

Państwowy wzorzec jednostki miary gęstości

Pomiary gęstości

Gęstość (masy), zwana również masą właściwą, wyrażająca się stosunkiem masy ciała do jego objętości, jest podstawowym parametrem określającym naturę fizyczną gazów, cieczy i ciał stałych. Masa jest wielkością niezależną od warunków zewnętrznych, natomiast objętość, a więc i gęstość, zależy m.in. od temperatury i ciśnienia. Pomiary gęstości wykonuje się w wielu dziedzinach nauki i przemysłu w celu określenia właściwości materiałów, parametrów procesów technologicznych, ilości i jakości produktów, np. w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, spirytusowym, farmaceutycznym, czy spożywczym.

Pomiary gęstości prowadzi się od czasów starożytnych (Archimedes sformułował i zastosował w praktyce swoje słynne prawo w III w. p.n.e). Stare metody pomiaru gęstości ciał stałych, gazów i cieczy są doskonałe, a wraz z postępem technologicznym powstają nowe. Można je dzielić według rodzajów zjawisk fizycznych, na jakich są oparte, dokładności czy zastosowań. Metody najczęściej spotykane i odgrywające istotną rolę w metrologii oparte są głównie na pomiarach masy i objętości (tzw. definicyjne) i prawie Archimedesesa.

Metodami definicyjnymi wykonuje się pomiary zarówno o bardzo wysokich, jak i o niewielkich dokładnościach (np. monokrystalicznych kul krzemowych do redefinicji kilograma i gęstości nasypowej w naczyniach o określonej objętości). Powszechnie stosowane są piknometry – szklane lub metalowe naczynia o określonej pojemności (od kilku do ok. tysiąca ml).

Metody oparte na prawie Archimedesesa to przede wszystkim ważenie hydrostatyczne, metoda flotacyjna i areometryczna. Metoda ważenia hydrostatycznego polega na ważeniu ciała stałego o znanej gęstości w powietrzu, a następnie w badanej cieczy albo na ważeniu badanego ciała stałego w powietrzu, a następnie w cieczy o znanej gęstości. Wzorcowe stanowiska ważenia hydrostatycznego służą do przekazywania jednostki miary gęstości. W pomiarach użytkowych stosuje się tzw. wagi hydrostatyczne lub przystawki do wag analitycznych. Metoda flotacyjna polega na doprowadzeniu do stanu równowagi hydrodynamicznej (flotacji) próbki zanurzonej w cieczy o zbliżonej gęstości, poprzez zmiany temperatury lub ciśnienia tej cieczy. Rzadziej stosuje się kolumny gradientowe, w których wytwarza się pionowy, liniowy gradient gęstości cieczy i obserwuje poziom zanurzenia badanego próbki (ciała stałego lub cieczy). Przydatne są zwłaszcza przy wyznaczaniu małych różnic gęstości lub przy bardzo małych ilościach badanej substancji.

Areometry, czyli swobodne pływaki, zanurzone w badanej cieczy, wywzorcowane w jednostkach miary gęstości lub innej związanej z nią jednoznacznie wielkości (np. alkoholomierze), wciąż należą do najtańszych i najbardziej rozpowszechnionych przyrządów pomiarowych. Działanie, wynalezionych w połowie ubiegłego wieku, gęstościomierzy oscylacyjnych polega na pomiarze częstotliwości drgań oscylatora o stałej pojemności napełnianego badaną cieczą albo oscylatora zanurzonego w tej cieczy. Przyrządy te stosuje się w pracach naukowo-badawczych (np. do pomiarów niewielkich próbek cieczy z wysoką dokładnością), jak również w laboratoriach i zakładach przemysłowych (np. w rafineriach naftowych).

