



InstruQuest, Inc.
January, 2024

Edu-Pyc™ 101 Edukacyjny Piknometr Gazowy (Helowy), Teoria i Praktyka

Jan Malczyk

Piknometr gazowy (helowy) służy do pomiarów objętości (gęstości) głównie próbek w stanie stałym (proszków, gąbek (pianek), itp.). Opracowano wiele zautomatyzowanych modeli do zastosowań ogólnych lub specjalistycznych, a popularność piknometrów rośnie ze względu na to, że są one niezbędnymi narzędziami do charakteryzacji materiałów. Jednak producenci instrumentów mają tendencję do tworzenia „dobrze wykończonych”, ale drogich modeli, które są dedykowane tylko do konkretnego zadania, z większym naciskiem na obsługę „czarnej skrzynki” za pomocą oprogramowania, niż na zapewnienie solidnego zrozumienia teorii i działania samego instrumentu.

Głównym celem wprowadzenia Edu-Pyc™ 101 (cytowanego w dalszej części tekstu bez znaku markowego) jest skupienie się na edukacyjnych i praktycznych aspektach piknometrii poprzez dostarczenie prostego sprzętu umożliwiającego zdobycie praktycznego doświadczenia, a także osiągnięcie podstawowej wiedzy na temat tej metody. Zdecydowanie zaleca się zrozumienie teorii, ponieważ to proste zastosowanie prawa gazu doskonałego $pV = nRT$ jest stosowane w wielu znacznie bardziej złożonych instrumentach wolumetrycznych.



Rys. 1. Wersja poglądowa piknometru Edu-Pyc 101

Edu-Pyc 101 jest piknometrem gazowym obsługiwany ręcznie, dostarczany jako kompletne urządzenie. Jest to otwarta konstrukcja z minimalnym wyposażeniem potrzebnym do przeprowadzenia eksperymentów związanych z pomiarami objętości (gęstości) próbek. Wszystkie komponenty są łatwo dostępne dla użytkownika, co ułatwia naukę i wszelkie modyfikacje.

Rozdzielacz 3-drożny w lewym górnym rogu przeznaczony jest do podłączenia gazu, którego ciśnienie wskazuje wskaźnik podłączony do tego rozdzielacza. Typowo instalowana złączka (Swagelok®, złącze zaciskane, 1/8" NPT) obsługuje rurki o średnicy zewnętrznej 1/8 cala, ale można użyć inne złączki jeśli są

bardziej odpowiednie. Z rozdzielacza 3-droznego gaz jest doprowadzany do reduktora ciśnienia, który służy do ustawienia wymaganego poziomu ciśnienia dla danego doświadczenia. Po wyregulowaniu, ciśnienie wskazuje dodatkowy wskaźnik dołączony do reduktora. Wyjście z regulatora ciśnienia jest podłączone do skrajnego lewego zaworu przełączającego Wł./Wył., który umożliwia zwiększenie ciśnienia w komorze referencyjnej. Ciśnienie ustalone w komorze referencyjnej jest wskazywane przez manometr cyfrowy (zasilany bateryjnie). Środkowy zawór przełączający (rozprężanie, Wł./Wył.) łączy komorę referencyjną z komorą próbki i umożliwia rozprężanie gazu, jeśli jest on włączony (dźwignia do góry). Trzeci zawór przełączający (wydech) podłączony jest bezpośrednio do komory próbki i umożliwia obniżenie ciśnienia gazu do wartości atmosferycznej. Chociaż zawory przełączające są typu Wł./Wył., mogą się jednak różnić konstrukcją. Na przykład dźwignia lewego zaworu jest obrotowa i umożliwia przepływ tylko wtedy, gdy dźwignia zostanie ustawiona w położeniu wzdłuż trzpienia zaworu.

Aby uzyskać dostęp do komory próbki, duże pokrętko radełkowane należy obrócić w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara na tyle, aby umożliwić przesunięcie ramienia do pozycji spoczynkowej do przodu lub do tyłu. Następnie można podnieść pokrywę komory próbki. Dostarczony pojemnik na próbki z hermetycznie zamkniętą pokrywą przeznaczony jest do umieszczania próbki lub kulki kalibracyjnej. Magnetyczne narzędzie umożliwia wygodne wkładanie i wyjmowanie kulki kalibracyjnej.



Rys. 2. Otwarta komora próbki z umieszczonym w niej pojemnikiem na próbki.

Prezentowany instrument może podlegać wielu modyfikacjom, a użytkownicy mogą wprowadzać własne dostosowania. Zakładając integralność mechaniczną układu (brak przecieków), manometr cyfrowy jest najbardziej decydującym czynnikiem o dokładności pomiarów (i kosztach urządzenia). Wybór manometru cyfrowego będzie zależał od rodzaju zastosowania. Do celów dydaktycznych można zastosować tańszy cyfrowy manometr (przetwornik ciśnienia), na przykład o dokładności około 0,50% albo 0,25% pełnej skali. Do przeprowadzenia bardziej dokładnych pomiarów należy zastosować przetworniki o dokładności równej lub lepszej niż 0,1%, ale mogą one być dość drogie. Można zastosować dowolny przetwornik ciśnienia/manometr z przyłączem 1/4" NPT.

