ausverkauft / out of stock

Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials

BAM-P105

(Nanoporöses Glas)

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Richard-Willstätter-Str. 11
12489 Berlin

Januar 2009

Koordinierung	P. Klobes
Mitarbeit	A. Zimathies, C. Prinz
Statistik	W. Bremser

Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt die Zertifizierung des porösen Glas-Referenzmaterials BAM-P105.

Die mittels Stickstoff-Tieftemperaturadsorption bei 77,3 K ermittelten zertifizierten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Zertifizierte Kenngröße		Zahlenwert	Unsicherheit U	Einheit
Spezifische Oberfläche	A_{BET}	198,5	1,6	m^2/g
Porenvolumen	V_p	0,2327	0,0025	cm^3/g
Hydraulischer Porendurchmesser	$D_1=4V_p/A_{BET}$	4,69	0,06	nm
Häufigster Porendurchmesser	$D_2= D_{BJH}$(Des.)	4,38	0,14	nm
Häufigster Porendurchmesser	$D_3= D_{BJH}$(Ads.)	5,80	0,27	nm

U ist die mit dem Faktor k = 2 erweiterte kombinierte Standardunsicherheit u_c, ermittelt nach:

$$U = k \cdot u_c$$

Das zertifizierte Referenzmaterial wird als Glaspulver mit Korngrößen unter 200 µm in Glasflaschen mit jeweils (X ± 1) g Inhalt angeboten. Es ist für die Überprüfung der Geräte-Performance von Gasadsorptions-Messgeräten zur BET-Oberflächenbestimmung und Porositätsanalyse mittels Stickstoff-Physisorption vorgesehen.

Die zertifizierten Werte gelten für eine Analyseneinwaage von mindestens 500 mg.

Bei sachgemäßer Handhabung und Lagerung der konfektionierten Probe endet die zugesicherte Mindesthaltbarkeit 10 Jahre nach Erwerb des Referenzmaterials.

Verwendete Abkürzungen

(soweit nicht in den einzelnen Abschnitten des Berichtes erläutert)

ANOVA	Analysis of Variance
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
CPG	Controlled Pore Glass
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
Mean	Mittelwert
MOF	Metal Organic Framework
PALS	Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
Standardabw.	Standardabweichung
STP	Standard Temperature and Pressure (p_{STP} = 0.101325 MPA und T_{STP} = 273.15 K)
a. u.	arbitrary units, d. h. willkürliche Einheiten auf der jeweiligen Diagramm-Achse

Inhalt

1. Hintergrund des Zertifizierungsprojektes 1

2. Beschreibung des Materials 1

2.1 Chemische Zusammensetzung 1

2.2 Auswahl und Herkunft des Kandidatenmaterials 3

2.3 Porenanalytische Charakterisierung 3

3. Probenteilung und Konfektionierung des Materials 6

3.1 Probenteilung 6

3.2 Konfektionierung des Materials 7

4. Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen 7

4.1 Homogenität 7

4.1.1 Prüfungsschema und Messergebnisse 7

4.1.2 Ergebnisse und Schlussfolgerungen 8

4.2 Stabilität 10

5. Am Ringversuch beteiligte Laboratorien 13

6. Ergebnisse des Ringversuchs und statistische Unsicherheitsabschätzung 15

6.1 Berechnete Messplatzmittelwerte der Porositätskenngrößen 15

6.2 Auswertung der Ergebnisse, zertifizierte Werte und Unsicherheiten 21

6.2.1 Statistische Bewertung der Ringversuchsergebnisse 21

6.2.2 Ermittlung der kombinierten Unsicherheit 22

7. Hinweise für den Benutzer 23

8. Literaturangaben 25

1. Hintergrund des Zertifizierungsprojektes

Neben der Hg-Porosimetrie ist die Gasadsorption heute noch immer die weltweit in Industrie- und Forschungslaboratorien am häufigsten eingesetzte Methode zur Porenanalytik nanoporöser Materialien. Insbesondere für Messungen an innovativen Materialien wie mikro- und mesoporösen Zeolithen sowie MOFs zur Gasspeicherung bzw. für energiesparende Gasseparationsverfahren kann auf Gasadsorptionsverfahren nach wie vor nicht verzichtet werden, da die Hg-Porosimetrie sehr kleine Nanoporen unterhalb von 4 nm nicht mehr erfassen kann und beispielsweise SAXS als mögliches künftiges Alternativ-Verfahren noch nicht das Stadium eines Routine-Messverfahrens erreicht hat.

Aus den genannten Gründen sind an der BAM 1996 die beiden weltweit ersten Referenzmaterialien mit den zertifizierten Kenngrößen BET-Oberfläche, Porenweite und Porenvolumen entwickelt und zertifiziert worden. Seit Juli 2008 sind von einem dieser beiden Materialien (BAM-PM-103, das eine BET-Oberfläche von 156 m^2/g hatte) alle Einheiten verkauft worden, so dass wegen der hohen Nachfrage die Entwicklung eines Nachfolgematerials mit ähnlichen Porositätskennwerten erforderlich wurde. Diese Zertifizierung dieses neuen Materials erfolgte auf der Grundlage der relevanten ISO-Richtlinien [1 - 3] sowie des Leitfadens für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien [4].

2. Beschreibung des Materials

2.1 Auswahl und Herkunft des Kandidatenmaterials

Im Gegensatz zu den bisher an der BAM zertifizierten porösen Materialien für die Gasadsorption (BAM-PM-101, BAM-PM-102, BAM-PM-103, BAM-PM-104, ERM-FD107) wurde für diese Zertifizierung erstmalig ein poröses Glas ausgewählt. Es handelt sich dabei um das Material Vycor 7930 von der Fa. Corning Inc. mit Sitz in Corning, New York (USA), einem der weltweit führenden Hersteller von Spezialgläsern und innovativen Keramiken. Poröse Gläser zeichnen sich gegenüber "klassischen" porösen Materialien wie Silicium- oder Aluminiumoxid (Silica bzw. Alumina) durch eine bei Zimmertemperatur und darunter sehr geringe chemische Reaktivität und damit hohe Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und einer Vielzahl von Chemikalien aus, was auch eine gute Langzeitstabilität der Porositätsparameter wie spezifische Oberfläche, mittlere Porenweite und Porenvolumen sowie Porenvolumenverteilung erwarten lässt. Lediglich starke Basen und Fluorwasserstoff greifen die Struktur von Gläsern erheblich an und führen zur Zerstörung. Ein gewisser Nachteil verschiedener poröser Gläser besteht in der für den Einsatz als Referenzmaterialien unzureichenden Homogenität des Porensystems bezüglich der oben genannten Porositätskenngrößen, was sich u. a. auch in sehr breiten Porenvolumenverteilungen widerspiegelt. Durch den besonderen Herstellungsprozess besitzt poröses Vycor-Glas ebenso wie auch die später entwickelten CPG-Gläser (controlled pore glass, siehe unten) diese Nachteile aber nicht. Vycor 7930 wird in einem von M. E. Nordberg und H. P. Hood 1934 erstmalig zum Patent angemeldeten mehrstufigen Prozess hergestellt, der von einem Natriumborosilicatglas ausgeht, das mittels einer speziellen Wärmebehandlung zur Entmischung in separate Alkaliborat- und Silicat-Mikrophasen (Mikrophasenseparation) gebracht werden kann. Durch schnelles Abkühlen der Schmelze erreicht man eine Fixierung des entmischten Zustands. Nach dem Herauslösen

der alkaliboratreiche Phase mit heißer verdünnter Säure erhält man ein nahezu reines Kieselglas mit einer hochporösen schwammartigen Silicatstruktur, das durch netzartig untereinander verbundenen Poren gekennzeichnet ist (siehe Abb. 1). Nach dem klassischen Vycor-Prozess können poröse Gläser nur in dem relativ schmalen Porengrößenbereich zwischen etwa 4 nm und 9 nm hergestellt werden. Die Weiterentwicklung des Vycor-Verfahrens durch Haller [5] führte ab 1965 zu den CPG-Gläsern, deren Porengröße gezielt im Bereich von etwa 1,5 nm bis 120 nm eingestellt werden kann. Nachteilig für eine breite Anwendung von CPG-Gläsern ist aber ihr relativ hoher Preis.

Generell kommen poröse Gläser in Industrie und Forschung vielfältige zum Einsatz, beispielsweise als molekulare Filter, als Katalysatorträger, als low-k-Filme in der Mikroelektronik oder auch als Trägermaterial für Zellkulturen in der Biotechnologie.

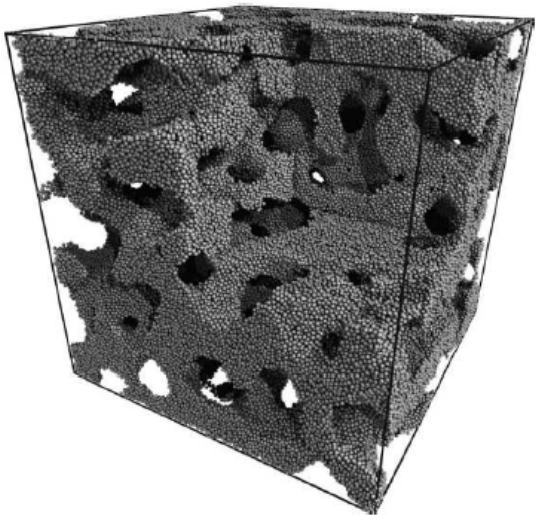

Abb. 1: Modell eines porösen Vycor-Glases [6]

Vycor-Glas wird bevorzugt in kompakter Form (Platten, Rohre, Stangen) hergestellt und angeboten. Das von uns für die Zertifizierung eingesetzte Produkt ist ein aufgemahlenes Vycor-Granulat mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 400 µm bis 500 µm. Dieses Material wurde der BAM von Directorate General, XII Science, Research and Development, Directorate C: Industrial and Material Technologies (DG XII/C/5) der Europäischen Kommission in Brüssel kostenfrei zur Verfügung gestellt. Die Eignung dieses Materials für eine mögliche Referenzmaterialentwicklung eine war bereits in einer Vorstudie für ein geplantes, aber nicht durchgeführtes EU-Projekt von vier europäischen Laboratorien (University of Bristol, UK, Istituto Guido Donegani, Italien, Universität Mainz, D und Centre de Recherches des Microcalorimetre et de Thermochimie du C.N.R.S., Marseille, Frankreich) untersucht worden.

2.2 Chemische Zusammensetzung

Nach Angaben der Fa. Corning, Inc. hat das Produkt Vycor 7930 die in der Tabelle 1 zusammengefasste Zusammensetzung. Eine eigene chemische Analyse des Kandiatenmaterials wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Vycor 7930

Komponente	Massenanteil in %
SiO_2	96
B_2O_3	3
Na_2O	0,4
Summe aus Al_2O_3 und ZrO_2	< 1

2.3 Porenanalytische Charakterisierung

Die gemessenen Isothermenwerte der Tieftemperatur-Adsorption und -Desorption von gasförmigem Stickstoff als Adsorptiv bei 77,3 K (Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs) bilden die experimentelle Grundlage für die Gewinnung von Porositätskenngrößen, die mit Hilfe geeigneter Modelle berechnet werden können. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich, zeigt die N_2-Isotherme von Vycor-Glas als nanoporöses Adsorbens mit Porenweiten um etwa 5 nm infolge der Kapillarkondensation des Adsorptivs in den Poren des Materials eine ausgeprägte Adsorptions/Desorptions-Hysterese. Nach der IUPAC-Klassifizierung [7] handelt es sich hier um eine Isotherme vom Typ IV mit einer H2-Hysterese. Eine derartige Isotherme ist charakteristisch für Materialien mit sogenannten "Flaschenhals-Poren" (engl. Bezeichnung "ink bottle pores"), d. h. einem kombinierten Netzwerk aus Poren, die durch engere Kanäle miteinander verbunden sind.