Ostatnio intensywnie rozwija się metodę pływaka magnetycznego, polegającą na kompensacji wyporności całkowicie zanurzonego pływaka o rdzeniu ferromagnetycznym za pomocą elektromagnesu, który może być połączony z wagą. Metoda ta znajduje zastosowanie przy badaniu właściwości substancji w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia. W pomiarach gęstości stosuje się też materiały odniesienia, zwłaszcza ciekłe, odgrywające istotną rolę przy wzorcowaniu przyrządów pomiarowych, szczególnie gęstościomierzy oscylacyjnych.

Współczesne wzorce jednostki miary gęstości

Wzorcami jednostki miary gęstości są obecnie ciała stałe, wykonane z monokryształów krzemu, stopionej krzemionki, germanu, zeroduru i szkła ULE (materiałów szklano-ceramicznych o niskim współczynniku cieplnej rozszerzalności objętościowej) lub węgla wolframu. Są to ciała o dobrze znanej termicznej rozszerzalności, wysokiej chemicznej i fizycznej odporności i stabilności, o prostym i możliwie idealnym geometrycznym kształcie (kule, sześciiany lub cylindry o najmniejszym stosunku pola powierzchni do objętości), gładkich lub precyzyjnie wypolerowanych powierzchniach. Głównymi zaletami tych wzorców są: stabilność, jednorodność, łatwość kalibracji, transportu i prowadzenia wzajemnych międzynarodowych porównań. Jako wzorce stałe niższych rzędów stosuje się również pływaki szklane i kwarcowe, które mogą być częściowo wypełnione rtęcią lub innym materiałem obciążającym.

Gęstość wzorców o regularnych kształtach można wyznaczyć metodą absolutną, przez pomiary objętości i masy, których wyniki są powiązane z podstawowymi jednostkami miary międzynarodowego układu SI. Początkowo stosowano wzorce w postaci sześcianu albo cylindra, których objętość wyznaczano poprzez interferometryczne pomiary odległości między przeciwległymi ścianami. Jednakże nawet niewielkie uszkodzenia krawędzi i wierzchołków znacznie zwiększały niepewność pomiaru. Zaczęto więc stosować kule, znacznie mniej podatne na uszkodzenia.

Kule z monokryształu krzemu wykonano w latach siedemdziesiątych XX w celu wyznaczenia stałej Avogadra N_A (liczby atomów w jednym molu substancji). Krzem ma strukturę krystaliczną diamentu (regularna sieć z ośmioma atomami w jednej komórce). Stałą Avogadra $N_A = 8 \cdot M / (\rho \cdot a^3)$ obliczono na podstawie pomiarów przeprowadzonych tzw. metodą XRCD (x-ray crystal density method), obejmującą pomiary stałej sieciowej a (za pomocą rentgenowskiego interferometru skaningowego), gęstości ρ i masy molowej M (za pomocą spektrometru masowego). Gęstość kul krzemowych określono wówczas metodą ważenia hydrostatycznego w cieczy organicznej, stosując jako wzorce kule stalowe, których objętość wyznaczono na podstawie pomiarów wielu średnic za pomocą interferometru optycznego.

Dzięki nowym technikom polerowania, opracowanym przez australijski instytut CSIRO, wykonano kule z monokryształu krzemu o bardzo wysokiej czystości i określonym składzie izotopowym, o masie zbliżonej do 1 kg, o niemal idealnym kształcie. Pozwoliło to na zmniejszenie niepewności pomiaru objętości i odniesienie wartości gęstości kul bezpośrednio do wzorców masy i długości. Wiele krajowych instytutów metrologicznych (NMI) posiada takie kule jako pierwotne wzorce gęstości. W ostatnich latach kule te wytwarza się i wykorzystuje się w tzw. projekcie Avogadro, mającym na celu redefinicję kilograma, jedynej podstawowej jednostki SI, określonej przez wzorzec materialny – międzynarodowy prototyp kilograma, przechowywany w Sèvres. Konkurencyjny projekt – wagi prądowej, wyko-

rzystuje precyzyjne pomiary napięcia i oporu elektrycznego, oparte o zjawisko Josephsona i kwantowy efekt Halla. Zakłada się, że w ciągu kilku najbliższych lat wyniki realizacji obu projektów będą na tyle zgodne, że pozwoli to na przyjęcie nowej definicji kilograma i być może innych podstawowych wielkości fizycznych.

