ausverkauft / out of stock

Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials

BAM-P108

(Nanoporöses Referenzmaterial mit großer BET-Oberfläche)

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
D-12200 Berlin

November 2007

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

Inhalt

0. Einführung 4

1. Auswahl und Beschreibung des verwendeten Materials 6

2. Probenteilung und Konfektionierung des Materials 9

2.1 Probenteilung 9

2.2 Abpackung des Materials 10

3. Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen 10

3.1 Homogenität 10

3.1.1 Prüfungsschema und Messergebnisse 10

3.1.2 Ergebnisse und Schlussfolgerung 11

3.2 Stabilität 12

4. Teilnehmende Laboratorien 14

5. Messdurchführung und Auswertung 16

5.1 Durchführung der BET-Messungen 16

5.2 Auswertung der gemessenen Isothermen nach ISO 9277 17

6. Ergebnisse des Ringversuchs und statistische Unsicherheitsabschätzung 21

6.1 Berechnete Labormittelwerte der spezifischen Oberfläche 21

6.2 Auswertung der Ergebnisse, zertifizierter Wert und Unsicherheit 23

6.2.1 Statistische Bewertung der Ringversuchsergebnisse 23

6.2.2 Ermittlung der kombinierten Unsicherheit 25

7. Literaturangaben 26

0. Einführung

Poröse Materialien spielen heute eine Schlüsselrolle in der Entwicklung neuer Technologien, so z. B. für Energiespeicherung und Brennstoffzellen, Luft- und Wasseraufbereitung, Sensorik, Katalyse und Medizin. Neben Porosität, Porenvolumen und Porengrößenverteilung ist vor allem auch die spezifische Oberfläche (häufig ausgedrückt in Quadratmeter je Gramm Substanz) eine wichtige Kenngröße derartiger Materialien. Die Standardmethode zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen ist nach wie vor das Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller, kurz BET-Verfahren, das auf der Tieftemperatur-Adsorption von Inertgasen wie Stickstoff, Argon oder Krypton beruht.

Mit dem verstärkten Einsatz poröser Materialien ist in den letzten Jahren auch der Bedarf an entsprechenden Referenzmaterialien gestiegen. Seit 1996 sind an der BAM 15 derartige Referenzmaterialien entwickelt und zertifiziert worden. Bislang fehlte aber immer noch ein Referenzmaterial mit großer spezifischer Oberfläche von mehreren Hundert Quadratmetern pro Gramm. Diese Lücke soll durch das neue, in der Arbeitsgruppe "Poröse Referenzmaterialien" entwickelte Referenzmaterial BAM-P108 nun geschlossen werden. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, wird es mit einer BET-Oberfläche von etwa 550 m^2/g die bislang größte spezifische Oberfläche aller derzeit auf dem Markt erhältlichen BET-Referenzmaterialien aufweisen.

Die Entwicklung und Zertifizierung dieses Materials erfolgte auf der Grundlage des BAM-Zertifizierungsleitfadens [1] parallel zur Überarbeitung der internationalen Norm ISO 9277 [2], die das BET-Verfahren beschreibt und die als Erweiterung gegenüber der bisherigen Fassung jetzt erstmals auf die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Materialien mit Porenweiten unterhalb von 2 nm (sogenannte mikroporöse Materialien nach der klassischen IUPAC-Nomenklatur bzw. sub-nanoporöse nach heute üblichem Sprachgebrauch) eingehen wird. Da bei der Ringversuchsauswertung die entsprechenden neu in diese Norm aufgenommenen erweiterten Berechnungsverfahren angewendet wurden, wird mit dem ZRM BAM-P108 für Anwender ein der Neufassung von ISO 9277 entsprechendes Referenzmaterial bereitgestellt. In der neuen ISO 9277 wird darüber hinaus generell auf den Gebrauch von Referenzmaterialien verwiesen. Im Abschnitt 9 (Use of reference material) heißt es dazu: *"To ensure proper working conditions and correct data evaluation, the apparatus performance should be monitored periodically using a certified reference material or a local reference material. The local reference material should be traceable to a certified reference material. A number of national standard bodies will offer the certified reference materials, and currently useful certified reference materials are listed in annex A. For comparison measurements, materials are offered by various suppliers.*

Certified reference materials are offered by a number of national standard bodies and are currently available from BAM in Germany, BCR in Belgium, NIST in the USA, and APPIE in Japan."

Annex B des Entwurfs dieser internationalen Norm enthält die hier als Tabelle 1 wiedergegebene Zusammenstellung der im Moment kommerziell erhältlichen ZRM mit zertifizierten BET-Oberflächenwerten.

Tabelle 1: ZRM-Liste aus Annex B des Entwurfs der Neufassung von ISO 9277

Annex B
(informative)

Certified reference materials for the BET method

Material	SRM/CRM Number	Producer or Distributor	Method	Specific Surface Area in m^2g^{-1}	Uncertainty of the certified value	
Silica	BAM-PM-101	BAM	Kr ads.	0.177	0.008	1)
Alpha-Alumina	BAM-PM-102	BAM	N_2 ads.	5.41	0.09	1)
Alumina	BAM-PM-103	BAM	N_2 ads.	156.0	2.7	1)
Alumina	BAM-PM-104	BAM	N_2 ads.	79.8	0.8	1)
Alpha-Alumina	BCR-169	IRMM	N_2 ads.	0.104	0.012	1)
Alpha-Alumina	BCR-170	IRMM	N_2 ads.	1.05	0.05	1)
Alumina	BCR-171	IRMM	N_2 ads.	2.95	0.13	1)
Quartz	BCR-172	IRMM	N_2 ads.	2.56	0.10	1)
Titania-Rutile	BCR-173	IRMM	N_2 ads.	8.23	0.21	1)
Tungsten	BCR-175	IRMM	N_2 ads.	0.181	0.031	1)
Silica/Alumina	SRM 1897	NIST	N_2 ads.	258.32	5.29	2)
Silicon nitride	SRM 1899	NIST	N_2 ads.	10.52	0.19	2)
Silicon nitride	SRM 1900	NIST	N_2 ads.	2.85	0.09	2)
Titanium dioxide	SAP11-05 Class 1	APPIE	N_2 ads.	8.81	?	3)
Carbon black	SAP11-05 Class 2	APPIE	N_2 ads.	23.68	?	3)
Carbon black	SAP11-05 Class 3	APPIE	N_2 ads.	111.15	?	3)

_____

1) 95% confidence interval of mean of the laboratory means from certification interlaboratory testing in m^2g^{-1}

2) Expanded uncertainty $U = ku_c$ (95 % level of confidence, coverage factor $k = 2$) in m^2g^{-1}, where u_c is a combined standard uncertainty for the average, calculated according to the ISO Guide for the Expression of Uncertainty

3) Not yet known

Note that the instructions for use of these reference materials as stated in the certificates must be observed strictly.

Durch diese explizite Orientierung der ISO-Norm zum BET-Verfahren auf den Gebrauch von entsprechenden ZRM ist zu erwarten, dass der Bedarf an ZRM mit zertifizierten BET-Oberflächenwerten in den nächsten Jahren weiter ansteigen wird. In der WG 3 "Pore size distribution, porosity" des ISO/TC24/SC4 besteht bereits Konsens darüber, dass auch das neue ZRM BAM-P108 in die ZRM-Tabelle im Annex B der neuen ISO 9277 aufgenommen wird.

