

Rtuťová porozimetrie – [RP]

(Michal Dudák, Marek Václavík, Dan Trunov)

1. Úvod

Porézní látky mají široké využití – řadí se mezi ně například katalyzátory, adsorbenty nebo membrány používané v chemickém průmyslu, cihly a izolace ve stavebnictví, ale také některé nerosty. V chemických technologiích závisí mnoho procesů na jejich struktuře (na porozitě, velikosti aktivního povrchu atd.), je s ní spojená například aktivita katalyzátorů, sorpční kapacita adsorbentů atd. Pro vlastnosti porézních materiálů je kromě porozity důležitá také velikost pórů. Póry se dělí podle velikosti (IUPAC) na makropóry větší než 50 nm, mezopóry o velikosti 50 až 2 nm a mikropóry menší než 2 nm. Toto dělení je založeno na jevech pozorovaných při adsorpci dusíku (viz Úloha stanovení texturních vlastností fyzisorpcí dusíku). Ke stanovení distribuce velikosti pórů však lze využít metody založené na různých principech: intruzi nesmáčeující kapaliny, kapilární kondenzaci, transportních vlastnostech při permeaci či difúzi, rozdílné teplotě tání/tuhnutí v pórech, obrazové analýze či statistické rekonstrukci [1].

Intruze rtuti má řadu výhod a několik nevýhod. Oproti fyzisorpci dusíku lze rtuťovou porozimetrií stanovit i makropóry, různé hustoty (sypné, skeletální, aj.) a porozity vzorků, čímž je v tomto směru univerzálnější metodou, nelze jí však měřit mikropóry. Dále jsou dostupné modely, které stanoví za jistých předpokladů i tortuozitu, permeabilitu, distribuci velikosti částic a další veličiny popisující porézní strukturu. Rtuťová porozimetrie je metoda destruktivní, po měření v pórech zůstává nezanedbatelné množství nebezpečné rtuti a při měření je na vzorek vyvíjen tlak až 414 MPa, který může nevratně zničit původní strukturu.

2. Teorie

Metoda je založena na zvyšování tlaku nesmáčeující intruzní kapaliny a postupným zaplňování pórů od největších po nejmenší. Přístroj pracuje ve dvou režimech: 1) v nízkotlakém režimu začíná zaplňovat evakuovaný vzorek a pokračuje přes normální tlak až do 3-4 atmosfér (4 μm velkých pórů), 2) pak se vzorek přesune do vysokotlaké části, kde se měří mezi atmosférickým tlakem a maximálním tlakem 414 MPa. V současné praxi je metoda limitována shora velikostí pórů asi 1 mm, což je způsobeno vysokou hustotou a tím i hydrostatickým tlakem rtuti. Nejmenší stanovitelné póry jsou velikosti 3 nm, tato metoda tedy umožňuje stanovení celé distribuce makro- i mezopórů. Navíc celé měření typicky trvá desítky minut, proto je tato metoda tolik oblíbená i přes potencionální nebezpečí při práci s jedovatou rtuťí. Podrobný popis výpočtu velikosti pórů, hustoty a porozity materiálu lze nalézt v kapitole 5.

3. Cíl práce

1. Naměřte intruzní křivku na nízkotlaké jednotce a intruzní a extruzní křivku na vysokotlaké jednotce a vyhodnoťte distribuci velikosti pórů dodaného porézního materiálu ze spojených dat.
2. Vyhodnoťte sypanou a zdánlivou skeletální hustotu vzorku, dopočítejte odpovídající porozity.
3. Vyzkoušejte si, zda je možné dosáhnout zákrytu intruzní a extruzní křivky na základě změny kontaktního úhlu rtuti.
4. Nakreslete graf distribuci velikosti pórů a přiložte ji k protokolu.

