



Pomiar gęstości ciał stałych i cieczy

Analiza stosowanych metod i rozwiązań konstrukcyjnych

dr Sławomir Janas, Kamil Stosur

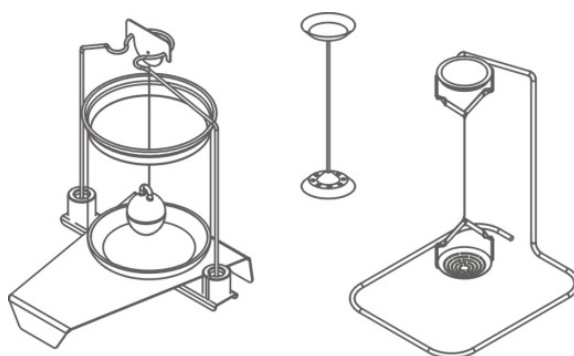
Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji, Radwag Wagi Elektroniczne, Polska

e-mail: radom@radwag.pl; <http://radwag.com>, tel. +48 48 386 60 00

STRESZCZENIE

Publikacja zawiera podstawowe terminy związane z procesem wyznaczania gęstości oraz opis metod pomiarowych jakie są obecnie wykorzystywane. Dla metody hydrostatycznej wykorzystującej zestaw KIT 85 produkcji RADWAG przedstawiono analizę układu konstrukcyjnego w kontekście wpływu poszczególnych elementów na wynik pomiaru.

Słowa kluczowe: pomiar masy, masa, gęstość, gęstość względna, analiza wagowa, pomiar, dokładność, precyzja pomiaru, walidacja, ważenie, metoda hydrostatyczna, GMP, GLP.



SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	4
2. Zjawiska fizyczne występujące w pomiarach gęstości	4
3. Analiza metod pomiarowych wykorzystywanych podczas pomiarów gęstości ciał.....	6
3.1. Metoda piknometryczna	6
3.2. Metoda areometryczna	9
3.3. Metoda oscylacyjna	10
3.4. Metoda hydrostatyczna	11
4. Metodyka w pomiarach hydrostatycznych wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy.....	14
4.1. Specyfika pomiarów masy podczas wyznaczenia gęstości.	14
4.2. Wykorzystanie wagi XA 82/220.4Y produkcji RADWAG w pomiarach gęstości.....	15
5. Pomiar gęstości ciał porowatych.....	18
5.1. Metoda grawimetryczna wyznaczania gęstości ciał porowatych.....	18
5.2. Wyznaczanie gęstości ciał porowatych metodą piknometryczną	20
6. Pomiar gęstości ciał „pływających”	22
7. Pomiar gęstości cieczy o dużej lepkości.....	23
8. Dokładność pomiarowa podczas wyznaczania gęstości ciał stałych z wykorzystaniem metody hydrostatycznej.....	24
8.1. Powtarzalność wskazań	24
8.2. Siła wyporu pęcherzyków powietrza	27
8.3. Opór jaki stawia cięgno	29
8.4. Temperatura cieczy	32
8.5. Objętość nurnika	34
8.6. Napięcie powierzchniowe cieczy.....	35
8.7. Niepewność pomiarowa	35
9. Wyznaczenie gęstości gumy.....	37
10. PODSUMOWANIE.....	39
11. Załącznik A – formuła dla wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy	40
12. Załącznik B – gęstość wody destylowanej w funkcji temperatury.	42

1. Wstęp

Gęstość jest wielkością za pomocą której porównuje się ciężary różnych materiałów. Powszechnie wiadomo, że im większa gęstość tym większy ciężar danego materiału. Ważąc próbki o takich samych kształtach np. sześciiany o boku 1 m otrzymamy dla stali wynik 8000 kg dla powietrza 1,3 kg a dla wody 1000 kg. Stąd tym samym wynika definicja gęstości. Gęstość jest definiowana jako stosunek masy ciała do zajmowanej przez nie objętości w określonej temperaturze. Tym samym gęstość ciała charakteryzuje upakowanie materii w danym ciele. Jednostką gęstości jest kg/m^3 lub g/cm^3

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

gdzie: ρ – gęstość

m – masa (potocznie rozumiana jako miara ilości materii obiektu fizycznego)

V – objętość (jest miarą przestrzeni, którą zajmuje dane ciało)

Dla skali makro ma to praktyczny aspekt wykorzystywany podczas transportu oraz składowania: im większa gęstość tym większa masa, im mniejsza gęstość tym większa objętość. W skali mikro gęstość to jeden z parametrów charakteryzujących próbkę. W zasadzie każdy płynny lub półpłynny produkt jest mieszaniną kilku składników o różnych gęstościach, których połączenie w odpowiednich proporcjach daje zakładany efekt. Stąd wynika potrzeba badania i kontroli gęstości wielu materiałów niezależnie od ich stanu skupienia. W tym opracowaniu zostały przedstawione najpopularniejsze metody wyznaczania gęstości wykorzystujące do tego celu pomiar masy.

2. Zjawiska fizyczne występujące w pomiarach gęstości

W pomiarach gęstości wykorzystuje się zależności wynikające z prawa Archimedesesa: „na każde ciało zanurzone w cieczy działa siła wyporu skierowana przeciwnie do siły ciężkości, równa co do wartości ciężarowi wypartej przez ciało cieczy”. Wyznaczenie gęstości próbki metodą grawimetryczną sprowadza się do zważenia próbki w powietrzu a następnie w cieczy o znanej gęstości (zazwyczaj jest to woda destylowana). Pomiar masy ciała w powietrzu określa zależność

$$F_G = m_1 \cdot g \quad (2)$$

gdzie: F – siła działająca na ciało

m_1 – masa ciała

g – przyspieszenie ziemskie

Podczas pomiaru masy ciała w wodzie poza siłą grawitacyjną występuje również siła wyporu, toteż zależność opisująca ten proces ma postać:

$$F = F_G - F_W \quad (3)$$

gdzie: F_G – siła grawitacyjna
 F_W – siła wyporu

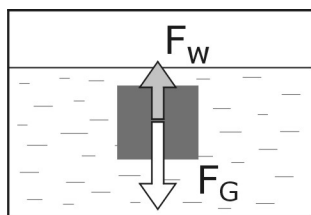
$$F_G = m_1 \cdot g \rightarrow \rho_c \cdot V \cdot g \quad (4)$$

gdzie: ρ_c - gęstość ciała
 V – objętość ciała
 g – przyspieszenie ziemskie

$$F_W = \rho_w \cdot V \cdot g \quad (5)$$

gdzie: ρ_w - gęstość cieczy
 V – objętość wypieranego płynu równa objętości części ciała zanurzonego w płynie.
 g – przyspieszenie ziemskie

Graficznie ten układ sił można przedstawić następująco:



Rysunek 1. Pomiar ciała w cieczy

Gęstość ciała stałego wyliczamy z poniższej zależności:

$$\rho_c = \frac{m_1 \cdot \rho_w}{(m_1 - m_2)} \quad (6)$$

gdzie: ρ_c – gęstość ciała
 m_1 – masa ciała podczas ważenia w powietrzu
 m_2 – masa ciała podczas ważenia w cieczy
 ρ_w – gęstość cieczy

Gęstość cieczy opisuje poniższa zależność:

$$\rho_w = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \quad (7)$$

gdzie: V – objętość ciała

Szczegółowe rozwinięcie zależności (6) i (7) zawiera załącznik A.

3. Analiza metod pomiarowych wykorzystywanych podczas pomiarów gęstości ciał

Podczas pomiarów gęstości ciał stałych i cieczy wykorzystuje się różne metody pomiarowe zależnie od oczekiwanej dokładności pomiarowej oraz rodzaju i wielkości badanej próbki. Najczęściej stosowane metody to:

- o metoda piknometryczna,
- o metoda areometryczna,
- o metoda oscylacyjna,
- o metoda hydrostatyczna,

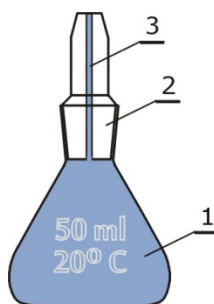
Poniżej omówione są kolejno te metody pokazując dla każdej z nich zasadę stosowania oraz zalety i ograniczenia jakie jej dotyczą.

3.1. Metoda piknometryczna

Pozwala na określenia gęstości cieczy na podstawie porównania masy, badanej cieczy z masą takiej samej objętości wody o takiej samej temperaturze. Ta sama metoda pozwala również na określenie gęstości oraz objętości ciał stałych. Powszechnie wykorzystywane są piknometry szklane oraz metalowe (stal nierdzewna).

Piknometry szklane

Konstrukcja takiego piknomtru składa się naczynia szklanego o znanej objętości [1], które jest zamykane szklanym szlifowanym korkiem [2]. W korku znajduje się zatopiona rurka kapilarna [3]



Rysunek 2. Piknometr szklany

Piknometr lekko przepelnia się badaną cieczą, następnie zamyka go szczelnie korkiem i termostatuje. Nadmiar cieczy, który wydostaje się przez rurkę kapilarną [3] usuwa się bibułą. Następnie umieszcza piknometr na szalce wagi i mierzy jego masę. W czasie pomiaru występuje zjawisko kurczenia się objętości cieczy (jej poziom spada w kapilarze). Jeżeli warunki temperaturowe są zachowane a piknometr był cały wypełniony cieczą to zjawisko nie ma znaczenia. Efekt parowania cieczy jest minimalizowany dzięki małej średnicy kapilary.

