

Методи та засоби неруйнівного контролю і технічної діагностики

УДК 681.3.07

МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДИК ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ТИСКУ В БУЛЬБАШЦІ

І.С.Кісіль, Ю.М.Кучірка, Р.І.Кісіль

ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 46077
e-mail: feivt@nuing.edu.ua

Здійснено метрологічний аналіз відомих і запропонованих авторами статті методик визначення поверхневого натягу рідин на основі вимірюваного максимального тиску у бульбашці при її утворенні із каліброваного, зануреного в досліджувану рідину капіляра. Розроблені рекомендації щодо використання цих методик, а також запропоновано методику визначення поправки до результатів вимірювання, розрахованої на основі вимірюваного максимального тиску і радіуса вихідного отвору капіляра.

Ключові слова: методика вимірювання, поверхневий натяг, методична похибка, капіляр, метод максимального тиску у бульбашці, поліноміальна залежність, рідина.

Осуществлен метрологический анализ известных и предложенных авторами статьи методик определения поверхностного натяжения жидкостей на основании измеренного максимального давления в пузырьке при ее образовании из калиброванного, погруженного в исследуемую жидкость капилляра. Разработаны рекомендации по использованию этих методик, а также предложена методика для определения поправки в результате измерения, рассчитанной по измеренному максимальному давлению и радиусу выходного отверстия капилляра.

Ключевые слова: методика измерения, поверхностное натяжение, методическая погрешность, капилляр, метод максимального давления в пузырьке, полиномиальная зависимость, жидкость.

Executed metrological analysis of known and proposed by the authors of articles of methods of determining the surface tension of liquids on the basis of the measured maximum pressure in the bubble during its formation of a calibrated, immersed in the test liquid, the capillary. Performed recommendations on the use of these techniques, as well as proposed amendments to the method of determining the measurement results, calculated on the basis of the measured maximum pressure and the radius of the outlet of the capillary.

Keywords: measurement technique, surface tension, methodological error, capillary, method of maximum pressure in the bubble. polynomial dependence, liquid.

Поверхневий натяг (ПН) σ рідин є одним із важливих інформативних параметрів про фізико-хімічні процеси, які відбуваються на межі розділу рідина-газ (повітря) в т. ч. і в нафтогазовидобутку [1, 2].

Відомо ряд залежностей і методик для розрахунку поверхневого натягу (ПН) рідин σ методом максимального тиску у бульбашці (МТБ):

залежність М. Кантора [3]

$$\sigma = \frac{\tilde{P}_{\text{макс.}} \cdot r}{2} \left(1 - \frac{2\gamma_{\text{рід.}} \cdot r}{3\tilde{P}_{\text{макс.}}} - \frac{\gamma_{\text{рід.}}^2 \cdot r^2}{\tilde{P}_{\text{макс.}}^2} \right); \quad (1)$$

залежність Р. Фестеля [4]

$$\sigma = \frac{\tilde{P}_{\text{макс.}} \cdot r}{2} \left(1 - \frac{2\gamma_{\text{рід.}} \cdot r}{3\tilde{P}_{\text{макс.}}} - \frac{\gamma_{\text{рід.}}^2 \cdot r^2}{3\tilde{P}_{\text{макс.}}^2} \right); \quad (2)$$

залежність Е. Шредінгера [5]

$$\sigma = \frac{\tilde{P}_{\text{макс.}} \cdot r}{2} \left(1 - \frac{2\gamma_{\text{рід.}} \cdot r}{3\tilde{P}_{\text{макс.}}} - \frac{\gamma_{\text{рід.}}^2 \cdot r^2}{6\tilde{P}_{\text{макс.}}^2} \right); \quad (3)$$

залежності Д. Дугне [6]:

для $0 < \frac{r}{a} \leq 0,82$

$$\frac{\tilde{P}_{\max.}}{\Delta\rho g a} = \frac{2}{r/a} + 0,66573\left(\frac{r}{a}\right) + 0,08973\left(\frac{r}{a}\right)^3, \quad (4)$$

для $0 < \frac{r}{a} \leq 1,0$

$$\frac{\tilde{P}_{\max.}}{\Delta\rho g a} = \frac{2}{r/a} + 0,6679\left(\frac{r}{a}\right) + 0,0853\left(\frac{r}{a}\right)^3, \quad (5)$$

для $0 < \frac{r}{a} \leq 1,5$

$$\frac{\tilde{P}_{\max.}}{\Delta\rho g a} = \frac{1,99942}{r/a} + 0,00979 + 0,6327\left(\frac{r}{a}\right) + 0,159\left(\frac{r}{a}\right)^3 - 0,05063\left(\frac{r}{a}\right)^5; \quad (6)$$

залежність В. Файнермана [7]:

$$\sigma = f \frac{\tilde{P}_{\max.} r}{2}, \quad (7)$$

де:

$$f = \sum_{i=0}^5 B_i (r/a)^i, \quad (8)$$

$$B_0 = 0,99959, B_1 = 0,01359,$$

$$B_2 = -0,69498, B_3 = -0,11133,$$

$$B_4 = -0,56447, B_5 = -0,20156.$$

методика С. Сагдена [8], що передбачає використання відповідної таблиці і процедури послідовних наближень для знаходження $a_c^2 = 2a^2$ на основі вимірюваного максимального тиску $\tilde{P}_{\max.}$ у меніску на рівні нижнього торця, зануреного в рідину вертикального вниз капіляра, і радіуса r його вихідного отвору; $a^2 = \sigma / (\Delta\rho g)$ – капілярна стала рідини; $\Delta\rho = (\rho_p - \rho_g)$ – різниця густин рідини і газу; γ – питома вага рідини; g – прискорення вільного падіння.

