



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۴۵۲۵

چاپ اول

INSO

14525

1St. Edition

تعیین مساحت سطح ویژه جامدات توسط

جذب سطحی گاز - روش BET

**Determination of the specific surface area of  
solids by gas adsorption- BET method**

ICS:19.120

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیر دولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذینفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذیصلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که براساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این گونه سازمان‌ها و مؤسسات را براساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electro technical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrology Legal)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

### "تعیین مساحت سطح ویژه جامدات توسط جذب سطحی گاز - روش BET"

#### رئیس:

سالاروند، زهره  
(فوق لیسانس شیمی معدنی)

#### سمت و / یا نمایندگی

عضو هیأت علمی پژوهشگاه استاندارد

#### دبیر:

کمالی قراملکی، مریم  
(فوق لیسانس شیمی آلی)

کارشناس اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی  
استان هرمزگان

#### اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اناری عباسی نژاد، محمد  
(دکتری شیمی آلی)

عضو هیأت علمی دانشگاه ولی عصر  
رفسنجان

خسروی، یاسمین  
(دانشجوی دکتری شیمی آلی)

دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

دیانت، سمیه  
(دانشجوی دکتری شیمی معدنی)

دانشگاه اصفهان

رضایی پور، ابراهیم  
(فوق لیسانس شیمی تجزیه)

کارشناس اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی  
استان هرمزگان

روان، راهله  
(فوق لیسانس شیمی آلی)

کارشناس اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی  
استان هرمزگان

زارع زاده، مجید  
(فوق لیسانس فیزیک)

کارشناس اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی  
استان هرمزگان

ستوده، مرضیه  
(لیسانس شیمی محض)

کارشناس اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی  
استان هرمزگان

عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد  
یزد

صادقی، بهاره  
(دکتری شیمی آلی)

عضو هیأت علمی پژوهشگاه استاندارد

مسرووری، حسن  
(دکتری شیمی آلی)

معاون مرکز اندازه شناسی، اوزان و مقیاسها  
سازمان ملی استاندارد ایران

محمدی لیواری، احد  
(فوق لیسانس فیزیک)

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۵	۴ نمادها و اصطلاحات اختصاری
۷	۵ اساس روش
۹	۶ روش انجام آزمون
۱۸	۷ ارزیابی داده‌های مربوط به جذب سطحی
۲۱	۸ گزارش آزمون
۲۱	۹ استفاده از مواد مرجع
۲۲	پیوست الف (اطلاعاتی) مساحت سطح مقطع برخی از مواد جذب شونده که به طور مکرر استفاده شده‌اند
۲۳	پیوست ب (اطلاعاتی) مواد مرجع گواهی شده برای روش BET
۲۵	پیوست ج (اطلاعاتی) مساحت سطح مواد میکرومتخلخل
۳۰	کتابنامه

## پیش گفتار

استاندارد "تعیین مساحت سطح ویژه جامدات توسط جذب سطحی گاز- روش BET" که پیش نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در یکصد و هشتاد و پنجمین اجلاس کمیته ملی استاندارد اندازه شناسی، اوزان و مقیاس‌ها مورخ ۱۳۹۱/۲/۲۶ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 9277: 2010, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption- BET method

## تعیین مساحت سطح ویژه جامدات توسط جذب سطحی گاز- روش BET

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارائه روشی به منظور تعیین مساحت کل سطح ویژه خارجی و داخلی جامدات متخلخل یا پخش شده<sup>۱</sup> (مانند نانو پودرها) توسط اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده از طریق فیزیکی به روش برونر<sup>۲</sup>، امیت<sup>۳</sup> و تیلر<sup>۴</sup> (BET) می‌باشد (به استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۰۷۳۸ : سال ۱۳۸۶ مراجعه شود) [۱]. این روش در سال ۱۹۸۴ و ۱۹۹۴ توسط اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) پیشنهاد شد [۷ و ۸].

**یادآوری-** برای جامداتی که سطح ناهمگن دارند مانند کاتالیست‌های حاوی فلز، روش BET مساحت کل سطح را می‌دهد در حالی که مساحت سطح بخش فلزی را می‌توان توسط روش‌های جذب شیمیایی اندازه‌گیری کرد.

روش BET فقط برای همدمای جذب سطحی نوع II (جامدات پخش شده، غیرمتخلخل یا ماکرومتخلخل) و نوع IV (جامدات مزومتخلخل با قطر حفره بین ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر) کاربرد دارد. با در نظر گرفتن این نکته که حفرات غیر قابل دسترس تشخیص داده نشده‌اند. این روش به طور قابل اطمینان نمی‌تواند در مورد جامداتی که گاز را جذب شیمیایی می‌کنند، کاربرد داشته باشد. یک روش برای تعیین مساحت سطح ویژه مواد میکرومتخلخل (همدمای نوع I) در پیوست ج شرح داده شده است.

### ۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع الزامی زیر برای این استاندارد الزامی است:

- ۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۹۱۳۶ : سال ۱۳۸۶، فرآورده‌های شیمیایی برای مصارف صنعتی- تکنیک‌های نمونه برداری - فرآورده‌های شیمیایی جامد به فرم ذراتی با اندازه پودری تا کلوخه‌های درشت
- ۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۲۹۲۲ : سال ۱۳۸۸، مواد ذره‌ای - نمونه‌برداری و تقسیم نمونه برای تعیین خواص

---

1-Disperse  
2-Brunauer  
3-Emmett  
4-Teller

### ۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳

#### جذب سطحی<sup>۱</sup>

غنی سازی گاز جذب شونده بر سطح خارجی و داخلی در دسترس یک ماده جامد (مطابق بند ۳ - ۴ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

۲-۳

#### جذب فیزیکی<sup>۲</sup>

پیوند ضعیف ماده جذب شده که با ایجاد تغییر کوچک در فشار یا دما قابل برگشت می‌باشد (مطابق بند ۳ - ۱۳ استاندارد ISO 15901-3:2007) [۴]

۳-۳

#### (گاز) جذب شده<sup>۳</sup>

گاز جذب شده (مطابق بند ۳ - ۱ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

۴-۳

#### (گاز) جذب شونده<sup>۴</sup>

گاز یا بخاری که باید جذب شود (مطابق بند ۳ - ۵ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

۵-۳

#### جاذب<sup>۵</sup>

ماده جامدی که فرایند جذب سطحی روی آن اتفاق می‌افتد (مطابق بند ۳ - ۳ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

۶-۳

#### همدم<sup>۶</sup>

عبارت است از ارتباط بین مقدار گاز جذب شده و فشار تعادلی گاز در دمای ثابت (مطابق بند ۳ - ۱۰ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

---

1-Adsorption  
2-Physisorption  
3-Adsorbate  
4-Adsorptive  
5-Adsorbent  
6-Isotherm



۷-۳

### حجم جذب شده<sup>۱</sup>

هم‌ارز حجمی گاز جذب شده در شرایط استاندارد دما و فشار (مطابق بند ۳ - ۲۲ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

۸-۳

### مقدار جذب شده<sup>۲</sup>

مقدار گاز جذب شده در یک فشار و دمای داده شده

یادآوری ۱- مقدار گاز جذب شده در واحد مول بیان می‌شود.

یادآوری ۲- مطابق بند ۳ - ۶ استاندارد ISO 15901-3:2007 [۴]

۹-۳

### مقدار تک لایه<sup>۳</sup>

تعداد مول ماده جذب شده روی سطح جاذب که تشکیل یک لایه تک مولکولی می‌دهد (مطابق بند ۳ - ۸ استاندارد ISO 15901-3:2006) [۴]

۱۰-۳

### مساحت سطح<sup>۴</sup>

میزان سطح در دسترس که با یک روش تحت شرایط شرح داده شده تعیین می‌شود (مطابق بند ۴ - ۲۵ استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۰۷۳۸ : سال ۱۳۸۶) [۱]

یادآوری- در این استاندارد مساحت شامل سطح خارجی یک جامد به علاوه سطح داخلی ماکرو، مزو و میکرومتخلخل‌های قابل دسترس آن می‌باشد.

۱۱-۳

### مساحت سطح ویژه<sup>۵</sup>

نسبت مساحت سطح مطلق نمونه به جرم آن

---

1-Volume adsorbed  
2-Adsorbed amount  
3-Monolayer amount  
4-Surface area  
5-Specific surface area

۱۲-۳

### مساحت سطح مقطع مولکولی<sup>۱</sup>

مساحت مولکولی ماده جذب شده، به عبارت دیگر سطحی که توسط یک مولکول جذب شده در تک لایه کامل اشغال می‌شود

۱۳-۳

### ماکرومتخلخل<sup>۲</sup>

حفره‌ای با اندازه تقریباً بزرگتر از ۵۰ نانومتر (مطابق بند ۳ - ۱۰ استاندارد ISO 15901-3:2007) [۴]

۱۴-۳

### مزومتخلخل<sup>۳</sup>

حفره‌ای با اندازه تقریباً بین ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر (مطابق بند ۳ - ۱۱ استاندارد ISO 15901-3:2007) [۴]

۱۵-۳

### میکرومتخلخل<sup>۴</sup>

حفره‌ای با اندازه تقریباً ۲ نانومتر یا کوچکتر (مطابق بند ۳ - ۱۲ استاندارد ISO 15901-3:2007) [۴]

۱۶-۳

### فشار نسبی<sup>۵</sup>

نسبت فشار جذب سطحی تعادلی ( $p$ ) به فشار بخار اشباع ( $p_0$ ) در دمای اندازه‌گیری (مطابق بند ۳ - ۱۵ استاندارد ISO 15901-3:2007) [۴]

۱۷-۳

### فشار جذب سطحی تعادلی<sup>۶</sup>

فشاری که در آن گاز جذب شونده در تعادل با گاز جذب شده باشد (مطابق بند ۳ - ۷ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

---

1-Molecular cross- sectional area

2-Macropore

3-Mesopore

4-Micropore

5-Relative pressure

6-Equilibrium adsorption pressure

۱۸-۳

### فشار بخار اشباع<sup>۱</sup>

فشار بخاری که گاز جذب شونده در دمایی که جذب سطحی روی می‌دهد، مایع شود (مطابق بند ۳ - ۲۰ استاندارد ISO 15901-2:2006) [۳]

۱۹-۳

### فضای آزاد<sup>۲</sup>

### فضای رأس<sup>۳</sup>

### فضای مرده<sup>۴</sup>

### حجم مرده<sup>۵</sup>

حجمی از نگهدارنده نمونه که توسط نمونه اشغال نشده

## ۴ نمادها و اصطلاحات اختصاری

نمادهای به کار رفته در این استاندارد به همراه واحدهای SI در جدول ۱ نشان داده شده است. به منظور اهداف مقایسه‌ای نمادهای IUPAC نیز در جدول ارائه شده است [۷ و ۸]. آن‌ها ممکن است با نمادهای معمول مورد استفاده در استانداردهای بین‌المللی متفاوت باشند. تمامی ابعاد ویژه مربوط به جرم نمونه، بر حسب گرم است.

