BET 表面積測定法における圧力測定*

谷 岡 守**・三 浦 和 久**

(昭和48年8月27日受理)

Pressure Measurements in the BET Method of Measuring the Surface Area of Powder Samples

Mamoru TANIOKA and Kazuhisa MIURA

(Department of Metal Engineering, Tsuyama Technical College, Tsuyama, Okayama)

(Received August 27, 1973)

Sources of the irreproducibility in measuring pressure by means of the BET adsorption apparatus with the zero-manometer are described. These have been examined experimentally and found to be caused by the contamination in the zero-manometer (ΔP_0), the vibration of mercury in the manometer (ΔP_v) and the differences in shape of mercury meniscus between the right and left tubes of the manometer (ΔP_m). In this paper, the new method of indirectly determining these systematic errors of pressure is proposed. The maximum values of the above errors, $(\Delta P_0)_{\max}$, $(\Delta P_v)_{\max}$ and $(\Delta P_m)_{\max}$ were (4.7 ± 0.5) Torr, ± 0.7 Torr and ± 0.2 Torr, respectively. In order to examine the effects of the above systematic errors on the surface area S , the simulation on the processes of S -measurement has been carried out using the computer, NEAC 3200 model 50 system. According to the results of simulation, the values of S for the samples, which were below 100 m^2 , were found to be scattered with the error of several tens per cent. On the basis of these results, the surface area S can be measured with the accuracy of $\pm 1\%$, and the technique of S -measurement can be mastered for about 10 days.

1. 緒 言

粉体の物性ならびに反応を取り扱う分野において通常用いられる BET 表面積測定法 (BET 法と略記) に関しては、古くから多くの研究がなされ、その代表的なものとしては、BET 装置の試作あるいは改良^{1),2)}, BET 理論の実験結果への適用^{1),2)}, 多分子層吸着理論の精密化^{3),4)}などがあげられるが、この表面積測定における具体的な諸量の測定およびそれらの精度などに関する総合的な吟味は不十分なように思われる。このため、BET 法で求められた表面積値の精度、換言すれば、この測定技術の熟練度は、結果論的に測定値の再現性の良否で判断されることになり、測定値の信頼性の根拠が、絶対測定の観点では若干あいまいであった。一方、測定技術そのものも、測定システムの複雑さ、測定条件の微妙さなどのために、その熟練に多くの年月を要していた。

本報においては、これら諸問題の原因がおもに全測定

過程の不十分なとらえ方にあるとして、BET 表面積測定の全過程を一つの多重間接測定システムとして把握し、諸量の測定の際の、系統的誤差の実験的検討および偶然誤差の誤差論的検討の結果 (特に圧力測定が問題であった) を基礎とする過程分析、さらに全過程を通しての誤差伝播のシミュレーションを行ない、これら検討の諸結果によって、表面積測定値の信頼性の根拠を明確にする。これらの概略を述べる際、題名にも示したように、BET 表面積測定システムの主要な直接測定量である圧力の測定、特にゼロ圧力計を備えた BET 装置を使用する場合の圧力測定^{5),6),7)}を中心に述べることにする。ただし、本報においては、BET 理論そのものには立ち入らず、その結果のみを使用する。

2. BET 法と圧力測定

Fig. 1 に著者らが使用している測定装置の概略を図示した。この装置は、ゼロ圧力計²⁾を備えた標準型 BET 表面積測定装置^{5),6),7)}である。

この図において、B は試料管であるが、同じ文字を用

* 昭和48年3月29日 第20回応用物理学関係連合学術講演会で講演

** 津山工業高等専門学校 金属工学教室 (岡山県津山市沼)

Fig. 1 Schematic representation of the BET adsorption apparatus.