Метод МТБ базується на такій строгій аналітичній залежності різниці між максимальним тиском газу всередині каліброваного капіляра $\tilde{P}_{\max. \text{вим.}}$ в будь-якій точці вище рівня поверхні рідини, в яку занурено капіляр на глибину H , і тиском цього газу ззовні капіляра $\tilde{P}_{\text{зовн.}}$ на цьому ж рівні в процесі утворення газового меніска на внутрішній кромці нижнього торця ножеподібного капіляра ($r_{\text{зовн.}} = r_{\text{вн.}} = r$) і ПН σ на межі розділу „газ-рідина” [9]:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{P}_{\max. H} &= \tilde{P}_{\max. \text{вим.}} - \tilde{P}_{\text{зовн.}} = \\ &= 2\sigma / R_0 + \Delta\rho g (H + \tilde{z}_0), \end{aligned} \quad (9)$$

де R_0 і \tilde{z}_0 – розмірні радіус кривизни газового меніска в омбілічній точці (вершині) меніска і

віддаль від неї до нижнього торця капіляра в момент максимального тиску в меніску відповідно. Приймемо, що при $H = 0$

$$\Delta\tilde{P}_{\max. H} = \Delta\tilde{P}_{\max.} = \tilde{P}_{\max.}$$

Визначити чи виміряти R_0 і \tilde{z}_0 в момент максимального тиску в меніску за невідомого σ практично неможливо, тому необхідно ці параметри подати у вигляді певних функцій від r і капілярної сталої рідини a^2 , тобто $R_0 = f_1(r, a^2)$, $\tilde{z}_0 = f_2(r, a^2)$. Очевидно, що за малих значень r ($r \leq 0,1$ мм) $R_0 \approx \tilde{z}_0 \approx r$ (що в багатьох випадках приймається). Однак, все ж необхідно знати величину методичної похибки, яка має місце при цьому.

З метою знаходження функцій f_1 і f_2 для реально можливих значень $r = (0,1 - 1,5)$ мм і $a^2 = (1 - 9)$ мм² здійснено розрахунок геометричних розмірів і інших параметрів газового меніска в момент максимального тиску в ньому для $H = 0$, хоча вказані розміри і параметри меніска в момент максимального тиску в ньому не залежать від H [10].

Як розрахунок, так і його результати краще здійснювати і подавати в безрозмірній формі. Тому запишемо (9) в безрозмірній формі, поділивши його на $\Delta\rho g R_0$ і для $H = 0$, тобто

$$\begin{aligned} P_{\max.} &= \tilde{P}_{\max.} / (\Delta\rho g R_0) = \\ &= \frac{2\sigma}{\Delta\rho g R_0^2} + \frac{\tilde{z}_0}{R_0} = \frac{2}{\beta} + \frac{\tilde{z}_0}{R_0}, \end{aligned} \quad (10)$$

де $\beta = R_0^2 / a^2$ – параметр форми меніска в момент максимального тиску в ньому.

Залежність інших геометричних параметрів меніска в будь-якій його точці від β визначається такими рівняннями в безрозмірній формі [11]:

$$\begin{cases} \frac{d\varphi}{dl} + \frac{\sin\varphi}{x} = 2 + \beta z, \\ \frac{dz}{dl} = \sin\varphi, \\ \frac{dx}{dl} = \cos\varphi, \end{cases} \quad (11)$$

де: φ – кут між дотичною до поверхні меніска в точці і горизонтальною поверхнею нижнього торця капіляра через рідину; $l = \tilde{l} / R_0$; \tilde{l} – розмірна довжина дуги меніска від омбілічної точки до відповідної точки на поверхні меніска; $z = \tilde{z} / R_0$, $x = \tilde{x} / R_0$, \tilde{z} і \tilde{x} – розмірні вертикальна і горизонтальна координати точки на поверхні меніска по відношенню до його омбілічної точки (початку системи координат).

Слід зауважити, що перепад тиску P через поверхню меніска в будь-якій її точці в момент максимального тиску в ньому в безрозмірній формі буде визначатися згідно з (10) так:

$$P = \Delta\tilde{P} / (\Delta\rho g R_0) = 2 / \beta + \tilde{z} / R_0. \quad (12)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (11) і (12) для заданого значення β , котре реально при вимірюванні ПН методом МТБ може змінюватися в діапазоні 0,001 – 10 шляхом зміни l з урахуванням таких початкових умов у вершині меніска (т.О, рис.1):

$$\varphi|_{l=0} = x|_{l=0} = z|_{l=0} = 0, \quad (13)$$

знаходять параметри φ , x , z і P в кожній із точок поверхні меніска на нижньому торці капіляра в момент максимального тиску в ньому.