Wyznaczanie gęstości cieczy

Aby wyznaczyć gęstość substancji ciekłej należy zważyć suchy piknometr z korkiem. Następnie napełnić badaną cieczą i po ustaleniu się równowagi termicznej pomiędzy cieczą w piknometrze a otoczeniem zważyć piknometr z zawartością. Następnie opróżnić piknometr, wysuszyć go i wypełnić wodą destylowaną. Jako cieczy wzorcowej najczęściej używa się wody destylowanej gdyż dobrze jest znana jej zależność gęstości od temperatury. Znając gęstość cieczy wzorcowej w danej temperaturze oraz jej masę można ustalić jej objętość a tym samym objętość piknometru.

$$V_P = \frac{m_W}{\rho_W} \quad (8)$$

gdzie: V_P – objętość piknometru
 m_W – masa wody destylowanej
 ρ_W – gęstość wody destylowanej

Gęstość badanej cieczy wyznaczamy za pomocą wyrażenia:

$$\rho_C = \rho_W \cdot \frac{m_{PC} - m_P}{m_{PW} - m_P} \quad (9)$$

gdzie: m_P – masa pustego i suchego piknometru
 m_C – masa cieczy badanej
 m_{PW} – masa cieczy wzorcowej wypełniającej piknometr
 m_{PC} – masa badanej cieczy umieszczonej w piknometrze

$$\rho_C = \frac{m_C}{V_P} = \rho_W \cdot \frac{m_C}{m_W}$$

$$m_C = m_{PC} - m_P$$

$$m_W = m_{PW} - m_P$$

Wyznaczanie gęstości i objętości ciała stałego

Aby wyznaczyć gęstość substancji stałej oraz jej objętość należy dodatkowo wyznaczyć masę ciała stałego oraz masę piknometru z wodą i zanurzonym w niej ciałem stałym. Objętość ciała stałego V_S można wyrazić zależnością:

$$V_S = \frac{m_S - m_{PWS} + m_{PW}}{\rho_W} \quad (10)$$

gdzie: m_S – masa badanej substancji
 m_{PWS} – masa piknometru z badaną substancją
 m_{PW} – masa cieczy wzorcowej wypełniającej piknometr
 ρ_W – gęstość wody destylowanej

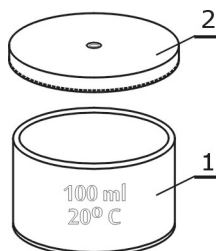
Gęstość badanej substancji wyznaczamy z zależności:

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S} = \rho_W \cdot \frac{m_S}{m_S - m_{PWS} + m_{PW}} \quad (11)$$

Niewątpliwą zaletą metody piknometrycznej jest możliwość badania gęstości substancji sypkich. Do wad należy zaliczyć nieco skomplikowaną procedurę, możliwość badania próbek o małych gabarytach, wyznaczanie gęstości pozornej.

Piknometry metalowe

Ten typ piknometrów znajduje szerokie zastosowanie przy produkcji farb i lakierów, kosmetyków, żywności do określania gęstości materiałów w szczególności cieczy o niskiej i średniej lepkości. Konstrukcja piknometru składa się z dwóch części: pojemnik [1] o określonej pojemności oraz pokrywka [2] z otworem do usuwania nadmiaru badanej substancji.



Rysunek 3. Piknometr metalowy

Wyznaczanie gęstości sprowadza się do wykonania poniższych czynności:

- zważyć pusty i czysty przyrząd oraz zanotować jego masę [m_1]
- przyrząd i badaną substancję termostatować w temperaturze $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$
- napełnić piknometr badaną substancją
- nałożyć pokrywkę wpasowując ją gładko w korpus piknometru,
- usunąć nadmiar substancji
- zważyć napełniony przyrząd [m_2]
- obliczyć gęstość z zależności

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (12)$$

gdzie: ρ – gęstość ciała

m_1 – masa czystego piknometru

m_2 – masa piknometru z badaną substancją

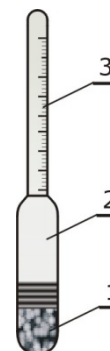
3.2. Metoda areometryczna

Ta metoda wykorzystuje do wyznaczania gęstości cieczy przyrząd zwany areometrem, którym zazwyczaj jest pusta rurka szklana, której górna część [3] posiada skalę. Dolna część areometru [2] ma kształt bańki wypełnionej materiałem o dużej gęstości [1]. Taka konstrukcja pozwala na zachowanie pionowej pozycji areometru podczas badania – gdy jest on zanurzony w cieczy. Budowę areometru pokazuje rysunek. Istnieje wiele konstrukcji areometrów.

W zależności od wielkości mierzonej rozróżnia się następujące rodzaje areometrów:

1. densymetry do pomiaru gęstości w tym:

- dowolnej cieczy – uniwersalne,
- cieczy o określonych wartościach lub zakresach wartości napięcia powierzchniowego,
- określonych cieczy lub roztworów, w szczególności densymetry do alkoholu przeznaczone do pomiaru gęstości mieszaniny alkoholu etylowego i wody.



Rysunek 4. Areometr

2. areometry do pomiaru wielkości fizycznych jednoznacznie związanych z gęstością, w tym:

- ułamek masowego, w szczególności:
 - alkoholomierze przeznaczone do pomiaru zawartości alkoholu wyrażonej jako ułamek masowy,
 - cukromierze przeznaczone do pomiaru ułamek masowego sacharozy w roztworach wodnych,
- ułamek objętościowego, w szczególności alkoholomierze przeznaczone do pomiaru zawartości alkoholu wyrażonej jako ułamek objętościowy,
- stężenia masowego

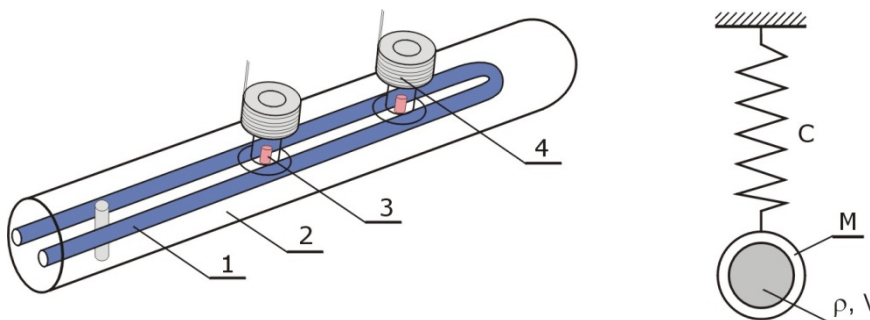
Areometry najczęściej kalibrowane są dla temperatury 20°C, dlatego badany płyn powinien mieć taką właśnie temperaturę. Głębokość na jaką się zanurza dolna część areometru wynika z różnicy między ciężarem areometru a ciężarem wypartej przez areometr cieczy. Dokonując pomiaru gęstości cieczy przy pomocy areometru należy wlać do wąskiej menzurki pomiarowej badany płyn w ilości pozwalającej na swobodne zanurzenie przyrządu. Następnie wkładamy areometr i na jego skali odczytujemy wynik. Gęstość analizowanej cieczy odczytujemy na skali areometru. Zalety tej metody to szybkość i prostota, odczyt gęstości bezpośrednio ze skali; duża różnorodność przyrządów. Wadą jest częsta potrzeba stosowania korekcji temperaturowej (pomiar w temperaturze innej niż 20°C oraz wymagana duża objętość badanej próbki).

3.3. Metoda oscylacyjna

Podczas pomiarów stosuje się tzw. U-rurkę mierząc częstotliwość jej drgań, która jest zależna od gęstości badanej cieczy. Układ pomiarowy można zdefiniować jako naczynie o masie [m] i objętości [V], które wypełnia się badana cieczą. Całość jest zawieszona na sprężynie, więc okres drgań wahadła jest opisany zależnością:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{c}} = 2\pi\sqrt{\frac{M + \rho V}{c}} \quad (13)$$

gdzie: T – okres drgań wahadła
m – masa całkowita
c – współczynnik sprężystości
 ρ – gęstość cieczy
M – masa pustej U-rurki
V – objętość U-rurki



Rysunek 5. Metoda oscylacyjna - zasada pomiaru

1) U-rurka; 2) szklany cylinder; 3) magnes; 4) cewka

Gęstość badanej cieczy wyznacza się z zależności:

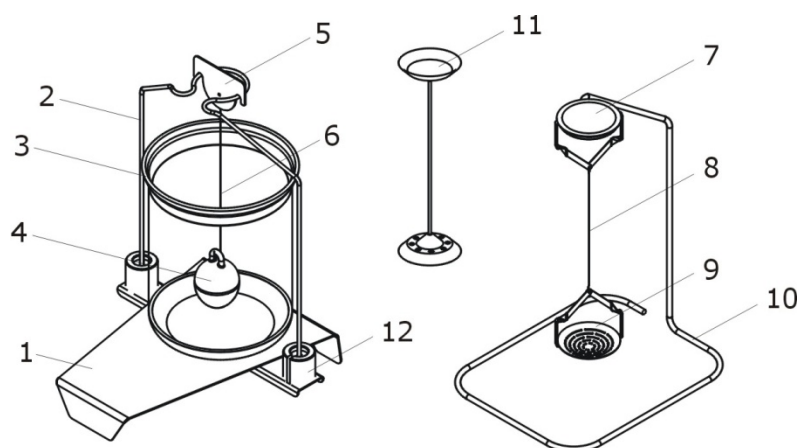
$$\rho = A \cdot T^2 - B \quad (14)$$

gdzie: A, B – stałe aparatu

Stałe aparatu wynikają z kalibracji jaka wykonuje się dla dwóch wzorców o znanej gęstości. Zalety tej metody to mała objętość próbki (ok.1 ml) szybki pomiar, bardzo dobra dokładność i powtarzalność, pomiar rzeczywistej gęstości. Metoda oscylacyjna ma zastosowanie do wyznaczania gęstości cieczy jednorodnych.

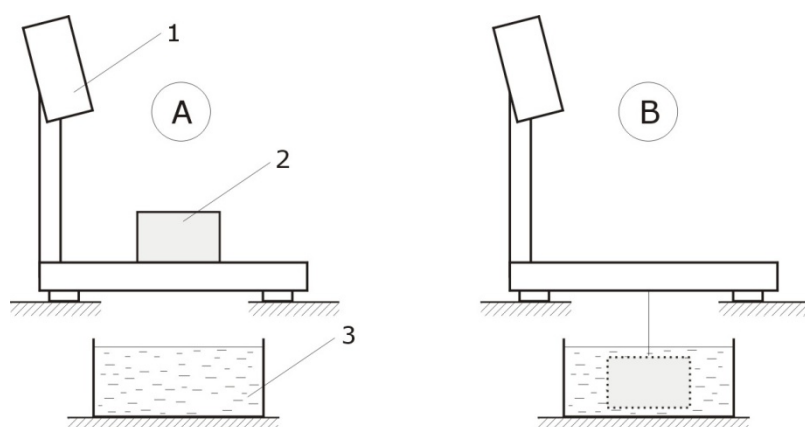
3.4. Metoda hydrostatyczna

Metoda hydrostatyczna polega na zważeniu próbki w powietrzu a następnie w cieczy o znanej gęstości, najczęściej wodzie destylowanej. Taka procedura została zaadoptowana do współczesnych wag elektronicznych i obecnie stanowi jeden z ich podstawowych elementów programowych. Oczywiście realizacja tej metody wymaga zastosowania innego układu szalki wagi. Dla zastosowań laboratoryjnych jest to zazwyczaj konstrukcja umieszczana w miejsce standardowej szalki, dla zastosowań przemysłowych wykorzystuje się możliwość ważenia ładunków pod wagą. Obydwa rozwiązania pokazują poniższe rysunki.