A ₁ : Nitrogen gas storage	A ₂ : Helium gas storage
B: Sample tube	C: Gas burette
D: Dead space	E ₁ ~E ₁₁ : Stopcocks
F: Zero-manometer	G: Cushion
H: Mercury manometer	I: Geissler tube
J: Liquid nitrogen bath	K: Level cut on the sample tube
L: Zero-point level put on the zero-manometer	
M: Circulation of water at constant temperature	

いて、試料の占める空間を除いた活栓 E₅ 下の空間を B 空間と呼ぶ。試料管 B は標線 K まで常時液体窒素浴 J に浸漬してある。C は容積既知の空間で、その容積 V_i の値を、 $V_0 = 0$ ml, $V_1 = 5.01$ ml, $V_2 = 12.91$ ml, $V_3 = 24.97$ ml, $V_4 = 41.38$ ml, $V_5 = 61.29$ ml, $V_6 = 86.49$ ml, $V_7 = 113.64$ ml と変えることができる。斜線で示した D は死空間 (D 空間) と呼ばれる。また活栓 E₁~E₁₁ には真空用シリコングリースが用いられている。

本報において多重間接測定システムと呼んでいるものは、1つの物理量が、お互いに関連した幾つかの間接測定を通して、その最終段階で求められるときの測定システム全体のことであり、サブシステムとしての個々の間接測定は、幾つかの直接測定量の測定と、その測定結果に理論式などを適用して間接測定量を求める手続とからなっている⁸⁾。

Fig. 2 に多重間接測定システムとしての BET 表面積測定の構成と各サブシステム間の関連とを示した。この測定システムは、4つのサブシステム、すなわち (A) 死容積 V_a の間接測定、(B) 試料管死容積 V_{as} (B 空間の容積そのものではなく、 $V_{as} = T \sum V_i / T_i$ で表わされ

る一種の換算容積、ただし、液体窒素温度と室温との間の温度 T_j の He の体積を V_j で表わした) の間接測定、(C) 粉体への気体吸着量 n_{at} (圧力 P_i に対応する) の間接測定ならびに (D) 粉体表面積 S の間接測定からなるが、個々の測定操作、間接測定量の算出手続などについては文献^{5), 9)} を参照されたい。

Fig. 2 の (A), (B), (C) の3つの間接測定、すなわち理想気体の状態方程式 (著者らの測定条件では、この式を適用する際に生じる誤差¹⁰⁾ は、最大0.3%を越えない) を用いる測定においては、そのいずれの段階においても、圧力が主要な直接測定量であり、さらに BET 式^{1), 5), 9)}

$$\left. \begin{aligned} x_i &= \frac{P_i}{P_s}, \quad (0.05 < x_i < 0.35) \\ \frac{x_i}{n_{at}(1-x_i)} &= \frac{1}{n_{am}C} + \frac{(C-1)}{n_{am}C} x_i \\ S &= N s_m n_{am} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

を用いる (D) の段階では、初めの3つの間接測定の結果を表面積 S の算出に使用するので、BET 表面積測定において圧力測定がいかに重要な位置を占めているかが判る。ただし、この図においては、直接測定量である C 空

Fig. 2 Flowchart of the multiple system of indirect measurements in the BET method of measuring the surface area of powder.

Table 1 Experimental conditions of the author's surface area measurement.

Temperature of the circulated water (Min. Fig. 1); $(298.2 \pm 0.1)^\circ\text{K}$
Room temperature ; $(298.2 \pm 0.5)^\circ\text{K}$
Values of the C-space volume V_i (Cin. Fig. 1,); $5.01\text{ ml} \sim 113.64\text{ ml}, \pm 0.01\text{ ml}$
Values of the pressure read by means of the manometer P_i ; $40\text{ Torr} \sim 260\text{ Torr}, \pm 0.1\text{ Torr}$
Most probable value of the dead volume V_d (Din. Fig. 1); $(47.33 \pm 0.05)\text{ ml}$

間の容積 V_i を一つのパラメーターとして表わしてある。また(1)式では、 P_i は飽和蒸気圧、 x_i は相対圧、 n_{ai} は圧力 P_i のときの吸着気体のモル数、 n_{am} は単分子層を作る吸着気体のモル数、 C は吸着熱と関連した定数、 s_m は吸着の際1つの分子が占める面積、 N アボガドロ数である。

