

ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

Oddělení heterogenních nekatalyzovaných reakcí, č.m. 29

LABORATORNÍ PRÁCE

Rtuťová porozimetrie

Stanovení porozity technických materiálů rtuťovou metodou

Laboratorní práce slouží k úvodnímu seznámení s metodou rtuťové porozimetrie, která se zabývá stanovením texturních charakteristik pevných látek. Metoda je využívána především při výzkumu katalyzátorů, sorbentů, přírodních surovin, keramických a stavebních materiálů, stupně narušení uměleckých památek a dalších pevných porézních látek v kusové nebo práškové formě.

Teoretická část

Rtuťová porozimetrie je založena na jevu kapilární deprese projevující se tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která ji nesmáčí (tj. úhel smáčení je větší než 90°), může rtuť vniknout do jejich pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Tento tlak musí být tím větší, čím užší póry mají být zaplněny. Kvantitativně vyjádřil příslušný vztah již v roce 1921 Washburn vzorcem:

$$g\rho h\pi r^2 = -2\pi r\gamma.\cos\Theta,$$

kde g [m/s^2] je zrychlení, ρ [g/m^3] je hustota rtuti, h [m] je výška sloupce rtuti v póru, r [m] je poloměr póru kruhového průřezu, γ [N/m] je povrchové napětí rtuti v póru a Θ je úhel smáčení stěn pórů rtutí. Uvedený vztah lze přepsat ve tvaru:

$$g\rho h = P = -2\gamma.\cos\Theta / r,$$

kde P [N/m^2] je celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru. Poloměr zaplněného póru je tedy nepřímo úměrný hodnotě použitého tlaku, takže při nejmenších tlacích jsou rtutí zaplněny póry o největším poloměru a každý přírůstek tlaku vyvolává vniknutí rtuti do frakce pórů o příslušném menším poloměru.

Při formulování kvantitativního popisu bylo přijato několik zjednodušujících předpokladů: pevná látka má póry s neelastickými stěnami a s pravidelným tvarem (tento tvar je však u reálných materiálů málo pravděpodobný, a proto je třeba na hodnotu poloměru pohlížet jako na efektivní hodnotu); povrchové napětí rtuti a její smáčecí úhel s povrchem pevné látky jsou uvažovány za nezávislé na tlaku. Z literatury vyplývá, že oba poslední předpoklady jsou splněny. Vedle toho jsou v souvislosti s touto metodou diskutovány korekce na stlačitelnost rtuti, skla a na změnu objemu pórů s tlakem. O něco významnějším faktorem

je případná deformace struktury materiálu. Součet všech korekcí však ukazuje, že jejich zanedbáním nedochází k podstatnému zkreslení naměřených výsledků proti skutečnosti, neboť suma všech korekcí činí jen několik procent z celkového měřeného objemu.

Princip měření rtuťovým porozimetrem spočívá ve sledování závislosti vloženého tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do pórů měřeného materiálu. Úbytek rtuti a tím zjištění tzv. intruzního objemu se v moderních přístrojích určuje například ze změny kapacity kondenzátoru, který je tvořen kovovou vrstvou nanesenou na skleněné kapiláře a rtuť, která kapiláru částečně zaplňuje. Vysokých tlaků (200 MPa nebo 400 MPa) je dosaženo pomocí tlakových násobičů (multiplikátorů).

Vlastní měření je prováděno na přístroji PoreSizer 9320 od U.S. firmy Micromeritics, který je provozován na Ústavu anorganické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Stanovení je rozděleno na dvě základní části. V rámci nízkotlaké analýzy probíhá evakuace vzorku a měření v oblasti makropórů v tlakovém rozsahu od 0,003 - 0,01 MPa (dle povahy vzorku) do 0,13 MPa, tj. pro poloměry pórů $(100 - 60) \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-6}$ m. Ve vysokotlaké části probíhá měření převážně v oblasti mezopórů od 0,13 MPa do 200 MPa, tj. poloměry pórů $4 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-9}$ m. V průběhu analýzy dochází k postupnému zvyšování tlaku a zaznamenávání objemu rtuti vtlačené do pórů. Z odečtených údajů lze sestavit tzv. kumulativní distribuci pórů, která vyjadřuje závislost objemu pórů s poloměry většími, než odpovídá okamžitému tlaku podle Washburnovy rovnice. Záporně vzatou derivací této závislosti se získá frekvenční křivka rozdělení pórů podle poloměru názorně ukazující, které póry přispívají k celkovému objemu pórů nejvíce.

Souhrnně lze říci, že metoda rtuťové porozimetrie patří mezi rychlé a poměrně jednoduché metody sloužící k charakterizaci struktury pevných poréznych materiálů a stanovení distribuce rozdělení pórů v oblasti mezopórů. Z výše uvedených informací vyplývají základní požadavky na zkoumané vzorky. Musí být stále při evakuaci pod 10 μ m Hg sloupce i při vysokých tlacích do 200 MPa (resp. 400 MPa), nesmí reagovat se rtuť a smáčecí úhel musí být větší než 90°. Pro stanovení lze použít s výhodou kusový, ale i práškový materiál. Problematická bývá u práškových materiálů korekce na objem rtuti vyplňující prostor mezi jednotlivými zrny materiálu. Pro urychlení analýzy je vhodné odstranit ze vzorku vlhkost a další naadsorbované plyny. Vzorek je po analýze znehodnocen, neboť je kontaminován rtuť. Stanovená distribuce pórů závisí na použitém modelu, takže se vlastně jedná o distribuci pórů v modelovém prostředí válcových neprotínajících se pórů. Nelze proto brát výsledky absolutně, ale spíše pro porovnání materiálů mezi sebou.

Důležité upozornění!

Kovová rtuť je silný jed. Otravy většinou nastávají vdechováním par, jejichž obsah ve vzduchu vzrůstá se zvětšováním výparné plochy, proto je žádoucí pracovat se rtuťí se zvýšenou opatrností, rychle zlikvidovat i drobné kapičky rtuťi z pracovní plochy a dodržovat osobní hygienu.

Pracovní postup:

1. Zvážený vzorek dejte do vhodného penetrometru (měřicí nádoby).
2. Penetrometr uzavřete a po zvážení umístěte do portu nízkotlaké analýzy.
3. Podle instrukcí v manuálu a pokynů přítomného asistenta vevakuujte vzorek.
4. Po dosažení tlaku cca 20 μm Hg sloupce proveďte nízkotlakou a vysokotlakou rtuťovou analýzu materiálu pomocí přístroje PoreSizer 9320.
Zákaz jakékoliv manipulace s přístrojem bez souhlasu asistenta!
5. Zpracujte naměřená data.

Obsah protokolu:

- Stručný teoretický úvod týkající se používané metody
 - Definice veličin souvisejících s charakteristikou pevných látek (specifický objem pórů, objemová (zdánlivá) hustota, skutečná hustota, porozita)
 - Stručný popis experimentální části
 - Na základě zjištěných a naměřených údajů výpočet porozity, objemové a zdánlivé hustoty
 - Sestrojení grafických závislostí
 - Příloha:
 - a) kumulativní křivka (závislost kumulativního intruzního objemu na středním poloměru pórů)
 - b) distribuční křivka (závislost přírůstku intruzního objemu (dV) na středním poloměru pórů)
 - c) frekvenční křivka (závislost $-(dV/d\log r_i)$ na poloměru póru r_i)
- (Poznámka: x-ová souřadnice je uváděna v logaritmických souřadnicích a hodnoty jsou zobrazeny v obráceném pořadí tzn. od velkých pórů (vlevo) k malým pórům (vpravo))