Aus der gemessenen Adsorptions/Desoptions-Isotherme können folgende Porositätskenngrößen gewonnen werden:

- die spezifische Oberfläche A_{BET} in m^2/g nach dem BET-Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller [8]
- das Gesamtporenvolumen V_p nach der Gurvich-Regel [9]
- die hydraulische Porenweite $D_1=4V_p/A_{BET}$
- die Porenweite $D_2= D_{BJH}$ (Des.) nach dem BJH-Verfahren von Barrett, Joyner und Halenda [10] aus dem Desorptionszweig der Isotherme
- die Porenweite $D_3= D_{BJH}$ (Ads.) nach dem BJH-Verfahren von Barrett, Joyner und Halenda [10] aus dem Adsorptionszweig der Isotherme

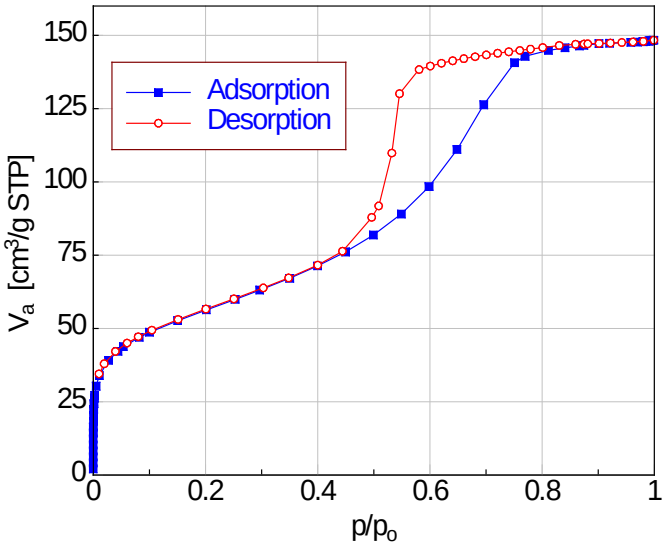

Abb. 2:

N_2-Isotherme von Vycor 7930 bei 77,3 K

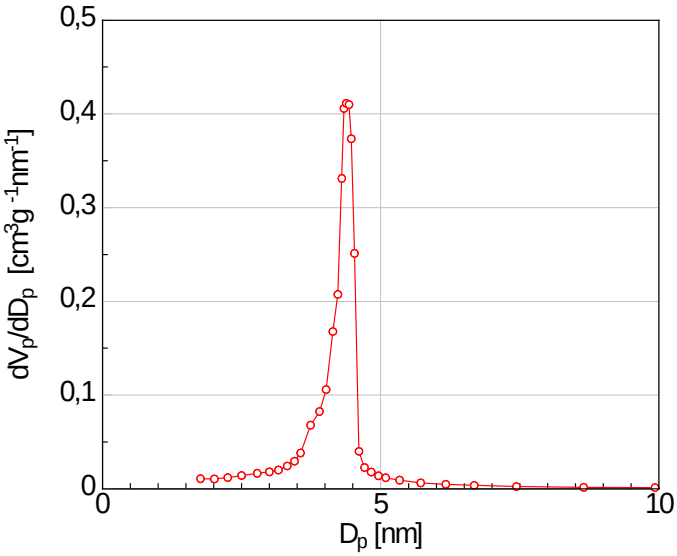

Abb. 3

BJH-Porenvolumenverteilung aus dem Desorptionszweig der Isotherme

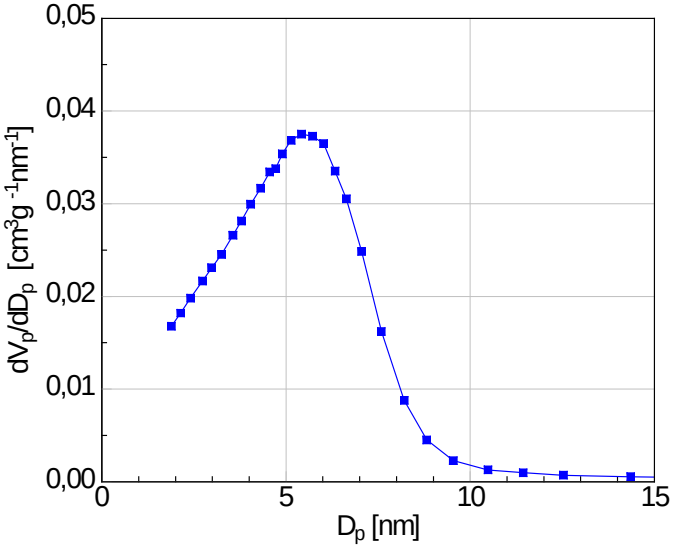

Abb. 4

BJH-Porenvolumenverteilung aus dem Adsorptionszweig der Isotherme

Das Gesamtporenvolumen kann bei diesem Material direkt aus dem gut ausgeprägten Plateau (Sättigungsbereich) der Isotherme nach der Gurvich-Regel bestimmt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei einem Relativdruck $p/p_0 > 0{,}990$ das gesamte Porensystem mit dem Kapillarkondensat des Adsorptivs gefüllt ist. Das aus der Isotherme abzulesende adsorbierte Gasvolumen bei diesem Relativdruck ist dazu noch in das entsprechende Flüssigvolumen des jeweiligen Adsorptivs (hier Stickstoff) umzurechnen.

Während der hydraulische Porendurchmesser D_1 als Quotient aus Porenvolumen und spezifischer Oberfläche den Charakter einer mittleren Porenweite hat, ergeben sich die Größen D_2 und D_3 direkt aus der Lage des jeweilige Maximums der nach dem BJH-Modell berechneten Porenverteilungen aus dem Desorptions- und dem Adsorptionszweig der Isotherme auf der Porendurchmesserskala. Die beiden unterschiedlichen Werte können modellmäßig als Porenweiten der Verbindungskanäle (D_2) sowie der etwas größeren Porenräume (D_3) interpretiert werden.

Um die Ergebnisse der Porengrößenbestimmung mittels des BJH-Modells mit einer unabhängigen Messmethode zu überprüfen, wurde eine Probe des Kandidatenmaterials Vycor 7930 an der Maria- Curie-Sklodowska-Universität in Lublin (Polen) mittels der Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) vermessen. Diese Methode ist gerade im Bereich von 0,5 nm bis 10 nm am empfindlichsten und für offene und geschlossene Porensysteme gleichermaßen geeignet. Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessung sind in den Abb. 5 und 6 dargestellt. Es ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung im Porendurchmesserbereich zwischen 3 nm und 7 nm, wobei PALS in diesem Bereich aber keine Differenzierung zwischen zwei getrennten Porenweiten analog zu D_2 und D_3 liefert, jedoch einen breiten asymmetrischen Peak zeigt, der eventuell die Überlagerung von zwei Verteilungen widerspiegelt. Der scharfe PALS-Peak unterhalb von 1 nm zeigt wahrscheinlich geschlossene oder für Stickstoff aus sterischen und kinetischen Gründen unzugängliche Poren. Bislang nicht geklärt ist die Zuordnung des kleinen PALS-Peaks bei etwa 2,5 nm. Insgesamt zeigt der Methodenvergleich, dass die BJH-Berechnung trotz der mitunter diskutierten Modellunzulänglichkeit realistische Porenweiten liefert, was auch Modellrechnungen von Gelb und Mitarbeitern [6] ergeben haben.

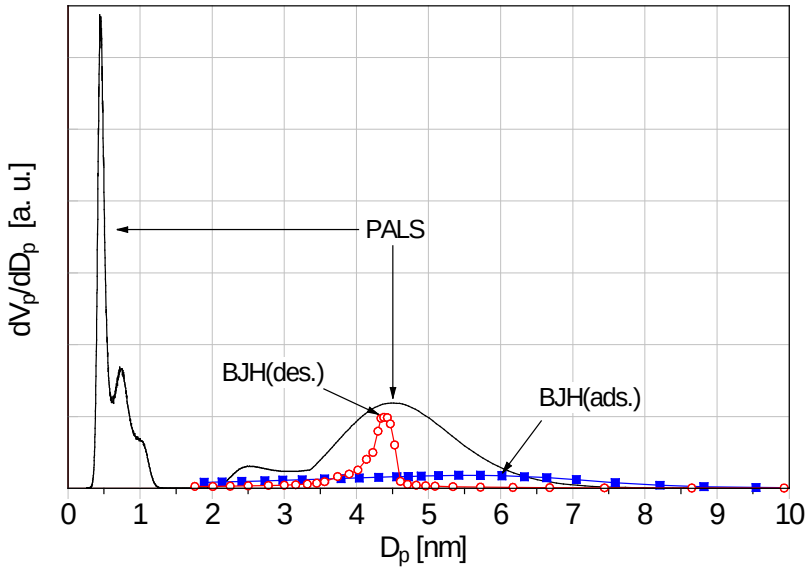

Abb. 5:

Vergleich der BJH-Porenvolumenverteilungen mit PALS-Resultaten

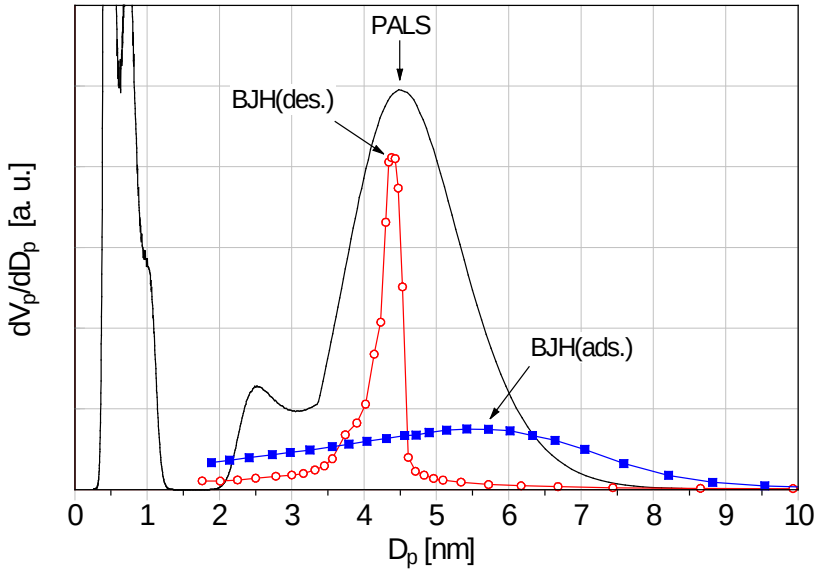

Abb. 6:

Vergleich der BJH-Porenvolumenverteilungen mit PALS-Resultaten

(vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5)

3. Probenteilung und Konfektionierung des Materials

3.1 Probenteilung

Die Probenteilung und Homogenisierung wurde mit einem Rotationsprobenteiler unter Verwendung des in Abb. 3 gezeigten Cross-Riffling-Schemas durchgeführt. Vor der Probenteilung befindet sich das Material in den Gefäßen Nr. 1 bis Nr. 8. Der Inhalt jedes dieser Gefäße wird mit einem Rotationsprobenteiler in 8 Teile geteilt. Wie im Schema angegebenen, erfolgt dann eine Zusammenführung von jeweils 8 Untermengen zu einer Teilmenge. Schließlich befinden sich die so erzeugten 8 Teilmengen in den Gefäßen A bis H. Dieses Verfahren kann mehrstufig fortgesetzt werden. Dadurch wird das Material nicht nur geteilt, sondern gleichzeitig auch homogenisiert. Einzelheiten zu diesem Vorgehen sind beispielsweise bei Van der Veen [11] zu finden, die für das Material Vycor 7930 durchgeführten Teilungsschritte gehen aus der Anlage 2 zu diesem Bericht hervor.

1	2	3	4	5	6	7	8		
⇓	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓		
1-8	2-7	3-6	4-5	5-4	6-3	7-2	8-1	⇒	H
1-7	2-6	3-5	4-4	5-3	6-2	7-1	8-8	⇒	G
1-6	2-5	3-4	4-3	5-2	6-1	7-8	8-7	⇒	F
1-5	2-4	3-3	4-2	5-1	6-8	7-7	8-6	⇒	E
1-4	2-3	3-2	4-1	5-8	6-7	7-6	8-5	⇒	D
1-3	2-2	3-1	4-8	5-7	6-6	7-5	8-4	⇒	C
1-2	2-1	3-8	4-7	5-6	6-5	7-4	8-3	⇒	B
1-1	2-8	3-7	4-6	5-5	6-4	7-3	8-2	⇒	A

Abb. 7: Cross-Riffling-Schema

3.2 Konfektionierung des Materials

Verpackung: Glasflaschen mit je 30 ml Fassungsvermögen
Inhalt: mindestens 10 g

Es wurden 384 Einheiten abgefüllt, etwa 34 davon wurden für Homogenitäts- und Stabilitätstests sowie den Zertifizierungsringversuch reserviert, 350 Einheiten bilden den Umfang der Rückstellmenge.

4. Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen

4.1 Homogenität

4.1.1 Prüfungsschema und Messergebnisse

Für die Homogenitätsprüfung wurden 19 konfektionierte Probenflaschen nach dem Zufallsprinzip ausgewählt Von jeder Flasche wurden zwei Proben entnommen und unter Wiederholbedingungen vermessen. Zur Kontrolle der Streuung innerhalb einer Flasche wurden die BET-Oberflächen von 6 Proben aus einer weiteren, ebenfalls zufällig gewählten Flasche bestimmt.

Tabelle 2: Messergebnisse zur Homogenitätsabschätzung zwischen den Flaschen

Daten-File	Flasche	A_{BET}	V_p	$4V_p/A_{BET}$	D_{BJH}(Des.)	D_{BJH}(Ads.)
		m^2/g	cm^3/g	nm	nm	nm
vyc1027h.smp	A02-07	196,72	0,2305	4,6873	4,18	5,63
vyc1048h.smp	A02-07	197,89	0,2312	4,6733	4,44	5,90
vyc1050h.smp	A06-03	196,78	0,2307	4,6890	4,24	5,90
vyc1059h.smp	A06-03	196,66	0,2304	4,6860	4,26	5,58
vyc1028h.smp	B01-07	198,35	0,2317	4,6728	4,21	5,78
vyc1100h.smp	B01-07	198,29	0,2319	4,6777	4,16	5,41
vyc1032h.smp	B04-02	196,91	0,2307	4,6856	4,19	5,83
vyc1093h.smp	B04-02	198,54	0,2321	4,6751	4,26	5,96
vyc1024h.smp	B07-03	198,10	0,2316	4,6774	4,50	5,88
vyc1035h.smp	B07-03	195,91	0,2301	4,6970	4,19	5,83
vyc1039h.smp	C02-02	196,65	0,2309	4,6961	4,63	5,44
vyc1123h.smp	C02-02	197,91	0,2316	4,6800	4,19	5,95
vyc1031h.smp	C06-01	197,55	0,2311	4,6796	4,69	5,95
vyc1092h.smp	C06-01	197,93	0,2317	4,6826	4,16	5,67
vyc1060h.smp	C08-06	197,81	0,2316	4,6835	4,44	5,37
vyc1104h.smp	C08-06	198,20	0,2320	4,6817	4,15	5,66
vyc1095h.smp	D03-03	196,34	0,2311	4,7082	4,16	5,59
vyc1097h.smp	D03-03	198,25	0,2319	4,6786	4,26	5,59
vyc1054h.smp	D05-02	197,12	0,2308	4,6841	4,26	5,33
vyc1065h.smp	D05-02	197,49	0,2311	4,6799	4,20	5,90
vyc1033h.smp	D08-04	198,22	0,2315	4,6723	4,26	5,93
vyc1106h.smp	D08-04	196,25	0,2309	4,7062	4,20	5,63
vyc1037h.smp	E02-08	196,15	0,2304	4,6980	4,26	5,67
vyc1099h.smp	E02-08	198,08	0,2320	4,6853	4,20	5,83
vyc1030h.smp	E06-03	198,11	0,2314	4,6725	4,37	5,37
vyc1064h.smp	E06-03	197,93	0,2313	4,6742	4,31	5,33
vyc1063h.smp	F04-03	198,17	0,2318	4,6787	4,27	5,78
vyc1130h.smp	F04-03	198,79	0,2323	4,6739	4,17	5,57
vyc1062h.smp	F08-02	196,77	0,2308	4,6923	4,25	5,66

Tabelle 2: Messergebnisse zur Homogenitätsabschätzung zwischen den Flaschen (Fortsetzung)

Daten-File	Flasche	A_{BET}	V_p	$4V_p/A_{BET}$	D_{BJH}(Des.)	D_{BJH}(Ads.)
		m^2/g	cm^3/g	nm	nm	nm
vyc1121h.smp	F08-02	197,78	0,2317	4,6862	4,59	5,36
vyc1018h.smp	G02-06	198,09	0,2316	4,6772	4,42	5,58
vyc1034h.smp	G02-06	196,60	0,2307	4,6944	4,40	5,88
vyc1047h.smp	G03-03	198,47	0,2319	4,6747	4,51	5,31
vyc1069h.smp	G03-03	197,90	0,2317	4,6826	4,26	5,60
vyc1042h.smp	H02-04	196,47	0,2304	4,6907	4,16	5,60
vyc1043h.smp	H02-04	197,73	0,2313	4,6787	4,28	5,27
vyc1036h.smp	H06-04	197,2647	0,2310	4,6834	4,35	5,60
vyc1084h.smp	H06-04	195,4214	0,2302	4,7112	4,21	5,38

Tabelle 3: Wiederholungsmessungen innerhalb einer Flasche

Daten-File	Flasche	A_{BET}	V_p	$4V_p/A_{BET}$	D_{BJH}(Des.)	D_{BJH}(Ads.)
		m^2/g	cm^3/g	nm	nm	nm
vyc1047h.smp	G03-03	198,4734	0,2319	4,6747	4,51	5,31
vyc1069h.smp	G03-03	197,9023	0,2317	4,6826	4,26	5,60
vyc1070h.smp	G03-03	198,4071	0,2317	4,6721	4,39	5,59
vyc1072h.smp	G03-03	198,8844	0,2320	4,6669	4,26	5,64
vyc1073h.smp	G03-03	198,2963	0,2319	4,6784	4,16	5,63
vyc1110h.smp	G03-03	198,5035	0,2321	4,6760	4,22	6,03

4.1.2 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die experimentellen Daten wurden einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) entsprechend des ISO Guide 35 [3] unterzogen. In Tabelle 5 sind die ANOVA-Ergebnisse als Streuungen innerhalb und zwischen den Proben dargestellt.

Tabelle 4: Darstellung der Streuungen innerhalb und zwischen den Proben für die Porositätskenngrößen des Referenzmaterials BAM-P105

Messgröße	Standard-abweichung zwischen den Proben	Standard-abweichung innerhalb der Proben	Einheit	Unterschied zwischen Proben signifikant? (95 %-Niveau)
A_{BET}	0,9043	0,3189	m^2/g	nein
V_p	0,00058	0,00016	cm^3/g	nein
$D_1=4V_p/A_{BET}$	0,01093	0,00534	nm	nein
$D_2= D_{BJH}$(Des.)	0,16035	0,12759	nm	nein
$D_3= D_{BJH}$(Ads.)	0,20912	0,23019	nm	nein

Die aus der sechsfachen Wiederholbestimmung an einer Probe ermittelte Streuung steht für die Kenngrößen D_1, D_2 und D_3 in guter Übereinstimmung mit der aus der ANOVA ermittelten Standardabweichung innerhalb der Proben, für die Kenngrößen A_{BET} und V_p ergeben sich Hinweis auf eventuelle leichte Inhomogenitäten innerhalb der Flaschen, deren Berücksichtigung weiter unten beschrieben wird.

Ein F-Test-Vergleich der Streuung innerhalb der Proben mit der Streuung zwischen den Proben lieferte jedoch in allen Fällen keine signifikante Unterschiede. Folglich ist auch mit keiner signifikanten Inhomogenität zwischen verschiedenen Flaschen entnommenen Proben zu rechnen. In Übereinstimmung mit [3] wird unabhängig davon ein Beitrag möglicherweise nicht detektierter Inhomogenitäten zur Gesamt-Unsicherheit des zertifizierten Wertes berücksichtigt. Dieser wird als der größere Wert der Schätzungen

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s^2_{zwischen} - s^2_{innerhalb}}{n}} \qquad \text{bzw.} \qquad u_{bb} = \frac{\sqrt{s^2_{innerhalb}}}{\sqrt{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{N(n-1)}}$$

mit

u_{bb} Inhomogenitätsbeitrag zur Gesamtunsicherheit

n Anzahl der Messungen an einer Probe

N Anzahl der untersuchten Proben

$s^2_{zwischen}$ Streuung (Varianz) zwischen den Proben

$s^2_{innerhalb}$ Streuung (Varianz) innerhalb einer Probe

in der Gesamt-Unsicherheit des zertifizierten Wertes berücksichtigt. Aus der Homogenitätsuntersuchung ergaben sich die in der Tabelle 5 zusammengefassten Werte für u_{bb}.

Tabelle 5: Inhomogenitätsbeiträge u_{bb} zur Gesamtunsicherheit

Messgröße	u_{bb}	Einheit
A_{BET}	0,36610	m^2/g
V_p	0,00024	cm^3/g
$D_1=4V_p/A_{BET}$	0,00988	nm
$D_2= D_{BJH}$(Des.)	0,06588	nm
$D_3= D_{BJH}$(Ads.)	0,08648	nm

Eventuelle Inhomogenitäten innerhalb einer Flasche wurden berücksichtigt, indem die im Zertifizierungsringversuch erzielten Innerlabor-Streuungen nach der Methode der Unsicherheitsfortpflanzung als Beitrag in der Gesamt-Unsicherheit des zertifizierten Wertes berücksichtigt wurden. Da diese Streubeiträge eine Kombination aus der reinen Verfahrensstreuung und der Variabilität zwischen den aus einer Flasche

entnommenen Proben darstellen, handelt es sich hierbei um eine Größtabschätzung des gegebenenfalls auftretenden Inhomogenitätsbeitrages.

Insgesamt liefert die statistische Auswertung dieser Homogenitätsmessreihen die Aussage, dass keine signifikante Probeninhomogenität bezüglich aller hier einbezogenen Porositätskenngrößen feststellbar war bzw. dass die vorhandene Inhomogenität die Eignung des Materials für die angestrebte Zertifizierung nicht in Frage stellte.

4.2 Stabilität

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse von N_2-Kontrollmessungen an dem Kandidatenmaterial bei 77,3 K im Zeitraum zwischen Februar 2002 und Januar 2009 aufgeführt. Diese wurden sämtlich am Adsorptionsautomaten ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross USA) vorgenommen. Wie aus der grafischen Darstellung dieser Werte in den Abb. 8 bis 12 zu ersehen ist, lässt sich kein zeitabhängiger Trend der Porositätskenngrößen des Kandidatenmaterials erkennen, woraus auf eine auch zukünftig gegebene zeitliche Stabilität geschlossen werden kann. Die Berücksichtigung eines spezifischen Beitrags zur Gesamtunsicherheit der zertifizierten Werte, der eventuellen Instabilitäten der Probe Rechnung trägt, wurde daher als nicht erforderlich angesehen.
Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist bei einer Lagerung des Referenzmaterials BAM-P105 bei Temperaturen unter 30 °C eine Mindesthaltbarkeit von 10 Jahren zu erwarten.

