

DIN ISO 9277

ICS 19.120

Einsprüche bis 2013-03-07
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 9277:2003-05

Entwurf

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption – BET-Verfahren (ISO 9277:2010)

Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method (ISO 9277:2010)

Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des solides par adsorption de gaz – Méthode BET (ISO 9277:2010)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2013-01-07 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 30 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Inhalt

Seite

Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Erläuterungen	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Messprinzip	9
6 Durchführung	10
6.1 Probenvorbereitung	10
6.2 Messbedingungen	13
6.3 Messverfahren zur Ermittlung der adsorbierten Gasmenge	14
6.3.1 Statisch-volumetrisches Verfahren	14
6.3.2 Dynamisch-volumetrisches Verfahren	14
6.3.3 Gravimetrisches Verfahren	15
6.3.4 Trägergasverfahren	17
7 Auswertung der Adsorptionsdaten	18
7.1 Allgemeines	18
7.2 Mehrpunktbestimmung	18
7.3 Einpunktbestimmung	20
8 Analysenbericht	20
9 Einsatz von Referenzmaterialien	21
Anhang A (informativ) Molekulare Flächenbedarfswerte von häufig verwendeten Adsorptiven	22
Anhang B (informativ) Zertifizierte Referenzmaterialien für das BET-Verfahren	23
Anhang C (informativ) Spezifische Oberfläche von mikroporösen Materialien	25
Literaturhinweise	29

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 9277:2010-09 "Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method" wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 24/SC 4, *Particle characterization* erarbeitet, dessen Sekretariat zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der Norm von BSI (Großbritannien) gehalten wurde.

Der zuständige nationale Arbeitsausschuss ist der NA 005-11-43 AA *Partikelmess technik, Porositäts- und Oberflächenmessverfahren* (SpA zu ISO/TC 24/SC 4/WG 3) im Normenausschuss Bauwesen (NABau).

Gegenüber ISO 9277:1995-05 bzw. DIN ISO 9277:2003-05 enthält ISO 9277:2010-09 folgende Änderungen:

- a) die Norm wurde redaktionell und technisch überarbeitet und erweitert;
- b) die Anhänge A und B wurden neu gestaltet, es erfolgte die Aufnahme von weiteren molekularen Flächenbedarfswerten häufig verwendeter Adsorptive sowie eine Aktualisierung der Liste von gegenwärtig verfügbaren zertifizierten BET-Referenzmaterialien einschließlich ihrer Bezugsmöglichkeiten;
- c) neu aufgenommen wurde Anhang C, dieser befasst sich mit der Problematik der spezifischen Oberfläche von mikroporösen Materialien und enthält u. a. Hinweise, wie das BET-Verfahren unter bestimmten Voraussetzungen auch auf solche Materialien angewendet werden kann.

Im Text dieses Dokuments wurden an einigen als notwendig erachteten Stellen nationale Fußnoten eingefügt.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Erläuterungen

Zur rechnerischen Auftriebskorrektur der Waagenanzeige beim gravimetrischen Verfahren zur Isothermenmessung werden die auftriebsrelevanten Volumina der Wägevorrichtung (Probenhalter, Aufhängung, Wägebalken), das Feststoffvolumen der Messprobe und die Dichte des Messgases beim jeweiligen Adsorptivdruck benötigt.

Die simultane Ermittlung der Summe aus den auftriebsrelevanten Volumina der Wägevorrichtung und dem Feststoffvolumen der Messprobe kann durch eine gasdruckabhängige Auftriebsmessung mit eingebauter Probe bei der Temperatur sowie im Druckbereich der gravimetrischen Adsorptionsmessung mit einem unter diesen Bedingungen nicht adsorbierenden Gas (z. B. Stickstoff, Helium oder Argon) durchgeführt werden. Alternativ können die auftriebsrelevanten Volumina der Wägevorrichtung auch durch eine Auftriebsmessung ohne Probe (Leermessung) ermittelt werden. Das Feststoffvolumen der Probe ist dann aus der Probenmasse und der Feststoffdichte der Probe zu berechnen. Bei Unkenntnis der Feststoffdichte der Probe ist diese nach DIN 66137-2 zu ermitteln.