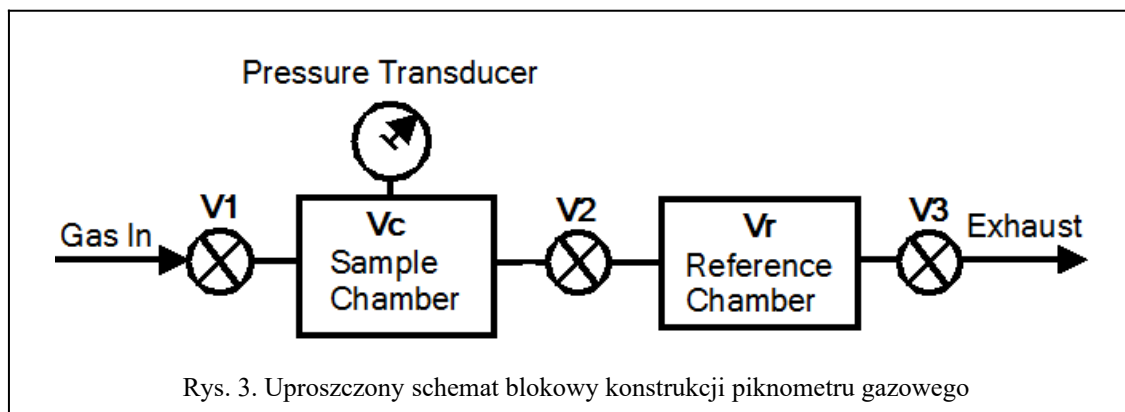
Zautomatyzowane piknometry gazowe (helowe) oferują zaawansowane oprogramowanie, wygodę, i są preferowanym wyborem w zastosowaniach związanych z kontrolą jakości, gdy należy przeprowadzić wiele pomiarów dziennie. Jednakże do sporadycznego oznaczania objętości (gęstości) próbek ten piknometr może być bardzo przydatny, szczególnie w zastosowaniach terenowych, ponieważ nie jest potrzebne zewnętrzne zasilanie elektryczne, a mała sprężarka powietrza (lub nawet ręczna pompka) może służyć jako źródło gazu. Ponieważ nie ma zaworów uruchamianych elektrycznie, nie dochodzi do gromadzenia się ciepła wytwarzanego przez cewki zaworów ani nie ma problemu z małymi nieszczelnościami powodowanymi przez zawory elektroniczne małej mocy. Solidna konstrukcja może służyć przez dziesięciolecia eksploatacji, a użytkownik może ją łatwo zmienić lub zmodyfikować w razie potrzeby.

Wytrzymały pojemnik z anodowanego aluminium na próbki może być hermetycznie zamknięty, jeśli w jego pokrywie jest zamontowana uszczelka (O-ring). W pokrywie pojemnika próbki zainstalowany jest spiekany filtr ze stali nierdzewnej, który ogranicza/eliminuje wydostawanie się drobnych proszków podczas zmian ciśnień. Można stosować filtry o różnej porowatości (np. 2, 5, 10, 20, 40 mikronów). Kulka kalibracyjna o średnicy 45 mm lub 1,75 cala z łatwością mieści się w tym pojemniku na próbki.

Podstawowa funkcjonalność i teoria

Piknometr gazowy (helowy) to przyrząd laboratoryjny lub terenowy, który mierzy objętość (gęstość) materiałów metodą wypierania gazu, stosując prawo gazu doskonałego, $pV = nRT$. Nazwa „Piknometr helowy” była szeroko stosowana w latach osiemdziesiątych, głównie w celach marketingowych nowych zautomatyzowanych piknometrów, w których szybkość działania i stosowanie helu były głównymi atutami w porównaniu z powszechnymi wówczas piknometrami mechanicznymi. Praktycznie można zastosować dowolny (obojętny) gaz, który nie reaguje z próbką, a dla większości próbek wyniki są nie do odróżnienia w przypadku użycia helu lub azotu.

Podstawowa konfiguracja składa się z dwóch komór, z dostępnej dla użytkownika komory próbki V_c (Sample Chamber) i dodatkowej objętości zwanej komorą odniesienia lub referencyjną V_r (Reference Chamber), często więcej niż jedną. Zwykle stosuje się co najmniej trzy zawory: pierwszy (V_1) dostarcza gaz do komory próbki (zawór sprężający), drugi (V_2) umożliwia rozprężanie gazu z próbki do komory referencyjnej (zawór wyrównawczy lub rozprężający), a trzeci zawór (V_3) uwalnia gaz do atmosfery w celu ustalenia wartości ciśnienia atmosferycznego P_a (zawór wydechowy, wydmuchowy).



Istnieją również inne konstrukcje, w których położenie komór próbki i odniesienia jest odwrócone, lub podłączenia zaworów mogą być inne (np. zawór V_3 można podłączyć do V_c , a wydmuch odbywa się przez komorę próbki a nie przez komorę odniesienia tak jak w powyższym schemacie. Ponieważ zwykle używany jest jeden przetwornik ciśnienia, preferowane jest jego podłączenie do komory próbki, gdy mają być realizowane dodatkowe techniki analityczne przy wykorzystaniu zasobów piknometru i dodatkowego sprzętu pomocniczego. Generalnie, konstrukcje piknometrów mogą być bardzo zróżnicowane i bardziej skomplikowane. Zawsze należy przestudiować konkretny schemat blokowy, aby zrozumieć funkcjonalność danego instrumentu. Warto wiedzieć, że równania wyprowadzone dla schematu blokowego jak na rys. 3 lub dla odwróconych pozycji V_c i V_r są nieco różne.

Objętość komory próbki może być modyfikowana przez użytkownika w tym sensie, że do komory próbki można wprowadzać różne pojemniki i adaptory redukujące objętość. Objętość komory referencyjnej ma pozostać stała i w większości piknometrów nie ma do niej bezpośredniego ani łatwego dostępu. Ogólnie objętości tych dwóch komór są początkowo nieznanne. Wykorzystując przedmiot o znanej objętości, zazwyczaj bardzo precyzyjną kulkę metalową, objętość komory referencyjnej można wyznaczyć w tzw. procesie kalibracji. Gdy znana jest objętość komory referencyjnej, można następnie zmierzyć objętość komory próbki, z próbką, jak i bez niej. Ten proces jest opisany bardziej szczegółowo poniżej.

