

Pomiary gęstości

Density measurements

Elżbieta Kowalska (Okręgowy Urząd Miar w Warszawie)

Przedmiotem artykułu jest charakteryzacja metod oraz przyrządów pomiarowych przeznaczonych do pomiarów gęstości i wielkości z nią związanych, stosowanych w Okręgowym Urzędzie Miar w Warszawie. Przedstawiono poszczególne metody oraz stanowiska pomiarowe, wykorzystywane do wzorcowania przyrządów i urządzeń przeznaczonych do pomiarów gęstości.

The subject of the article is the characterization of methods and measuring instruments intended for measuring density and the related quantities at the Regional Office of Measures in Warsaw. The individual methods and measurement installations used to calibrate instruments and devices for measurements are presented.

Pojęcie gęstości

Gęstość $\rho = m/V$, zwana również masą właściwą, zgodnie z definicją, jest stosunkiem masy ciała m do jego objętości V .

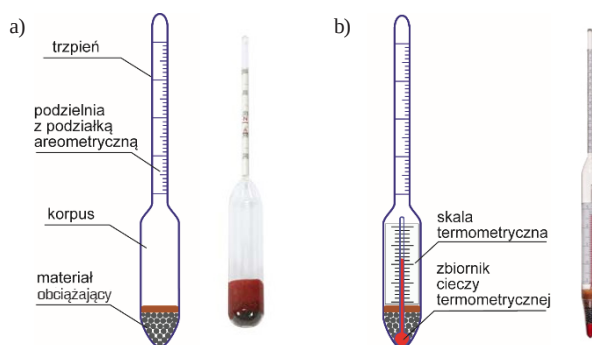
Wraz z rozwojem nowoczesnych technologii przemysłowych i technik informatycznych rośnie zapotrzebowanie rynku na dokładne, szybkie oraz zautomatyzowane pomiary. Pomiary gęstości mają szerokie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu, nauki i techniki. Aktualnie pomiary te mają kluczowe znaczenie przy rozliczeniach fiskalnych w przemyśle: petrochemicznym, spirytusowym, chemicznym, farmaceutycznym, spożywczym, itp. W miarę postępu technologicznego przyrządy pomiarowe służące do pomiarów gęstości ewoluowały od prostych konstrukcji, jaką jest popularny areometr, do zaawansowanych technologicznie urządzeń elektronicznych oraz zintegrowanych systemów pomiarowych, w których gęstościomierze są często jednymi z kluczowych urządzeń.

Laboratorium Pomiarów Gęstości Wydziału Termodynamiki i Fizykochemii Okręgowego Urzędu Miar w Warszawie wykonuje pomiary gęstości związane z wzorcowaniem i legalizacją areometrów użytkowych różnych typów metodą porównawczą oraz metodą ważenia hydrostatycznego, jako jedyne laboratorium w Polsce akredytowane w tym zakresie przez PCA (nr akredytacji AP 081). Posiada ono również akredytację w zakresie wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych. Laboratorium świadczy swoje usługi w sposób kompetentny i godny zaufania wielu kontrahentom przemysłowym, jak również laboratoriom badawczym. Kompetencje techniczne potwierdzone są przez porównania międzylaboratoryjne, wewnątrzlaboratoryjne oraz okresową ocenę PCA.

Areometry

Pierwsze przyrządy pochodzą z IV wieku, ich wynalezienie przypisuje się Hypatii z Aleksandrii [1]. Działają na zasadzie prawa Archimedesesa, głębokość ich zanurzenia zależy od równowagi między ciężarem areometru a siłą wyporu, zależną od ciężaru wypartej cieczy. Areometry są stosowane do pomiaru gęstości cieczy lub innej wielkości fizycznej będącej jednoznacznie funkcją gęstości, takiej jak ułamek masowy, ułamek objętościowy, stężenie.