Rysunek 6. Zestaw do gęstości, rozwiązanie laboratoryjne prod. Radwag

- | | |
|---------------------|-------------------------------------|
| 1 – podstawa zlewki | 7 – górna szalka |
| 2 – wieszak szalek | 8 – ciężno |
| 3 – zlewka | 9 – dolna szalka |
| 4 – nurnik | 10 – wieszak |
| 5 – haczyk | 11 – dodatkowy zestaw szalek |
| 6 – ciężno | 12 – dodatkowe obciążenie balastowe |

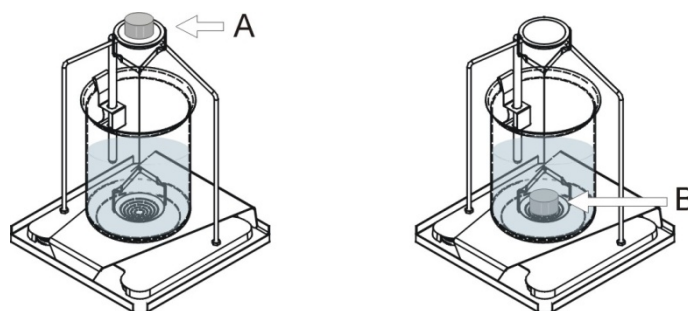


Rysunek 7. Zestaw do gęstości, rozwiązanie przemysłowe

- 1 – waga;
- 2 – próbka;
- 3 – naczynie z cieczą

POMIAR GĘSTOŚCI CIAŁA STAŁEGO

Podczas pomiarów laboratoryjnych wyznaczamy masę badanego ciała w powietrzu na górnej szalce [A] zestawu a następnie w cieczy na dolnej szalce [B]. Informacją niezbędną dla wyznaczenia gęstości ciała jest gęstość cieczy w której jest ono ważone. Praktycznie odczytuje się z termometru temperaturę cieczy i wpisuje ją do programu wagi. Wykorzystując zależność gęstości cieczy w funkcji temperatury program wagi przywołuje z tabeli gęstość cieczy. Takie rozwiązanie jest stosowane dla wody destylowanej oraz alkoholu etylowego. Tablice gęstości wody destylowanej w funkcji temperatury zawiera załącznik B.



Rysunek 8. Pomiar gęstości ciała stałego

Niezależnie od stosowanego rozwiązania gęstość ciał stałych jest wyliczana wg poniższego wzoru:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \cdot \rho_c \quad (15)$$

gdzie: ρ – gęstość próbki
A – masa próbki w powietrzu
B – masa próbki w cieczy
 ρ_c – gęstość cieczy

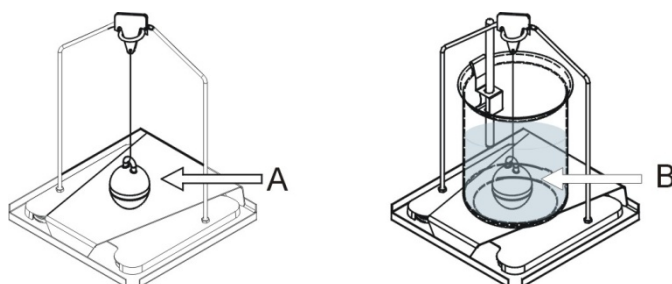
Jeżeli podczas analizy należy uwzględnić wypór powietrza, gęstość próbki jest opisana równaniem:

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_c - \rho_p) + \rho_p \quad (16)$$

gdzie: ρ – gęstość ciała stałego
A – masa nurnika w powietrzu
B – masa nurnika w wodzie
 ρ_c – gęstość cieczy
 ρ_p – gęstość powietrza

POMIAR GĘSTOŚCI CIECZY

Podczas pomiarów gęstości wykorzystujemy nurnik [4] o znanej objętości. Należy wyznaczyć jego masę w powietrzu [A] oraz w badanej cieczy [B].



Rysunek 9. Pomiar gęstości cieczy

Gęstość cieczy obliczamy wg. poniższego wzoru:

$$\rho = \frac{A - B}{V} \quad (17)$$

gdzie: ρ – gęstość cieczy
A – masa nurnika w powietrzu
B – masa nurnika w wodzie
V – objętość nurnika

Uwzględniając wypór powietrza korzystamy ze wzoru:

$$\rho = \frac{A - B}{V} + \rho_p \quad (18)$$

gdzie: ρ – gęstość cieczy
A – masa nurnika w powietrzu
B – masa nurnika w wodzie
V – objętość nurnika
 ρ_p – gęstość powietrza

Podczas wyznaczania gęstości metodą hydrostatyczną istotne znaczenie ma wiele czynników, które wpływają na to jak dokładny otrzymamy wynik. Do tych czynników należy zaliczyć:

- o dokładność pomiaru masy wynikająca z powtarzalności wskazań
- o stabilność temperaturowa cieczy
- o porowatość badanego ciała
- o pęcherze powietrza na powierzchni badanej próbki
- o wielkość badanej próbki

Wpływ tych czynników na proces wyznaczania gęstości ciała jest omówiony w dalszej części opracowania.

4. Metodyka w pomiarach hydrostatycznych wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy.

Podczas wyznaczania gęstości wyróżniamy dwa główne procesy: przygotowanie próbki oraz ważenie. Dość istotne znaczenie dla końcowego wyniku ma budowa próbki, jej wielkość oraz stan powierzchni. Poniżej znajduje się kilka uwag związanych z przygotowaniem próbki do badań:

- powierzchnia próbki powinna być odtłuszczona, gdyż do tłustych powierzchni łatwiej przywierają pęcherzyki powietrza które wprowadzają błąd pomiaru.
- wielkość próbki powinna uwzględniać gabaryty zestawu do wyznaczania gęstości (swobodne wykonanie pomiarów)
- jeżeli ta sama próbka jest wielokrotnie ważona, to należy ją dokładnie osuszać przed kolejnymi pomiarami
- w przypadku ciał porowatych za pomocą zestawu można tylko w przybliżeniu wyznaczyć gęstość ze względu na strukturę takiej próbki.
- w przypadku ciał o gęstości poniżej 1 g/cm^3 należy zastosować dodatkowy zestaw szalek [11]
- gdy do badania wykorzystujemy etanol jako ciecz wzorcową należy sprawdzić czy nie rozpuści on badanej próbki.

4.1. Specyfika pomiarów masy podczas wyznaczenia gęstości.

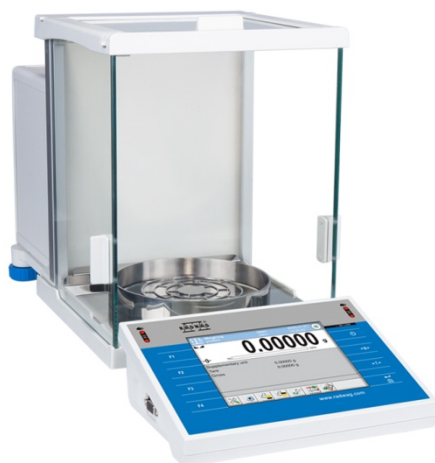
Dokładność wyznaczenia masy próbki jest zależna w zasadzie od powtarzalności wskazań wagi. Wynika to z tego, że dla niewielkiej masy próbki inne parametry wagi takie jak centryczność czy liniowość nie mają większego znaczenia. Parametr powtarzalności, który jest podawany w kartach katalogowych został wyznaczony podczas ważenia wzorca stalowego. Takie ważenie zazwyczaj cechuje się szybkością, gdy wykonywane jest w warunkach stabilnych. Ważenie w cieczy ma nieco inny charakter, ponieważ dodatkowo działa siła wyporu. Z tego względu podczas ważenia w cieczy powinny być aktywne inne kryteria dotyczące stabilności wskazań. Tym samym powtarzalność wskazań wagi podczas ważenia wzorca będzie nieco inna niż podczas ważenia badanej próbki w cieczy. Podobne zależności występują podczas pomiarów masy nurnika.

4.2. Wykorzystanie wagi XA 82/220.4Y produkcji RADWAG w pomiarach gęstości

Zastosowanie podczas badań rozwiązań automatycznych lub półautomatycznych jest obecnie czymś oczywistym. W zakresie pomiarów gęstości taką funkcjonalność oferuje wagi serii XA 82/220.4Y Jest to waga pół-mikroanalityczna, która poza licznymi funkcjami posiada również funkcję pozwalającą na wyznaczenie gęstości ciał stałych i cieczy. Podstawową charakterystykę tej wagi przedstawia poniższa tabela:

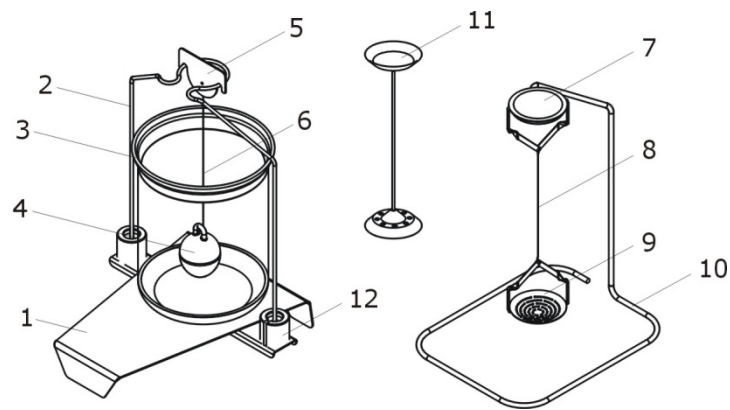
Tabela 1. Parametry wagi XA 82/220.4Y PLUS

Obciążenie maksymalne	220 g
Obciążenie minimalne	1 mg
Działka elementarna	0.01 mg / 0.1 mg
Zakres tary	-220 g
Powtarzalność	0,006/0,08 mg
Min. Naważka - USP 41	12 mg



Rysunek 10. XA 82/220.4y PLUS – widok

Funkcja gęstości jest funkcją trzy stopniową tzn. umożliwiającą wyznaczenie gęstości ciał stałych, cieczy oraz powietrza. Dla wyznaczenia gęstości ciał stałych i cieczy wymagany jest dodatkowy zestaw tzw. KIT 85.