Typowa sekwencja operacji piknometru składa się z trzech etapów:

- 1. Otwarcie zaworu V1, zwiększenie ciśnienia komory próbki do ciśnienia Pp i zamknięcie zaworu V1.** Po osiągnięciu stabilnej wartości ciśnienia należy zarejestrować ciśnienie Pp.
- 2. Rozprężenie (ekspansja) gazu do komory referencyjnej poprzez otwarcie zaworu V2 (V3 i V1 pozostają zamknięte).** Po otwarciu zaworu V2 ciśnienie Pd będzie takie samo w obu komorach Vc i Vr. Dobrą praktyką jest tymczasowe otwarcie i zamknięcie zaworu V3, aby upewnić się, że w komorze odniesienia panuje wyłącznie ciśnienie atmosferyczne, zanim zawór V2 zostanie otwarty. Gdy ciśnienie osiągnie stabilną wartość Pd, można zamknąć zawór V2 i dokonać rejestracji wartości Pd.
- 3. Wypuszczenie gazu do atmosfery poprzez otwarcie zaworów V3 i V2.** Przetwornik odczyta wtedy ciśnienie atmosferyczne, Pa. W przypadku użycia przetwornika ciśnienia bezwzględnego zarejestrowana wartość będzie bliska ciśnieniu atmosferycznemu (standardowa wartość to 101,325 kPa na poziomie morza), ale w przypadku tzw. przetworników typu manometrycznego wartość Pa będzie bliska 0 kPa.

Powyższa sekwencja działania zaworów składająca się ze zwiększania ciśnienia, rozprężania i uwalniania gazu oraz rejestrowania ciśnień Pp, Pd i Pa jest stosowana na każdym etapie doświadczalnym wyznaczania objętości lub kalibracji. Cykl taki można powtarzać wielokrotnie, aby uzyskać statystykę powtarzalności. Należy jasno zrozumieć, że odchylenie standardowe takich statystyk nie jest miarą rzeczywistej dokładności pomiarów objętości, ponieważ w zautomatyzowanych piknometrach powtarzalność może być bardzo dobra, ale wyniki mogą być odległe od rzeczywistych w przypadku nieprawidłowego działania piknometru (najczęściej poprzez wyciek gazu z zaworu).

Przeprowadźmy pierwsze doświadczenie z „pustą” komorą pomiarową (co znaczy, że nie ma w niej próbki ani kuli kalibracyjnej, ale można w niej umieścić odpowiedni pojemnik na próbki lub inny sprzęt). Gdy komora próbki znajduje się pod ciśnieniem, liczba moli gazu w niej wynosi $P_{p1} \cdot V_c / (R \cdot T_c)$. W tym czasie liczba moli w komorze odniesienia pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi $P_{a1} \cdot V_r / (R \cdot T_r)$. Po rozprężeniu i ustaleniu takiego samego ciśnienia w obu komorach Pd1, całkowita ilość gazu zostaje zachowana. Zakłada się, że temperatura podczas sprężania i rozprężania nie zmienia się, a temperatura komory próbki Tc i komory odniesienia Tr jest taka sama $T_c = T_r = T$. Zatem równanie masy można zapisać jako:

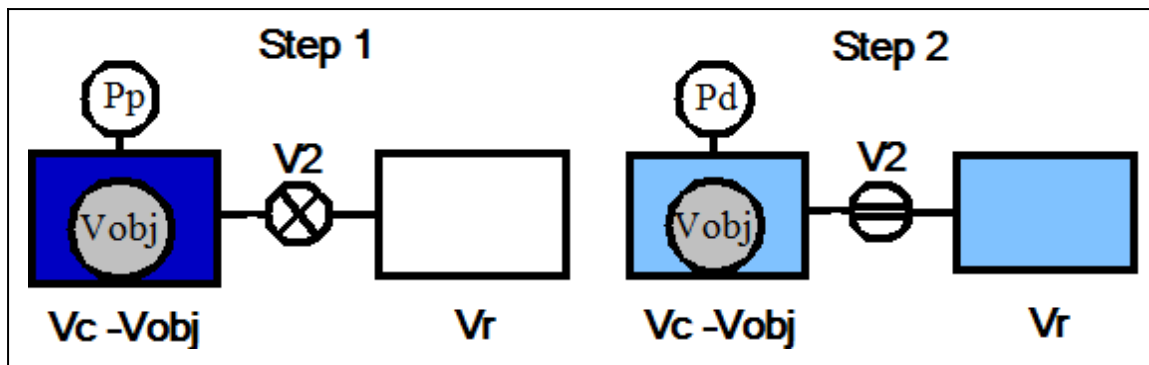
$$\frac{P_{p1} \cdot V_c}{R \cdot T} + \frac{P_{a1} \cdot V_r}{R \cdot T} = \frac{P_{d1} \cdot (V_c + V_r)}{R \cdot T} \quad \text{Równ. 1}$$

Indeks dolny 1 oznacza zbiór ciśnień w pierwszym doświadczeniu, a kolejne wartości indeksu stosowane są w kolejnych doświadczeniach (cyklach). Po prostych manipulacjach powyższy wzór można przekształcić do następującej postaci:

$$V_c = V_r \cdot \frac{P_{d1} - P_{a1}}{P_{p1} - P_{d1}} \quad \text{Równ. 2}$$

Z równania 2 wynika, że jedno doświadczenie, w którym znane są trzy wartości ciśnienia, zapewnia jedynie zależność pomiędzy Vc i Vr i że potrzebna jest dodatkowa relacja aby określić jedną z tych objętości. Strategia polega na zmianie objętości jednej z komór o znaną wartość. Zmniejszymy objętość komory próbki, ponieważ jest do niej łatwy dostęp, wkładając przedmiot o znanej objętości, Vobj, i przeprowadźmy drugie doświadczenie, stosując te same kroki eksperymentalne i zapisując drugie równanie zachowania masy. Ze względu na wygodę, dostępność i łatwość pomiarów, przedmiotem tym jest zwykle precyzyjna kulka metalowa lub ceramiczna, ale można również zastosować cylindryczne lub sześcienne przedmioty.

Metodologia ta nazywa się kalibracją komory referencyjnej, a poniższy diagram ilustruje ten proces. Po włożeniu przedmiotu o znanej objętości do komory próbki, jego objętość zmniejsza się z początkowej wartości Vc do Vc-Vobj. Dalsze rozważania są takie same jak w pierwszym eksperymencie.