4. Popis zařízení

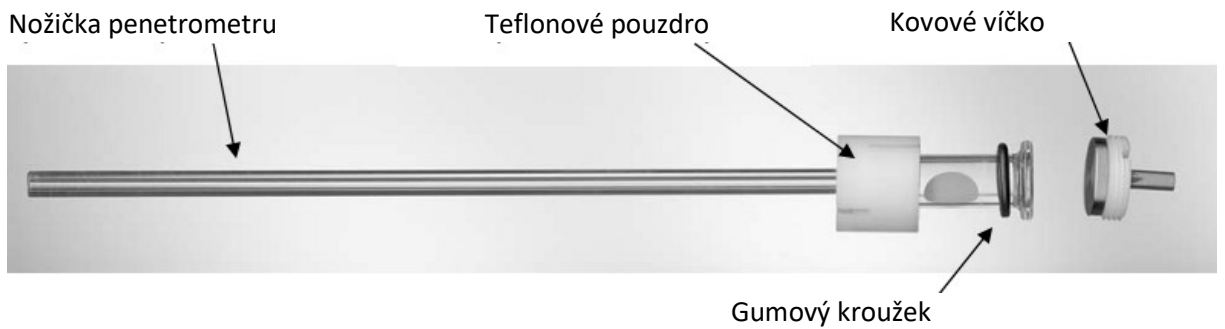
Přístroj (obr. 1) se skládá z nízkotlaké části vpravo vpředu (pod modrým krytem) a vysokotlaké hydraulické komory na středu přístroje s výsuvným víkem. Pod levým modrým krytem je dostupný zásobník s hydraulickým olejem a