对 BET 数据处理过程的解读

胡谷平, 黄滨, 张伟庆*

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 详细介绍了由实验数据计算BET参数和获得比表面积值的过程, 介绍了所得BET参数间应遵循的5条数学关系, 并尝试进行了一些探讨。还介绍了实验标准偏差的推导过程, 简要介绍了测量不确定度评定及在BET分析测试中的应用结论。文章还提醒人们在用BET模型分析金属-有机框架(MOFs)等材料时要给予特别的注意。

关键词: BET; 数据处理; 线性拟合; 误差分析

中图分类号: G64; O6

Interpretation of BET Data Processing

Guping Hu, Bin Huang, Weiqing Zhang *

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China.

Abstract: This study explains the process of calculating BET parameters and obtaining BET areas from experimental data. Furthermore, five mathematical relationships that should be followed among the BET parameters are discussed. This paper also introduces the derivation of the experimental standard deviation and briefly touches upon evaluating the uncertainty in measurements, along with their conclusive application to BET measurements. Finally, the paper emphasizes on providing insights on using the BET model to analyze Metal Organic Frameworks (MOFs) and other materials.

Key Words: BET; Data processing; Linear fitting; Error analysis

BET静态容量法是分析固体比表面积的常用方法, 在环境、药学、化学和材料等领域的表征中更是不可或缺。BET比表面积分析测定原理和测试方法可参见标准^[1]。方法规定在某温度下选用某种吸附质(如77 K、N₂)在相对压力 $p/p_0 = 0.05\text{--}0.35$ 范围内获得不少于五组不同吸附压力和吸附量对应的数据, 经数学处理后即可获得该物质的比表面积值。

在观察学生进行比表面积分析过程中, 笔者感觉到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。若直接套用上一个测试和分析方法还很容易得到错误的结果。

笔者尝试逐步介绍获得比表面积值的各个步骤, 使学生清楚参数选择的依据、完整掌握计算过程, 完全读懂BET报告中的每个数值的含义和验证方法, 避免因不加选择、直接套用出现的错误。

1 比表面积计算方法

比表面积(S_{BET} , $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)计算过程首先是用测得的样品多组相对压力-吸附量数据通过对BET方程

进行线性拟合得到单位质量样品吸附单层气体的量(V_m , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP, STP是standard temperature and pressure的缩写, 指吸附分析中的气体标准状况, 其中标准温度是指 $T = 273.15 \text{ K}$ 、标准压力是指 $P = 101.32502 \text{ kPa}$ [2], 需要注意的是这与IUPAC最新标准规定的气体标准状况STP $T = 273.15 \text{ K}$, $P = 100.000 \text{ kPa}$ [3]不同), 将气体吸附质 V_m 值换算成其所包含的分(原)子的个数, 然后再根据资料获得测试温度下吸附质单个分(原)子的横截面积数值(σ , $\text{nm}^2/\text{个}$)两者相乘后经单位换算即得。

BET方程如式(1)所示:

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

式(1)中 p 是吸附气体的压力、 p_0 是吸附气体的饱和蒸气压、 p/p_0 是吸附气体的相对压力、 V 是单位质量样品吸附气体的量(单位STP $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)、 C 是与吸附热有关的常数。将 p/p_0 和 V 按 $(p/p_0)/[V(1 - p/p_0)]$ 换算, 将式(1)看作如式(2)所示的线性方程形式, 视 p/p_0 为自变量、 $(p/p_0)/[V(1 - p/p_0)]$ 为因变量按式(2)进行线性拟合[1]:

$$Y = A + BX \quad (2)$$

式(2)中 Y 是因变量、 X 是自变量、 A 是线性方程的截距、 B 是线性方程的斜率。线性拟合得到 A 、 B 及拟合系数 r , 进一步计算得到 $V_m = 1/(A + B)$, 同时得到另一重要参数 $C = 1 + B/A$ 。

1.1 线性拟合后获得单层吸附量

通常选用BET分析的数据不少于5组, 为有充足的数据供后续数据筛选, 建议测试时所设点数不少于13点[4]。现将实测数据列入表1的 X 列(相对压力 p/p_0)、 V 列(单位质量样品吸附量 V , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP), 并根据 X 、 V 列数值按 $1/[V(p_0/p - 1)]$ 转换将结果列入 Y 列。