Rys. 4. Zwiększanie ciśnienia – Krok 1 (Step 1) i rozprężanie – Krok 2 (Step 2), kalibracja lub pomiary próbek

$$\frac{P_{p2} \cdot (V_c - V_{obj})}{RT} + \frac{P_{a2} \cdot V_r}{RT} = \frac{P_{d2} \cdot (V_c - V_{obj} + V_r)}{RT} \quad \text{Równ. (3)}$$

Równanie 3 stwierdza, że ilość gazu (liczba moli) w zmniejszonej objętości komory próbki o objętość obiektu przy ciśnieniu P_{p2} i ilość gazu pod ciśnieniem atmosferycznym P_{a2} w objętości V_r musi być równa ilości gazu w obu komorach po rozprężeniu do ciśnienia P_{d2} .

Zakładając dalszą stałość temperatury podczas doświadczenia i podstawiając wartość V_c z równania 2 do równania 3, objętość V_r można łatwo obliczyć i przedstawić w następującej postaci:

$$V_r = \frac{V_{obj}}{\frac{P_{d1} - P_{a1}}{P_{p1} - P_{d1}} - \frac{P_{d2} - P_{a2}}{P_{p2} - P_{d2}}} \quad \text{Równ. 4}$$

Po zakończeniu kalibracji komory referencyjnej pomiary objętości próbki są teraz bardzo proste. Wprowadzając pojemnik bez próbki do komory pomiarowej i powtarzając sprężanie, rozprężanie i uwalnianie gazu do ciśnienia atmosferycznego, uzyskuje się trzeci zestaw trzech wartości ciśnienia i objętość V_c można obliczyć w następujący sposób:

$$V_c (\text{bez próbki}) = V_r \cdot \frac{P_{d3} - P_{a3}}{P_{p3} - P_{d3}} \quad \text{Równ. 5}$$

Następnie waży się próbkę, rejestruje jej masę, a pojemnik z próbką wprowadza się z powrotem do komory próbki. Wyniki czwartego eksperymentu oblicza się w podobny sposób:

$$V_c (\text{z próbką}) = V_r \cdot \frac{P_{d4} - P_{a4}}{P_{p4} - P_{d4}} \quad \text{Równ. 6}$$

Objętość próbki, (V_{sample}), jest bezwzględną różnicą pomiędzy równaniami 5 i 6.

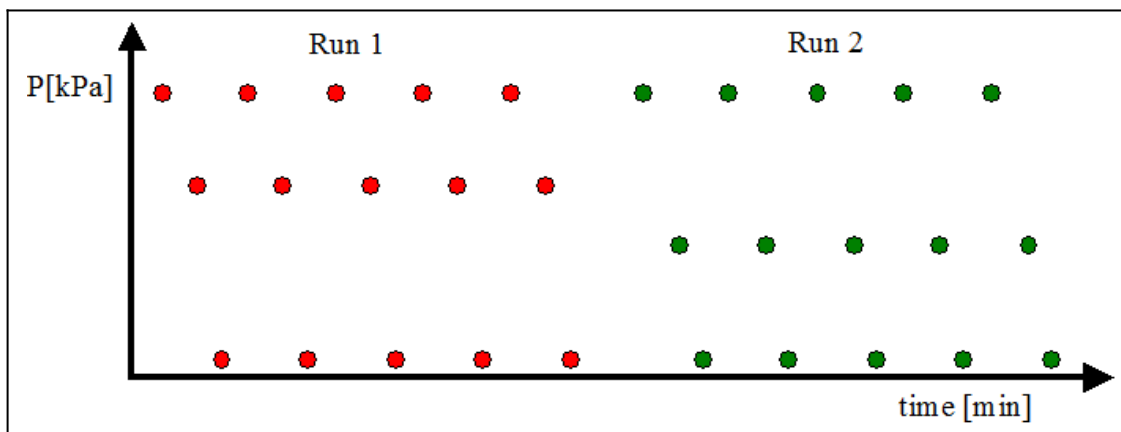
$$V_{próbki} = | V_c(\text{bez próbki}) - V_c(\text{z próbką}) | \quad \text{Równ. 7}$$

Stosuje się wartość bezwzględną, ponieważ kolejność doświadczenia bez próbki i z próbką może być odwrócona. Wreszcie, znając masę próbki m , można obliczyć jej gęstość d , korzystając z definicji

$$d [\text{Masa/Objętość}] = \frac{m}{V_{próbki}} \quad \text{Równ. 8}$$

Jak zawsze, po teorii powinny nastąpić ćwiczenia, które pomogą lepiej zrozumieć i zastosować teorię w praktyce. Spróbuj samodzielnie rozwiązać poniższe problemy.

Zadanie 1. Jeśli myślisz, że zrozumiałeś tę prostą teorię, oto prosty problem do rozwiązania. Poniższy diagram przedstawia dwa hipotetyczne doświadczenia, z których każde składa się z kilku powtórzeń podstawowych cykli (zwiększanie ciśnienia, rozprężanie i uwalnianie gazu do atmosfery). Zmierzone wartości ciśnienia są prezentowane w postaci czerwonych i zielonych kółek. Czy możesz powiedzieć (z wyjaśnieniem), która sekwencja jest wykonywana z próbką, a która bez próbki w komorze pomiarowej, zakładając, że wszystko inne pozostaje takie samo?



Rys. 5. Graficzne przedstawienie kilku powtórzeń cykli

Zadanie 2. Wyprowadzenie powyższych wzorów (Równ. 1 do Równ. 6) przeprowadzono w oparciu o schemat przedstawiony na rys. 3. Jest jednak prawdopodobne, że instrument który będzie do dyspozycji będzie miał nieco inną konstrukcję, w której położenie komór próbki i odniesienia jest odwrócone a komora odniesienia (referencyjna) jest początkowo pod ciśnieniem. Dlatego proszę o wyprowadzenie odpowiednich wzorów dla takiego przypadku (a będą one naprawdę potrzebne).

Zadanie 3. (Opcjonalne). W powyższych wyprowadzeniach założono, że komora pomiarowa (próbki) i komora odniesienia mają tę samą temperaturę. Gdyby jednak były one przestrzennie oddzielone i każda z nich była utrzymywana w innej temperaturze, wyprowadź wzory dla takiego przypadku.

