

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

物理吸附仪校准规范

Calibration Specification for Physisorption Analyzer

(征求意见稿)

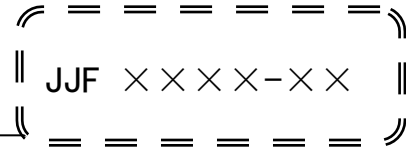
20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局发布

物理吸附仪校准规范

Calibration Specification for
Physisorption Analyzer



归口单位：全国新材料与纳米计量技术委员会

主要起草单位：

参与起草单位：

本规范委托全国新材料与纳米计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

目 录

引 言	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语	1
4 概述	1
5 计量特性	2
6 校准条件	2
6.1 环境条件.....	2
6.2 测量标准及其它设备	3
7 校准项目和校准方法	3
7.1 校准前检查和准备	3
7.2 标准物质选择和脱气处理.....	3
7.3 比表面积示值误差及重复性.....	4
7.4 总孔容示值误差及重复性.....	5
7.5 平均孔径示值误差及重复性.....	6
7.6 最可几孔径示值误差及重复性.....	7
7.7 微孔孔容和微孔孔径示值误差及重复性.....	8
8 校准结果表达.....	10
9 复校时间间隔.....	10
附录 A 比表面积示值误差测量结果的不确定度评定示例.....	11
附录 B 总孔容（微孔孔容）示值误差测量结果的不确定度评定示例.....	13
附录 C 平均孔径示值误差测量结果的不确定度评定示例.....	15
附录 D 最可几孔径（微孔孔径）示值误差测量结果的不确定度评定示例.....	18

引 言

JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1094-2002《测量仪器特性评定》共同构成支撑校准规范制定工作的基础性系列规范。

本规范参考了 GB/T 19587-2017《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》、GB/T 21650.2-2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 2 部分：气体吸附法分析介孔和大孔》和 GB/T 21650.3-2011《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 3 部分：气体吸附法分析微孔》的相关内容。

本规范为首次发布。

物理吸附仪校准规范

1 范围

本规范适用于采用惰性气体（通常为氮气、氩气或氦气）物理吸附原理分析测量固体材料比表面积和孔隙度性质的物理吸附仪的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

GB/T 19587-2017 气体吸附BET法测定固态物质比表面积

GB/T 21650.2-2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分：气体吸附法分析介孔和大孔

GB/T 21650.3-2011 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第3部分：气体吸附法分析微孔

凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语

GB/T 19587-2017、GB/T 21650.2-2008 和 GB/T 21650.3-2011 界定的术语和定义适用于本规范。

4 概述

物理吸附仪，也称比表面积及孔隙度分析仪、比表面积及孔径（分布）分析仪，用于分析测量分散的或多孔的固体材料的比表面积和孔隙度性质。

物理吸附仪基于惰性气体物理吸附原理进行分析测量：将一定量的吸附气体（惰性气体 N_2 、Ar 或 Kr 等）引入处于恒定吸附温度（液氮温度 77.3 K、液氩温度 88.27 K 等）下的且盛有经脱气试样的样品管中，通过分析测量不同平衡吸附压力下试样的气体吸附量，得到试样的气体吸附量与吸附气体的平衡吸附压力（以相对压力表示）之间的关系曲线（即吸附脱附等温线），根据理论或数学模型计算得到试样的

比表面积（BET 比表面积等）和孔隙度性质（包括总孔容、平均孔径、最可几孔径和孔径分布等）。根据惰性气体物理吸附测量方法、程序等的不同，它可分为（静态、流动）容量法、重量法和载气法（也称气相色谱法），其结构示意图分别见 GB/T 19587-2017 的图 6、图 7 和图 8。

物理吸附仪主要由样品脱气单元、供气与气路控制单元、真空单元、压力控制和测量单元、温度控制与测量单元、电路控制与数据采集单元等部分组成，其中脱气单元既可与仪器集成在一起，也可是独立的单元。

5 计量特性

根据被校准仪器适用的测量对象或其性能，选择合适的校准参数的计量特性进行校准，见表1。

表1 计量特性

仪器测量对象	吸附脱附等温线类型	校准参数	计量特性
无孔或大孔材料	类型II	比表面积	重复性
			示值误差
介孔材料	类型VI	比表面积	重复性
			示值误差
		总孔容	重复性
			示值误差
		平均孔径	重复性
			示值误差
最可几孔径	重复性		
	示值误差		
微孔材料	类型I	微孔孔容	重复性
			示值误差
		微孔孔径	重复性
			示值误差

注：送校单位根据测量仪器、测量对象及质量控制目标，自行规定计量特性的技术指标要求。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度（10~35）℃、相对湿度不大于80%。

