ISSN 1993-9981 Методи та прилади контролю якості, № 23, 2009

УДК 681.3.07

УДОСКОНАЛЕНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ У БУЛЬБАШЦІ

І.С. Кісіль, Ю.М. Кучірка

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76019, тел. (03422) 4-60-77

Розроблений удосконалений однокапілярний прилад для вимірювання поверхневого натягу рідин методом максимального тиску у бульбашці, який дозволяє отримувати результати з більшою точністю у порівнянні із відомими приладами. Здійснений аналіз інструментальної похибки такого приладу. Розроблені методики вимірювання таким приладом поверхневого натягу однокомпонентних рідин і розчинів поверхнево-активних речовин.
Ключові слова: поверхневий натяг, прилад, інструментальна похибка, розчин поверхнево-активної речовини, метод максимального тиску в бульбашці, капіляр.

Разработан усовершенствованный однокапиллярный прибор для измерения поверхностного натяжения жидкостей методом максимального давления в пузырьке, который позволяет получать результаты с большей точностью в сравнении с известными приборами. Проведенный анализ инструментальной погрешности такого прибора. Разработаны методики измерения таким прибором поверхностного натяжения однокомпонентных жидкостей и растворов поверхностно-активных веществ
Ключевые слова: поверхностное натяжение, прибор, инструментальная погрешность, раствор поверхностно-активного вещества, метод максимального давления в пузырьке, капилляр

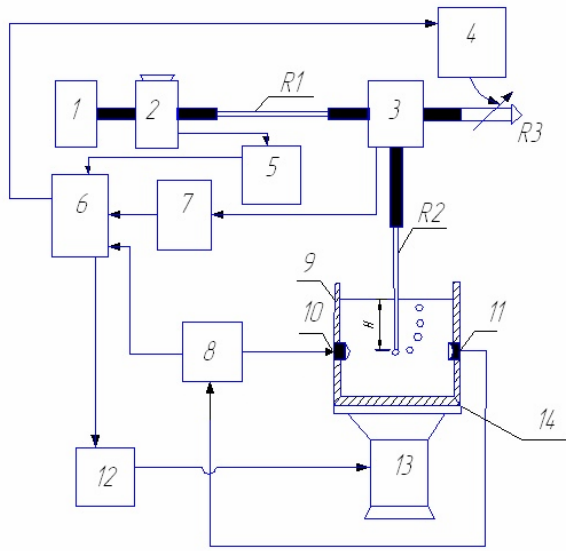
Developed streamlined single capillary instrument for measuring the surface tension of liquids using the maximum pressure in the bubble, which allows you to get results with greater accuracy compared with known devices. Instrumental error analysis carried out such device. Methods of measuring such device one component of the surface tension of liquids and solutions of surfactants.
Keywords: surface tension, instrument, instrumental error, the solution surfactant, the method of maximum pressure in the bubble, capillar

Відомо ряд залежностей і методик для розрахунку поверхневого натягу (ПН) рідин σ методом максимального тиску у бульбашці (МТБ): М. Кантора [1], Р. Фестеля [2], Е. Шредингера [3], Д. Дугне [4], В. Файнермана [5], С. Сагдена [6] і поліноміальні залежності, які запропоновані авторами даної статті [7].

Структурна схема удосконаленого однокапілярного приладу, який здатний реалізувати кожну із вказаних методик, приведена на рис. 1.

Характерними відмінностями такого приладу у порівнянні із відомими приладами [5] є наявність в ньому змінного ламінарного дроселя $R3$ і стабілізатора тиску повітря 2.