Tabelle 6: Ergebnisse der Stabilitätskontrollmessungen

Messfile	Datum	A_{BET}	V_p	$4V_p/A_{BET}$	D_{BJH}(Des.)	D_{BJH}(Ads.)
		m^2/g	cm^3/g	nm	nm	nm
VYCOR614.RPT	14.02.02	196,2999	0,2300	4,6867	4,18	5,76
VYCOR973.RPT	12.12.06	196,8216	0,2299	4,6723	4,38	5,42
VYC1018H.RPT	07.08.07	198,0889	0,2316	4,6767	4,42	5,58
VYC1073H.RPT	06.11.07	198,2963	0,2319	4,6778	4,16	5,63
VYC1106H.RPT	31.01.08	196,2505	0,2309	4,7062	4,26	5,93
VYC-1109.RPT	16.08.08	198,3000	0,2330	4,6999	4,29	5,84
BAMP1192.RPT	22.10.08	197,1179	0,2314	4,6957	4,26	5,70
VYC1222.RPT	07.01.09	198,5136	0,2334	4,7009	4,28	5,79
	Mean(Stab.) [a]	197,4611	0,2313	4,6895	4,2787	5,7062
	Mean(RR) [b]	198,4750	0,2327	4,6944	4,3817	5,7961
	s(RR)	2,0718	0,0047	0,0763	0,1032	0,4082
	Mean(Stab.) + 1s(RR)	202,5245	0,2381	4,7658	4,4045	6,1144
	Mean(Stab.) - 1s(RR)	192,3977	0,2229	4,6132	4,1529	5,2980
[a] Stab. = Stabilitätsmessung, [b] RR = Ringversuch						

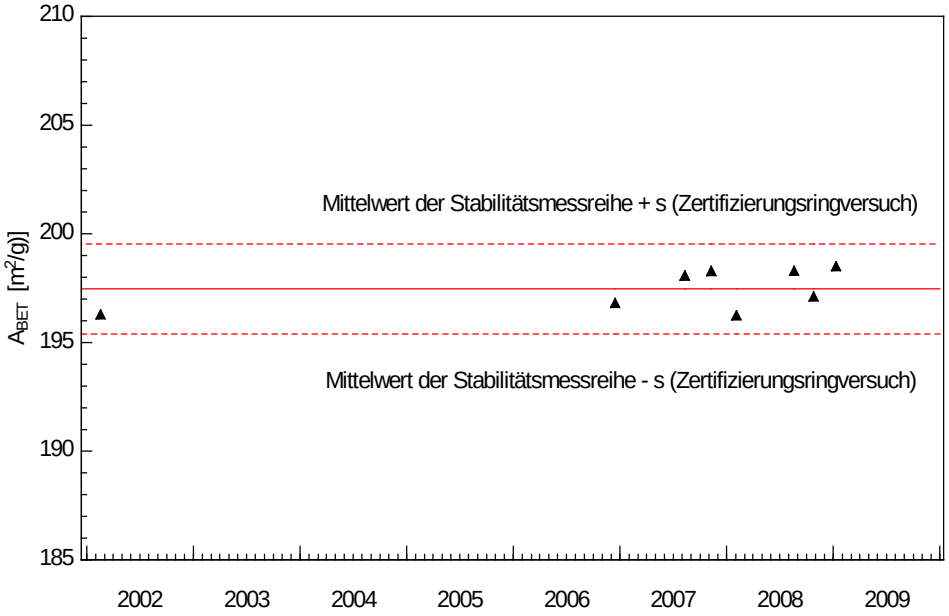

Abb. 8: Stabilitätsmessungen für die Kenngröße A_{BET}

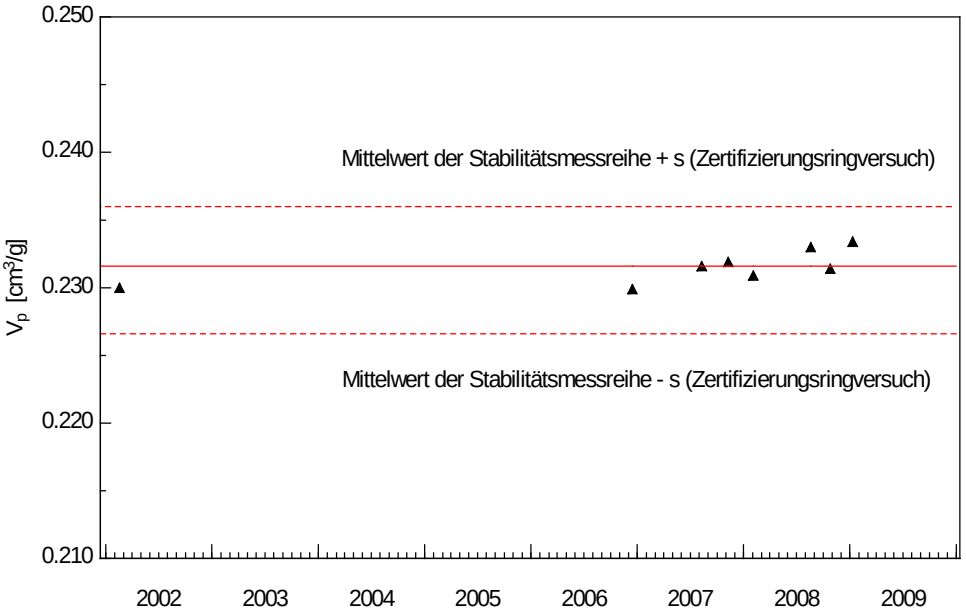

Abb. 9: Stabilitätsmessungen für die Kenngröße V_p

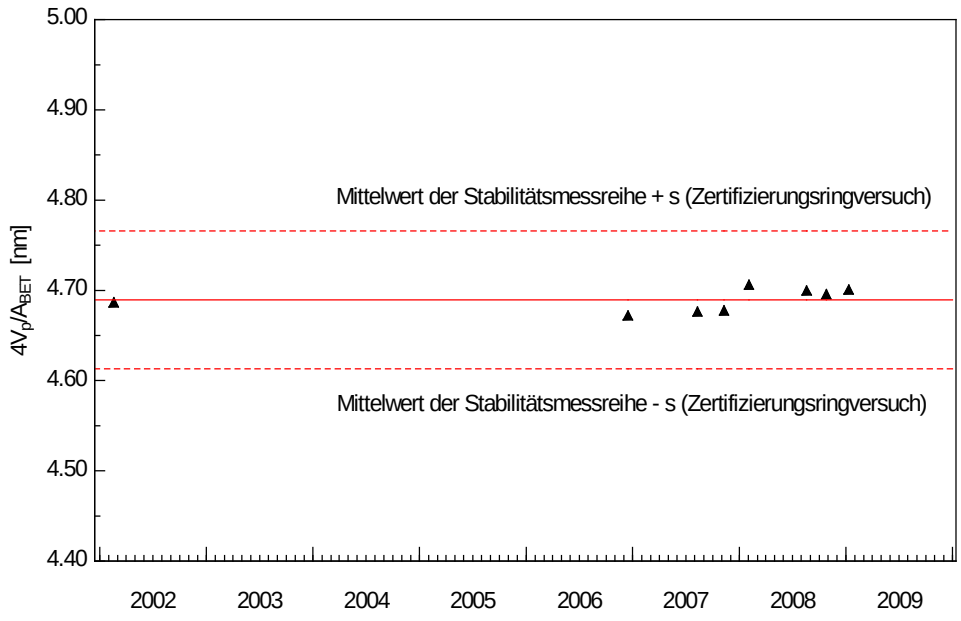

Abb. 10: Stabilitätsmessungen für die Kenngröße $D_1=4V_p/A_{BET}$

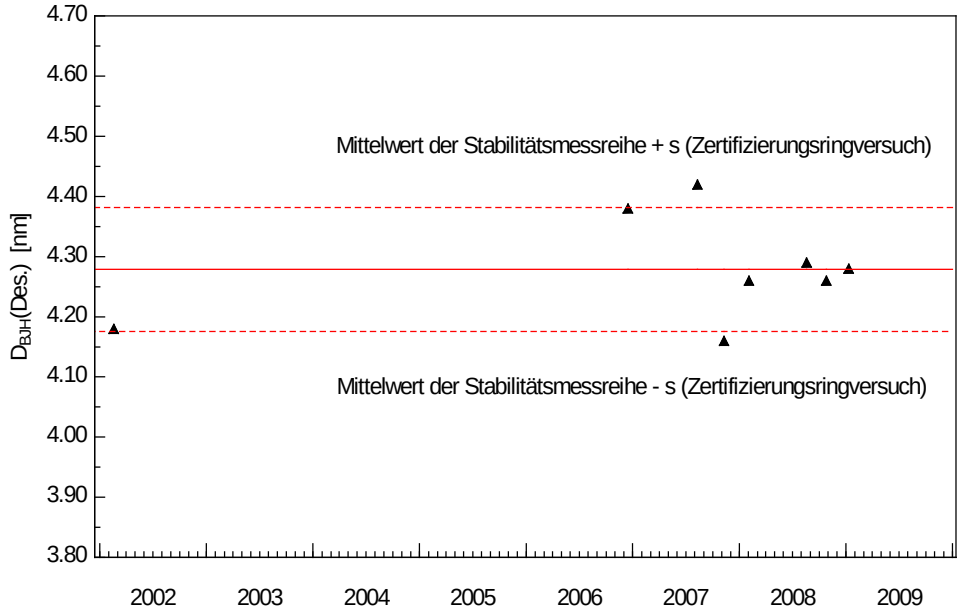

Abb. 11: Stabilitätsmessungen für die Kenngröße $D_2= D_{BJH}$(Des.)

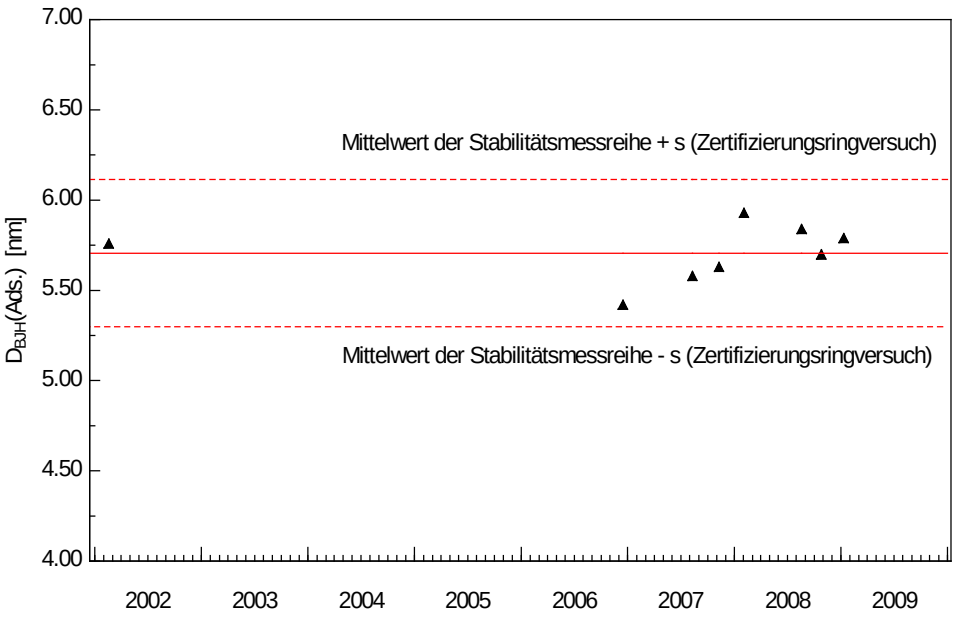

Abb. 12: Stabilitätsmessungen für die Kenngröße $D_3 = D_{BJH}$(Ads.)

5. Am Ringversuch beteiligte Laboratorien

Adsor-Tech GmbH, Premnitz (Deutschland)

Aqura GmbH, Hanau (Deutschland)

BAM, Fachgruppe I.3, Berlin (Deutschland)

BAM, Fachgruppe V.4, Berlin (Deutschland)

Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen (Deutschland)

Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., Würzburg (Deutschland)

BEL Japan Inc., Osaka (Japan)

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin (Deutschland)

Hermsdorfer Institut für technische Keramik e. V. (HITK), Hermdorf (Deutschland)

Micromeritcs Instrument Corp., Norcross, GA (USA)

Micromeritics GmbH, Mönchengladbach (Deutschland)

POROTEC GmbH, Hofheim (Deutschland)

Quantachrome GmbH, Odelzhausen (Deutschland)

Quantachrome Instruments, Boynton Beach (USA)

Rubotherm - Präzisionsmesstechnik GmbH (Deutschland)

Sachtleben Chemie GmbH (Deutschland)

ThermoFisher Scientific, Mailand (Italien)

Delft Solids Solutions (Niederlande)

Universität Alicante (Spanien)

Universität der Provence, Marseille (Frankreich)

Universität von Amsterdam (Niederlande)

Insgesamt waren somit 13 deutsche, 2 US-amerikanische und 2 niederländische Laboratorien beteiligt, hinzu kamen je 1 Labor aus Frankreich, Italien, Japan und Spanien. Drei Laboratorien nahmen mit jeweils zwei Messplätzen am Ringversuch teil, so dass die Messplatzanzahl 24 betrug (bei 21 teilnehmenden Laboratorien).

Die Modelle der von den Teilnehmern verwendeten Adsorptionapparaturen gehen aus der nachfolgenden Tabelle 7 hervor.