Steht bei der jeweiligen Messtemperatur kein nichtadsorbierendes Gas zur Verfügung, muss die Auftriebsmessung entweder mit eingebauter Probe bei erhöhter Temperatur oder als Leermessung ohne Probe mit separater Berechnung des Feststoffvolumens der Probe durchgeführt werden.

Einzelheiten zur Auftriebskorrektur sind DIN 66136-4 sowie DIN 66138 zu entnehmen.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption — BET-Verfahren

1 Anwendungsbereich

Diese internationale Norm beschreibt die Bestimmung der spezifischen äußeren und inneren Gesamtoberfläche von dispersen (beispielsweise Nanopulver) und/oder porösen Festkörpern durch Messung der physisorbierten Gasmenge nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren, siehe [1]) basierend auf den Empfehlungen der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) von 1984 und 1994 [7], [8].

ANMERKUNG Bei Festkörpern mit chemisch heterogener Oberfläche, zum Beispiel Metall-Trägerkatalysatoren, liefert das BET-Verfahren einen Wert für die Größe der Gesamtoberfläche, während der metallische Anteil der Oberfläche mit Chemisorptionsverfahren gemessen werden kann.

Das BET-Verfahren in seiner ursprünglichen Form ist nur auf Adsorptions-Isothermen des Typs II (disperse, unporöse oder makroporöse Feststoffe) und des Typs IV (mesoporöse Feststoffe mit Porenweiten zwischen 2 nm und 50 nm) anwendbar. Unzugängliche Poren werden nicht erfasst. Das BET-Verfahren liefert keine zuverlässigen Ergebnisse für Feststoffe, die das Messgas absorbieren.

Eine Vorgehensweise zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von mikroporösen Materialien mit Adsorptionsisothermen vom Typ I wird im Anhang C beschrieben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 8213, *Chemical products for industrial use — Sampling techniques — Solid chemical products in the form of particles varying from powders to coarse lumps*

ISO 14488, *Particulate materials — Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe und Definitionen.

3.1

Adsorption

Anreicherung des Adsorptivs an der äußeren und der zugänglichen inneren Oberfläche des Feststoffs

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.4]

3.2

Physisorption

schwache Bindung des Adsorbats, reversibel bei kleinen Änderungen des Drucks oder der Temperatur

[ISO 15901-3:2007 [3], 3.13]

3.3**Adsorbat**

adsorbiertes Gas

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.1]

3.4**Adsorptiv**

zu adsorbierendes Gas oder zu adsorbierender Dampf

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.5]

3.5**Adsorbens**

Feststoff, an dem die Adsorption stattfindet

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.3]

3.6**Isotherme**

Zusammenhang zwischen der adsorbierten Gasmenge und dem Gleichgewichtsdruck des Gases bei konstanter Temperatur

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.10]

3.7**adsorbiertes Volumen**

volumetrisches Äquivalent der adsorbierten Stoffmenge ausgedrückt als Gasvolumen bei Standardbedingungen von Temperatur und Druck (STP)^{N1)}

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.22]

3.8**adsorbierte Stoffmenge**

Stoffmenge des adsorbierten Gases bei den jeweiligen Druck- und Temperaturwerten

ANMERKUNG 1 Die Einheit der adsorbierte Stoffmenge ist das Mol.

ANMERKUNG 2 Definition in Anlehnung an ISO 15901-3:2007 [3], 3.6.

3.9**Monoschichtstoffmenge**

Stoffmenge des adsorbierten Gases, die für eine vollständige monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche benötigt wird

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.15]

3.10**Oberfläche**

Summe aller zugänglichen Oberflächen, die mit einem gegebenen Verfahren unter spezifizierten Bedingungen erfasst werden

[ISO 15901-1:2006 [1], 3.25]

N1) Nationale Fußnote: STP ist die international übliche Kennzeichnung des Normzustands von Gasen (Standard Temperature and Pressure) für die Bedingungen $T = 273,15 \text{ K}$ und $p = 101325 \text{ Pa}$.

ANMERKUNG In dieser Internationalen Norm ist die Oberfläche eines Festkörpers die Summe aus der äußeren Oberfläche und den inneren Oberflächen seiner zugänglichen Makro-, Meso- und Mikroporen.