线性拟合是依据最小二乘法原理进行, 为手工计算方便, 现依次做如下准备: (1) 求所选 X 值和 ΣX 及其平均值 $\bar{X} = \Sigma X/N$; (2) 求所选 Y 值和 ΣY 及其平均值 $\bar{Y} = \Sigma Y/N$; (3) 分别求 $(X_i - \bar{X})^2$ 、 $(Y_i - \bar{Y})^2$ 、 $(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$ 及和, 将结果列入表1相应列。根据线性拟合及BET方程, 将表1的数值代入表2中各自对应的算式[1,5], 计算得到 B 、 A 数值, 再进一步由 B 、 A 求得 C 、 V_m 值。

表1 吸附原始数据及BET转换后的数据处理准备

N	$X/(p/p_0)$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP})$	$Y = 1/[V(p_0/p - 1)]$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$
1	<u>0.049769</u>	46.24436	<u>0.001133</u>	0.009940	0.00000382	0.00019491
2	<u>0.100541</u>	52.35269	<u>0.002135</u>	0.002393	0.00000090	0.00004663
3	<u>0.153497</u>	57.37293	<u>0.003161</u>	0.000162	0.00000005	0.00000029
4	<u>0.197037</u>	61.16809	<u>0.004012</u>	0.002262	0.00000854	0.00004395
5	<u>0.246501</u>	65.38631	<u>0.005003</u>	0.009415	0.00003667	0.00018582
Σ	0.747345	—	0.015443	0.024028	0.00009256	0.00047161

$\bar{X} = \Sigma X/N = 0.14969$, $\bar{Y} = \Sigma Y/N = 0.003088$; 表中加粗斜体字的数据来自仪器测试; 下划线的数据用于线性拟合

表2 线性拟合的各个参数、算式及对测试数据的计算结果

参数及符号	算式	计算值
斜率 B	$B = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}$	$B = 0.0196288 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
截距 A	$A = \bar{Y} - B$	$A = 0.000154 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
吸附常数 C	$C = 1 + \frac{B}{A}$	$C = 127.883$
单层吸附量 V_m	$V_m = \frac{1}{A + B}$	$V_m = 50.5472 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP}$

1.2 获得分(原)子截面积数值后计算得到比表面积值

77 K时的氮分子截面积值 σ 是按液态密堆积求得的, 有兴趣的同学可阅读相关文献^[6,7]。本文直接引用标准^[1]中的数值。

表3中的折算面积 S_{cc} 是指标准状态(STP)下1 cm³气体分(原)子单层平铺时占有的面积, 单位为m²·g⁻¹。折算过程如下: 根据理想气体方程按式(3)计算1 mol气体在标准状态(STP)下的体积 V_{mol} , 单位为升(L)。

$$V_{mol} = \frac{RT}{p} = \frac{8.314510 \times 273.15}{101.32502} = 22.414 \text{ L} \quad (3)$$

式中 R 为普适气体常量^[8], 将 R 换算成相应单位后为8.314510 L·kPa·mol⁻¹·K⁻¹。再经阿伏伽德罗常数 N_A 推算得到1 cm³ (STP)含气体分子数是 $6.023 \times 10^{23} / (22.414 \times 10^3) = 2.687 \times 10^{19}$, 由氮分子横截面积 $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$ 计算得 $S_{cc} = 2.687 \times 10^{19} \times 0.162 \times 10^{-18} = 4.353 \text{ m}^2$ 。同理, 将其他吸附质折算面积换算后一并列入表3 (其中有*的列数值来自标准^[1])。注意同一种吸附质在不同吸附温度下其截面积数值是不同的。