Принцип роботи приладу полягає в наступному. При піднятому над рідиною капілярі $R2$ включають джерело повітря 1, наприклад, мікрокомпресор і персональний комп'ютер (ПК) 6, в якому попередньо закладені: програмне забезпечення для реалізації вибраної методики для визначення ПН, робочі характеристики крокових двигунів 4 і 12, підйомного механізму 13, столика 14 і змінного дроселя $R3$, а також значення радіусів r капіляра $R2$, r_{R1} капіляра $R1$ і r_{R3} дроселя $R3$, довжини L капіляра $R2$, L_{R1} капіляра $R1$, L_{R3} дроселя $R3$, прискорення вільного падіння g, густини рідини ρ_p і газу $\rho_г$, глибини занурення H, кількість m бульбашок, які повинні утворитися із вихідного отвору капіляра $R2$ у рідину при одному із стабільних режимів роботи всіх блоків і механізмів приладу. Крім цього, в ПК повинна бути внесена інформація про граничні значення перепадів тисків $(\widetilde{P}_{стаб.} - \widetilde{P}_3)$, $(\widetilde{P}_3 - \Delta\rho g H)$ і тиску $\widetilde{P}_3$, при яких наступають турбулентні режими руху повітря в капілярах $R1$, $R2$ і дроселі $R3$ відповідно, де $\widetilde{P}_{стаб.}$, $\widetilde{P}_3$ – надлишкові тиски на виході стабілізатора 2 і в камері 3 приладу (рис. 1).

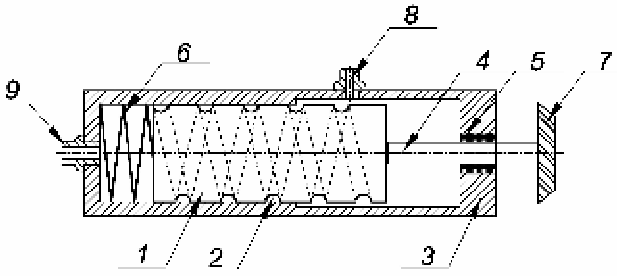


1 – джерело повітря; 2 – стабілізатор тиску газу; 3 – пневматична камера приладу; 4 – кроковий двигун; 5 – давач надлишкового тиску на виході стабілізатора; 6 – персональний комп'ютер; 7 – давач надлишкового тиску повітря в системі 3; 8 – реєстратор утворення бульбашки; 9 – посудина із досліджуваною рідиною; 10 – джерело світла; 11 – давач регістратора утворення бульбашки; 12 – кроковий двигун; 13 – підйомний механізм; R1 – постійний ламінарний дросель; R2 – вимірювальний калібрований капіляр; R3 – змінний ламінарний дросель

Рисунок 1 – Структурна схема удосконаленого однокапілярного приладу для вимірювання ПН

Після запуску в роботу алгоритму роботи приладу, який реалізується за допомогою ПК 6, здійснюється приведення дроселя $R3$ за допомогою крокового двигуна 4 в початкове положення, яке відповідає його найбільшому пневматичному опору, тобто найбільшій ефективній довжині L_{R3} його напівсферичної канавки (рис. 2), а також відбувається переміщення столика 14 із посудиною 9 з досліджуваною рідиною за допомогою крокового двигуна 12 і підйомного механізму 13 в крайнє нижнє положення. Після цього столик 14 переміщується вверх і в момент торкання нижнього торця капіляра $R2$ із поверхнею рідини відбудеться зупинка підйому столика внаслідок різкого імпульсу тиску в камері 3 приладу. Слід відмітити, що рівень рідини в посудині 9 і початкове положення нижнього торця капіляра $R2$ над поверхнею цієї рідини повинні відповідати заданим, а форма нижнього торця капіляра $R2$ повинна бути ножеподібною або, в крайньому випадку, тонкостінною. Радіус r капіляра $R2$ повинен бути в діапазоні (0,1-1,5) мм, причому із збільшенням в'язкості рідини і її густини радіус r повинен бути більшим, ніж при дослідженні рідин з меншими в'язкостями і густинами, а довжина L капіляра $R2$ повинна бути в діапазоні (10-50) мм. Блок алгоритму, який відповідає за підйом столика до моменту торкання рідини із капіляром $R2$, забезпечує найбільшу швидкість підйому столика на початковому етапі руху і надзвичайно малу швидкість перед торканням капіляра із рідиною. Це сприяє більш точній фіксації момента торкання, після якого відбувається короткочасна зупинка (наприклад, на 3с) процесу підйому столика 9 з подальшим його підйомом на величину H з постійною швидкістю.