Tabelle 7: Beim Ringversuch vertretene Adsorptionsautomaten-Modelle

Gerät	Anzahl	Hersteller
Sorptomatic 1990	3	ThermoFisher Scientific, Mailand (Italien)
ASAP 2000	1	Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA (USA)
ASAP 2010	6	
TriStar 3000	2	
Autosorb-1	3	Quantachrome Instruments Corporation, Boynton Beach, FL (USA)
Autosorb-3	1	
Autosorb-6	3	
BELSORP-mini II	2	BEL Japan Inc., Osaka (Japan)
BELSORP-max	1	
Sorptometer 1042	1	Costech International S.p.A. Cernusco S/Nav. - MI (Italien)
Eigenbau	1	Universität Alicante (Spanien)
Summe *	24	

* Das Labor BAM I.3, das Messlabor der Fa. BEL Japan Inc. sowie das Mikrostrukturlabor der Fa. Bayer Technology Services nahmen mit jeweils 2 Messplätzen am Ringversuch teil.

Die zur Teilnahme eingeladenen Laboratorien hatten größtenteils bereits mit guten Resultaten an vorangegangenen Ringversuchen der BAM auf dem Gebiet der Porenanalytik (insbesondere am letzten Zertifizierungsringversuch 2006/2007 für das Material BAM-P108) teilgenommen oder waren durch Kontakte im Rahmen von Kooperationen als befähigte Messlaboratorien bekannt. Daher war bei diesem Ringversuch im Gegensatz zum vorhergehenden, bei dem eine von der BAM bereitgestellte Kontrollprobe zu vermessen war

(siehe Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P108), von jedem Messlabor lediglich die jeweils durchgeführte QM-Maßnahme zur Performance-Kontrolle des Messgerätes anzugeben.

6. Ergebnisse des Ringversuchs und statistische Unsicherheitsabschätzung

6.1 Berechnete Messplatzmittelwerte der Porositätskenngrößen

Die gemäß ISO 15901-2 [12] berechneten Messplatzmittelwerte sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, entsprechende Grafiken zeigen die Abb. 13 bis 17.

Die von den verschiedenen Messplätzen gelieferten Einzelergebnisse sind in der Anlage A1 enthalten.

Tabelle 8: Messplatzmittelwerte des Zertifizierungsringversuchs

Messplatz	A_{BET}	V_p	$4V_p/A_{BET}$	D_{BJH}(Des.)	D_{BJH}(Ads.)
	m^2/g	cm^3/g	nm	nm	nm
01	200,66	0,2372	4,73	4,44	6,10
02	183,57[a]	0,2186[a]	4,76	4,29	4,84
03	200,07	0,2377	4,75	4,53	6,00
04	197,84	0,2264	4,58	4,25	5,47
05	200,35	0,2433	4,86	4,44	5,65
06	198,73	0,2360	4,75	4,45	5,84
07	196,18	0,2308	4,71	4,48	6,33
08	197,09	0,2351	4,77	4,37	5,89
09	197,54	0,2278	4,61	4,19	5,96
10	180,52[a]	0,2128[a]	4,72	4,53	4,94
11	194,02	0,2289	4,72	4,45	5,91
12	198,71	0,2336	4,70	4,33	5,97
13	195,52	0,2284	4,67	4,01[a]	5,40
14	200,42	0,2293	4,58	4,33	5,85
15	197,82	0,2290	4,63	4,19	5,96
16	197,09	0,2312	4,69	4,27	5,71
17	200,59	0,2415	4,82	4,43	6,45
18	197,64	0,2352	4,76	4,45	6,01
19	200,58	0,2308	4,60	4,31	5,57
20	196,08	0,2269	4,63	4,29	5,29
21	201,02	0,2282	4,54	4,45	6,45
22	202,42	0,2367	4,68	4,39	[b]
23	200,50	0,2343	4,67	4,53	5,83
24	196,73	0,2319	4,72	4,39	5,89
Mittelwert < x >	198,48	0,2327	4,69	4,38	5,80
Standardabw. s_x	2,08	0,0047	0,08	0,11	0,41
$< x > + 1s_x$	200,56	0,2374	4,77	4,49	6,21
$< x > - 1s_x$	196,40	0,2280	4,61	4,27	5,39
$< x > + 2s_x$	202,64	0,2421	4,85	4,60	6,62
$< x > - 2s_x$	194,32	0,2233	4,53	4,16	4,98

[a] nicht berücksichtigt, da statistischer Ausreißer

[b] kein Ergebniswert geliefert

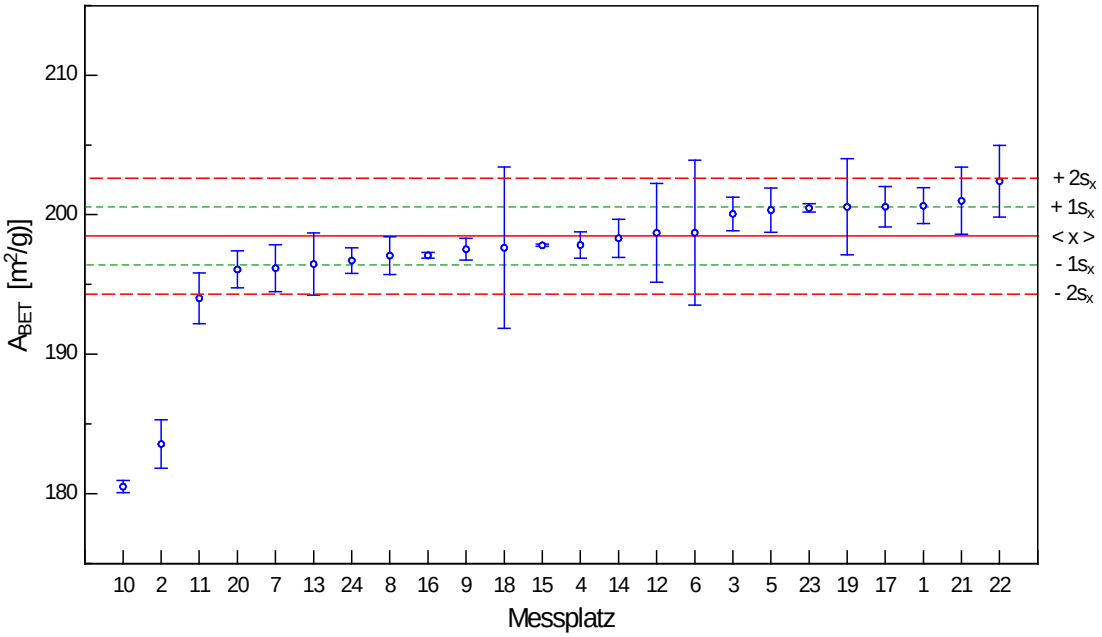

Abb. 13: Messergebnisse der Ringversuchsteilnehmer für die Kenngröße A_{BET} (geordnet nach aufsteigendem Messplatzmittelwert)

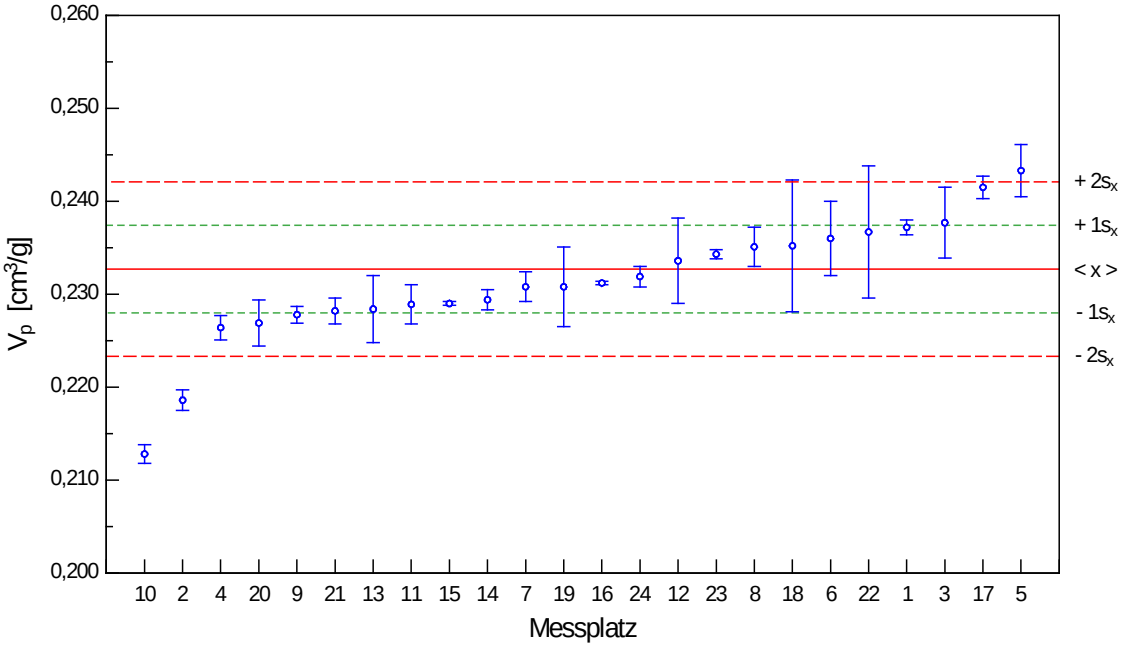

Abb. 14: Messergebnisse der Ringversuchsteilnehmer für die Kenngröße V_p (geordnet nach aufsteigendem Messplatzmittelwert)

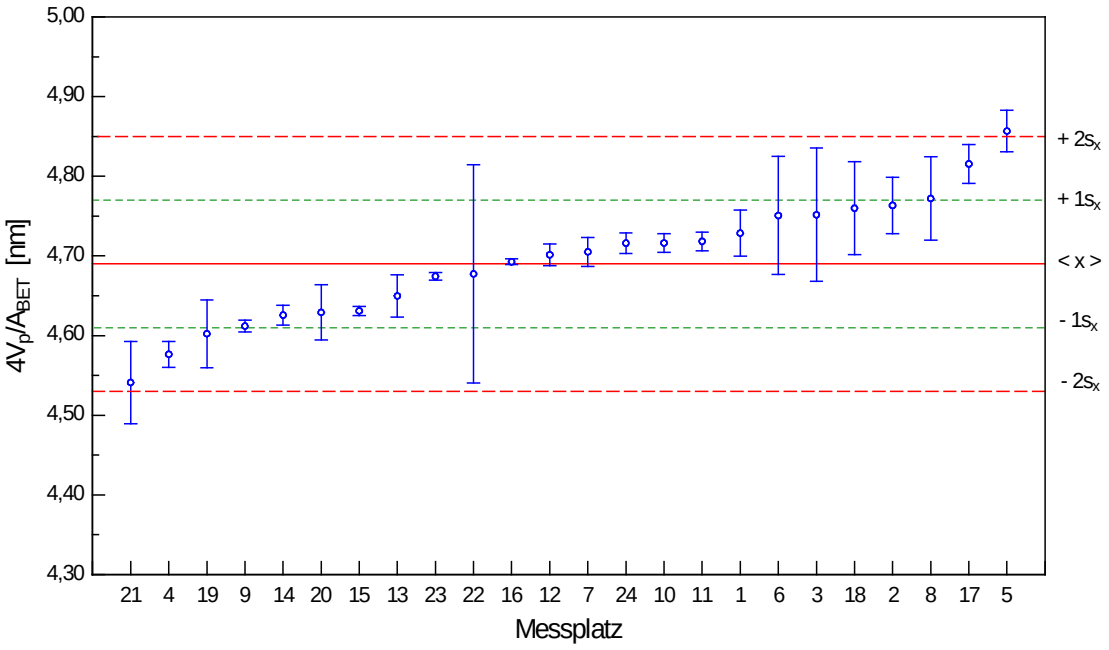

Abb. 15: Messergebnisse der Ringversuchsteilnehmer für die Kenngröße $D_1=4V_p/A_{BET}$ (geordnet nach aufsteigendem Messplatzmittelwert)