表3 一些常用吸附质分子横截面积及标准状态(STP)下1 cm³气体或蒸气的折算面积

吸附质	T^*/K	σ^*/nm^2	S_{cc}/m^2	吸附质	T^*/K	σ^*/nm^2	S_{cc}/m^2
氮气	77.35	0.162	4.353	氧气	77.35	0.141	3.789
氩气	87.27	0.142	3.816	水	298.15	0.125	3.336
氟气	77.35	0.202	5.428	正丁烷	273.15	0.444	11.19
氙气	77.35	0.168	4.514	正庚烷	298.15	0.631	16.95
二氧化碳	195	0.195	5.239	辛烷	298.15	0.646	17.36
二氧化碳	273.15	0.210	5.643	甲苯	293.15	0.430	11.55

将相应的 V_m 值与 S_{cc} 相乘即得比表面积值 S_{BET} , 算式和结果列入表4第1行。

1.3 相关系数的计算

在BET分析中 r 是一不大于1的正数。 r 的算式^[5,9]和结果列入表4第2行。

表4 比表面积、拟合系数算式和计算结果

参数及符号	算式	计算值
比表面积值 S_{BET}	$S_{BET} = 4.353 \times V_m$	$S_{BET} = 220.0319 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
相关系数 r	$r = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}}$	$r = 0.999983$

1.4 实验标准偏差的计算

比表面积实验标准偏差 $SD_{S_{BET}}$ 是直观衡量测试分析结果的指标, 目前只有个别吸附软件能给出。 $SD_{S_{BET}}$ 需要经过较多计算步骤才能获得: (1) 求得回归标准偏差 SD ; (2) 分别求得斜率的标准偏差 SD_B 、截距的标准偏差 SD_A 以及 A 与 B 之和的标准偏差 SD_{A+B} ; (3) 求得 V_m 的标准偏差 SD_{V_m} 后再推算得到 $SD_{S_{BET}}$ 。所得 $SD_{S_{BET}}$ 值其单位与 S_{BET} 的单位相同。相应的实验标准偏差公式^[5]和结果见表5。

2 对所得BET参数的讨论

2.1 对所得数值及相互间关系的要求

人们对所得的 S_{BET} 其BET参数间归纳出了应同时满足以下5点要求:

表5 各种实验标准偏差计算式及结果

参数及符号	算式	计算值
回归标准偏差SD	$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [Y_i - (A + BX_i)]^2}{N - 2}}$	$SD = 0.00001019 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
斜率B的标准偏差SD _B	$SD_B = \frac{SD}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}}$	$SD_B = 0.0000657 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
截距A的标准偏差SD _A	$SD_A = SD \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}}$	$SD_A = 0.0000108 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
A与B和的标准偏差SD _{A+B}	$SD_{A+B} = \sqrt{SD_A^2 + SD_B^2}$	$SD_{A+B} = 0.0000666 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
V _m 的标准偏差SD _{V_m}	$SD_{V_m} = \frac{SD_{A+B}}{(A + B)^2}$	$SD_{V_m} = 0.170207 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP}$
比表面积S _{BET} 的标准偏差SD _{V_m}	$SD_{S_{BET}} = 4.353 \times SD_{V_m}$	$SD_{S_{BET}} = 0.7407 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

- (1) C应为正^[10-12];
- (2) BET方程应限制在 $V(1 - p/p_0)$ 随 p/p_0 持续增加的范围内^[10-12];
- (3) 与 V_m 对应的 p/p_0 值应在选定的BET范围内^[10-12];
- (4) $1/(1 + C^{1/2})$ 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^[10];
- (5) 相关系数 r 大于0.9999^[13]。

提出要求(1)是因为 C 与吸附热有关，吸附是放热过程， C 当然大于0；要求(2)是用数学方法保证 C 大于0，同时可以帮助确定 p/p_0 的上限，即BET的最大吸附值；要求(3)是用来确认计算获得的单层吸附量落在计算BET参数的范围内，要求(2)和(3)在BET理论范围内可视为简单的自洽^[12]；要求(4)是用来检查一致性和进一步优化计算BET选择的数据点；要求(5)是因为从本质上讲BET方法可以被视为分析吸附等温线的数学方法^[12]，相关系数是评价相关假设的关键指标。

有的“BET助手”软件会给出其推荐的BET结果，在分析某些复杂样品时给出的数据除能保证 C 是正值外，其他的都与“要求”相去甚远，因此，不应过分依赖“助手”软件。手工分析数据时也可能会遇到显然不能理解的情形，如分析一组数据并在允许的范围取不同区间的点时得到数个 S_{BET} 结果且数值相差甚远^[10]，依据“5点要求”复核是必不可少的，即使只得到1个 S_{BET} 值也要认真检验。