W 2006 roku wyprodukowano w Rosji monokryształ z ultraczystego izotopu krzemu ^{28}Si (99,994 %), o długości ok. 800 mm i masie ok. 6 kg, z którego obecnie wykonuje się kilogramowe kule. Za pomocą tych kul możliwe będzie znacznie dokładniejsze wyznaczenie liczby Avogadra, z niepewnością względną rzędu 10^{-8} . W tym celu utworzono międzynarodową grupę roboczą, złożoną z ośmiu instytutów metrologicznych pod przewodnictwem niemieckiego PTB. Mniejsze próbki posłużą do badania pozostałych właściwości, takich jak obecność atomów innych pierwiastków, skład izotopowy, struktura sieci krystalicznej.

Masę kul krzemowych wyznacza się za pomocą wag-komparatorów, o konstrukcji dostosowanej do pomiaru kul o objętości kilkakrotnie większej od objętości platynowo-irydowych czy stalowych wzorców masy. Pomiary prowadzi się w próżni i w powietrzu. Przy ważeniu w powietrzu należy uwzględnić różnicę wyporu, z jakim działa ono na wzorce o różnej objętości. W kilku NMI skonstruowano tzw. ciała aerostatyczne – zestaw 1 kg stalowych artefaktów, o niemal identycznej powierzchni i dużej różnicy objętości. Ważenie w komparatorach próżniowych pozwala pominąć wpływ gęstości powietrza i oszacować zmiany masy związane z właściwościami powierzchni kuli, która się utlenia i adsorbuje zanieczyszczenia (woda, węglowodory). Grubość warstwy tlenków krzemu, wpływającą nie tylko na gęstość kuli, ale i na wyniki interferometrycznych pomiarów jej średnicy, określa się m.in. za pomocą elipsometrii i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), z dokładnością do dziesiątych części nm. Do oceny adsorpcji wody na powierzchni kul zaproponowano użycie artefaktów o niemal identycznej objętości i dużej różnicy powierzchni. Niepewność wyznaczenia masy kul krzemowych jest rzędu kilkunastu μg .

Do określenia objętości kul służą interferometry optyczne przystosowane do pomiaru kul o średnicy 94 mm, w próżni, którymi obecnie dysponują tylko cztery instytuty metrologiczne na świecie. Każdy z przyrządów ma nieco inną konstrukcję, ale uzyskiwane wyniki są spójne. Średnice kul wyznacza się z niepewnością ok. 1 nm, co odpowiada względnej niepewności objętości $3 \cdot 10^{-8}$. W wyniku pomiarów otrzymuje się także dokładną „mapę” powierzchni kuli (nierówności do kilkudziesięciu nm występują ze względu na krystaliczną strukturę krzemu). W celu obniżenia niepewności pomiaru objętości do $1 \cdot 10^{-8}$, prowadzi się obecnie prace nad zmniejszeniem wpływu rozszerzalności cieplnej (pomiary temperatury), doskonaleniem interferometrii optycznej (jakości czół falowych, technik stabilizacji układów laserowych) oraz analizą warstwy powierzchniowej. Wyznaczona w wyżej opisany sposób wartość gęstości kul krzemowych – wzorców pierwotnych, przekazywana jest ciekłym i stałym wzorcom niższych rzędów za pomocą metody flotacji ciśnieniowej lub ważenia hydrostatycznego.