В момент досягнення глибини занурення H капіляром $R2$ запускається алгоритм вимірювання ПН і дослідження залежності ПН від інтервалу часу між двома послідовними утвореннями бульбашок. Для цього при найбільшому значенні опору дроселя $R3$ за допомогою давача 7 вимірюється максимальне значення надлишкового тиску в камері 3 $\tilde{P}_{макс.вим.к}$, при якому утворюються бульбашки з капіляра $R2$, за допомогою давача 5 - надлишковий тиск $\tilde{P}_{стаб.}$ на виході стабілізатора 2 і реєструються інтервали часу t_{ki} між двома послідовними утвореннями бульбашок і за допомогою блоків 8, 9, 11, і на основі різких падінь сигналу на виході давача тиску 7 шляхом диференціювання цього сигналу.



1 - шток із напівсферичною канавкою 2 на його поверхні; 3 - циліндр; 4 - метричний гвинт; 5 - метрична гайка; 6 - пружина; 7 - ручка; 8,9 - вхідний і вихідний штуцери

Рисунок 2 – Змінний ламінарний дросель *R*3

Дублювання здійснюється з метою підвищення достовірності реєстрації кількості фактично утворених бульбашок m і точності

розрахованого середнього значення інтервалу часу $t_{сер.к}$ між бульбашками

$$t_{сер.к} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} t_{\kappa i}\,, \qquad (1)$$

де індекс «*к*» вказує на відповідність $t_{сер.}$ вимірюваному тиску $\tilde{P}_{макс.вим.}$ в камері 3 приладу (*к*=1,2,…,*G*; де *G* – кількість різних значень надлишкових тисків в камері 3 приладу, при кожному із яких із капіляра *R*2 у рідину утворюються задана кількість бульбашок, наприклад, *m*).

Якщо буде невідповідність між підрахованими кількостями утворених бульбашок *m* по двох вимірювальних каналах, то за основу для розрахунків і подальшої роботи алгоритму вимірювання вибирається канал сигналу від давача тиску 7. В протоколі, який ведеться в ПК і основні аспекти якого в процесі роботи приладу представляються на моніторі, вказаний факт буде зареєстрований і в подальшому проаналізований.

Слід відмітити, що ПН чистих однокомпонентних рідин не залежить від часу між двома послідовними утвореннями бульбашок. Тому при вимірюванні ПН чистих однокомпонентних рідин графік зміни тиску $\tilde{P}_{макс.вим.к}$ в камері 3 приладу в процесі утворення бульбашок буде мати вигляд, який зображено на рис. 3 і буде при умові ламінарного руху повітря через капіляр *R*2 в момент максимального тиску у бульбашці таким:

$$\tilde{P}_{макс.вим.к} = \tilde{P}_{макс.} + \Delta\rho g H + 8Q_k L\eta/(\pi r^4)\,, \quad (2)$$

де $\Delta\rho = (\rho_р - \rho_г)$ – різниця густин рідини і повітря; $\tilde{P}_{макс.} = 2\sigma/R_0 + \Delta\rho g\tilde{z}_0$ – максимальний надлишковий тиск в газовому меніску на рівні торця капіляру *R*2; R_0 і $\tilde{z}_0$ – радіус кривизни меніска у його вершині і віддаль від неї до торця капіляру *R*2 відповідно; Q_k – витрата повітря через капіляр *R*2 у меніск в момент максимального тиску в ньому; η – кінематична в'язкість повітря, π = 3,14159 – константа.