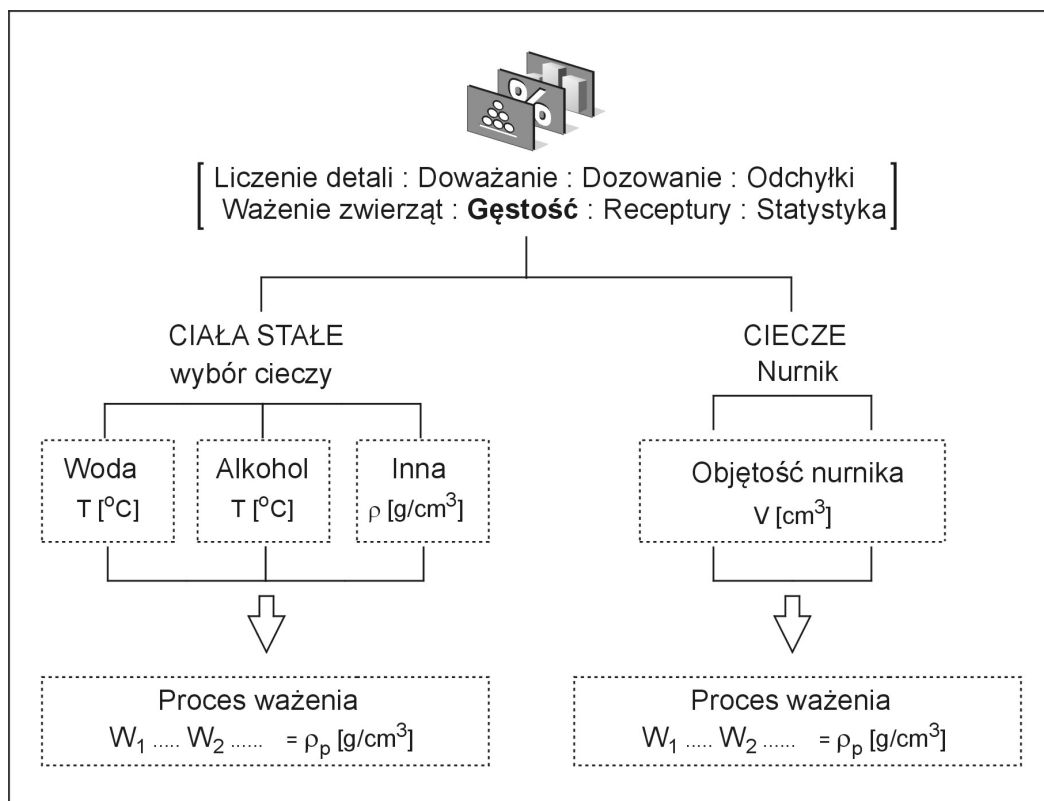


Rysunek 11. Budowa zestawu do wyznaczania gęstości prod. RADWAG

- | | |
|---------------------|-------------------------------------|
| 1 – podstawa zlewki | 7 – górna szalka |
| 2 – wieszak szalek | 8 – ciężno |
| 3 – zlewka | 9 – dolna szalka |
| 4 – nurnik | 10 – wieszak |
| 5 – haczyk | 11 – dodatkowy zestaw szalek |
| 6 – ciężno | 12 – dodatkowe obciążenie balastowe |

Zestaw ten instaluje się w miejsce szalki wagi. Dokładne równoważenie zestawu do stanu zera nie jest wymagane – podczas wyznaczania gęstości wykorzystujemy różnicę mas (w powietrzu oraz w cieczy). Z tego samego względu nie jest konieczna adiustacja wagi z zainstalowanym zestawem.

Uproszczona procedura pomiarowa przebiega według schematu



Rysunek 12. Struktura menu wagi – funkcja gęstości

Z menu wybrać funkcję gęstość ciała stałego lub gęstość cieczy.

Dla określenia gęstości ciała stałego należy:

- wybrać rodzaj cieczy
- odczytać z termometru temperaturę cieczy i wpisać ją do menu wagi, gdy wybraną cieczą jest woda lub alkohol
- gdy wybrana cieczą jest „Inna” należy podać jej gęstość
- wykonać ważenie w powietrzu [W₁] a następnie ważenie w cieczy [W₂]
- wyświetlacz pokaże gęstość badanej próbki

dla określenia gęstości cieczy należy:

- wpisać do menu wagi objętość nurnika (informacja na haczyku)
- wykonać ważenie w powietrzu [W₁] a następnie w badanej cieczy [W₂]
- wyświetlacz pokaże gęstość próbki

5. Pomiar gęstości ciał porowatych

Porowatość jest to właściwość ciała stałego określająca wielkość pustych przestrzeni wewnątrz materiału. Porowatość określa się liczbowo jako stosunek sumarycznej objętości tych pustych przestrzeni V_p (porów) do objętości całego ciała V .

$$p = \frac{V_p}{V} \quad (19)$$

Ze względu na specyficzną budowę, ciała porowate posiadają pory otwarte do których może wniknąć ciecz oraz zamknięte które wypełnia najczęściej gaz. W przypadku tych ciał można mówić o gęstości pozornej oraz rzeczywistej.

W przypadku ciał porowatych całkowita objętość ciała łącznie z porami stanowi tzw. objętość pozorną. Wyznaczenie objętości pozornej jest proste gdy próbka ma postać regularnych kształtów.

Gęstość pozorna jest to stosunek masy suchego materiału do jego objętości pozornej. W przypadku próbek o nieregularnym kształcie gęstość pozorną wyznaczamy metodą hydrostatyczną. Gęstość względna jest to stosunek gęstości pozornej do gęstości rzeczywistej (bezwzględnej), wyrażona w procentach. Gęstość rzeczywista materiału definiowana jest jako stosunek masy próbki do jej objętości bez porów.

5.1. Metoda grawimetryczna wyznaczania gęstości ciał porowatych

Proces badania gęstości ciał porowatych wymaga nieco innej procedury pomiarowej, która przebiega następująco:

określić masę próbki w powietrzu [m_1]

ze względu na pory jakie występują w materiale, próbkę przed ważeniem należy wysuszyć do stałej masy. Po suszeniu stabilizujemy ją do temperatury otoczenia i ważymy.

nasycić próbkę cieczą (zazwyczaj woda destylowana)

proces może polegać na ogrzewaniu próbki w naczyniu, w wyniku czego następuje wypełnienie wszystkich porów cieczą.

stabilizacja próbki

ciepła próbka jest przenoszona do naczynia wypełnionego odpowietrzoną wodą destylowaną, tu jest stabilizowana do temperatury otoczenia.

ważenie próbki w cieczy [m_2]

po stabilizacji wyjmujemy próbkę z naczynia i ważymy w cieczy (na dolnej szalce zestawu).

ważenie próbki nasyconej [m_3]

wyjmujemy próbkę z cieczy, usuwamy wodę z powierzchni próbki i wykonujemy ważenie, otrzymujemy masę próbki nasyconej (woda wypełnia pory próbki)

Gęstość rzeczywista (objętościowa) próbki jest określana według zależności:

$$\rho_o = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{fl} \quad (20)$$

gdzie: m_1 – masa suchej próbki (ważenie w powietrzu)

m_2 – masa próbki nasyconej cieczą (pomiar w cieczy)

m_3 – masa próbki nasyconej cieczą

ρ_{fl} – gęstość cieczy

Mając informację o masach próbki można wyznaczyć porowatość otwartą wyrażoną w procentach objętościowych π_a oraz porowatość widoczną π_t .

$$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (21)$$

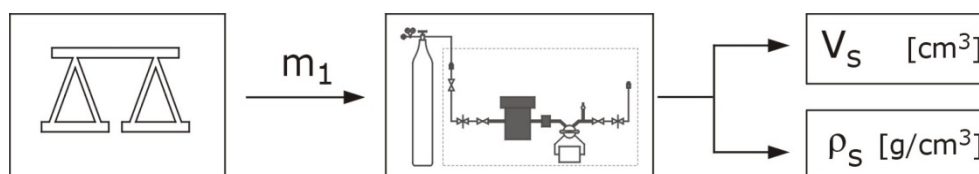
$$\pi_t = \frac{\rho_t - \rho_o}{\rho_t} \cdot 100 \quad (22)$$

5.2. Wyznaczanie gęstości ciał porowatych metodą piknometryczną

Sposób wyznaczania gęstości ciał stałych z wykorzystaniem piknomtru cieczowego przedstawiono w punkcie 3.1. Metoda piknometryczna. Oczywiście wielkość badanego ciała determinuje wielkość piknomtru – nie może ono być zbyt duże. Pewnym problemem dla ciał porowatych może być to, że woda nie wyprze powietrza ze wszystkich porów próbki toteż wyznaczona gęstość może być obarczona błędem. Z tego też powodu zastosowanie tej metody wydaje się problematyczne. Piknometry gazowe są urządzeniami do określania rzeczywistej objętości próbek. Natomiast znając masę próbki, (poprzez pomiar na wadze) można wyznaczyć jej gęstość. Wartość masy badanej próbki wprowadza się do piknomtru jako informację przed rozpoczęciem analizy. Tym samym wyznaczanie gęstości próbki jest procesem dwuetapowym.



Rysunek 13. Piknometr gazowy



Rysunek 14. Piknometr gazowy – ogólna zasada pomiaru

Podczas pomiaru objętości próbki za pomocą piknomtru gazowego wykorzystuje się prawo Archimedeasa oraz równanie gazu doskonałego. Ogólnie proces pomiaru polega na wyznaczeniu ciśnienia gazu w komorze pomiarowej wówczas, gdy jest ona pusta oraz wtedy, gdy wewnątrz umieścimy badaną próbkę. Stan pustej komory wypełnionej gazem opisuje równanie:

$$p_a \cdot V_c = n \cdot R \cdot T_a \quad (23)$$

gdzie: p_a – ciśnienie w komorze pomiarowej, równe ciśnieniu atmosferycznemu

V_c – objętość komory pomiarowej

n – ilość moli gazu znajdujących się w komorze przy objętości V_c

T_a – temperatura gazu

Stan komory z umieszczoną wewnątrz próbką opisuje równanie:

$$p_a \cdot (V_c - V_p) = n_1 \cdot R \cdot T_a \quad (24)$$

gdzie: V_p – objętość próbki

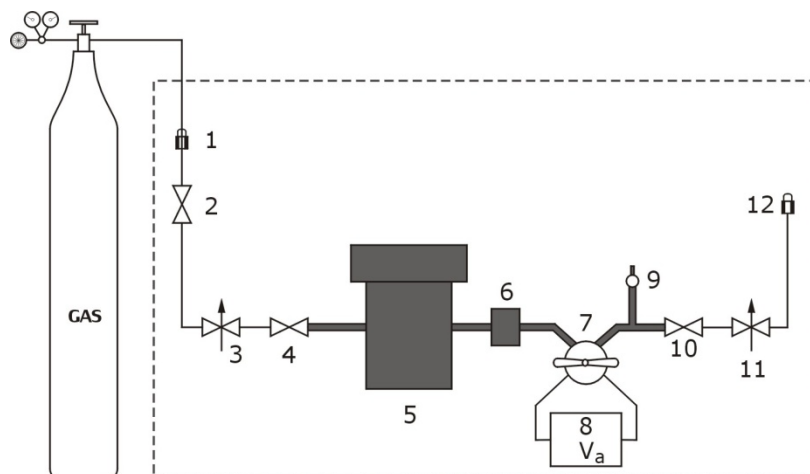
n_1 – ilość moli gazu znajdujących się w komorze przy objętości V_c , po umieszczeniu próbki

Następnie następuje proces sprężania gazu w komorze do stanu p_2 , a po połączeniu komory w której jest próbka z komorą referencyjną do stanu p_3 . Objętość badanej próbki wyznaczamy z zależności:

$$V_p = V_c + \frac{V_a}{1 - \left(\frac{p_2}{p_3}\right)} \quad (25)$$

gdzie: V_a – objętość komory referencyjnej

Schemat poglądowy piknomieteru gazowego przedstawia poniższy rysunek.