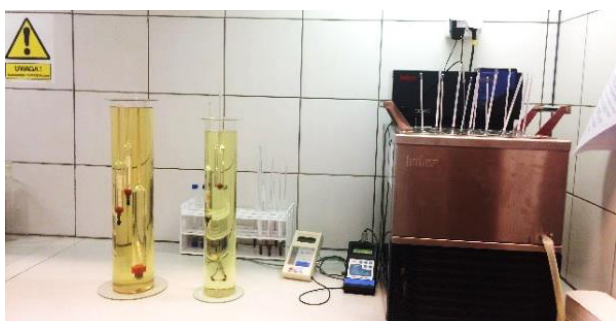
Areometr zbudowany jest z cylindrycznego korpusu o stożkowym lub półkolistym dnie i trzpienia przymocowanego do górnej części korpusu (górny koniec trzpienia jest szczelnie zamknięty i zatopiony). W dolnej części korpusu znajduje się materiał obciążający w postaci śrutu metalicznego. Wewnątrz trzpienia znajduje się podzielnia trwale przymocowana do jego wewnętrznych ścianek, z naniesioną podziałką areometryczną. Areometr może mieć wbudowany termometr. Konstrukcję oraz widok areometru i termoareometru przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Konstrukcja i fotografia: a) areometru, b) termoareometru

Metoda porównawcza

Jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod pomiarowych ze względu na szybkość pomiaru oraz niewielki koszt przyrządów. W metodzie porównawczej pomiar polega na bezpośrednim porównaniu wskazań sprawdzanego areometru i wzorca w cieczy standardowej. Widok stanowiska pomiarowego przeznaczonego do wzorcowania areometrów i termoareometrów przedstawia rys. 2.

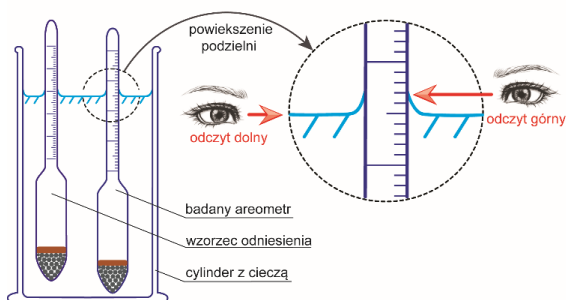


Rys. 2. Stanowisko pomiarowe przeznaczone do wzorcowania areometrów metodą porównawczą

Pomiary wykonuje się w tzw. cieczach standardowych, przy użyciu wzorców roboczych.

Ciecze standardowe do sprawdzania areometrów obejmują cały zakres pomiarowy gęstości lub stężeń sprawdzanych areometrów. Sporządza się je z całego wachlarza cieczy podstawowych, tj. od najlżejszych i najbardziej lotnych, jak aceton, benzyna ekstrakcyjna, spirytus rektyfikowany, przez wodę destylowaną, oleje, stężone kwasy, kończąc na najcięższych związkach silnie toksycznych, jak np. czterojodortęcianu potasu, itp.

Wzorec roboczy powinien być tego samego typu, co wzorcowany areometr, tj. przeznaczony do takiej samej cieczy, o takiej samej temperaturze odniesienia i jednostce miary. Jeżeli powyższe warunki nie są spełnione, zachodzi konieczność zastosowania odpowiednich poprawek do wskazań, uwzględniających np. różnice napięć powierzchniowych i temperatur odniesienia czy przeliczenie jednostek miar. Odczyt wskazania areometru powinien być prowadzony w sposób zgodny z oznaczeniem podanym na areometrze, tj. albo na poziomie powierzchni



Rys. 3. Idea pomiaru gęstości z wykorzystaniem areometru

swobodnej cieczy (odczyt dolny), albo górnej granicy menisku (odczyt górny). Idea pomiaru gęstości i sposobu odczytu areometru przedstawiona została na rys. 3.

Spójność pomiarową wzorców areometrycznych zapewnia odpowiednie laboratorium Głównego Urzędu Miar (GUM), obecnie jest to Pracownia Gęstości i Lepkości Samodzielnego Laboratorium Masy. GUM natomiast potwierdza swoje kompetencje techniczne i spójność z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar SI poprzez udział w porównaniach międzynarodowych, organizowanych przez międzynarodowe organizacje metrologiczne: kluczowych (Międzynarodowe Biuro Miar BIPM) oraz kluczowych regionalnych (EURAMET).