6.1.2 仪器应置于平稳无振动的工作台上，周围无灰尘、腐蚀性气体、强电场或强磁场干扰，仪器接地良好，且避免阳光直射。

6.2 测量标准及其它设备

6.2.1 有证标准物质

根据仪器校准的实际需要，选择合适的由国家计量行政部门批准的惰性气体物理吸附法比表面积和孔隙度性质（总孔容、平均孔径、最可几孔径、微孔孔容、微孔孔径）标准物质。

6.2.2 电子天平

容量法和载气法仪器的校准需要电子天平，要求分度值0.1 mg和准确度 I 级。重量法仪器通常内置等臂梁微量天平，可以消除气体浮力影响。

6.2.3 其它设备

气源（He、N₂、Ar或Kr，纯度不低于99.99%）、恒温介质（液氮或液氩，纯度不低于99%）应满足仪器的使用要求。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前检查和准备

7.1.1 仪器应具有名称、型号、制造厂、出厂编号等标识。

7.1.2 校准前，需确保仪器处于正常的工作状态，且没有影响计量性能校准的其它因素。如有必要，校准前，仪器使用者应按照仪器厂商的要求和推荐方法，对仪器的歧管体积、温度传感器和压力传感器等单独部件进行校准。

7.2 标准物质选择和脱气处理

7.2.1 标准物质选择

根据被校准仪器的性能和送校单位的需求（测量对象、校准参数等），选择符合校准技术要求的合适国家有证标准物质。

7.2.2 标准物质试样脱气处理

根据标准物质的最小取样量及被校准仪器的样品使用量要求，预先称取适量的标准物质试样。借助长颈漏斗等合适器具将标准物质试样转移入已准确称取质量（精确至0.1 mg）的洁净干燥的空样品管底部，应避免标准物质试样粘附于样品管管壁上。将盛有标准物质试样的样品管紧密连接入集成的或单独的脱气单元，按照标准物质的脱气处理要求（脱气温度、加热速率、停留时间等）对标准物质试样进行真

空脱气或惰性气体气氛下吹扫脱气。待脱气处理后的标准物质试样缓慢冷却至室温后，利用电子天平准确称取盛有标准物质试样的样品管质量（精确至0.1 mg）。

7.2.3 标准物质试样质量

上述脱气完全后盛有标准物质试样的样品管质量与空样品管质量之差，即为该次分析测量所用标准物质试样的质量。将盛有脱气完全的标准物质试样的样品管紧密连接到仪器的分析单元，并在后续分析测量时在仪器的操作程序设置中输入该标准物质试样的质量。

7.3 比表面积示值误差及重复性

7.3.1 校准步骤

检查仪器载气（He）、吸附气体（N₂或Kr）和恒温/冷却介质（液氮）且准备就绪后，按照仪器操作说明书及所选择标准物质的使用要求对被校准仪器的实验参数（包括脱气样品质量、吸附气体参数、吸附温度和相对压力、脱气温度和时间等）进行设置，采集吸附气体不同相对压力下的吸附质比吸附量，通过BET方程拟合得到吸附质的比单层吸附量，比单层吸附量与吸附气体的分子横截面积和阿伏伽德罗常数的乘积就等于仪器测得的标准物质试样的比表面积（即仪器示值，通常由仪器操作软件计算并给出）。一般情况下，在相对压力介于0.05~0.30范围内均匀设置5~11个相对压力实验点来采集数据，采用BET方程进行数据拟合时应使得线性相关系数达到0.999及其以上。GB/T 19587-2017给出了气体吸附BET分析的测量原理、方法和程序以及数据评估和计算的方法。值得注意的是，分析测量比表面积小于1 m²/g的试样时，通常选择液氮温度下的Kr吸附来进行。

选择使用相同的标准物质试样，依次按照实验步骤 7.2.2、7.2.3 和 7.3.1 再进行两次实验并记录每次测量仪器的比表面积示值（ α_i ），3次平行测量的算术平均值作为仪器在该校准点的示值（ α ）。

7.3.2 比表面积示值误差

按照公式（1）计算仪器的比表面积示值误差（ $\Delta\alpha$ ）：

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_r \quad (1)$$

式中： $\Delta\alpha$ — 仪器的比表面积示值误差，m²/g；

α — 仪器的比表面积三次示值平均值, m^2/g ;

α_r — 标准物质的比表面积标准值, m^2/g 。

7.3.3 比表面积测量重复性

按照公式 (2) 计算仪器的比表面积测量重复性 (s_α) :

$$s_\alpha = (\alpha_{max} - \alpha_{min})/C \quad (2)$$

式中: s_α — 仪器的比表面积测量重复性, m^2/g ;

α_{max} — 仪器的比表面积三次示值中的最大值, m^2/g ;

α_{min} — 仪器的比表面积三次示值中的最小值, m^2/g ;