さらに具体的な表面積測定と関連して、著者らの実験条件（圧力の系統的誤差に関しては次項で述べる）を、Table 1 に示した。

Table 1 の実験条件の外に、液体窒素浴中での試料管の浸漬状態と関連した V_{ds} の系統的誤差が問題である。すなわち、液体窒素の蒸発のために、時間の経過と共に、試料管の浸漬状態、試料管内の温度分布が変わるので、 V_{ds} も変化する。著者らは上部の管径 9 mm の試料管を用いているが、浸漬条件を変えて V_{ds} を測定した結果、Fig. 1 の標線Kより 1 cm 高い位置に液体窒素表面を維持したとき 1.8 ml の V_{ds} の増加が見られた。一方、諸間接測定では、圧力を測定する一定時間(30秒)前に、標線Kに液体窒素表面を合わせるのであるが、この標線合

わせの誤差が $\pm 0.5\text{ mm}$ 程度であるので、これに伴う V_{ds} の誤差は $\pm 0.1\text{ ml}$ 程度となる。また V_{ds} 値は、試料管内の粉末量で異なるが、約 50 ml の場合、相対誤差は 0.2 % となる。

3. 直接測定量としての圧力Pの誤差

BET 表面積測定における圧力測定の位置付け、重要性については2項で若干述べたが、ここでは、Fig. 1 に示した装置による圧力測定での、圧力の誤差を詳細に吟味する。通常、直接測定量である圧力 P の誤差は、誤差論に基づいて統計的処理のできる偶然誤差 $\pm \delta P$ (最小自乗法によって算出される間接測定量の公算誤差はこの種の誤差に起因する) と、実験的あるいは理論的検討によって除去可能な系統的誤差 ΔP とに大別できる。さらに偶然誤差 $\pm \delta P$ は、圧力の読み取り誤差 (Table 1 参照) と、 ΔP が一定でない場合の系統的誤差のばらつき $\pm \delta(\Delta P)$ とが重なったもので、著者らの実験では、後述するように後者が支配的であった。本項では、当然除しておくべきものでありながら今まで除き得なかった系統

的誤差 ΔP の、測定方法、内容の検討ならびに除去方法を中心に述べる。

3.1 系統的誤差 ΔP の測定法

死容積 V_d が装置の1つの定数であるので、何らかの方法で V_d を正確に決定できれば、逆に、この V_d 値と Fig. 2, (A) での実測データとを用いて、この実測データに含まれる ΔP の間接測定が可能となる。すなわち死容積の間接測定の際の、6～7個の測定点 (V_i, P_i) が理想気体の状態方程式

$$P_i = \frac{nRT}{(V_i + V_d)} + \Delta P \quad (2)$$

を満足するとして、最小自乗法⁹⁾を適用し、 ΔP ならびにその公算誤差 $\pm \delta(\Delta P)$ を算出する。ここでは、 ΔP の測定条件についての考慮をしていないので、 ΔP は圧力に関する幾種類かの系統的誤差の和である。

ところで、従来の V_d の間接測定では、後述の3種類の系統的誤差、 ΔP_m , ΔP_e , ΔP_o のために、著者らの実験の場合、 V_d 値は 46 ml～52 ml と大きく変化し、正確な値を決定できない状況であったが、次項以下の諸検討の結果、系統的誤差を除いた実測データが得られるようになり、これらを用いて V_d の最確値、 $V_d = (47.33 \pm 0.05)$ ml が求められた。

ここで述べた ΔP の測定法は、BET 法に限らず、Fig. 1 の C, D に示した器具を圧力計に取り付ければ、種々の圧力計の系統的誤差の測定に利用できるものである。

3.2 系統的誤差 ΔP の内容の検討

著者らは、以下に述べる諸実験によって3種類の系統的誤差、すなわち水銀圧力計 (Fig. 1, H) 中での水銀メカニカスの形状と関連した誤差 ΔP_m 、ゼロ圧力計 (Fig. 1, F) の管壁の汚れに起因する誤差 ΔP_e ならびに水銀圧力計中での水銀の減衰振動と関連した誤差 ΔP_o を見出した。