1. Auswahl und Beschreibung des verwendeten Materials

Als Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Materials zur Zertifizierung als Referenzmaterial mit großer BET-Oberfläche wurden neben ausreichender Homogenität und Langzeitstabilität auch folgende Gesichtspunkte herangezogen:

- große Praxisrelevanz
- gute Handhabbarkeit des Materials
- trotz großer spezifischer Oberfläche möglichst keine Neigung zur Hygroskopizität

Generell besitzen Materialien mit großen spezifischen Oberflächen stets eine hohe Porosität bei gleichzeitig sehr kleinen Porenweiten. Nanodisperse Pulver, die ebenfalls beträchtliche spezifische Oberflächenwerte aufweisen können, wurden wegen des oftmals sehr ungünstigen Kriechverhaltens an den Innenwänden der Probengefäße und der großen Gefahr des Aufstäubens beim Evakuieren von vornherein ausgeschlossen. Weiterhin ungeeignet für ZRM mit großer BET-Oberfläche sind oxidische Materialien mit Oberflächen-Hydroxylgruppen wie SiO_2 oder Al_2O_3, die zu Alterungseffekten durch Phasenumwandlungen oder Oberflächenreaktionen an den freien OH-Gruppen neigen und daher keine Langzeitstabilität ihrer spezifischen Oberfläche aufweisen. Als Kandidatenmaterial für die geplante Zertifizierung wurde, insbesondere wegen der großen Praxisrelevanz, schließlich eine Aktivkohle ausgewählt, obwohl prinzipiell auch Zeolithe oder die im Moment im Zusammenhang mit der Wasserstoffspeicherung sehr aktuellen metallorganischen Koordinationspolymere (metal organic frameworks = MOF) in Frage gekommen wären. Letztere waren aber zu Beginn der Zertifizierungsarbeiten noch nirgends in ausreichenden Mengen erhältlich (und sind es nach unserer Kenntnis bis heute noch nicht). Poröse Kohlenstoffmaterialien (insbesondere in Form von Aktivkohlen) dagegen gehören nach wie vor zu den am häufigsten in der Praxis eingesetzten Adsorbenzien und sind in ausreichender Menge in den verschiedensten Qualitäten lieferbar. Diese Produktvielfalt bedingte aber andererseits eine recht aufwändige Kandidatenmaterialauswahl. Nach Vorversuchen mit Aktivkohle-Musterproben unterschiedlicher Hersteller wurde ein Material der Firma Helsa-tech (Sitz D-95479 Gefrees) ausgewählt, wobei die Eigenschaften der Vorläufer-Musterprobe (BET-Oberfläche, Porenvolumen) von denen der endgültig für die

BAM hergestellten Sondercharge von 5 kg mit der Produktbezeichnung "Amberlyst carbonisiert 21A13527" geringfügig abwichen. Nach Herstellerangaben handelt es sich bei diesem Material um einen binderfreien hochporösen und nahezu reinen graphitischen Kohlenstoff, der aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer nach folgendem Verfahren produziert wurde:

- Säurebehandlung des Copolymers mit konz. H_2SO_4 bei 110 °C
- Carbonisierung bei 850 °C in N_2-Atmosphäre
- Aktivierung bei 900 °C in einer $N_2/CO_2/H_2O$-Atmosphäre.

Durch Variation der Aktivierungszeit im letzten Schritt lassen sich unterschiedliche Porositäten und spezifische Oberflächenwerte erzielen. Das Material besteht aus kompakten, mechanisch sehr stabilen und annähernd kugelförmigen Kohlenstoff-Partikeln mit Durchmessern zwischen 250 und etwa 500 µm, die in den nachfolgenden REM-Bildern dargestellt sind.

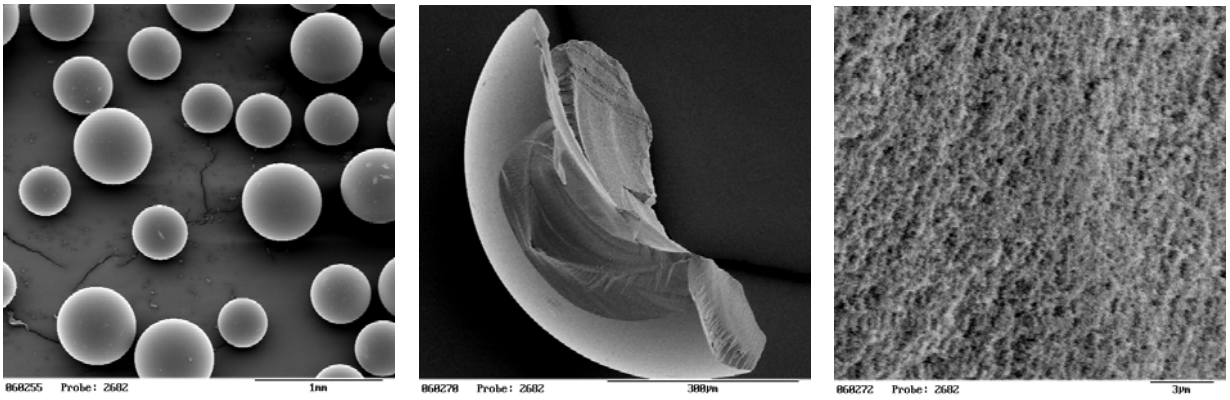

Abb. 1 REM-Aufnahmen des Kandidatenmaterials Amberlyst carbonisiert 21A13527

a) Gesamtansicht der Kohlenstoff-Kugeln

b) Bruchstück einer einzelnen Kohlenstoff-Kugel

c) Vergrößerte Ansicht einer typischen Bruchfläche

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die sehr glatte und dichte Oberflächenstruktur der Kohlenstoffkügelchen. Nur die Bruchflächen weisen eine rauhe Struktur mit Andeutungen von Makroporen auf, während die eigentlichen Nanoporen mit Durchmessern von etwa 0,7 bzw. 35 bis 40 nm (siehe weiter unten) beträchtlich unterhalb der REM-Auflösungsgrenze liegen.

Auf Grund dieser Beschaffenheit lässt sich das Material sehr gut in die Messapparatur einfüllen und wieder herausbringen, ohne dass irgendwelche feinteiligen Materialstaub-ablagerungen an den Innenwänden zurückbleiben, wie es sonst bei Aktivkohlen sehr häufig auftritt.

Für die Probenvorbereitung wurde vom Hersteller ein Ausheizen von 1 Stunde bei lediglich 150 °C als ausreichend vorgegeben, was mit Hilfe von thermoanalytischen Messungen in der BAM-Fachgruppe V.4 bestätigt werden konnte. Dabei wurde beim Aufheizen in einem trockenen Ar/Luft-Strom bis 150 °C ein nur relativ geringer Massenverlust von 1,6 % gefunden. Zwischen 150 °C und 500 °C bleibt die Probenmasse praktisch konstant. Erst oberhalb von 500 °C weist die TG-Kurve dann wieder eine durch einsetzende Oxidationsprozesse bedingte starke Massenabnahme aus, die mit einem exothermen DTA-Peak einhergeht.

Aus Gasadsorptionsmessungen geht hervor, dass die ausgewählte Aktivkohle Amberlyst carbonisiert 21A13527 sowohl sehr kleine Poren unterhalb von 2 nm Porenweite (sogenannte Mikroporen nach der klassischen IUPAC-Definition von 1984 [3]) als auch Mesoporen mit Porenweiten zwischen 2 nm und 50 nm besitzt. Die in Abb. 2a über einer linearen Abszisse dargestellte Stickstoffisotherme, gemessen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77,3 K), zeigt sowohl den für Mikroporen charakteristischen extrem steilen Anfangsverlauf als auch bei höheren Relativdruck-Werten eine typische Hystereseschleife zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionszweig infolge von Kapillarkondensationseffekten im Mesoporensystem, die sich bei einem Relativdruck von etwa 0,7 wieder schließt.