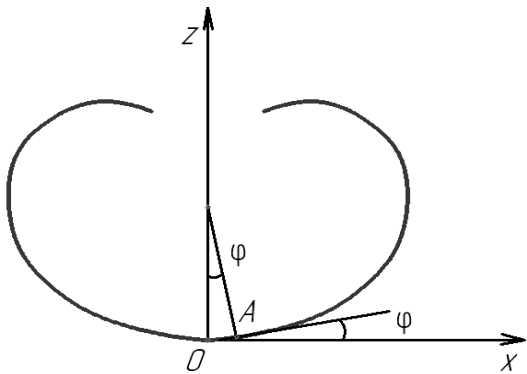


Рисунок 1 – Профіль меніска на нижньому торці капіляра при вимірюванні поверхневого натягу рідин за методом МТБ

Слід зауважити, що в процесі утворення меніска при вимірюванні ПН рідин за методом МТБ форма меніска і його параметр β змінюються безперервно, і в момент максимального тиску меніскові будуть властиві конкретні значення параметрів $\beta_j, \varphi_j, x_j, z_j$ і $P_{макс. j}$, що будуть залежати від радіуса r кромки капіляра, на якій знаходиться меніск в цей момент, і від a^2 .

З метою розрахунку значень φ_j, x_j, z_j і $P_{макс. j}$ для заданого β_j розроблено такий алгоритм фіксації моменту досягнення максимального тиску $P_{макс. j}$ у меніску у ході розрахунку його геометричних параметрів.

Одночасно здійснюють розрахунок геометричних параметрів двох менісків з параметрами β_j і $(\beta_j + \Delta\beta_j)$. Поверхню з параметром β_j вважають основною, а поверхню з параметром $(\beta_j + \Delta\beta_j)$ – допоміжною. Відомо, що максимальні тиски в обох менісках досягаються лише при $\varphi > \pi/2$ [11]. Тому після досягнення значення $\pi/2$ куту основного меніска φ розмірне значення координати додаткового меніска $\tilde{x}_{\text{дод}}$ повинне бути рівним розмірному значенню координати \tilde{x} основного меніска, тобто розмірному радіусу капіляра r . Для цього необхідно здійснювати розрахунок параметрів додаткового меніска до моменту виконання умови $\tilde{x}_{\text{дод}} = \tilde{x}$. Таким чином, штучно створюють ситуацію, коли обидва меніски перебувають на кромці капіляра однакового радіуса r .

Після цього порівнюють значення розмірних тисків у основному \tilde{P} і додатковому $\tilde{P}_{\text{дод}}$ менісках. Момент, коли для однакових \tilde{x} і $\tilde{x}_{\text{дод}}$ в процесі зростання l для обох менісків тиск $\tilde{P}_{\text{дод}}$ стане меншим від тиску \tilde{P} слід вважати моментом досягнення максимального тиску у основному меніску, а розраховані параметри $\tilde{\varphi}_j, \tilde{x}_j, z_j$ основного меніска в цей момент будуть відповідати максимальному тиску $\tilde{P}_{макс. j}$ в ньому для заданого β_j .

Оскільки безрозмірні параметри x, P і $x_{\text{дод}}, P_{\text{дод}}$ основного і додаткового менісків наведені для різних розмірних значень параметрів R_0 і $R_{0\text{дод}}$, то для фіксації в процесі розрахунку моменту $\tilde{P} > \tilde{P}_{\text{дод}}$ необхідно безрозмірні параметри $x_{\text{дод}}, P_{\text{дод}}$ привести до однакового R_0 за допомогою коефіцієнта $\sqrt{(\beta + \Delta\beta)/\beta}$, перевіряючи досягнення таких одночасних умов:

$$\begin{cases} x_{\text{дод}} = \tilde{x}_{\text{дод}} / R_{0\text{дод}} = x / \sqrt{(\beta + \Delta\beta)/\beta}, \\ P > P_{\text{дод}} \cdot \sqrt{(\beta + \Delta\beta)/\beta}, \end{cases} \quad (14)$$

де: $\tilde{x}_{\text{дод}}, R_{0\text{дод}}$ – розмірні відстань точки від вершини додаткового меніска по горизонталі і радіус кривизни додаткового меніска на його вершині відповідно; $P_{\text{дод}} = \Delta\tilde{P} / (\Delta\rho g R_{0\text{дод}})$; $\Delta\tilde{P}$ – розмірний перепад тиску через поверхню додаткового меніска у точці на рівні торця капіляра.

Основними складовими сумарної похибки результатів розрахунку параметрів меніска для заданого β_j є такі: похибка виконання обчислень на конкретному персональному комп'ютері (ПК) чисел з плаваючою комою; похибка «підгонки» координат x і $x_{\text{дод}}$ до однакового значення; похибка інтегрування, що залежить від вибору співвідношення $\Delta\beta/\beta$; похибка, викликана вибором значення Δl .

Аналіз першої похибки засвідчив, що у разі виконання розрахунків на ПК з використанням відповідного математичного програмного пакету ця похибка не перевищуватиме $2,2204 \times 10^{-16}$. Аналіз результатів розрахунків для різних значень $\Delta\beta/\beta$ і Δl засвідчив, що оптимальним є співвідношення $\Delta\beta/\beta_{\text{max}} = 4 \times 10^{-5}$, а значення Δl слід при цьому вибирати таким:

$$\Delta l = (\Delta\beta / \beta_{\text{max}}) / 4, \quad (15)$$

де β_{max} – максимальне значення параметра β , яке рівне 10. Таким чином, з метою виконання умови (15) та забезпечення для діапазону $\beta_j = 0,001 - 10$ необхідної точності розрахунку безрозмірне Δl було постійним та рівним 1×10^{-5} .