3.2.1 ΔP_m

水銀圧力計において左右の管内の水銀メカニカスの形状が、圧力測定時に異なるため、これに関連した系統的誤差 ΔP_m を補正する必要がある (3.3.1 項参照)。ゼロ圧力計についても同様な誤差が見られるが、これは ΔP_e に含めて検討する。

3.2.2 ΔP_e

水銀圧力計 (管径 10 mm) ならびにゼロ圧力計 (管径 4 mm の細いガラス管を、 V_d の精度を上げるために使用) の水銀量は、活栓 E_{10} , E_{11} によって加減できるが、これらの活栓には真空用シリコングリースが用いられ、これが長時間の間に管内にしみ出て、圧力計の管壁、特に常時水銀メカニカスが接している付近の管壁を汚している。この汚れは、水銀を外部に流出させた後、50

wt.% KOH 水溶液による処理、水洗脱気乾燥、クロム酸混液による処理、水洗脱気乾燥を繰り返すことで充分洗浄できる。この間に水銀の汚過を行ない水銀中の異物を物理的に除去している。

著者らは、 ΔP_e の原因、性質を明確にするため、3.3 項で述べる方法で ΔP_m , ΔP_o を除去した実測データを使用して以下の実験を行なった。すなわち、Fig. 3 に示したゼロ圧力計の管壁の汚れと関連した条件と、2つの圧力計底部を軽く叩くか叩かないかと言う条件とを組み合わせ、圧力計の洗浄直後より長時間にわたる ΔP_e の時間的変化を測定し、その結果を Fig. 4 に示した。

Fig. 3 の条件 A, B に相当する Fig. 4 の測定結果を比較することで、 ΔP_e がおもにゼロ圧力計の標線 L (Fig.

Fig. 3 Two different conditions connected with the treatment of zero-manometer.

Condition A: Strong contamination of L level on the wall of tubes (Lin Fig. 1),

Condition B: Weak contamination of L level on the wall of tubes.

Fig. 4 Plots of the measured values of ΔP_e vs. time after washing.

A: Condition A in Fig. 3, Suffix "1": No pat upon the manometers,
B: Condition B in Fig. 3, Suffix "2": Pat upon the manometers.

1, L 参照) 付近の汚れに依存していることが判り, この事実に基づいて, ΔP_e をゼロ圧力計の管壁の汚れに起因する誤差と名付けた. また条件 A の場合, 圧力計底部を叩く操作によって ΔP_e は半分位に減じられているが, 条件 B の場合には ΔP_e の値は小さく, ほとんど時間の経過ならびに底部を叩く操作とは無関係になっている. この図には示していないが, 連続的に ΔP_e 測定を行なったときの ΔP_e のばらつきは, 条件 A の方が条件 B に比して小さく, これらの実験結果から, ゼロ圧力計の標線 L 付近の汚れは, 条件 A の場合連続的かつ安定に発達している (100分~200分程度の1つの間接測定では ΔP_e はほとんど変化しない) が, 条件 B の場合にはかなり不安定な状態にあると推測される. この外, ΔP_e は一種の静止摩擦力的な力であるので, 測定の際, 常に最大値が得られるように注意する必要がある.

3.2.3 ΔP_e .

水銀圧力計中での水銀の減衰振動の影響を検討するために, 3.3 項の方法で ΔP_e , ΔP_m 補正を行った実測データを使用し, Fig. 4 の A₂ と同じ条件で, ゼロ圧力計の標線 L に水銀メニスカスを合わせてからの時間と, 3.1 項の方法で求めた圧力の系統的誤差 (ΔP_e と名付けた)

との関係を求め, Fig. 5 に示した. ただし, この図は圧力計洗浄直後のデータを使用したものである.

この図から水銀の減衰振動は, 圧力計洗浄直後でも, ほぼ 15分~20 分間放置すれば減衰してしまい, $\delta(\Delta P_e)$

Fig. 5 Plots of the measured values of ΔP_e vs. time after patting upon the manometers.