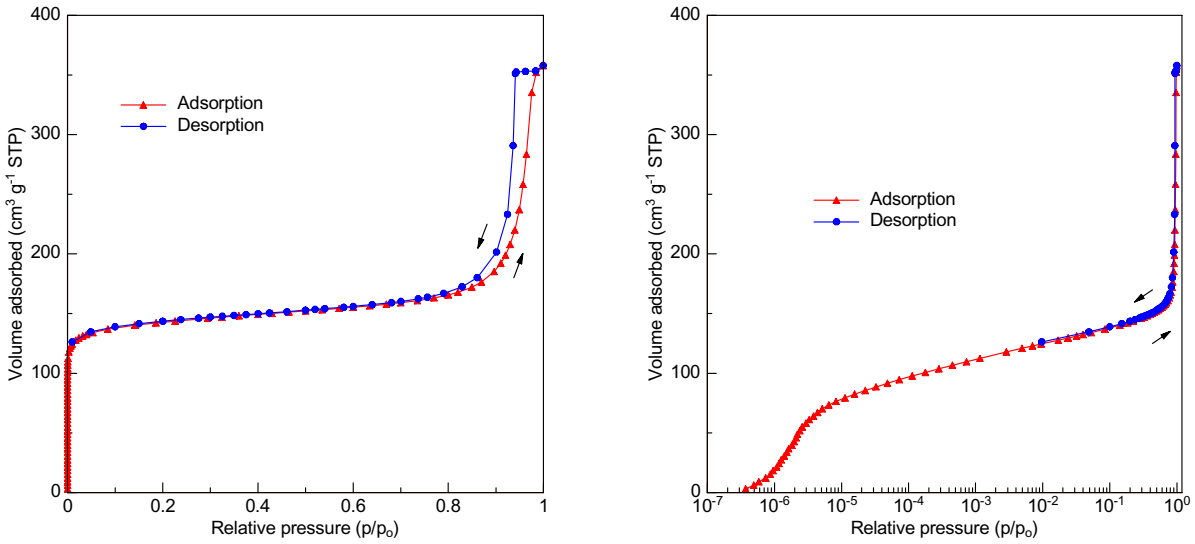

Abb. 2 Adsorptions/Desorptions-Isotherme des Kandidatenmaterials Amberlyst carbonisiert 21A13527 (N_2 @ 77,3 K)

a) lineare Auftragung b) Auftragung über log10-Abszisse

Der genaue Kurvenverlauf im Anfangsbereich der Isotherme kann durch die in Abb. 2b gezeigte Darstellung mit einer log10-Abszisse sichtbar gemacht werden. Die

Isothermenauswertung ergibt Mikroporenweiten von etwa 0,7 nm, während die Mesoporengrößen zwischen 35 und 40 nm liegen.

Ein prinzipiell ähnlicher Isothermenverlauf wird durch Argon-Adsorption bei der Temperatur des flüssigen Argons erhalten. Für die Zertifizierung wurde als Adsorptiv jedoch Stickstoff bei 77,3 K (Siedetemperatur von Flüssigstickstoff) gewählt, weil Stickstoff vor allem in den Messlaboratorien der Industrie bis heute das für Physisorptionsmessungen bei weitem am häufigsten eingesetzte Messgas geblieben ist. Die Gründe dafür liegen einmal im Preis und der Verfügbarkeit, hinzu kommt die Notwendigkeit von speziellen Kryobehältern für flüssiges Argon, die ebenfalls teurer als die für Flüssigstickstoff sind.

2. Probenteilung und Konfektionierung des Materials

2.1 Probenteilung

Die Probenteilung und Homogenisierung wurde mit einem Rotationsprobenteiler unter Verwendung des Cross-Riffling-Schemas durchgeführt (siehe Abb. 3). Vor der Probenteilung befindet sich das Material in den Gefäßen Nr. 1 bis Nr. 8. Der Inhalt jedes dieser Gefäße wird mit einem Probenteiler 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 [4] zu finden.

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. 3 Cross-Riffling-Schema

2.2 Abpackung des Materials

Verpackung: Glasflaschen mit je 30 ml Fassungsvermögen

Inhalt: mindestens 10 g

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

3. Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen

3.1 Homogenität

3.1.1 Prüfungsschema und Messergebnisse

Die Homogenitätsprüfung erfolgte an 17 aus unterschiedlichen Flaschen entnommenen Proben. Von jeder Probe wurden zwei unabhängige Bestimmungen unter Wiederholbedingungen durchgeführt. Zur Kontrolle der Streuung innerhalb einer Flasche wurden die BET-Oberflächen von 6 Proben aus einer weiteren, ebenfalls zufällig gewählten Flasche bestimmt.

Tabelle 3: Messergebnisse zur Homogenitätsabschätzung zwischen den Flaschen

	A_{BET} in m^2/g	
Flasche	Doppelbestimmungen	
F0506	552,2607	552,4817
C0301	551,3340	553,3855
A0603	548,8515	548,1554
F0203	554,3560	551,0901
D0606	552,8036	549,0525
B0307	549,7229	550,8034
H0206	553,3128	554,3733
D0101	550,8508	552,1499
E0505	556,6496	550,9452
G0201	551,6847	550,7213
B0603	552,4406	555,0310
H0202	551,8150	551,5353
G0407	549,3924	551,7734
B0406	551,8173	552,7807
A0305	550,1316	551,1026
E0303	553,1612	551,7439
F0506	553,7254	551,0003

Tabelle 4: Wiederholungsmessungen innerhalb einer Flasche

Flasche	A_{BET} in m^2/g
C0507	549,5192
	550,0446
	547,3446
	549,1444
	549,0274
	552,2344

3.1.2 Ergebnisse und Schlussfolgerung

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

Tabelle 5: Darstellung der Streuungen innerhalb und zwischen den Proben für das Referenzmaterial BAM-P108

Messwert	Standardabweichung innerhalb der Proben (m^2/g)	Standardabweichung zwischen den Proben (m^2/g)	Unterschied zwischen Proben signifikant?	
			95 %	99%
BET-Oberfläche	1,636	2,10	nein	nein

Die aus der sechsfachen Wiederholbestimmung an einer Probe ermittelte Streuung ist in guter Übereinstimmung mit der aus der ANOVA ermittelten Standardabweichung innerhalb der Proben.

Ein Vergleich der Streuung innerhalb der Proben mit der Streuung zwischen den Proben ergab keine signifikanten Unterschiede (F-Test). Folglich ist mit keiner signifikanten Inhomogenität zwischen aus verschiedenen Flaschen entnommenen Proben zu rechnen. In Übereinstimmung mit [5] 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 Homogenitäts-untersuchung ergab sich ein Wert von u_{bb} = 0,931 m^2/g

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 der Kenngröße BET-Oberfläche feststellbar war bzw. dass die vorhandene Inhomogenität die Eignung des Materials für eine Zertifizierung der BET-Oberfläche nicht in Frage stellte.

3.2 Stabilität

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse von Kontrollmessungen der BET-Oberflächen des Kandidatenmaterials im Zeitraum zwischen September 2005 und November 2007 aufgeführt. Diese wurden sämtlich am Adsorptionsautomaten ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross USA) vorgenommen. Wie aus der grafischen Darstellung dieser Werte in Abb. 4 zu ersehen ist, lässt sich kein zeitabhängiger Trend der BET-Oberflächengröße des Kandidatenmaterials erkennen, woraus auf eine auch zukünftig gegebene zeitliche Stabilität dieser Kenngröße geschlossen werden kann.

