

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 (3Flex): deve comparire "Unit1" vicino a "File" ad indicare che PC e strumento sono connessi.
- Da *File>New Sample* si impostano i parametri del campione e della misura. Si può scegliere menù Basic o Advanced, che ha tutte le opzioni. Le istruzioni di questa guida sono riferite al menù Advanced. Si impostano nome campione, utente, peso del campione (si può mettere direttamente il netto oppure tara e lordo e il programma calcola il netto). Questo peso può essere modificato alla fine della misura dopo aver ripesato il lordo (se si fa outgas in situ). Le istruzioni dettagliate per l'impostazione dei parametri della misura sono fornite più avanti in questa guida, in "parametri da impostare".
- 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"
- In generale, invece che impostare da zero una misura, è sempre consigliabile partire da un file già pronto e modificarlo.

2) Preparazione del campione

- Il campione da analizzare deve essere inserito in una buretta portacampione. Le burette dovrebbero trovarsi in una valigetta trasparente in uno degli armadietti del banco dello strumento.
- 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, pesare 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 m² assoluti (il valore ideale è 20-40 m², sotto 5 m² bisogna valutare l'utilizzo di 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 troppo 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

conosciamo 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 per evitare che il campione adsorba nuovamente umidità o altro.

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.

2b) Pretrattamento del campione *in situ* (sottovuoto)

Questo tipo di pretrattamento viene fatto direttamente dalle porte dello strumento 3Flex e serve essenzialmente quando si deve analizzare la regione dei micropori, o comunque quando vogliamo "pulire" la superficie del nostro campione in maniera più spinta. In questi casi occorre comunque fare PRIMA SEMPRE il pre-trattamento in flusso (vedi punto 2a), in modo che la maggior parte del materiale adsorbito venga eliminato in questa fase piuttosto che sottovuoto e possa andare a contaminare la *manifold* dello strumento.

- Impostare le condizioni di outgas *in situ* nel file di analisi (non in Degas Conditions ma in Analysis Conditions > Preparation > Degas in situ, vedi istruzioni dettagliate al punto 3).
- 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 la buretta 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 scivolamento 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 ben inserita ma in modo che non tocchi direttamente il fondo; 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, lo strumento indica i passaggi da seguire:
 - o Aspettare che le burette tornino a temperatura ambiente
 - o Staccare la spina del mantello riscaldante
 - o Spingere la camicia di teflon verso il basso
 - o Riposizionare il tubo del riferimento vicino alle altre porte
 - o Montare il dewar (vedi sezione 3 per il livello di azoto)
 - o Mettere lo schermo protettivo
 - o Far partire la misura

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*, possiamo deselezionare "Backfill and match transducer" nelle impostazioni Analysis Conditions > Preparation.

3) **Misura**

- Per campioni mesoporosi possiamo usare la Porta 1 o la Porta 3; per l'analisi della microporosità su campioni microporosi usare esclusivamente la Porta 2 (ha i trasduttori di pressione più sensibili); da Unit1 > Sample Analysis > con browse scelgo il file del campione da inserire per ogni porta;
- Se si è fatto l'outgas *in situ*, ricordarsi di 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 leggermente 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 (N₂ 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, che si esportano con "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). I filler rod con valvola sono sconsigliati nel caso di campioni microporosi in cui la diffusione del gas potrebbe essere 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 (menu Advanced):

- **Sample description**
 - Si consiglia di partire da un file già pronto, caricandolo da Replace All (in basso a destra), modificandolo e alla fine cliccando Save As
 - *Method:* scegliere un metodo preimpostato o lasciare vuoto
 - *Sample:* nome del campione
 - *Operator:* nome dell'operatore
 - *Submitter:* committente della misura
 - *Sample tube:* sarebbe possibile, per ogni buretta, creare delle impostazioni precompilate inserendo le sue informazioni (peso, tipo di filling rod etc) e richiamarle. Queste diventano importanti se scegliamo di NON misurare il free space ma di farlo calcolare allo strumento (sconsigliato). Per calcolarlo, è importante sapere le proprietà della buretta, il volume occupato dal campione etc. In ogni caso si consiglia di effettuare SEMPRE la misura del free space per maggiore precisione (vedi punti successivi). Se facciamo la misura del free space, specificare il sample tube non è importante

