

基于QuadraSorb evo比表面测试仪BET助手输出的报告解析

舒霞, 司马龙天, 王佳力, 楚嘉诚, 谢伊代·玉孙江, 穆巴热科·买买提江, 鲁颖炜, 王岩*
合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009

摘要: 基于QuadraSorb evo比表面和孔径分析仪的实测数据, 深入解析了分析软件BET助手输出的典型的比表面积分析报告, 包括相关测试参数含义、BET助手选点依据和直线方程拟合过程。此外还解读了样品测试准备阶段需要重点关注的事项, 为正确使用比表面分析仪并充分理解报告内容提供有价值 and 具有针对性的指导。

关键词: 比表面积; 等温线; BET 助手; BET 方程; 线性拟合

中图分类号: G64; O6

Analysis of the Report Generated by the QuadraSorb evo BET Surface Area Analyzer

Xia Shu, Longtian Sima, Jiali Wang, Jiacheng Chu, Xieyidai·Yusunjiang, Mubareke·Maimaitijiang, Yingwei Lu, Yan Wang*

School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China.

Abstract: This study conducts an in-depth analysis of the typical specific surface area analysis reports generated by the BET Assistant software, utilizing actual measurement data from the QuadraSorb evo specific surface area and pore size analyzer. Key aspects examined include the interpretation of relevant test parameters, the rationale behind the BET Assistant's point selection, and the process of fitting the linear equation. Additionally, the study highlights critical considerations for sample preparation prior to testing. This analysis provides valuable and targeted guidance for the accurate use of the specific surface area analyzer and enhances the understanding of the report content.

Key Words: Specific surface area; Isotherm; BET assistant; BET equation; Linear fitting

GB/T 19587-2017规定气体吸附法BET法测定分散的或多孔的固体物质的整个外部和内部通孔的比表面积方法, 并对标ISO9277:2010^[1,2]。人们常说的测BET, 其实测试的是吸(脱)附等温线, 比表面积的大小(和孔径分布)则是通过随后的数据分析、拟合和计算而得到。现代比表面和孔径分析仪配备了先进的分析软件, 比如通过QuadraSorb SI分析软件的“Micropore BET assistant”(以下简称BET助手, BET为三位科学家Brunauer、Emmett和Teller名字的首字母)自动选取供拟合的数据点, 然后计算得到比表面积数值和其他相应的数据。但正如中山大学的胡谷平等老师所说, “自动化程度越高的吸附仪就越容易使学生对BET参数设置和数据处理过程的忽略, 淡忘了比表面分析的原理, 也模糊了测量和分析的区别”^[3]。仪器公司在举办的应用培训中也强调一个理念: 比表面和孔径分析仪(或者物理吸附仪)的测试和分析密不可分, 准确的测试数据加上正确的分析才能得到可靠的结

收稿: 2024-11-01; 录用: 2025-01-02; 网络发表: 2025-03-19

*通讯作者, Email: stone@hfut.edu.cn

基金资助: 新时代育人安徽省质量工程项目(2023ghjc006); 安徽省质量工程项目(2022zygzts086); 合肥工业大学大学生创新训练项目(X202410359083)

果，这一点在孔径分布的数据分析中尤为突出。本研究从一个典型比表面积分析报告实例入手，探究如何正确使用比表面积分析仪和解读分析结果。

1 典型的BET分析报告组成

QuadraSorb evo比表面和孔径分析仪报告可以通过软件的“Manage Report”自主设计输出内容，通常由题图和分析报告信息栏(Analysis Report)、线形等温线(Isotherm: Linear)、等温线数据(Isotherm)、多点BET拟合直线图(Multi-Point BET Plot)、拟合图的数据(Multi-Point BET)和结果摘要(MBET summary)等几个部分组成。

图1所示为一个典型的分析报告节选，“题图”位于报告最上方，显示报告的数据采集和分析归纳来自于Quantachrome QuadraWin - QuadraSorb SI 2000-13版软件，最右边“Quantachrome”是康塔仪器公司的图标。


Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction for QuadraSorb SI ?2000-13, Quantachrome Instruments. All rights reserved. version 6.0					
Analysis		Date: 12/27/2018	Report		Date: 2024/03/28
Operator:	hfutsx	Filename:	operator		
Sample ID:	xuguangqing	Comment:	QW1_20181227_wangzhiwei-31.QPS		
Sample Desc:	100°C*6h		g-C3N4		
Sample weight: ✓	0.0699 g	End of run:	12/27/2018 6:28:19	Instrument:	QuadraSorb Station 1
Analysis Time:	160.7 min	Run mode:	Standard	Instrument version:	6.00
Void Vol.:	He Mode.Cell: 9mm large bulb ✓	Warm Zone Vol.:	8.0811		
Cold Zone Vol.:	22.0367	He evac time:	3 min		
Thermal delay:	400 sec	OutgasTemp:	100.0 C ✓		
Outgas Time: ✓	6.0 hrs	Bath Temp:	77.3 K	Equil timeout:	400/0 sec (ads/des)
Analysis gas:	Nitrogen	Equil time:	200/0 sec (ads/des)		
Press. Tolerance:	0.050/0.000 (ads/des)				