Tabelle 6: BET-Oberflächenwerte der Stabilitätskontrollmessungen

Datum	A_{BET} in m^2/g
15.09.2005	559,0871
28.10.2005	555,0780
04.11.2005	553,1646
03.01.2006	557,2836
18.01.2006	556,2780
08.02.2006	553,1443
08.05.2006	551,2231
18.05.2006	551,6713
17.08.2006	548,4509
21.08.2006	556,9412
23.08.2006	550,5110
25.08.2006	551,2788
19.09.2006	560,7067
04.10.2006	555,2132
24.10.2006	553,0728
16.01.2007	554,8340
16.01.2007	553,6034
17.01.2007	555,1802
18.01.2007	553,5223
19.01.2007	554,8670
13.08.2007	550,6508
23.11.2007	549,2595
27.11.2007	558,9478
Mittelwert	**554,0856**

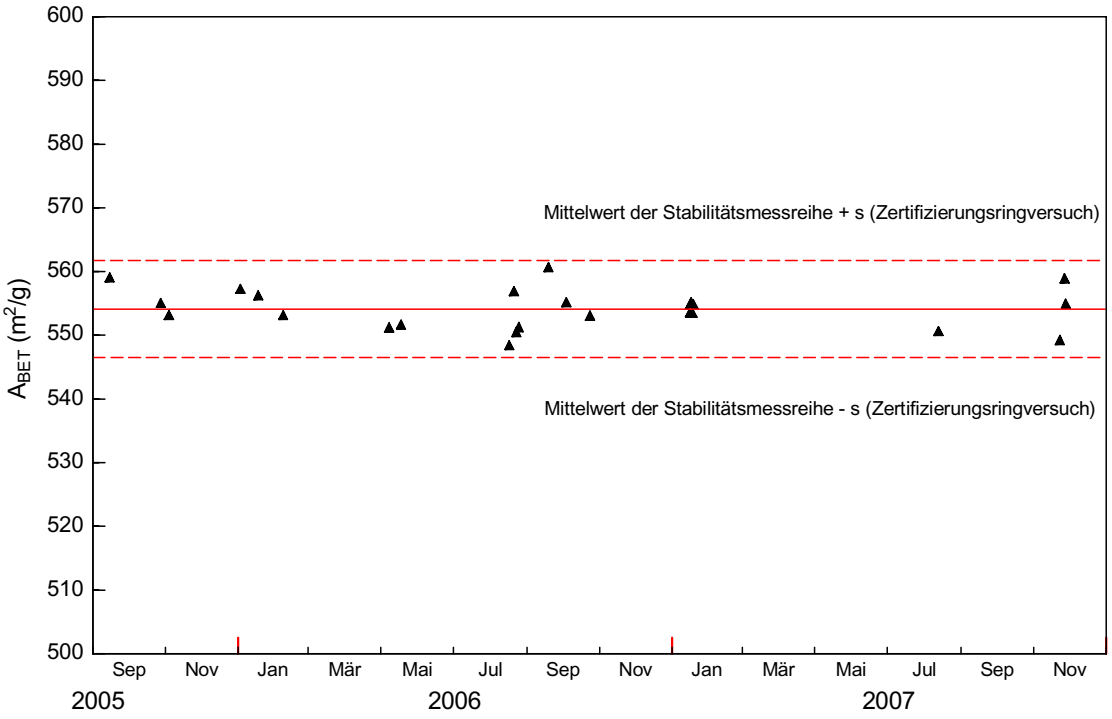

Abb. 4 Grafische Darstellung des Langzeitverhaltens der BET-Oberflächenwerte

4. Teilnehmende Laboratorien

Adsor-Tech GmbH, Premnitz (Deutschland)
Aqura GmbH, Hanau (Deutschland)
BAM, Fachgruppe I.3, Berlin (Deutschland)
BAM, Fachgruppe V.4, Berlin (Deutschland)
BAM, Fachgruppe VII.1, Berlin (Deutschland)
Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen (Deutschland)
Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e. V., Würzburg (Deutschland)
BEL Japan Inc., Osaka (Japan)
Hahn-Meitner-Institut, Berlin (Deutschland)
Hermsdorfer Institut für technische Keramik e. V. (HITK), Hermsdorf (Deutschland)
Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA (USA)
Micromeritics GmbH, Mönchengladbach(Deutschland)
NIST, Gaithersburg (USA)
POROTEC GmbH, Hofheim (Deutschland)
Quantachrome GmbH, Odelzhausen(Deutschland)
Quantachrome Instruments, Boynton Beach (USA)
Rubotherm - Präzisionsmesstechnik GmbH (Deutschland)
ThermoFisher Scientific, Mailand (Italien)
TU Delft (Niederlande)
Universität Alicante (Spanien)
Universität der Provence, Marseille (Frankreich)
Universität Kassel (Deutschland)
Universität Siegen (Deutschland)
Universität von Amsterdam (Niederlande)
ZetA Partikelanalytik GmbH, Mainz (Deutschland)

Insgesamt waren somit 16 deutsche, 3 US-amerikanische und 2 niederländische Laboratorien beteiligt, hinzu kamen je 1 Labor aus Frankreich, Italien, Japan und Spanien.

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

Tabelle 7: Beim Ringversuch vertretene Adsorptionsautomaten-Modelle

Gerät	Anzahl	Hersteller
Sorptomatic 1990	5	ThermoFisher Scientific, Mailand (Italien)
ASAP 2000	2	Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA (USA)
ASAP 2010	3	
ASAP 2020	1	
ASAP 2400	1	
ASAP 2420	1	
Gemini	1	
Autosorb-1	8	Quantachrome Instruments Corporation, Boynton Beach, FL (USA)
QuadraSorb	1	
BELSORP	2	BEL Japan Inc., Osaka (Japan)
Eigenbau	2	Universität Alicante (Spanien) Universität Siegen (Deutschland)
Summe *	27	

* Das Labor BAM I.3 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 teilgenommen oder waren durch Kontakte im Rahmen von Kooperationen als befähigte Messlaboratorien bekannt. Zur Realisierung eines möglichst einheitlichen experimentellen Ausgangsniveaus wurde den teilnehmenden Laboratorien zusammen mit dem für den Zertifizierungsringversuch vorgesehenen Probenmaterial eine Kontrollprobe zugeschickt, deren BET-Oberfläche vor den Zertifizierungsmessungen zu bestimmen war. Da kein ZRM mit einer ähnlich großen BET-Oberfläche wie der des Ringversuchsmaterials (etwa 550 m^2/g) verfügbar war, wurde als Kontrollprobe ein Kieselgel (BAM-Kandidatenmaterial für eine zukünftige Zertifizierung) ausgewählt, dessen BET-Oberfläche von ungefähr 290 m^2/g um etwa 30 m^2/g über diejenigen des NIST-Materials SRM 1897 lag, welches das ZRM mit der bislang größten zertifizierten spezifischen Oberfläche gewesen ist. Die BET-Oberfläche der Kontrollprobe wurde den Laboratorien als Sollwert bekanntgegeben mit der Maßgabe,

bei größeren Abweichungen vom Richtwert die Volumenkalibrierung des Gerätes zu überprüfen und danach die Kontrollmessung zu wiederholen. Das Ergebnis der Kontrollmessung war zusammen mit den Ringversuchsmessergebnissen in das Report-Arbeitsblatt einzutragen.