Таблиця 1 – Результати розрахунку безрозмірних параметрів меніска в момент максимального тиску в ньому

| j | β | R_0/r | r/a | φ | \tilde{z}_0/r | $Dcgr/\tilde{P}_{макс.}$ | $y/(\tilde{P}_{макс.}r)$ |
|-----|---------|---------|---------|-----------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 0,001 | 1,00017 | 0,03162 | 90,00016 | 0,99937 | 0,00050 | 0,49983 |
| 2 | 0,002 | 1,00033 | 0,04471 | 90,00021 | 0,99951 | 0,00100 | 0,49967 |
| 3 | 0,003 | 1,00050 | 0,05474 | 90,00421 | 0,99955 | 0,00150 | 0,49950 |
| 4 | 0,004 | 1,00067 | 0,06320 | 90,04291 | 0,99983 | 0,00199 | 0,49934 |
| 5 | 0,005 | 1,00083 | 0,07065 | 90,08588 | 1,00034 | 0,00249 | 0,49917 |
| 6 | 0,006 | 1,00100 | 0,07738 | 90,12410 | 1,00078 | 0,00299 | 0,49900 |
| 7 | 0,007 | 1,00117 | 0,08357 | 90,15957 | 1,00117 | 0,00348 | 0,49884 |
| 8 | 0,008 | 1,00134 | 0,08932 | 90,19333 | 1,00153 | 0,00398 | 0,49867 |
| 9 | 0,009 | 1,00150 | 0,09473 | 90,22596 | 1,00186 | 0,00447 | 0,49851 |
| 10 | 0,010 | 1,00167 | 0,09983 | 90,25779 | 1,00219 | 0,00497 | 0,49834 |
| 11 | 0,020 | 1,00335 | 0,14095 | 90,51550 | 1,00437 | 0,00987 | 0,49670 |
| 12 | 0,030 | 1,00505 | 0,17234 | 90,82080 | 1,00738 | 0,01470 | 0,49508 |
| 13 | 0,040 | 1,00676 | 0,19866 | 91,11723 | 1,01024 | 0,01947 | 0,49348 |
| 14 | 0,050 | 1,00848 | 0,22173 | 91,40871 | 1,01300 | 0,02418 | 0,49189 |
| 15 | 0,060 | 1,01022 | 0,24247 | 91,69929 | 1,01575 | 0,02883 | 0,49032 |
| 16 | 0,070 | 1,01197 | 0,26145 | 91,98767 | 1,01845 | 0,03341 | 0,48877 |
| 17 | 0,080 | 1,01373 | 0,27901 | 92,27567 | 1,02115 | 0,03793 | 0,48723 |
| 18 | 0,090 | 1,01550 | 0,29542 | 92,56326 | 1,02383 | 0,04239 | 0,48571 |
| 19 | 0,100 | 1,01729 | 0,31085 | 92,84981 | 1,02650 | 0,04679 | 0,48421 |
| 20 | 0,200 | 1,03574 | 0,43178 | 95,69762 | 1,05274 | 0,08764 | 0,47009 |
| 21 | 0,300 | 1,05520 | 0,51907 | 98,50329 | 1,07814 | 0,12326 | 0,45748 |
| 22 | 0,400 | 1,07548 | 0,58807 | 101,25302 | 1,10255 | 0,15432 | 0,44625 |
| 23 | 0,500 | 1,09641 | 0,64493 | 103,93213 | 1,12578 | 0,18144 | 0,43623 |
| 24 | 0,600 | 1,11780 | 0,69296 | 106,53025 | 1,14772 | 0,20518 | 0,42729 |
| 25 | 0,700 | 1,13949 | 0,73424 | 109,03733 | 1,16826 | 0,22604 | 0,41929 |
| 26 | 0,800 | 1,16130 | 0,77020 | 111,44615 | 1,18732 | 0,24447 | 0,41211 |
| 27 | 0,900 | 1,18310 | 0,80186 | 113,75430 | 1,20490 | 0,26082 | 0,40565 |
| 28 | 1,000 | 1,20476 | 0,83004 | 115,95733 | 1,22096 | 0,27545 | 0,39980 |
| 29 | 1,100 | 1,22618 | 0,85535 | 118,05677 | 1,23555 | 0,28860 | 0,39447 |
| 30 | 1,200 | 1,24727 | 0,87827 | 120,05331 | 1,24871 | 0,30053 | 0,38960 |
| 31 | 1,300 | 1,26796 | 0,89922 | 121,94787 | 1,26048 | 0,31141 | 0,38512 |
| 32 | 1,400 | 1,28820 | 0,91851 | 123,74544 | 1,27096 | 0,32142 | 0,38098 |
| 33 | 1,500 | 1,30796 | 0,93638 | 125,45061 | 1,28022 | 0,33067 | 0,37713 |
| 34 | 1,600 | 1,32719 | 0,95307 | 127,06414 | 1,28832 | 0,33929 | 0,37353 |
| 35 | 1,700 | 1,34591 | 0,96875 | 128,59372 | 1,29537 | 0,34737 | 0,37014 |
| 36 | 1,800 | 1,36407 | 0,98355 | 130,04115 | 1,30142 | 0,35498 | 0,36695 |
| 37 | 1,900 | 1,38172 | 0,99760 | 131,41383 | 1,30660 | 0,36218 | 0,36393 |
| 38 | 2,000 | 1,39883 | 1,01100 | 132,71390 | 1,31094 | 0,36904 | 0,36105 |
| 39 | 2,100 | 1,41543 | 1,02382 | 133,94738 | 1,31454 | 0,37558 | 0,35831 |
| 40 | 2,200 | 1,43150 | 1,03614 | 135,11597 | 1,31744 | 0,38185 | 0,35568 |
| 41 | 2,300 | 1,44711 | 1,04801 | 136,22696 | 1,31975 | 0,38788 | 0,35316 |
| 42 | 2,400 | 1,46223 | 1,05948 | 137,28118 | 1,32148 | 0,39370 | 0,35074 |
| 43 | 2,500 | 1,47689 | 1,07059 | 138,28326 | 1,32271 | 0,39933 | 0,34840 |