Zadanie 4. (Opcjonalne). Dostępne są trzy próbki: proszek A, proszek B oraz ich mieszanina o nieznanym stosunku masowym. Mając do dyspozycji piknometr gazowy i wagę laboratoryjną, opracuj strategię (i wyprowadź wzór do obliczania stosunku masy A do masy B w mieszaninie proszków A i B.

Sugerowane eksperymenty i obliczenia

1. Kalibracja komory referencyjnej.

Komentarz	Pp [kPa]	Pd[kPa]	Pa[kPa]
Sekwencja 1, bez kuli kalibracyjnej			
Sekwencja 2, z kulą kalibracyjną			

Zadanie: Oblicz objętość kuli kalibracyjnej V_{kuli} i oblicz Vr

$$V_{kuli} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3} = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \quad \text{gdzie } r \text{ jest promieniem, a } d \text{ jest średnicą kuli} \quad \text{Równ. 9}$$

Przed obliczeniem V_r należy najpierw określić i rozwiązać równania masowe dla konkretnej konstrukcji piknometru. Jeżeli ciśnienie zostanie zwiększone najpierw w komorze próbki, należy zastosować równanie 4. W przeciwnym przypadku zastosuj równanie:

$$V_r = \frac{V_{obj}}{\frac{P_{p1} - P_{d1}}{P_{d1} - P_{a1}} - \frac{P_{p2} - P_{d2}}{P_{d2} - P_{a2}}} \quad \text{Równ. 10}$$

2. Wyznaczenie objętości próbki lub sprawdzenie objętości używając kulki kalibracyjnej.

Komentarz	Pp [kPa]	Pd[kPa]	Pa[kPa]
Sekwencja 3, bez próbki (lub bez kuli)			
Sekwencja 4, z próbką (lub z kulą)			

Zadanie: Wyznaczenie objętości próbki lub wykorzystanie kulki kalibracyjnej jako próbki i sprawdzenie, czy uzyskana objętość kulki zgadza się z objętością obliczoną (geometryczną).

Jeśli w Twoim aparacie komora próbki jest początkowo pod ciśnieniem, użyj równań 5 i 6. W odwrotnym przypadku, gdy komora odniesienia jest najpierw pod ciśnieniem, użyj następujących równań:

$$V_c \text{ (bez próbki)} = V_r \cdot \frac{P_{p3} - P_{d3}}{P_{d3} - P_{a3}} \quad \text{Równ. 11}$$

$$V_c \text{ (z próbką)} = V_r \cdot \frac{P_{p4} - P_{d4}}{P_{d4} - P_{a4}} \quad \text{Równ. 12}$$

Celem wykorzystania kulki kalibracyjnej jako próbki jest sprawdzenie, czy objętość kulki uzyskana z pomiarów piknometrycznych jest taka sama, czy też bardzo zbliżona do objętości obliczonej z pomiaru jej średnicy. Tę „weryfikację rzeczywistości” należy przeprowadzić za pomocą kulki kalibracyjnej (lub innej), aby ustalić, czy piknometr działa prawidłowo lub czy gdzieś nie występuje problem. Wyniki kalibracji i ich weryfikacji należy rejestrować i przechowywać do wykorzystania w przyszłości.

3. Porowatość, gęstość nasypowa i gęstość nasypowa z usadem.

W dziedzinie charakteryzacji proszków i materiałów ziarnistych wykorzystuje się różne parametry, takie jak gęstość nasypowa, gęstość po usadowieniu, porowatość i inne. Gęstość nasypową definiuje się jako suchą masę takiego materiału w danej objętości po nasypaniu. Gęstość taką można łatwo określić korzystając z dołączonego pojemnika na próbki, który posiada płaskie dno. Za pomocą suwmiarki można łatwo określić odległość od dna do krawędzi, a także wewnętrzną średnicę pojemnika. Po wysypaniu pewnej ilości próbki, uformowaniu płaskiej powierzchni i zmierzeniu odległości od powierzchni próbki do krawędzi pojemnika próbki, można określić wysokość złoza próbki.

$$V_{złoża} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot h}{4} \quad \text{Równ. 13}$$

gdzie d jest wewnętrzną średnicą pojemnika, a h jest wysokością złoza próbki. Próbkę można zważyć wcześniej lub pojemnik można zważyć przed dodaniem próbki i po jej dodaniu. $V_{złoża}$ to jest w zasadzie geometryczna (fizyczna) objętość zajmowana przez znaną masę próbki.

Objętość próbki proszku „po nasypaniu” można nieco zmniejszyć za pomocą mechanicznej ubijaczki i taką gęstość nazywa się gęstością nasypową z usadem. Gęstość nasypową z usadem uzyskuje się poprzez mechaniczne wstrząsanie cylindra miarowego zawierającego próbkę proszku zgodnie z pewnymi specyfikacjami, takimi jak liczba wstrząsań, ich częstotliwość i wysokość każdego skoku. Po zaobserwowaniu początkowej objętości, wstrząsanie zmniejsza objętość do w miarę stabilnej wartości. Być może o wiele skuteczniejsze jest przyłożenie odpowiedniego wibratora do dna pojemnika próbki i przyciśnięcie palcem odpowiedniego narzędzia o płaskiej powierzchni pokrywającej obszar pojemnika próbki w celu utworzenia płaskiego złoża proszku. Spowoduje to zmniejszenie wysokości próbki do stabilnej wartości w bardzo krótkim czasie.

Porowatość ϵ jest wielkością bezwymiarową i jest zdefiniowana jako stosunek objętości pustej przestrzeni próbki V_v do jej objętości geometrycznej V_g . Jeśli pomnoży się przez 100, zostanie wyrażona jako % V_v/V_g . Objętość pustej przestrzeni jest różnicą pomiędzy objętością geometryczną a objętością uzyskaną za pomocą piknometru.

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_g} = \frac{V_g - V_p}{V_g} = 1 - \frac{V_p}{V_g} \quad \text{Równ. 14}$$

Pouczające jest określenie porowatości różnych materiałów porowatych. Na przykład w przypadku materiałów cementowych porowatość wynosi zwykle poniżej lub około 0,50, w przypadku piaskowców zakres ten wynosi w przybliżeniu od 0,07 do 0,30, podczas gdy w przypadku niektórych pianek otwartokomórkowych może to być bardzo mały ułamek, ponieważ objętość widziana przez gaz jest bardzo mała w porównaniu z objętością geometryczną.