---

1-Saturation vapour pressure  
2-Free space  
3-Head space  
4-Dead space  
5-Dead volume

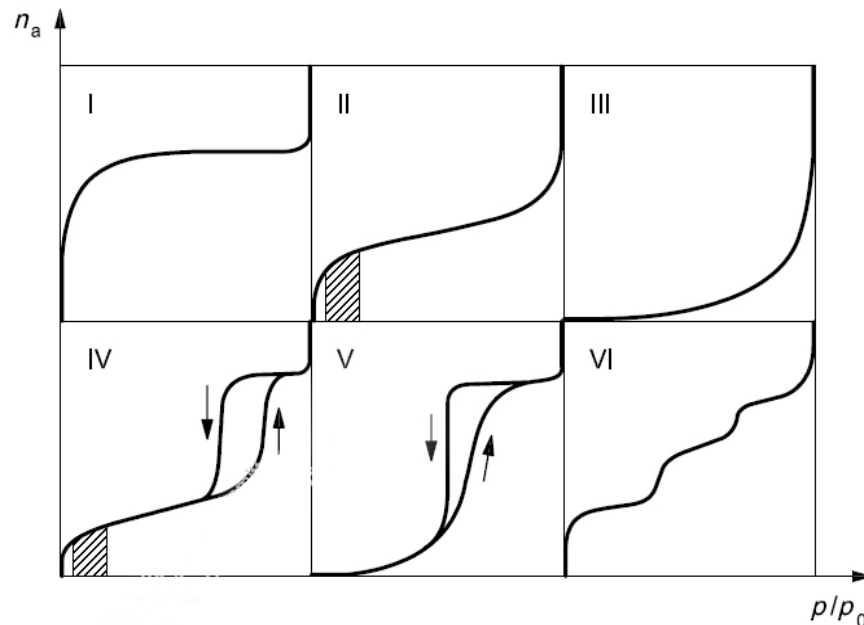
جدول ۱- نمادها

واحد	کمیت	نماد IUPAC
$\text{nm}^2$	مساحت سطح مقطع مولکولی	$a_m$
$\text{m}^2\text{g}^{-1}$	مساحت سطح ویژه	$a_s$
$1^a$	پارامتر BET	$C$
$\text{mol}^{-1}$	ثابت آووگادرو ( $6.022 \times 10^{23}$ )	$L$
$\text{g}$	جرم نمونه جامد	$m$
$1^a$	جرم ویژه جذب سطحی شده	$m_a$
$\text{mol g}^{-1}$	مقدار ویژه جذب سطحی شده	$n_a$
$\text{mol g}^{-1}$	مقدار تک لایه ویژه گاز جذب شده	$n_m$
$\text{mol g}^{-1}$	مقدار تک لایه ویژه که از اندازه‌گیری‌های چندگانه به دست آمده	$n_{m, mp}$
$\text{mol g}^{-1}$	مقدار تک لایه ویژه که از اندازه‌گیری‌های یگانه به دست آمده	$n_{m, sp}$
$\text{Pa}$	فشاری که در آن گاز جذب شونده در تعادل با گاز جذب شده است	$p$
$\text{Pa}$	فشار بخار اشباع جذب شونده	$p_0$
$1^a$	فشار نسبی جذب شونده	$p/p_0$
$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ثابت مولی گاز (۸,۳۱۴)	$R$
$\text{nm}$	شعاع کره‌های غیر متخلخل همشکل	$r_s$
$\text{min}$	زمان	$t$
$\text{K}$	دما	$T$
$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	حجم ویژه گاز جذب شده	$V_a$
$\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	حجم ویژه میکرومتخلخل	$V_{P, \text{micro}}$
$\text{g cm}^{-3}$	چگالی	$\rho$
$\text{m}^2\text{g}^{-1}$	عدم قطعیت استاندارد ترکیبی برای مساحت سطح ویژه گواهی شده یک ماده مرجع BET	$u_c$
$1^a$	ثابت پوشش برای عدم قطعیت استاندارد ترکیبی	$k$
$\text{m}^2\text{g}^{-1}$	عدم قطعیت بسط یافته ( $=ku_c$ ) برای مساحت سطح ویژه گواهی شده یک ماده مرجع BET	$U$

<sup>a</sup> مطابق یادآوری ۳- بند ۳-۸ استاندارد ملی ایران شماره ی ۹۸۱۹-۱ : سال ۱۳۸۹ [۲] واحد هر کمیت تک بعدی (به طور رایج بدون بعد) با نماد ۱ نمایش داده می‌شود.

## ۵ اساس روش

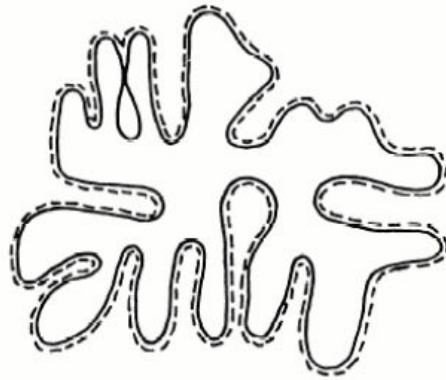
روش BET فقط برای همدمای جذب سطحی نوع II (جامدات پخش شده، غیرمتخلخل یا ماکرومتخلخل) و نوع IV (جامدات مزومتخلخل با قطر حفره بین ۲ نانومتر تا ۵۰ نانومتر) کاربرد دارد (مطابق شکل ۱). با در نظر گرفتن این نکته که حفرات غیر قابل دسترس تشخیص داده نشده‌اند. این روش به طور قابل اطمینان نمی‌تواند در مورد جامداتی که گاز را جذب شیمیایی می‌کنند، کاربرد داشته باشد. یک روش برای تعیین مساحت سطح ویژه مواد میکرومتخلخل (همدمای نوع I) در پیوست ج شرح داده شده است. این روش شامل تعیین مقدار گاز جذب شده یا جذب شونده روی سطوح خارجی و حفره داخلی در دسترس یک جامد که با یک لایه از گاز جذب شده کاملاً پوشیده شده است (مطابق شکل ۲). مقدار این تک لایه از همدمای جذب سطحی با استفاده از معادله BET (مطابق معادله ۱) محاسبه می‌شود. در این روش از هر گازی می‌توان استفاده کرد فقط به شرط این که گاز به روش فیزیکی از طریق نیروی واندروالسی، جذب سطح جامد شده و با کاهش فشار در همان دما واجذب شود.



راهنما:

$n_a$  مقدار ویژه جذب سطحی شده  
 $p/p_0$  فشار نسبی جذب شونده

شکل ۱- طبقه‌بندی IUPAC همدمای جذب سطحی (ناحیه BET در نوع II و IV با هاشور مشخص شده است)



شکل ۲ - الگوی شماتیک از سطح مقطع یک ذره اندازه‌گیری شده به روش جذب سطحی با خط چین نشان داده شده است.

به طور معمول نیتروژن در نقطه جوش (حدود  $۷۷/۳$  کلوین) مناسب‌ترین جذب شونده محسوب می‌شود. غالباً آرگون، در دمای آرگون مایع ( $۸۷/۲۷$  کلوین) جایگزین مناسبی به عنوان جذب شونده برای تعیین مساحت سطح ویژه (خصوصاً در مورد تعیین سطوح کربن گرافیتی و اکسیدهای هیدروکسیل‌دار شده که در زیرنویس جدول ۱ آورده شده است)، می‌باشد. هر چند قطبش‌پذیری آرگون با نیتروژن مشابه می‌باشد، اما به دلیل این که آرگون یک گاز تک اتمی خنثی با آرایش الکترونی متقارن است، کاملاً با نیتروژن متفاوت می‌باشد.

اگر حساسیت دستگاه در صورت استفاده از نیتروژن، برای تعیین مساحت سطح ویژه نزدیک به یک مترمربع بر گرم یا کمتر، کافی نباشد، به جای استفاده از آن، کریپتون در دمای نیتروژن مایع به عنوان جذب شونده توصیه می‌شود. به عنوان مثال، در فشار بخار اشباع ( $p_0$ ) پایین کریپتون که حدوداً  $۰/۳۵$  کیلوپاسکال در  $۷۷/۳$  کلوین می‌باشد، ضریب فضای مرده (مطابق بند ۳-۱۹) برای گاز جذب نشده در مقایسه با شرایطی که از نیتروژن به عنوان جذب شونده در همان دما استفاده شود، به طور قابل ملاحظه‌ای تا میزان یک سیصدم کاهش می‌یابد، که این سبب می‌شود حجم گاز جذب شونده را با صحت قابل قبولی اندازه‌گیری کرد. اگرچه کریپتون در دمای  $۷۷/۳$  کلوین، نزدیک به  $۳۸/۵$  کلوین پایین‌تر از دمای نقطه سه‌گانه‌اش است، اما شواهدی از مطالعات میکروکالریمتری و تفرق نوترون وجود دارد که گاز جذب شده در ناحیه BET ممکن است به حالت مایع باشد. بنابراین مقدار مایع فوق سرد شده<sup>۱</sup> به عنوان  $p_0$  مؤثر در رسم نمودار BET معرفی می‌شود. نتایج اندازه‌گیری‌ها با جذب شونده‌های مختلف به دلیل تفاوت در مساحت مولکولی، میزان در دسترس بودن حفرات و دمای اندازه‌گیری ممکن است متفاوت به دست آید. به علاوه بر اساس مفاهیم تجزیه فراکتال<sup>۲</sup> [۸] معلوم شده است که نتایج تجربی برای تعیین مقدار طول و سطح ساختارهای نامنظم که در اکثر مواد متخلخل یا پخش شده یافت می‌شود، مطلق نیست و به مقیاس اندازه‌گیری بستگی دارد. به این معنی که مساحت کمتری برای مولکول‌های جذب شده بزرگتر در دسترس است.

