气条件进行脱气操作，脱气完成后，自然冷却至室温，称得脱气后的样品管总质量 m_2 。

6.3.2.2 将脱气后的样品管安装在比表面分析仪上，设置实验参数（脱气后样品净重、相对压力等），一般在0.05~0.3之间选择均匀分布的5个相对压力点（标准物质证书中有要求的，应按证书要求选择）。校准完成后读取比表面积值。

6.3.2.3 有多个测试通道的设备，对每个通道均应进行校准。

6.3.2.4 选择其他标准物质，按照6.3.2.1~6.3.2.3再进行两次重复操作。

6.3.3 气相色谱法的校准

6.3.3.1 将电子天平显示值清零，称得空样品管质量 m_1 ，根据标准物质证书中要求的最小取样量及被校仪器的使用量要求称取一定质量的标准物质于样品管中，确保样品管内壁无标准物质残留。按标准物质证书的脱气条件进行脱气操作，脱气完成后，自然冷却至室温，称得脱气后的样品管总质量 m_2 。

6.3.3.2 将脱气后的样品管安装在比表面分析仪上，并设置实验参数（脱气后样品净重、相对压力等）。校准完成后读取比表面积值。

6.3.3.3 有多个测试通道的设备，对每个通道均应进行校准。

6.3.3.4 选择其他标准物质，按照6.3.3.1~6.3.3.3再进行两次重复操作。

6.3.4 数据处理

6.3.4.1 示值误差

每个通道示值误差的计算见公式（1），取各通道示值误差的最大值作为校准结果。

$$\delta_j = \frac{\bar{a}_j - a_0}{a_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

δ_j ——第 j 通道比表面积示值误差;

$\bar{a}_j$ ——第 j 通道比表面积3次测量的算术平均值, m^2/g ;

a_0 ——比表面积标准物质标准值, m^2/g 。

6.3.4.2 示值重复性

每个通道示值重复性计算见公式(2), 取各通道示值重复性的最大值作为校准结果。

$$s_{aj} = \frac{1}{a_j} \cdot \frac{a_{\max} - a_{\min}}{C} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

s_{aj} ——第 j 通道比表面积示值重复性;

$\bar{a}_j$ ——第 j 通道比表面积3次测量的算术平均值, m^2/g ;

$a_{\max}$ ——第 j 通道3次测量的最大值, m^2/g ;

$a_{\min}$ ——第 j 通道3次测量的最小值, m^2/g ;

C ——极差系数, 3次测量时极差系数为1.69。

6.3.4.3 通道差异

每次通道测得值中最大值 $A_{\max}$ 与最小值 $A_{\min}$ 之差为极差值, 以相对极差值作为仪器通道差异, 通道差异的计算见公式(3), 取各通道的通道差异最大值作为校准结果。

$$s_{ri} = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{\bar{A}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

s_{ri} ——第 i 次通道差异;

$\bar{A}_i$ ——第 i 次所有通道测量结果的算术平均值, m^2/g ;

$A_{\max}$ ——第 i 次各通道最大值, m^2/g ;

$A_{\min}$ ——第 i 次各通道最小值, m^2/g 。

7 校准结果表达

经校准的比表面积分析仪应出具校准证书, 校准证书至少应包括以下信息:

- a) 标题: “校准证书”;
- b) 实验室的名称和地址;
- c) 实施校准活动的地点, 包括客户设施、实验室固定设施以外的地点;

- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和联络信息；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准活动的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期和证书发布日期；
- h) 对校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- i) 本次校准所用的测量标准和溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境条件的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明（给出整个测量范围校准结果测量不确定度的最大值）；
- l) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识，以及签发日期；
- m) 校准人和核验人签名；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经校准实验室书面批准，不得部分复制校准证书的声明。

校准原始记录参考格式见附录B，校准证书内页参考格式见附录C。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔为1年。送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

比表面积标准物质参考信息

常见的比表面积标准物质及相关信息见表A.1。

表 A. 1 比表面积标准物质参考信息

名称	编号	比表面积标准值 (m^2/g)	扩展不确定度 ($k=2$) (m^2/g)
低比表面积标准物质	GBW(E)130365	0.221	$U=0.013$
炭黑比表面积标准物质	GBW13905	8.96	$U=0.30$
炭黑比表面积标准物质	GBW13904	29.9	$U=0.7$
炭黑比表面积标准物质	GBW13903	109.8	$U=2.3$
小比表面标准物质	GBW(E)130024	1.44	$U=0.16$
比表面积标准物质	GBW(E)130275	1.93	$U=0.09$
比表面积标准物质	GBW(E)130276	7.85	$U=0.19$
比表面积标准物质	GBW(E)130277	53.1	$U=2.6$
比表面积标准物质	GBW(E)130278	94.1	$U=4.1$
比表面积标准物质	GBW(E)130279	212.5	$U=5.6$
注：不同批次的比表面积标准值不同，以标准物质证书为准。			

