



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.11.77 (P. 202050)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² G01N 9/08

Twórcy wynalazku: Marian Gryta, Jan Perkowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

**Przyrząd do oznaczania gęstości rzeczywistej ciał stałych, szczególnie
sorbentów i katalizatorów**

1

Przedmiotem wynalazku jest przyrząd do oznaczania gęstości rzeczywistej ciał stałych, szczególnie sorbentów i katalizatorów, metodą piknometryczną.

Gęstość rzeczywista ciał stałych służy do obliczenia ich porowatości, która jest szczególnie ważną cechą sorbentów i katalizatorów.

Znany jest sposób pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych metodą piknometryczną za pomocą cieczy wnikających do porów ciała. Cieczami tymi mogą być woda, benzen, eter naftowy, czterochlorek węgla. Najczęściej stosowany jest czterochlorek węgla. Przyrząd i sposób pomiaru z zastosowaniem metody piknometrycznej i czterochloru węgla opisano w Journal of Scientific Instruments Vol. 36, z 1959 roku, str. 319–320. Pomiar w czterochloru węgla odbywa się w przyrządzie który składa się ze specjalnego piknometr, posiadającego w swej bocznej części kapilarną rurkę zakończoną rozszerzeniem zamykanym stożkowym korkiem szlifowym.

Stożkowym korkiem szlifowym zamykany jest również otwór główny piknometr.

Konstrukcja piknometr jest taka, że otwór główny piknometr i zakończenie kapilary leżą w jednej linii i skierowane są w przeciwnych kierunkach.

W celu oznaczenia gęstości piknometr zawierający ciało stałe wstawia się w odwróconej pozycji do aparatu próżniowego służącego do odgazowania badanego ciała. Aparat próżniowy posiada dwa zbiorniki; w jednym umieszcza się ampułkę z czterochlorkiem węgla, a drugi usytuowany powyżej piknometr i pierw-

2

szego zbiornika spełnia rolę odbieralnika oddestylowanego czterochloru węgla. Część aparatu próżniowego, o kształcie dobranym do kształtu piknometr wraz z piknometrem oziębia się w skroplonym azocie a w miarę oziębienia rozpoczyna się lewarowy przelew czterochloru węgla przez rurkę kapilarną do piknometr. Po napełnieniu wyjmuje się piknometr z układu próżniowego i przez otwór główny piknometr wprowadza do niego odważoną ilość rtęci, otwór zamyka się korkiem i odwraca piknometr, pozostawiając go na kilkanaście godzin w celu umożliwienia wniknięcia czterochloru węgla w pory analizowanego ciała.

Następnie po zabezpieczeniu korków szlifowych odpowiednimi kapturkami, piknometr termostatuje się w temperaturze 25°C, po czym poziom czterochloru wyrównuje się do kreski miarowej na kapilarze, zamyka się piknometr, waży i oblicza rzeczywistą gęstość próbki badanego ciała. Wadą tego sposobu jest stosunkowo długi czas trwania pomiaru, wynoszący dla pojedynczego oznaczenia około półtorej doby.

Znane są również metody pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych przy pomocy wagi hydrostatycznej lub przy pomocy helu. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się stosując metodę helową, opartą na prawie Boyla-Mariotte'a. Do wykonania oznaczenia tą metodą potrzebny jest przyrząd o skomplikowanej budowie, przy czym czasochłonność i użycie helu ograniczają ten sposób do badań czysto naukowych.

Stosowanie do pomiarów gęstości rzeczywistej ciał stałych metody hydrostatycznego ważenia wymaga od-

powiedniej wagi hydrostatycznej. Metoda ta pozwala na wykonanie tylko pojedynczego pomiaru, ponadto nie nadaje się ona do oznaczenia gęstości rzeczywistej silnie rozdrobnionych ciał i z tego powodu nie można jej stosować na przykład do oznaczania gęstości sorbentów i katalizatorów występujących w sproszkowanej postaci.

Celem wynalazku było znalezienie takiego rozwiązania przyrządu do pomiaru gęstości rzeczywistej ciał stałych, aby skrócić czas wykonywania analizy, uprościć ją i uwielokrotnić.

