

# Breve guida pratica gas porosimetro 3Flex (Micromeritics)

## 1) Accensione strumento

- In genere lo strumento e la pompa vengono lasciati accesi. Se sono spenti, accendere lo strumento e la pompa (l'interruttore dello strumento è sulla parte sinistra, quello della pompa per il pre-vuoto è dietro la pompa) e attendere circa 5-6 h per la stabilizzazione.
- Aprire il software (Triflex): deve comparire "Unit1" vicino a "File" ad indicare che PC e strumento sono connessi.
- Da *File>New sample* si impostano i parametri del campione. Si può scegliere menù Basic o Advanced, che ha tutte le opzioni. Si imposta nome campione, utente, peso del campione (si può mettere direttamente il netto oppure tara e lordo e lui fa la sottrazione). Questo peso può essere modificato alla fine della misura dopo aver ripesato (se si fa outgas in situ).
- Sono presenti dei "templati" come base di partenza per fare misure, che si possono aprire usando "Replace all" e scegliendo il file apposito nella cartella data-examples, per poi modificare il file opportunamente:
  - 1-BET: "D-7 Port1 Tube9\_4.smp"
  - 2-Isoterma (adsorbimento + desorbimento) per mesoporosi: "Silica Alumina\_M\_Port1.smp"
  - 3-Isoterma (adsorbimento + desorbimento) per microporosi: "Carbopack\_F. TubeZ1 Port1.smp"

## 2) Preparazione del campione

- Il campione da analizzare deve essere inserito in una buretta portacampione.
- Pesare accuratamente la buretta vuota (e un tappo di gomma, vedi punto 2a), inserire il campione aiutandosi con il cilindro-imbuto di metallo in dotazione, ripesare il lordo e annotarli.

La quantità di campione necessaria per la misura dovrebbe essere tale da avere in buretta una area totale di 5-60 m<sup>2</sup> assoluti (il valore ideale è 20-40 m<sup>2</sup>, sotto 5 m<sup>2</sup> bisogna considerare di usare altri gas, tipo Krypton). Se il campione ha un'area superficiale molto alta ne bastano pochi mg, ma bisogna stare attenti a non metterne troppo poco per non avere un errore alto sulla pesata. Per campioni con bassa area superficiale può essere inserita una quantità massima di 3-4 g, dipende da quanto è voluminoso. Se non si sa la stima dell'area del campione, si consiglia di fare una misura BET veloce e poi usare il dato che si ottiene per ripetere la misura con una quantità ottimizzata.

## **2a) Pretrattamento del campione in flusso**

Prima di ogni misura è necessario pretrattare il campione utilizzando l'apparato FlowPrep, che insuffla azoto mantenendo il campione ad una temperatura predeterminata.

- Dallo schermo si imposta la T desiderata tramite le frecce. Sul display, la T in verde è quella impostata, quella più grande sul display è quella effettiva. Tutte le postazioni lavorano alla stessa T (max 400 °C).
- I tempi e le temperature dipendono dai campioni (indicativamente 1-2 h sono sufficienti, la T deve essere tale da non deteriorare il campione).
- Per far partire il degassaggio inserire nella buretta uno dei tubi che flussano azoto (facendo in modo che il tubo non tocchi il campione), chiudere con un tappo di gomma (semplicemente appoggiandolo) e tirare su l'interruttore relativo a quel tubo. Inserire il supporto metallico che aiuta a mantenere la temperatura in prossimità del campione.
- Una volta terminato l'outgas, trasferire le burette negli alloggiamenti non riscaldati ed aspettare che tornino a temperatura ambiente prima di effettuare la pesata, che deve essere comunque fatta in tempi brevi.

Consiglio: come tara, considerare buretta + tappo di gomma, senza filling rod, in modo che si riesca a pesare subito dopo l'outgas senza troppe manipolazioni del campione.

## **3a) Pretrattamento del campione *in situ* (sotto vuoto)**

Questo tipo di pretrattamento viene fatto direttamente dalle porte dello strumento 3Flex e serve essenzialmente quando si deve analizzare la regione dei micropori. In questi casi occorre comunque fare PRIMA SEMPRE il pre-trattamento in flusso, in modo che la maggior parte del materiale adsorbito venga eliminato in questa fase piuttosto che sotto vuoto e possa andare a contaminare la *manifold* dello strumento.