1-Supercooled liquid

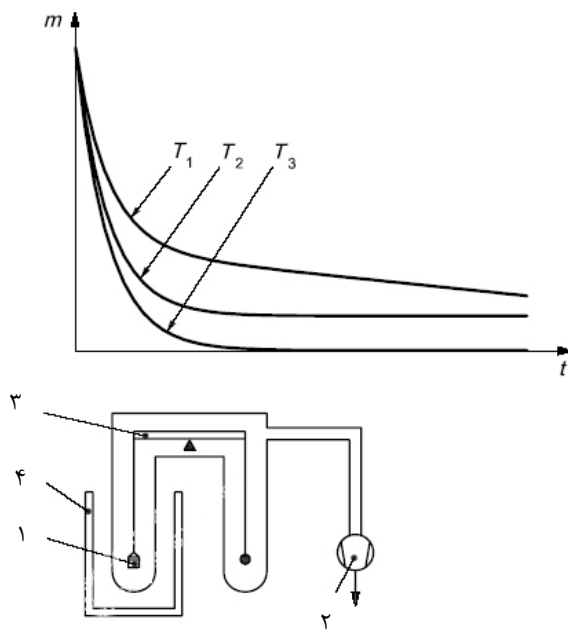
2-Fractal analysis

گاز جذب شونده به ظرف نمونه که در دمای ثابت نگه داشته شده است وارد می‌شود. مقدار گاز جذب شده در تعادل با فشار گاز جذب شونده  $p$  اندازه‌گیری و نمودار آن نسبت به فشار نسبی  $p/p_0$  رسم می‌شود تا یک همدمای جذب سطحی به دست آید. این نمودارهای همدمای جذب سطحی می‌توانند با اندازه‌گیری به روش حجم سنجی، وزن سنجی، گرما سنجی یا طیف سنجی یا به روش گاز حامل با استفاده از عملیات پیوسته و یا ناپیوسته (مطابق بند ۶-۳) به دست آید.

## ۶ روش انجام آزمون

### ۱-۶ تهیه نمونه آزمون

نمونه برداری باید مطابق با استاندارد ملی ۹۱۳۶ و ۱۲۹۲۲ انجام شود. قبل از تعیین همدمای جذب سطحی، مواد جذب شده را به طریق فیزیکی توسط گاززدایی بدون ایجاد تغییرات غیر قابل برگشت پذیر روی سطح نمونه، حذف کنید. دمای بیشینه‌ای را که در آن نمونه به روش تجزیه گرما وزن سنجی، روش‌های طیف سنجی و یا آزمایش‌های تجربی با استفاده از شرایط مختلف گاززدایی از دما و زمان متأثر نمی‌شود، تثبیت کنید (مطابق شکل ۳). وقتی از شرایط خلأ استفاده می‌شود، معمولاً گاززدایی تا فشار باقیمانده تقریباً یک پاسکال یا بهترکافی خواهد بود. گاززدایی نمونه در دمای بالاتر با استفاده از تزریق یک گاز بی‌اثر (از قبیل هلیوم) می‌تواند انجام شود. گاززدایی وقتی کامل می‌شود که فشار گاز باقیمانده،  $p$ ، مربوط به جرم نمونه یا ترکیب آن به مقدار ثابت برسد.



راهنما:

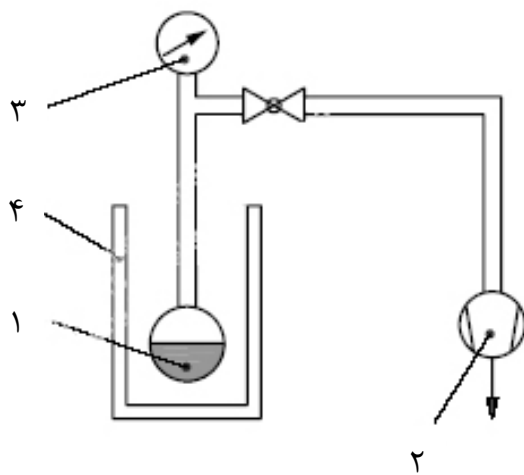
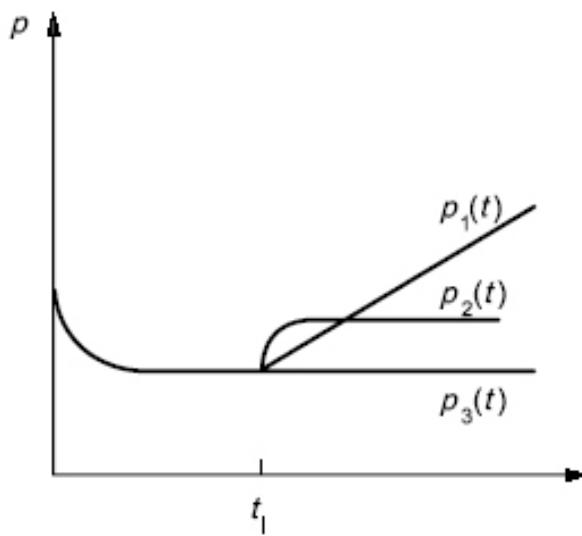
- |                         |  |
|-------------------------|--|
| ۱ نمونه                 | $m$ جرم نمونه  |
| ۲ سیستم تولید کننده خلأ | $t$ زمان گاززدایی  |
| ۳ ترازو                 | $T_1$ دمای بسیار پایین: زمان گاززدایی طولانی             |
| ۴ آون                   | $T_2$ دمای بهینه   |
|                         | $T_3$ دمای بسیار بالا: تبخیر گاز باعث تجزیه نمونه می شود |

شکل ۳ - کنترل گرما وزن سنجی گاززدایی



با استفاده از تکنیک خلأ، ظرف گرم شده حاوی نمونه را از پمپ خلأ و تله جدا کنید (در زمان  $t_a$  مطابق شکل ۴) اگر فشار گاز در مدت زمان ۱۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه تقریباً ثابت بماند، گاززدایی به صورت کامل انجام گرفته است. ثابت ماندن فشار همچنین می تواند نشانه عدم نشتی باشد. مساحت سطح ویژه باید به جرم نمونه گاززدایی شده ربط داده شود.

بعد از گاززدایی، ظرف نمونه تا دمای اندازه‌گیری سرد می‌شود. باید این نکته در نظر گرفته شود که در فشارهای پایین گاز، به دلیل کاهش هدایت گرمایی در ظرف نمونه، به تعادل رسیدن دمای نمونه نیاز به زمان دارد.

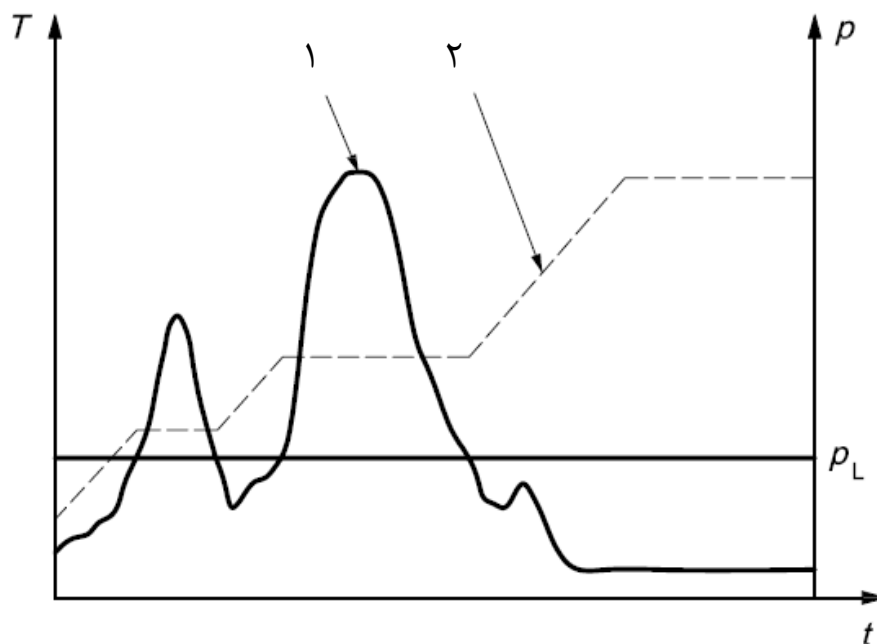


راهنما:

۱ نمونه	فشار $p$
۲ سیستم تولید کننده خلأ	زمان جدا سازی نمونه $t_i$
۳ فشارسنج	فرایند گاززدایی به طور کامل انجام شده و دستگاه محکم شده است $p_1(t)$
۴ آون	فرایند گاززدایی به طور ناقص انجام شده $p_2(t)$
	نشت گاز $p_3(t)$

شکل ۴ - کنترل فشار گاززدایی

برای نمونه‌های حساس، گرما دادن با کنترل فشار توصیه می‌شود (مطابق شکل ۵). این فرایند شامل تغییر در سرعت گرما دادن به عنوان تابعی از فشار گاز ناشی از یک ماده متخلخل در طی گاززدایی تحت شرایط خلأ می‌باشد. وقتی فشار حدی ثابت شده،  $p_L$ ، (معمولاً بین ۷ پاسکال تا ۱۰ پاسکال) به دلیل واجذب مواد از سطح نمونه افزایش می‌یابد، افزایش دما متوقف می‌شود و دما ثابت می‌شود تا فشار به زیر فشار حد برسد. در آن نقطه (فشار حدی) شیب دمایی در سیستم ادامه پیدا می‌یابد. این فرایند خصوصاً برای جلوگیری از تغییرات در ساختار مواد میکرومتخلخل مناسب می‌باشد. هنگامی که سرعت حرارت دادن سریع باشد، به علت آزاد شدن بخار زیاد، ساختارهای ترد و شکننده ممکن است آسیب ببینند. علاوه بر این، این روش به منظور جلوگیری از فرسایش نمونه در هنگام خروج آب یا دیگر بخارات از حفرات مواد میکرومتخلخل، بی‌خطر است.



۱ منحنی فشار  
۲ منحنی دما

راهنما:  
 $p$  فشار  
 $T$  دما  
 $t$  زمان  
 $p_L$  فشار حدی ثابت شده

شکل ۵ - گرم کردن با کنترل فشار

## ۲-۶ شرایط آزمایشگاهی

دقت اندازه‌گیری‌ها به کنترل شرایط زیر وابسته است:

الف- دما یا مقدار  $p_0$  جذب شونده باید در طول تجزیه پایش شود.