Rysunek 15. Budowa piknomieteru gazowego

- | | |
|--|--|
| 1 – wlot gazu z butli do piknomieteru; | 7 – zawór sekcyjny |
| 2 – zawór nadmiarowy | 8 – komora referencyjna o znanej objętości |
| 3 – zawór iglicowy | 9 – miernik ciśnienia |
| 4 – zawór dwupołożeniowy | 10 – zawór dwupołożeniowy |
| 5 – komora do instalowania cel pomiarowych | 11 – zawór iglicowy |
| 6 – filtr | 12 – wylot gazu z piknomieteru |

Wnioski:

Największą zaletą piknomieteru gazowego w porównaniu z piknomieterem cieczowym jest szybkość pomiaru oraz fakt, że wyeliminowano wpływ warunków otoczenia na dokładność pomiaru. Pomimo tego, że urządzenia te osiągają dokładność pomiaru objętości nawet $0,0001 \text{ cm}^3$ to rzeczywista dokładność wyznaczenia gęstości próbki jest zależna od tego jak dokładnie (z jakim błędem) zostanie wyznaczona jej masa.

6. Pomiar gęstości ciał „pływających”

Grawimetryczne oznaczenie gęstości większości ciał nie stanowi większego problemu. Wystarczający jest pomiar w powietrzu oraz w cieczy, otrzymujemy dwie masy jako:

$$m_{\text{powietrze}} > m_{\text{ciecz}}$$

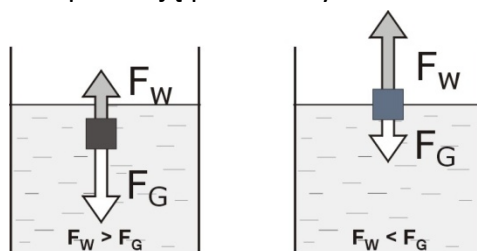
Pewnym problemem jest natomiast badanie gęstości ciał, których gęstość jest mniejsza od gęstości badanej cieczy.

$$\rho_{\text{cieczy}} > \rho_{\text{próbki}}$$

W takim przypadku ciało pływa na powierzchni cieczy, toteż należy wykorzystać inny zestaw szalek oraz dociążyć całą układ balastem (jak taka potrzeba zachodzi). Wynika to z zależności jakie występują pomiędzy siłą ciężkości ciała a siłą wyporu: ciało będzie pływać po powierzchni cieczy gdy siła wyporu będzie większa niż siła ciężkości.

$$F_W > F_G$$

Graficzną interpretację tych zjawisk pokazują poniższe rysunki

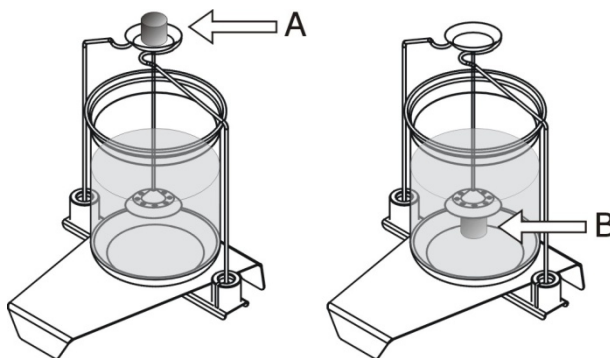


Rysunek 16. Zależność pomiędzy siłami podczas pomiaru w cieczy

gdzie: F_G - Siła ciężkości

F_W - Siła wyporu

Dla rozwiązań laboratoryjnych (zestaw KIT 85, KIT 128) w czasie pomiaru należy zastosować dodatkowy zestaw szalek. Podczas pomiaru w cieczy umieszczamy badaną próbkę pod dolną szalką zestawu [B].



Rysunek 17. Pomiar gęstości cieczy

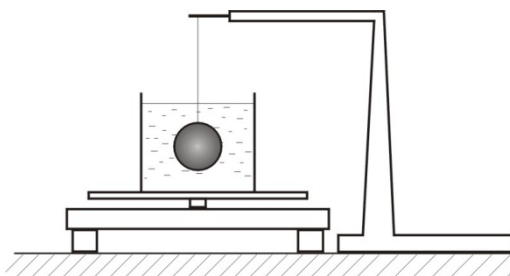
7. Pomiar gęstości cieczy o dużej lepkości

Lepkość to zjawisko występowania sił stycznych przeciwstawiających się przemieszczeniu jednych części ciała względem innych jego części. Wskutek tarcia występującego między cząsteczkami cieczy lub gazu, poruszająca się cząsteczka pociąga za sobą cząsteczki sąsiadujące z nią z prędkością tym bardziej zbliżoną do prędkości własnej, im ciecz lub gaz są bardziej lepkie.

Podczas ważenia szklanego nurnika w cieczy siła ciężkości jest częściowo niwelowana poprzez siłę wyporu. W efekcie wynik ważenia w cieczy jest mniejszy niż wynik ważenia w powietrzu. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie gęstości cieczy wykorzystując prawo Archimedesasa.

$$\text{masa nurnika}_{\text{powietrze}} > \text{masa nurnika}_{\text{ciecz}}$$

Gdy pomiar dotyczy cieczy o znacznej lepkości, to siły oddziaływujące pomiędzy cieczą a nurnikiem są znaczne. Na tyle duże, że pojawia się problem z umieszczeniem go w badanym ośrodku. Wynika to z tego, że nurnik jest zawieszony na cienkim cięgnie a jego gęstość jest stosunkowo mała ($2,4 - 2,8 \text{ kg/m}^3$). Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie innej konstrukcji nurnika o znacznie większej gęstości. Zazwyczaj jest to stalowa kula zwana „sferą gamma”, którą wykonuje się badanie – schemat pokazuje poniższy rysunek.



Rysunek 18. Sfera gamma podczas pomiaru gęstości cieczy

Zlewkę z badaną cieczą umieszcza się na wadze i taruje wskazanie wagi. Następnie zanurzamy stalowy nurnik. Waga pokaże masę wypartej cieczy. Znając objętość nurnika wyznaczamy gęstość cieczy z zależności:

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_s} \quad (26)$$

gdzie: ρ_c – gęstość cieczy
 m_c – masa cieczy
 V_s – objętość nurnika

Badając gęstość ciał o dużej lepkości (zawiesiny) należy zwracać uwagę na to żeby nie spowodować rozdzielenia faz, nurnik powinien być umieszczony w badanej substancji w miarę szybko.

8. Dokładność pomiarowa podczas wyznaczania gęstości ciał stałych z wykorzystaniem metody hydrostatycznej

Każda metoda pomiarowa jest obarczona pewnymi błędami, które wynikają częściowo z warunków jej realizacji a częściowo ze stosowanych urządzeń. Przy założeniu, że warunki w jakich wykonujemy badanie gęstości są stabilne to ewentualne błędy są wynikiem zastosowanych rozwiązań konstrukcyjnych. W metodzie hydrostatycznej odnosi się to do takich elementów i zjawisk jak:

- powtarzalność wskazań wagi podczas ważenia próbki
- siła wyporu związana z występowaniem pęcherzyków powietrza
- wpływ środnicy ciągną na wypór cieczy
- dokładność odczytu temperatury cieczy
- dokładność wyznaczenia objętości nurnika
- napięcie powierzchniowe cieczy

8.1. Powtarzalność wskazań

Wyznaczając gęstość ciała stałego bądź cieczy należy wykonać pomiar w powietrzu a następnie w wodzie. Ważne jest, aby pomiary cechowały się dobrą powtarzalnością. Typowe badanie powtarzalności polega na określeniu odchylenia standardowego z pewnej ilości powtórzeń (zazwyczaj 6 lub 10) według zależności:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (27)$$

gdzie: n – liczba powtórzeń (pomiarów)

x_i – wynik i -tego pomiaru

\bar{x} – wart. średnia arytmetyczna wyniku pomiarów dla n powtórzeń, obliczona według zależności:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (28)$$

Ze względu na sposób wykonywania oznaczenia gęstości powtarzalność wagi należałoby zbadać podczas:

- ważenia ciała (nurnika) w powietrzu oraz
- ważenia ciała (nurnika) w cieczy

Takie podejście wynika ze specyficznej budowy zestawu KIT 85. Środek ciężkości całego zestawu jest w innym miejscu niż w przypadku pomiarów wykonywanych bezpośrednio na standardowej szalce wagi.

Powtarzalność najlepiej zbadać masą zbliżoną do masy badanej próbki. Konstrukcja górnej szalki [7] do wyznaczania gęstości ciał stałych wymusza centryczne ustawianie próbki co korzystnie wpływa na wynik powtarzalności. Badane próbki nie mogą być zbyt duże ze względu na wielkość szalki. Przy braku innych czynników wpływających można przyjąć, że wyznaczona powtarzalność będzie taka sama jak w przypadku, gdy wyznaczamy ją wzorcem na typowej szalce. Podczas pomiarów masy próbki (nurnika) w wodzie obowiązują podobne zależności. Celem oceny w jakim stopniu powtarzalność wskazań wpływa na końcowy wynik gęstości ciała wykonano poniższą analizę. Uwzględniając odchylenie standardowe S wagi wyliczamy błąd jaki uzyskujemy podczas ważenia ciała w powietrzu jako:

$$\delta_A = (A_{MAX} - A_{MIN}) \quad (29)$$

gdzie: δ_A – błąd pomiaru masy podczas ważenia ciała w powietrzu

$A_{MAX} = A + S$ (maksymalne wskazanie wagi)

$A_{MIN} = A - S$ (minimalne wskazanie wagi)

S – odchylenie standardowe

Analogicznie postępujemy z masą ciała stałego w wodzie

$$\delta_B = (B_{MAX} - B_{MIN}) \quad (30)$$

gdzie: δ_B – błąd pomiaru masy podczas ważenia ciała w wodzie

$B_{MAX} = B + S$ (maksymalne wskazanie wagi)

$B_{MIN} = B - S$ (minimalne wskazanie wagi)

S – odchylenie standardowe

Powtarzalność wskazań jako odchylenie standardowe wagi XA 82/220.4Y PLUS z działką elementarną $d=0.01\text{mg}$ wynosi 0.006 mg dla masy ok. 10 g oraz 0.06 mg gdy masa próbki wynosi ok. 200 g . Masa rzeczywistej próbki, której gęstość jest określana nie jest zbyt duża, ograniczeniem jest rozmiar zlewki. Dla celów badawczych można przyjąć zatem że średnia powtarzalność wskazań wagi definiowana poprzez odchylenie standardowe wynosi 0.1 mg . Jest to wartość większa niż deklarowana przez producenta, ale uwzględniono poprzez to wszelkie błędy jakie mogą być efektem czynników zewnętrznych lub braku odpowiedniego wykształcenia personelu. Analizując wpływ tego czynnika należy uwzględnić to, że rzeczywisty rozrzut wskazań wagi, określany jako różnica wskazania Max i wskazania Min jest około trzykrotnie większa niż odchylenie standardowe, toteż masa ważonej próbki może się zawierać w przedziale:

$$m \pm 0.3\text{ mg}$$

Podczas oceny przyjęto, że masa badanej próbki zawiera się w granicach 20 g do 60 g, więc maksymalne błąd wskazań wynosi $\pm 0,09$ mg.