4. Ściślność

Można odnieść wrażenie, że gęstość to jest pojedyncza liczba używana do charakteryzacji danego materiału. Generalnie tak nie jest, gdyż wiele rzeczywistych próbek nie spełnia wielu milczących założeń techniki piknometrycznej. Jednym z założeń jest to, że próbka nie zmienia swojej objętości pod wpływem ciśnienia, co nie jest spełnione w przypadku materiałów łatwo odkształcalnych, takich jak gąbki plastikowe czy miękkie proszki. Nawet przy stałym ciśnieniu objętość takiego materiału może z czasem powoli ulegać zmniejszeniu. Ogólnie rzecz biorąc, gęstości materiałów ściśliwych nie można opisać pojedynczą liczbą, ale raczej krzywą objętości w funkcji ciśnienia, z uwzględnieniem czynnika czasu. Taką analizę jest łatwiej przeprowadzić przy użyciu w pełni zautomatyzowanych i wyspecjalizowanych piknometrów, ale nawet przy użyciu tego ręcznego piknometru można badać ściślność próbek.

Jednym ze sposobów jest ustawienie kilku różnych ciśnień za pomocą regulatora ciśnienia i wykonanie pomiarów objętości łatwo ściśliwego materiału. Powinno to dać różne objętości przy tej samej masie próbki. Alternatywnie, początkowo można ustawić stosunkowo wysokie ciśnienie do pierwszej serii pomiarów ciśnienia. W kolejnych kilku seriach należy przeprowadzić jedynie rozprężenie (ekspansję) i uwolnienie gazu do atmosfery. Ponieważ kolejne wartości ciśnienia rozprężania i wydmuchu szybko osiągną ciśnienie atmosferyczne, zmierzona objętość zbliży się do bardziej stabilnej wartości mierzonej przy niskich nadciśnieniach, zgodnie z wymaganiami standardowych metod pomiaru gąbek (około 20 kPa powyżej ciśnienia atmosferycznego).

5. Oznaczanie procentu komórek otwartych i zamkniętych

Wiele materiałów komórkowych, np. pianki z tworzyw sztucznych można scharakteryzować na podstawie zawartości otwartych lub zamkniętych komórek. Ogólne podejście polega na zmierzeniu objętości całej próbki, a następnie pocięciu próbki na kawałki w celu odsłonięcia zamkniętych komórek. Mierzając ponownie objętość i wprowadzając poprawki dla poprzednio otwartych komórek, można oszacować procent komórek otwartych i zamkniętych. Aby uzyskać zadowalające wyniki, należy zastosować stosunkowo dużą próbkę, a co najważniejsze, zastosować specjalistyczne maszyny, które wytną precyzyjne kawałki próbki pianki tak, aby uzyskać dobrze określoną objętość geometryczną. Z uwagi na tę kwestię techniczną, ta metodologia została tutaj jedynie wspomniana.

6. Materiały porowate o strukturze porów otwartych i zamkniętych

Każdy porowaty materiał może mieć pory otwarte i pory zamknięte. Zamknięte pory na ogół nie są dostępne dla gazu, ale nie można wykluczyć przenikania (dyfuzji) do i z porów. Mierzac objętość (gęstość) próbki zbiorczej takiego materiału uzyskujemy jej objętość przestrzeni do której może dotrzeć gaz, w wyznaczonym czasie i przy zastosowanym ciśnieniu. Próbkę zbiorczą można pokruszyć na bardzo małe kawałki i ponownie zmierzyć objętość. Przekształcenie jej nawet w drobny proszek i ponowne zmierzenie jej objętości może dać pewne pojęcie, czy próbka ma zamknięte pory i na jakim etapie większość porów jest dostępna dla użytego gazu.

Należy wspomnieć, że w dziedzinie charakteryzacji materiałów porowatych istnieje długa lista definicji gęstości (prawdziwa, pozorna, szkieletowa, otoczkowa, absolutna,...), które często są mylące i w zależności od źródła mogą być definiowane inaczej. Dlatego lepszym podejściem jest zdrowy rozsądek, a objętość uzyskana za pomocą piknometru gazowego odpowiada tej, do której gaz może przeniknąć. Na wartości objętości (gęstości) może wpływać rodzaj próbki, obróbka próbki, jej historia, zmniejszenie wielkości cząstek, warunki eksperymentalne (ciśnienie, temperatura, rodzaj gazu, czas ustabilizowania ciśnienia, itp.).

Względy praktyczne

Uzyskana objętość V_r jest podstawowym rezultatem procedury kalibracyjnej. Zazwyczaj komora referencyjna jest niedostępna dla użytkownika lub przynajmniej nie zmienia się w trakcie eksperymentu i w tym sensie można ją uznać za niezmienną. Nie oznacza to jednak, że kalibracja wykonana jednorazowo będzie dobra na zawsze. Objętość V_r nie jest mierzona bezpośrednio tak jak średnica kuli za pomocą mikrometru, ale jest mierzona pośrednio za pomocą gazu i zaangażowana jest cała elektronika. Ze względu na wiele czynników nawet kolejne kalibracje V_r dadzą zbliżone, ale nie dokładnie takie same liczby. Kalibrację V_r należy przeprowadzić w przypadku zmiany warunków eksperymentu, np. dużej zmiany ciśnienia sprężania, zmiany gazu, zmiany temperatury otoczenia o kilka °C, innego użytego sprzętu itp. Nie oznacza to jednak, że należy ją przeprowadzić dla każdego pomiaru objętości próbki. Wyniki okresowych kalibracji należy rejestrować i przechowywać w celach informacyjnych, ponieważ rosnące lub duże rozbieżności wskazywałyby na problem w działaniu instrumentu. Wykorzystując obiekt kalibracyjny jako próbkę, objętość uzyskaną za pomocą piknometru należy porównać z objętością obliczoną. Wyniki takie należy wpisać do protokołu wzorcowania. Często dobrym pomysłem jest przeprowadzenie testowego eksperymentu w celu przeciwiczenia zaworów i przetwornika ciśnienia przed faktyczną kalibracją V_r . Jeśli piknometr nie był używany przez dłuższy czas, a zwłaszcza jeśli jest wyposażony w pojemnościowy przetwornik ciśnienia, przywrócenie jego normalnej funkcjonalności może wymagać więcej niż jednego testowego eksperymentu.