ب- خلوص گاز جذب شونده و هلیوم که برای کالیبراسیون یا به عنوان گاز حامل به کار می‌رود، باید حداقل کسر حجمی ۹۹/۹۹ درصد داشته باشد. در صورت نیاز باید گازها خشک و خالص‌سازی شوند به طور مثال حذف اکسیژن از نیتروژن.

پ- فشار بخار اشباع،  $p_0$  جذب شونده در دمای اندازه‌گیری هم می‌تواند به صورت مستقیم توسط یک دماسنج فشار بخار نیتروژن و یا با اندازه‌گیری دمای حمام ترموستات پایش و تعیین گردد.

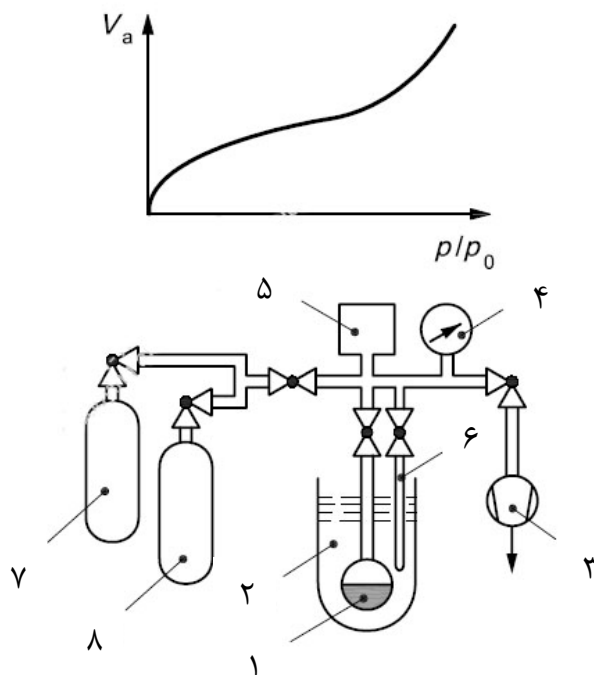
ت- اعتبار نتایج شدیداً به نحوه نمونه برداری و طرز تهیه نمونه وابسته است.

در فرایند ایستای ناپیوسته، در محدوده‌ای از فشار نسبی که در آن معادله BET معتبر است (به عنوان نمونه ۰/۰۵ تا ۰/۳) حداقل چهار نقطه باید در تعادل اندازه‌گیری شود. در اندازه‌گیری‌های پیوسته، انحراف از تعادل را به وسیله قطع گاه به گاه شارش گاز و یا با اندازه‌گیری‌هایی که توسط روش ناپیوسته انجام شده است، کنترل کنید.

## ۳-۶ روش‌های اندازه‌گیری برای برآورد مقدار گاز جذب سطحی شده

### ۱-۳-۶ روش حجمی ایستا

در روش حجمی ایستا، مقدار مشخصی از گاز در دمای جذب سطحی به ظرف نمونه وارد می‌شود (مطابق شکل ۶). گاز روی سطح نمونه جذب سطحی می‌شود و فشار در یک حجم محدود افت می‌کند تا این که گاز جذب شده و گازی که باید جذب شود به تعادل برسند. مقدار گاز جذب شده در فشار تعادلی، اختلاف بین مقدار گاز وارد شده و مقدار جذب شونده باقیمانده در فاز گازی است. اندازه‌گیری فشار همراه با اندازه‌گیری دماها و حجم‌های سیستم، انجام می‌شود. حجم‌های سیستم به سهولت از طریق انبساط یک گاز خنثی مانند هلیوم تعیین می‌شود. تعیین حجم مرده قبل و بعد از اندازه‌گیری همدمای جذب سطحی انجام می‌شود. کالیبراسیون حجم‌های سیستم به روش حجم سنجی با استفاده از گاز هلیوم در دمای اندازه‌گیری انجام می‌شود. این نکته باید یادآوری شود که بعضی از مواد ممکن است هلیوم را جذب سطحی و یا جذب شیمیایی کنند. در این مورد، باید تصحیحاتی بعد از اندازه‌گیری همدمای جذب سطحی انجام شود. اگر اندازه‌گیری حجم مرده را از اندازه‌گیری جذب سطحی بتوانیم جدا کنیم، نیازی به استفاده از هلیوم نخواهد بود. حجم خالی سل نمونه در دمای محیط با استفاده از نیتروژن اندازه‌گیری می‌شود. سپس یک آزمایش شاهد (با سل خالی از نمونه) با همان شرایط (دما و محدوده فشار نسبی) یکسان انجام می‌شود.



راهنما:

۴ فشارسنج	$V_a$ حجم ویژه گاز جذب شده
۵ حجم گاز کالیبره شده	$p/p_0$ فشار نسبی جذب شونده
۶ لوله فشار گاز اشباع	۱ نمونه
۷ گاز جذب شونده	۲ ظرف دوئر <sup>۱</sup> با حمام سردکننده
۸ گاز برای اندازه‌گیری فضای مرده (مانند هلیوم)	۳ سیستم تولید کننده خلأ

شکل ۶ - روش حجمی

تصحیحات لازم برای حجم نمونه با وارد کردن چگالی نمونه یا توسط چگالی سنج با نیتروژن در دمای محیط در شروع تجزیه جذب سطحی (وقتی که اثرات جذب سطحی نیتروژن قابل چشم پوشی باشد)، انجام می‌شود. با اندازه‌گیری‌های متفاوت به طور مثال با استفاده از یک مرجع و لوله نمونه متصل به یک مبدل تفاضلی، ممکن است بتوان از تعیین حجم مرده اجتناب کرد. در طی اندازه‌گیری نمونه و تعیین حجم مرده توصیه می‌شود که سطح مایع در حمام خنک‌کننده ثابت نگه داشته شود، مگر اینکه حداقل ۱۵ میلی‌متر مایع روی سطح نمونه باشد و تا ۱ میلی‌متر ثابت بماند.

### ۶-۳-۲ روش حجمی شارشی

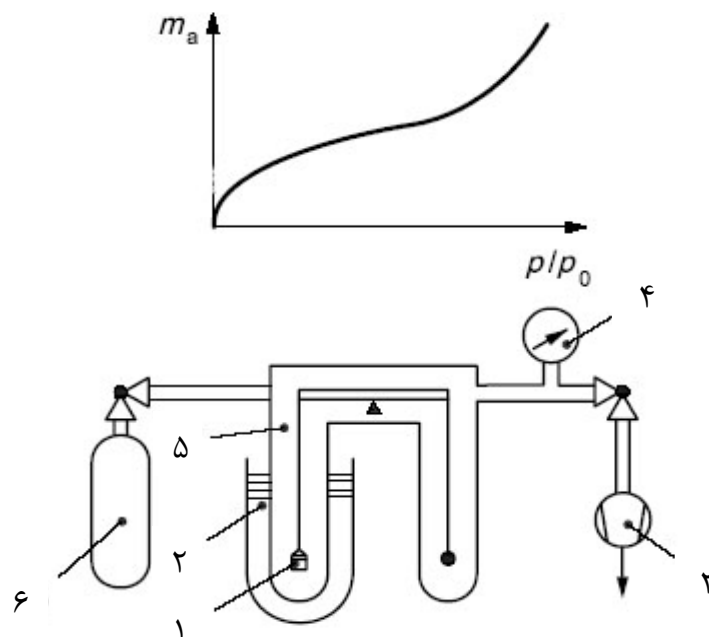
روش حجمی شارشی مشابه روش حجمی ایستا است با این اختلاف که گاز به طور پیوسته در یک شاری با آهنگی کمتر نسبت به روش ایستا، وارد ظرف نمونه می‌شود. با استفاده از این روش تغییر در فشار سل به طور پیوسته در یک شارش کنترل شده اندازه‌گیری می‌شود. مقدار گاز جذب شده از طریق مقایسه آهنگ افزایش فشار با گاز جذب شونده و گاز جذب نشونده از قبیل هلیوم مورد استفاده برای کالیبراسیون، اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری اختلاف فشار نمونه مرجع و لوله‌های نمونه در حجم مشابه از گاز جذب

1-Dewar vessel

شونده یک روش جایگزین است که مقدار گاز جذب شده را به طور مستقیم اندازه‌گیری می‌کند. بخشی از حجم گاز جذب شونده از طریق دریچه کنترل شارش گاز به لوله نمونه متصل می‌شود، در حالی که مابقی حجم گاز به طور مشابهی به لوله تعادل که بدون نمونه است وارد می‌شود. چون گاز به طور پیوسته وارد می‌شود تجزیه تحت شرایط محیطی در مدت زمان کوتاه‌تری نسبت به روش حجمی ایستا کامل می‌شود. به هر حال باید دقت کافی انجام شود که مطمئن شویم که در هر زمان آهنگ شارش گاز به حدی نباشد که گاز جذب شونده در تعادل با مقدار گاز جذب شده باشد. تعیین حجم مرده و کنترل سطح مایع در حمام خنک کننده با استفاده از روشی که در بند ۶-۳-۱ بیان شد، توصیه می‌شود.

### ۶-۳-۳ روش وزنی

در روش وزنی پیوسته جرم گاز جذب شده به عنوان تابعی از فشار گاز موجود در ظرف نمونه توسط ترازویی با دقت میکرو اندازه‌گیری می‌شود (مطابق شکل ۷). قبل از اندازه‌گیری همدمای جذب سطحی، میزان شناور بودن ترازو و نمونه در گاز جذب شونده در دمای اتاق باید اندازه‌گیری شود. با استفاده از یک ابزار با بازوهای برابر، خاصیت شناوری ترازو با تعویض نمونه با وزنه‌ای که چگالی مشابه با نمونه دارد، حذف می‌شود. از آنجایی که نمونه در تماس با ترموستات نیست، باید در طول تجزیه اندازه‌گیری دما صورت گیرد و دمای نمونه پایش شود.