tlakové senzory, zbytek elektroniky a vysokotlaký převodník jsou umístěny v zadní části. Pro nízkotlaké měření je třeba externí vakuová pumpa a vstup cca 4 barů dusíku či suchého vzduchu.



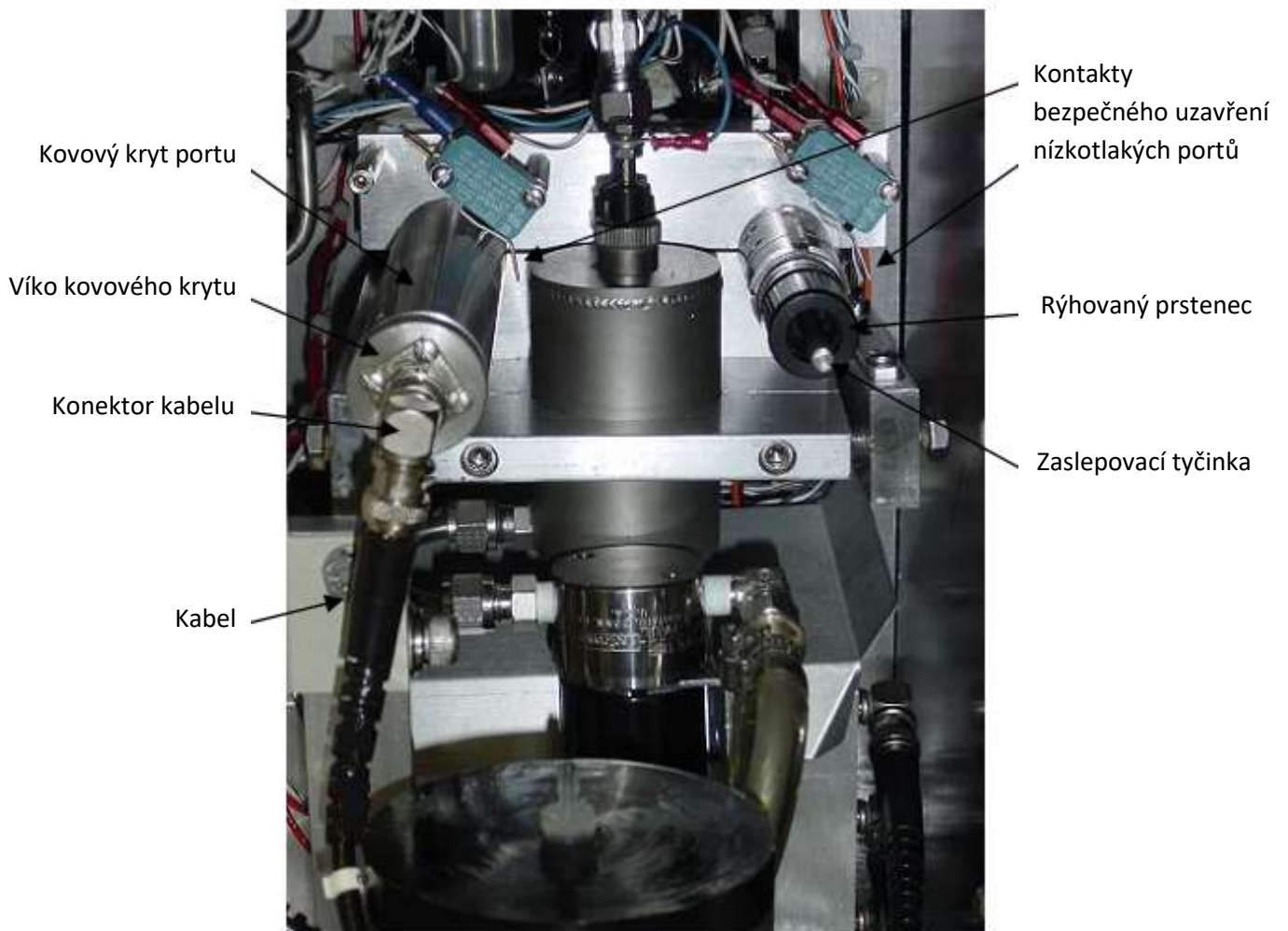
Obr. 1: Rtuťový porozimetr Quantachrome PoreMaster 33