Flotacja ciśnieniowa jest obecnie najdokładniejszą metodą porównań wzorców stałych o zbliżonych gęstościach, pozwalającą na wyznaczenie różnicy gęstości z niepewnością względną rzędu 10^{-8} . Stanowiska pomiarowe zbudowano w dwóch instytutach metrologicznych, w PTB w Niemczech i NMIJ w Japonii. Wzorce zanurzone są w cieczy o ustalonym składzie (przy pomiarach krzemu jest to mieszanina tribromopropanu i dibromoetanu), termostatyzowanej ze stabilnością rzędu setnych mK. Współczynniki ściśliwości i rozszerzalności cieplnej cieczy można wyznaczyć za pomocą wzorców pierwotnych o znanych

gęstościach. Zmiany ciśnienia realizuje się poprzez zmiany wysokości słupa cieczy w dodatkowym naczyniu, do momentu uzyskania flotacji, tj. stanu, w którym wzorzec unosi się w cieczy nie zmieniając swojego położenia. Metodę wykorzystuje się do porównań wzorców pierwotnych z niepewnością względną mniejszą a niż 10^{-6} , do wyznaczania wartości gęstości innych wzorców, w tym państwowych, do określania różnic gęstości wynikających z niejednorodności, składu izotopowego, defektów czy zanieczyszczeń sieci krystalicznej (badania półprzewodników i kul do projektu Avogadro). Gęstość małych próbek można określić z nieosiągalną innymi metodami niepewnością rzędu 10^{-6} .

Metodą ważenia hydrostatycznego przekazuje się jednostkę miary gęstości zarówno ciałom stałym, jak i cieczom. Nowoczesne stanowiska są zautomatyzowane i ograniczają udział operatora w pomiarach do niezbędnego minimum. Pomiarów ciał stałych wykonuje się najczęściej w wodzie, n-nonanie, tri- lub pentadekanie. Stosuje się różne systemy zawieszek hydrostatycznych i wielopozycyjne szalki w celu bezpośredniego porównania mierzonych obiektów i wyeliminowania wpływu gradientu gęstości w cieczy, związanego z gradientem temperatury i grawitacji. Niepewność zależy od masy i gęstości, dla 1 kg kul krzemowych jest rzędu 10^{-7} . Do wyznaczania gęstości cieczy stosuje się zazwyczaj wzorce krzemowe. Metodą ważenia hydrostatycznego wyznaczono wartości gęstości wody i rtęci, naturalnych, a do niedawna podstawowych ciekłych wzorców w densymetrii.

Pierwsze absolutne pomiary wody wykonano już pod koniec XIX wieku w BIPM (Międzynarodowe Biuro Miar w Paryżu). W latach 60-tych XX wieku wprowadzono pojęcie tzw. SMOW (Standard Mean Ocean Water), czyli wody o określonym składzie izotopowym. Pod koniec XX wieku w CSIRO w Australii i NMIJ w Japonii wykonano pomiary SMOW za pomocą kul ze szkła ULE i stopionego kwarcu dla zakresu temperatury od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dla szerokiego zakresu temperatury i ciśnienia dane odniesienia określa zależność podana przez IAPWS (Międzynarodowe Stowarzyszenie do Spraw Wody i Pary Wodnej). Zależność IAPWS-95 może być stosowana dla zakresu temperatur od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stosuje się również zależność podaną przez Kella w 1977 r. i dostosowaną do międzynarodowej skali temperatury ITS-90. Obecnie prowadzi się pomiary gęstości wody metodą pływaka magnetycznego w PTB w Niemczech.

Gęstość rtęci, wykorzystywanej m.in. przy odtwarzaniu jednostki miary ciśnienia, napięcia, do wzorcowania piknometrów i małych naczyń miarowych, wyznaczono metodą ważenia hydrostatycznego za pomocą sześcianu z węgliku wolframu oraz piknomtru ze stopionego kwarcu o kształcie sześcianu. Obecnie w PTB w Niemczech i NMIJ w Japonii prowadzi się pomiary gęstości rtęci za pomocą kul wykonanych z tantalu, o masie 1 kg i gęstości wyznaczonej w odniesieniu do kul krzemowych.

