



中华人民共和国国家标准

GB/T 10722—2003
代替 GB/T 10722—1999

炭黑 总表面积和外表面面积的测定 氮吸附法

Carbon black—Determination of total and external surface area
by nitrogen adsorption

2003-10-11 发布

2004-05-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准修改采用 ASTM D 6556:2000a《炭黑总表面积和外表面积的测定 氮吸附法》(英文版)。本标准代替 GB/T 10722—1999《炭黑比表面积测定 氮吸附方法》，因为原标准在技术上已落后。本标准根据 ASTM D 6556:2000a 重新起草。为了方便比较，在资料性附录 B 中列出了本国家标准条款和 ASTM 标准条款的对照一览表。

由于我国法律要求和工业的特殊需要，本标准在采用 ASTM 标准时进行了修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。在附录 C 中给出了技术性差异及其原因的一览表以供参考。

为了便于使用，本标准还做了下列编辑性修改：

——将 1.3 的警示语言放在正文标题下面；

——对表 1 进行了格式性修改；

本标准与 GB/T 10722—1999 的主要技术差异：

——标准的名称由“炭黑比表面积测定-氮吸附方法”改成了“炭黑总表面积和外表面积的测定 氮吸附法”；

——由于采用的方法不同，使用的仪器也不同，故标准文本内容发生了重大变化(1999 版的第 3 章～第 21 章；本版的第 3 章～第 12 章)；

——增加了炭黑多点表面积和炭黑外表面积的计算方法(见 10.4 和 10.5)；

——增加了资料性附录“标准参比炭黑的 NSA 值和 STSA 值”(见附录 A)；

——增加了资料性附录“本标准章节编号与 ASTM D 6556:1900a 章节编号对照”(见附录 B)；

——增加了资料性附录“本标准与 ASTM D 6556:1900a 技术性差异及其原因”(见附录 C)。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会炭黑分技术委员会归口。

本标准起草单位：中橡集团炭黑工业研究设计院。

本标准主要起草人：代传银、余艳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

——GB/T 10722—1989、GB/T 10722—1999。

炭黑 总表面积和外表面积的测定

氮吸附法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用 Brunauer、Emmett、Teller(B. E. T NSA)的多分子层吸附理论多点法测定总表面积和外表面积的原理、意义、用途、试剂、材料、仪器、采样、分析步骤、结果计算、精密性及试验报告。

本标准适用于橡胶用炭黑、色素炭黑和乙炔炭黑。

本标准也适用于白炭黑。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 3778 橡胶用炭黑

GB/T 3782 乙炔炭黑技术条件

GB/T 7044 色素炭黑

HG/T 3061 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅技术条件

3 术语与定义

3.1

氮吸附表面积(NSA) nitrogen surface area(NSA)

按 B. E. T 理论,由氮吸附数据计算得到的炭黑总表面积。

[GB/T 7767]

3.2

统计吸附层厚度表面积(STSA) statistical thickness surface area(STSA)

使用 de Boer 理论和炭黑模型,由氮吸附数据计算出的外表面积。

[GB/T 7767]

4 原理

在液氮温度下,以炭黑从一定分压的氮气中吸附氮分子的数量来计算总表面积和外表面积。通过吸附参数可以计算出 NSA 值和 STSA 值。

5 意义及用途

本试验方法是在多点氮吸附基础上测定炭黑的总表面积和外表面积。以 B. E. T 理论为基础测定包括孔径小于 2 nm 的微孔在内的总表面积;以统计吸附层厚度法为基础测定的外表面积被认为是橡胶分子能够接近的比表面积。

6 试剂与材料

- 6.1 高纯氮,瓶装或其他来源。
- 6.2 高纯氮,瓶装或其他来源。
- 6.3 液氮,纯度的质量分数 $\geq 98\%$ 。

7 仪器

- 7.1 多点静态体积气体吸附仪,带杜瓦瓶及操作所需的其他附件。
- 7.2 样品管,当样品管与吸附仪连接时,必须保证严格密封,使管内外每变化一个大气压,管内的氮气泄漏率应小于 $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{min}$ 。
- 7.3 分析天平,精度 0.1 mg 。
- 7.4 加热套或其他加热装置,能控制温度在 $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$ 和 $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。
- 7.5 烘箱,重力对流型且能控温 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

8 采样

- 8.1 按 GB 3778、GB/T 3782、GB/T 7044 和 HG/T 3061 采样。
- 8.2 取适量样品于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 1 h ,若已知炭黑中水分很少或连续的处理过程确保水分已被除去,可省略此步。
- 8.3 在试样脱气条件下处理空样品管至少 10 min ,称量样品管并记录质量,精确至 0.1 mg 。
- 8.4 称取约 0.4 g 试样于样品管中。按 8.5 或 8.6 进行脱气。