- *Mass*: scegliere Enter ed inserire il netto post flow prep (sample mass) oppure scegliere Calculate ed inserire la tara ed il lordo. Se nota, inserire la densità del campione (dovrebbe essere importante solo se scegliamo di calcolare e non misurare il free space, per rendere noto allo strumento il volume occupato dal campione)
- *Type of Data*: Automatically collected
- *Comments*: inserire eventuali commenti
- **Degas conditions**
 - Questa finestra servirebbe se avessimo una Smart VacPrep Unit per il degas. Nel nostro caso, possiamo indicare le condizioni di outgas utilizzate se vogliamo includere questa informazione nel report, ma le impostazioni del degas in situ vanno indicate in Analysis > Preparation (vedi dopo)
 - Lasciare spuntato *Backfill sample tube – Automatically*
- **Analysis conditions**
 - *Analysis conditions*: Run Conditions
 - *Adsorptive*: Nitrogen
 - *Tabella di pressione*: indica come vengono campionati i punti. Possiamo modificarla, scegliere per ogni step la pressione a cui arrivare e l'intervallo di pressione tra punti successivi, la quantità di gas da dosare... Possiamo scegliere se, per ogni step, impostare l'incremento di pressione oppure il dose amount. Quest'ultima impostazione può essere utile nei materiali microporosi perché campiona molti punti nella prima parte dell'isoterma dove adsorbono molto. Vanno indicati anche gli *Equilibration intervals*, 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...*
 - Riguarda gli step che vengono fatti PRIMA della misura effettiva. Deselezionare *Backfill and match* se si fa un outgas in situ. L'*evacuation rate* indica la velocità con cui viene fatto il vuoto, *vacuum level* il livello di vuoto da raggiungere prima che la misura parta. In questa finestra, spuntando *Degas in situ* si impostano le condizioni (temperatura, ramp rate e tempo). Temperatura e rate vanno indicate negli spazi appositi e nella tabella, il tempo solamente nella tabella. Per questo tipo di degas è consigliata una durata di almeno 4 h
 - *Leak test* si può spuntare, fa una verifica della tenuta del vuoto. Lo strumento 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)

- *Elevator: Automatic* (il dewar sale in automatico una volta terminati questi step, ovviamente se è stato impostato il degas *in situ* è necessario effettuare gli step indicati nel punto 2b prima che lo strumento possa proseguire)

○ *Free Space...*

- Si indica se e come vogliamo fare la misura del free space con l'elio. Ci sono 4 opzioni:
 - *Measure before analysis*: opzione più comune, in genere per i mesoporosi non ci sono problemi. Facendolo all'inizio, i risultati che osserviamo durante la misura sono già corretti. Se spuntiamo *Lower dewar for evacuation*, lo strumento fa scendere il dewar dopo aver fatto il freespace, rendendo più efficace la rimozione dell'elio (perché siamo a T ambiente e non in azoto liquido) e iniziando poi la misura. Se tolgo questa spunta elimino un passaggio e velocizzo la misura, ma non sono sicuro di aver rimosso completamente l'He. Si consiglia di lasciarlo spuntato. L'opzione *outgas test*, se spuntata, fa un test per verificare se sia rimasto dell'He nei pori (è una sorta di leak test potenziato). NB: ha dei limiti di tolleranza piuttosto severi e comporta un notevole tempo aggiuntivo alla misura. Se si sceglie di farlo, impostare evacuation time di 1-2 h altrimenti il test probabilmente non sarà superato
 - *Measure after analysis*: è consigliato se c'è il timore che, facendo il free space prima della misura, parte dell'He resti intrappolato nei pori. È possibile indicare una stima del free space a T ambiente e alla T dell'analisi in modo che lo strumento usi questo valore approssimativo per correggere i risultati durante la misura, visto che il valore misurato sarà disponibile solo alla fine
 - *Enter*: si inserisce manualmente (sconsigliato)
 - *Calculate*: lo strumento lo calcola sulla base di altri parametri impostati (sconsigliato)

○ *p⁰ and T...*

- *p⁰ options*: se si usa azoto, è opportuno selezionare la prima opzione "Measure p⁰ in the p⁰ tube for each isotherm point"
- *Analysis temperature options*: scegliere "calculate the analysis temperature from p⁰ or Psat"

○ *Dosing...*

- Indica le 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). È possibile aggiungere al report tutte le analisi desiderate una volta terminata la misura.

Altre informazioni utili

- È possibile modificare una misura in corso, se ad esempio ci rendiamo che con la tabella di pressione scelta diventerebbe eccessivamente lunga. Per farlo, da File > Open scegliamo il file della misura che è in corso. Nella finestra che apre, fra le opzioni nel menu a tendina in basso sotto al grafico scegliamo "Advanced" invece che "Isothermal". Modifichiamo i parametri necessari, poi clicchiamo Save e Close. Le modifiche diventano effettive.