Витрата Q_k може бути визначена таким чином:

$$Q_k = Q_{R1k} - Q_{R3k}\,, \qquad (3)$$

де Q_{R1k} і Q_{R3k} – відповідно витрати газу через капіляр *R*1 і дросель *R*3 в момент максимального тиску у меніску, які у свою чергу визначаються так:

$$Q_{R1k} = (\tilde{P}_{стаб.} - \tilde{P}_{макс.вим.k})/(8L_{R1}\eta/(\pi r_{R1}^4))\,, (4)$$

$$Q_{R3k} = \tilde{P}_{макс.вим.k}/(16L_{R3}\eta/(\pi r_{R3}^4))\,. \qquad (5)$$

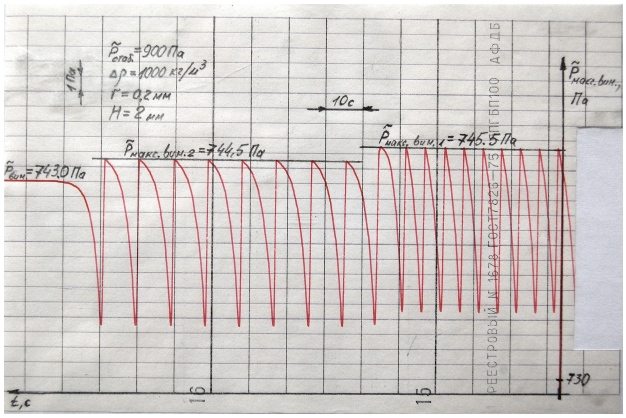


Рисунок 3 – Зміна в часі максимального тиску в камері 3 приладу при вимірюванні ПН чистих однокомпонентних рідин (технічна вода)

Тоді згідно (2)

$$\tilde{P}_{макск} = \tilde{P}_{маковимк} - \Delta\rho g H - 8Q_k\frac{L\eta}{\pi r^4} = \qquad (6)$$

$$= \tilde{P}_{маковимк} - \Delta\rho g H - \frac{L}{r^4}\left(\frac{(\tilde{P}_{стаб} - \tilde{P}_{маковимк})r_{R1}^4}{L_{R1}} - \frac{\tilde{P}_{маковимк}r_{R3}^4}{2L_{R3}}\right)$$

при умові, що в момент максимального тиску у меніску через капіляри *R*1 і *R*2, а також дросель *R*3 має місце ламінарний режим руху повітря.

Слід відмітити, що з метою забезпечення руху повітря через капіляр *R*2 і утворення з нього бульбашок необхідно, щоб виконувалася така умова:

$$\frac{(\tilde{P}_{стаб.} - \tilde{P}_{макс.вим.к})r_{R1}^4}{L_{R1}} - \frac{\tilde{P}_{макс.вим.к}r_{R3}^4}{2L_{R3}} > 0. \quad (7)$$

Для дотримування вказаних умов необхідно попередньо перед встановленням капілярів *R1, R2* і дроселя *R3* у прилад провести експериментальні дослідження витратних характеристик *R1, R2* і *R3,* в результаті яких визначити граничні значення перепадів тисків ($\tilde{P}_{стаб.} - \tilde{P}_3$), $\left(\tilde{P} - \Delta\rho g H\right)$ і P̃3, при яких через *R*1, *R*2, *R*3 будуть мати місце ламінарні режими руху повітря, тобто такі значення вказаних перепадів тисків, які ще лінійно залежать від витрат повітря через капіляри *R1, R2* і дросель *R3*. При цьому для вимірювання витрат в процесі проведення таких експериментальних досліджень можна використовувати ротаметри.

Реальні перепади тисків у приладі для вимірювання ПН рідин не повинні бути

більшими від визначених таким чином граничних значень цих перепадів тисків під час проведення попередніх експериментальних досліджень витратних характеристик капілярів *R1, R2* і дроселя *R3*.

Слід відмітити, що при вимірюванні ПН чистих однокомпонентних рідин запропонованим приладом різні значення тисків $\tilde{P}_{макс.вим.к}$ (рис. 3) в камері 3 задаються програмно шляхом дискретного зменшення пневматичного опору дроселя *R*3 (рис. 2). Після деякого значення тиску $\tilde{P}_{макс.вим.к}$ (наприклад, $\tilde{P}_{макс.вим.3}$ на рис. 3) бульбашки у чисту рідину не повинні утворюватися. Мінімальний час t_{ki} у приладі повинен становити 1с. Тому у випадках, коли реальне значення цього часу буде меншим 1с, відбудеться зменшення опору дроселя *R*3 з метою досягнення значення часу $t_{ki} \geq$ 1с. Для чистих однокомпонентних рідин максимальне значення часу t_{ki} не повинно бути більшим 3-5 с, а при більших t_{ki} бульбашки взагалі не повинні утворюватися. Якщо бульбашки утворюються у чисті рідини при $t_{ki} >$ 5с, то це свідчить про те, що у досліджуваній рідині є мікроконцентрації поверхнево-активної речовини (ПАР) і необхідно більшу увагу приділити чистоті посудини 9, капіляра *R*2, а також підготовці досліджуваної рідини до проведення експерименту.