Patrząc na postać równań 4, 5, 6, 10, 11 i 12, łatwo zauważyć, że jeśli wartość ciśnienia P zostanie zastąpiona liniową zależnością ciśnienia od napięcia v (a oznacza nachylenie, b oznacza punkt przecięcia),

$$P = a \cdot v + b \quad \text{Równ. 15}$$

wówczas zamiast wartości ciśnienia w równaniach można bezpośrednio zastosować napięcie v . Oznacza to, że potrzebna jest tylko liniowość napięcia w funkcji ciśnienia, a niekoniecznie, że przetwornik ciśnienia musi pokazywać dokładną wartość ciśnienia lub musi być wyzerowany. Nie ma również znaczenia, jakie jednostki ciśnienia zostaną użyte, o ile będą konsekwentnie stosowane w obliczeniach, ale należy dobierać takie jednostki, aby uzyskać jak najwięcej niezerowych cyfr na wyświetlaczu LCD (jeśli takowy się stosuje).

Z punktu widzenia analizy numerycznej postać równań stosowanych do obliczeń jest niekorzystna, ponieważ pośrednie wyniki stanowią różnice dwóch stosunkowo dużych liczb, z których można uzyskać małą liczbę. Dzielenie wyników odejmowań i ponowne ich odejmowanie może prowadzić do stosunkowo

dużych błędów. Ma to pewne konsekwencje dla konstrukcji piknometru, która wymaga komponentów wyższej jakości, zwłaszcza przetwornika ciśnienia i towarzyszącej mu elektroniki. Zwykle należy znaleźć kompromis pomiędzy tendencją do stosowania wyższych ciśnień a tym, co toleruje reszta układu mechanicznego, zwłaszcza zawory małej mocy. Należy zastosować odpowiedni stosunek objętości próbki do objętości komory referencyjnej oraz wielkość próbki, aby mniej więcej równomiernie rozłożyć różnice pomiędzy P_p i P_d oraz P_d i P_a . To definiuje optymalny zakres ciśnień i objętości próbek w celu najdokładniejszego określenia objętości próbek dla konkretnej konstrukcji piknometru. Jest to główny powód stosowania bardziej złożonych konstrukcji w celu uwzględnienia większego zakresu pomiarów objętości próbek.

Specyfikacje dokładności to temat dość złożony i podatny na interpretacje. Z jednej strony często podaje się wartości „marketingowe”, ale rzeczywistość jest zazwyczaj nieco inna. Być może najlepszym podejściem jest przeprowadzenie kilku pomiarów z pustym pojemnikiem na próbki i powtórzenie ich wkładając do pojemnika precyzyjną metalową kulkę której objętość jest stosunkowo bliska objętości próbki. Użycie takiej kulki zmniejsza (eliminuje) efekty rzeczywistej próbki. Dysponując dwoma zbiorami danych można oszacować rozrzut wyników i obliczyć odchylenia standardowe. Takie eksperymenty można powtórzyć innego dnia lub w innych temperaturach otoczenia aby mieć pojęcie o zakresie wahań.

Założmy, że rozrzut wyników zestawu powtórzeń mieści się w granicach 0,03 mL. Ponieważ z góry nie wiadomo, jaka objętość próbki zostanie użyta, błąd ten jest zwykle odnoszony do maksymalnej objętości komory próbki. Zakładając, że taka objętość wynosi 120 mL, błąd względny można obliczyć jako $0,03/120 \cdot 100$, co daje 0,025% (całkiem dobry wynik). Jednakże pojemnik na próbki zajmuje pewną objętość, zawsze jest martwa przestrzeń, a objętość próbki jest zwykle mniejsza niż cała dostępna przestrzeń pojemnika, a także objętość próbki jest mniejsza niż objętość zajmowana przez nią ze względu na jej porowatość. Założmy, że zmierzona objętość próbki wynosi 30 ml, więc $0,03/30 \cdot 100$ daje błąd 0,10% (rozsądny wynik). Jeśli jednak użyto tylko 1 ml próbki, błąd względny wynosi 3%. Można więc łatwo stwierdzić, że lepiej, jeżeli to możliwe, zastosować stosunkowo dużą ilość próbki w dużych komorach, aby zmniejszyć wielkość błędu względnego. Ponieważ w przypadku mniejszych komór rozrzut wyników jest na ogół mniejszy, większość piknometrów oferuje podwójne komory referencyjne i adaptory redukcyjne do komory próbki, aby zwiększyć zakres pomiarów objętości z zadowalającą dokładnością.

Innym sposobem oszacowania dokładności piknometru w wybranych warunkach eksperymentalnych jest użycie serii precyzyjnych kulek o znanych objętościach (od małych do dużych) jako próbek i porównanie wyników otrzymanych za pomocą piknometru ze znanymi objętościami. To powinno zapewnić bardziej realistyczne oczekiwania co do rzeczywistej dokładności. Jeśli ciśnienie sprężania można za każdym razem zbudować prawie do tej samej wartości, wówczas odchylenie standardowe powtarzalności może być dość małe. Zwykle jest mniejsze od rzeczywistej dokładności i być może dlatego, że lepiej wygląda na papierze, jest błędnie stosowane jako dokładność pomiarów objętości w raportach. Należy pamiętać, że przy znajdowaniu objętości V_r podczas kalibracji zawsze jest generowany niezerowy błąd, co przyczynia się do błędu generowanego podczas pomiarów objętości próbki.