5. Messdurchführung und Auswertung

5.1 Durchführung der BET-Messungen

Wie bereits erwähnt, war zunächst der Gerätestatus mit einem durch die BAM bereitgestellten Material (Testsubstanz A) zu überprüfen. Danach waren die eigentlichen Zertifizierungsmessungen mit dem Kandidatenmaterial (Testsubstanz B) durchzuführen. Von jedem Laboratorium wurden die Ergebnisse von mindestens 5 störungsfrei verlaufenen Messungen erwartet, wobei eine höhere Anzahl von Wiederholungsmessungen jedem Labor freigestellt war. Für die experimentellen Arbeiten wurden den Ringversuchsteilnehmern folgende Vorgaben mitgeteilt:

BET-Analyse der Kontrollprobe (Testsubstanz A)

- Probenvorbehandlung der Testsubstanz A
  - unprogrammiertes einstündiges Aufheizen auf eine Endtemperatur von 300 °C im Vakuum (< 1,4 Pa) mit anschließendem 3-stündigen Ausheizen bei dieser Temperatur, danach wieder Abkühlen auf Raumtemperatur
- Aufnahme der N_2-Isotherme bei 77,3 K im Relativdruckbereich von $0{,}01 \leq p/p_0 \leq 0{,}4$
  - Probenmenge und Messdurchführung entsprechend den Vorgaben des Geräte-Manuals bzw. einer Labor-Standard-Arbeitsanweisung
- Mehrpunkt-BET-Auswertung der gemessenen Isotherme
  - mindestens 5 Isothermenpunkte im Auswertebereich $0{,}05 \leq p/p_0 \leq 0{,}3$
  - für die Auswertung zu verwendender Platzbedarf des N_2-Moleküls σ_{N_2} = 0,162 nm^2
  - Sollwert der BET-Oberfläche von Testsubstanz A: A_{BET} = (289 ± 5) m^2/g

Da die Testsubstanz A kein zertifiziertes Referenzmaterial sondern eine internes Kandidatenmaterial der BAM für eine zukünftige Zertifizierung war, handelt es sich bei der hier angegebenen Unsicherheit um die einfache Standardabweichung einer Messreihe mit unterschiedlichen Geräten. Bei einer Abweichung der gefundenen BET-Oberfläche von mehr als ± 10 % vom Sollwert sollte das jeweilige Gerät überprüft werden und der Test war zu wiederholen.

BET-Analyse des Kandidatenmaterials (Testsubstanz B)

- Probenvorbehandlung der Testsubstanz B
  - unprogrammiertes einstündiges Aufheizen auf eine Endtemperatur von 150 °C im Vakuum (< 0.1 Pa) mit anschließendem 1-stündigen Ausheizen bei dieser Temperatur, danach wieder Abkühlen auf Raumtemperatur

- Aufnahme der N_2-Isotherme bei 77,3 K im Relativdruckbereich von 0,001 ≤ p/p_0 ≤ 0,4
  - Probenmenge und Messdurchführung entsprechend den Vorgaben des Geräte-Manuals bzw. der jeweiligen Labor-Standard-Arbeitsanweisung

- Mehrpunkt-BET-Auswertung der gemessenen Isotherme
  - mindestens 5 Isothermenpunkte im Auswertebereich 0,009 ≤ p/p_0 ≤ 0,11 *)
  - für die Auswertung zu verwendender Platzbedarf des N_2-Moleküls σ_{N_2} = 0,162 nm^2

*) Da es sich bei der Testsubstanz B um ein Kohlenstoffmaterial mit Meso- und Mikroporen handelt, muss der BET-Auswertebereich in Übereinstimmung mit ISO 9277, ASTM D 4365 und ASTM D 6556 zu kleineren p/p_0-Werten verschoben werden, um einen positiven Ordinatenabschnitt und damit einen positiven C_{BET}-Wert sowie eine bessere Linearität des BET-Plots zu erreichen.

Die Messresultate für jede Messung waren in die entsprechenden Tabellen eines vorgefertigten Ringversuchs-Arbeitsblattes einzutragen. Darüber hinaus waren für die Testsubstanz B die gemessenen Isothermendaten in folgender Form zu übermitteln:

a) als gedrucktes Messprotokoll

b) als ASCII-Report-File auf einer CD-ROM oder per E-Mail.

Die Aufbereitung und Zusammenstellung der Rohdaten aller Laboratorien erfolgte an der BAM. Zur Sicherung der Vergleichbarkeit und Einheitlichkeit der Ergebnisberechnung wurden die in den Laboratorien gemessenen Isothermendaten an der BAM mit der in der Arbeitsgruppe "Poröse Referenzmaterialien" entwickelten BET-Software entsprechend der neuen ISO 9277 nochmals ausgewertet. Die hierbei erhaltenen BET-Werte wurden der Berechnung des zertifizierten Wertes zugrunde gelegt.

5.2 Auswertung der gemessenen Isothermen nach ISO 9277

Das in der ISO 9277 beschriebene Mehrpunkt-BET-Verfahren beruht auf der Ermittlung der Atom- bzw. Molekülanzahl eines physisorbierten Testgases, die notwendig ist, um die zu bestimmende Oberfläche lückenlos mit einer Monoschicht zu bedecken (sog. Monoschichtkapazität). Bei Kenntnis des Platzbedarfs σ_{Gas} eines adsorbierten Testmoleküls (Projektionsfläche in nm^2) kann die Größe der Oberfläche in nm^2 bzw. m^2 durch Multiplikation mit der ermittelten Monoschichtkapazität berechnet werden. Als spezifische Oberfläche bezeichnet man den Quotienten aus absoluter Oberfläche und Probenmasse und verwendet dafür gewöhnlich die Einheit m^2/g. Drückt man die Monoschichtkapazität als spezifische Monoschichtstoffmenge $n_{a,m}$ aus (Einheit z. B. mol/g), berechnet sich die BET-Oberfläche gemäß Gleichung (1) mit $\sigma_{Gas} = \sigma_{N_2}$.

$$A_{BET} = n_{a,m} \cdot N_A \cdot \sigma_{N_2} \qquad (1)$$

N_A ist die Avogadro-Konstante.

Die Monoschichtkapazität wird nach dem BET-Modell der Mehrschichtadsorption mittels der BET-Isothermengleichung (2) gewonnen.

$$n_a = f\left(\frac{p}{p_0}\right) = n_{a,m}\frac{C_{BET}\cdot\frac{p}{p_0}}{\left(1-\frac{p}{p_0}\right)\left(1-\frac{p}{p_0}+C_{BET}\cdot\frac{p}{p_0}\right)} \tag{2}$$

Hier ist p/p_0 der Relativdruck und C_{BET} die sogenannte BET-Konstante, die mit der Adsorptionsenthalpie im Zusammenhang steht. Zur Ermittlung von $n_{a,m}$ wird Gleichung (2) gewöhnlich in ihrer linearisierten Form (3) verwendet.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a\left(1-\frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_{a,m}C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_{a,m}C_{BET}}\cdot\frac{p}{p_0} \tag{3}$$

Mit den Substitutionen (4) und (5)

$$y_{BET} = \frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} \tag{4}$$

$$x = \frac{p}{p_0} \tag{5}$$

schreibt sich Gleichung (3) als BET-Geradengleichung schließlich in der Form

$$y_{BET} = \frac{C_{BET}-1}{n_{a,m}C_{BET}}\cdot x + \frac{1}{n_{a,m}C_{BET}} = k_{BET}\cdot x + i_{BET} \tag{6}$$

mit dem Anstieg k_{BET} und dem Achsenabschnitt i_{BET}, siehe Gleichungen (7) und (8).

$$k_{BET} = \frac{\Delta y_{BET}}{\Delta x} = \frac{C_{BET}-1}{C_{BET}n_{a,m}} \tag{7}$$

$$i_{BET} = \frac{1}{n_{a,m}C_{BET}} \tag{8}$$

Daraus berechnen sich die gesuchte Monoschichtkapazität $n_{a,m}$ sowie die BET-Konstante C_{BET} gemäß Gleichungen (9) und (10).

$$n_{a,m} = \frac{1}{k_{BET}+i_{BET}} \tag{9}$$

$$C_{BET} = \frac{k_{BET}}{i_{BET}}+1 \tag{10}$$

Praktisch werden der Anstieg k_{BET} und der Achsenabschnitt i_{BET} durch lineare Regression aus den BET-transformierten experimentellen Isothermenpunkten im jeweiligen BET-Auswertebereich (siehe weiter unten) berechnet.