3.11

spezifische Oberfläche

absolute Oberflächengröße einer Probe dividiert durch die Probenmasse

3.12

molekularer Flächenbedarf

Fläche, die ein Adsorbatmolekül in einer vollständigen Monoschicht beansprucht

3.13

Makropore

Pore mit einer Weite größer als 50 nm

ANMERKUNG Definition in Anlehnung an ISO 15901-3:2007 [3], 3.10.

3.14

Mesopore

Pore mit einer Weite zwischen 2 nm und 50 nm

[ISO 15901-3:2007 [3], 3.11]

3.15

Mikropore

Pore mit einer Weite kleiner als 2 nm

ANMERKUNG Definition in Anlehnung an ISO 15901-3:2007 [3], 3.12.

3.16

Relativdruck

Quotient aus dem Gleichgewichtsdruck p und dem Sättigungsdampfdruck p_0 des Adsorptivs bei der jeweiligen Analysentemperatur

[ISO 15901-3:2007 [3], 3.15]

3.17

Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs

Gasdruck des Adsorptivs im Gleichgewicht mit dem Adsorbat

[ISO 15901-2:2006[2], 3.7]

3.18

Sättigungsdampfdruck

Dampfdruck des verflüssigten Adsorptivs bei der jeweiligen Adsorptionstemperatur

[ISO 15901-2:2006 [2], 3.20]

3.19

Totvolumen^{N2)}

Volumen des Probenraums, das nicht von der Probe eingenommen wird

^{N2)} Nationale Fußnote: In englischsprachigen Publikationen auch bezeichnet als free space, head space, dead space, dead volume.

4 Symbole und Abkürzungen

Tabelle 1 enthält die Formelzeichen und ihre gebräuchlichen vom SI-System abgeleiteten Einheiten, die in dieser internationalen Norm benutzt werden. Die Zahlenwerte aller spezifischen Größen sind auf die Probenmasse bezogen.

Tabelle 1 — Symbole

Formelzeichen	Größe	Einheit
a_m	Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls in einer vollständigen Monoschicht	nm^2
a_s	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
C	BET-Parameter	1 ^a
L	Avogadrokonstante ($= 6,022 \times 10^{23}$)	mol^{-1}
m	Masse der Feststoffprobe	g
m_a	spezifische adsorbierte Masse	1 ^a
n_a	spezifische adsorbierte Stoffmenge	mol g^{-1}
n_m	spezifische Monoschichtstoffmenge des Adsorbats	mol g^{-1}
$n_{m,mp}$	spezifische Monoschichtstoffmenge des Adsorbats, bestimmt mittels einer Mehrpunktmessung	mol g^{-1}
$n_{m,sp}$	spezifische Monoschichtstoffmenge des Adsorbats, bestimmt mittels einer Einzelmessung	mol g^{-1}
p	Druck des Adsorptivs im Gleichgewicht mit dem Adsorbat	Pa
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs	Pa
p/p_0	Relativdruck des Adsorptivs	1 ^a
R	Molare Gaskonstante ($= 8,314$)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_s	Radius von einheitlichen unporösen kugelförmigen Partikeln	nm
t	Zeit	min
T	Temperatur	K
V_a	spezifisches adsorbiertes Volumen	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$V_{p,micro}$	spezifisches Mikroporenvolumen	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
ρ	Feststoffdichte	g cm^{-3}
u_c	kombinierte Standardunsicherheit der spezifischen Oberfläche eines BET-Referenzmaterials	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
k	Erweiterungsfaktor der kombinierten Standardunsicherheit	1 ^a
U	erweiterte Standardunsicherheit ($= k u_c$) der spezifischen Oberfläche eines BET-Referenzmaterials	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