C — 极差系数, 三次测量时取值1.69。

根据送校单位的实际需求, 可选择不同量值的国家有证标准物质, 按照实验步骤 7.2 和 7.3 对被校仪器进行多点校准。

7.4 总孔容示值误差及重复性

7.4.1 校准步骤

检查仪器载气 (He)、吸附气体 (N_2) 和恒温/冷却介质 (液氮) 且准备就绪后, 按照仪器操作说明书及所选择标准物质的使用要求对被校准仪器的实验参数 (包括脱气样品质量、吸附气体参数、吸附温度和相对压力、脱气温度和时间等) 进行设置, 采集吸附气体不同相对压力下的吸附质比吸附量, 将相对压力为0.99时的吸附质比吸附量乘以吸附质气液转换系数 (吸附质气体和液体的密度之比, N_2 作为吸附气体时转换系数等于0.0015468) 可得到标准物质试样的比孔容 (即仪器示值总孔容, 通常由仪器的操作软件自动计算并给出)。GB/T 21650.2-2008给出了气体吸附介孔大孔分析的测量原理、方法和程序以及数据评估和计算的方法。

选择使用相同的标准物质试样, 依次按照实验步骤 7.2.2、7.2.3 和 7.4.1 再进行两次实验并记录每次测量仪器的总孔容示值 (V_{1i}), 3 次平行测量的算术平均值作为仪器在该校准点的示值 (V_1)。

7.4.2 总孔容示值误差

按照公式 (3) 计算仪器的总孔容示值误差 (ΔV_1) :

$$\Delta V_1 = V_1 - V_{1r} \quad (3)$$

式中： ΔV_1 — 仪器的总孔容示值误差， cm^3/g ；
 V_1 — 仪器的总孔容三次示值平均值， cm^3/g ；
 V_{1r} — 标准物质的总孔容标准值， cm^3/g 。

7.4.3 总孔容测量重复性

按照公式（4）计算仪器的总孔容测量重复性（ s_{V_1} ）：

$$s_{V_1} = (V_{1,max} - V_{1,min})/C \quad (4)$$

式中： s_{V_1} — 仪器的总孔容测量重复性， cm^3/g ；
 $V_{1,max}$ — 仪器的总孔容三次示值中的最大值， cm^3/g ；
 $V_{1,min}$ — 仪器的总孔容三次示值中的最小值， cm^3/g ；
 C — 极差系数，三次测量时取值1.69。

根据送校单位的实际需求，可选择不同量值的国家有证标准物质，按照实验步骤7.2和7.4对被校仪器进行多点校准。

7.5 平均孔径示值误差及重复性

利用 7.3.1 得到的仪器示值比表面积以及 7.4.1 得到的仪器示值总孔容，通过公式（5）可计算得到仪器示值平均孔径（ d_{1i} ），它通常由仪器的操作软件自动计算并给出，3 次平行测量的算术平均值作为仪器在该校准点的示值（ d_1 ）。

$$d_{1i} = 4000V_{1i}/\alpha_i \quad (5)$$

式中： d_{1i} — 仪器第*i*测量的平均孔径示值， nm ；
 V_{1i} — 仪器第*i*测量的总孔容示值， cm^3/g ；
 α_i — 仪器第*i*测量的比表面积示值， cm^2/g 。

7.5.1 平均孔径示值误差

按照公式（6）计算仪器的平均孔径示值误差（ Δd_1 ）：

$$\Delta d_1 = d_1 - d_{1r} \quad (6)$$

式中： Δd_1 — 仪器的平均孔径示值误差， nm ；
 d_1 — 仪器的平均孔径三次示值平均值， nm ；
 d_{1r} — 标准物质的平均孔径标准值， nm 。

7.5.2 平均孔径测量重复性

按照公式 (7) 计算仪器的平均孔径测量重复性 (s_{d_1}) :

$$s_{d_1} = (d_{1,max} - d_{1,min})/C \quad (7)$$

式中: s_{d_1} — 仪器的平均孔径测量重复性, nm;

$d_{1,max}$ — 仪器的平均孔径三次示值中的最大值, nm;

$d_{1,min}$ — 仪器的平均孔径三次示值中的最小值, nm;

C — 极差系数, 三次测量时取值1.69。

根据送校单位的实际需求, 可选择不同量值的国家有证标准物质, 按照实验步骤7.2~7.5对被校仪器进行多点校准。

7.6 最可几孔径示值误差及重复性

7.6.1 校准步骤

检查仪器载气 (He)、吸附气体 (N₂) 和恒温/冷却介质 (液氮) 且准备就绪后, 按照仪器操作说明书及所选择标准物质的使用要求对被校准仪器的实验参数(包括脱气样品质量、吸附气体参数、吸附温度和相对压力、脱附温度和相对压力、脱气温度和时间等) 进行设置, 采集吸附气体不同相对压力下的吸附质比吸附量, 仪器操作软件会给出包含吸附支和脱附支在内的等温线图及其数据。使用所得等温线的脱附支数据, 仪器操作软件可给出基于BJH模型的标准物质试样孔径分布及其最可几孔径。通常, 在相对压力介于0.995~0.05范围内均匀设置40个相对压力脱附实验点来采集数据, 设置实验点的数量以能确保分辨出标准物质试样的最可几孔径为宜, 并可适量增加或减少实验点数量。GB/T 21650.2-2008给出了气体吸附介孔大孔分析的测量原理、方法和程序以及数据评估和计算的方法。