对于粉状试样,加入直式样品管中的试样高度约 5 cm 即可,而球型样品管则仍需加入试样约 0.4 g 。

8.5 流动脱气

- 8.5.1 打开气体控制阀,把气体分配管插入样品管中,用氮气或氦气净化处理至少 1 min 。
- 8.5.2 把加热套或其他加热源套在样品管周围,在规定温度下脱气 0.5 h 或更长时间,以确保除去样品管上部痕量的凝结水,最少的脱气时间应由能否测得稳定的表面积来确定,即表面积不能随脱气时间的延长而增加。

橡胶用炭黑、色素炭黑和乙炔炭黑的脱气温度应为 $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$,白炭黑的脱气温度应为 $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

- 8.5.3 一旦确定了典型的脱气时间,以后试样时间就以此为基础,若有必要,也可以增加合理的脱气时间。有些样品的脱气时间会低于 0.5 h ,特别是含水量极少的样品。任何情况下用于脱气操作的最少时间应能保证得到稳定表面积。

8.5.4 脱气并冷却后,可以直接将样品管移到测试仪器上,否则,应将样品管从加热源处移开,并继续保持净化气流直至做好分析测试准备。

8.6 真空脱气

- 8.6.1 将装置保持在大气压下,把装有试样的样品管接到脱气装置上。
- 8.6.2 按装置规定的操作步骤进行脱气。
- 8.6.3 将加热套或其他加热源套在样品管上,在规定温度下脱气 0.5 h 或更长时间,同时要求达到并保持管内压强小于 1.4 Pa 。

橡胶用炭黑、色素炭黑和乙炔炭黑的脱气温度应为 $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$,白炭黑的脱气温度应为 $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

- 8.6.4 一旦确定了典型的脱气时间,以后试样时间就以此为基础,若有必要,也可以增加合理的脱气时间。有些样品的脱气时间会低于 0.5 h ,特别是含水量极少的样品。任何情况下用于脱气操作的最少

时间应能保证得到稳定表面积。

9 分析步骤

9.1 参阅多点静态气体吸附仪的使用手册或技术说明书,并熟练掌握这些操作步骤。

9.2 提前 0.5 h~1 h 将液氮装入杜瓦瓶中,使其温度达到平衡。

9.3 准确测定液氮的饱和蒸气压(P_0),并重复测定,直到连续两次测得的饱和蒸气压之差不超过 0.13 kPa。

9.4 用氮气测定或通过计算(一般假定炭黑密度为 1.9 g/cm^3 ,白炭黑密度为 2.0 g/cm^3)来确定样品管剩余空间的体积。

9.5 在相对压强(P/P_0)为 0.1~0.5 范围内至少要测得五个均匀分布的数据点。对于一些试样,特别是 N100 和 N200 系列,还需增加在 P/P_0 为 0.05 和 0.075 两个点的数据,以提高测定 NSA 的准确性。每个数据点应包括平衡状态的相对压强和相应的样品吸附氮气总体积。

9.6 称量装有干试样的样品管质量,精确至 0.1 mg。这可在吸附操作前或后进行,也可仔细将所有炭黑从样品管倒入称过皮重的盘中直接测定炭黑质量。使用氮气时会因样品管体积而产生 1 mg/cm^3 的浮力偏差。

10 结果计算

10.1 大多数自动分析仪器在完成分析时均能执行下面的计算。操作人员应验证仪器内部的计算符合下面的方法。

10.2 试样质量:

$$\text{试样质量(干品)} = \text{样品管与试样的质量} - \text{一样品管的质量} \quad \dots\dots\dots(1)$$

记录各质量并精确至 0.1 mg。

10.3 被吸附的氮气体积:

按下式(2)计算被每克试样吸附的氮气总体积(V_a),精确至 $0.0001 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

$$V_a = \frac{\text{每次测定吸附氮气的体积}(\text{cm}^3)}{\text{试样质量}(\text{g})} \quad \dots\dots\dots(2)$$

10.4 氮吸附比表面积(NSA)

10.4.1 确定氮吸附表面积(NSA)的 B. E. T. 理论即 Brunauer, Emmett, Teller 方程如下:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

P ——表压,单位为千帕(kPa);

P_0 ——氮的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);

V_m ——标准状态下,每克氮按单分子层排列所占的体积,单位为立方厘米每克(cm^3/g);

C ——与单分子层吸附热的平均值有关的常数。

10.4.2 以 P/P_0 为 X 轴, $P/V_a(P_0 - P)$ 为 Y 轴作图,取 P/P_0 在 0.05~0.30 范围内的数据,即 B. E. T. 方程的线性区间。