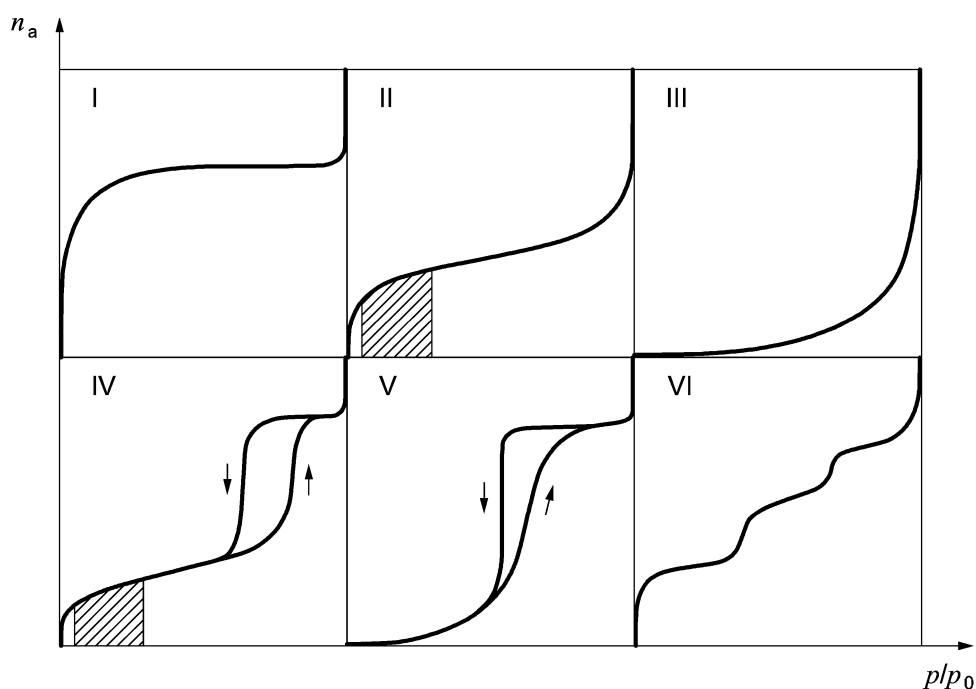
^a Nach ISO 80000-1:2009 [4], 3.8, Anmerkung 3, ist die Einheit für eine Größe der Dimension eins (üblicherweise als dimensionslos bezeichnet) die Einheit eins, Formelzeichen 1.

5 Messprinzip

Das BET-Verfahren ist nur auf Isothermen des Typs II (disperse, unporöse oder makroporöse Festkörper) und Typ IV (mesoporöse Festkörper mit Porendurchmessern zwischen 2 nm und 50 nm) anwendbar (siehe Bild 1). Unzugängliche Poren werden nicht miterfasst. Das BET-Verfahren kann nicht zuverlässig für Materialien verwendet werden, die das Messgas absorbieren. Im Anhang C wird eine Vorgehensweise zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von mikroporösen Materialien (Isothermentyp I) beschrieben.

Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des Adsorbates oder des Adsorptivgases, die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes (siehe Bild 2) mit einer vollständigen Adsorbatmonoschicht zu bedecken. Diese Monoschichtstoffmenge wird aus der Adsorptionsisotherme mit Hilfe der BET-Gleichung (1) berechnet. Es kann ein beliebiges Gas verwendet werden, vorausgesetzt, dass es physikalisch mit schwachen Bindungen (Van-der-Waals-Kräfte) an der Feststoffoberfläche adsorbiert wird und demzufolge durch reine Druckerniedrigung bei der gleichen Temperatur desorbierbar ist.

Üblicherweise wird Stickstoff bei seiner Siedetemperatur (77,3 K) als Adsorptiv eingesetzt. Sehr oft ist Argon bei der Temperatur des flüssigen Argons (87,3 K) eine gute Alternative, um die spezifische Oberfläche zu bestimmen (besonders im Falle von graphitischem Kohlenstoff und von hydroxylierten Oxidoberflächen, siehe Fußnote a in Tabelle A.1), da Argon im Gegensatz zu Stickstoff ein chemisch inertes einatomiges Gas mit symmetrischer Elektronenkonfiguration ist, wobei die Polarisierbarkeiten von Argon und Stickstoff jedoch bemerkenswert ähnlich sind.



Legende

n_a spezifische adsorbierte Stoffmenge

p/p_0 Relativdruck

Bild 1 — Isothermen-Klassifizierung nach IUPAC (für die Isothermentypen II und IV sind die typischen BET-Bereiche durch schraffierte Abschnitte gekennzeichnet)