Після розрахунку значення $\tilde{P}_{макс.к}$ згідно (6) для, наприклад, *к*=3 розраховують середнє значення тиску $\tilde{P}_{макс.}$, параметри $\Delta\rho gr / \tilde{P}_{макс.}$ і $\tilde{P}_{макс.}r$, на основі яких згідно вибраної методики в ПК розраховуються значення ПН σ. Після закінчення вимірювань (при відсутності утворень бульбашок при тиску $\tilde{P}_3 < \tilde{P}_{вим.}$ згідно рис. 3 підйомний столик опускається у крайнє нижнє положення, шток змінного дроселя *R*3 переводиться в початкове положення і видається протокол проведення вимірювань із отриманими результатами вимірювань.

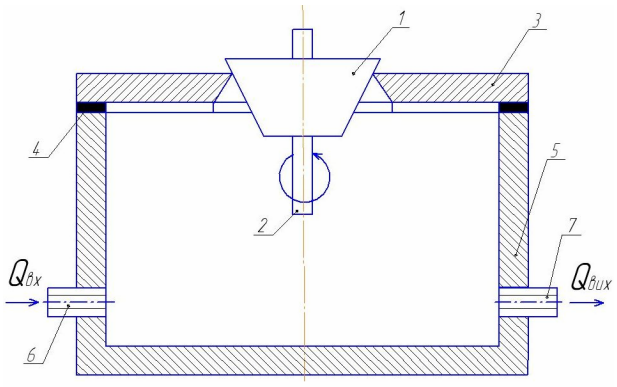
При дослідженні динамічного поверхневого натягу (ДПН) розчинів ПАР методика проведення вимірювань ДПН і часу $t_{сер.к}$ аналогічна вищеописаній з тією лише різницею, що тиск $\tilde{P}_3$ в камері 3 приладу буде дискретно зменшуватися. При кожному із тисків $\tilde{P}_{макс.вим.к}$ в камері 3 будуть утворюватися *m* бульбашок у досліджуваний розчин ПАР із капіляра *R*2, причому час t_{ki} може становити 1 год. і більше, а крок Δt_{ki} буде регулюватися відповідним переміщенням штока 1 у дроселі *R*3 (рис. 2) за допомогою ПК 6 і крокового двигуна 4 (рис. 1). Слід відмітити, що значення *t* і Δ*t* попередньо задаються в ПК. При таких значеннях часу t_{ki} важливими факторами, які впливають на отримані результати вимірювання ДПН, є стабільність рівня досліджуваного розчину ПАР у посудині 9, стабільність тиску $\tilde{P}_{стаб.}$ на виході стабілізатора 2, а також стабільність в часі параметрів інших блоків приладу і зовнішніх умов у приміщенні, де відбувається дослідження ДПН розчину ПАР.

Стабілізатор тиску повітря 2, конструкція якого приведена на рис. 4, дозволяє стабілізувати тиск $\tilde{P}_{стаб.}$ в діапазоні від 200 Па до 1800 Па з похибкою ± 1 Па. Конкретне значення цього тиску визначається так:

$$\tilde{P}_{стаб.} = F / S , \qquad (8)$$

де *F* – вага поплавка 1 із контрольним важком 2 (рис.4), *S* – площа каліброваного конусного отвору по кромці в кришці 3 стабілізатора.