Falls die Isotherme in der konventionellen Form $V_a = f(p/p_0)$ (spezifisches adsorbiertes Gasvolumen unter Standardbedingungen als Funktion des Relativdrucks) aufgenommen wurde, muss vorher noch eine Umrechnung in die spezifische adsorbierte Stoffmenge nach Gleichung (11) erfolgen.

$$n_a = \frac{p_{STD}}{R \cdot T_{STD}} \cdot V_a \qquad (11)$$

mit p_{STD} = 101325 Pa und T_{STD} = 273,15 K.

R = 8,314 Pa m^3 K^{-1} mol^{-1} ist die ideale Gaskonstante.

Die hier skizzierte Auswertung ist nur in dem Relativdruckbereich zulässig, in welchem die experimentellen Isothermenpunkte nach erfolgter BET-Transformation (4) den Gleichungen (3) bzw. (6) genügen, d. h. in dem y_{BET} als Funktion des Relativdrucks praktisch einen linearen Verlauf hat. Dies ist für eine Vielzahl von mesoporösen Materialien im klassischen BET-Bereich von 0,05 ≤ p/p_0 ≤ 0,3 der Fall. Außerhalb des BET-Bereichs ergibt die Auftragung nach Gleichung (3) bzw. (6) keine Gerade und die Auswertung liefert einen negativen Achsenabschnitt sowie einen aus physikalischen Gründen nicht möglichen negativen C_{BET}-Wert.

Nachdem lange Zeit angenommen worden war, dass die BET-Gleichung auf mikroporöse Materialien prinzipiell nicht anwendbar sei, wurde in den amerikanischen Normen ASTM D 4365 [6] und ASTM D 6556 [7] erstmalig darauf hingewiesen, dass der Auswertebereich bei Anwesenheit von Mikroporen zu kleineren Relativdruckwerten zu verschieben ist, um positive C-Werte zu erzielen. In diesen Normen waren aber keine objektiven Regeln zur Festlegung des BET-Bereichs für mikroporöse Adsorbenzien angegeben. Diese finden sich erst in der Neufassung der ISO 9277, nach der, basierend auf Untersuchungen von Rouquerol et. al. [8], die obere Begrenzung des BET-Auswertebereichs für mikroporöse Materialien aus dem Maximum der Funktion (12)

$$n_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) = f\left(\frac{p}{p_0}\right) \qquad (12)$$

zu bestimmen ist (siehe Abb. 5a). Diese Berechnungsvorschrift wurde bei der Auswertung der Ringversuchsmessungen für die Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-P108 angewendet.

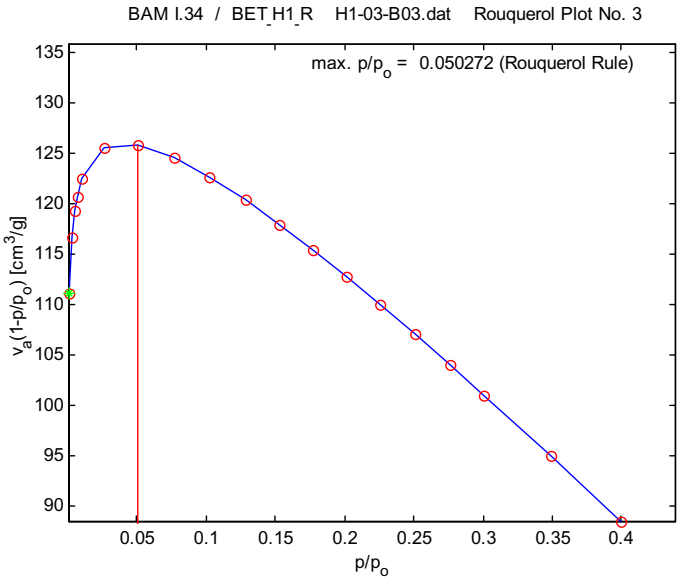

Abb. 5a Beispiel für die Bestimmung der oberen Grenze des BET-Auswertebereichs aus dem Maximum der Gleichung 12 (Original-Plot der BAM-Auswertesoftware)

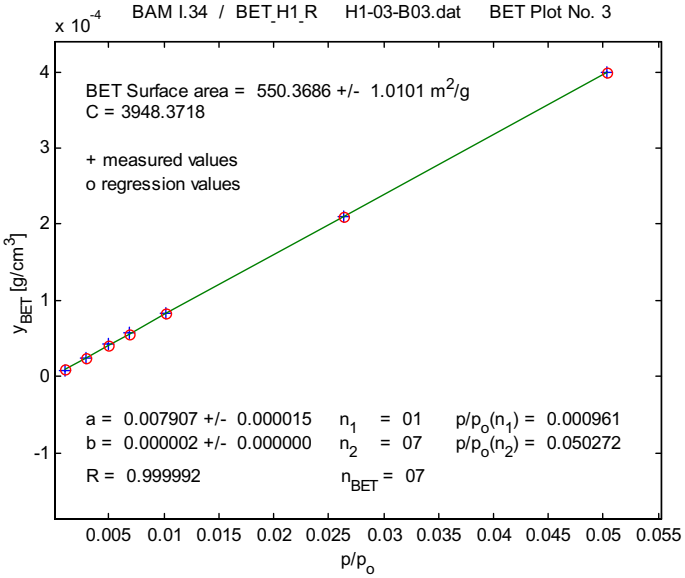

Abb. 5b BET-Gerade für die Daten aus Abb. 5a (Original-Plot der BAM-Auswertesoftware)

Als Richtwert für die untere Grenze des Auswertebereichs wurde p/p_0 = 0,001 gewählt, da unterhalb dieses Relativdruckwertes die Messpunktstreuung der Wiederholungsmessungen bei einem Teil der Laboratorien verglichen mit den Schwankungen der Messpunkte oberhalb von 0,001 deutlich vergrößert war.

Generell liegen die BET-Auswertebereiche für mikroporöse Adsorbenzien unterhalb von p/p_0 = 0,1.

6. Ergebnisse des Ringversuchs und statistische Unsicherheitsabschätzung

6.1 Berechnete Messplatzmittelwerte der spezifischen Oberfläche

Die Ergebnisse der Ringversuchsauswertung nach dem in 5.2 beschriebenen Algorithmus sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, entsprechende Grafiken zeigen die Abb. 6a und 6b.