10.4.3 取能作出最好直线关系的 3 个或更多数据点,以计算直线在 Y 轴上的截距和斜率,进而计算表面积。表 1 列出了一些如何选择适宜相对压强范围的例子。

10.4.4 也可根据下面列出的不同炭黑品种相应的压强范围来确定适宜的相对压强:

炭黑样品	相对压强范围
N300 和软质炭黑	0.1~0.3
N100 和 N200	0.05~0.2

比表面积大于 130 m²/g 的炭黑

0.05~0.1

操作人员应确认该指导性规定对所测样品的适用性。

10.4.5 如果一幅 B. E. T 图产生负截距,则表明样品可能存在直径小于 2 nm 的微孔,不过其他因素也会导致负截距。表面积是通过在规定的压强范围内能产生最高相关系数和正截距的三个或更多数据点计算得到的。

10.4.6 按式(4)计算氮吸附表面积(NSA),精确至 0.1 m²/g。

$$\text{NSA}(\text{m}^2/\text{g}) = V_m \times 4.35 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$$V_m = 1/(B+M);$$

B—Y 轴截距, ±10⁻⁵;M—直线的斜率, ±10⁻⁵;4.35—1 cm³ 氮分子所占的面积 [m² = (6.02 × 10²³)(16.2 × 10⁻²⁰)/22 400];6.02 × 10²³—阿伏加德罗常数;16.2 × 10⁻²⁰—每个氮分子的截面积, m²;22 400—在标准温度和压强(STP)条件下, 1 mol 气体所占的体积, cm³。

表 1 NSA 数据处理的实例

品 种	原始数据			计算结果	
	P/P ₀	吸附体积/(cm ³ /g)	相对压强范围	相关系数	NSA/(m ² /g)
N121	0.050 0	26.716	—	—	—
	0.100 0	29.753	—	—	—
	0.150 0	32.313	0.05~0.15	0.999 981	123.9
	0.200 0	34.692	0.05~0.20	0.999 992	124.0
	0.250 0	37.110	0.05~0.25	0.999 990	123.6
	0.300 0	39.641	0.05~0.30	0.999 935	122.8
N326	0.050 0	16.675	—	—	—
	0.100 0	18.318	—	—	—
	0.150 0	19.859	0.05~0.15	0.999 960	75.6
	0.200 0	21.426	0.05~0.20	0.999 948	76.3
	0.250 0	23.035	0.05~0.25	0.999 964	76.6
	0.300 0	24.751	0.05~0.30	0.999 979	76.6
N683	0.050 0	8.194	—	—	—
	0.100 0	9.113	—	—	—
	0.150 0	9.945	0.05~0.15	0.999 939	38.2
	0.200 0	10.739	0.05~0.20	0.999 950	38.5
	0.250 0	11.543	0.05~0.25	0.999 972	38.6
	0.300 0	12.364	0.05~0.30	0.999 973	38.4

注 1: N121 最准确的 NSA 值在相对压强为 0.05~0.20 范围内测定。
注 2: N326, N683 最准确的 NSA 值在相对压强为 0.05~0.30 范围内测定。

10.5 统计吸附层厚度表面积(STSA)

10.5.1 用 STP 条件下每克试样吸附的氮气体积(V_n)与统计吸附层厚度(t)的函数关系作图来测定炭黑的 STSA。

10.5.2 以 V_n (在 STP 条件下, cm^3/g) 为 Y 轴(纵坐标), $t(10^{-10} \text{ m})$ 为 X 轴(横坐标)作 V_n-t 图, 等距离取 P/P_0 在 0.2~0.5 范围内的数据。

其中:

$$t \approx 0.88(P/P_0)^2 + 6.45(P/P_0) + 2.98 \quad \dots\dots\dots (5)$$

10.5.3 用标准的线性回归法测定 V_n-t 图的斜率。

10.5.4 按式(6)计算 STSA, 精确至 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$

$$\text{STSA} = M \times 15.47 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

M —— V_n-t 图的斜率;

15.47——氮气与液氮的体积转换常数, 同时计量单位也换算为 m^2/g 。

10.5.5 若 V_n-t 图出现了负截距的情况, 则报告 STSA 值等于 NSA 值, 因为此方法的原理就决定了 STSA 值不可能大于 NSA 值。

11 精密度

11.1 氮吸附表面积(NSA)

11.1.1 重复性: 两单次测定结果之差不大于平均值的 1.92%。

11.1.2 再现性: 两单次测试结果之差不大于平均值的 4.38%。

11.2 统计吸附层厚度表面积(STSA)