Пульсації тисків на вході і виході стабілізатора згладжуються за допомогою пневматичних опорів вхідного 6 і вихідного 7 штуцерів, а також пневматичних ємностей певних об'ємів із спеціальної еластичної гуми товщиною 0,1 мм, які встановлюються на вході і виході стабілізатора.



1 – металічний конусний поплавок із контрольним важком 2; 3 – кришка із каліброваним конусним отвором; 4 – гумова прокладка; 5 – корпус; 6 і 7 – вхідний та вихідний штуцери

Рисунок 4 – Поплавковий стабілізатор тиску повітря

Конкретне значення тиску $\tilde{P}_{стаб.}$ при проведенні вимірювань ДПН розчинів ПАР рекомендується вибирати так:

$$\tilde{P}_{стаб.} = 1{,}2\left(2\sigma / r + \Delta\rho g H\right), \qquad (9)$$

де σ – поверхневий натяг основи розчину ПАР.

На рис. 6 приведена графічна залежність, яка

ілюструє зміну в часі тиску $\widetilde{P}_{макс.вим.к}$ в камері 3 приладу при дослідженні ДПН розчинів ПАР, із якої видно, що, на відміну від рис. 3, тиск $\widetilde{P}_{макс.вим.к}$ в камері 3 приладу протягом інтервалу часу між двома послідовними утвореннями бульбашок певний час є постійним. Протягом цього часу відбувається адсорбція ПАР із розчину на поверхню меніска, що приводить до зменшення ДПН, в результаті чого наступає момент, коли тиск в камері 3 стає достатнім для утворення бульбашки. При вимірюванні ПН чистих однокомпонентних рідин таких малих горизонтальних "поличок" між двома сусідніми утвореннями бульбашок не повинно бути. В противному випадку їх наявність буде свідчити про те, що досліджувана рідина не є чистою і в ній можуть бути мікроконцентрації ПАР.

Після закінчення дослідження ДПН розчину ПАР підйомний столик і дросель *R*3 приводяться в початковий стан і видається протокол процесу вимірювання із результатами вимірювання ДПН у вигляді відповідної таблиці і графічної залежності σ = *f(t)*.

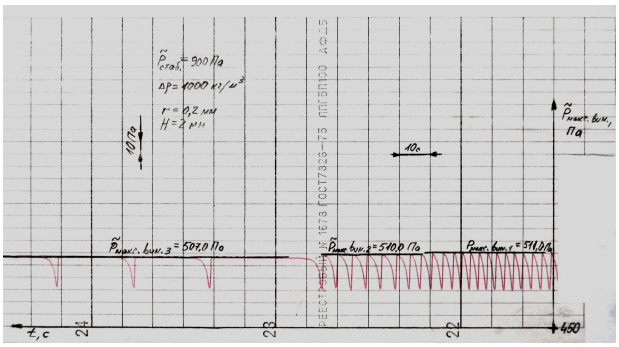


Рисунок 5 – Зміна тиску в камері 3 приладу в процесі утворення бульбашок з різними часовими інтервалами між ними в розчин ПАР

З метрологічної точки зору, аналізуючи різні методики [1–7], залежності (6) і (7), видно, що крім методичної похибки, яка може бути виключена шляхом введення поправки в результати вимірювання ПН, отримані результати будуть включати також ще й інструментальну похибку, викликану вимірюванням тиску $\widetilde{P}_{макс.вим.к}$, величин *H*, *r*, *L*, $\widetilde{P}_{стаб.}$, r_{R1}, L_{R1}, r_{R3}, L_{R3}, а також попереднім вимірюванням величини Δρ і визначення величини *g* для відповідного регіону.

З урахуванням метрологічних можливостей сучасних засобів вимірювання, визначення чи задання відповідних параметрів, можна стверджувати, що вони можуть бути отриманими з абсолютними похибками, які вказані в табл. 1.

Тоді сумарне значення інструментальної похибки $\Delta\sigma_{інстр.}$ буде таким [8]:

$$\Delta\sigma_{інстр.} = \sum_{i=1}^{q}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_i}\right)\Delta x_i\ , \qquad (10)$$

де x_i і Δx_i – відповідні параметри, які входять у праву частину (6) і абсолютні похибки їх вимірювання, визначення чи задання згідно табл. 1, відповідно.