Результати розрахунку геометричних розмірів меніска в момент максимального тиску в ньому шляхом розв'язання системи диференціальних рівнянь (11) і (12) з урахуванням початкових умов (13) і вибраного значення Δl і $\Delta\beta/\beta$ згідно з (15) за методом Рунге – Кутта

4-го порядку для $\beta_j = 0,001 - 10$ наведені в табл. 1, де також показані значення інших параметрів, які можуть бути використані для розроблення різних методик розрахунку σ за методом МТБ.

Продовження таблиці 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|--------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|
| 44 | 2,600 | 1,49111 | 1,08138 | 139,23630 | 1,32349 | 0,40478 | 0,34615 |
| 45 | 2,700 | 1,50492 | 1,09187 | 140,14365 | 1,32386 | 0,41007 | 0,34397 |
| 46 | 2,800 | 1,51831 | 1,10210 | 141,00681 | 1,32384 | 0,41522 | 0,34186 |
| 47 | 2,900 | 1,53133 | 1,11206 | 141,83143 | 1,32351 | 0,42024 | 0,33981 |
| 48 | 3,000 | 1,54398 | 1,12181 | 142,61724 | 1,32288 | 0,42513 | 0,33782 |
| 49 | 3,100 | 1,55628 | 1,13134 | 143,36804 | 1,32199 | 0,42992 | 0,33589 |
| 50 | 3,200 | 1,56825 | 1,14067 | 144,08567 | 1,32086 | 0,43459 | 0,33401 |
| 51 | 3,300 | 1,57990 | 1,14981 | 144,77192 | 1,31951 | 0,43917 | 0,33218 |
| 52 | 3,400 | 1,59127 | 1,15876 | 145,43085 | 1,31801 | 0,44365 | 0,33041 |
| 53 | 3,500 | 1,60233 | 1,16757 | 146,05981 | 1,31630 | 0,44804 | 0,32867 |
| 54 | 3,600 | 1,61312 | 1,17621 | 146,66279 | 1,31445 | 0,45236 | 0,32697 |
| 55 | 3,700 | 1,62365 | 1,18470 | 147,24156 | 1,31247 | 0,45660 | 0,32532 |
| 56 | 3,800 | 1,63391 | 1,19307 | 147,79549 | 1,31035 | 0,46076 | 0,32371 |
| 57 | 3,900 | 1,64397 | 1,20127 | 148,33107 | 1,30817 | 0,46485 | 0,32213 |
| 58 | 4,000 | 1,65377 | 1,20936 | 148,84272 | 1,30586 | 0,46888 | 0,32059 |
| 59 | 4,100 | 1,66337 | 1,21731 | 149,33695 | 1,30350 | 0,47284 | 0,31908 |
| 60 | 4,200 | 1,67277 | 1,22515 | 149,81291 | 1,30107 | 0,47673 | 0,31761 |
| 61 | 4,300 | 1,68195 | 1,23288 | 150,26959 | 1,29855 | 0,48057 | 0,31617 |
| 62 | 4,400 | 1,69096 | 1,24049 | 150,71105 | 1,29600 | 0,48435 | 0,31476 |
| 63 | 4,500 | 1,69979 | 1,24799 | 151,13616 | 1,29340 | 0,48808 | 0,31337 |
| 64 | 4,600 | 1,70846 | 1,25538 | 151,54901 | 1,29079 | 0,49174 | 0,31202 |
| 65 | 4,700 | 1,71695 | 1,26267 | 151,94569 | 1,28812 | 0,49536 | 0,31070 |
| 66 | 4,800 | 1,72527 | 1,26988 | 152,32747 | 1,28541 | 0,49893 | 0,30940 |
| 67 | 4,900 | 1,73345 | 1,27698 | 152,69838 | 1,28270 | 0,50245 | 0,30812 |
| 68 | 5,000 | 1,74149 | 1,28399 | 153,05696 | 1,27998 | 0,50593 | 0,30687 |
| 69 | 5,200 | 1,75715 | 1,29776 | 153,73917 | 1,27448 | 0,51274 | 0,30445 |
| 70 | 5,400 | 1,77230 | 1,31117 | 154,38064 | 1,26897 | 0,51938 | 0,30211 |
| 71 | 5,600 | 1,78699 | 1,32426 | 154,98445 | 1,26346 | 0,52585 | 0,29986 |
| 72 | 5,800 | 1,80123 | 1,33704 | 155,55295 | 1,25797 | 0,53217 | 0,29769 |
| 73 | 6,000 | 1,81505 | 1,34955 | 156,08784 | 1,25250 | 0,53836 | 0,29559 |
| 74 | 6,200 | 1,82848 | 1,36178 | 156,59329 | 1,24706 | 0,54440 | 0,29356 |
| 75 | 6,400 | 1,84157 | 1,37373 | 157,07309 | 1,24170 | 0,55030 | 0,29161 |
| 76 | 6,600 | 1,85433 | 1,38543 | 157,52736 | 1,23639 | 0,55608 | 0,28971 |
| 77 | 6,800 | 1,86677 | 1,39689 | 157,95892 | 1,23114 | 0,56174 | 0,28788 |
| 78 | 7,000 | 1,87893 | 1,40811 | 158,37026 | 1,22598 | 0,56727 | 0,28610 |
| 79 | 7,200 | 1,89084 | 1,41910 | 158,76349 | 1,22090 | 0,57269 | 0,28438 |
| 80 | 7,400 | 1,90243 | 1,42990 | 159,13347 | 1,21586 | 0,57802 | 0,28270 |
| 81 | 7,600 | 1,91384 | 1,44046 | 159,49189 | 1,21094 | 0,58323 | 0,28109 |
| 82 | 7,800 | 1,92496 | 1,45086 | 159,82935 | 1,20606 | 0,58836 | 0,27951 |
| 83 | 8,000 | 1,93592 | 1,46103 | 160,15724 | 1,20130 | 0,59337 | 0,27798 |
| 84 | 8,200 | 1,94665 | 1,47102 | 160,46892 | 1,19660 | 0,59830 | 0,27649 |
| 85 | 8,400 | 1,95715 | 1,48087 | 160,76450 | 1,19195 | 0,60316 | 0,27504 |
| 86 | 8,600 | 1,96749 | 1,49052 | 161,05134 | 1,18741 | 0,60791 | 0,27363 |
| 87 | 8,800 | 1,97764 | 1,50001 | 161,32548 | 1,18294 | 0,61259 | 0,27226 |
| 88 | 9,000 | 1,98764 | 1,50933 | 161,59022 | 1,17856 | 0,61719 | 0,27093 |
| 89 | 9,200 | 1,99748 | 1,51849 | 161,84490 | 1,17425 | 0,62170 | 0,26962 |
| 90 | 9,400 | 2,00714 | 1,52752 | 162,08862 | 1,17000 | 0,62615 | 0,26835 |
| 91 | 9,600 | 2,01670 | 1,53636 | 162,32816 | 1,16587 | 0,63051 | 0,26712 |
| 92 | 9,800 | 2,02608 | 1,54510 | 162,55439 | 1,16177 | 0,63482 | 0,26591 |
| 93 | 10,000 | 2,03533 | 1,55369 | 162,77380 | 1,15775 | 0,63905 | 0,26473 |