图1 题图和分析报告测试信息栏(打√项目下文将详细解析)

分析报告测试“信息栏(Analysis Report)”一共有11行，提供此次测试分析的样品信息，包含测试参数、输入或记录的测试样品的信息，其中样品状态、质量、脱气温度和时间、样品管的选择体现了比表面积测试准备阶段的技术要求，这些信息对于保证比表面积测试结果的准确性与精度至关重要，也是测试者必须提前了解和掌握的关键信息。

2 信息栏中需要重点关注的信息

要获得准确有效的测试结果，前期准备非常关键，以下是测试者在测试前必须掌握的基本内容。

2.1 样品形态与样品管的选择

待测样品需提前干燥，粉末状样品可直接装入样品管，大块状、大片状样品需要采用破碎、剪切等方式预制，对于有静电吸附现象的絮状样品可采用预压制等措施；前提是不能影响材料的表面结构和特性。因为在测试时只有样品舱浸入液氮面以下，若长颈部位残留样品将影响测试精度，所以装填样品时应采用加长漏斗等辅助装样，或采用特制的样品管管刷尽量去除长颈部位残留物。

目前设备厂家提供的样品管为长颈泡管，也有直管，常用的管颈直径主要有6 mm、9 mm两种规格，样品管的选择遵从“尽可能细的样品管颈、尽可能小的样品舱”原则，因为管径越细、样品舱越小则死体积越小，测试精度越高，通常在测试时加入填充棒以减小死空间。目前9 mm大泡(样品舱)管适合大部分样品，而对于高精度的微孔分析，通常选用6 mm样品管。但小管颈存在装填样品困难的问题，可定制9 mm小泡管以适应特殊样品需求。

2.2 样品质量的确定(Sample Weight)

比表面积是单位质量的表面积，为了保证测试精度，测试材料的总表面积至少大于2 m²以上，

待测样品的取样的质量 m_0 一般遵循以下原则:

$m_0(\text{g}) \times$ 样品预估比表面值($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) = 2–50 m^2 , 通常取10–20 m^2 以获得测试效果和测试效率的最佳组合。如, 预估比表面值为200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 则 m_0 取0.0500–0.1000 g; 即使比表面积大于1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 为了减少称量误差, 样品质量也不小于0.0500 g。这里的 m_0 是指脱气后样品的净重, 考虑到装填损失, 样品取0.0500 g以上, 精确称量时保留到小数点后4位。如果无法预估比表面积, 则根据经验, 称取稍多一点的样品先行试测。

2.3 脱气参数的确定(Outgas Time和OutgasTemp)

样品吸附测试前必须经过脱气处理以获得洁净的表面。脱气参数包括温度和时间, 测试前应根据材料的组成和制备过程进行预判和选择。温度选择的首要原则是不破坏样品结构和其物理化学特性, 在此前提下温度越高, 分子扩散运动越快, 越能有效去除吸附在样品表面和孔隙中的物质, 脱气效果越好。温度过高可能破坏结构, 过低则脱气不充分, 这些都会对测试结果产生较大影响甚至导致测试失败。QuadraSorb evo比表面和孔径分析仪采用的是独立外置的真空流动脱气站(FLOVAC Degasser), 加热包的最高温度可达350 °C。一般来说, 无机材料、碳材料和经过高温煅烧制备的样品的脱气温度可设置为120–350 °C之间; 而金属有机框架材料(MOFs)、含结晶水或掺杂S或P的材料则需选择相对低的温度; 必要的时候可先采用差示扫描量热仪(DSC)分析材料的热性质和热行为, 以帮助制定合理的脱气温度。另一方面, 时间的选择与样品内部的孔结构也有关, 脱气时间越长, 样品预处理效果越好; 微孔含量越高、孔道结构越复杂, 则脱气时间需延长; 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐脱气时间不少于6 h, 具有大量微孔的样品的脱气时间应选择12 h以上^[4]。

在脱气实际操作时, 首先“慢抽”到较小的气压后再打开“快抽”, 以免样品随气流抽出样品舱。有些密度小的轻质样品即使经过较长时间的慢抽, 有的甚至在极低速慢抽时也会溢出样品舱, 则应降低脱气速率甚至先不打开端口, 先慢抽2–3 h, 降低管内气压后进一步拧紧适配器, 再尝试打开端口进入正常脱气。脱气结束后样品管温度降低到室温后有一道关键步骤——进气, 即回填高纯氮气后才能取下样品管称量, 否则将前功尽弃, 甚至因强硬拆卸而导致样品管损坏。