Dane odniesienia mogą być stosowane tylko dla wody i rtęci o odpowiedniej czystości. Przy dokładnych pomiarach stosuje się wodę oczyszczoną metodą dejonizacji i odwróconej osmozy, sporządzoną bezpośrednio przed użyciem, o określonej przewodności właściwej oraz rtęć oczyszczoną przez wytrząsanie z rozcieńczonym kwasem azotowym i następnie potrójnie przedestylowaną. Przy najdokładniejszych porównaniach określa się również skład izotopowy wody. W pomiarach o większej niepewności można stosować wodę redestylowaną, odgazowaną bezpośrednio przed użyciem.

Wtórnyimi wzorcami ciekłymi (ciekłymi materiałami odniesienia) są najczęściej substancje organiczne – węglowodory alifatyczne i aromatyczne, odtwarzające wartości gęstości w określonym przedziale temperatur, najczęściej: $(15 \div 50)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stosuje się również oleje

mineralne, mieszaniny alkoholu etylowego i wody, roztwory sacharozy. Ciekłe materiały odniesienia są rozprowadzane przez coraz większą liczbę firm, nie tylko krajowych instytutów metrologicznych, ale również instytucji międzynarodowych. Ze względu na rosnące wymagania użytkowników, do ich wytwarzania stosuje się coraz dokładniejsze metody, pozwalające na uzyskanie mniejszych niepewności.

Wzorcem gazowym, stosowanym w pomiarach gęstości (gęstościomierze oscylacyjne, uwzględnianie wyporu powietrza), jest powietrze. Jego gęstość w zakresie temperatur: $(15 \div 27) \text{ }^\circ\text{C}$ oblicza się na podstawie zależności podanej przez BIMP oraz pomiaru temperatury, ciśnienia, wilgotności i zawartości CO_2 w powietrzu. Przy pomiarach o mniejszej dokładności albo dla temperatur odbiegających znacznie od podanego zakresu, można korzystać z uproszczonych zależności, np. z równania gazu doskonałego albo przyjmować standardową wartość $1,2 \text{ kg/m}^3$.

Państwowy wzorzec jednostki miary gęstości

Główny Urząd Miar posiada państwowy wzorzec, który przekazuje jednostkę miary gęstości wzorcom stałym i ciekłym niższych rzędów na stanowisku ważenia hydrostatycznego, służącego również do wyznaczania gęstości cieczy i ciał stałych oraz do wzorcowania areometrów kontrolnych.

Laboratorium Gęstości dysponuje państwowymi wzorcami od ponad ćwierćwiecza. W 1983 r. świadectwa etalonu otrzymały dwa stanowiska: jednostki gęstości cieczy i jed-



Wzorzec gęstości WASO 9.2

nostki gęstości ciała stałego. W latach dziewięćdziesiątych XX wieku zostały zastąpione monokryształem krzemu WASO 9.2 w kształcie prostopadłościanu o wymiarach $28 \text{ mm} \times 39 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ i masie ok. 153 g. Jego gęstość wyznaczana była dwukrotnie wobec wzorców PTB: metodą ważenia hydrostatycznego wobec sześcianów z Zeroduru C1 i C2 w 1985 r. oraz metodą flotacji ciśnieniowej wobec kuli krzemowej Si-1 (wzorca pierwotnego) w 1998 r. WASO 9.2 został uznany za wzorzec państwowy w 1999 r. Jego gęstość w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu 101325 Pa wynosi: $(2,3290889 \pm 0,0000020) \text{ g/cm}^3$, przy poziomie ufności 95 % ($k = 2$).

W 2003 r. zakupiono wykonaną z monokryształu krzemu kulę SILO2, o masie ok. 1 kg, a dokładnie: $(0,99730841 \pm 0,00000030) \text{ kg}$ i średnicy ok. 93,6 mm, która została wywzorcowana metodą flotacji ciśnieniowej wobec wzorców pierwotnych PTB. Gęstość kuli SILO2 w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu 101325 Pa wynosi: $(2,32911453 \pm 0,00000152) \text{ g/cm}^3$, przy poziomie ufności 95 % ($k = 2$). Laboratorium Gęstości posiada też kilka krzemowych wzorców roboczych.