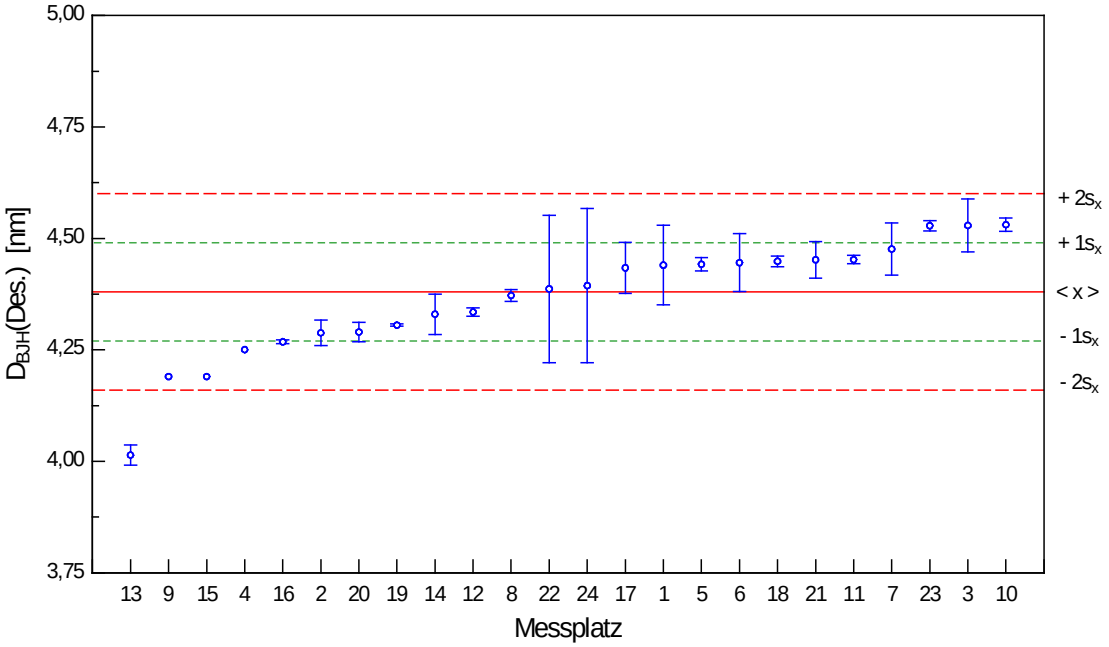

Abb. 16: Messergebnisse der Ringversuchsteilnehmer für die Kenngröße $D_2 = D_{BJH}$(Des.) (geordnet nach aufsteigendem Messplatzmittelwert)

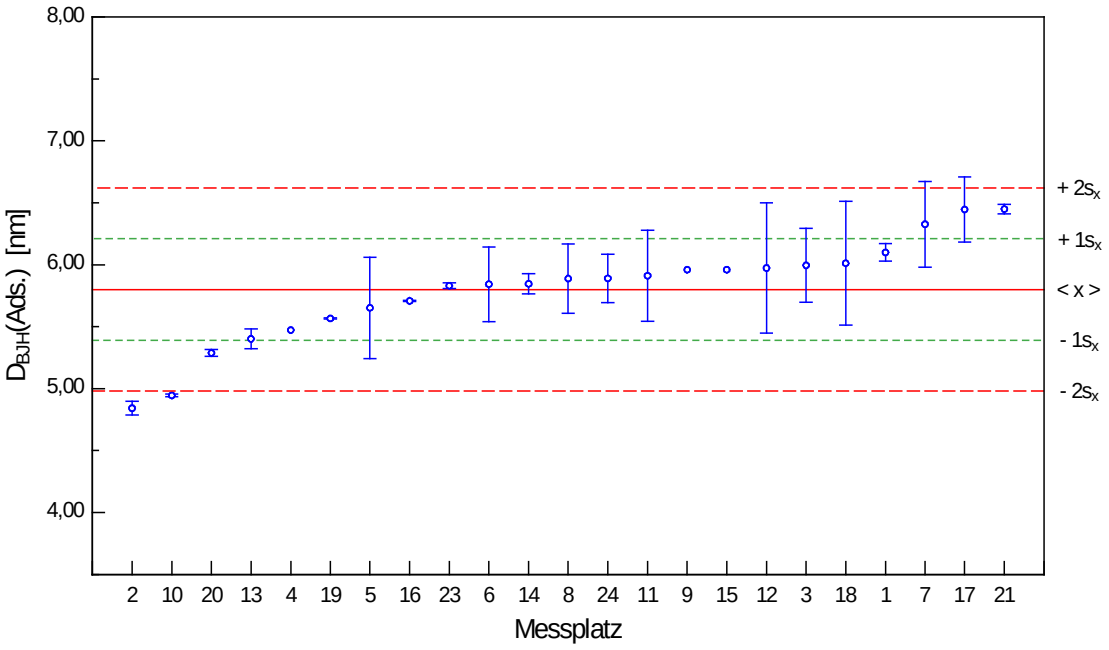

Abb. 17: Messergebnisse der Ringversuchsteilnehmer für die Kenngröße D_3= D_{BJH}(Ads.) (geordnet nach aufsteigendem Messplatzmittelwert)

6.2 Auswertung der Ergebnisse, zertifizierte Werte und Unsicherheiten

Die Durchführung und Auswertung des Zertifizierungs-Ringversuchs erfolgte auf der Basis des Leitfadens für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien [4]. Die Datenverarbeitung und statistischen Tests wurden unter Verwendung des Computer-Programm SoftCRM [13] durchgeführt.

6.2.1 Statistische Bewertung der Ringversuchsergebnisse

In die statistische Auswertung wurden alle von den Ringversuchsteilnehmern vorgelegten Messdaten (24 Messplätze) einbezogen. Zwar kam für die Probenmessung auf allen Messplätzen ein prinzipiell gleiches Messverfahren zum Einsatz, jedoch waren die Implementierungen in den beteiligten Laboratorien unterschiedlich. Es war daher nicht zwingend davon auszugehen, dass die gemessenen Einzelwerte der Ringversuchs-Teilnehmer einer gemeinsamen Grundgesamtheit entstammen. Diese Annahme wurde durch die statistische Auswertung bestätigt. Berechnet wurden:

- der Mittelwert der Labormittelwerte
- die Standardabweichung der Population der Labormittelwerte sowie des Mittelwertes der Labormittelwerte
- der Vertrauensbereich für den Mittelwert auf dem 95%-Vertrauensniveau

Ausgeführt wurden folgende statistische Tests (auf dem Signifikanzniveau von 0,05 und 0,01):

- Cochran-Test zur Ermittlung von Ausreißern bezüglich der Varianz
- Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern bezüglich der Labormittelwerte

- Dixon- und Nalimov-Test zur Absicherung eventueller Ausreißerindikationen
- Kolmogorov-Smirnov-Test (Lilliefors-Version) zum Test der Daten auf Normalverteilung, sowie Tests auf Schiefe und Kurtosis
- Snedecor F-Test zur Ermittlung von Unterschieden zwischen den Messwertverteilungen

Bei der gewählten Auswertungsart zeigten die statistischen Tests erwartungsgemäß die folgenden Ergebnisse:

- Bartlett-Test: Die Varianzen sind nicht homogen.
- Cochran-Test: Die Varianzen zeigen Ausreißer. Soweit der vom entsprechenden Labor vorgelegte Mittelwert nicht als Ausreißer erkannt wurde, wurde der Datensatz beibehalten.
- Dixon-, Grubbs- und Nalimov-Test: Die Labormittelwerte (BET, V) enthalten 2 auf dem 0.01-Niveau signifikante Ausreißer, die von allen Tests erkannt werden. Eine Entfernung der Datensätze war auf dieser Grundlage gerechtfertigt.
- Kolmogorov-Smirnov-Test: Der Hypothese, dass die ausreißerbereinigten Daten normalverteilt sind, kann auf Basis des Tests nicht widersprochen werden. Auch die Tests auf Schiefe und Kurtosis ergaben keine Anzeichen für eine signifikante Abweichung von der Normalverteilung.

Der Snedecor F-Test ergab einen signifikanten Unterschied zwischen der Inner- und der Zwischenlabor-Streuung. In einem solchen Fall ist ein „Poolen" der Werte nicht erlaubt, der zertifizierte Wert und dessen Unsicherheit sind auf der Basis des Mittelwertes der Labormittelwerte zu ermitteln. Die Ergebnisse des Zertifizierungs-Ringversuchs sind in Tabelle 9 sowie in den Abbildungen X bis Y dargestellt.

Tabelle 9: Ringversuchsergebnisse für BAM-P105

Kenngröße	Mittelwert der Messplatzmittel-werte $\langle x \rangle$	Standardabweichung des Mittelwerts der Messplatzmittelwerte $s_x / \sqrt{n_{Instrument}}$	Beitrag der Innerlabor-Streuung (siehe 6.2.2) $\frac{1}{n_{Instrument}^2} \sum_{i=1}^{n} s_{Instrument,i}^2$	Einheit
A_{BET}	198,475	0,442	0,505764	m^2/g
V_p	0,2327	0,0010	0,000672	cm^3/g
$D_1=4V_p/A_{BET}$	4,694	0,016	0,009187	nm
$D_2= D_{BJH}$(Des.)	4,382	0,021	0,012724	nm
$D_3= D_{BJH}$(Ads.)	5,796	0,085	0,050309	nm

Die Standardabweichung des Mittelwertes der Messplatzmittelwerte dient als Schätzer für die verbleibende systematische Abweichung und wird als solche in der Gesamt-Unsicherheit des zertifizierten Wertes berücksichtigt (siehe 6.2.2).

6.2.2 Ermittlung der kombinierten Unsicherheit

Die kombinierte Unsicherheit des zertifizierten Wertes ergibt sich entsprechend

$$u_c^2(x) = \frac{s_x^2}{n} + \frac{1}{n^2}\sum_{i=1}^{n} s_i^2 + u_{bb}^2$$

als Kombination der aus dem Ringversuch als Standardabweichung des Mittelwertes der Messplatzmittelwerte geschätzten Streuung zwischen den Messplätzen $s_x / \sqrt{n}$ (siehe 6.2.1), des Beitrages der messplatz-internen Streuungen s_i (Unsicherheitspropagation), der gleichzeitig als Schätzer für eventuelle Inhomogenitäten innerhalb der Flaschen dient, sowie des Beitrages der Inhomogenität zwischen den Flaschen u_{bb} (siehe 4.1.2).

Die Unsicherheit des zertifizierten Referenzwertes wird als erweiterte Unsicherheit U (mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$) gemäß $U = k \cdot u_c$ berechnet.

Der zertifizierte Wert, die kombinierte Standard-Unsicherheit und die erweiterte Unsicherheit sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Zertifizierte BET-Oberfläche für das Referenzmaterial BAM-P108

	Zertifizierter Wert x_{cert}	Kombinierte Standard-Unsicherheit u_c	Erweiterte Unsicherheit $U = k \cdot u_c$ (mit $k = 2$)
A_{BET}	198,5	0,76	1,6
V_p	0,2327	0,00123	0,0025
$D_1 = 4V_p/A_{BET}$	4,69	0,03067[a]	0,06[a]
$D_2 = D_{BJH}$(Des.)	4,38	0,06995	0,14
$D_3 = D_{BJH}$(Ads.)	5,80	0,13068	0,27

[a] Da der zertifizierte Wert für die Kenngröße D_1 aus den zertifizierten Werten von V_p und A_{BET} berechnet wurde, ergeben sich die kombinierte Standardunsicherheit u_c sowie die erweiterte Unsicherheit U für D_1 aus den entsprechenden Unsicherheiten von V_p und A_{BET} entsprechend der im GUM [14] beschriebenen Regeln der Unsicherheitsfortpflanzung.

Für die Angabe des zertifizierten Wertes und der erweiterten Unsicherheit wurden die Rundungsvorschriften nach DIN 1333 [15] berücksichtigt.

7. Hinweise für den Benutzer

a) Probenvorbehandlung

Die Probe ist vor der Messung 3 Stunden bei 200 °C zu entgasen.

b) Messung der gesamten N2-Isotherme (Adsorptions- und Desorptionszweig) bei 77.3 K

Bei der Messdurchführung ist nach den Vorgaben des jeweiligen Geräte-Manuals bzw. der Labor-Standard-Arbeitsanweisung vorzugehen und die Probenmenge entsprechend zu wählen.

c) Mehrpunkt-BET-Auswertung

Es sollten mindestens 5 Isothermenpunkte im Auswertebereich 0.05 ≤ p/p_0 ≤ 0.3 verwendet werden. Der Platzbedarf eines N_2-Moleküls beträgt σ_{N2} = 0.162 nm^2.

d) Bestimmung des Gesamt-Porenvolumens (Gurvich)

Das Gesamt-Porenvolumen entsprechend der Gurvich-Regel ist auf dem Adsorptionszweig der Isotherme bei einem relativen Druck p/p_0 = 0.99 zu bestimmen.

e) Bestimmung des Mittleren Porendurchmessers (Hydraulischer Porendurchmesser)

Zur Berechnung ist die Beziehung $4V_p/A_{BET}$ zu verwenden.

f) BJH-Porengrößenanalyse

Die BJH-Berechnungen sind sowohl für den Adsorptions- als auch für den Desorptionszweig der Isotherme mit dem in der jeweiligen Gerätesoftware implementierten BJH-Modell durchzuführen. Der häufigste Porendurchmesser für jeden Isothermenzweig (Adsorption und Desorption) ist durch das Maximum der Porenvolumenverteilung $\Delta V_p/\Delta D_p$(Des.) bzw. $\Delta V_p/\Delta D_p$(Ads.) gegeben.