Таблиця 1 – Абсолютні похибки вимірювання, визначення чи задання параметрів, які впливають на похибку вимірювання ПН рідин

Параметр	Діапазон значень	Абсолютна похибка
1	2	3
H	(2 - 10) мм	0,1 мм
r	(0,1 – 1,5) мм	0,001 мм
r_{R1}	(0,1 – 1,5) мм	0,001 мм
r_{R3}	(0,1 – 0,2) мм	0,002 мм
l	(10 - 70) мм	0,1 мм
l_{R1}	(10 - 70) мм	0,1 мм
l_{R3}	(200 - 300) мм	0,1 мм
$\widetilde{P}_{макс.вим.к.}$	(0,2 – 1,6) кПа	1 Па
$\widetilde{P}_{стаб.}$	(0,3 – 1,8) кПа	1 Па
Δρ	(700 - 1500) кг/м^3	1 кг/м^3
g	9,80665 м/с^2	0,00001 м/с^2

Проведені розрахунки і їх аналіз показали, що похибка $\Delta\sigma_{інстр.}$ запропонованого приладу не буде більшою $0{,}67\times10^{-3}$ Н/м при використанні поліноміальних залежностей виду [7]:

$$\sigma = \widetilde{P}_{макс.} r \sum_{i=0}^{n} A_i \left(\frac{\Delta\rho g r}{\widetilde{P}_{макс.}}\right)^i , \qquad (11)$$

де A_i – визначені коефіцієнти [7]. При цьому відносна похибка, яка приведена до діапазону вимірювання (15 - 75) $\times10^{-3}$ Н/м не буде більшою 0,55% при умові відсутності впливу зовнішніх факторів (напруги живлення, коливань атмосферного тиску, температури, вібрацій у приміщенні тощо) на процес вимірювання.

ВИСНОВКИ

Запропонований удосконалений одно-капілярний прилад для вимірювання ПН

методом МТБ, який дозволяє досліджувати як чисті однокомпонентні рідини, так і розчини ПАР. Описані методики проведення досліджень таким приладом.

Показано, що сумарна приведена до діапазону вимірювання сумарна похибка приладу не перевищує 0,55%.

1.Cantor M. Ueber Capillaritatsconstantan / M. Cantor // Ann. Phys. und Chem. - 1892, t. 47. – S. 399 – 421. 2. Feustel R. Uber Kapillaritatskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode das Maximaldruckes kisinel Blasen / R. Feustel // Ann. der Physik. - 1905, t. 16. – S. 61 - 92. 3.Schrodinger E. Notiz uber der Kapillardruck in Casblasen / E. Schrodinger // Ann. der Physik. - 1915, t. 46. – S. 413 – 418. 4. Dugne J. Mesure de la tension superficiella par la methode de la pression maximale de bulle / J. Dugne // Rapport CEA – R – 4240. – Paris: Gif – sur – Vvette, 1971. – 93 p. 5. Fainerman V. Maximum bubble pressure tensiometry – an analysis of experimental constraints / V.Fainerman, R. Miller // Advances in Colloid and interface Science. - 2004, №108-109. – P. 287-301. 6. Sugden S. The determination of surface tension from the maximus pressure in bubbles. Part II / S. Sugden // J. Chem. Sos. - 1923, v. 125. – P. 27 – 31. 7. Кісіль І.С. Удосконалення методики і прилад для вимірювання поверхневого натягу рідин методом максимального тиску в газовій бульбашці . І.С. Кісіль, А.В. Кулиняк, Ю.М. Кучірка // Методи та прилади контролю якості. – 2006, № 17.- С.45-51. 8. Кісіль І.С. Метрологія, точність і надійність засобів вимірювання / І.С.Кісіль ; Івано-Франківський нац.. техн. ун-т нафти і газу. - Івано-Франківськ: Факел, 2002. – 400 с.

Поступила в редакцію 11.12.2009р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Мислюк М.А.