Tabelle 8: Messplatzmittelwerte A_{BET}

Messplatz Nr.	A_{BET} in m^2/g	$s_{Instrument}$ in m^2/g	C_{BET}	Auswertebereich $(p/p_o)_{min}$	Auswertebereich $(p/p_o)_{max}$	auswertbare Messungen
02	557,4172	3,1184	3120,3	0,002032	0,041630	4 / 4
03	551,0915	2,9947	3966,9	0,000951	0,053849	5 / 5
04	549,9794	7,1476	3307,5	0,001135	0,051592	9 / 9
05	554,4014	0,7778	3414,5	0,001100	0,043194	5 / 5
06	567,7787	13,1309	4547,1	0,000100	0,049600	3 / 4
07	549,9947	5,0558	3142,3	0,001077	0,052229	5 / 5
08	553,9951	3,1062	2422,5	0,003422	0,041115	13 /13
09	543,1369	8,3501	6099,1	0,001000	0,050000	5 / 5
10	547,3748	2,1303	3103,2	0,001000	0,049100	5 / 5
11	553,1877	7,5083	12169,0	0,000010	0,058422	4 / 4
12	538,5192	0,3881	6169,6	0,001000	0,050000	5 / 5
13	541,9908	2,4201	3266,7	0,001204	0,055789	5 / 5
14	551,9457	2,3330	3385,1	0,000960	0,045800	5 / 5
15	550,3417	2,1941	3348,0	0,001089	0,039285	5 / 5
16	536,1633	1,2926	3279,6	0,000115	0,045624	5 / 5
17	558,5714	4,5175	3521,3	0,001100	0,049500	5 / 5
18	554,7706	5,6951	1034,7	0.000400	0,054200	5 / 5
19	538,6001	1,8377	3298,9	0,001338	0,051450	5 / 5
20	549,4533	1,4882	3437,6	0,001038	0,048064	5 / 5
21	539,1813	5,9777	3754,6	0,001000	0,041281	5 / 5
22	546,5963	3,9984	3233,5	0,001914	0,044428	8 / 8
24	553,4188	5,5055	3505,3	0,001018	0,050595	5 / 5
25	561,9434	6,0873	3985,3	0,000997	0,058566	5 / 5
26	553,6956	2,6433	3990,6	0,000836	0,042130	5 / 5
27	553,3998	5,9531	3007,0	0,000961	0,045798	5 / 5

Mittelwert der Messplatzmittelwerte	$<A_{BET}>$	550,2779	m^2/g
Standardabweichung der Messplatzmittelwerte	$s_{A_{BET}}$	7,6262	m^2/g
	$<A_{BET}> + 2\,s_{A_{BET}}$	565,5303	m^2/g
	$<A_{BET}> - 2\,s_{A_{BET}}$	535,0255	m^2/g
Messplatzanzahl	$n_{Instrument}$	25	

Anmerkung: Keine auswertbaren Datensätze von Messplatz 01 und Messplatz 23, da weniger als 4 Datenpunkte im Auswertebereich.

Die jeweilige obere Grenze des Auswertebereichs wurde nach Gleichung (12) berechnet, als Richtwert für die untere Grenze wurde ein Relativdruckwert von 0,001 gewählt, d. h. falls der erste Messpunkt des jeweiligen Labordatensatzes oberhalb von 0,001 lag, wurden alle

Messpunkte berücksichtigt, ansonsten wurde als untere Grenze des BET-Auswertebereichs der am dichtesten bei p/p_0 = 0,001 liegende experimentelle Datenpunkt verwendet.

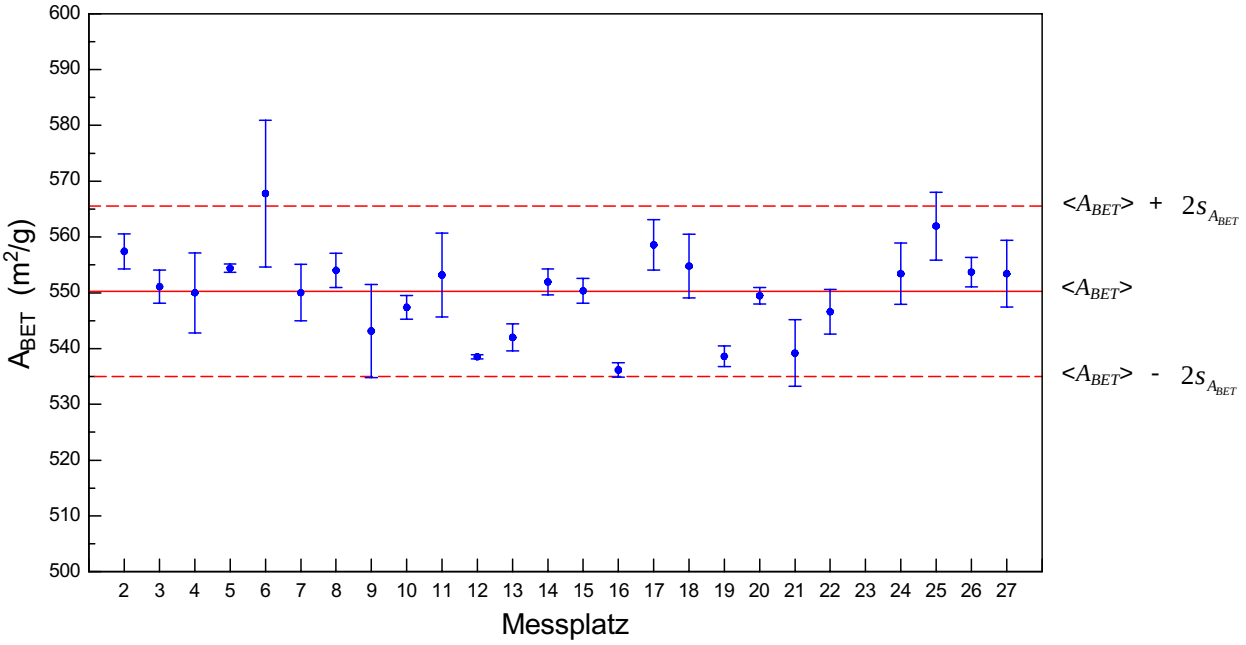

Abb. 6a Lage der berechneten Messplatzmittelwerte $A_{BET,i}$ mit den Unsicherheitsbalken $\pm 1 s_{Instrument,i}$ (messplatzinterne Streuung), geordnet nach aufsteigender Messplatznummer. $<A_{BET}>$ ist der Mittelwert der Messplatzmittelwerte und $s_{A_{BET}}$ die Standardabweichung der Messplatzmittelwerte (Ringversuchs-Standardabweichung).