Порівняння результатів розрахунків параметрів \tilde{x}/R_0 і \tilde{z}/R_0 меніска лежачої краплі, який відповідає газовому меніску на нижньому торці капіляра для різних $\beta = 0,1-100$ і $\varphi = 90^\circ$ з даними табл. 1 Ф. Башфорта і Д. Адамса [12] вказали на їх збіжність до одиниці у п'ятому знаку після коми (в табл. 1 в [12] результати розрахунків наведені з п'ятьма знаками після коми).

Таким чином, найбільша похибка розрахованих значень параметрів φ_j, x_j, z_j, l_j і $P_{\text{макс.}j} = (\tilde{P}_{\text{макс.}} / (\Delta\rho g R_0))_j$ меніска в момент максимального тиску в ньому для $\beta_j = 0,01-10$ не перевищує $1 \cdot 10^{-5}$.

Слід зауважити, що інші параметри в табл.1 були розраховані так:

$$(R_0/a)_j = \sqrt{\beta_j}, \quad (16)$$

$$(\tilde{z}_0/r)_j = (\tilde{z}_0/R_0)_j (R_0/r)_j, \quad (17)$$

$$(r/a)_j = (R_0/a)_j \frac{1}{(R_0/r)_j}, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right)_j = 1 / \left(\left(\frac{R_0}{r}\right)_j \left(\frac{\tilde{P}_{\text{макс.}}}{\Delta\rho g R_0}\right)_j\right), \quad (19)$$

$$\left(\frac{\sigma}{\tilde{P}_{\text{макс.}} r}\right)_j = \left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right)_j \frac{1}{(r/a)_j^2}, \quad (20)$$

де $(\tilde{z}_0/R_0)_j$ і $(\tilde{P}_{\text{макс.}} / (\Delta\rho g R_0))_j$ – безрозмірні параметри, розрахунок яких здійснювався, однак в табл.1 їхні значення не наведені.