选择使用相同的标准物质试样, 依次按照实验步骤 7.2.2、7.2.3 和 7.6.1 再进行两次实验并记录每次测量仪器的最可几孔径示值 (d_{2i}), 3次平行测量的算术平均值作为仪器在该校准点的示值 (d_2)。

7.6.2 最可几孔径示值误差

按照公式 (8) 计算仪器的最可几孔径示值误差 (Δd_2) :

$$\Delta d_2 = d_2 - d_{2r} \quad (8)$$

式中: Δd_2 — 仪器的最可几孔径示值误差, nm;

d_2 — 仪器的最可几孔径三次示值平均值, nm;

d_{2r} — 标准物质的最可几孔径标准值, nm。

7.6.3 最可几孔径测量重复性

按照公式 (9) 计算仪器的最可几孔径测量重复性 (s_{d_2}):

$$s_{d_2} = (d_{2,max} - d_{2,min})/C \quad (9)$$

式中: s_{d_2} — 仪器的最可几孔径测量重复性, nm;

$d_{2,max}$ — 仪器的最可几孔径三次示值中的最大值, nm;

$d_{2,min}$ — 仪器的最可几孔径三次示值中的最小值, nm;

C — 极差系数, 三次测量时取值1.69。

根据送校单位的实际需求, 可选择不同量值的国家有证标准物质, 按照实验步骤7.2和7.6对被校仪器进行多点校准。

出于提高校准效率的客观需求, 对于具有介孔或大孔材料分析测量能力的物理吸附仪, 通常采用 N_2 作为吸附气体将仪器的计量特性比表面积、总孔容、平均孔径和最可几孔径按照7.3~7.6规定的校准方法结合起来进行校准。

7.7 微孔孔容和微孔孔径示值误差及重复性

对于具有微孔材料分析测量能力的物理吸附仪, 可按照本部分的校准方法对仪器的计量特性微孔孔容和微孔孔径进行校准。根据送校单位的实际需求, 可选择不同量值的国家有证标准物质, 按照实验步骤7.2和7.7对被校仪器进行多点校准。GB/T 21650.3-2011给出了气体吸附微孔分析的测量原理、方法和程序以及数据评估和计算的方法。

7.7.1 校准步骤

检查仪器载气 (He)、吸附气体 (通常选择Ar) 和恒温/冷却介质 (通常选择液氮) 且准备就绪后, 按照仪器操作说明书及所选择微孔材料标准物质的使用要求对被校准仪器的实验参数 (包括脱气样品质量、吸附质参数、吸附剂参数、吸附温度和相对压力、脱气温度和时间等) 进行设置, 采集不同相对压力下 (通常设置相对压力介于 1×10^{-5} ~0.995范围内) 的吸附质比吸附量, 仪器操作软件会给出吸附等温线图及其数据。

7.7.2 微孔孔容示值误差及重复性

将7.7.1采集得到的相对压力为0.1880时的吸附质比吸附量乘以吸附质气液转换系数（吸附质气体和液体的密度之比，Ar作为吸附气体时转换系数等于0.0012743）可得到标准物质试样的微孔孔容（即仪器示值微孔孔容，通常由仪器的操作软件自动计算并给出）。

选择使用相同的标准物质试样，依次按照实验步骤7.2.2、7.2.3和7.7.1再进行两次实验并记录每次测量仪器的微孔孔容示值（ V_{2i} ），3次平行测量的算术平均值作为仪器在该校准点的示值（ V_2 ）。

按照公式（10）计算仪器的微孔示值误差（ ΔV_2 ）：

$$\Delta V_2 = V_2 - V_{2r} \quad (10)$$

式中： ΔV_2 — 仪器的微孔孔容示值误差， cm^3/g ；

V_2 — 仪器的微孔孔容三次示值平均值， cm^3/g ；

V_{2r} — 标准物质的微孔孔容标准值， cm^3/g 。

按照公式（11）计算仪器的微孔孔容测量重复性（ s_{V_2} ）：

$$s_{V_2} = (V_{2,max} - V_{2,min})/C \quad (11)$$

式中： s_{V_2} — 仪器的微孔孔容测量重复性， cm^3/g ；

$V_{2,max}$ — 仪器的微孔孔容三次示值中的最大值， cm^3/g ；

$V_{2,min}$ — 仪器的微孔孔容三次示值中的最小值， cm^3/g ；

C — 极差系数，三次测量时取值1.69。

7.7.3 微孔孔径示值误差及重复性

采用Saito-Foleymo模型，对7.7.1中采集得到的吸附等温线数据进行评估和计算，可得到标准物质试样的微孔孔径分布及其最可几孔径（即仪器示值微孔孔径，通常由仪器的操作软件自动计算并给出）。