3 数据分析的前端知识

3.1 分析气体(Analysis Gas)和氮分子交叉截面面积

氮气是BET分析最常采用的吸附质气体, IUPAC在2015年的最新报告中指出, 氮气的纯度不得低于99.999%。氮原子半径约为0.075 nm, 氮气分子的双原子核之间的距离大约为0.364 nm。比表面积是指1 g吸附剂所拥有的表面积, 当用氮气作为吸附质时, 每一氮气分子在单分子层中所占的面积称为“交叉截面面积”, 然而这一面积实际上很难准确确定; 确定方法有参比法、常数法、分子模型法等几种, 本研究重点介绍液体密度法。目前公认氮气分子以六方密堆积的方式在吸附剂表面排列, 在液氮温度下为液态。如图2示意, A层实线圆表示为第一层氮气分子, B层虚线圆表示另外一层氮气分子, 依次出现ABAB……^[5,6]。

吸附的每一层面由正六边形重复排列而成。设氮气分子的半径为 r , 则abcdef正六边形的面积为 $6 \times (1/2 \times 2r \times 3^{1/2}r) = 6 \times 3^{1/2} \times r^2$, 以O为中心的分子全部在正六边形中, 以a、b、c、d、e和f为中心的每个分子的1/3在正六边形中, 因此正六边形总共有3个氮气分子, 则每个氮气分子占据的面积:

$$A_M = 2\sqrt{3}r^2 \quad (1)$$

吸附的整个空间则是由正六方体重复排列而成。如图2b, g、h、i为中心的三个分子全部在正六方体中, O和O'为中心的分子各有1/2在其中; 而上下12个顶点为中心的分子则只有1/6在正六方体中。故正六方体中共包含有 $(3 + 2 \times (1/2) + 12 \times (1/6)) = 6$ 个分子。由图2c计算正四面体的体积步骤如下:

正四面体的高为:

$$|hk| = \sqrt{(2r)^2 - \left(\frac{2\sqrt{3}}{3}r\right)^2} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}r$$

则正六方体的高为: $2|hk| = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}r$

故正六方体的体积为:

$$V_{\text{正六方体}} = 6\sqrt{3}r^2 \times \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}r = 24\sqrt{2}r^3 \quad (2)$$

而正六方体内有6个氮气分子, 则每个氮气分子所占体积为:

$$V_N = 4\sqrt{2}r^3 \quad (3)$$

联立(1)和(3), 得

$$A_M = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{32}{2^3}} V_N^{2/3} = \frac{1}{2} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} = 1.091 \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} \quad (4)$$

其中, M 为氮气分子的分子量, $28.013 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ρ 为在77 K下氮气的密度, $0.806 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; N_A 为阿伏加德罗常数, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

由此计算得到77 K时每个氮分子的交叉截面面积 A_M 为 $0.162 \times 10^{-18} \text{ m}^2$, 即单分子层中每一个氮气分子所占的面积。

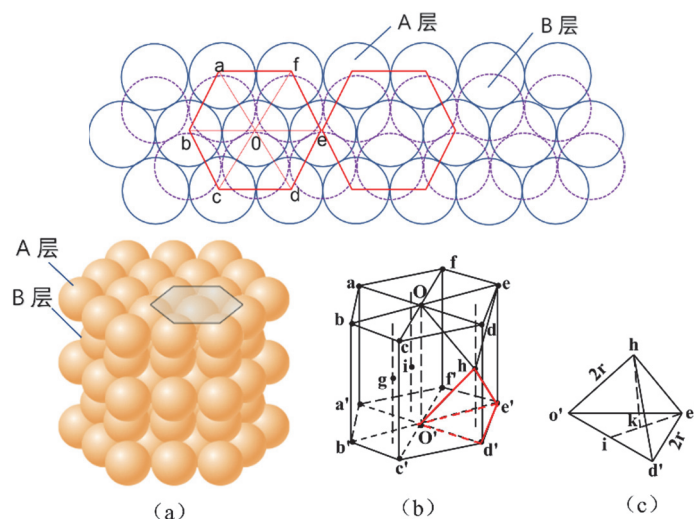


图2 吸附质氮气分子在吸附剂表面的排列示意图

3.2 BET方程与比表面计算公式^[7,8]

BET方程是在多层吸附理论的基础上建立了单层饱和吸附量 V_m 与多层吸附量 V 之间的关系。首先采用77K低温氮吸附法实测样品在不同氮气分压下得到吸附量, 获得吸附等温线; 然后以 p/p_0 为X轴, $p/V(p_0-p)$ 为Y轴做图得到一条直线, 该直线的方程就是BET方程, 如公式(5)所示:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \times \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (5)$$