Przykład: gęstość ciała stałego wyliczamy z zależności nr [15], str. 11.

$$\rho = \frac{A}{A - B} \cdot \rho_c$$

gdzie: ρ – gęstość próbki

A – masa próbki w powietrzu

B – masa próbki w cieczy

ρ_c – gęstość cieczy

Podczas pomiarów otrzymano referencyjny wynik gęstości z kolejnych ważeń.

A [g]	B [g]	ρ_c [g/cm ³]	ρ [g/cm ³]
27,79062	17,47962	0,999823	2,694763

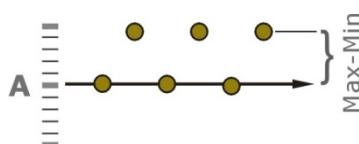
Ponieważ rozrzut wskazań wyznaczony jako Max – Min może się dodawać lub odejmować do wartości referencyjnej to należy rozpatrywać 4 najbardziej niekorzystne przypadki jak niżej:

Odniesienie	Wpływ powtarzalności			
A	A + S	A – S	A + S	A - S
B	B + S	B – S	B – S	B + S

	Gęstość próbki ρ [g/cm ³]			
2,694763	2,723853	2,665673	2,574067	2,830373
$\delta =$	0,029090	-0,029090	-0,120696	0,135610

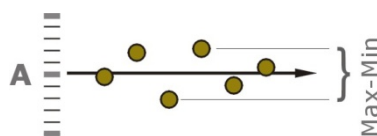
Wnioski

Błąd wyznaczenia gęstości wynikający z rozrzutu wskazań może wynieść maksymalnie 0,14 g/cm³, gdy powtarzalność wskazań będzie miała charakter pokazany jak niżej.



Rysunek 19. Powtarzalność wskazań – rozwiązanie ekstremalne

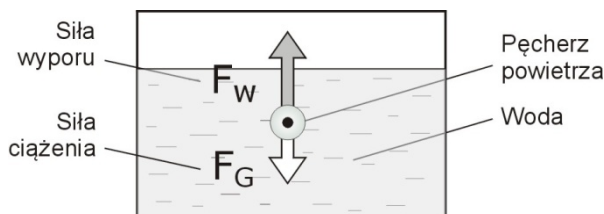
W rzeczywistości błąd ten może być znacznie mniejszy, zazwyczaj dla danych pomiarowych zachodzi przypadek jak niżej.



Rysunek 20. Typowy rozrzut wskazań wagi

8.2. Siła wyporu pęcherzyków powietrza

Podczas wyznaczania gęstości na błąd pomiaru wpływa siła wyporu pochodząca od pęcherzyków powietrza. Pęcherzyki powietrza najczęściej przyczepiają się do powierzchni zatłuszczonych. Pewne znaczenie ma również hydrofobowość badanego materiału. Przyjmuje się, że siła jaka działa na pojedynczy pęcherzyk powietrza o średnicy 1mm wynosi ok. 0,5mg co potwierdza poniższa analiza.



Rysunek 21. Siły działające na pęcherzyk powietrza – ważenie w cieczy

Przy założeniu, że pęcherz powietrza jest idealną kulą o średnicy 1 mm, to jego średnicę opisuje zależność:

$$V_P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_P^3 \quad (31)$$

gdzie: V_P – objętość pęcherzyka powietrza

R_P – promień pęcherzyka powietrza

π - 3,141592...

stąd $V_P = 0,00000000052360 \text{ [m}^3\text{]}$

Na pęcherzyk powietrza w wodzie działa siła wyporu oraz siła ciężkości. Siłę wyporu pęcherzyka w wodzie obliczamy w następujący sposób:

$$F_W = \rho_W \cdot V_P \cdot g \quad (32)$$

gdzie: F_W – siła wyporu w wodzie

ρ_W – gęstość wody w temperaturze 20°C (998,2033 kg/m³)

V_P – objętość pęcherzyka powietrza

g – przyspieszenie ziemskie (9,80665 m/s²)

stąd $F_W = 0,000\ 005\ 126 \text{ [N]}$

Masę pęcherzyka wyliczamy wg następującego wzoru

$$m = \rho_p \cdot V_p \quad (33)$$

gdzie: m – masa pęcherzyka powietrza
 ρ_p – gęstość powietrza ($1,2 \text{ kg/m}^3$)
 V_p – objętość pęcherzyka powietrza
 stąd $m = 0,000\ 000\ 000\ 62832 \text{ [kg]}$

Następnie wyliczamy siłę z jaką pęcherz powietrza jest przyciągany przez Ziemię z zależności:

$$F_G = m \cdot g \quad (34)$$

gdzie: m – masa pęcherzyka powietrza
 g – przyspieszenie ziemskie
 stąd $F_G = 0,000\ 000\ 006 \text{ [N]}$

Możemy obliczyć teraz siłę wypadkową F jaka działa na pęcherz powietrza

$$F = F_C - F_W \quad (35)$$

$$F = 0,000\ 000\ 006 - 0,000\ 005\ 126 = - 0,000\ 005\ 11936 \text{ [N]}$$

Wartość siły wypadkowej otrzymujemy ze znakiem ujemnym gdyż siła wyporu znacznie przewyższa siłę ciężenia dzięki czemu pęcherzyk powietrza wypływa do powierzchni wody. Wartość siły wypadkowej przeliczonej na masę wynosi $m = - 0,05 \text{ mg}$. Przy założeniu, że do badanego ciała przyczepił się pojedynczy pęcherz powietrza o średnicy 1 mm otrzymujemy następujące zależności:

Pomiar próbki bez pęcherza powietrza

A	B	ρ_c	ρ_p
[g]	[g]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
27,79062	17,47962	0,999823	2,694763

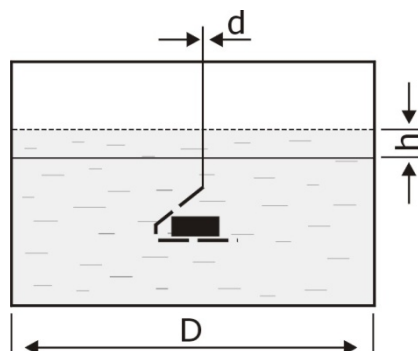
Wpływ pęcherza powietrza

A	B – 0,05 mg	ρ_c	ρ
[g]	[g]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
27,79062	17,42945	0,999823	2,681715
Różnica			- 0,013048

Jak pokazuje powyższa analiza wpływ pęcherzyków powietrza, jako czynnika zniekształcającego pomiar jest dość mały. Zakładamy oczywiście, że takie zjawiska są dostrzegane przez obserwatora i eliminowane w trakcie badań.

8.3. Opór jaki stawia cięgno

Podczas pomiaru gęstości ciał stałych część cieczy zostaje wyparta przez zanurzone ciało na wysokość h . Tym samym wypierana ciecz napotyka na opór jaki stawia cięgno łączące szalki. Cięgno łączące szalkę górną z szalką dolną wykonane z cienkiego drutu nierdzewnego. Dla bardzo dokładnych analiz można wpływ tego zjawiska wyeliminować poprzez współczynnik korekcyjny. Zazwyczaj przyjmuje się, że zniekształcenie pomiaru wywołane tym czynnikiem jest pomijalne. Potwierdza to poniższa analiza.



Rysunek 22. Siły działające na cięgno podczas ważenia w cieczy

Jeśli umieścimy próbkę w cieczy to objętość tej próbki V_p jest równa objętości wypartej cieczy V_c .
 $V_p = V_c$

Objętość próbki obliczamy za pomocą wzoru:

$$V_p = \frac{m_p - m_w}{\rho_c} \quad (36)$$

gdzie: m_p – masa próbki w powietrzu
 m_w – masa próbki w cieczy
 ρ_c – gęstość cieczy

Objętość cieczy wypartej przez próbkę obliczamy za pomocą wzoru:

$$V_c = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h \quad (37)$$

gdzie: D – średnica zlewki
 h – wysokość wypartej cieczy przez badaną próbkę

Znając powyższe dane obliczamy wysokość wypartej cieczy po zanurzeniu próbki.

$$h = \frac{(m_p - m_w) \cdot 4}{\rho_c \cdot \pi \cdot D^2} \quad (38)$$

Objętość cięgna obliczamy według wzoru:

$$V_d = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h \quad (39)$$

Następnie obliczamy siłę wyporu cięgna uwzględniając wzrost poziomu cieczy o wysokość h:

$$F_{WC} = \rho_C \cdot V_d \cdot g \quad (40)$$

gdzie: F_{WC} – siła wyporu cięgna

ρ_C – gęstość cieczy

V_d – objętość cięgna

Otrzymujemy w rezultacie:

$$F_{WC} = \rho_C \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{(m_p - m_w) \cdot 4}{\rho_C \cdot \pi \cdot D^2} \cdot g = \frac{d^2}{D^2} \cdot (m_p - m_w) \cdot g \quad (41)$$

gdzie: m_p – masa próbki w powietrzu

m_w – masa próbki w cieczy

d – średnica cięgna

D – średnica zlewki

g – przyspieszenie ziemskie

Z powyższego wzoru wynika że siła wyporu związana z cięgnem równa jest proporcji średnicy cięgna do średnicy zlewki.