选择使用相同的标准物质试样，依次按照实验步骤7.2.2、7.2.3和7.7.1再进行两次实验并记录每次测量仪器的微孔孔径示值（ d_{3i} ），3次平行测量的算术平均值作为仪器在该校准点的示值（ d_3 ）。

按照公式（12）计算仪器的微孔孔径示值误差（ Δd_3 ）：

$$\Delta d_3 = d_3 - d_{3r} \quad (12)$$

式中： Δd_3 — 仪器的微孔孔径示值误差，nm；

d_3 — 仪器的微孔孔径三次示值平均值，nm；

d_{3r} — 标准物质的微孔几孔径标准值，nm。

按照公式（13）计算仪器的微孔孔径测量重复性（ s_{d_3} ）：

$$s_{d_3} = (d_{3,max} - d_{3,min})/C \quad (13)$$

式中： s_{d_3} — 仪器的微孔孔径测量重复性，nm；

$d_{3,max}$ — 仪器的微孔孔径三次示值中的最大值，nm；

$d_{3,min}$ — 仪器的微孔孔径三次示值中的最小值，nm；

C — 极差系数，三次测量时取值1.69。

8 校准结果表达

经校准的物理吸附仪出具校准证书。校准证书包括的信息应符合JJF 1071-2010中5.12的要求。

9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用状况、使用者、仪器本身质量等诸多因素所决定的，因此，送校单位可根据仪器实际使用情况自主决定复校时间间隔。建议复校时间间隔一般不超过1年。

附录 A

比表面积示值误差测量结果的不确定度评定示例

A.1 测量方法

采用 N_2 作为吸附气体, 使用物理吸附仪分析测量标准物质(这里以 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质为例)的比表面积, 将仪器三次测量结果的算数平均值与标准物质的标准值进行比较, 以两者之差作为仪器的比表面积示值误差。

A.2 测量模型

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_r \quad (\text{A.1})$$

式中: $\Delta\alpha$ — 仪器的比表面积示值误差, m^2/g ;

α — 仪器的比表面积三次示值平均值, m^2/g ;

α_r — 标准物质的比表面积标准值, m^2/g 。

A.3 测量不确定度分析

惰性气体吸附 BET 法测量材料比表面积是一种国际公认的、基于标准操作程序定义的分析方法, 本校准规范主要是基于标准物质对仪器的总体计量性能(示值误差和重复性)进行评价, 同时出于规范示例不确定度评定过程, 这里主要考虑一些比较重要的不确定度分量, 而不考虑一些分析测量过程中可忽略的不确定度分量。考虑的重要不确定度包括仪器示值(重复性和分辨力)和标准物质标准值引入的不确定度, 不考虑可忽略的不确定度包括标准物质质量(标准不确定度通常优于 0.1%)、BET 法线性拟合(线性相关系数优于 0.999, 标准不确定度通常优于 0.1%)、分子横截面积和阿伏伽德罗常数等引入的不确定度。

A.4 输入量标准不确定度评定

A.4.1 仪器示值引入的标准不确定度 (u_α)A.4.1.1 仪器测量重复性引入的标准不确定度 ($u_{\alpha,1}$)

仪器测量重复性引入的标准不确定度可通过三次重复测量的极差值得到。仪器三次重复测量的实验结果为: $145.6 m^2/g$ 、 $144.9 m^2/g$ 、和 $148.6 m^2/g$, 按照公式 (A.2)

计算得到单次实验标准偏差为 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

$$u_{\alpha,1} = s_{\alpha} = (\alpha_{max} - \alpha_{min})/C \quad (\text{A.2})$$

式中： $u_{\alpha,1}$ — 仪器测量重复性引入的标准不确定度， m^2/g ；

s_{α} — 仪器的比表面积测量重复性， m^2/g ；

α_{max} — 仪器的比表面积三次示值中的最大值， m^2/g ；

α_{min} — 仪器的比表面积三次示值中的最小值， m^2/g ；

C — 极差系数，三次测量时取值1.69。

A.4.1.2 仪器分辨力引入的标准不确定度

仪器分辨力引入的标准不确定度等于 0.289 乘以仪器的分辨力（此时为 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ），即 $0.029 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

仪器分辨力引入的标准不确定度远小于仪器测量重复性引入的标准不确定度，可以忽略不计，因此仪器示值引入的标准不确定度（ u_{α} ）等于 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

A.4.2 标准物质标准值引入的标准不确定度（ u_{α_r} ）

通过标准物质证书可查到标准物质标准值的扩展不确定度。这里使用的标准物质为 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质：标准值为 $144.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、扩展不确定度为 $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ （ $k=2$ ），因此标准物质标准值引入的标准不确定度（ u_{α_r} ）等于 $2.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