Die Probe ist während der Lagerung fest zu verschließen und in trockener Umgebung bei Temperaturen unter 30 °C aufzubewahren. Vor Entnahme der Analyseneinwaagen ist die Probenflasche zwecks Rehomogenisierung des Inhalts ca. 2 Minuten zu schütteln. Ein längeres Stehenlassen der geöffneten Probenflasche ist im Hinblick auf einen möglichen Eintrag von Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu vermeiden.

8. Literaturangaben

[1] ISO Guide 31
Reference materials - Contents of certificates and labels.
ISO, Geneva 2000

[2] ISO Guide 34
General requirements for the competence of reference material producers.
ISO, Geneva 2000

[3] ISO Guide 35
Certification of reference materials - General and statistical principles.
ISO, Geneva 2006

[4] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin 2006

[5] Haller, W.
J. Chem. Phys., 42: (1965) 686.

[6] Gelb, L. D., Gubbins, K. E.
Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study
Langmuir 15 (1999) 305-308

[7] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L, Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T.
Reporting physical adsorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. (IUPAC Recommendations 1984)
Pure & Applied Chemistry, 57 (1985) 603 - 619

[8] Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E.
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.
J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309 – 319

[9] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Sing, K. S. W. and Unger, K. K.
Recommendations for the characterization of porous solids.
Pure & Applied Chemistry, 66 (1994) 1739 – 1758

[10] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P.
The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.
I. Computations from Nitrogen Isotherms.
J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 373 - 380

[11] Van der Veen, A. H. M. and Nater, D. A. G.
Sample preparation from bulk samples: an overview.
Fuel Processing Technology, 36 (1993) 1 - 7

[12] 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
ISO, Geneva 2006, amd. 2007

[13] Bonas, G., Zervou, M., Papaeoannou, T. and Lees, M.
"SoftCRM": A new Software for the Certification of Reference Materials.
Accreditation and Quality Assurance, 8 (2003) 101 - 107

[14] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,
ISO, Geneva 1995

[15] DIN 1333
Zahlenangaben
DIN Berlin 1992

Anlage

Rezertifizierung der spezifischen Oberfläche und des hydraulischen Porendurchmessers des Referenzmaterials

BAM-P105

(Nanoporöses Glas)

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Str. 11
12489 Berlin

Mai 2016

Koordinierung	C. Prinz
Statistik	W. Bremser

1. Zusammenfassung

Diese Anlage zum Zertifizierungsbericht BAM-P105 [1] beschreibt die Rezertifizierung der spezifischen Oberfläche in einem relativen Druckbereich von 0,05 ≤ p/p_0 < 0,3 als Mehrpunkt BET [2] mit mindestens fünf Adsorptionspunkten und dem daraus neu berechneten hydraulischen Porendurchmesser D_1 des porösen Glas-Referenzmaterials.

Die mittels Stickstoff-Tieftemperaturadsorption bei 77,3 K [3] ermittelten rezertifizierten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Rezertifizierte Kenngrößen BAM-P105

Rezertifizierte Kenngrößen	Zahlenwert	Unsicherheit U	Einheit
Spezifische Oberfläche A_{BET}	197,0	4,0	m^2/g
Hydraulischer Porendurchmesser $D_1 = 4V_p / A_{BET}$	4,73	0,10	nm

U ist die mit dem Faktor k = 2 erweiterte kombinierte Standardunsicherheit u_c, [3], [4] und wurde ermittelt nach:

$$U = k \cdot u_c \quad (1)$$

Das zertifizierte Referenzmaterial wird als Glaspulver mit Korngrößen unter 200 µm in Glasflaschen mit jeweils (10 ± 1) g Inhalt angeboten. Es ist für die Überprüfung der Geräte-Performance von Gasadsorptions-Messgeräten zur BET-Oberflächenbestimmung und Porositätsanalyse mittels Stickstoff-Physisorption vorgesehen.

Die rezertifizierten Werte gelten für eine Analyseneinwaage von mindestens 300 mg und sind bis **Januar 2019** gültig.

Alle weiteren zertifizierten Kennwerte des häufigsten Porendurchmessers D_2 und D_3 und des Porenvolumens V_p behalten ihre ursprüngliche Gültigkeit wie im Zertifikat vom Februar 2009 beschrieben.

2. Monitoring

Zertifizierte Referenzmaterialien werden während ihrer Gültigkeit nach ISO Guide 34 [5] überwacht. Hierbei werden Kontrollmessungen durchgeführt, bei denen die zertifizierten Kennwerte auf ihre Stabilität überprüft und die Ergebnisse grafisch über die Zeit mit ihrem Trend dargestellt werden.

Für das zertifizierte Referenzmaterial BAM-P105 wird dieses Monitoring seit August 2008 durchgeführt. Hierbei kommen die Gassorptionsgeräte der Firma Micromeritics ASAP 2010 (Gerät 815) und ASAP 2020 zum Einsatz.

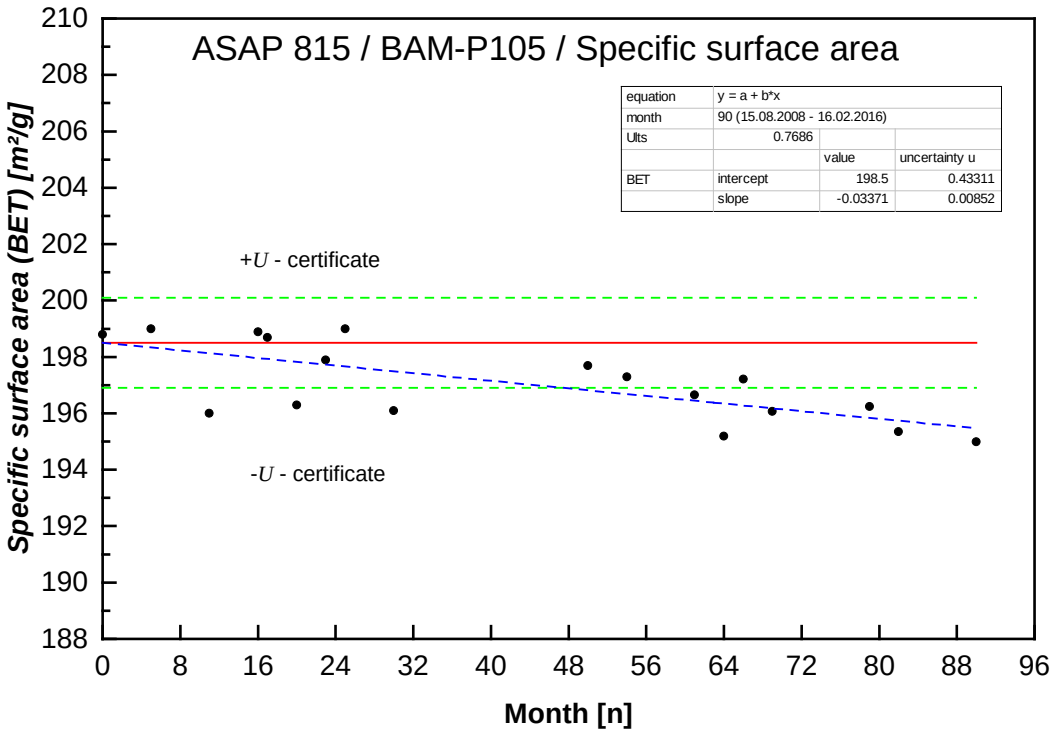

Bild 1: Monitoring der spezifischen Oberfläche mit dem Gassorptionsgerät ASAP 2010 (Gerät 815)

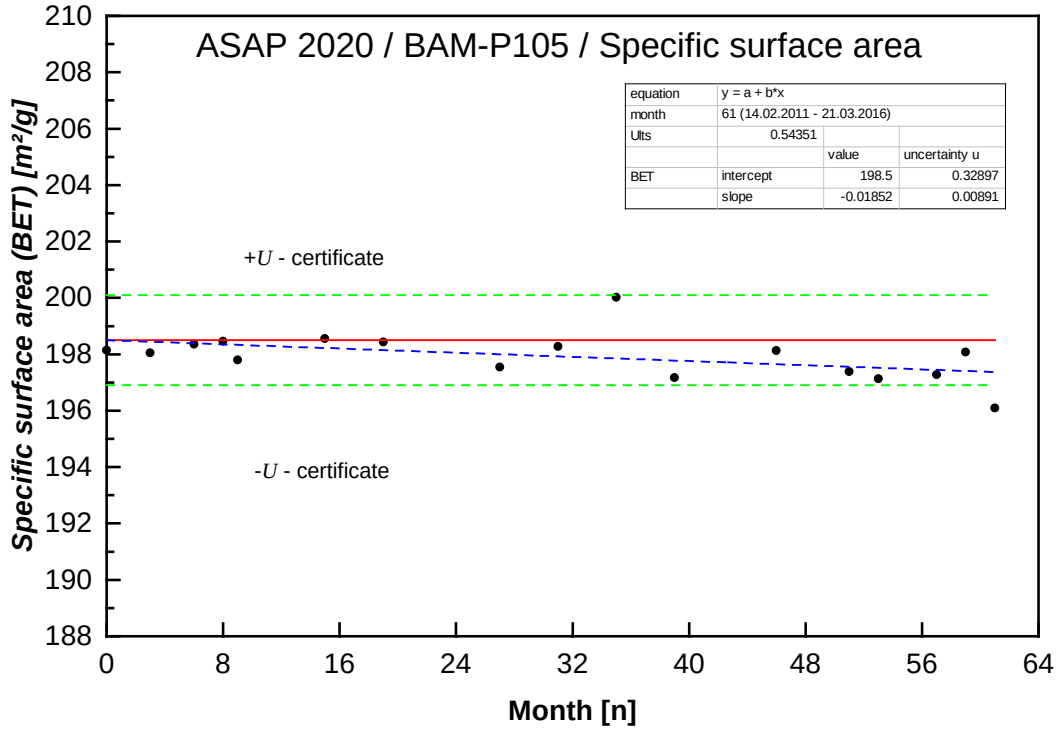

Bild 2: Monitoring der spezifischen Oberfläche mit dem Gassorptionsgerät ASAP 2020

Tabelle 2: Daten des Monitorings der spezifischen Oberfläche

Gerät	Datum	Daten-File	Monate Verlauf	A_{BET} [a)]
				m^2/g
ASAP-2010 (815)	15.08.2008	VYC-1109.smp	0	198,79217
	06.01.2009	VYC1222.smp	5	198,99217
	24.07.2009	VYC1263.smp	11	195,99217
	07.12.2009	VYC1309.smp	16	198,89217
	25.01.2010	VYC1333.smp	17	198,69217
	26.04.2010	Vyc-1394.smp	20	196,29217
	16.07.2010	Vyc-1431.smp	23	197,89217
	16.09.2010	Test1442.smp	25	198,99217
	14.02.2011	VYC-1506.smp	30	196,09217
	12.10.2012	105-1581.smp	50	197,69217
	11.02.2013	Vyc-1615.smp	54	197,29217
	19.09.2013	105-1693.smp	61	196,65017
	02.12.2013	Vyc-1718.smp	64	195,19217
	13.02.2014	105-1742.smp	66	197,21217
	14.05.2014	105-1768.smp	69	196,06217
	27.03.2015	105-1891.smp	79	196,24217
	24.06.2015	VYC-1902.smp	82	195,35217
	16.02.2016	105-2010.smp	90	194,98937
ASAP-2020	14.02.2011	P105-002.smp	30	198,14022
	19.05.2011	Vyc-040.smp	33	198,05022
	29.08.2011	P105-128.smp	36	198,36022
	11.10.2011	Vyc-142.smp	38	198,46022
	18.11.2011	Vyc-160.smp	39	197,79022
	30.05.2012	Vyc-252.smp	45	198,56022
	04.09.2012	Vyc-305.smp	49	198,44022
	30.05.2013	P105-516.smp	57	197,54022
	18.09.2013	P105-573.smp	61	198,28022
	23.01.2014	P105-650.smp	65	200,02022
	16.05.2014	P105-732.smp	69	197,17022
	17.12.2014	P105-867.smp	76	198,13022
	28.05.2015	P105-922.smp	81	197,38022
	14.07.2015	P105-942.smp	83	197,13022
	02.11.2015	105-1003.smp	87	197,27022
	27.01.2016	105-1044.smp	89	198,07612
	21.03.2016	105-1065.smp	91	196,08622

a) In den zugehörigen Darstellungen (Bild 1 und 2) entspricht der Achsenabschnitt dem ursprünglich zertifizierten Wert.