راهنما:

- ۳ سیستم تولید کننده خلأ
- ۴ فشارسنج
- ۵ ترازو
- ۶ گاز جذب شونده

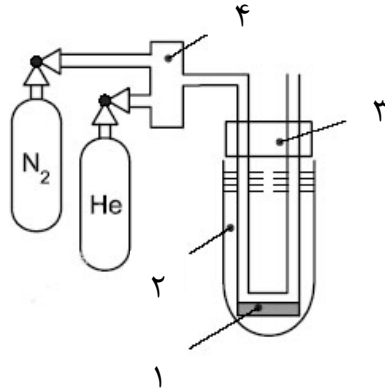
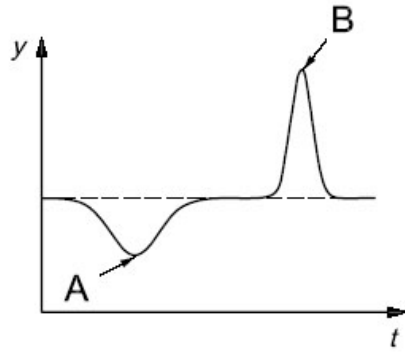
- $m_a$  جرم ویژه جذب سطحی شده
- $p/p_0$  فشار نسبی جذب شونده
- ۱ نمونه
- ۲ حمام خنک کننده

شکل ۷ - روش وزنی

نقطه صفر همدمما باید در فشار کمتر از  $10^{-2}$  پاسکال اندازه‌گیری شود؛ به علت این که شارش گرمایی گاز در فشار ۱ پاسکال به حد بیشینه خود می‌رسد و موجب اختلال در سیستم می‌شود. در فرایند وزن سنجی ناپیوسته، گاز جذب شونده مرحله به مرحله وارد نمونه می‌شود و فشار ثابت نگه داشته می‌شود تا این که جرم نمونه به یک مقدار ثابت برسد.

#### ۶-۳-۴ روش گاز حامل

در روش گاز حامل، مخلوط‌هایی با غلظت مشخص از گاز جذب شونده و یک گاز غیر قابل جذب (هلیوم) با غلظت مشخص به داخل نمونه وارد می‌شود (مطابق شکل ۸). در نتیجه‌ی جذب سطحی روی نمونه، غلظت گاز جذب شونده کاهش می‌یابد. کاهش در غلظت، در مقایسه با مخلوط اولیه، یک پیک نسبت به زمان به وسیله آشکارساز گاز که معمولاً یک سل هدایت گرمایی است، به دست می‌آید. بعد از برداشتن حمام سردکننده یک پیک واجذب ثبت می‌شود. پیک واجذب تیزتر برای بررسی مقدار گاز جذب شده اولیه ترجیح داده می‌شود. دقت شود که سیگنال با نفوذ گرمایی مختل نشود. آشکارساز با تزریق یک حجم مشخصی از گاز جذب شونده خالص کالیبره می‌شود. پیک مربوط به نمونه و استاندارد باید هم‌اندازه باشند [۹].



- ۱ نمونه
- ۲ ظرف دوثر با حمام سردکننده
- ۳ آشکارساز هدایت گرمایی
- ۴ مخلوط کننده گاز

- راهنما:
- $y$  سیگنال دتکتور
  - $t$  زمان
  - $A$  پیک جذب سطحی
  - $B$  پیک واجذب

شکل ۸ - روش گاز حامل

## ۷ ارزیابی داده‌های مربوط به جذب سطحی

### ۷-۱ کلیات

مقدار گاز جذب سطحی شده،  $n_a$ ، که ترجیحاً بر حسب مول بر گرم بیان می‌شود، در محور قائم نسبت به فشار نسبی،  $p/p_0$ ، در محور افقی رسم می‌شود تا منحنی همدمای جذب سطحی به دست آید. مقدار تک لایه،  $n_m$ ، با استفاده از معادله BET محاسبه می‌شود:

$$\frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (۱)$$

یادآوری - معادله اصلاح شده علاوه بر پارامتر  $C$  که در معادله BET مقداری ثابت است، شامل یک پارامتر دیگر است که تعداد لایه‌های روی سطح را محدود می‌کند [۱۰]. دو پارامتر موجود در معادله BET که توسط IUPAC تعریف شده است، تعداد نامحدود لایه‌های جذب شده را تعیین می‌کند که نتایج قابل مقایسه‌ای برای مواد مزومتخلخل می‌دهد [۱۱].

### ۷-۲ تعیین نقطه چندگانه

در نمودار BET،  $(p/p_0)/[n_a(1-p/p_0)]$  در محور قائم نسبت به  $p/p_0$ ، در محور افقی رسم می‌شود (مطابق شکل ۹). از رسم نقاط در فشارهای نسبی ۰٫۳ تا ۰٫۵ یک خط با معادله  $y = a + bx$  به دست می‌آید که عرض از مبدأ،  $a$ ، باید مثبت باشد. شیب  $b = \Delta y / \Delta x = (c-1)/(n_m c)$  و عرض از مبدأ  $a = 1/(n_m c)$  از رگرسیون خطی قابل محاسبه است که از این معادلات مقدار تک لایه و پارامتر BET قابل اندازه‌گیری است.

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad (۲)$$

$$C = \frac{b}{a} + 1 \quad (۳)$$

مساحت سطح ویژه به ازای یک گرم نمونه،  $a_s$ ، که بر حسب متر مربع بر گرم بیان می‌شود از مقدار تک لایه و با تعیین مقدار میانگین مساحت اشغال شده توسط هر مولکول در تک لایه کامل محاسبه می‌شود.

$$a_s = n_m a_m L \quad (۴)$$

برای نیتروژن در دمای ۷۷٫۳ کلوین، سطح مقطع مولکولی برابر ۰٫۱۶۲ نانومتر مربع در نظر گرفته می‌شود. بنابراین معادله ۴ بدین صورت تغییر می‌یابد:

$$a_s = 9.76 \times 10^4 n_m \quad (۵)$$

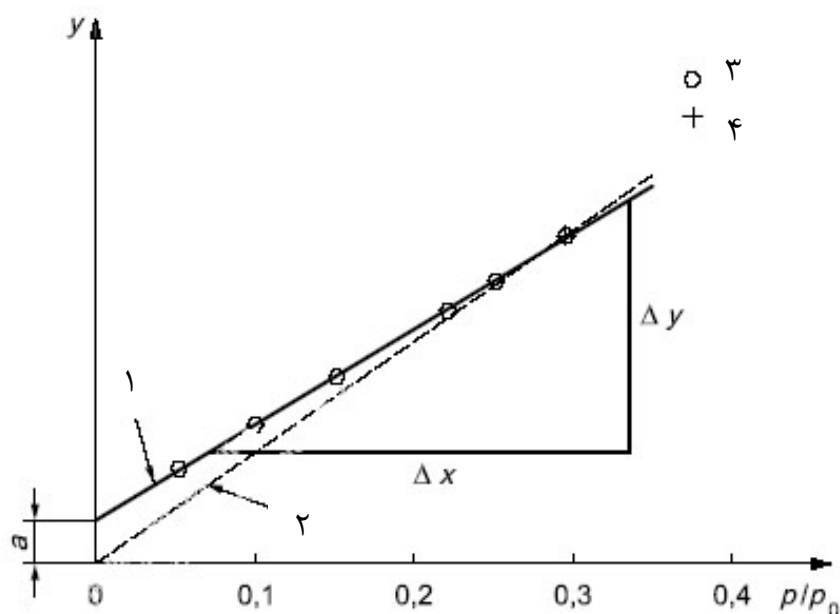
که در اینجا  $n_m$  بر حسب مول بر گرم بیان می‌شود.



برای مواد غیر متخلخل مساحت سطح ویژه به ازای یک گرم نمونه،  $a_s$ ، به صورت ذیل تعریف می‌شود:

$$a_s = \frac{3}{\rho r_s} \quad (۶)$$

که در اینجا  $r_s$  شعاع کره‌های همشکل و  $\rho$  چگالی است. مقادیر مساحت سطح ویژه مولکولی جذب شونده‌های دیگر در مراجع [۱۲ تا ۱۶] آورده شده است. مقادیری که به طور کلی برای سطح مقطع مولکولی پذیرفته شده اند در پیوست الف آمده است.



راهنما:

۱	خط BET چندگانه	$y = (p/p_0)/[n_a(1 - p/p_0)]$	عبارت سمت چپ معادله BET
۲	خط BET یگانه	$p/p_0$	فشار نسبی جذب شونده
۳	داده‌های تجربی	$a$	عرض از مبدأ
۴	نقطه انتخاب شده برای محاسبات نقطه یگانه	$\Delta x$	تغییرات محور افقی
		$\Delta y$	تغییرات محور عمودی

شکل ۹ - نمودار BET

برای برخی از مواد (به طور عمده مواد میکرومتخلخل جاذب ، طبق پیوست ج) و جذب شونده‌ها، گستره خطی بودن در نمودار BET در فشارهای نسبی پایین تر رخ می‌دهد. خطی بودن نمودار BET به تنهایی دلیلی بر اعتبار اندازه‌گیری‌ها نیست. علاوه بر این مورد، لازم است که گستره خطی بودن در  $n_a/n_m \approx 1$  نشان داده شود. در صورتی که نمودار خط راست نشود یا اگر نموداری با عرض از مبدأ منفی به دست آید، روش BET کاربرد ندارد. اگر مقدار C بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ باشد، در  $p/p_0 \approx 0.1$  ایجاد یک خمش نشان دهنده تکمیل شدن تک لایه است. به عبارتی روش BET به خوبی تطبیق دارد.

مقدار C بیشتر از ۲۰۰، تأییدی بر حضور مواد میکرومتخلخل می‌باشد. مقدار C می‌تواند اشاره‌ای به برهمکنش جذب شده و جاذب داشته باشد اما نمی‌توان از آن برای محاسبه مقدار آنتالپی جذب سطحی استفاده کرد. تخمین خطا با استفاده از عدم قطعیت‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و رگرسیون خطی شامل همه منابع خطا نمی‌باشد. بلکه تکرار پذیری نتایج باید با تکرار اندازه‌گیری‌ها با استفاده از نمونه‌های جدید برای هر دوره باید اثبات شود و مقدار میانگین با انحراف استاندارد گزارش شود.