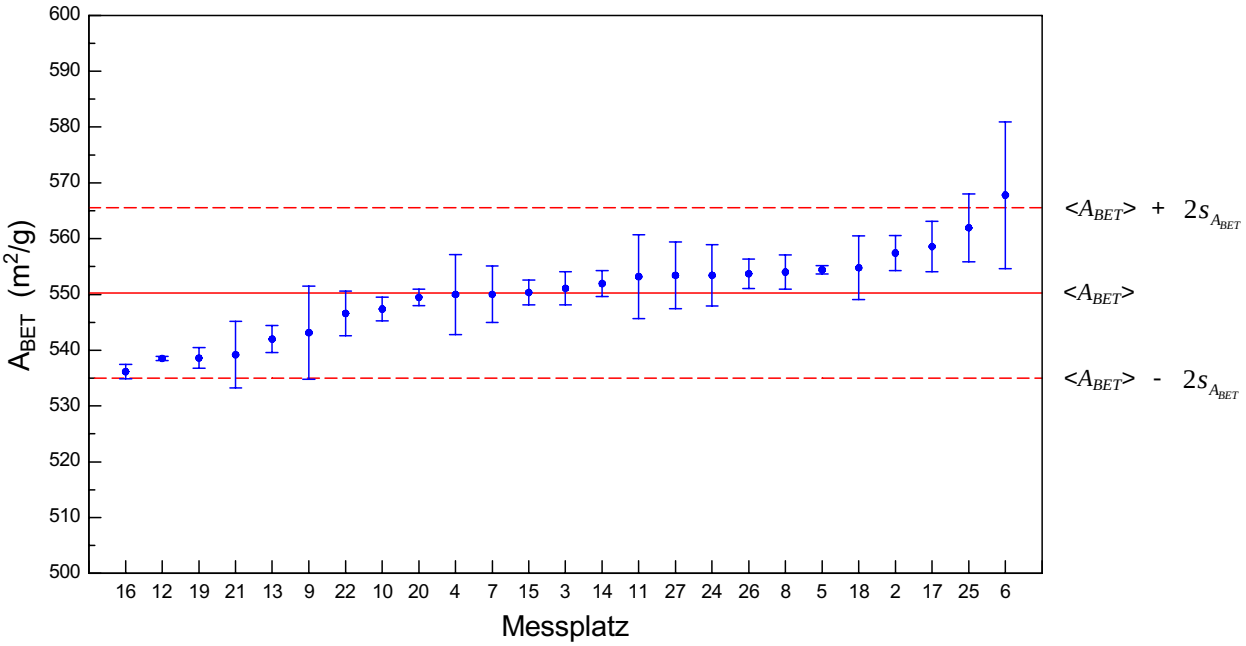

Abb. 6b Lage der berechneten Messplatzmittelwerte $A_{BET,i}$ mit den Unsicherheitsbalken $\pm 1 s_{Instrument,i}$ (messplatzinterne Streuung), geordnet nach aufsteigendem Messplatzmittelwert. $<A_{BET}>$ ist der Mittelwert der Messplatzmittelwerte und $s_{A_{BET}}$ die Standardabweichung der Messplatzmittelwerte (Ringversuchs-Standardabweichung).

6.2 Auswertung der Ergebnisse, zertifizierter Wert und Unsicherheit

Die Durchführung und Auswertung des Zertifizierungs-Ringversuchs erfolgte wie in 5.1 und 5.2 beschrieben nach ISO 9277 [2] auf der Basis des Leitfadens für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien [1]. Die Datenverarbeitung und statistischen Tests wurden unter Verwendung des Computer-Programm SoftCRM [9] durchgeführt.

6.2.1 Statistische Bewertung der Ringversuchsergebnisse

In die statistische Auswertung wurden alle von den Ringversuchsteilnehmern vorgelegten Messdaten (25 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 einen Ausreißer. Da der von dem entsprechenden Labor vorgelegte Mittelwert nicht als Ausreißer erkannt wurde, wurde der Datensatz beibehalten.
- Dixon-, Grubbs- und Nalimov-Test: Die Labormittelwerte enthalten keine Ausreißer. Lediglich der Nalimov-Test erkennt einen Labormittelwert als ausreißerverdächtig. Eine Entfernung des Datensatzes war auf dieser Grundlage nicht gerechtfertigt.

- Kolmogorov-Smirnov-Test: Der Hypothese, dass die 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 Abbildung 6 dargestellt.

Tabelle 9: Ringversuchsergebnisse für BAM-P108

	Mittelwert der Messplatzmittelwerte $\langle A_{BET} \rangle$	Standardabweichung des Mittelwerts der Messplatzmittelwerte $s_{A_{BET}} / \sqrt{n_{Instrument}}$	Beitrag der Innerlabor-Streuung (siehe 6.2.2) $\frac{1}{n_{Instrument}^2} \sum_{i=1}^{n} s_{Instrument,i}^2$
	in m^2/g		
BET-Oberfläche	550,278	1,526	1,018

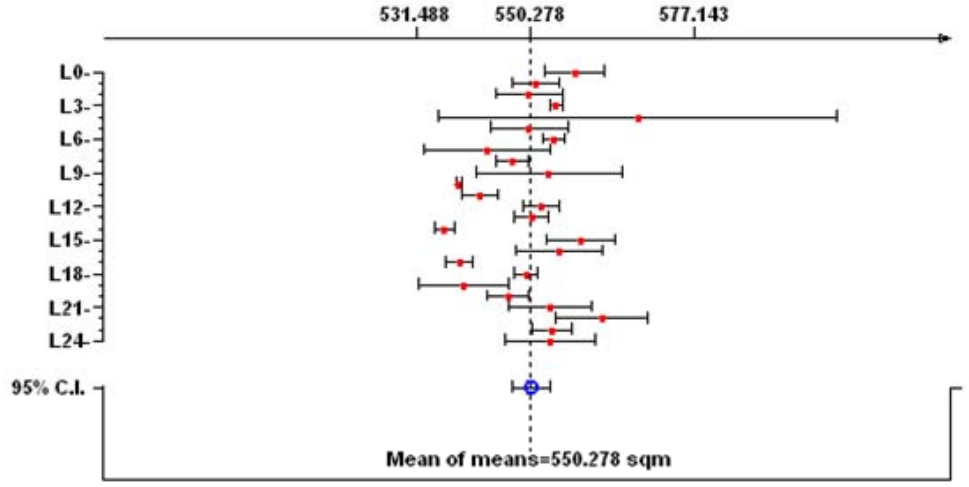

Abb. 7 Auftragung der Messplatzmittelwerte für BAM-P108 als SoftCRM-Grafik [9]. Die Unsicherheitsbalken zeigen hier die 95%-Vertrauensintervalle (95% C.I.) der jeweiligen Mittelwerte (rot). Blau dargestellt ist der Mittelwert der Messplatz-mittelwerte (Mean of the means) mit seinem C.I. Die Zahlenangaben auf der Abszisse kennzeichnen den Mittelwert der Messplatzmittelwerte sowie den kleinsten und größten Einzelwert aller Messplätze als Spannweite.

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

$$u_c^2(x_{cert}) = \frac{s_{A_{BET}}^2}{n_{Instrument}} + \frac{1}{n_{Instrument}^2}\sum_{i=1}^{n} s_{Instrument,i}^2 + u_{bb}^2$$

als Kombination der aus dem Ringversuch als Standardabweichung des Mittelwertes der Messplatzmittelwerte geschätzten Zwischenmessplatz-Streuung $s_{A_{BET}} / \sqrt{n_{Instrument}}$ (siehe 6.2.1), des Beitrages der Innermessplatz-Streuungen $s_{Instrument,i}$ (Unsicherheitspropagation), der gleichzeitig als Schätzer für eventuelle Inhomogenitäten innerhalb der Flaschen dient, sowie des Beitrages der Inhomogenität zwischen den Flaschen u_{bb} (siehe 3.1.2).

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 $x_{cert} = \langle A_{BET} \rangle$	Kombinierte Standard-Unsicherheit u_c	Erweiterte Unsicherheit $U = k \cdot u_c$ (mit k = 2)
	in m^2/g		
BET-Oberfläche	550	2,06	5

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

Aus den Ergebnissen der Ringversuchsmessungen abgeleitet wurde der BET-Auswertebereich für das Referenzmaterial BAM-P108 auf 0,001 ≤ p/p_0 < 0,05 festgelegt. In diesem Relativdruckbereich sollten mindestens 4 (besser aber 5 oder mehr) Messpunkte liegen. Für den Platzbedarf eines N_2-Moleküls ist der international akzeptierte Zahlenwert σ_{N_2} = 0,162 nm^2 [2], [3], [10] zu verwenden.

7. Literaturangaben

[1] Leitfaden für die Entwicklung von BAM-Referenzmaterialien
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin 2006
Web-Link: www.bam.de/pdf/service/referenzmaterialien/bam_rm_leitfaden.pdf

[2] ISO/CD 9277
Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method.
ISO, Geneva 2007

[3] 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

[4] 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

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

[6] ASTM D 4365
Test method for determining micropore volume and zeolite area of a catalyst.
1985, Rev. 1995

[7] ASTM D 6556
Test method for carbon black-total and external surface area by nitrogen adsorption.
2001

[8] Rouquerol, J. Llewellyn, P. and Rouquerol, F.
Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?
Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 160, 49 - 56,
Elsevier B. V., Amsterdam 2007

[9] 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

[10] 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