Pewną niewygodnością tej metody jest konieczność posiadania dużej liczby wzorców roboczych oraz wielu cieczy standardowych. Wyposażenie pomiarowe Laboratorium Gęstości zawiera m.in. wzorce areometryczne w ilości ponad 120 szt. Część wzorców roboczych posiada ponad 50-letnią historię wzorcowania. Dla przykładu na rys. 4 przedstawiony został alkoholomierz kontrolny nr 4 wytwórcy R. Dławichowski z roku 1968.



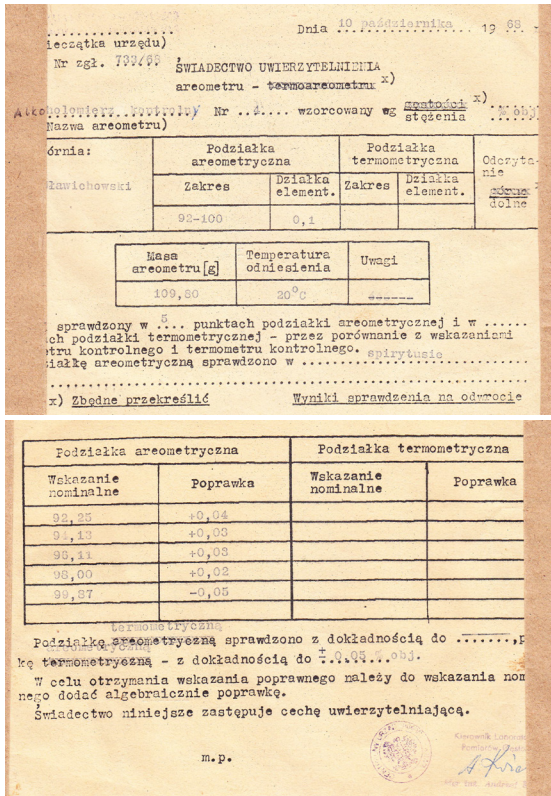
Rys. 4. Widok alkoholomierza kontrolnego nr 4 wytwórcy R. Dławichowski

Na rys. 5 przedstawiono świadectwo alkoholomierza kontrolnego z 1968 r.

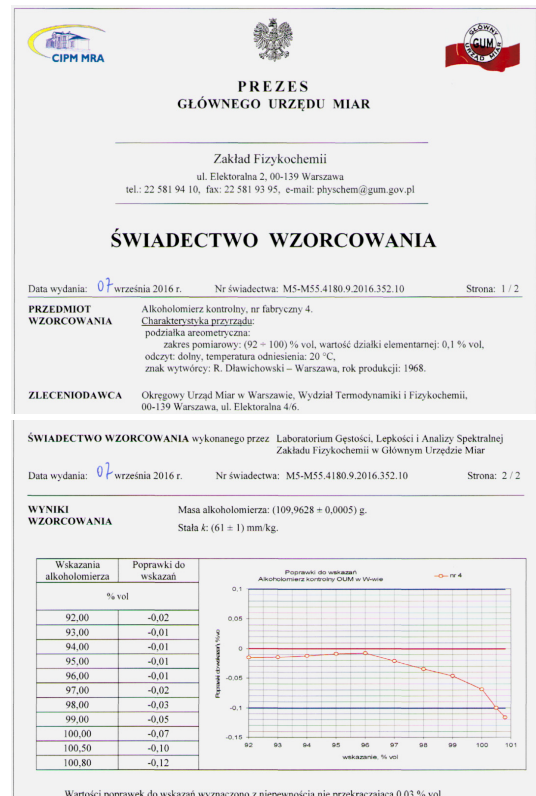
Na rys. 6 przedstawiono fragmenty świadectwa wzorcowania ww. alkoholomierza, wydanego przez odpowiednie laboratorium GUM w 2016 r. (wówczas w Zakładzie Fizykochemii).

Na podstawie ww. danych można zauważyć, że niepewność wyznaczenia poprawek wskazań zmniejszyła się z 0,05 % vol do 0,03 % vol. Zestawienie wyników kontroli metrologicznej alkoholomierza kontrolnego, wykonanych 50 lat temu i dziś przedstawia rys. 7.

Z powyższego zestawienia można wyciągnąć wnioski, że w ciągu pół wieku charakterystyka metrologiczna badanego alkoholomierza nie uległa zmianie, gdyż przedziały rozszerzenia dla poprawek do wskazań pokrywają się.