其中, p 为氮气分压; p_0 为氮气在77 K的饱和蒸气压; V 为样品表面氮气的实际吸附量; V_m 为氮气单层饱和吸附量; C 为与第一吸附层上的吸附能力相关的常数, 反映多层吸附的倾向。

用 a 和 b 分别表示直线的斜率(Slope)和截距(Intercept), 得到

$$Y = b + aX \quad (6)$$

$$a = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad (7)$$

$$b = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (8)$$

联立(7)和(8)求得单层吸附量 V_m , 进而计算出吸附剂的比表面积:

$$V_m = \frac{1}{a+b}, \quad C = \frac{a}{b} + 1 \quad (9)$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \times N_A \times A_M}{M_V} \approx 4.36 V_m \quad (10)$$

其中, S_{BET} 为比表面积, 量纲为 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; N_A 为阿伏加德罗常数; A_M 为氮气的交叉截面面积 $0.162 \times 10^{-18} \text{m}^2$, M_V 是每克分子体积, $22414 \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4 BET分析报告实例解析与验证

基于正确测试获得的吸附等温线进行比表面分析计算时, 实际的 p/p_0 选点范围是不同的, 分析中应根据孔径类型(微孔、介孔或大孔)及孔结构特征确定, 本文以一个类石墨相氮化物($\text{g-C}_3\text{N}_4$)粉末材料样品实测数据和分析报告为例逐项解析。

4.1 吸附等温线(Isotherm: Linear)

图3所示为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末材料的样品形貌, 可见低倍下材料呈现长片状(图3左), 高倍下呈现为纳米级多孔片状形态(图3右)。图4为样品经实测后的吸附等温线(点连线形式), 横坐标是相对压力 p/p_0 , 无量纲; 纵坐标是Specific Volume@STP, 量纲为“ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ”。

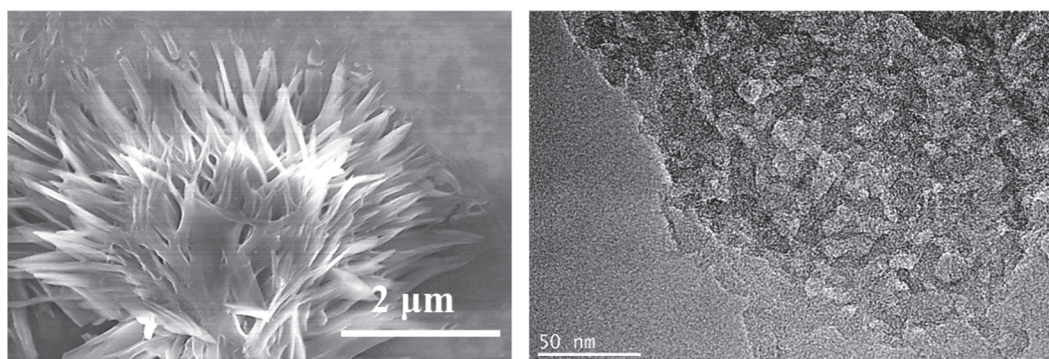


图3 一种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉体材料样品的形貌图

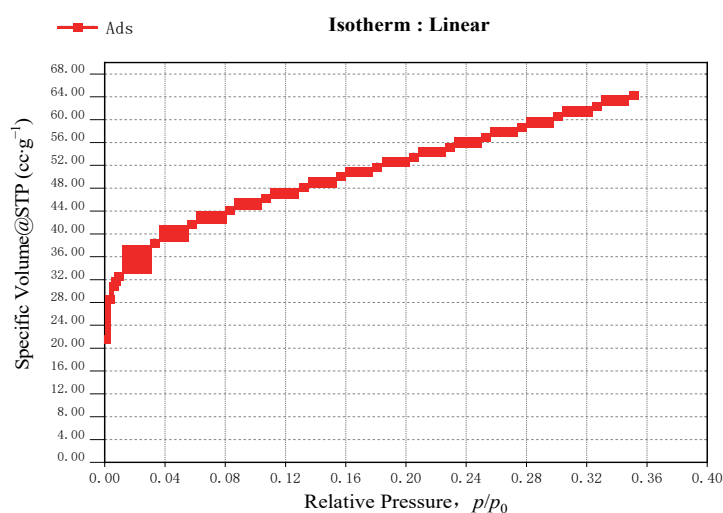


图4 19个点的吸附等温线

表1所示为吸附等温线的原始数据。第4列为等温线的横坐标数值, 可以看到相对压力从 9.8134×10^{-4} 到0.35119, 共设置了19个测试点; 每一个点的 p_0 值并不是一个固定值, 表明 p_0 采用“Measure@every”实测模式; p 值对应于每个设置点的氮气分压。表第6列为纵坐标数值, 由每个相