- Impostare le condizioni di outgas *in situ* nel file di analisi;
- inserire un filler rod (pesato accuratamente) nella buretta con il campione (vedi sezione "Scelta del filler rod");
- inserire la camicia di teflon (*isothermal jacket*), con le scanalature rivolte verso l'alto;
- inserire in una delle tre porte dello strumento (vedi sezione "Misura" per la scelta della porta): per fissare la buretta alla porta dello strumento va inserito anello, poi anellino e O-ring intorno al collo della buretta. Si spinge verso l'alto e si avvita;
- prima dell'outgas *in situ* la camicia di teflon va spinta in alto in modo che non tocchi il mantello riscaldante. Se con l'usura tendesse a scivolare verso il basso,

mettere una molletta di legno alla buretta in modo che impedisca lo spostamento della camicia verso il basso.

- appoggiare il mantello riscaldante sull'apposito supporto, alzandolo con la levetta in modo che la parte inferiore della buretta vi sia inserita;
- inserire nella presa la spina del mantello;
- è importante ruotare il tubo del riferimento sulla parte sinistra, in modo che NON entri nel mantello riscaldante. Sistemare la copertura sul mantello per facilitare il mantenimento della temperatura.
- Quando l'outgas è terminato bisogna aspettare che le burette tornino a temperatura ambiente e staccare la spina.
- A fine outgas, spingere la camicia di teflon verso il basso, montare il dewar (vedi sezione Misura per il livello di azoto) e far partire la misura (non parte in automatico, finché non si fanno questi passaggi lo strumento è bloccato).

Nota 1: Nel caso si faccia questo tipo di outgas è consigliabile pesare il campione a fine misura e inserire questo peso nel software a fine misura per il calcolo dell'area superficiale.

Nota 2: Il mantello può arrivare fino a 400 °C, ma la parte esterna può essere maneggiata (meglio comunque usare guanti). L'importante è fare molta attenzione alle parti metalliche che potrebbero ustionare.

Nota 3: Quando si fa outgas *in situ*, ricordarsi di deselezionare "backfill and match" nelle Impostazioni-Preparation Options.

#### 4) **Misura**

- per campioni mesoporosi usare Porta 1 o Porta 3; per l'analisi della microporosità su campioni microporosi usare esclusivamente la Porta 2; da browse selgo il file da per ogni porta;
- se si è fatto l'outgas *in situ*, spingere l'isothermal jacket verso il basso e riportare in posizione il riferimento;
- riempire il dewar fino al livello appropriato. Per questo usare l'apposito attrezzo a T, che va appoggiato con l'asta orizzontale sull'apertura del dewar, in modo che il corpo centrale sia immerso nell'azoto. Il livello di azoto liquido non deve superare la tacca. Il livello può essere più basso (non troppo, altrimenti potrebbe non essere sufficiente per la misura), ma non più alto.
- prima di far partire la misura mettere lo schermo di sicurezza davanti al dewar (anche il software ci chiederà di farlo);
- i rubinetti delle linee dei gas (N<sub>2</sub> e He) sono già aperti e non vanno chiusi al termine della misura.

- Per far partire una misura: Unit1>Start analysis.
- Dal menu iniziale, Report> Start report permette di analizzare le misure fatte, per esportare da "save as".
- Quando la misura è in corso ci sono i bottoni pausa, play, play + | salta il segmento in corso e va al successivo, il tasto col dewar permette di abbassarlo se è necessario fare il refill (mette tutto in pausa). Per passare al segmento successivo usare salta (ad esempio voglio terminare l'outgas in situ prima del dovuto), poiché se si usa canc viene interrotta tutta la misura.