Авторами запропонована методика розрахунку σ шляхом апроксимації у такий спосіб отриманих значень (8-а і 7-а колонки табл. 1) у вигляді такої функції:

$$\frac{\sigma}{\tilde{P}_{\text{макс.}} r} = f_1\left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right) = \sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right)^i, \quad (21)$$

звідки

$$\sigma = \tilde{P}_{\text{макс.}} r \sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right)^i, \quad (22)$$

де n – порядок поліноміальної залежності.

Отримані коефіцієнти A_i апроксимаційних залежностей (21) за результатами розрахунку параметрів менісків у моменти максимальних тисків в них для $n=3-9$ і наведені в табл. 2 разом із найбільшими значеннями відносних похибок цих залежностей в точках для відповідного n .

З метою оцінки методичних похибок всіх вказаних вище залежностей і методик за базові дані були взяті дані табл. 1.

Відносні похибки δ_{Pj} всіх вказаних вище методик визначення ПН методом МТБ розраховувались так:

$$\delta_{Pj} = \left(\left(\frac{\sigma}{\tilde{P}_{\text{макс.}} r}\right)_{Pj} - \left(\frac{\sigma}{\tilde{P}_{\text{макс.}} r}\right)_j\right) / \left(\frac{\sigma}{\tilde{P}_{\text{макс.}} r}\right)_j, \quad (23)$$

де позначка „P” в індексі „Pj” вказує на методику розрахунку відповідних авторів, а позначка „j” – на відповідність значення δ_{Pj} значенню β_j в табл. 1.

Результати розрахунків δ_{Pj} різних методик згідно з (30) для різних значень β_j і $\left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right)_j$ наведені в табл. 3 і дають змогу не тільки визначити величину і знак цих похибок для відповідних значень $\left(\frac{\Delta\rho g r}{\tilde{P}_{\text{макс.}}}\right)_j$, а і урахувати їх як поправку з метою одержання скоригованого значення ПН $\sigma_{\text{скор.}Pj}$:

$$\sigma_{\text{скор.}Pj} = \sigma_{Pj} + \Delta_{Pj} = \sigma_{Pj} - \delta_{Pj} (\tilde{P}_{\text{макс.}} r)_{Pj}, \quad (24)$$

де: σ_{Pj} – значення σ , яке розраховане за допомогою відповідної методики; $\Delta_{Pj} = -\delta_{Pj} (\tilde{P}_{\text{макс.}} r)_{Pj}$ – поправка, яку необхідно додавати до результатів розрахунку ПН σ за вибраною методикою; δ_{Pj} – значення похибки відповідної методики; $\tilde{P}_{\text{макс.}} r$ – параметр який розраховують на основі вимірююмого максимального тиску $\tilde{P}_{\text{макс.}}$ при утворенні бульбашки із капіляра і радіуса його вихідного отвору r , прийнявши, що глибина занурення капіляра $H = 0$.

Результати аналізу відносних методичних похибок в точці всіх вказаних вище методик на основі даних табл. 1 і рекомендації щодо їх використання наведені в табл. 3, де у 2-ій колонці вказані абсолютні значення найбільшої похибки $|\delta|_{\text{макс.}}$ / параметра β / параметра $\Delta\rho g r / \tilde{P}_{\text{макс.}}$ і параметра, для яких існує $|\delta|_{\text{макс.}}$. У 3-ій колонці табл.3 наведено рекомендовані діапазони параметрів β / параметра $\Delta\rho g r / \tilde{P}_{\text{макс.}}$ / r/a , для яких $|\delta|_{\text{макс.}} \leq 0,001$.

Висновки

Наведені вище результати метрологічного аналізу вказаних вище методик визначення поверхневого натягу рідин методом максимального тиску у бульбашці дають змогу враховувати в отриманих результатах методичну похибку кожної із них, вибирати відповідну методику в залежності від значення параметра $\Delta\rho g r / \tilde{P}_{\text{макс.}}$, отриманого в результаті проведення вимірювань, прийнявши, що максимальний тиск $\tilde{P}_{\text{макс.}}$ визначений для глибини занурення капіляра в досліджувану рідину на глибину $H = 0$.

Таблиця 2 – Коефіцієнти A_i апроксимативних залежностей (21) і найбільші значення відносних похибок δ цих залежностей

| Степінь полінома | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | A_5 | A_6 | A_7 | A_8 | A_9 | δ |
|---------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|--------------|
| 3 | 0,499355 | -0,283498 | -0,414439 | 0,443137 | | | | | | | 3,263200E-03 |
| 4 | 0,499847 | -0,321519 | -0,130591 | -0,240924 | 0,523533 | | | | | | 2,859630E-03 |
| 5 | 0,500151 | -0,354492 | 0,273535 | -1,958240 | 3,530296 | -1,859036 | | | | | 8,504690E-04 |
| 6 | 0,500003 | -0,332639 | -0,145676 | 0,831995 | -4,791695 | 9,595280 | -5,931565 | | | | 3,163410E-04 |
| 7 | 0,499966 | -0,325128 | -0,357276 | 2,862284 | -13,838001 | 30,164589 | -29,121783 | 10,288511 | | | 2,074940E-04 |
| 8 | 0,500006 | -0,335777 | 0,039707 | -2,211580 | 17,117002 | -71,673974 | 156,438792 | -166,103901 | 68,283003 | | 1,133270E-04 |
| 9 | 0,500011 | -0,337284 | 0,108261 | -3,315397 | 25,824464 | -110,082220 | 256,065777 | -317,146845 | 192,168155 | -42,467060 | 8,310670E-05 |