对压力点下达到吸附平衡时吸附的氮气体积、并换算为标准气体状态下的吸附量、同时除以脱气后的样品质量(0.0699 g)而得到。

吸附点的设置原则是基于多层物理吸附理论。因为样品表面的物理化学性质不均匀, p/p_0 低于 0.05 时还没有建立起多层物理吸附平衡, 还存在较多活性吸附位点, 低于这个范围时就偏离 BET 直线; p/p_0 高于 0.35 时, 毛细凝聚现象显著起来, 多层物理吸附平衡遭到破坏, 已吸附分子之间的横向作用也不能忽略, BET 图也将偏离直线, 所以比表面测试 p/p_0 测到 0.35 左右即可。因此对于大孔、介孔材料(暂不讨论微孔材料), BET 直线方程成立的经典范围通常在 $p/p_0 = 0.05-0.35$, 这时的表面覆盖率 $\theta = V/V_m$ 约为 0.5-1.5。另外 BET 分析的数据一般不少于 5 个点, 为了保证有充分的数据点供后续筛选, 吸附点的设置不少于 13 个点^[3]。

表1 实测等温线数据表和 BET 助手选点

测试点	p/torr	p_0/torr	Relative Pressure p/p_0	Volume@STP/ cm^3	Specific Volume@STP/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V(1 - p/p_0)/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	0.7745	789.28	9.8134e-04	1.5077	21.5701	21.5000
2	2.6784	789.76	3.3914e-03	1.9911	28.4848	28.4000
3	4.8355	789.75	6.1229e-03	2.1570	30.8590	30.7000
4	6.0225	790.00	7.6234e-03	2.2141	31.6758	31.4000
5	7.6597	790.00	9.6958e-03	2.2747	32.5423	32.2000
6	26.2096	790.00	3.3177e-02	2.6856	38.4208	37.1000
7	45.8699	789.76	5.8081e-02	2.9133	41.6780	39.3000
8	65.9150	790.00	8.3437e-02	3.0857	44.1446	40.5000
9	84.8885	790.00	1.0745e-01	3.2320	46.2380	41.3000
10	104.4798	790.00	1.3225e-01	3.3649	48.1382	41.8000
11	123.6894	790.00	1.5657e-01	3.4967	50.0236	42.2000
12	143.0493	790.00	1.8108e-01	3.6167	51.7413	42.4000
13	161.6664	790.00	2.0464e-01	3.7387	53.4864	42.5000
14	180.7333	790.00	2.2878e-01	3.8540	55.1360	42.5000
15	199.7599	790.00	2.5286e-01	3.9821	56.9678	42.6000
16	219.1507	790.00	2.7741e-01	4.1025	58.6903	42.4000
17	237.7363	789.85	3.0099e-01	4.2306	60.5234	42.3000
18	257.9952	790.00	3.2658e-01	4.3583	62.3510	42.0000
19	277.2964	789.58	3.5119e-01	4.4957	64.3160	41.7000

注: (1) 表1第4列和第6列加粗数据对应于图4等温线点的数据; (2) 第6列是第5列数据除以样品质量后得到的单位质量样品的吸附量, 对应于图4的纵坐标; (3) 表中灰色数据点为 BET 助手选点范围, 也对应于图5数据点

4.2 多点 BET 图(Multi-Point BET Plot)

计算比表面积需要选择合适的点拟合出 BET 直线, 现代设备分析软件配备了“Micropore BET Assistant”自动选择测试点, 自动拟合 BET 直线, 那么 BET 助手是如何选点的呢?