**Nota sui filler rods:** ne esistono di due tipi, quelli classici (tubi con una piccola cavità al centro e un anello di metallo in cima) e quelli con valvola, pensati per campioni che devono essere degassati con sistemi di diverso tipo e che possano necessitare di essere isolati dal contatto con l'aria durante tutti i passaggi. Questi ultimi consistono in bacchette di vetro di diametro leggermente inferiore dotate di un tappo in plastica con o-ring, che deve essere spinto nella buretta in modo che chiuda a tenuta. Questi filler rod sono consigliati nel caso abbiamo il timore che il campione possa venire aspirato durante la fase di vuoto (polveri particolarmente fini o campioni molto abbondanti) e risalire lungo il collo della buretta andando a contaminare i filtri (NB: per questi campioni è importante scegliere una velocità con cui fare il vuoto bassa durante la preparazione del file di misura, se il vuoto viene fatto lentamente è improbabile che ci sia risalita). L'unico caso il cui i filler rod con valvola sono sconsigliati è quello in cui si abbiano campioni microporosi in cui la diffusione del gas è molto lenta, dal momento che la presenza della valvola rallenta il passaggio del gas e potrebbe rendere molto lunga la fase di equilibrizzazione della misura.

Parametri da impostare:

- *Type of data - automatically collected*
- *Replace all-* si può scegliere un file vecchio e lui carica le sue impostazioni, e possiamo sostituire solo le cose da modificare (es: nome campione, peso, ...).
- In *degas conditions*, indicare le condizioni di outgas utilizzate (serve per ricordarsi come è stato fatto l'outgas poiché questa informazione sarà inclusa nel report).  
*Backfill sample tube - automatically*
- *Analysis conditions:* come campiona i punti. Possiamo modificare, scegliere se per ogni step impostare la pressione a cui arrivare, scegliere l'intervallo di pressione tra punti successivi, o la quantità di gas da dosare (quest'ultima impostazione può essere utile per materiali microporosi perché prende molti punti nella prima parte dell'isoterma dove assorbono molto).

- Anche gli *Equilibration intervals* si possono impostare, più lunghi sono e più la misura è precisa, ma chiaramente più lunga. I valori ideali da usare con materiali microporosi sono 20-40 s, per materiali mesoporosi sono 5-20 s.
- *Preparation options* si possono modificare in base al campione. Deselezionare *Backfill and match* se si fa un outgas in situ.
- Da *Preparation options* posso anche impostare le condizioni di un eventuale *Degas in situ* (per questo tipo di degas è consigliato fare almeno 4 h).
- *Leak test* si può spuntare, fa una verifica della tenuta. Blocca le pompe per un determinato tempo e controlla che la pressione non risalga troppo. Ci prova tre volte, se non riesce cancella la misura. Se viene osservata una perdita al primo tentativo, lo strumento attende 30 minuti (valore modificabile) e poi procede con il secondo test (quindi prima di arrivare a bloccare la misura per leak impiega un paio d'ore)
- In *Free space options*:
  - o *Lower dewar* fa scendere il dewar dopo aver fatto il freespace, così fa più veloce a rimuovere l'elio e iniziare la misura. Se tolgo questa spunta risparmio un po' di N<sub>2</sub>, ma non sono sicuro di evacuare per bene He a T ambiente.
  - o *Outgas test*: se viene spuntato fa un test per verificare se sia rimasto elio nei pori (e' una sorta di leak test potenziato). NB: ha dei limiti di tolleranza piuttosto severi e comporta un notevole tempo aggiuntivo alla misura.
  - o *Measure before analysis* (consigliato per mesoporosi)/ *Measure after analysis* (consigliato per microporosi, per evitare il rischio di intrappolare He nei pori più piccoli)
  - o *Enter* (scongiato)
  - o *Calculate*
- *P and T options*: se si usa azoto, per la sezione di  $p_0$  è bene selezionare la prima opzione "*Measure  $p_0$  in the  $p_0$  tube for each isotherm point*"
- *Dosing options*: tolleranze di pressione affinché l'equilibrio sia considerato raggiunto, si sceglie un tempo minimo e un tempo massimo. Si consiglia di non variare le tolleranze. Si può mettere un *timeout*. Su alcuni campioni (per esempio biochar) si può avere un adsorbimento molto lento. In questo caso si può mettere ad esempio un timeout di 2 ore, dopo le quali passa al punto successivo.
- *Termination*: la buretta viene riempita di azoto a fine misura, in modo che non si crei una depressione quando si rimuove. Si consiglia di non variare.
- *Report Options*: si sceglie il tipo di report da ottenere, i modelli da usare etc. È modificabile dopo la misura, anche se lo strumento non è connesso (es si può

installare software su altri pc e lavorarci da remoto). E' possibile aggiungere al report tutte le analisi desiderate una volta terminata la misura.