Istotą wynalazku jest budowa podstawowego zbiornika przyrządu. Przyrząd według wynalazku jest urządzeniem, którego zbiornik podstawowy w postaci rurowego przewodu posiada w dolnej części zwężenie łączące go za pomocą przewodów z dwoma pomocniczymi zbiornikami, służącymi do destylacji czterochloru węgla pod próżnią. Zbiornik podstawowy posiada przewód boczny, przeznaczony do wytwarzania w zbiorniku próżni i wprowadzania powietrza. W górnej części na swym obwodzie zbiornik podstawowy posiada kilka kapilarnych końcówek, służących do podłączenia piknometrów. Podstawowy zbiornik zakończony jest w górnej części przewężeniem, przystosowanym do szczelnego zamknięcia i służącym jednocześnie jako otwór wlewowy. Lekką konstrukcję aparatu według wynalazku uzyskuje się wtedy gdy zbiornik podstawowy w swej części środkowej jest przewężony.

Przewężenie to można wykorzystać do zainstalowania termometru. Przewężenie powinno się jednak znajdować powyżej przewodu bocznego. Korzystne rozwiązanie przyrządu zapewnia taka konstrukcja, gdy przewód boczny zbiornika podstawowego zakończony jest jednorodnym kranem próżniowym.

Końcówki kapilarne zbiornika podstawowego służą do podłączenia do przyrządu piknometrów z badanymi próbkami. Ilość kapilarnych końcówek może wynosić 2-8, korzystnie 3-5. Do przyrządu podłącza się piknometry, zaślepiające ewentualne końcówki niewykorzystane.

Łączenie zatyczek piknometrów z kapilarami zbiornika podstawowego może odbywać się poprzez elastyczne złącza, zapewniające wymaganą szczelność. Stosowane piknometry powinny posiadać płaszcze izolacyjne i kapilarne szczelne zamknięcia - zatyczki umożliwiające sprawne łączenie ich z kapilarnymi rurkami zbiornika podstawowego, uniemożliwiające jednocześnie porywanie cząstek badanych ciał w czasie wytwarzania próżni. Na kapilarnych zatyczkach piknometrów wskazane jest wytrawienie miarowej kreski. Z powodu lotności stosowanych cieczy piknometry powinny być zamykane kapiturkami.

Ze względu na to, że w czasie pomiaru przyrząd należy odwracać gaboryty przyrządu nie powinny być zbyt wielkie. Objętość zbiorników pomocniczych przeznaczonych do destylacji uzależniona jest od ilości i objętości piknometrów. Długość przewodów łączących zbiornik podstawowy ze zbiornikami pomocniczymi służącymi do destylacji powinna być taka, aby zbiorniki pomocnicze można było chłodzić w naczyniach Dewara.

Sprawne napełnienie przyrządu cieczą piknometryczną zapewni przyrządowi wbudowanie na przewodzie łączącym zbiornik pomocniczy, z którego ciecz będzie destylowała, dodatkowego przewodu zakończonego otwartym rozszerzeniem, przy czym rozszerzenie to znajduje

się musi poniżej dolnego zwężenia zbiornika podstawowego. Taki, wbudowany na stałe lejek powinien posiadać spadek, aby można nim było wprowadzić do zbiornika pomocniczego okruszy porowatych materiałów, ułatwiających wrzenie.

Dzięki zastosowaniu kapilarnych końcówek w przyrządzie według wynalazku możliwe jest jednoczesne wykonanie kilku pomiarów, co stanowi istotne przyspieszenie w stosunku do dotychczas stosowanych metod. Przyrząd nadaje się szczególnie do oznaczania gęstości rzeczywistej sorbentów i katalizatorów.

Przyrząd według wynalazku w przykładzie wykonania przedstawiono na rysunku w przekroju wzdłużnym. Składa się on ze zbiornika podstawowego 1 połączonego przewodami 2 z dwoma zbiornikami pomocniczymi 3, służącymi do destylacji czterochloru węgla. Przewód boczny 4 zbiornika podstawowego 1 zakończony jest jednorodnym kranem próżniowym 5. Zbiornik podstawowy 1 posiada przewężenie 6 oraz kapilarne końcówki 7, które poprzez elastyczne złącze 8, łączą się z zatyczkami 9 piknometrów. W górnej części zbiornika podstawowego 1 znajduje się otwór wlewowy 10 z wewnętrznym szlifem stożkowym.

Przyrząd według wynalazku skonstruowany jest ze szkła ale może on również i zawierać elementy z innych tworzyw. Oznaczenie gęstości rzeczywistej ciał stałych za pomocą przyrządu według wynalazku odbywa się w następujący sposób:

w wykalibrowanym piknometrze odważa się próbkę wysuszonego ciała i waży się powtórnie po zamknięciu piknometru. Po tej czynności piknometry łączy się na styk z kapilarnymi końcówkami podstawowego zbiornika przyrządu ustawionego w pozycji pionowej w ten sposób, że zbiorniki pomocnicze znajdują się na dole.