程度のばらつきを残すだけとなる事が判る。

以上の検討を総括すれば、このような系統的誤差を除き得なかった場合、圧力測定値には、最大

$$\left. \begin{aligned} (\Delta P_e)_{\max} &= (4.7 \pm 0.5) \text{ Torr} \\ (\Delta P_v)_{\max} &= \pm 0.7 \text{ Torr} \\ (\Delta P_m)_{\max} &= \pm 0.2 \text{ Torr} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

程度の誤差が含まれていたことになる。ただし、 $(\Delta P_m)_{\max}$ は 3.3 項の補正を行わなかった場合の最大値、 $(\Delta P_v)_{\max}$ は放置時間 2 分の場合の値である。

3.3 系統的誤差 ΔP の補正または除去

3.3.1 ΔP_m の補正

Fig. 6, A において、 P_a は見掛けの圧力値、 ΔP_l 、 ΔP_r は水銀圧力計での左右の管内の水銀メニスカスと関連した補正項 (ΔP_l または ΔP_r を $\Delta P_{l,or,r}$ で表わす) であり、補正後の圧力 P は、

$$\left. \begin{aligned} P &= P_a + \Delta P_m \\ \Delta P_m &= \Delta P_r - \Delta P_l \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

で表わされる。

$\Delta P_{l,or,r}$ は下記の近似的取り扱いによって求めた。厳密には文献^{(11),(12),(13)}を参照されたい。Fig. 6, B に示すように、種々の高さの水銀メニスカスを、それぞれの h 値に対応した半径 R の球の一部で近似し、図中の斜線部分に働く重力 W と、接触角 θ のときの、表面張力 γ の分力 $2\pi r \gamma \cos \theta$ とを種々の h 値について算出し、これらの値を、

$$\Delta P_{l,or,r} = \frac{W + 2\pi r \gamma \cos \theta}{\pi r^2} \quad (5)$$

に代入し、水銀メニスカスの高さ h と $\Delta P_{l,or,r}$ との関係を求め、その結果を Fig. 7 に示した。ただし、Fig. 7

Fig. 6 Mercury meniscus in the manometer (Hin Fig. 1).

Fig. 7 Plots of the calculated values of $\Delta P_{l,or,r}$ vs. meniscus height h .

の関係を求めるために、 $r = 0.5 \text{ cm}$ 、 $\gamma_{25^\circ\text{C}} = 474 \text{ dyne cm}^{-1}$ (文献⁽¹⁴⁾の温度、表面張力関係の内挿値)、 $\rho_{25^\circ\text{C}} = 13.535 \text{ g cm}^{-3}$ ⁽¹⁵⁾などの値を用いた。

3.3.2 ΔP_v の補正

著者は、 ΔP_v のばらつきの小さい条件すなわち Fig. 4 の条件 A₂ で圧力測定を行っているが、諸間接測定での圧力の ΔP_v 補正のために、それぞれの間接測定の前後で ΔP_v 測定を行い、この 2 つの ΔP_v 値の平均を圧力の ΔP_v 補正に使用している。もちろん、 ΔP_v 測定、諸間接測定の実測データには、 ΔP_m 補正、 ΔP_r の除去を行ったものを使用しなくてはならない。また圧力計洗浄直後では、 $\Delta P_v = (0 \pm 0.5) \text{ Torr}$ である。

3.3.3 ΔP_e の除去

Fig. 5 の実験結果に基づけば、ゼロ圧力計の標線 L に水銀メニスカスを合わせて 20 分以上放置して圧力を測定したときには、 ΔP_e は除去されていることになる。

以上の諸補正を行なった後でも、圧力測定値は、おもに ΔP_v のばらつき程度の偶然誤差を含んでいるので、その点注意を要する。

4. ΔP の V_a 値、 S 値への影響

2 項では、BET 表面積測定と言う多重間接測定システムにおいて圧力測定がかなめになっていること、3 項では、ゼロ圧力計を備えた装置を使用する場合に 3 種類の圧力の系統的誤差が含まれていることなどを述べたが、ここでは、従来の表面積測定において、系統的誤差

$\Delta P = \Delta P_e + \Delta P_o + \Delta P_m$ が、どのように諸間接測定量に影響していたかを電子計算機 (NEAC 3200 モデル50システム) を用いたシミュレーションによって検討する。以下の検討には、Fig. 2 の各間接測定の実測データとして、系統的誤差を含まぬものを使用する。