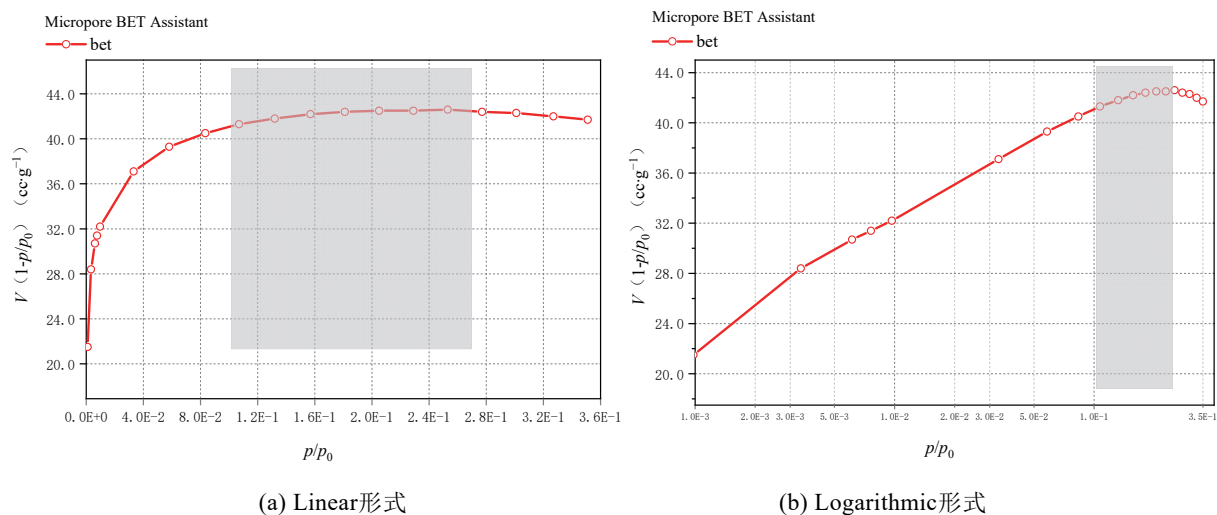
4.2.1 选点依据

IUPAC 新规范中指出 BET 方法分析比表面积的 3 条原则: (1) C 值必须为正值。(2) 取点范围必须在 $V(1 - p/p_0)$ 随着 p/p_0 增大的范围内。(3) 单层吸附达到饱和的吸附量 V_m 对应的压力要计入选点范围^[3]。实操中还有 1 条原则, 即线性拟合后相关系数 r 一般要求大于 0.9999。

以表 1 的吸附等温线数据为例, 采用 BET 助手选点确认后, 软件会自动给出基于 Rouquerol 提出的

方法的图5, 纵坐标为 $V(1-p/p_0)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 横坐标为 p/p_0 , 图5a和图5b是横坐标的两种形式, 横坐标为对数坐标的图5b更直观。可以看到BET助手选择了第9–15点, 所选点是 $V(1-p/p_0)$ 随着 p/p_0 增大的范围, $p/p_0 = 0.10745-0.25286$, 在经典范围内。

需要补充说明的是对于微孔材料, 如果在经典范围中选点常常得到 C 值为负的错误结果, BET线性也很差, 选点范围常低于经典范围; 在数据分析时采用BET助手仍然可以依据Rouquerol方法获得正确的选点范围^[9,10]。



(a) Linear形式

(b) Logarithmic形式

图5 依据Rouquerol方法的Micropore BET Assistant选点

4.2.2 多点BET拟合直线

BET助手选第9–15点后, 经过数据变换得到表2, 线性拟合后得到BF (BET Fitting)直线如图6所示, 横坐标依然是 p/p_0 , 纵坐标变换为 $1/(W((p_0/p)-1))$, BET直线方程如式(11)所示, 计算得到样品的比表面积值为 $188.676 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相关参数计算过程如表3。

表2 BET直线方程数据

选点	Relative Pressure p/p_0	Specific Volume@STP/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$W/(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	p_0/p	$1/(W((p_0/p)-1))$
9	1.0745e-01	46.2380	5.7788e-02	9.3063	2.0833
10	1.3225e-01	48.1382	6.0163e-02	7.5613	2.5332
11	1.5657e-01	50.0236	6.2519e-02	6.3870	2.9691
12	1.8108e-01	51.7413	6.4666e-02	5.5226	3.4192
13	2.0464e-01	53.4864	6.6847e-02	4.8866	3.8489
14	2.2878e-01	55.1360	6.8909e-02	4.3711	4.3047
15	2.5286e-01	56.9678	7.1198e-02	3.9547	4.7534

注: 表2第2列和第6列加粗数据对应于图6中经数据变换处理后的数据点。灰色是为了和表1呼应, 方便阅读

$$\frac{1}{W((p_0/p)-1)} = 18.355 \frac{P}{P_0} + 0.1025 \quad (11)$$

对照公式(5), 这里纵坐标经过数学处理后是为了得到一个无量纲的变量, $W = (V \times 28.013)/22414$, 其中 V 是实际测量的单位样品吸附的氮气体积, 量纲为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 对应于表2第3列; 28.013为氮气的分子量, 量纲是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 22414为每克分子体积, 量纲为 $\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4.2.3 相关参数的数学验证

BET方程的斜率、截距以及相关系数的获得途径是首先由BET助手选点，再采用最小二乘法原理和线性回归作数学处理而得到，表4为相关参数的计算准备，表5所示为根据公式计算得到的参数数值^[3]，由此可见软件给出的方程式得到了数学验证。