Rys. 5. Widok świadectwa uwierzytelnienia alkoholomierza kontrolnego nr 4 z 1968 r.



Rys. 6. Widok fragmentów świadectwa wzorcowania alkoholomierza kontrolnego nr 4 z 2016 r.

W celu usprawnienia pracy na stanowisku pomiarowym do wzorcowania areometrów metodą porównawczą opracowano elektroniczne protokoły wzorcowania wykonane w arkuszu kalkulacyjnym Excel. Znajduje się w nim baza danych z charakterystykami metrologicznymi wszystkich wzorców roboczych, w tym poprawkami do wskazań. Obecnie opracowanie wyników wzorcowania sprowadza się do wyboru wzorca z listy rozwijanej oraz do wprowadzenia do arkusza danych pomiarowych – wartości wskazań wzorca roboczego oraz wzorcowanego areometru, danych konstrukcyjnych, takich jak masa i średnica trzpienia oraz poprawek na napięcie powierzchniowe wzorcowanego areometru. Protokół oraz świadectwo wzorcowania generowane jest w sposób automa-

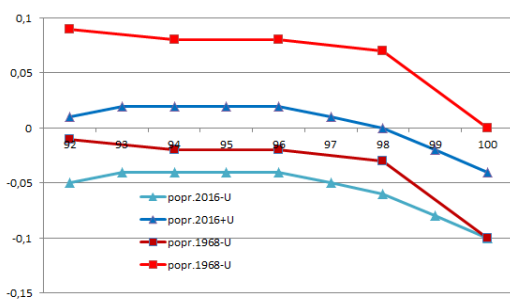
tyczny i nie wymaga dodatkowych obliczeń stałych pomocniczych. Wprowadzenie elektronicznych protokołów wzorcowania oraz automatyczna generacja wydruku wszystkich dokumentów związanych z procesem wzorcowania wpłynęły na istotne skrócenie czasu wzorcowania oraz skutecznie wyeliminowało liczbę popełnianych błędów obliczeniowych oraz edytorskich.

Główną zaletą metody porównawczej jest szybkość uzyskania wyników pomiarowych oraz ich jednoznaczność, a do wad można zaliczyć konieczność stosowania wielu cieczy standardowych oraz szeregu wzorców roboczych.

Ważenie hydrostatyczne

Metoda ważenia hydrostatycznego polega na wyznaczeniu gęstości i objętości badanego obiektu na podstawie różnicy mas pozornych, wyznaczonych w dwóch ośrodkach o różnej gęstości (np. powietrze i woda). Metodę ważenia hydrostatycznego wynalazł Archimedes ponad 2 tysiące lat temu, a do wzorcowania areometrów przystosował ją F. W. Cuckow ponad 70 lat temu [2].

Sprawdzenie areometru o dowolnym zakresie pomiarowym wykonuje się metodą ważenia hydrostatycznego w jednej cieczy immersyjnej o stabilnych wartościach gęstości i napięcia powierzchniowego. Metoda jest bardziej czasochłonna niż porównawcza i wymaga znacznie

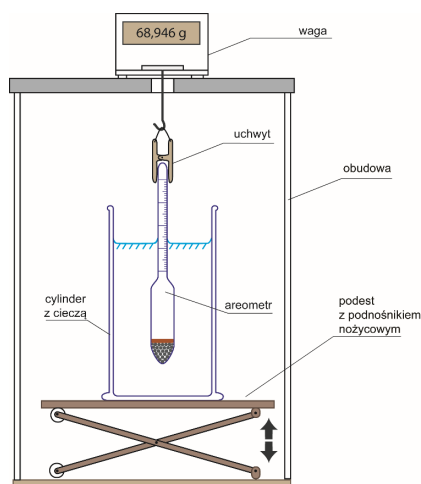


Rys. 7. Zestawienie wyników kontroli metrologicznej alkoholomierza nr 4 z lat 1968 oraz 2016 – przedziałów rozszerzenia dla poprawek do wskazań

bardziej skomplikowanego oprzyrządowania, ale nie wymaga wielu wzorców areometrycznych, czy też przygotowywania cieczy standardowych.