Таблиця 3 – Результати метрологічного аналізу і рекомендації щодо використання методик визначення поверхневого натягу рідин за методом МТБ

| Методика | $ \delta _{\text{макс.}} / \beta / (\Delta\rho gr / \tilde{P}_{\text{макс.}}) / (r/a)$ для $0 < \beta \leq 10$ і $0 \leq \frac{\Delta\rho gr}{\tilde{P}_{\text{макс.}}} \leq 0,63909$ | Рекомендовані діапазони значень $\beta / (\Delta\rho gr / \tilde{P}_{\text{макс.}}) / (r/a)$ для $ \delta \leq 0,001$ |
|---------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| М.Кантора | 0,6874/10/0,63909/1,55377 | (0-0,07)/(0-0,0348)/0-0,08357 |
| Р.Фестеля | 0,1731/10/0,63909/1,55377 | (0-0,1)/(0-0,04679)/0-0,31085 |
| Е.Шредингера | 0,0445/10/0,63909/1,55377 | (0-0,4)/(0-0,15431)/0-0,58805 |
| Д.Дугне(1) | 0,0854/10/0,63909/1,55377 | (0-1,7)/(0-0,34748)/0-0,9688 |
| Д.Дугне(2) | 0,0808/10/0,63909/1,55377 | (0-2,1)/(0-0,3757)/0-1,02405 |
| Д.Дугне(3) | 0,0056/10/0,63909/1,55377 | (0-5,8)/(0-0,53224)/0-1,33718 |
| С.Сагдена | 0,0056/10/0,63909/1,55377 | (0-0,3)/(0-0,12326)/0-0,51907 |
| В.Файнермана | 0,2636/10/0,63909/1,55377 | (0-0,004)/(0-0,00199)/0-0,0632 |
| Поліном (22): | | |
| 3-го порядку | 0,00325/0,2/0,08764/0,43117 | (0-0,06)/(0-0,02883)/0-0,24247 |
| 4-го порядку | 0,00287/10/0,63909/1,55377 | (0-0,9)/(0-0,26083)/0-0,80185 |
| 5-го порядку | 0,00085/0,5/0,18144/0,64492 | (0-10)/(0-0,63909)/0-1,55377 |
| 6-го порядку | 0,00057/10/0,063909/1,55377 | (0-10)/(0-0,63909)/0-1,55377 |
| 7-го порядку | 0,00024/6/0,53858/1,34992 | (0-10)/(0-0,63909)/0-1,55377 |
| 8-го порядку | 0,00011/10/0,63909/1,55377 | (0-10)/(0-0,63909)/0-1,55377 |
| 9-го порядку | 0,00010/7,4/0,57812/1,43000 | (0-10)/(0-0,63909)/0-1,55377 |

Література

1 Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник / [А.А. Абрамзон, А.Е. Боброва, Л.П. Зайченко и др.]; под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.

2 Бабалян Г.А. Физико-химические процессы в добыче нефти [Текст] / Г.А. Бабалян. – М.: Недра, 1974. – 200 с.

3 Cantor M. Ueber Capillaritätsconstanten. [Text] / M. Cantor // Ann. Phys. und Chem. – 1892. – t. 47. – S. 399 – 421.

4 Feustel R. Uber Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen. [Text] / R. Feustel // Ann. der Physik. – 1905. – t. 16. – S. 61 – 92.

5 Schrodinger E. Notiz über den Kapillardruck in Gasblasen. [Text] / E. Schrodinger // Ann. der Phys. – 1915. – t. 46. – S. 413 – 418.

6 Dugne J. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la pression maximale de bulle / J. Dugne. Rapport CEA – R – 4240. – Paris: Gif-sur-Yvette. – 1971. – 93 p.

7 Fainerman V. Maximum bubble pressure tensiometry – an analysis of experimental constraints. [Text] / V. Fainerman, R. Miller // Advances in Colloid and Interface Science. – 2004. – №108–109. – P. 287–301.

8 Sugden S. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. Part II. [Text] / S. Sugden // J. Chem. Soc. – 1923. – v. 125. – P. 27 – 31.

9 Івашенко Ю.М. Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі [Текст] / Ю.М. Івашенко, Єременко В.Н. – К.: Наукова думка, 1972. – 234 с.

10 Kloubek J. Measurements of Surface Tension by the maximum bubble Pressure Method [Text] / J. Kloubek. // J. of Colloid and Interface Science. – 1972. – V. 41, №1. – P. 7–16.

11 Русанов А.И. Межфазная тензиометрия [Текст] / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – Санкт-Петербург: Химия, 1994. – 400 с. – ISBN 5-7245-0628-9.

12 Bashforth F. An attempt to test the theories of capillary action [Text] / F. Bashforth, J.C. Adams; Cambridge: At the university press, 1883. – 140 p.

Стаття поступила в редакційну колегію

29.01.10

Рекомендована до друку професором

М. А. Мислюком