Jednostkę miary gęstości przekazuje się na stanowisku ważenia hydrostatycznego. Mieści się ono w klimatyzowanym pokoju w piwnicy, na betonowym postumencie niezwiązanym z budynkiem. Na konsoli z labradorytu, leżącej na czterech granitowych kolumnach, stoi waga-komparator AT1005. Pod konsolą, w termostacie TV7000 (o pojemności 70 dm^3), stojącym na podnośniku hydraulicznym, umieszcza się cylinder szklany (o pojemności



Wzorzec gęstości SILO 2

20 dm³ albo 3 dm³) albo zanurzane w głębi cieczy wodoszczelne naczynia hydrostatyczne (o pojemności 3 dm³ albo 1 dm³). Pod wagą znajduje się odpowiednie zawieszenie hydrostatyczne (trójpoziomowa albo jedno-poziomowa szalka), a pod konsolą umieszczone jest sterowane elektronicznie urządzenie do podnoszenia wzorców lub próbek. Jako cieczy immersyjne stosuje się nonan lub pentadekan. Temperaturę cieczy mierzy się za pomocą odpowiednio rozmieszczonych czujników termometrów oporowych współpracujących z mostkiem F700B lub MKT 25. Wskazania wagi, termometrów i przyrządów do pomiaru warunków środowiskowych

rejestruje się za pomocą programów do zbierania danych pomiarowych opracowanych w środowisku LabVIEW. Na stanowisku tym wykonano m.in. pomiary w ramach porównań międzynarodowych EUROMET 627 „Pomiary gęstości wzorców ciekłych” i EUROMET 702 „Wzorcowanie areometrów szklanych metodą ważenia hydrostatycznego”.

Ciekłe wzorce, których gęstości wyznaczono na stanowisku ważenia hydrostatycznego, stosuje się do wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych Laboratorium. Są to przyrządy o najwyższej osiągalnej obecnie dokładności. Stosuje się głównie do wzorcowania innych przyrządów do pomiaru gęstości oraz do wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), które odgrywają coraz większą rolę w związku z rosnącą liczbą przyrządów elektronicznych. Certyfikowane materiały odniesienia Laboratorium Gęstości Głównego Urzędu Miar wytwarza od kilkadziesiąt lat (katalog CRM dostępny na stronie internetowej GUM). Ich charakterystyki metrologiczne wyznaczone na wzorcowych stanowiskach pomiarowych z niepewnością uwzględniają stabilność wzorców w deklarowanym okresie ważności (zazwyczaj 1 rok). CRM rozprowadzane są w szklanych ampułkach. Ponadto Laboratorium dysponuje (rzadko dziś wykorzystywanymi) piknometrami kwarcowymi z szyjką kapilarną, o pojemnościach 50 cm³ i 10 cm³ oraz areometrami wzorcowymi (w tym kompletem alkoholomierzy).

Podsumowując, można stwierdzić, że posiadanie państwowego wzorca jednostki miary gęstości pozwala na powiązanie z międzynarodowym układem jednostek miar i wielkości SI, zapewnienie spójności z innymi wzorcami państwowymi zgodnie z porozumieniem o wzajemnym uznawaniu (MRA) Międzynarodowego Komitetu Miar i Wag (CIPM), udział w porównaniach międzynarodowych, zapewniających ostateczną walidację deklarowanych możliwości pomiarowych (baza danych KCDB BIPM, zawierająca informacje o porównaniach oraz o możliwościach pomiarowych i zakresie usług krajowych instytutów metrologicznych) oraz prowadzenie pomiarów z zadeklarowaną i potwierdzoną niepewnością w okresie między kolejnymi porównaniami.

Elżbieta Lenard