A.5 合成标准不确定度的计算

公式（A.1）中输入量 α 和 α_r 不相关，则它们的灵敏系数分别等于 1 和 -1，合成标准不确定度可按照公式（A.3）进行计算：

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial \Delta \alpha}{\partial \alpha} u_{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta \alpha}{\partial \alpha_r} u_{\alpha_r}\right)^2 = (1 \times u_{\alpha})^2 + ((-1) \times u_{\alpha_r})^2 = u_{\alpha}^2 + u_{\alpha_r}^2 \quad (\text{A.3})$$

因此，合成标准不确定度等于 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

A.6 扩展标准不确定度的确定

取包含因子 k 等于 2，则扩展不确定度（ U ）等于 $2u_c$ ，即 $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

附录 B

总孔容（微孔孔容）示值误差测量结果的不确定度评定示例

B.1 测量方法

采用 N_2 作为吸附气体，使用物理吸附仪分析测量标准物质（这里以 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质为例）的总孔容，将仪器三次测量结果的算数平均值与标准物质的标准值进行比较，以两者之差作为仪器的总孔容示值误差。微孔材料微孔孔容的分析测量通常采用液氩温度下的 Ar 吸附来完成，微孔孔容示值误差测量结果的不确定度同样可以按照以下步骤进行评定。

B.2 测量模型

$$\Delta V_1 = V_1 - V_{1r} \quad (B.1)$$

式中： ΔV_1 — 仪器的总孔容示值误差， cm^3/g ；

V_1 — 仪器的总孔容三次示值平均值， cm^3/g ；

V_{1r} — 标准物质的总孔容标准值， cm^3/g 。

B.3 测量不确定度分析

惰性气体物理吸附测量固体材料孔隙度性质（总孔容、微孔孔容等）是一种国际公认的、基于标准操作程序定义的分析方法，本校准规范主要是基于标准物质对仪器的总体计量性能（示值误差和重复性）进行评价，同时出于规范示例不确定度评定过程，这里主要考虑一些比较重要的不确定度分量，而不考虑一些分析测量过程中可忽略的不确定度分量。考虑的重要不确定度包括仪器示值（重复性和分辨力）和标准物质标准值引入的不确定度，不考虑可忽略的不确定度包括标准物质质量（标准不确定度通常优于 0.1%）、分子横截面积和阿伏伽德罗常数等引入的不确定度。

B.4 输入量标准不确定度评定

B.4.1 仪器示值引入的标准不确定度 (u_{V_1})

B.4.1.1 仪器测量重复性引入的标准不确定度 ($u_{V_{1,1}}$)

仪器测量重复性引入的标准不确定度可通过三次重复测量的极差值得到。仪器三次重复测量的实验结果为： $0.259 cm^3/g$ 、 $0.267 cm^3/g$ 、和 $0.270 cm^3/g$ ，按照公式

(B.2) 计算得到单次实验标准偏差为 $0.00651 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

$$u_{V_{1,1}} = s_{V_1} = (V_{1,max} - V_{1,min})/C \quad (\text{B.2})$$

式中： $u_{V_{1,1}}$ — 仪器测量重复性引入的标准不确定度， cm^3/g ；

s_{V_1} — 仪器的总孔容测量重复性， cm^3/g ；

$V_{1,max}$ — 仪器的总孔容三次示值中的最大值， cm^3/g ；

$V_{1,min}$ — 仪器的总孔容三次示值中的最小值， cm^3/g ；

C — 极差系数，三次测量时取值1.69。

B.4.1.2 仪器分辨力引入的标准不确定度

仪器分辨力引入的标准不确定度等于 0.289 乘以仪器的分辨力（此时为 $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ ），即 $0.000289 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

仪器分辨力引入的标准不确定度远小于仪器测量重复性引入的标准不确定度，可以忽略不计，因此仪器示值引入的标准不确定度（ u_{V_1} ）等于 $0.00651 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

B.4.2 标准物质标准值引入的标准不确定度（ $u_{V_{1r}}$ ）

通过标准物质证书可查到标准物质标准值的扩展不确定度。这里使用的标准物质为 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质：标准值为 $0.260 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、扩展不确定度为 $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$ （ $k=2$ ），因此标准物质标准值引入的标准不确定度（ $u_{V_{1r}}$ ）等于 $0.006 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

B.5 合成标准不确定度的计算

公式（B.1）中输入量 V_1 和 V_{1r} 不相关，则它们的灵敏系数分别等于 1 和 -1，合成标准不确定度可按照公式（B.3）进行计算：

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial \Delta V_1}{\partial V_1} u_{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial V_{1r}} u_{V_{1r}}\right)^2 = (1 \times u_{V_1})^2 + ((-1) \times u_{V_{1r}})^2 = u_{V_1}^2 + u_{V_{1r}}^2 \quad (\text{B.3})$$