附录 B

校准原始记录参考格式

记录编号					校准地点		
校准依据							
被校设备信息							
器具名称					出厂编号		
型号/规格					设备编号		
制造厂					环境条件	℃	%RH
测量标准信息							
名称	型号	设备编号		证书编号	技术指标	有效期	
测量物质信息							
名称	编号	比表面积标准值 (m ² /g)		扩展不确定度 (<i>k</i> =2) (m ² /g)		有效期	
校准结果							
实验参数							
空样品管质量 <i>m</i> ₁ (g)							
脱气后的样品管总质量 <i>m</i> ₂ (g)							
脱气后样品净重 <i>m</i> ₂ - <i>m</i> ₁ (g)							
相对压力点 (用于 BET 吸附等温线线性拟合)							
原始数据							
通道	标准值 (m ² /g)	测量值 (m ² /g)			平均值 (m ² /g)		
		1 次	2 次	3 次			
数据处理							
通道	各通道示值误差 (%)	各通道示值重复性 (%)		极差值	各通道差异 (%)		
示值误差 (%)							
示值误差的相对扩展不确定度 <i>U</i> _{rel} (<i>k</i> =2)							
示值重复性 (%)							
通道差异 (%)							

附录 C

校准证书内页参考格式

校准结果	
1、示值误差	
示值误差 (%)	
相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}} (k=2)$	
2、示值重复性	
示值重复性 (%)	
3、通道差异	
通道差异 (%)	

附录 D

气体吸附法比表面积分析仪示值误差的测量不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 校准依据

本规范。

D.1.2 测量标准

炭黑比表面积标准物质 GBW13903，标准值为 $109.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $U=2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ($k=2$)。

D.1.3 被校对象

静态容量法比表面积分析仪，测量范围为 $>0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ，分辨力为 $0.0001 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

D.1.4 校准方法

见本规范 6.3.2。本示例仅取 $109.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 校准点，其他校准点可参考本示例作相似评定。

D.2 测量模型

气体吸附法比表面积分析仪示值误差的测量模型见公式 (D.1)。

$$\delta = \bar{a} - a_0 \quad (\text{D.1})$$

式中：

δ ——比表面积示值误差， m^2/g ；

$\bar{a}$ ——比表面积测量结果算术平均值， m^2/g ；

a_0 ——比表面积标准物质标准值， m^2/g 。

灵敏系数 c_1 、 c_2 如下：

$$c_1 = \frac{\partial \delta}{\partial \bar{a}} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial \delta}{\partial a_0} = -1$$

则合成标准不确定度公式为：

$$u_c^2 = c_1^2 u_1^2 + c_2^2 u_2^2$$

D.3 测量不确定度的来源分析

比表面积分析仪测量结果的不确定度来源主要有：

- 1) 测量引入的不确定度 u_1 ；
- 2) 标准物质引入的不确定度 u_2 ；

D.4 测量不确定度评定

D.4.1 测量引入的不确定度 u_1

D.4.1.1 测量重复性引入的不确定度 u_{11}

取炭黑比表面积标准物质, 对其进行6次重复试验, 测量结果为: 108.8245 m²/g、110.0137 m²/g、109.8016m²/g、109.5148m²/g、108.4942m²/g、108.7639m²/g, 测量结果的平均值为109.2354m²/g。

标准偏差为:

$$s = 0.62 \text{ m}^2 / \text{g}$$

实际测量以3次测量的平均值作为测量结果, 即 $n=3$, 则测量重复性引入的标准不确定度 u_{11} 为:

$$u_{11} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.62}{\sqrt{3}} = 0.36 \text{ m}^2 / \text{g}$$

D.4.1.2 仪器分辨力引入的不确定度 u_{12}

比表面积分析仪的分辨力为0.0001 m²/g, 则区间半宽为 $\delta/2=0.0005\text{m}^2/\text{g}$, 假设服从均匀分布, 取 $k=\sqrt{3}$, 则仪器分辨力引入的不确定度 u_{12} 为:

$$u_{12} = \frac{a}{k} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{g}$$

重复性和分辨力引入的标准不确定度取大者, 则

$$u_1=0.36 \text{ m}^2/\text{g}$$

D.4.2 标准物质引入的不确定度 u_2

由标准物质证书可知, 其不确定度为 $U=2.3 \text{ m}^2/\text{g}$, $k=2$, 则由标准物质引入的不确定度 u_2 为:

$$u_2 = \frac{U}{k} = \frac{2.3}{2} = 1.15 \text{ m}^2 / \text{g}$$

D.5 合成标准不确定度

不确定度分量各影响因素互不相关, 所以其合成标准不确定度为:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$$

D.6 扩展不确定度计算

取包含因子 $k=2$, 扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 1.2 = 2.4 \text{ m}^2/\text{g}$$

D.7 相对扩展不确定度

由于在校准比表面积分析仪时，比表面积分析仪示值误差使用相对误差对比表面积分析仪进行校准，则在 $109.8\text{m}^2/\text{g}$ 校准点，相对扩展不确定度 U_{rel} 为：

$$U_{\text{rel}} = \frac{U}{a_0} \times 100\% = \frac{2.4}{109.8} \times 100\% = 2.2\%$$