W związku z tym, że podczas ważenia ciała w cieczy siła wyporu działa dla ciała jak i dla drutu łączącego szalki zestawu, to otrzymany wynik gęstości należy skorygować o współczynnik korekcyjny. Tak wyznaczona gęstość próbki nie jest obarczona błędem wynikającym ze średnicy drutu oraz wymiarów geometrycznych naczynia w którym odbywa się badanie. Skorygowana o udział drutu siła wyporu związana z badaną próbką wynosi:

$$F_{WCC} = \left[(m_p - m_w) - \left(\frac{d^2}{D^2} \cdot m_p - m_w \right) \right] \cdot g \quad (42)$$

$$F_{WCC} = \left(1 - \frac{d^2}{D^2} \right) \cdot (m_p - m_w) \cdot g \quad (43)$$

Współczynnik korekcyjny obliczamy według wzoru:

$$(WCC) = 1 - \frac{d^2}{D^2} \quad (44)$$

Mając informacje o wymiarach geometrycznych zestawu można wyznaczyć współczynnik korekcyjny związany z zestawem KIT 85 produkcji Radwag:

- średnica drutu $d = 0,2$ [mm]
- średnica zlewki $D = 760$ [mm]

$$(WCC) = 1 - \frac{0,2^2}{76^2} = 0,9999931$$

Skorygowaną gęstość ciała wyznaczamy z zależności:

$$\rho_s = \rho_c \cdot \frac{A}{[A - B] \cdot WCC} \quad (45)$$

Mając informacje uzyskane podczas badania jak niżej można wykazać jaki jest wpływ siły wyporu pochodzącej od drutu na wynik gęstości próbki:

- ważenie w powietrzu: $A = 27,79062$ [g]
- ważenie w cieczy: $B = 17,47962$ [g]
- gęstość cieczy: $\rho_c = 0,999823$ [g/cm³]

A	B
Gęstość badanej próbki wyznaczona bez współczynnika korygującego	Gęstość badanej próbki wyznaczona ze współczynnikiem korygującym
2,694763 [g/cm ³]	2,694782 [g/cm ³]
Różnica A/B 0,000019 [g/cm ³]	

Wnioski:

wpływ ciężna jakie łączy szalki zestawu na pomiar gęstość jest bardzo mały, powoduje błąd wskazań w wielkości 0,000019 g/cm³. Wielkość błędu jest tak niewielka, że może być zaniedbana podczas rutynowych pomiarów jakie są wykonywane w laboratoriach

8.4. Temperatura cieczy

Stabilność temperaturowa cieczy jest wymagana zarówno podczas wyznaczania gęstości ciał stałych jak i gęstości cieczy. W pierwszym przypadku brak stabilności temperaturowej cieczy lub nieprawidłowy odczyt spowoduje błąd w oznaczeniu gęstości próbki. W przypadku drugim otrzymamy pewien rozrzut wskazań gęstości zmieniający się wraz z temperaturą badanej cieczy.

Ponieważ proces wyznaczania gęstości odbywa się zazwyczaj w stabilnych warunkach laboratoryjnych to element niestabilności cieczy (wody destylowanej) raczej nie występuje. Pozostaje problem prawidłowego odczytu temperatury, tu asekuracyjnie można założyć błąd w wielkości 1°C . Ma to racjonalne przesłanki ponieważ działka elementarna stosowanego termometru wynosi 1°C , więc istnieje realne niebezpieczeństwo takiej pomyłki. Może ona wynikać również z zaokrąglenia obserwowanego wskazania. To jak błędne wprowadzenie temperatury cieczy o 1°C wpływa na pomiar gęstości przedstawia analiza poniżej:

$$\begin{aligned}\rho_{C_{Max}} &= \rho_C + \rho_{C+1} \\ \rho_{C_{Min}} &= \rho_C - \rho_{C-1}\end{aligned}\tag{46}$$

gdzie:

$\rho_{C_{max}}$ – maksymalna wartość gęstości cieczy (spowodowana pomyłką wprowadzenia temperatury $+1^{\circ}\text{C}$)

$\rho_{C_{min}}$ – minimalna wartość gęstości cieczy (spowodowana pomyłką wprowadzenia temperatury -1°C)

Wykorzystując zależność jak niżej można wyznaczyć skrajne wartości gęstości próbki

$$\rho_i = \frac{A}{A-B} \cdot \Delta\rho_{Ci}\tag{47}$$

gdzie: $\Delta\rho_{Ci} = \rho_C + (\rho_{C_{Max}} - \rho_C)$ lub

$\Delta\rho_{Ci} = \rho_C - (\rho_C - \rho_{C_{Min}})$

Dane pomiarowe:

- ważenie w cieczy $A = 27,79062$ [g]
- ważenie w cieczy $B = 17,47962$ [g]
- gęstość cieczy $\rho_C = 0,999823$ [g/cm^3] w temperaturze 20°C

Wyliczone różnice gęstości dla badanej próbki pokazuje tabela poniżej:

$\rho_{C \pm T}$	Temperatura cieczy	ρ_C	ρ	R
	[°C]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[g/cm ³]
ρ_{C+1}	21	0,999802	2,694706	0,000057
ρ_C	20	0,999823	2,694763	
ρ_{C-1}	19	0,999843	2,694817	- 0,000054
Średnia R				0,000056

Wnioski:

wpływ błędu wynikającego z nieprawidłowego odczytu temperatury cieczy jest mały i wynosi średnio 0,000056 [g/cm³]. Wykorzystywany termometr posiada wystarczającą dokładność pomiarową, nawet po uwzględnieniu zaokrągleń z jakimi podawana jest wartość temperatury.

8.5. Objętość nurnika

Nurnik jest szklanym elementem, którego objętość została wyznaczona poprzez ważenie. Jak każda wartość będąca wynikiem pomiarów jest ona obarczona błędem, którego wielkość wynosi 0,001 g/cm³. Analiza poniżej przedstawia wpływ tego błędu na pomiar gęstości cieczy.

Gęstość cieczy jest wyznaczana z zależności:

$$\rho = \frac{A - B}{V} \quad (48)$$

gdzie: ρ – gęstość badanej cieczy
 A – masa nurnika w powietrzu
 B – masa nurnika w cieczy
 V – objętość nurnika

Podczas pomiarów gęstości cieczy z wykorzystaniem wagi XA uzyskano poniższe informacje:

- pomiar nurnika w powietrzu A = 25,9318 [g]
- pomiar nurnika w cieczy: B = 15,3857 [g]
- objętość nurnika: V = 10,5640 [cm³]
- Gęstość cieczy wynosi $\rho = 0,998306$ [g/cm³]

To jak błąd wyznaczenia objętości nurnika wpływa na wyznaczenie gęstości cieczy pokazuje tabela poniżej.

V [cm ³]	A [g]	B [g]	ρ [g/cm ³]	R= V-V _i [g/cm ³]
V ₁ = V+0,001 = 10,5650	25,9318	15,3857	0,998211	~ 0,00009
V=10,5640			0,998306	~ 0,00009
V ₂ =V-0,001 = 10,5630			0,998400	~ -0,00009

Wnioski:

Gęstość badanej cieczy jest obarczona bardzo niewielkim błędem wynikającym z procesu wyznaczania objętości nurnika. Odchylenie z tego powodu może wynieść 0,00009 g/cm³

8.6. Napięcie powierzchniowe cieczy

Napięcie powierzchniowe to zjawisko fizyczne występujące na styku powierzchni cieczy z ciałem stałym, gazowym lub inną cieczą, dzięki któremu powierzchnia ta zachowuje się jak sprężysta błona. Takie zjawisko wynika z sił spójności jakie występują pomiędzy molekułami cieczy. Napięcie powierzchniowe na granicy dwóch faz może być zmniejszone poprzez dodanie do nich substancji powierzchniowo czynnych, tzw. surfaktantów.

Na styku dwóch faz występują również inne siły działające na cząstki cieczy niż te znajdujące się wewnątrz. Z tego też powodu powierzchnia cieczy tworzy menisk wklęsły. Te zjawiska występują w skali mikro, ich wpływ podczas wyznaczania gęstości próbek jest nieistotny.

8.7. Niepewność pomiarowa

Określona gęstość ciała czy cieczy bez podania niepewności wyznaczenia jest ogólnie ujmując niepełna – nie wiadomo w jakich granicach się zawiera. Oczywiście im pomiar dokładniejszy, tym niepewność pomiarowa jest mniejsza. Tabele poniżej przedstawiają zestawienie czynników wraz z błędami jakie wnoszą do procedury pomiaru gęstości ciał stałych i cieczy.

GĘSTOŚĆ CIAŁ STAŁYCH

Czynnik	Znak	δ [g/cm ³]	
Powtarzalność wskazań wagi	+/-	+ 0,038996	- 0,038996
Pojedynczy pęcherzyk powietrza o średnicy 1mm	-	- 0,000136	- 0,000136
Siła jaką wywiera ciężno szalki na wynik gęstości	+	+ 0,000019	+ 0,000019
Odczyt temperatury cieczy $\pm 1^\circ\text{C}$	+/-	+ 0,000056	- 0,000056
Sumaryczny błąd		0,038935	-0,039169

GĘSTOŚĆ CIECZY

Czynnik	Znak	δ [g/cm ³]	
Powtarzalność wskazań wagi	+/-	+ 0,038996	- 0,038996
Pojedynczy pęcherzyk powietrza o średnicy 1mm	-	- 0,000136	- 0,000136
Siła jaką wywiera ciężno szalki na wynik gęstości	+	+ 0,000019	+ 0,000019
Odczyt temperatury cieczy $\pm 1^\circ\text{C}$	+/-	+ 0,000056	- 0,000056
Objętość nurnika	+/-	+ 0,00009	- 0,00009
Sumaryczny błąd		0,039025	-0,039259

Budżet niepewności związany z pomiarem gęstości ciała stałego zawiera wszystkie wykazane błędy niezależnie od tego czy one w praktyce występują.

$$u = \sqrt{(Sp_1)^2 + (Sp_2)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{pp}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c_{sz}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{t_c}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (49)$$

gdzie: sp_1 – powtarzalność wskazań podczas ważenia w powietrzu

sp_2 – powtarzalność wskazań podczas ważenia w cieczy

d – działka elementarna wagi

pp – błąd pochodzący od pęcherza powietrza

c_{sz} – błąd pochodzący od siły wyporu ciegną

t_c – błąd związany z odczytem temperatury

Budżet niepewności związany z pomiarem gęstości cieczy zawiera dodatkowo czynnik związany z objętością nurnika.

$$u = \sqrt{(Sp_1)^2 + (Sp_2)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{pp}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c_{sz}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{t_c}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{V}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (50)$$

gdzie: sp_1 – powtarzalność wskazań podczas ważenia w powietrzu

sp_2 – powtarzalność wskazań podczas ważenia w cieczy

d – działka elementarna wagi

pp – błąd pochodzący od pęcherza powietrza

c_{sz} – błąd pochodzący od siły wyporu ciegną

t_c – błąd związany z odczytem temperatury

V – błąd pochodzący od objętości nurnika

9. Wyznaczenie gęstości gumy

Pomiar gęstości ciał stałych wykonuje się zazwyczaj w wodzie destylowanej, rzadziej w alkoholu czy w innej cieczy o znanej gęstości. Metodyka postępowania przebiega według poniższego schematu:

- Przygotowanie próbki do analizy, patrz punkt nr 4. Metodyka w pomiarach hydrostatycznych wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy
- Przygotowanie wagi do pomiarów
 - waga powinna być stabilna pod względem temperatury (czas nagrzewania własnego),
 - wykonać adiustację wagi,
 - zdjąć szalkę wagi a w jej miejsce zainstalować zestaw do wyznaczania gęstości,
 - po instalacji wskazanie wagi należy wyzerować

Pomiar gęstości ciał stałych

- temperatura cieczy w której ciało będzie badane powinna być stabilna,
- wybrać funkcję gęstości, następnie gęstość ciał stałych
- wybrać rodzaj cieczy (woda destylowana, alkohol, inna)
- odczytać temperaturę cieczy i wpisać ją do pola dialogowego w programie wagi
- nacisnąć przycisk START
- położyć próbkę na górnej szalce i zatwierdzić stabilny pomiar
- położyć próbkę na dolnej szalce (w cieczy) i zatwierdzić stabilny pomiar
- wyświetlacz wagi pokaże gęstość próbki.