因此，合成标准不确定度等于 $0.00885 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

B.6 扩展标准不确定度的确定

取包含因子 k 等于 2，则扩展不确定度（ U ）等于 $2u_c$ ，即 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

附录 C

平均孔径示值误差测量结果的不确定度评定示例

C.1 测量方法

采用 N_2 作为吸附气体，使用物理吸附仪分析测量标准物质（这里以 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质为例）的平均孔径，将仪器三次测量结果的算数平均值与标准物质的标准值进行比较，以两者之差作为仪器的平均孔径示值误差。

C.2 测量模型

$$\Delta d_1 = d_1 - d_{1r} \quad (C.1)$$

式中： Δd_1 — 仪器的平均孔径示值误差，nm；

d_1 — 仪器的平均孔径三次示值平均值，nm；

d_{1r} — 标准物质的平均孔径标准值，nm。

C.3 测量不确定度分析

惰性气体物理吸附测量固体材料孔隙度性质（平均孔径等）是一种国际公认的、基于标准操作程序定义的分析方法，本校准规范主要是基于标准物质对仪器的总体计量性能（示值误差和重复性）进行评价，同时出于规范示例不确定度评定过程，这里主要考虑一些比较重要的不确定度分量，而不考虑一些分析测量过程中可忽略的不确定度分量。考虑的重要不确定度包括仪器示值（重复性和分辨力）和标准物质标准值引入的不确定度，不考虑可忽略的不确定度包括标准物质质量（标准不确定度通常优于 0.1%）、分子横截面积和阿伏伽德罗常数等引入的不确定度。

C.4 输入量标准不确定度评定

C.4.1 仪器示值引入的标准不确定度 (u_{d_1})

仪器示值平均孔径 (d_1) 与仪器示值比表面积 (α) 和仪器示值总孔容 (V_1) 存在公式 (C.2) 所示关系：

$$d_1 = 4000V_1/\alpha \quad (C.2)$$

式中： d_1 — 仪器的平均孔径示值，nm；

V_1 — 仪器的总孔容示值, cm^3/g ;

α — 仪器的比表面积示值, cm^2/g 。

C.4.1.1 仪器测量重复性引入的标准不确定度 ($u_{d_{1,1}}$)

仪器测量重复性引入的标准不确定度可通过三次重复测量的极差值得到。仪器三次重复测量的实验结果为: 7.12 nm、7.37 nm、和 7.27 nm, 按照公式 (C.3) 计算得到单次实验标准偏差为 0.148 nm (相对值 2.04%)。

$$u_{d_{1,1}} = s_{d_1} = (d_{1,max} - d_{1,min})/C \quad (\text{C.3})$$

式中: $u_{d_{1,1}}$ — 仪器测量重复性引入的标准不确定度, nm;

s_{d_1} — 仪器的平均孔径测量重复性, nm;

$d_{1,max}$ — 仪器的平均孔径三次示值中的最大值, nm;

$d_{1,min}$ — 仪器的平均孔径三次示值中的最小值, nm;

C — 极差系数, 三次测量时取值 1.69。

C.4.1.2 仪器分辨力引入的标准不确定度

仪器分辨力引入的标准不确定度等于 0.289 乘以仪器的分辨力 (此时为 0.01 nm), 即 0.00289 nm (相对值 0.04%)。仪器分辨力引入的标准不确定度远小于仪器测量重复性引入的标准不确定度, 可以忽略不计。

C.4.1.3 仪器比表面积示值引入的标准不确定度 (u_α)

由附录 A.4.1 可知, 仪器比表面积示值引入的标准不确定度 (u_α) 等于 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 相当于相对值 1.50%。

C.4.1.4 仪器总孔容示值引入的标准不确定度 (u_{V_1})

由附录 B.4.1 可知, 仪器总孔容示值引入的标准不确定度 (u_{V_1}) 等于 $0.00651 \text{ cm}^3/\text{g}$, 相当于相对值 2.46%。

合成 $u_{d_{1,1}}$ 、 u_α 和 u_{V_1} 三项相对标准不确定度, 得到仪器平均孔径示值引入的标准不确定度 (u_{d_1}) 等于 0.26 nm (相对值 3.53%)。

C.4.2 标准物质标准值引入的标准不确定度 ($u_{d_{1r}}$)

通过标准物质证书可查到标准物质标准值的扩展不确定度。这里使用的标准物质为 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质: 标准值为 7.19 nm、

扩展不确定度为 0.21 nm ($k=2$)，因此标准物质标准值引入的标准不确定度 ($u_{d_{1r}}$) 等于 0.105 nm。

C.5 合成标准不确定度的计算

公式 (C.1) 中输入量 d_1 和 d_{1r} 不相关，则它们的灵敏系数分别等于 1 和 -1，合成标准不确定度可按照公式 (C.4) 进行计算：

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial \Delta_{d_1}}{\partial d_1} u_{d_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta_{d_1}}{\partial d_{1r}} u_{d_{1r}} \right)^2 = (1 \times u_{d_1})^2 + ((-1) \times u_{d_{1r}})^2 = u_{d_1}^2 + u_{d_{1r}}^2 \quad (\text{C.4})$$