4.1 ΔP の V_d 値への影響

ΔP 値として 0 Torr から 0.5 Torr 刻みで 5 Torr までの値 $\Delta P_j (j = 1, 2, \dots, 10)$ のそれぞれについて、系統的誤差を含まぬ実測データ (V_i, P_i) ($i = 1, 2, \dots, 7$) の代りに ($V_i, P_i + \Delta P_j$) を用いて $V_{d,j}$ を求め、その結果を Fig. 8 に示した。

この V_d の最大値と最小値との差を ΔV_d で表わすと、 $(\Delta V_d/V_d) \times 100$ (%) は最大11%となる。

4.2 ΔP の S 値への影響

従来の測定では、一度死容積 V_d (ある ΔP 値に対応する) を測定すれば、その後何回表面積を測定しても、その計算手続きに同じ V_d 値を用いるのが普通である。このため、Fig. 2 の手続きで求められる粉体の表面積値 S は、 V_d 測定の際の ΔP と、 $V_{d,s}$ ならびに $n_{a,i}$ 測定の際の $\Delta P'$ とに大きく依存することになる。ただし、 $V_{d,s}$ 、 $n_{a,i}$ の測定は連続的に行われるので、 ΔP はほとんど変化せず、同じ ΔP 値が使用できる。4.1 項と同様な方法で、全表面積 22 m^2 の ZnO についての実測データを処理したところ、Table 2 に示した ($\Delta P, \Delta P'$) と比表面積 S/m との関係が得られた。ただし、 m は粉体の質量であ

Fig. 8 Plots of V_d vs. ΔP , obtained by the simulation of the dead volume measurements.

Table 2 Calculated values of S/m corresponding to the values of ($\Delta P, \Delta P'$) obtained by the simulation of surface area measurements.

(ΔP): Systematic error of pressure in the V_d measurement,

($\Delta P'$): Systematic error of pressure in the $V_{d,s}$ and $n_{a,i}$ measurements,

*: The maximum and the minimum of S/m due to ($\Delta P, \Delta P'$),

**: The value of S/m corresponding to ($\Delta P = 0 \text{ Torr}, \Delta P' = 0 \text{ Torr}$)

ΔP		ΔP_0	ΔP_2	ΔP_4	ΔP_6	ΔP_8
		0.00	1.00	2.00	3.00	4.00
$\Delta P'$	V_d	47.33	48.37	49.43	50.47	51.57
ΔP_0	0.00	4.479**	5.024	5.588	6.147	6.718*
ΔP_1	0.50	4.210	4.752	5.312	5.869	6.437
ΔP_2	1.00	3.944	4.481	5.038	5.591	6.157
ΔP_3	1.50	3.679	4.212	4.764	5.314	5.877
ΔP_4	2.00	3.416	3.945	4.493	5.039	5.599
ΔP_5	2.50	3.156	3.679	4.223	4.766	5.322
ΔP_6	3.00	2.898	3.416	3.955	4.493	5.046
ΔP_7	3.50	2.643	3.155	3.688	4.222	4.771
ΔP_8	4.00	2.391*	2.897	3.425	3.954	4.498

$\Delta P, \Delta P'$; Torr, S/m ; m^2g^{-1} , V_d ; ml.

る。

表中の*印は、 $\Delta P = 0 \text{ Torr}, \Delta P' = 0 \text{ Torr}$ の場合の S/m 値 (補正された値 $(S/m)_0$) であり、*印は、 S/m の最大値および最小値である。この差を $\Delta(S/m)$ で表わす。さらに種々の表面積値 S を持つ諸試料について同様な検討を行い、 S と $[\Delta(S/m)/(S/m)_0] \times 100$ (%) との関係性を求め、Fig. 9 にその結果を示した。

この図を見れば、粉体の表面積 S が 100 m^2 以下の場合、 S 値は ΔP 値の影響を大きく受けていることが判る。

この外、 $\pm \delta(\Delta P)$ をも含んだ圧力の偶然誤差ならびにその他の直接測定量の偶然誤差の伝播の問題は、1つ1つの間接測定について吟味、処理されるもので、各間接測定量の公算誤差は、これら直接測定量の偶然誤差に支配される。しかしながら、系統的誤差を含まない実測データを使用し、最小自乗法によって求められた間接測定量の値は、あたかも真の値のように (すなわち最確値である)、次の段階での間接測定量の算出に使用してよい。

5. 結 言

著者らは、ゼロ圧力計を備えた装置による BET 表面積測定を、圧力を主要な直接測定量とした多重間接測定

Fig. 9 Plots of the relative error of S/m vs. S , obtained by the simulation of the surface area measurements.