Vzorky se vkládají do skleněného penetrometru (obr. 2), který tvoří dlouhá tenká měřicí nožička a širší tělo penetrometru, do kterého ústí skrz nožičku a háček kapilára. Penetrometr se plní širším vstupem, který se následně vakuově utěsňuje kovovou čepičkou a tukem. Zde je třeba dbát na to, aby se nedostával mazací tuk dovnitř měřicí cely, což by znehodnotilo výsledky stanovení hustoty neurčitým snížením volného objemu, na měření distribuce velikosti pórů to nemá vliv. Po odstranění vázané vlhkosti ze vzorku se tělo penetrometru zaplní skrz nožičku rtutí a stanoví se objem vzorku při

nejnižším dosaženém tlaku (bulk density). Následně se intruzí/extruzí naměří distribuce velikosti pórů odečítáním měnící se kapacity (objemu) kondenzátoru tvořeného kovovou rtuť a kovovou trubicí kolem nožičky. Tato nožička je ukryta přímo v nízkotlakém portu (obr. 3), u vysokotlakého měření se nasazuje na nožičku před měřením.



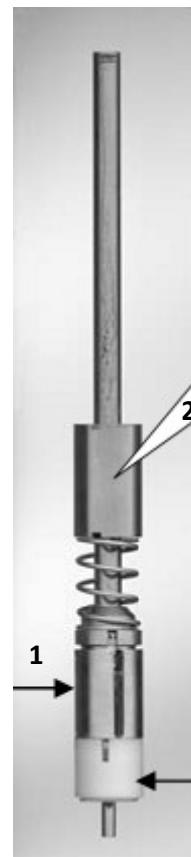
Obr. 2: Penetrometr



Obr. 3: Vnitřek nízkotlaké jednotky

5. Postup práce

1. Opatrně přečerpejte kapalným dusíkem z velké dewarovy nádoby do polystyrenové konvičky a z ní pomalu zaplňte vymrazovací nádobu pro záchyt par rtuti vpravo na přístroji (zde použijte ochranné brýle, skleněná dewarka může prasknout!). **Při práci s kapalným dusíkem postupujte pod dozorem podle pokynů vedoucího práce, hrozí popálení!!!**
2. Spustíte vakuovou pumpu, otevřete ventily na tlakové lahvi s dusíkem (oboje vlevo od přístroje) a zapnete přístroj zvednutím černé páčky na levém boku (po chvíli přístroj zapípá na znamení připravenosti).
3. Příprava vzorku:
 - a) navažte prázdný a čistý penetrometr, nasypete do něj množství vzorku zadané asistentem (mezi 0,1 a 0,5 g v závislosti na vzorku) a opět zvažte,
 - b) nasadte gumový kroužek odspodu tenké nožičky až pod vrchní okraj (viz obr. 2), vrchní plochu penetrometru natřete tenkou vrstvou vakuového tuku rovnoměrně dokola, přiložte víčko a otočením rozetřete, následně zesponu našroubujte pouzdro a JEMNĚ (prsty a klíčem) dotáhněte – při dotahování držte bílé pouzdro, nikoli nožičku penetrometru jinak ji můžete zničit!!! Takto připravený penetrometr opět zvažte.
4. Spustíte počítač a na něm ovládací SW Poremaster (na ploše).
5. Odklopte pravé přední víko, otevřete jeden z nízkotlakých portů (bajonetový závit s kontaktem), povolte černý rýhovaný prsteneček, opatrně vyndejte zaslepovací tyčinku (mohou na ní být kuličky rtuti) a zasuňte penetrometr nožičkou vpřed tak, aby vršek háčku uvnitř cely směřoval nahoru a neústil do prášku, jinak bude odnesen při evakuování. Při zasouvání musíte překonat dva odpory těsnících kroužků, tělo penetrometru má téměř doléhat k černému prstenci. Ten následně dotáhněte a při tom opět přidržujte jen za bílé pouzdro.
6. Nasuňte zpět kryt portu a zkontrolujte, že dioda na přední stěně svítí zeleně – oba porty jsou bezpečně uzavřené a připravené k měření.
7. V horní liště Poremaster otevřete „LP analysis“ (modrá ikona), vyberte porty pro měření, dole na formuláři vyberte správný port („Station“) a zadejte údaje o vašem vzorku (název, popis a hmotnost), vygenerujte „Raw Data File ID“ a s vyučujícím vyberte parametry nízkotlakého měření („Run mode“). Měření na obou nízkotlakých portech se řídí stejnými parametry. Při měření hustoty nesmí být zvolen „Low pressure and Refill“ mód!
8. Dole spustíte měření tlačítkem Run a potvrdíte dotazy. Při potvrzení OK formulář zmizí, ale data v něm zůstanou.
9. Nyní přístroj samostatně evakuuje typicky několik desítek minut. Tlak by měl klesnout na méně než 100 mTorr (ideálně méně než 50) před koncem evakuace, jinak je vzorek stále vlhký či špatně utěsněný a může být třeba ho vyjmout, přetěsnit, převážít a zkusit to znovu. Po evakuaci přístroj naměří intruzi do velkých pórů a při tom se postup měření zobrazuje v novém okně programu.
10. Po skončení měření opatrně vyjměte penetrometr z portu, zkontrolujte, že na jeho vnějším povrchu nejsou ulpělé kapičky rtuti, které je jinak třeba odstranit a penetrometr opatrně za pomoci asistenta zvažte. Následně do volného objemu nožičky doplňte injekční stříkačkou hydraulický olej odspodu tak, aby uvnitř nezůstala bublinka, jenž by znehodnotila měření.