Przez otwór wlewowy wsypuje się okruszy porowatej porcelany zapewniające spokojną destylację czterochloru węgla. Do jednego ze zbiorników pomocniczych wlewa się czterochlorek węgla cz.d.a., w takiej ilości by zbiornik był wypełniony maksimum w 2/3 jego objętości. Otwór wlewowy zbiornika zamyka się szczelnie i aparat podłącza przewodem bocznym do przewodu próżniowego. Otwarcie kranu na przewodzie bocznym powoduje wypompowanie powietrza z aparatu, co z kolei wywołuje wrzenie czterochloru węgla. Kolbkę z czterochlorkiem wkłada się do naczynia Dewara z kąpielą zamrażającą aby zapobiec wypompowywaniu czterochloru węgla i spowodować jego skrzepnięcie.

Jako kąpiel zamrażającą można stosować na przykład ciekły azot lub mieszaninę stałego CO_2 z acetonem. Po skrzepnięciu czterochloru węgla wypompowuje się z przyrządu gazy do osiągnięcia ciśnienia w zależności od stosowanej kąpieli rzędu $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg dla azotu, lub $1 \cdot 10^{-1}$ mm Hg dla CO_2 w acetonie. Następnie zamyka się kran na przewodzie bocznym przyrządu, a naczynie Dewara podstawia się pod drugi zbiornik pomocniczy. Zamrożony czterochlorek węgla topi się i podgrzewa przez zanurzenie tego zbiornika w wodzie. Powoduje to destylację czterochloru węgla z kolbki do kolbki i przez to ulega on ostatecznemu odgazowaniu. Podczas destylacji i w trakcie następującego po niej zamrożenia czterochloru węgla w drugim zbiorniku, otwiera się okresowo połączenie z przewodem próżniowym. W końcu wypompowuje się ponownie aparaturę do wymaganej wartości ciśnienia, poddając próbki odgazowaniu w przeciągu pół godziny.

Następnie przy pomocy trójdrożnego kranu na odgałęzieniu przewodu próżniowego napowietrza się odciinek przewodu bocznego i odłącza się przyrząd od przewodu próżniowego. Zamrożony czterochlorek węgla topi się przez zanurzenie zbiornika w ciepłej wodzie, a po stopieniu zaleca się termostatowanie kolbki przez pół godziny w wymaganej temperaturze. Po termostatowaniu przyrząd obraca się o 180°, wskutek czego czterochlorek węgla przelewa się ze zbiornika pomocniczego do zbiornika podstawowego. Z kolei przez kran na bocznym przewodzie powoli wypełnia się przyrząd powietrzem, aż do osiągnięcia w nim ciśnienia atmosferycznego. Powoduje to całkowite wypełnienie piknometrów czterochlorkiem węgla. Wtedy należy odczytać temperaturę na termometrze umieszczonym wewnątrz przyrządu, a przyrząd wraz z napełnionymi piknometrami pozostawia na pewien czas w celu lepszego wniknięcia czterochlorku węgla do porów badanej substancji. Nadmiar czterochlorku węgla wylewa się z przyrządu przez otwarcie otworu wlewowego.

Piknometry odłącza się od przyrządu, szybko odprowadza poziom czterochlorku węgla do szczytu kapilary lub wytrawionej na zatyczce kreski miarowej, zakrywa kapturkami i waży. W identyczny sposób kalibruje się piknometry używane do pomiarów. Gęstość rzeczywistą ciała stałego oblicza się ze wzoru:

$$d_{rz} = \frac{m_1}{V - m_2 \cdot f_t}$$

gdzie:

d_{rz} — oznacza rzeczywistą gęstość ciała stałego,

m_1 — oznacza odważkę ciała stałego,

V — jest objętością pustego piknometru zmierzona przy użyciu czterochlorku węgla,

m_2 — oznacza masę czterochlorku węgla w piknometrze,

f_t — stanowi współczynnik do przeliczenia masy cieczy piknometrycznej na objętość w temperaturze $t^\circ\text{C}$, który oblicza się z jej gęstości z uwzględnieniem poprawek na ważenie w próżni.