Relative error = $(\Delta S/m)/(S/m)_0 \times 100(\%)$

$(\Delta S/m)$: Differences between the maximum and the minimum of S/m due to $(\Delta P, \Delta P')$ (cf. Table 2),

$(S/m)_0$: S/m value corresponding to $(\Delta P = 0 \text{ Torr}, \Delta P' = 0 \text{ Torr})$.

システムとして捉え、初め各サブ測定システムの誤差論的検討を行ったが、この段階では最終的に求められる表面積値の大きな誤差を説明できなかった。この問題を解明するいとぐちとなったのは通常余り注意がなされていない死容積 V_d の測定であった。著者らは、装置定数である V_d 値が、誤差論的検討によって求められた V_d 誤差に比して大きな測定誤差を持つことから、 V_d の間接測定と関連した直接測定量に何らかの系統的誤差が含まれると推定し、種々の予備実験を行い、圧力に3種類の系統的誤差 $\Delta P_m, \Delta P_e, \Delta P_v$ ($(\Delta P_m)_{\max} = \pm 0.2 \text{ Torr}$, $(\Delta P_e)_{\max} = (4.7 \pm 0.5) \text{ Torr}$, $(\Delta P_v)_{\max} = \pm 0.7 \text{ Torr}$) が含まれていることを確認し、それらの補正法を見出した。この結果、粉体表面積値は $\pm 1\%$ の精度で測定できるようになり、一方その測定技術も7~10日で習熟できるものとなった。さらに、諸量に対する実験的ならびに誤差論的検討の結果と、全測定過程を多重間接測定システムとして総合的に捉えることによって、表面積値の信頼度が保証されたことになる。

また別の面から見れば、著者らの見出した系統的誤差 ΔP の間接測定法は、通常圧力の系統的誤差の評価が実際困難な場合が多いことから、他の方面にも活用できると思われる。

最後に、現在行われている表面積測定のシミュレーションを行い、従来の方法での著者らの測定値の大きなばらつきを、この結果によって説明した。これによれば、表面積 100 m^2 以下の試料については、 ΔP のために数十%以上の誤差が表面積測定値に含まれていたことになる。

終わりに、本研究と関連して多くの御助言を頂いた岡山大学理学部、森本哲雄教授ならびに長尾真彦博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller: J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.
- 2) W. G. Frankenburg: J. Am. Chem. Soc. **66** (1944) 1827.
- 3) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller: J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 1723.
- 4) M. A. Cook: J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2925.
- 5) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎: 粉体 (丸善, 1962) p. 137, p. 346.
- 6) 粉体工学研究会: 粉体の粒度測定法 (養賢堂, 1967) p. 256.
- 7) オアー, ダアラアバル (牟田明徳, 角田光雄共訳): 粉体の測定 (産業図書, 1968) p. 129.
- 8) 本間仁, 春日屋伸昌: 次元解析・最小2乗法と実験式 (コロナ社, 1957) p. 169.
- 9) 慶伊富長: 吸着 (共立出版, 1965) p. 99.
- 10) 中山勝矢: 電気試験所研究報告, 701号 (1969) p. 25.
- 11) 同上 p. 37.
- 12) 中山勝矢: 真空 **11** (1968) 156.
- 13) K. Nakayama, Y. Akiyama and H. Hashimoto: Vacuum **18** (1968) 65.
- 14) National Academy of Science: *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, VI (Mc Graw-Hill, 1929) p. 440.
- 15) 日本化学会: 化学便覧基礎編II (丸善, 1966) p. 433.