11. Poté na penetrometr našroubujte kovový válcový mezikus a nasuňte kovový kryt s pružinou (viz č. 1 a 2 na obrázku výše v sekci „5. Postup práce“) a penetrometr i s krytem pomalu vkládejte do vysokotlaké komory „vzhůru nohama“, viz obrázek. Při tom s penetrometrem mírně kroužte a pohybujte nahoru a dolů, tak abyste odstranili všechny bublinky vzduchu. Ten by v hydraulickém systému efektivně snížil maximální dosažitelný tlak.
12. Před uzavřením vysokotlaké komory otevřete „High pressure“ menu (zelená ikonka) a stiskem tlačítka „Load / Unload HP cavity“ otevřete odvodušňovací ventil komory. Musíte slyšet cvaknutí, jinak okno zavřete a postup opakujte. Pokud zapomenete ventil otevřít, tak bude šroubování klást větší odpor a dojde k natlakování komory ještě před měřením. Pokud i přes to spustíte měření s natlakovanou komorou, tak po jeho skončení nebude možné komoru otevřít a bude třeba zavolat servisního technika.
13. Zašroubujte vysokotlakou komoru. Úplné uzavření se pozná jednoznačným „dosednutím“ bez možnosti dalšího pokračování a viditelným posledním závitem. Pokud si nejste jistí správností dovření, nechte ho zkontrolovat vyučujícím. Nedovření komory by vedlo při zvyšování tlaku k nebezpečnému úniku oleje.
14. Zavřete okno „Load / Unload HP cavity“ a s vyučujícím nastavte parametry vysokotlakého měření, nastavte „Oil Fill“ na 5 sekund a 3 opakování a měření spustte.
15. Po ukončení měření otevřete odvodušňovací ventil (Load / Unload Cavity) a otevřete komoru. Vyndejte kovový kryt s pružinou a nechte ho okapat ve skleněné kádince, podobně postupujte s penetrometrem. Nyní se pusťte do zpracování výsledků.
16. Nejprve spojte soubory s výsledky nízko- a vysokotlakého měření pomocí k tomu určeného nástroje (horní lišta: Data Reduction -> File Integration). Zobrazí se vám celková intruzní křivka a když na ni kliknete pravým tlačítkem (Graphics Plots -> Pore Size Distribution -> - dV/dlogR vs Pore Size), vygeneruje se celková distribuce velikosti pórů. Jak intruzní křivku, tak distribuci vytiskněte a přiložte k protokolu.
17. Dále si otevřete ve stejném menu Analysis Information a v něm Volume/Density Calc. Zadejte známé hodnoty pro váš vzorek a nechte si vypočítat sypanou a zdánlivou skeletální (rtuťovou) hustotu. Referenční hmotnost penetrometru zaplněného rtutí („Weight of Cell and Hg“) vám sdělí asistent. S pomocí těchto dvou hustot a známé skeletální (heliové) hustoty spočtete celkovou porozitu a „mikroporozitu“ (v tomto případě porozitu pórů menších než 7 nm). Výsledky doplňte do protokolu.
18. Vyčistěte po sobě penetrometr, zkontrolujte a odstraňte případné úniky rtuti, otřete úniky oleje, přivolejte instruktora, aby vše překontroloval, a předejte mu kompletní protokol.

Čištění: Veškeré úniky rtuti je třeba při práci odstranit. Zejména při vylití rtuti z výšky dochází k roztržení na velké množství drobných kapek, proto je lepší se těmito situacím vyvarovat a při čištění penetrometru pracovat v digestoři nad plastovými vanami, které pomáhají omezit únik do malého prostoru. Kapičky rtuti vysajte k tomu dodaným přístrojem a skladujte pod hladinou oleje, aby se zabránilo odparu.

Okapaný penetrometr otřete buničinou, nožičku nasměrujte do nádoby na odpad kontaminovaný rtutí, uvolněte teflonové pouzdro a otřete olej. Pak nožičku vložte až na dno nádoby a opatrně sesuňte na stranu víčko. Většina rtuti se vypustí nožičkou do odpadní nádoby, zbytek opatrně vylijte opačným koncem. Mazací tuk otřete opět do buničiny, penetrometr vyčistěte stříčkou s etanolem či acetonem. Na závěr pečlivě prohlédněte digestoř, přístroj i podlahu mezi nimi, zda se tam nenachází kapičky rtuti.

6. Zpracování výsledků

Distribuce velikosti pórů se spočítá z vtačeného objemu při daném tlaku podle Washburnovy rovnice (1), kde d je průměr póru, p působící tlak, γ povrchové napětí rtuti a θ její kontaktní úhel. Protože mezi mikrometrovými částicemi porézních prášků bývají obdobně velké mezery, lze první intruzní skok často zanedbat – nejedná se o skutečné póry ale o zaplnění těchto skulin mezi částicemi, pokud se ve vašem vzorku takto velké póry opravdu nevyskytují.

$$d = \frac{-4\gamma\cos(\theta)}{p} \quad (1)$$

Hustota materiálu se stanovuje ze znalosti hmotnosti vzorku, kalibrovaného objemu penetrometru a hmotnosti rtuti v penetrometru po nízkotlakém měření. Z hmotnosti a objemu vzorku při úvodním zaplnění cely rtutí se stanoví sypaná hustota ρ_{bulk} .