Bei der Stabilitätsüberwachung von BAM-P105 ergab sich für die spezifische Oberfläche A_{BET} ein abfallender Trend zu niedriger werdenden Werten. Da dieser Trend weiter anhält, wurde eine Rezertifizierung der spezifischen Oberfläche notwendig.

Durch die Abhängigkeit des hydraulischen Porendurchmessers D_1 von der spezifischen Oberfläche A_{BET} mit dem Zusammenhang $D_1 = 4V_p/A_{BET}$ wurde der hydraulische Porendurchmesser D_1 neu berechnet und ebenfalls rezertifiziert.

3. Rezertifizierung

Die Rezertifizierung der spezifischen Oberfläche wurde nach dem Leitfaden für die Entwicklung und Herstellung von BAM-Referenzmaterialien [6] Kapitel 5.5 Typ A durchgeführt. Hierbei wird die Zertifizierung auf der Grundlage eines BAM-Referenzverfahrens vorgenommen.
Zur Rezertifizierung der spezifischen Oberfläche wurde das BAM Referenzverfahren 402 „Präzisionsbestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption“ [7] eingesetzt.

3.1 Berechnung der rezertifizierten spezifischen Oberfläche

Der rezertifizierte Wert x_{recert} der spezifischen Oberfläche wird im 93. Monat nach Beginn der Überwachung für den Mai 2016 festgelegt.

Dieser Wert ist über die lineare Funktion der Regressionsanalyse (2) mit dem Achsenabschnitt (a), der dem ursprünglich zertifizierten Wert der spezifischen Oberfläche entspricht, der Steigung (b) und dem festgelegten 93. Monat (x) berechnet (Tabelle 3).
Das Ergebnis des y-Wertes entspricht dem rezertifizierten Wert x_{recert} und ist in Tabelle 4 dargestellt.

$$y = a + b \cdot x \tag{2}$$

Die gesamte Unsicherheit der Regressionsanalyse u_{reg} wird aus den einzelnen Standardunsicherheiten (siehe Tabelle 3) des Achsenabschnittes (a), der Steigung (b), der Kovarianz (c) und dem festgelegten Monat (x) wie folgt berechnet:

$$u_{reg}^2 = u_a^2 + u_b^2 \cdot x^2 + 2 \cdot c \cdot x \tag{3}$$

Tabelle 3: Regressionsanalyse der spezifischen Oberfläche aus Tabelle 2

	Koeffizienten	Standard-unsicherheit (u)	t-Statistik	P-Wert	Untere 95%	Obere 95%
Achsenabschnitt (a)	198,4946013	0,4107686	483,22725	4,13898E-65	197,65889	199,33032
Steigung (b)	-0,0196042	0,0071293	-2,74980	0,00960	-0,03411	-0,00510
Kovarianz (c)		-0,0026010				

Tabelle 4: Ergebnis der Regressionsanalyse

Kenngröße	Wert x_{recert}	u_{reg}	Einheit
A_{BET}	196,67141	0,35294	m^2/g

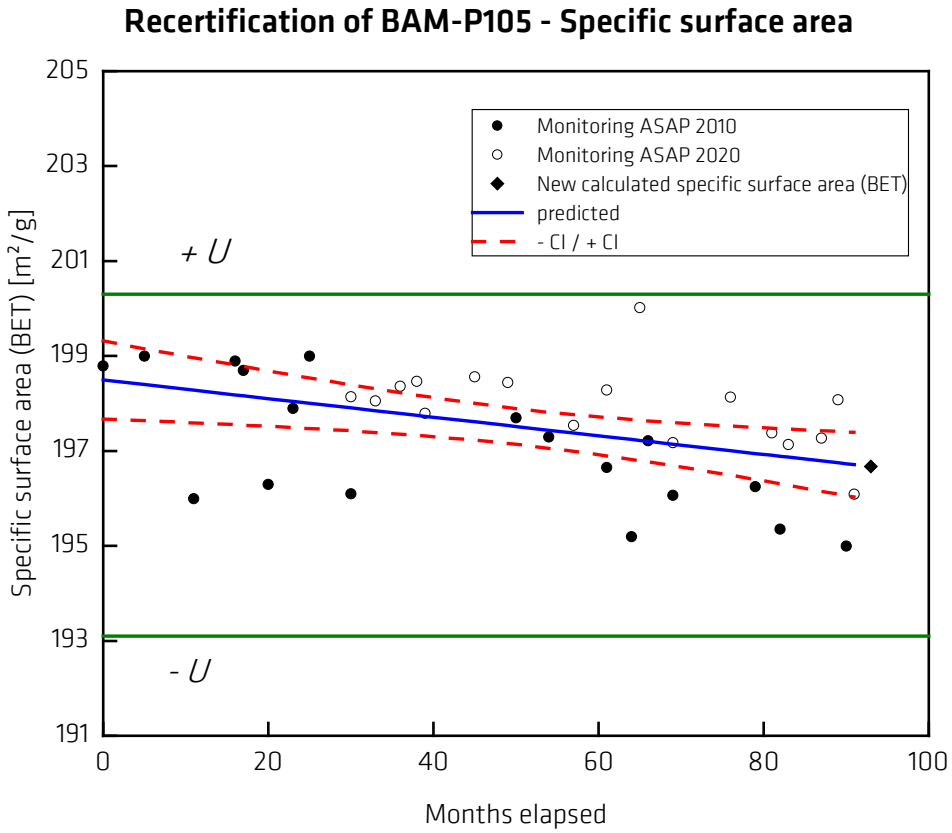

Bild 3: Monitoring und Datenanalyse aus Tabelle 2 (Stand Mai 2016)

3.2 Berechnung der Methodenunsicherheit zur rezertifizierten spezifischen Oberfläche

Durch die Anwendung des Referenzverfahrens 402 „Präzisionsbestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption“ [7] wird die Methodenunsicherheit des Referenzverfahrens für den rezertifizierten Wert berechnet. Die hierbei durch Interpolieren ermittelte Unsicherheit u_m ist Bestandteil der Gesamtunsicherheit u_c des rezertifizierten Wertes der spezifischen Oberfläche.

Tabelle 5: Arbeitsbereich des BAM Referenzverfahrens 402

	A_{BET}	Unsicherheit
	m^2/g	m^2/g
Untere Grenze des Arbeitsbereiches	0,1	0,01
Obere Grenze des Arbeitsbereiches	1400	24

Tabelle 6: Berechnung der Methodenunsicherheit

	Wert	Unsicherheit
		m^2/g
Achsenabschnitt des Arbeitsbereiches	0,008286306	
Steigung des Arbeitsbereiches	0,017136938	
Methodengesamtunsicherheit (U_m) für x_{recert}	196,67141	3,37863 [a)]
Methodenstandard-unsicherheit (u_m)		1,68932 [b)]

[a)] Interpoliert aus der Unsicherheit des Referenzverfahrens [7]

[b)] $u_m = U_m / k$ (k = 2)

3.3 Rezertifizierter Kennwert und die Ermittlung der kombinierten Unsicherheit der spezifischen Oberfläche

Die kombinierte Unsicherheit des rezertifizierten Wertes ergibt sich entsprechend

$$u_c^2(x) = u_{reg}^2 + u_m^2 + u_{bb}^2 \quad (4)$$

als Kombination aus der Unsicherheit u_{reg} der Regressionsanalyse, der Methodenunsicherheit u_m des Referenzverfahrens und des Beitrages der Inhomogenität u_{bb}.

Die Unsicherheit des rezertifizierten Referenzwertes wird als erweiterte Unsicherheit U (mit dem Erweiterungsfaktor k = 2) gemäß $U = k \cdot u_c$ berechnet.

Der rezertifizierte Wert, die kombinierte Standardunsicherheit und die erweiterte Unsicherheit sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Kennwert und Unsicherheiten der spezifischen Oberfläche von BAM-P105

Kenngröße	Wert x_{recert}	u_{reg}	u_m	u_{bb}	$u_c(x)$	U	Einheit
A_{BET}	196,67141	0,35294	1,68932	0,36610	1,76420	3,52840	m^2/g

3.4 Rezertifizierung des hydraulischen Porendurchmessers

Der rezertifizierte Wert für die Kenngröße des hydraulischen Porendurchmessers D_1 ist aus dem zertifizierten Wert des Porenvolumens V_p und der rezertifizierten spezifischen Oberfläche A_{BET} wie folgt berechnet.

$D_1 = 4V_p / A_{BET}$ (5)

D_1 = 4*2,327E-07/ 169,7 [m]

D_1 = 4,7321E-09 [m]

D_1 = 4,7321 [nm]

Die daraus resultierende kombinierte Standardunsicherheit u_c sowie die erweiterte Unsicherheit U für D_1 ist aus den entsprechenden Unsicherheiten von V_p (x) und A_{BET} (y) entsprechend der im ISO/IEC Guide 98-3 [4] beschriebenen Regeln der Unsicherheitsfortpflanzung (6) berechnet.

$$s_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \cdot s_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \cdot s_y^2} \quad (6)$$

Hierbei ist die Unsicherheit u_c des hydraulischen Porendurchmessers die Ableitung der Funktion

$$f(V, A) = \frac{4V}{A} \quad (7)$$

Quadriert und mit der jeweiligen quadrierten zertifizierten Unsicherheit multipliziert. Anschließend aus dem Ergebnis die Wurzel gezogen (8) (9).

$$u_{c_{D_1}} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial V_p}\right)^2 \cdot u_{c_{V_p}}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial A_{BET}}\right)^2 \cdot u_{c_{A_{BET}}}^2} \quad (8)$$

$$u_{c_{D_1}} = \sqrt{\left(\frac{4}{196{,}7}\right)^2 \cdot 1{,}23 \cdot 10^{-9} + \left(\frac{4 \cdot 2{,}327 \cdot 10^{-7}}{196{,}7^2}\right)^2 \cdot 1{,}7642^2} \quad (9)$$

Das Ergebnis ist in der Einheit Meter ermittelt und in der folgenden Tabelle für die Rezertifizierung in Nanometer angegeben.

Tabelle 8: Kennwert und Unsicherheiten des hydraulischen Porendurchmessers D_1

Kenngröße	Wert x_{recert}	u_c	U	Einheit
$D_1 = 4V_p/A_{BET}$	4,7321	0,04926	0,09852	nm

Die nach DIN 1333 [8] gerundeten Ergebnisse der Rezertifizierung mit ihren Unsicherheiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Literatur

[1] Klobes, P., Bremser, W., Zimathies, A., Prinz, C.
Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P105
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin 2009

[2] Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E.
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.
J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309 – 319

[2] ISO 9277
Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.
International Organization for Standardization, Geneva (2010)

[3] ISO Guide 35
Reference materials - General and statistical principles for certifications.
International Organization for Standardization, Geneva (2006)

[4] ISO/IEC Guide 98-3: Uncertainty of Measurement – Part3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995).
International Organization for Standardization, Geneva (2008)

[5] ISO Guide 34
General requirements for the competence of reference material producers
International Organization for Standardization, Geneva (2009)

[6] Guidelines for the Development and Production of BAM Reference Materials
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin 2016

[7] BAM Reference procedure 402 "Precision Measurement of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin 2016

[8] DIN 1333
Zahlenangaben
DIN, Berlin 1992