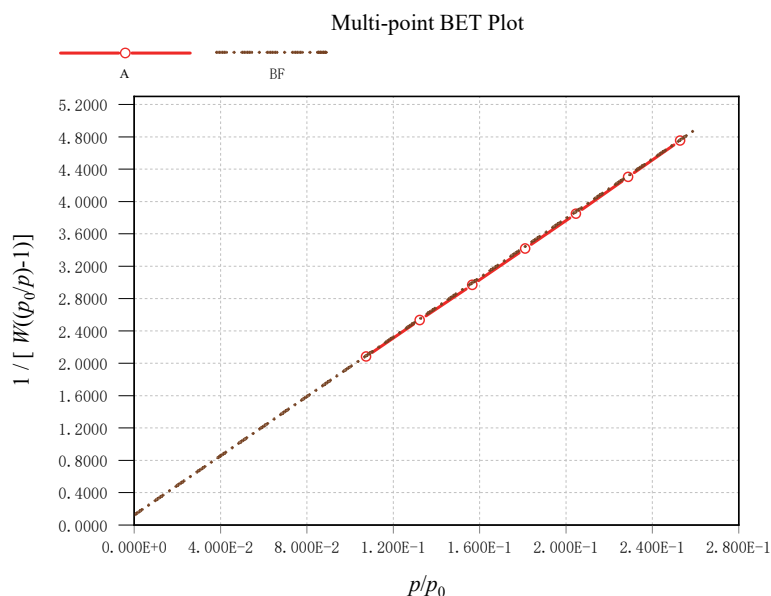


图6 多点BET拟合直线图(Multi-Point BET Plot)

表3 BF直线方程相关参数和比表面值的结果摘要(MBET summary)

参数	数值
斜率(Slope) a	18.355
截距(Intercept) b	1.025e-01
C 值 = $1 + a/b$	179.991
相关系数(Correlation coefficient) r	0.999966
比表面 $S_{\text{BET}} = 4.36V_m$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	188.676

单分子层吸附质量 $W_m = 1/(a + b) = 0.0542$ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$);

单分子层吸附体积 $V_m = W_m \times 22414/28.013 = 43.3615$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

表4 BET直线方程原始数据转换后的数值

X	Y	$X_i - \bar{X}$	$Y_i - \bar{Y}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$
p_0/p	$1/(W((p_0/p) - 1))$					
0.107454	2.0833	-0.073064429	-1.332671429	0.005338411	1.776013138	0.097370877
0.132253	2.5332	-0.048265429	-0.882771429	0.002329552	0.779285396	0.042607342
0.156569	2.9691	-0.023949429	-0.446871429	0.000573575	0.199694074	0.010702316
0.181075	3.4192	0.000556571	0.003228571	3.09771e-07	1.04237e-05	1.79693e-06
0.204641	3.8489	0.024122571	0.432928571	0.000581898	0.187427148	0.01044335
0.228776	4.3047	0.048257571	0.888728571	0.002328793	0.789838473	0.042887882
0.252861	4.7534	0.072342571	1.337428571	0.005233448	1.788715183	0.096753021

其中, $\bar{X} = 0.180518429$; $\bar{Y} = 3.415971429$

表5 线性拟合的参数的计算公式和计算数值

参 数	计算公式	计算数值
斜率(Slope) <i>a</i>	$a = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}$	18.355
截距(Intercept) <i>b</i>	$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	1.025e-01
相关系数(Correlation coefficient) <i>r</i>	$r = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}}$	0.999966

$$\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) = 0.300766585; \quad \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 = 0.016385987;$$

$$\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 = 5.520983834; \quad \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2} = 0.300776938$$

这里再简要讨论一下关于*C*值的理解：首先，拟合后的BET直线方程中的*C*值必须为正。这是因为*C*是与吸附热有关的参数，其定义为吸附热的指数函数。根据公式 $C = \exp(Q_m/RT)$ ，这里 Q_m 为单分子层吸附热， R 为气体常数， T 为温度，因为指数函数的值总是正的，所以*C*值总是大于0。此外，吸附热越大，*C*值也越大。因此，*C*值还可能作为吸附剂和吸附质相互作用的一个指标来定性分析材料的吸附行为。目前笔者通过测试各种不同的样品初步总结得到二氧化硅、二氧化钛等无机粉末材料的*C*值在50–200之间，活性炭、改性碳纳米管、氮掺杂石墨等材料的*C*值一般大于200以上，有的分子筛的*C*值高达1000以上。中山大学张伟庆等对*C*值的物理意义和数学表达式进行了详细的探讨，并指出“目前获得*C*的方式都还是通过分析BET实验数据得到”^[11]。在实际分析中选点的不同，得到的比表面值相差不大，但是对*C*值影响较大，如表6所示(其中方案1是BET助手选点)。可见BET分析中选点的重要性，仅从相关系数并不能完全保证分析的可靠性，应至少选择5个以上点以提高数据分析的准确性。据此，学者又提出第5条原则： $1/(1 + C^{1/2})$ 值与等于 V_m 时的 p/p_0 值差异不应超过10%，否则必须重选相对压力范围^[3,11]。在本实例中，由表3的 V_m 值结合吸附等温线获得对应的 p/p_0 值约为0.07537，将方案1的*C*值代入得 $1/(1 + C^{1/2}) \approx 0.06937$ ，符合该原则。综上，本实例符合BET选点的5条原则。