Rysunek 23. Ważenie w powietrzu



Rysunek 24. Ważenie w cieczy

Pomiar gęstości cieczy

- wybrać funkcję gęstości cieczy
- odczytać z haczyka objętość nurnika i wpisać tę wartość do menu wagi
- nacisnąć przycisk START
- zawiesić nurnik na wieszaku i zatwierdzić stabilny pomiar
- zawiesić nurnik w badanej cieczy i zatwierdzić stabilny pomiar
- wyświetlacz wagi pokaże gęstość badanej cieczy.



Rysunek 25. Pomiar gęstości cieczy - ważenie w powietrzu



Rysunek 26. Pomiar gęstości cieczy - ważenie w cieczy

Uwaga:

adiustacja w czasie użytkowania wagi w funkcji gęstości cieczy nie jest wymagana, podczas pomiarów wykorzystujemy różnicę mas. Przy stabilnych warunkach zewnętrznych waga zachowuje swoją dokładność

10. PODSUMOWANIE

Metoda pomiaru gęstości metodą grawimetryczną przy użyciu wagi elektronicznej znacznie upraszcza procedurę wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy. Prostota i niezawodność tego rozwiązania sprawia, że jest ono powszechnie wykorzystywane, wtedy gdy wymagana jest szybkość i dokładność.

Metoda pomiaru gęstości za pomocą piknometru umożliwia badanie cieczy i ciał stałych w tym substancji sypkich. Ponieważ ta metoda wykorzystuje pomiar masy to o dokładności oznaczenia gęstości decyduje to jak dokładnie wykonamy ważenie. Istotna tym samym jest dokładność i precyzja pomiaru masy. Wadą tej metody w przypadku piknometrów cieczowych jest skomplikowana procedura.

Oznaczenie gęstości ciał metodą oscylacyjną wymaga odpowiedniego oprzyrządowania oraz dość rygorystycznych warunków użytkowania. Wymagana jest stabilność temperaturowa celi pomiarowej $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, dla sprawdzenia kalibracji urządzenia należy posiadać dwie ciecze wzorcowe. Po badaniu należy zazwyczaj oczyścić wnętrze U-rurki. Wszystkie te zagadnienia składają się na dość złożoną metodykę postępowania i koszty zakupu i eksploatacji urządzenia.

Gęstość ciał porowatych można wyznaczać różnymi metodami zależnie od tego jaką gęstość chcemy wyznaczyć (pozorną czy rzeczywistą). Do szybkiego i dokładnego zbadania próbki która posiada małe pory których wypełnienie cieczą immersyjną może być utrudnione należy użyć piknometru gazowego. Takimi materiałami są na przykład wszelkiego rodzaju pianki. Metoda hydrostatyczna wymaga użycia nieco dłuższej procedury związanej z nasycaniem próbki wodą. Innym rozwiązaniem znacznie krótszym jest wykorzystanie tzw. kąpieli olejowej.

Dla ciał o gęstościach $\rho < 1\text{g}/\text{cm}^3$ zachodzi zjawisko pływalności. Wyznaczanie gęstość tych ciał metodą hydrostatyczną wymaga innego układu szalek oraz zazwyczaj dociążenia całego układu.

Gęstość substancji półpłynnych o dużych lepkościach można oznaczyć wykorzystując nurnik ze stali nierdzewnej – tzw. „sfera gamma”. Metodyka postępowania jest wówczas nieco inna. Sam proces jest dość szybki i nie wymaga specjalistycznego oprzyrządowania.

Analizę zestawu do wyznaczania gęstości produkcji RADWAG zawarto w rozdziale nr 8. Czynnikiem, który może wprowadzić największy błąd do oznaczenia gęstości jest pomiar masy. Inne składowe czynniki są w zasadzie nieistotne.

11. Załącznik A – formuła dla wyznaczania gęstości ciał stałych i cieczy

Poprzez ważenie próbki w powietrzu oraz w cieczy można wyznaczyć jej gęstość. Wykorzystujemy do tego celu poniższe zależności.

$$F = F_G - F_W \quad (3)$$

gdzie: F_G – siła grawitacyjna

F_W – siła wyporu

$$F_G = m_1 \cdot g \rightarrow \rho_c \cdot V \cdot g \quad (4)$$

gdzie: ρ_c - gęstość ciała

V – objętość ciała

g – przyspieszenie ziemskie

$$F_W = \rho_w \cdot V \cdot g \quad (5)$$

gdzie: ρ_w - gęstość cieczy

V – objętość wypieranego płynu równa objętości części ciała zanurzonego w płynie.

g – przyspieszenie ziemskie

$$m_2 \cdot g = (\rho_c \cdot V \cdot g) - (\rho_w \cdot V \cdot g)$$

{	$m_1 \cdot g = \rho_c \cdot V \cdot g$	ρ_c – gęstość ciała
	$m_2 \cdot g = (\rho_c \cdot V \cdot g) - (\rho_w \cdot V \cdot g)$	ρ_w – gęstość wody
{	$m_1 = \rho_c \cdot V$	V - objętość ciała
	$m_2 = (\rho_c \cdot V) - (\rho_w \cdot V)$	m_1 – masa w powietrzu
{	$V = m_1 / \rho_c$	m_2 – masa w wodzie
	$V = m_2 / (\rho_c - \rho_w)$	g – przyspieszenie ziemskie

$$\frac{m_1}{\rho_c} = \frac{m_2}{\rho_c - \rho_w}$$

stąd:

$$m_1 \cdot \rho_c - m_1 \cdot \rho_w = m_2 \cdot \rho_c$$

$$m_1 \cdot \rho_c - m_2 \cdot \rho_c = m_1 \cdot \rho_w$$

$$\rho_c (m_1 - m_2) = m_1 \cdot \rho_w$$

Gęstość ciała wynosi więc:

$$\rho_c = \frac{m_1 \cdot \rho_w}{(m_1 - m_2)} \quad (6)$$

Gęstość cieczy obliczamy przekształcając równanie (6) w poniższy sposób:

$$\rho_C = \frac{m_1 \cdot \rho_W}{(m_1 - m_2)} \cdot \frac{1}{\rho_W}$$

$$\frac{\rho_C}{\rho_W} = \frac{m_1}{(m_1 - m_2)} \cdot \frac{1}{\rho_C}$$

$$\frac{1}{\rho_W} = \frac{m_1}{(m_1 - m_2) \cdot \rho_C}$$

$$\frac{1}{\rho_W} = \frac{m_1}{(m_1 - m_2) \cdot \frac{m}{V}}$$

$$\frac{1}{\rho_W} = \frac{m_1 \cdot V}{(m_1 - m_2) \cdot m_1}$$

$$\rho_W = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \quad (7)$$

gdzie: m_1 – masa ciała podczas ważenia w powietrzu
 m_2 – masa ciała podczas ważenia w cieczy
 V – objętość ciała

12. Załącznik B – gęstość wody destylowanej w funkcji temperatury.

	Temperatura									
	0°C	1°C	2°C	3°C	4°C	5°C	6°C	7°C	8°C	9°C
0°C	0,99984	0,99990	0,99994	0,99996	0,99997	0,99996	0,99994	0,99990	0,99985	0,99978
10°C	0,99970	0,99961	0,99949	0,99938	0,99924	0,99910	0,99894	0,99877	0,99860	0,99841
20°C	0,99820	0,99799	0,99777	0,99754	0,99730	0,99704	0,99678	0,99651	0,99623	0,99594
30°C	0,99565	0,99934	0,99503	0,99470	0,99437	0,99403	0,99368	0,99333	0,99297	0,99259

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Pomiar ciała w cieczy.....	5
Rysunek 2. Piknometr szklany	6
Rysunek 3. Piknometr metalowy	8
Rysunek 4. Areometr	9
Rysunek 5. Metoda oscylacyjna - zasada pomiaru	10
Rysunek 6. Zestaw do gęstości, rozwiązanie laboratoryjne prod. Radwag.....	11
Rysunek 7. Zestaw do gęstości, rozwiązanie przemysłowe	11
Rysunek 8. Pomiar gęstości ciała stałego.....	12
Rysunek 9. Pomiar gęstości cieczy.....	13
Rysunek 10. XA 82/220.4y PLUS – widok.....	15
Rysunek 11. Budowa zestawu do wyznaczania gęstości prod. RADWAG.....	16
Rysunek 12. Struktura menu wagi – funkcja gęstości.....	17
Rysunek 13. Piknometr gazowy.....	20
Rysunek 14. Piknometr gazowy – ogólna zasada pomiaru	20
Rysunek 15. Budowa piknometru gazowego	21
Rysunek 16. Zależność pomiędzy siłami podczas pomiaru w cieczy	22
Rysunek 17. Pomiar gęstości cieczy.....	22
Rysunek 18. Sfera gamma podczas pomiaru gęstości cieczy	23
Rysunek 19. Powtarzalność wskazań – rozwiązanie ekstremalne.....	26
Rysunek 20. Typowy rozrzut wskazań wagi	26
Rysunek 21. Siły działające na pęcherzyk powietrza – ważenie w cieczy	27
Rysunek 22. Siły działające na ciężno podczas ważenia w cieczy.....	29
Rysunek 23. Ważenie w powietrzu.....	37
Rysunek 24. Ważenie w cieczy	37
Rysunek 25. Pomiar gęstości cieczy - ważenie w powietrzu	38
Rysunek 26. Pomiar gęstości cieczy - ważenie w cieczy.....	38



CENTRUM METROLOGII BADAŃ I CERTYFIKACJI
LABORATORIUM BADAWCZE



26-600 RADOM, ul. Toruńska 5



tel.: +48 (48) 386 60 00, Fax: +48 (48) 385 00 10



www.radwag.com