$$V_{Hg} = \frac{m_{\text{cely se vzorkem a rtutí}} - m_{\text{sestavěné cely se vzorkem}} - m_{\text{vzorek}}}{\rho_{Hg}} \quad (2)$$

$$V_{\text{vzorek s póry}} = \frac{m_{\text{prázdné cely se rtutí (ref.)}} - m_{\text{sestavěné cely se vzorkem}} - m_{\text{vzorek}}}{\rho_{Hg}} - V_{Hg} \quad (3)$$

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{m_{\text{vzorek}}}{V_{\text{vzorek s póry}}} \quad (4)$$

S pomocí intruzní křivky lze dopočítat hustotu materiálu s i bez pórů. Ze vtačeného objemu rtuti při maximálním tlaku se stanoví zdánlivá skeletální hustota, která se značí ρ_{app} (též někdy označovaná jako rtuťová hustota ρ_{Hg}), která se rovná heliové (skeletální) hustotě vzorku ρ_{He} v případě, že vzorek již neobsahuje žádné nezaplňené otevřené póry.

$$V_{\text{vzorek bez pórů}} = V_{\text{vzorek s póry}} - V_{\text{celková intruze}} m_{\text{vzorek}} \quad (5)$$

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_{\text{vzorek}}}{V_{\text{vzorek bez pórů}}} \quad (6)$$

Celková **porozita** vzorku v procentech se stanoví podle vzorce (7). Obdobně lze stanovit „mikroporozitu“ vzorku s využitím zdánlivé skeletální místo sypané hustoty.

$$\varepsilon = 100 * \left(1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{app}}}\right) \quad (7)$$

Vyhodnocovací program obsahuje i složitější modely pro stanovení dalších vlastností, ale těmi se zde nebudeme zabývat.

7. Bezpečnostní pokyny

Před započítím práce je třeba znát rizika práce se rtutí a důsledně dodržovat správnou laboratorní praxi (především práce s penetrometrem pouze v rukavicích před i po naplnění rtutí, čištění penetrometru v digestoři nad plastovou vaničkou. Rtuť se dlouhodobě akumuluje v těle a ohrožuje zdraví zejména při vdechování jejích par, také se absorbuje skrz kůži. Rtuť a její metabolity jsou toxické i pro plod v těle matky a velkou pozornost je třeba věnovat zejména při potenciální dlouhodobé expozici. Vzduch při 20 °C nasycený parami rtuti obsahuje 14 mg Hg/m³ (2 ppm), což je

asi 700krát vyšší hodnota než je dlouhodobý přípustný expoziční limit a přibližně 90krát vyšší hodnota než je nejvyšší přípustná koncentrace. Páry rtuti jsou bez barvy i zápachu a jsou sedmkrát těžší než vzduch. Tyto limity lze splnit při intenzivním větrání pracovního prostoru a při důsledném uzavírání kovové rtuti v nepropustných obalech. Účinky kovové rtuti na zdraví jsou jak akutní, tak zejména chronické [2]. Mezi akutní patří podráždění dýchacích cest, kovová chuť v ústech, bolesti hlavy, vyrážky a vředy na pokožce, zánět průdušek a plic, aj. Chronickými otravami se zabývat nebudeme.

Při této úloze vám hrozí riziko popálení při manipulaci s kapalným dusíkem. Proto je potřeba důsledně plnit pokyny instruktora a při plnění Dewarovy nádoby použít ochranné brýle. Skleněné měřicí cely jsou drahé a křehké, proto s nimi zacházejte opatrně, abyste je nepoškodili.

8. Kontrolní otázky

1. Jaké veličiny a jak velké póry lze stanovit pomocí rtuťové porozimetrie?
2. Jak se dělí póry podle IUPAC?
3. Zapiš Washburnovu rovnici a popiš, k čemu slouží.
4. Jak se spočítá porozita vzorku ze známých hustot? Jaké porozity lze takto získat? Dá se tento postup použít i pro výpočet jiných porozit?
5. Jak se postupuje při přípravě vzorku na měření?
6. Které dva kritické body mohou zapříčinit rozbití penetrometru? (v postupu tučně)
7. Jaká bezpečnostní rizika jsou spojena s touto úlohou?