### ۷-۳ تعیین نقطه یگانه

با توجه به اینکه نمودار BET برای نوع خاصی از مواد یک خط مستقیم است، می‌توان از یک روش ساده استفاده کرد و اندازه‌گیری را از طریق تعیین نقطه یگانه بر روی نمودار همدمما در محدوده فشار بین ۰.۲ تا ۰.۳ انجام داد. اگر C خیلی بزرگتر از ۱ باشد عرض از مبدأ،  $1/(n_m C)$ ، در نمودار BET کوچک می‌شود و معادله ۱ به صورت زیر ساده می‌شود:

$$n_{m,sp} = n_a \left[ 1 - \frac{p}{p_0} \right] \quad (7)$$

مقدار تک لایه،  $n_{m,sp}$ ، کمتر یا مساوی  $n_{m,mp}$  به دست آمده از تعیین نقطه چندگانه است. برای اندازه‌گیری بر روی نمونه‌های با مواد مشابه خطای به دست آمده از اندازه‌گیری به روش نقطه یگانه را می‌توان با انجام یک تجزیه نقطه چندگانه به دو صورت زیر تصحیح کرد:

- مقدار تقریبی عرض از مبدأ که می‌تواند در تجزیه نقطه یگانه استفاده شود؛
- و یا مقدار تقریبی پارامتر C معادله BET که می‌تواند برای تصحیح  $n_{m,sp}$  نقطه یگانه با استفاده از معادله (۸) مورد استفاده قرار گیرد:

$$\frac{n_{m,mp} - n_{m,sp}}{n_{m,mp}} = \frac{1 - (p/p_0)}{1 + (p/p_0)(C - 1)} \quad (8)$$

## ۸ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید شامل موارد ذیل باشد:

- ۱-۸ ارجاع به شماره این استاندارد؛
- ۲-۸ نام آزمایشگاه، نوع تجهیزات، آزمایش کننده و تاریخ آزمون؛
- ۳-۸ مشخصات نمونه از قبیل منبع، طبقه بندی شیمیایی مواد، درصد خلوص، روش نمونه برداری و دسته بندی نمونه؛
- ۴-۸ شرایط آماده سازی و گاززدایی از قبیل گاززدایی در خلأ و یا در شارش گاز خنثی، دما و مدت زمان گاززدایی؛
- ۵-۸ جرم نمونه گاززدایی شده؛
- ۶-۸ روش تجربی برای تعیین همدمای جذب سطحی از قبیل حجم سنجی، وزن سنجی، ورود گاز ایستا یا پیوسته، تعیین نقطه یگانه، کالیبراسیون حجم مرده یا شناور؛
- ۷-۸ ماهیت شیمیایی و درصد خلوص گاز جذب شونده؛
- ۸-۸ همدمای جذب سطحی ( $n_a$  نسبت به فشار نسبی  $p/p_0$ ) و دمای اندازه گیری؛
- ۹-۸ پارامترهای ارزیابی برای: تعیین نقطه یگانه و چندگانه، نمودار BET و یا تعیین ناحیه خطی، مقدار تک لایه  $n_m$ ، پارامتر  $C$  معادله BET و مساحت سطح مقطع مولکولی استفاده شده؛
- ۱۰-۸ مساحت سطح ویژه؛
- ۱۱-۸ مواد مرجع گواهی شده یا ماده مرجع داخلی که برای آزمون کارایی دستگاهها و صحت نتایج استفاده شده است.

## ۹ استفاده از مواد مرجع

برای اطمینان از شرایط آزمایشگاهی مناسب و ارزیابی داده‌های درست، کارایی دستگاهها و وسایل انجام آزمایش باید با استفاده از مواد مرجع گواهی شده و یا موادی که از لحاظ کیفی آزمایش شده‌اند، پایش شوند. مواد کنترل کیفی شده که در آزمایشگاه تهیه می‌شوند، می‌توانند مواد مرجع ثانویه باشند، باید صحت آنها با استفاده از مواد مرجع گواهی شده تأیید شود. چندین سازمان ملی و بین‌المللی وجود دارند که مواد مرجع گواهی شده را ارائه می‌کنند. مواد مرجع گواهی شده که در حال حاضر برای روش BET قابل استفاده هستند در پیوست ب فهرست شده است.

## پیوست الف

### (اطلاعاتی)

مساحت سطح مقطع برخی از مواد جذب شونده که به طور مکرر استفاده شده‌اند

جدول - الف - ۱- مساحت سطح مقطع

جذب شونده	دما (کلوین)	سطح مقطع توصیه شده (نانومتر مربع)
نیتروژن	۷۷٫۳۵	<sup>a</sup> ۰٫۱۶۲
آرگون	۷۷٫۳۵	<sup>b</sup> ۰٫۱۳۸
آرگون	۸۷٫۲۷	۰٫۱۴۲
کریپتون	۷۷٫۳۵	۰٫۲۰۲
زنون	۷۷٫۳۵	۰٫۱۶۸
دی‌اکسید کربن	۱۹۵	۰٫۱۹۵
دی‌اکسید کربن	۲۷۳٫۱۵	۰٫۲۱۰
اکسیژن	۷۷٫۳۵	۰٫۱۴۱
آب	۲۹۸٫۱۵	۰٫۱۲۵
<i>n</i> - بوتان	۲۷۳٫۱۵	۰٫۴۴۴
<i>n</i> - هپتان	۲۹۸٫۱۵	۰٫۶۳۱
<i>n</i> - اکتان	۲۹۸٫۱۵	۰٫۶۴۶
بنزن	۲۹۳٫۱۵	۰٫۴۳۰

<sup>a</sup> در مورد سطوح کربن گرافیتی و اکسیدهای هیدروکسیل‌دار شده، به دلیل این که مولکول‌های نیتروژن تمایل دارند که به صورت عمودی با گروه‌های هیدروکسیل بر همکنش داشته باشند، جهت‌یابی نیتروژن چهارقطبی به چگالی سطح گروه‌های هیدروکسیل بستگی دارد. این عمل باعث کاهش سطح مقطع نیتروژن می‌شود. بنابراین برای تعیین سطح BET این نوع سطوح، توصیه می‌شود از آرگون در دمای آرگون مایع (۸۷٫۳ کلوین) استفاده شود.

<sup>b</sup> برخلاف جذب سطحی آرگون در ۸۷٫۳ کلوین، استفاده از آرگون در دمای ۷۷٫۳ کلوین (که تقریباً ۶٫۵ کلوین پایین‌تر از نقطه سه‌گانه آرگون است) نسبت به جذب سطحی نیتروژن دارای درجه اطمینان کمتری است. در ۷۷٫۳ کلوین، همه همدماهای نیتروژن بر روی جاذب‌های غیرمتخلخل از نوع II می‌باشند. در حالی که برخی همدماهای ۷۷٫۳ کلوین آرگون از نوع II و بعضی دیگر از نوع IV می‌باشد. این مشاهدات و اختلاف‌های دیگر نشان می‌دهد که در دمای ۷۷٫۳ کلوین ساختار آرگون تک لایه شدیداً به سطح شیمیایی جاذب بستگی دارد به همین دلیل مساحت سطح مقطع آرگون در دمای ۷۷٫۳ به درستی تعیین نمی‌شود. مقدار ۰٫۱۳۸ نانومتر مربع که در جدول ارائه شده است با فرض این که مایع تک لایه پر شده باشد، به عنوان یک مقدار رایج در نظر گرفته می‌شود هر چند که در بعضی مقالات مقدار ۰٫۱۶۶ نانومتر مربع هم گزارش شده است.

## پیوست ب

### (اطلاعاتی)

#### مواد مرجع گواهی شده برای روش BET

مواد مرجع گواهی شده به طور رایج از شرکت BAM در آلمان، IRMM در بلژیک، NIST در امریکا و APPIE در ژاپن (مطابق جدول - ب-۱ و [۱۷]) در دسترس هستند. مواد مرجع دارای گواهی شده دیگر و جدید را می‌توان در COMAR که یک بانک اطلاعاتی بین‌المللی برای مواد مرجع گواهی شده می‌باشد، جستجو کرد ([www.comar.bam.de](http://www.comar.bam.de)).

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Department I. Analytical Chemistry; Reference Materials  
Richard-Willstätter-Straße 11,  
D-12489 BERLIN  
Germany  
<http://www.bam.de/>

European Commission — Joint Research Centre  
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)  
Reference Materials Unit, attn. reference materials sales  
Retieseweg 111,  
B-2440 GEEL  
Belgium  
<http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/homepage.htm>

Standard Reference Materials Program  
National Institute of Standards and Technology (NIST)  
100 Bureau Drive, Stop 2322  
GAITHERSBURG  
MD 20899-2322  
USA  
<http://www.nist.gov/>

The Association of Powder Process Industry and Engineering Japan (APPIE Japan)  
No.5 Kyoto Bldg., 181 Kitamachi  
Karasuma-dori, Rokujo-agaru, Shimogyo-ku  
KYOTO 600-8176  
Japan  
<http://www.appie.or.jp/english/>

جدول - ب- ۱- مواد مرجع گواهی شده BET

مواد	شماره SRM/CRM	تولیدکننده یا توزیع کننده	روش	مساحت سطح ویژه (مترمربع بر گرم)	عدم قطعیت مقدار گواهی شده
سیلیکا	BAM-PM-101	BAM	کریتون به عنوان جذب شونده	۰٫۱۷۷	<sup>a</sup> ۰٫۰۰۸
آلفا آلومینا	BAM-PM-102	BAM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۵٫۴۱	<sup>a</sup> ۰٫۰۹
آلومینا	BAM-PM-103	BAM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۱۵۶٫۰	<sup>a</sup> ۲٫۷
آلومینا	BAM-PM-104	BAM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۷۹٫۸	<sup>a</sup> ۰٫۸
شیشه متخلخل	BAM-P105	BAM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۱۹۸٫۵	<sup>b</sup> ۱٫۶
کربن فعال	BAM-P108	BAM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۵۵۰	<sup>b</sup> ۵
آلفا آلومینا	BCR-169	IRMM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۰٫۱۰۴	<sup>a</sup> ۰٫۱۲
آلفا آلومینا	BCR-170	IRMM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۱٫۰۵	<sup>a</sup> ۰٫۰۵
آلومینا	BCR-171	IRMM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۲٫۹۵	<sup>a</sup> ۰٫۱۳
کوارتز	BCR-172	IRMM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۲٫۵۶	<sup>a</sup> ۰٫۱۰
دی اکسید تیتانیوم	BCR-173	IRMM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۸٫۲۳	<sup>a</sup> ۰٫۲۱
تنگستن	BCR-175	IRMM	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۰٫۱۸	<sup>a</sup> ۰٫۰۴
سیلیکا/ آلومینا	SRM1897	NIST	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۲۵۸٫۳۲	<sup>b</sup> ۵٫۲۹
نیتريد سیلیکون	SRM1899	NIST	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۱۰٫۵۲	<sup>b</sup> ۰٫۱۹
نیتريد سیلیکون	SRM1900	NIST	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۲٫۸۵	<sup>b</sup> ۰٫۰۹
دی اکسید تیتانیوم	SAP11-05 Class 1	APPIE	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۸٫۸۸	<sup>b</sup> ۰٫۵۵
کربن سیاه	SAP11-05 Class 2	APPIE	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۲۳٫۸	<sup>b</sup> ۱٫۱۰
کربن سیاه	SAP11-05 Class 3	APPIE	نیتروژن به عنوان جذب شونده	۱۱۱٫۷	<sup>b</sup> ۸٫۶۲

<sup>a</sup> بر حسب  $m^2 g^{-1}$  و میانگین حاصل از آزمون‌های بین آزمایشگاهی با سطح اطمینان ۹۵ درصد می باشد.