Istnieje również wiele założeń, o których warto wiedzieć. Oprócz idealnego zachowania gazu i doskonałej integralności mechanicznej przyrządu (brak wycieków, liniowość przetwornika) zakłada się, że próbka nie ulega łatwemu odkształceniu, gaz zaabsorbowany podczas zwiększania ciśnienia jest w pełni zdesorbowany podczas rozprężania, brak reakcji chemicznej z użytym gazem, brak usuwania próbki (elutracji) podczas zmian ciśnienia. Cykle ciśnieniowe suchego gazu usuwają wilgoć z próbek, co może mieć wpływ na stan próbki. Próbki rzeczywiste rzadko spełniają wszystkie założenia. Porównując wyniki objętości (gęstości) z danymi literaturowymi, należy zapoznać się z warunkami doświadczalnymi, jeśli są podane. Stosowanie różnych gazów, ciśnień sprężania, czasów równoważenia, ilości próbki, jej przygotowania i jej historii, itp. mogą mieć wpływ na wyniki. Chociaż wysokiej klasy przetworniki ciśnienia mają zadowalającą kompensację temperatury, na ich działanie wpływają zmiany temperatury otoczenia.

Należy pamiętać, że piknometr gazowy mierzy tylko objętość próbek i powinien być kalibrowany tylko pod kątem objętości. Należy pamiętać o wysiłkach niektórych kreatywnych sprzedawców, którzy próbują

sprzedać niepotrzebny sprzęt lub „standardowe próbki” skalibrowane pod kątem gęstości. Gęstość polega na pomiarze objętości (np. za pomocą piknometru) i masy (za pomocą wagi). Całkowity błąd obliczenia gęstości jest kombinacją błędów pomiaru objętości i pomiaru masy, ponieważ w grę wchodzi dwa całkowicie niezależne urządzenia. Nie ma absolutnie żadnej potrzeby stosowania próbek o „standardowej gęstości”. Jeżeli kiedykolwiek ma miejsce przetarg publiczny, podaj jedynie ogólne wymagania dotyczące piknometru, których naprawdę potrzebujesz, a nie żadnych konkretnych funkcji dla konkretnego modelu i dodatkowego (ale często niepotrzebnego) sprzętu lub usług, które sprzedawca stara się uwzględnić gdyż całkowity koszt będzie bardzo wysoki. Być może najbardziej decydującym czynnikiem przy wyborze piknometru jest planowana objętość próbek do pomiaru (w przypadku proszków) lub ich wymiary geometryczne (nieregularne ciała stałe), ponieważ muszą one zmieścić się w pojemniku. Dodatkowe wymagania operacyjne jak automatyzacja, użycie próżni, oprogramowanie, zapis danych, koszt, itp., będą zależne od planowanych badań.

Istnieje wiele próbek, które mają cechy pośrednie między ciałami stałymi a cieciami, np. kleje, pasty, zaczyny, itp. Gęstościomierze które są zaprojektowane wyłącznie do pracy z cieciami nie będą mogły mierzyć takich substancji. Ponadto jednolite napełnienie wyspecjalizowanych piknometrów szklanych przeznaczonych do wolumetrycznego oznaczania gęstości może być zbyt trudne. Stosowanie piknometrów gazowych wydaje się być ostatecznością, jednak może to być również problematyczne biorąc pod uwagę niektóre z wymienionych powyżej założeń. Praktyczny problem czyszczenia można łatwo rozwiązać stosując jednorazowe plastikowe torebki, które mieszczą się w specjalnie zaprojektowanych pojemnikach na próbki z pokrywami zawierającymi metalowe filtry, aby zmniejszyć skoki ciśnienia i praktycznie wyeliminować wydmuchiwanie próbki.

Istnieją również substancje, takie jak pył krzemionkowy który jest bardzo lotny, łatwo unosi się pod wpływem zmian ciśnienia i może przechodzić przez drobne filtry. Ponieważ takie substancje mogą wydostać się z pojemnika podczas skoków ciśnienia gazu do atmosfery, pojemnik z taką próbką powinien zostać zważony przed i po eksperymencie, aby sprawdzić czy nie nastąpiła utrata masy. W przypadku każdej próbki zaleca się praktykę ważenia próbki (lub pojemnika z próbką) przed i po eksperymencie. Podczas pracy z próbkami bardzo lotnymi ważne jest zapewnienie środków bezpieczeństwa. Być może najlepszym sposobem jest podłączenie elastycznej rurki do otworu wylotowego i przekierowanie jej do okapu laboratoryjnego (dygestorium) lub na zewnątrz pomieszczenia, aby uniknąć gromadzenia się pyłu w powietrzu. Te same środki ostrożności należy zachować w przypadku nieznanymi próbek.

Nawet tak prosty piknometr, jak Edu-Pyc 101, można wykorzystać do innych celów, ponieważ niektóre podzespoły, takie jak regulator ciśnienia i przetwornik ciśnienia, mogą być częścią innych konfiguracji. W zestawie mogą być dodatkowe wejścia w komorze próbki i w komorze odniesienia. Jednym z atrakcyjnych zastosowań jest wykorzystanie piknometrów do badania prędkości przepływu gazu przez przepuszczalne bariery, takie jak upakowane złoża lub rdzenie skalne, zasadniczo jako miernik przepuszczalności gazu (powietrza). Podłączając zewnętrzną komorę zawierającą upakowane złożo do piknometru i używając przepływomierza gazu, można uzyskać prędkość przepływu gazu przez złoża różnych materiałów. Mając dane dotyczące gęstości, porowatości, wymiarów upakowanego złoża i prędkości przepływu w zależności od zastosowanych ustawień ciśnienia, można obliczyć pole powierzchni właściwej metodą przepuszczalności gazu. Oznaczanie rozdrobnienia cementu w ten sposób jest alternatywą dla metody ASTM C204 i nie jest konieczne stosowanie aparatu Blaine'a ani podobnego. W kilku notach aplikacyjnych zaproponowano ulepszone podejście teoretyczne do opisu przepuszczalności złożów upakowanych i rdzeni skalnych. Dodatkowe możliwości i specjalistyczne piknometry są stale rozwijane, a bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w materiałach prezentowanych na naszych stronach internetowych.

InstruQuest Inc.

9091 SW 21st Street, “A”, Boca Raton, FL, USA · Ph: (561) 271-1958

Websites: www.thermopycnometer.com, www.instruquest.com

E-mail: info@instruquest.com