因此，合成标准不确定度等于 0.28 nm。

C.6 扩展标准不确定度的确定

取包含因子 k 等于 2，则扩展不确定度 (U) 等于 $2u_c$ ，即 0.56 nm。

附录 D

最可几孔径（微孔孔径）示值误差测量结果的不确定度评定示例

D.1 测量方法

采用 N_2 作为吸附气体，使用物理吸附仪分析测量标准物质（这里以 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质为例）的最可几孔径，将仪器三次测量结果的算数平均值与标准物质的标准值进行比较，以两者之差作为仪器的最可几孔径示值误差。微孔材料微孔孔径的分析测量通常采用液氩温度下的 Ar 吸附来完成，微孔孔径示值误差测量结果的不确定度同样可以按照以下步骤进行评定。

D.2 测量模型

$$\Delta d_2 = d_2 - d_{2r} \quad (D.1)$$

式中： Δd_2 — 仪器的最可几孔径示值误差，nm；

d_2 — 仪器的最可几孔径三次示值平均值，nm；

d_{2r} — 标准物质的最可几孔径标准值，nm。

D.3 测量不确定度分析

惰性气体物理吸附测量固体材料孔隙度性质（最可几孔径、微孔孔径等）是一种国际公认的、基于标准操作程序定义的分析方法，本校准规范主要是基于标准物质对仪器的总体计量性能（示值误差和重复性）进行评价，同时出于规范示例不确定度评定过程，这里主要考虑一些比较重要的不确定度分量，而不考虑一些分析测量过程中可忽略的不确定度分量。考虑的重要不确定度包括仪器示值（重复性和分辨力）和标准物质标准值引入的不确定度，不考虑可忽略的不确定度包括标准物质质量（标准不确定度通常优于 0.1%）、分子横截面积和阿伏伽德罗常数等引入的不确定度。

D.4 输入量标准不确定度评定

D.4.1 仪器示值引入的标准不确定度 (u_{d_2})

D.4.1.1 仪器测量重复性引入的标准不确定度 ($u_{d_{2,1}}$)

仪器测量重复性引入的标准不确定度可通过三次重复测量的极差值得到。仪器

三次重复测量的实验结果为：4.30 nm、4.35 nm、和 4.40 nm，按照公式 (D.2) 计算得到单次实验标准偏差为 0.0592 nm。

$$u_{d_{2,1}} = s_{d_2} = (d_{2,max} - d_{2,min})/C \quad (D.2)$$

式中： $u_{d_{2,1}}$ — 仪器测量重复性引入的标准不确定度，nm；

s_{d_2} — 仪器的最可几孔径测量重复性，nm；

$d_{2,max}$ — 仪器的最可几孔径三次示值中的最大值，nm；

$d_{2,min}$ — 仪器的最可几孔径三次示值中的最小值，nm；

C — 极差系数，三次测量时取值1.69。

D.4.1.2 仪器分辨力引入的标准不确定度

仪器分辨力引入的标准不确定度等于 0.289 乘以仪器的分辨力（此时为 0.01 nm），即 0.00289 nm。仪器分辨力引入的标准不确定度远小于仪器测量重复性引入的标准不确定度，可以忽略不计，因此仪器示值引入的标准不确定度 (u_{d_2}) 等于 0.0592 nm。

D.4.2 标准物质标准值引入的标准不确定度 ($u_{d_{2r}}$)

通过标准物质证书可查到标准物质标准值的扩展不确定度。这里使用的标准物质为 GBW 13912 介孔 Al_2O_3 比表面积、总孔容及孔径标准物质：标准值为 4.38 nm、扩展不确定度为 0.07 nm ($k=2$)，因此标准物质标准值引入的标准不确定度 ($u_{d_{2r}}$) 等于 0.035 nm。

D.5 合成标准不确定度的计算

公式 (D.1) 中输入量 d_2 和 d_{2r} 不相关，则它们的灵敏系数分别等于 1 和 -1，合成标准不确定度可按照公式 (D.3) 进行计算：

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial \Delta_{d_2}}{\partial d_2} u_{d_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta_{d_2}}{\partial d_{2r}} u_{d_{2r}} \right)^2 = (1 \times u_{d_2})^2 + ((-1) \times u_{d_{2r}})^2 = u_{d_2}^2 + u_{d_{2r}}^2 \quad (D.3)$$

因此，合成标准不确定度等于 0.069 nm。

D.6 扩展标准不确定度的确定

取包含因子 k 等于 2，则扩展不确定度 (U) 等于 $2u_c$ ，即 0.14 nm。