W skład stanowiska wchodzi: waga laboratoryjna, podest o regulowanej wysokości, na którym znajduje się termostat z cylindrem wypełnionym cieczą immersyjną. Obudowa stanowiska stanowi jednocześnie podstawę dla wagi.

Idea wzorcowania areometrów metodą ważenia hydrostatycznego została zaprezentowana na rys. 8.



Rys. 8. Idea wzorcowania areometrów metodą ważenia hydrostatycznego

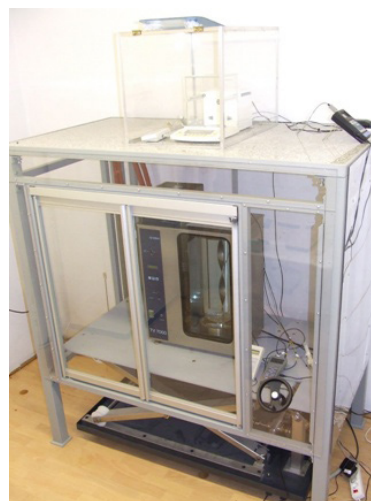
Badany przyrząd ważony jest w powietrzu, a następnie zanurzany do wzorcowanej kreski podziałki areometrycznej w cieczy immersyjnej. Jako ciecz immersyjną zastosowano n-nonan, który charakteryzuje się niską i bardzo stabilną wartością napięcia powierzchniowego. Gęstość n-nonanu jest wyznaczana i monitorowana za pomocą gęstościomierza oscylacyjnego typu DMA 5000.

Pomiar temperatury cieczy, w której zanurzony jest badany areometr, odbywa się za pomocą dwóch czujników rezystancyjnych PRT umieszczonych w dolnej oraz górnej części cylindra. Pomiary wykonuje się najczęściej w temperaturze 20 °C.

Wszystkie urządzenia pomiarowe wchodzące w skład stanowiska wyposażone są w interfejsy komunikacji typu: RS-232 lub USB, dzięki czemu możliwe jest komputerowe sterowanie urządzeniami, jak również akwizycja danych pomiarowych za pomocą systemu komputerowego. Widok stanowiska przedstawiony został na rys. 9.

Stanowisko zostało częściowo zautomatyzowane poprzez zastosowanie sterownika PLC i silnika krokowego, służącego do regulacji wysokości podestu cylindra z cieczą immersyjną.

Zaletą metody jest wysoka precyzja i jednoznaczność uzyskanych wyników oraz możliwość pełnej lub częściowej automatyzacji pomiarów, w tym akwizycji danych pomiarowych. Do wad metody należy zaliczyć długi czas



Rys. 9. Stanowisko pomiarowe do wzorcowania i legalizacji areometrów metodą ważenia hydrostatycznego

stabilizacji termicznej cieczy immersyjnej oraz konieczność ręcznego mocowania areometru pod zawieszeniem wagi.

Legalizacja pierwotna areometrów

Areometry szklane – alkoholomierze i densymetry do alkoholu oraz densymetry do cieczy innych niż alkohol podlegają prawnej kontroli metrologicznej w zakresie zatwierdzenia typu i legalizacji pierwotnej, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Rozwoju i Finansów z dnia 13 kwietnia 2017 r. w sprawie rodzajów przyrządów pomiarowych podlegających prawnej kontroli metrologicznej oraz zakresu tej kontroli (Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 maja 2017 r., poz. 885). Dowodem prawnej kontroli metrologicznej jest cecha legalizacji umieszczona na korpusie areometru lub świadectwo legalizacji pierwotnej. Na przestrzeni lat wzór cechy legalizacji pierwotnej ulegał zmianom zgodnie z przedmiotowymi rozporządzeniami. Widok cech legalizacji stosowanych przez OUM w Warszawie przedstawia rys. 10.

Prawna kontrola metrologiczna, zgodnie z § 36 ust. 1 rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 19 lipca 2007 r. w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać

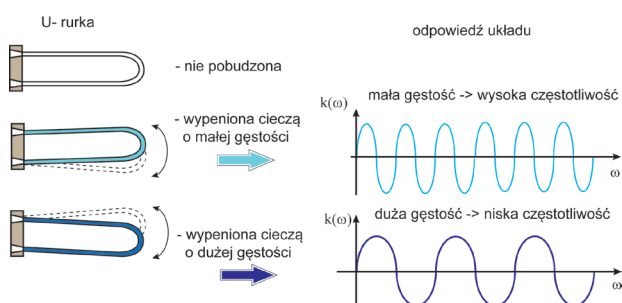


Rys. 10. Widok cech legalizacji stosowanych przez OUM w Warszawie

areometry szklane, oraz szczegółowego zakresu badań i sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych, może być prowadzona zarówno z wykorzystaniem metody porównawczej, jak i metody ważenia hydrostatycznego.