<sup>b</sup> عدم قطعیت گسترده  $U=ku_c$  (با فاکتور پوششی  $k=2$  با سطح اطمینان تقریباً ۹۵ درصد) بر حسب  $m^2 g^{-1}$  که در آن  $u_c$  عدم قطعیت استاندارد ترکیبی محاسبه شده طبق استاندارد<sup>۱</sup> ISO/IEC Guide 98-3 [۵] می باشد.

۱- استاندارد ملی مورد نظر در دست تدوین می باشد.

## پیوست ج

### (اطلاعاتی)

#### سطح ویژه مواد میکرومتخلخل

مساحت سطح ویژه یک پارامتر مهمی است که نه تنها برای استفاده بهینه مواد ماکرو و یا مزومتخلخل کاربرد دارد، بلکه در بسیاری از زمینه‌ها برای مواد میکرومتخلخل نیز کارایی دارد. به دلیل طبیعت پیچیده مواد متخلخل نمی‌توان با یک تکنیک آزمایشگاهی مقدار سطح ویژه مطلق این مواد را ارزیابی کرد. مقدار سطح ویژه علاوه بر این که به طرز عمل و روند آزمایش بستگی دارد، شدیداً به روش، شرایط و نوع مولکول‌های استفاده شده در آزمون وابسته است. علی‌رغم این محدودیت‌ها روش برونر، امیت و تیلر (BET) از سال ۱۹۳۸ [۶] به طور وسیعی برای ارزیابی مساحت سطح ویژه مواد متخلخل استفاده می‌گردد.

همان طور که در بند ۷ ذکر شده است، روش BET برای تعیین مقدار مساحت سطح ویژه شامل دو مرحله است. در مرحله اول همدمای جذب فیزیکی به نمودار BET تبدیل و مقدار تک‌لایه  $n_m$ ، BET، از نمودار استخراج می‌شود. مرحله دوم شامل محاسبه مساحت سطح ویژه،  $a_s$ ، که اطلاعاتی در مورد سطح مقطع مولکولی نیاز دارد، می‌باشد.

در مرجع [۶] همدمای نیتروژن نوع II با جاذب‌های مختلف آورده شده است، که نمودار BET آن‌ها در محدوده‌ی تقریبی  $p/p_0$  بین ۰/۰۵ تا ۰/۳۵ خطی می‌باشد.

علاوه بر مشکلات ناشی از غیر یکنواختی شیمیایی و هندسی سطح، درجه تخلخل (ماکرو، مزو و یا میکرو متخلخل) نقش مهمی در کاربرد معادله BET دارد. معادله BET برای آنالیز مساحت سطح ویژه مواد غیرمتخلخل، ماکرو و مزومتخلخل که دارای قطر منافذ بزرگ است کاربرد دارد، اما برای جاذب‌های میکرومتخلخل استفاده نمی‌شود (ارزیابی مهم از روش BET برای اندازه‌گیری‌های مواد متخلخل در کتاب‌های مختلف آمده است [۱۳ تا ۱۶]). جدا کردن فرایند جذب سطحی تک‌لایه و چندلایه از فرایند پر شدن میکرو منافذ مشکل است و پر شدن میکرو منافذ معمولاً در فشارهای نسبی پایین‌تر از ۰/۱ کامل می‌شود. در واقع در حضور مواد میکرومتخلخل گستره خطی نمودار BET به طور مشخصی به سمت فشارهای نسبی کمتر تغییر مکان می‌دهد. استفاده از این روش برای مواد مزومتخلخلی که ذرات با قطر کمتر از ۴ نانومتر دارند نیز محدودیت دارد، زیرا در فشاری که بسیار نزدیک به محدوده فشاری است که تشکیل تک‌لایه - چندلایه بر روی دیواره‌ی منافذ رخ می‌دهد، تغلیظ حفرات اتفاق می‌افتد. این پدیده منجر به تخمین بیشتر از مقدار واقعی تک‌لایه در آنالیز BET می‌شود. مسئله‌ی دیگر مربوط به شکل و اندازه‌ی مولکول‌های جذب شونده می‌باشد که یک فاکتور مؤثر در تعیین مساحت سطح ویژه است. در مورد جاذب‌هایی با میکرو منافذ استوانه‌ای باریک (کانال‌هایی با منافذ در حدود ۰/۵ نانومتر تا ۰/۷ نانومتر) سطح پوشیده شده با جذب شونده‌ها (معمولاً نیتروژن یا آرگون) به طور مشخصی کوچکتر از کل سطح در دسترس است که این به علت پیچش زیاد کانال‌های منافذ و اندازه به نسبت بزرگتر مولکول منافذ است (مشکلاتی که مربوط به برآورد صحیح مساحت سطح ویژه ذرات زئولیت می‌باشد که اخیراً در مرجع [۱۸]

مورد بحث قرار گرفته است). در مواد میکرومتخلخل بزرگتر (بزرگتر از ۰٫۷ نانومتر) تعدادی مولکول در مرکز حفرات قرار می‌گیرند که در تماس با سطح نیستند که این باعث تخمین بیشتر از مقدار واقعی مساحت سطح ویژه می‌شود.

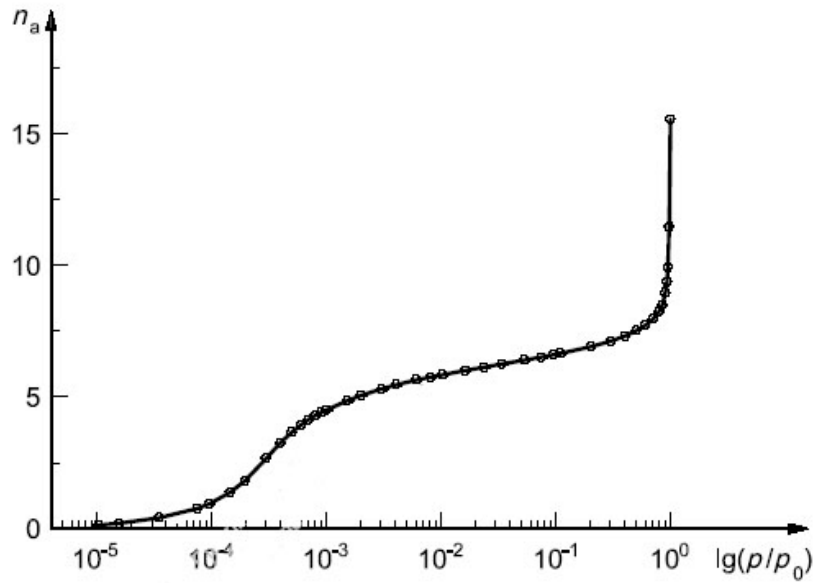
بنابراین، مقدار مساحت سطح ویژه حاصل از روش BET در مورد همدمای جذب سطحی جامدات میکرومتخلخل نتیجه درستی از سطح داخلی به دست نمی‌دهد اما باید به عنوان یک مشخصه معادله BET در نظر گرفته شود. در این مورد گزارش گستره خطی بودن نمودار BET ضروری است. این که چگونه از گستره خطی بودن نمودار BET برای مواد میکرومتخلخلی که هر چیزی را در برآورد مقدار تک لایه کاهش می‌دهد استفاده کنیم، ممکن است سؤال پیش آید. در مرجع [۱۹] یک روش که براساس دو شرط عمده می‌باشد، پیشنهاد شده است:

۱- فاکتور C باید مثبت باشد (عرض از مبدأ منفی نشان می‌دهد که یکی از مقادیر خارج از محدوده‌ی قابل قبول معادله BET است).

۲- کاربرد معادله BET باید محدود به محدوده‌ای از فشار شود که عبارت  $n_a(p_0 - p)$  یا  $n_a(1 - p/p_0)$  به طور پیوسته با  $p/p_0$  افزایش یابد.

یک مثال که از این فرایند به منظور تعیین گستره خطی بودن BET برای جذب سطحی آرگون در دمای ۸۷٫۳ کلوین روی زئولیت فوژاسیت (مطابق شکل - ج-۱)، که در شکل - ج-۲ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل به روشنی مشخص است داده‌های بالاتر از فشار نسبی ۰٫۰۵۳ باید برای محاسبات BET حذف شوند. در شکل - ج-۳ کاربرد معادله BET در فشارهای نسبی کمتر از ۰٫۰۵۳ تا ۰٫۰۱ نشان داده شده است که یک نمودار خطی با ثابت C مثبت است.

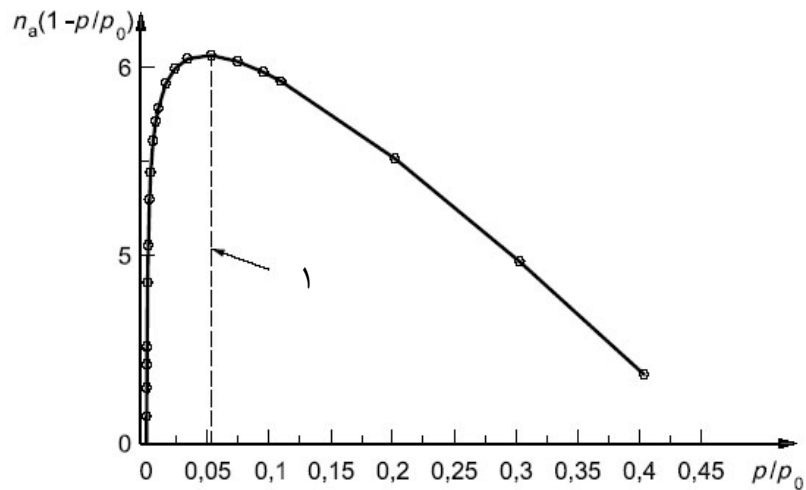




راهنما:

$n_a$  مقدار ویژه جذب سطحی شده  
 $p/p_0$  فشار نسبی جذب شونده

شکل - ج - ۱ منحنی شبه لگاریتمی همدمای جذب سطحی آرگون در دمای ۸۷٫۳ کلوین روی زئولیت فوژاسیت