即便经过上述BET数据间相互验证，对MOF等某些样品的BET结果仍然不能认为它是、或它仅仅是一个简单的、具体的和真实的数值，而是被视为样品的“fingerprint(指纹)”^[11]或只是一个表现值。另外，我们有时还会遇到没能找到同时满足“5项要求”的情形。

2.2 对 $1/(1 + C^{1/2})$ 值与等于 V_m 时的 p/p_0 值差异不应超过10%的看法

$V = V_m$ 时，存在 $p/p_0 = 1/(1 + C^{1/2})$ 关系已经被证明^[4]，同时， V_m 的微小变化就会引起 C 较大变化也被证明^[14]，除非测试设点时都非常接近 V_m 对应的压力点，否则在分析BET数据时很难保证 C 在小范围内变动。基于上述原因，笔者以为若满足“ $1/(1 + C^{1/2})$ 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”要求实现起来有一定困难，似可放宽或在报告结果中说明未考虑、未满足此要求。

2.3 对相关系数 r 大于0.9999的看法

相关系数 r 是对两个变量之间相关关系密切程度的一个指标，在数理统计中，通常 r 大于0.8就可认为两个变量有很好的线性相关，在BET分析时为何要求大于0.9999这么高？

有学者指出^[9]相关系数作为一个度量从其计算式可以看出有两个基本缺点：(1) r 受到参与计算数值个数的影响；(2) r 计算式的分子和分母受变量 X 和 Y 单位的影响。

参与BET计算的数值通常只有5至8组，在数理统计中是属于样本数较少的情形，此时要求用比

较高的相关系数反映相关程度就容易理解了；再有，实验测得的两类数值(p/p_0 、 V)之间并不是线性关系，要进行线性拟合的变量是 $X = p/p_0$ 和 $Y = (p/p_0)/[V(1 - p/p_0)]$ ，因变量 Y 与实验测得的两类数值都有关且数学关系较复杂。要求 r 大于0.9999或许与这些因素有关。

在标准^[1]和IUPAC技术报告^[11]中都没有提及 r ，目前用 r 指标时也没有考虑样本数多少和自由度的因素。在分析测试中，笔者以为若将 r 作为一个指标，其临界值应考虑降低。表6列出了考虑了样本数(N)和自由度($N - 2$)后在两个不同显著性水平 α 时的相关系数临界值^[5]，或许可在分析中参考。

表6 相关系数临界值表

$N - 2$	显著性水平 α		$N - 2$	显著性水平 α		$N - 2$	显著性水平 α	
	0.05	0.01		0.05	0.01		0.05	0.01
1	0.997	1.000	4	0.811	0.917	7	0.666	0.798
2	0.950	0.990	5	0.754	0.874	8	0.632	0.765
3	0.878	0.959	6	0.707	0.834	9	0.602	0.735

2.4 对相关系数与实验标准偏差关系的认识

相关系数 r 是一个数量型的指标(单位为1)，由各个测量值参与计算得出，结果在正负1之间。BET模型中两变量假设是正相关关系，指标 r 越接近正1其正相关性就越好，说明测试的数据越与BET模型正相关。

实验标准偏差 $SD_{S_{BET}}$ 是说明分析测试结果的精度如何，其单位与其估计值单位相同，且并不要求小于1。与计算 r 相同的是 $SD_{S_{BET}}$ 也是由各个测量值参与，不同的是 $SD_{S_{BET}}$ 还同时考虑了自由度因素。

r 是对样品吸附数据与BET模型相关性的评价； $SD_{S_{BET}}$ 是反映测试结果的精度如何。

2.5 对实验标准偏差与测量不确定度关系的认识

实验标准偏差 $SD_{S_{BET}}$ 能直观反映测试精度， $SD_{S_{BET}}$ 也是现在正在逐渐普及的测量不确定评定的主要基础，了解和掌握实验标准偏差计算对今后开展比表面积测量不确定度评定也很有帮助。