Na przykład dla czterochlorku węgla wartość współczynnika w zależności od temperatury wynosi:

temperatura $^\circ\text{C}$	f_t
15	0,62401
20	0,62778
25	0,63158

Skonstruowaną aparaturę zastosowano do pomiarów rzeczywistej gęstości ciał stałych. Precyzję i dokładność metody sprawdzono na podstawie wyników oznaczeń gęstości szpatu islandzkiego. Średnia wartość gęstości obliczona z 20 pomiarów wyniosła $2,706 \text{ g/cm}^3$, a odchylenie standardowe 0,010. Porównując znaną wartość z wartością rzeczywistej gęstości szpatu islandzkiego wynoszącą według PN-57/N-02351 $2,7103 \text{ g/cm}^3$, uzyskano średni błąd bezwzględny — 0,004, a odzysk procentowy mierzonej wartości 99,8%. Należy więc uznać, że precyzja i dokładność pomiarów gęstości rzeczywistej są wysokie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Przyrząd do oznaczania gęstości rzeczywistej ciał stałych szczególnie sorbentów i katalizatorów metodą piknometryczną przez pomiar ich objętości w cieczach organicznych wnikaających do porów badanych próbek, składający się ze zbiornika podstawowego zaopatrzonego w górnej części w otwór wlewowy, znamieny tym, że zbiornik podstawowy (1) posiada postać przewodu rurowego, zakończonego w dolnej części zwężeniem łączącym za pośrednictwem przewodów (2) zbiornik podstawowy (1) ze zbiornikami pomocniczymi (3) natomiast w górnej części posiada na swoim obwodzie kapilarne końcówki (7) do podłączenia piknometrów oraz zaopatrzony jest w przewód boczny (4) do połączenia ze źródłem próżni.

2. Przyrząd według zastrz. 1, znamieny tym, że zbiornik podstawowy (1) w swej części środkowej posiada przewężenie (6).

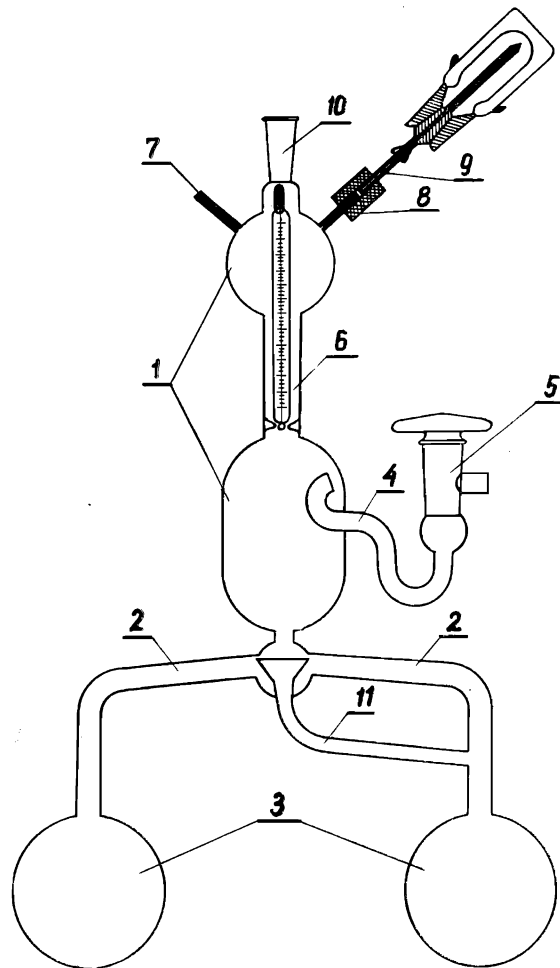
3. Przyrząd według zastrz. 1, znamieny tym, że przewód boczny (4) zbiornika podstawowego (1) zakończony jest kranem jednodrożnym (5).

4. Przyrząd według zastrz. 1, znamieny tym, że posiada 2—8, korzystnie 3—5 kapilarnych końcówek (7).

5. Przyrząd według zastrz. 1, znamieny tym, że stosowane piknometry posiadają płaszczki izolacyjne i kapilarne szczelne zamknięcia oraz kapturki.

6. Przyrząd według zastrz. 1, znamieny tym, że na przewodzie (2), łączącym zbiornik pomocniczy (3) ze zbiornikiem podstawowym (1) wbudowany jest dodatkowy przewód lejkowy (11), zakończony otwartym rozszerzeniem, wbudowanym pod dolnym zwężeniem zbiornika podstawowego (1).

110 604



ŁDA. Zakł.2. Zam. 488/61. 120 egz.

Cena 45 zł