Gęstościomierze oscylacyjne

Areometryczne metody pomiaru gęstości po ponad siedemnastu stuleciach znalazły godną konkurencję. W połowie XX w. pojawiły się gęstościomierze oscylacyjne. Podstawą fizyczną ich działania jest zależność okresu lub częstotliwości drgań rezonansowych układu U-rurki napełnionej badaną cieczą od jej gęstości. Zasada działania gęstościomierza oscylacyjnego przedstawiona została na rys. 11.



Rys. 11. Zasada działania gęstościomierza oscylacyjnego

Gęstościomierze stosowane są do pomiarów w szerokim zakresie gęstości, lepkości i temperatury. Adiustację (kalibrację) przyrządu lub sprawdzenie jej poprawności przed pomiarami wykonuje się za pomocą medium o znanych gęstościach, najczęściej powietrza i wody.

Do wzorcowania wykorzystuje się ciekłe wzorce, których wartości gęstości określone są na podstawie danych odniesienia, np. woda o odpowiednim stopniu czystości oraz certyfikowane materiały odniesienia (CRM) – wzorce gęstości. Posiadany przez Laboratorium Gęstości wzorzec odniesienia – gęstościomierz typu DMA 5000 produkcji Anton Paar, wykorzystywany jest do wzorcowania gęstościomierzy oraz przyrządów do pomiaru zawartości etanolu w cieczy (Alcolyzerów) metodą porównawczą. W przypadku Alcolyzerów, wartość ułamka objętościowego etanolu we wzorcu alkoholometrycznym sporządzonym z etanolu i wody wyznacza się na podstawie pomiaru gęstości, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody (Dz. U. Nr 106, poz. 716). Widok stanowiska pomiarowego przeznaczonego do wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych przedstawiony został na rys. 12.

Laboratorium Gęstości, w zależności od zapotrzebowania klientów, oferuje możliwość wzorcowania



Rys. 12. Stanowisko pomiarowe przeznaczone do wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych

gęstościomierzy zarówno na własnym stanowisku pomiarowym w OUM w Warszawie (metodą porównawczą), jak i w miejscu użytkowania, tj. w siedzibie klienta, za pomocą CRM. Głównymi klientami laboratorium są między innymi browary, zakłady przemysłu spirytusowego, chemicznego i petrochemicznego oraz Krajowa Administracja Skarbowa, dla której pomiary gęstości są kluczowe w procesie naliczenia podatków akcyzowych.

Podsumowanie

W artykule scharakteryzowano metody pomiarowe wykorzystywane przez Laboratorium Gęstości OUM w Warszawie przy wzorcowaniu i prawnej kontroli metrologicznej, w celu zapewnienia spójności pomiarów gęstości w kraju. Zapotrzebowanie rynku krajowego i unijnego na wiarygodnie przeprowadzone pomiary gęstości jest duże i stale rośnie wraz z rozwojem krajowego przemysłu i przedsiębiorczości polskich obywateli. Dotyczy to prawie wszystkich dziedzin gospodarki oraz nauki.

Literatura

- [1] Margaret Alic, *Hypatia's Heritage*, Beacon Press, 1986.
- [2] Cuckow F. W., A new method of high accuracy for the calibration of reference standard hydrometers, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 1949.
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 19 lipca 2007 r. w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać areometry szklane, oraz szczegółowego zakresu badań i sprawdzeń wykonanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych (Dziennik Ustaw Nr 144, poz. 1007).
- [4] Rozporządzenie Ministra Rozwoju i Finansów z dnia 13 kwietnia 2017 r. w sprawie rodzajów przyrządów pomiarowych podlegających prawnej kontroli metrologicznej oraz zakresu tej kontroli (Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 maja 2017 r. poz. 885).