测量不确定度评定考虑的因素更全面，比用实验标准偏差表示测量结果的方法在科学性和可靠性方面更有优势^[15]。测量不确定度是根据所用到的信息表征赋予被测量值分散性的非负参数，它有多个来源，对BET法比表面积分析而言，主要来源是单层饱和气体吸附量，其次是称量样品质量^[16]。

该结论提醒我们要定期对吸附仪和所用天平进行标定，以保证日常分析所获得的数据质量。

2.6 比表面积值的上限

在日常测试分析中有时会得到非常大的比表面积值，同学可能会问结果可靠吗？进一步可能还会问比表面积值有上限吗？笔者以为从一般常识就能推出这样的结论：样品材料的BET比表面积值是有上限的，且与样品材料的结构密切相关。那上限是多少呢？

到目前为止，笔者用77 K氮气吸附法在日常分析测试中得到最大的 S_{BET} 约为 $3300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ；见到文献报道的 S_{BET} 有大到约 $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的，由理论计算某种材料比表面积的上限甚至能达到 $14600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[17]。

2.7 比表面积值的表述形式

在报告BET比表面积时应至少包含以下内容：(1) 仪器型号；(2) 样品的预处理和脱气条件；(3) 吸附气体和温度；(4) 参与计算的测试点个数及压力区间、 C 值、相关系数和分子截面积；(5) BET比表面积值。对于BET比表面积也可增加实验标准偏差值表示或用评定后的测量不确定度表示^[18]。对报告内容的更详尽的要求可参见标准^[1]要求。

3 结语

比表面分析计算的最基本目的是获得 S_{BET} (V_m 及对应的 p/p_0)、 C 等BET参数和 r 值，且计算所得

BET参数之间应满足一定的数学关系。

用BET模型分析MOF等新型材料时对所得BET参数要特别予以注意。

实验标准偏差不仅对测试结果评价有重要价值，还是测量不确定评定的主要基础，相信今后测量不确定评定在BET分析中会得到普遍应用。

参 考 文 献

- [1] 谭立新, 刘辛, 蔡一湘, 王利, 贺卫卫, 高原, 周素红, 陈金妹, 高洁, 闫晓英, 等. 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/ISO 9277:2010. 2017-09-29.
- [2] 朱庆山, 黄文来, 周素红, 邹涛, 李凤霞, 王勇, 谢朝晖. 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. 中华人民共和国国家标准, GB/T21650. 2-2018/ISO 15901-2:2006. 2008-04-16.
- [3] 李虹杰, 孙焰, 祁士华, 李恺骅, 范新峰, 李金平. 中国环境检测, **2016**, 32 (5), 89.
- [4] 张建辉, 陈小娟, 余小岚, 张伟庆. 大学化学, **2019**, 34 (3), 53.
- [5] 邓勃. 数理统计方法-在分析测试中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1984: 149-156, 162-165, 276-278.
- [6] 严继民, 张启元, 高敬琼. 吸附与凝聚-固体的表面与孔. 第2版. 北京: 科学出版社, 1986: 125-127.
- [7] 曹则贤. 现代测量与实验室管理, **2008**, No. 3, 193.
- [8] 翟澄宇, 陈萌. 大学化学, **2019**, 34 (9), 75.
- [9] 郑德如. 回归分析和相关分析. 上海: 上海人民出版社, 1984: 17-18.
- [10] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2nd ed.; Elsevier-Academic Press: Amsterdam, Netherlands, 2014; pp. 241, 568-571.
- [11] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Kenneth, S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9-10), 1051.
- [12] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 106, 49.
- [13] 杨正红, 高原. 现代科学仪器, **2010**, No. 1, 97.
- [14] 张伟庆, 黄滨, 胡谷平. 大学化学, **2022**, 37 (1), 2104049.
- [15] 刘春浩. 测量不确定度评定方法与实践. 北京: 电子工业出版社, 2019: 10.
- [16] 郭文翔, 储德韧, 王寅. 工业计量, **2020**, 30 (3), 52.
- [17] Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Haauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. B. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15016.
- [18] 闫晓英, 贺蒙. 现代测量与实验室管理, **2008**, No. 3, 20.