11.2.1 重复性: 两单次测定结果之差不大于平均值的 3.03%。

11.2.2 再现性: 两单次测试结果之差不大于平均值的 3.81%。

注: 可选用适当的标准参比炭黑进行核查, 标准参比炭黑的 NSA 和 STSA 的文献值参见附录 A。

12 试验报告

试验报告应包含下列内容:

- a) 试样的品种和编号;
- b) 本试验依据的标准编号;
- c) 测定 NSA 和 STSA 所取的数据点数及相对压强;
- d) 试验结果;
- e) 与规定分析步骤的差异;
- f) 试验中观察到的异常现象;
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

标准参比炭黑的 NSA 值和 STSA 值

标准参比炭黑的 NSA 值和 STSA 值见表 A.1。

表 A.1 标准参比炭黑的 NSA 值和 STSA 值

标准参比炭黑	NSA/(m ² /g)	STSA/(m ² /g)
A5(N135)	141.5±1.74	124.6±1.62
B5(N330)	73.4±1.35	73.1±1.68
C5(N220)	121.6±1.26	111.7±1.65
D5(N762)	27.5±0.48	27.1±1.67
E5(N660)	35.3±0.57	34.3±0.93
F5(N683)	39.1±0.87	37.1±1.99
G5(N990)	9.1±0.36	8.4±0.60
A6(N134)	143.9±2.10	135.7±4.11
B6(N220)	110.0±1.59	105.4±2.88
C6(N326)	78.3±1.20	79.2±2.07
D6(N762)	30.6±0.75	29.6±1.35
E6(N660)	36.0±1.20	35.1±2.31
F6(N683)	35.3±1.41	34.1±1.83
G6(N990)	9.1±0.36	8.4±0.60

附录 B
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM D 6556:2000a 章条编号对照

表 B.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D 6556:2000a 章条编号对照一览表。

表 B.1 本标准章条编号与 ASTM D 6556:2000a 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ASTM 标准章条编号
—	1.2、1.3
第 1 章的第 2.3 段	—
3	—
4	3.1
5	4.1
7	5
8	7,8
—	12.1、12.2、12.3.1~12.3.3
11.1.1	12.3.4
11.1.2	12.3.5
—	12.4.1~12.4.3
11.2.1	12.4.4
11.2.2	12.4.5
—	12.5
12	11
—	13
附录 A 的一部份	表 2
附录 B	—
附录 C	—
注：表中的章条以外的本标准其他章条编号与 ASTM D 6556:2000a 其他章条编号均相同且内容相对应。	

附 录 C
(资料性附录)

本标准与 ASTM D 6556:2000a 技术性差异及其原因

表 C.1 给出了本标准与 ASTM D 6556:2000a 的技术性差异及其原因一览表。

表 C.1 本标准与 ASTM D 6556:2000a 技术性差异及其原因

本标准章条编号	技术性差异	原因
1	删除了 ASTM D 6556:2000a 中第 1.3 条计量单位的描述。 增加了本标准适用于橡胶用炭黑、色素炭黑、乙炔炭黑和白炭黑表面面积的测定。	我国法律规定只能用 SI 单位制。 明确本标准的适用范围。
2、8.1	用 GB 3778、GB/T 3782、GB/T 7044 和 HG/T 3061 代替 ASTM D 6556:2000a 中第 2 章和第 7.1 条的 ASTM D1799、ASTM D1900。	以符合不同品种炭黑的采样。
3	增加了术语与定义一章。	使本标准的 NSA 和 STSA 的概念更清晰。
5.5、8.1	用 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 代替 ASTM D 6556:2000a 中第 5.5 条和第 8.1 条的 $(125 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。	与我国炭黑行业其他标准一致。
7.4、8.5.2、8.6.3	增加了 $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。	以符合白炭黑的样品处理。
9.4	增加了白炭黑的密度 2.0 g/cm^3 。	白炭黑比表面积测定的需要。
11	删除了 ASTM D 6556:2000a 中第 12 章有关精密度的详述。	使标准更简洁。
附录 A	由于 ASTM D 6556:2000a 的表 2 是在 12.3.1 条的注 2 中提出来的,而非正文内容,故本标准将其作为资料性附录。	标准参比炭黑的 NSA 和 STSA 文献值在本标准中也仅用于参考。
	依据 ASTM D 3324:1999 增加了第 12 章的表 2 中 SRB5 标准炭黑 A5—G5 的 NSA 和 STSA 数值的范围,并对 B5、C5 的 NSA 数值和 A5、B5、E5 的 STSA 数值进行了修改。 增加了 SRB6 标准炭黑的 NSA 和 STSA 数值。	与 ASTM D 3324:1999 中的数据不一致。 参考 ASTM D 3324:2001a。