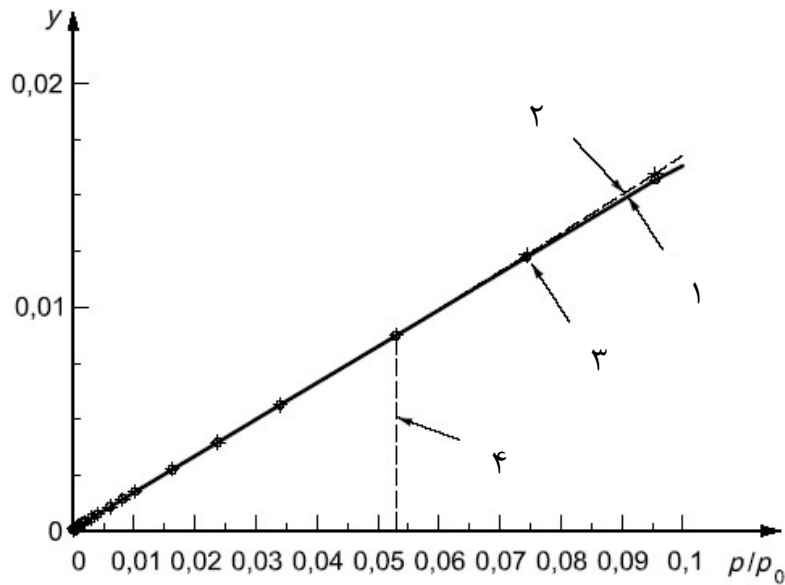


راهنما:

$n_a(1 - p/p_0)$  مخرج سمت چپ معادله BET  
 $p/p_0$  فشار نسبی جذب شونده  
 ۱ محدوده گستره BET

شکل - ج - ۲ نمودار  $n_a(1 - p/p_0)$  نسبت به  $p/p_0$  برای همدمای جذب سطحی آرگون نشان داده شده در

شکل - ج - ۱



راهنما:

نمودار خطی BET	۱	عبارت سمت چپ معادله BET	$y = (p/p_0)/[n_a(1 - p/p_0)]$
داده‌های تجربی	۲	فشار نسبی جذب شونده	$p/p_0$
نقطه شروع انحراف داده‌های تجربی	۳		
محدوده BET	۴		

شکل - ج-۳ نمودار همدمای جذب سطحی آرگون نشان داده شده در شکل - ج-۱

به منظور حل مسائل مربوط به استفاده از معادله BET برای به دست آوردن داده‌های همدمای از مواد میکرومتخلخل در مرجع [۲۰] پیشنهاد شده است که داده‌های به دست آمده از جذب سطحی نیتروژن در معادله BET اصلاح شده که شامل حجم ماده میکرومتخلخل،  $V_{p, micro}$  می‌باشد، قرار داده شود. در واقع در این مرجع مقدار  $V_{p, micro}$  از داده‌های جذب سطحی استخراج می‌شود و در نتیجه‌ی آن مقدار C و مساحت سطح ویژه بخش‌هایی که میکرومتخلخل نیستند تعیین می‌شود.

همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، طبیعت ناهمگن بسیاری از سطوح که شامل موادی که روی انواع نگه‌دارنده‌ها قرار گرفته‌اند و کاتالیست‌های چند ترکیبی نیز می‌شود، یک مشکل اضافی ایجاد می‌کند. گشتاور چهارقطبی مولکول نیتروژن منجر به ایجاد برهمکنش ویژه با گروه‌های هیدروکسیل روی سطوح می‌شود که این عمل، تاثیر جهت داری بر جذب سطحی مولکول نیتروژن می‌گذارد [۲۱ تا ۲۳]. در نتیجه سطح مقطع ویژه کوچک‌تر از مقدار معمول  $0.162$  نانومتر مربع می‌شود. برای یک سطحی که کاملاً هیدروکسیله شده است سطح مقطع ویژه  $0.135$  نانومتر مربع برای نیتروژن پیشنهاد شده است که با اندازه‌گیری حجم نیتروژن جذب شده روی سیلیکاهای کروی شکل با قطر مشخص به دست می‌آید [۲۱]. آرگون در دمای  $87.3$  کلوین برای تعیین مساحت سطح ویژه می‌تواند به عنوان جذب شونده جایگزین باشد چون مولکول آرگون تک اتمی است و نسبت به مولکول نیتروژن دو اتمی که دارای گشتاور چهار قطبی هم است، واکنش پذیر کمتری دارد.

آرگون به دلیل نداشتن گشتاور چهارقطبی و دمای بالاتر، سطح مقطع آن (۰٫۱۴۲ نانومتر مربع در ۸۷٫۳ کلوین) حساسیت کمتری به تفاوت در ساختار سطح جاذب دارد. هرچند همان طور که در جدول-الف-۱ زیرنویس b نشان داده شده است، آرگون در دمای ۷۷٫۳ کلوین دارای درجه اطمینان کمتری است چون ساختار آرگون تک‌لایه و نوع همدمما ممکن است شدیداً به سطح شیمیایی جاذب بستگی داشته باشد.

روش‌های دیگر برای به دست آوردن مساحت سطح ویژه از جذب سطحی گاز براساس کاربرد مفهوم همدمای استاندارد، به طور مثال کاربرد منحنی  $t$  و منحنی‌های  $\alpha_s$  می‌باشد (مطابق استاندارد ISO-15901-3) [۴] که مساحت سطح ویژه خارجی (موادی که میکرومتخلخل نیستند) را می‌دهد. با کم کردن مساحت سطح خارجی از مساحت سطح به دست آمده با روش BET (مساحت کل سطح ویژه) می‌توان مساحت سطح میکرومتخلخل را به دست آورد (مطابق استاندارد ISO-15901-3) [۴].

با استفاده از تئوری تابعی چگالی غیرموضعی<sup>۱</sup> (مطابق استاندارد ISO-15901-3) [۴] و روش شبیه سازی مولکولی می‌توان مساحت سطح ویژه جامدات متخلخل و اختلاف بین میکرومتخلخل و مزومتخلخل و سطح خارجی را تعیین کرد. کاربرد این روش‌های پیشرفته تنها در مواقعی که سیستم جاذب و جذب شونده با اساس تئوری تابعی چگالی غیر موضعی سازگار باشند، منجر به نتایج صحیح می‌شود.

## کتابنامه

- [۱] استاندارد ملی ایران شماره‌ی ۱-۱۰۷۳۸ : سال ۱۳۸۶، تخلخل و توزیع اندازه حفره‌ها در مواد- قسمت اول: ارزیابی به کمک تخلخل سنجی با جیوه
- [۲] استاندارد ملی ایران شماره‌ی ۱-۹۸۱۹ : سال ۱۳۸۹، کمیت‌ها و یکاها - قسمت اول: اصول کلی
- [3] ISO 15901-2, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption
- [4] ISO 15901-3, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption
- [5] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)
- [6] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, pp. 309-319. Available (2010-04-28) at: [http://zumbuhllab.unibas.ch/pdf/refs/BET\\_JACS\\_1938.pdf](http://zumbuhllab.unibas.ch/pdf/refs/BET_JACS_1938.pdf)
- [7] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L, PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [IUPAC Recommendations 1984]. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, pp. 603-619. Available (2010-04-28) at: <http://media.iupac.org/publications/pac/1985/pdf/5704x0603.pdf>
- [8] ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C.W., EVERETT, D.H., HAYNES, J.H., PERNICONE, N., RAMSAY, J.D.F., SING, K.S.W., UNGER, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids [IUPAC Recommendations 1994]. *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, pp. 1739-1758. Available (2010-04-28) at: <http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6608x1739.pdf>
- [9] FRISCH, B., RÖPER, M. Theorie der Strömungsmethode bei der Messung spezifischer Oberflächen und Mikroporositäten [Theory of the flow method during the measurement of specific surface areas and microporosities]. *Colloid Polym. Sci.* 1968, 223, pp. 150-160
- [10] BRUNAUER, S., SKALNY, J., BODOR, E.E. Adsorption on nonporous solids. *J. Colloid Interf. Sci.* 1969, 30, pp. 546-552
- [11] STRAUBE, B. Kritische Untersuchung und Standardisierung physikalisch-chemischer Meßmethoden zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und Porenverteilung von Adsorbentien [Critical investigation and standardization of physicochemical measuring methods for the determination of the specific surface and pore distribution of adsorbent materials]. Dissertation, Mainz University, 1985
- [12] MCCLELLAN, A.L., HARNSBERGER, A.H.F. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 1967, 23, pp. 577-599
- [13] GREGG, S.J., SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity, 2nd edition. London: Academic Press, 1982. 303 p.
- [14] MIKHAIL, R.S., ROBENS, E. Microstructure and thermal analysis of solid surfaces. Chichester: Wiley, 1983. 496 p.

- [15] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications. San Diego, CA: Academic Press, 1999. 467 p.
- [16] LOWELL, S., SHIELDS, J.E., THOMAS, M.A. THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density, 4th edition. Dordrecht: Kluwer, 2004. 347 p.
- [17] DĄBROWSKI, A., ROBENS, E., KLOBES, P., MEYER, K., PODKOŚCIELNY, P. Standardization of methods for characterizing the surface geometry of solids. Part. Part. Syst. Char. 2003, 20, pp. 311-322
- [18] AGUADO, J., SERRANO, D.P., ESCOLA, J.M., RODRIGUES, J.M. Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. Micropor. Mesopor. Mat. 2004, 75, pp. 41-49
- [19] ROUQUEROL, J., LLEWELLYN, P., ROUQUEROL, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? In: LLEWELLYN, P.L., ROUQUEROL, J., RODRIGUEZ-REINOSO, F., SEATON, N.A., editors. Characterisation of porous solids VII, pp. 49-56. Amsterdam: Elsevier, 2007. (Studies in Surface Science and Catalysis, 160).
- [20] SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Appl. Catal A: Gen. 1995, 129, pp. 157-165.
- [21] JELINEK, L., KOVATS, E.S. True surface areas from nitrogen adsorption experiments. Langmuir 1994, 10, pp. 4225-4231
- [22] GALARNEAU, A., DESPLANTIER, D., DUTARTRE, R. DI RENZO, F. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. Micropor. Mesopor. Mat. 1999, 27, pp. 297-308
- [23] ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., PERES, C., GRILLET, Y. BOUDELLAL, M. Calorimetric study of nitrogen and argon adsorption on porous silicas. In: GREGG, S.J., SING, K.S.W., STOECKLI, H.F., editors. Characterisation of porous solids, pp. 107-116. London: Society of Chemical Industry, 1979