表6 不同选点的分析结果对比

方案	选点	点数	BET方程	<i>C</i> 值	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	相关系数 <i>r</i>
1	第9–15	7	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.355 \frac{P}{P_0} + 0.1025$	179.991	188.676	0.999966
2	第9–14	6	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.277 \frac{P}{P_0} + 0.1141$	161.120	189.360	0.999970
3	第10–14	5	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.342 \frac{P}{P_0} + 0.1013$	182.115	188.820	0.999961
4	第10–15	6	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.425 \frac{P}{P_0} + 0.08759$	211.365	188.112	0.999964
5	第11–15	5	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.536 \frac{P}{P_0} + 0.06316$	294.483	187.239	0.999979
6	第12–15	4	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.616 \frac{P}{P_0} + 0.04489$	415.716	186.621	0.999977
7	第13–15	3	$\frac{1}{W((p_0/p) - 1)} = 18.757 \frac{P}{P_0} + 0.1148$	1634.238	185.551	0.999992

注：加粗的是BET助手的选点方案

5 结语

比表面积是超微粉末和多孔材料的重要物理参数之一，它对于优化材料在吸附、催化、电化学

和气体存储等方面的性能至关重要，比面积的测定与分析在材料科学、化学化工、环境科学和医药等多个学科领域的需求日益增长。因此，众多高校的材料科学与工程专业在本科教学中引入了“粉末材料的比表面积测试与分析”实验课程，以培养学生的实践能力和理论素养。

随着技术的进步，现代比表面测试分析仪器正朝着自动化和智能化的方向发展，不仅提高了测试效率和准确性，也提升了用户体验。然而，对于正处于学习阶段的大学生来说，仅仅通过听讲、观摩、记录数据和撰写报告是难以真正理解和掌握精密仪器设备的。学生们需要更深入地理解这些精密仪器的工作原理、掌握操作技巧并学会数据分析方法，以便在未来的科研和工程实践中能够独立地运用这项技术，发挥更大的潜力。

基于此合肥工业大学大学生创新训练团队选择了大型精密仪器设备在材料表征中的应用作为研究方向，以BET分析报告实例为研究对象，对吸附等温线的原始数据、选点原则、各项数据的来源和含义以及数学推导等进行了逐项解析。团队成员不满足于仅仅接受软件输出的结果，而是力争做到知其然也知其所以然。本研究不仅针对学时有限的本科实验教学提供了一种更为深入的学习方式，同时也为从事相关课题研究的研究生提供了具有针对性的数据解析指导。另一方面，在指导教师的引导下，大学生创新训练团队围绕材料测试与分析的实际问题开展深入的研究探索。从应用背景入手、逐步深入仪器结构与原理、测试操作、数据分析、结果解读等多个维度，通过文献查阅、自主学习、数据验证和逻辑判断，团队成员在独立思考能力、知识整合能力以及科研探索能力等方面都有了显著的提升，这正是大学生创新训练项目的核心目的和深远意义所在。

致谢：图3由合肥工业大学材料科学与工程学院徐光青教授课题组提供。

参 考 文 献

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. 气体吸附BET法测定固态物质比表面积: 中华人民共和国国家标准, GB/T19587-2017. 2017-01-17.
- [2] International Organization for Standardization. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method: Geneva: International Organization for Standardization, ISO 9277:2010. 2010-09-30.
- [3] 胡谷平, 黄滨, 张伟庆. 大学化学, **2022**, *37* (7), 2110065.
- [4] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Reinoso, F. R.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2016**, *87* (1), 25.
- [5] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚. 北京: 科学出版社, 1997: 122.
- [6] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫, 著. 吸附科学(原著第二版). 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 40-49.
- [7] 赵振国. 吸附作用应用原理. 北京: 化学工业出版社, 北京, 2005: 463-475.
- [8] 蒋阳, 陶珍东. 粉体工程. 第2版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2023: 33-36.
- [9] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160* (7), 49.
- [10] 张建辉, 陈小娟, 余小岚, 张伟庆. 大学化学, **2019**, *34* (3), 53.
- [11] 张伟庆, 黄滨, 胡谷平. 大学化学, **2022**, *37* (1), 2104049.