



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62004 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 13/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РІДКИХ РОЗЧИНАХ

1

2

(21) u201100076

(22) 04.01.2011

(24) 10.08.2011

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) МАЛЬКО АНАСТАСІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА, МА-
ЛЬКО ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, КІСІЛЬ ІГОР
СТЕПАНОВИЧ(73) ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕ-
ХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ(57) Спосіб контролю концентрації поверхнево-
активних речовин у рідких розчинах, що включає
вимірювання максимального тиску у газовому ме-
ніску при його перебуванні на нижньому торці вер-
тикального капіляра і визначення на його основі
поверхневого натягу розчину, який **відрізняється**

тим, що після досягнення у меніску максимального тиску припиняють подачу повітря у капіляр, тиск у меніску зменшують до значення, яке цей тиск приймав до досягнення максимального значення, дану процедуру повторюють багатократно з реєстрацією зміни максимального тиску у часі до досягнення незмінного значення максимального тиску у меніску, значення концентрації у розчині визначають шляхом порівняння отриманої зміни поверхневого натягу досліджуваного розчину в часі з попередньо отриманими змінами в часі поверхневого натягу калібрувальних розчинів даної поверхнево-активної речовини різних концентрацій.

Спосіб належить до галузі вимірювання фізико-хімічних властивостей рідин. Метод може бути використаним для вимірювання динамічного поверхневого натягу рідин і розчинів поверхнево-активних речовин, автоматичного визначення концентрації поверхнево-активних речовин безпосередньо у водному потоці.

Відомий спосіб визначення малих концентрацій поверхнево-активних речовин, що заснований на аналізі форми повітряної бульбашки фіксованого об'єму, розміщеного у камері з циркулюючою досліджуваною рідиною, або з спрямованим потоком рідини на меніск. Принцип визначення поверхневого натягу за даним способом оснований на аналізі форми бульбашки шляхом порівняння експериментального профілю краплі з теоретичним профілем, розрахованим по рівнянню Юнга-Лапласа. Форма профілю меніска фіксується спеціальною телекамерою від моменту формування бульбашки до настання рівноважного стану. Час обробки одного зображення складає менше 1 с, а інтервал часу, в якому може вимірюватися поверхневий натяг, складає від 1 с до десятків годин. Для подачі рідини в комірку використано додаткову дозиметричну систему, керовану комп'ютером, і автоматичну систему аспірації рідини з комірки. При присутності поверхнево-активних речовин поверхневий натяг знижується в процесі експери-

менту. Для бульбашки в конвективній комірці можна теоретично розрахувати швидкість адсорбції ($d\Gamma/dt$) і швидкість пониження поверхневого натягу ($d\sigma/dt$). Різницю між об'ємною концентрацією поверхнево-активних речовин c_b і приповерхневою концентрацією c_s створює дифузійний потік до поверхні бульбашки, внаслідок чого адсорбція збільшується, а поверхневий натяг зменшується згідно з рівняннями:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = D \frac{c_b - c_s}{\delta} \quad \text{і} \quad \frac{d\sigma}{dt} = -RTD \frac{c_b - c_s}{\delta}, \quad (1)$$

де: D - коефіцієнт дифузії поверхнево-активних речовин; R - універсальна газова стала; T - абсолютна температура; δ - товщина пограничного шару. Товщина гідродинамічного пограничного шару може бути оцінена по формулі:

$$\delta = \sqrt{\frac{\nu r}{U}}, \quad (2)$$

де: r - радіус бульбашки; U - швидкість потоку на бульбашку; ν - кінематична в'язкість рідини. (В.Б. Файнерман, В.Я. Уманский, Б.С. Горелик, Д.О. Ластков, А.Г. Козаков, СВ. Лылык, С.А. Жоллоб, А.А. Рытиков. О контроле содержания органических соединений в питьевой и природной

(13) U
(11) 62004
(19) UA

веде методом межфазной тензиометрии// журнал Вестник гигиены и эпидемиологии Том 10, № 1, 2006. - С. 181-182).

Недоліками даного методу є складність і велика вартість апаратної реалізації; проблематичність точності задання об'єму бульбашки, так як тиск у ній; а відповідно і об'єм, залежить від поверхневого натягу і форми меніска; випаровування рідини у бульбашку, що знижує точність контролю. До того ж даний метод може бути застосований лише у лабораторних умовах.

Найбільш близьким до запропонованого є відомий спосіб вимірювання поверхневого натягу σ шляхом вимірювання максимального тиску у газовій бульбашці. Даний метод складається з повільного видавлювання інертним газом бульбашок у досліджувану рідину. Бульбашки видуються за допомогою капіляра радіуса r , що частково занурений у досліджувану рідину. Якщо радіус капіляра малий (менше 0,2 мм), то форма зростаючої бульбашки наближається до сферичної. Радіус меніска мінімальний, коли він являє собою в точності півсферу. В цей момент його радіус дорівнює радіусу трубки і оскільки радіус меніска мінімальний, то різниця тисків ΔP досягає максимального значення, що визначається рівнянням $\Delta P = 2\sigma/r$. Якщо рідина змочує трубку, бульбашка формується на її внутрішній кромці і r відповідає внутрішньому радіусу трубки. У цьому випадку експериментально вимірюють максимальний тиск газу в трубці, при якому бульбашки ще не можуть відриватися. Оскільки кінець трубки знаходиться на деякій відстані h нижче вільної поверхні рідини, а ΔP_{\max} визначається як $P_{\max} - P_t$, де P_{\max} - вимірюваний максимальний тиск, а P_t - тиск, що відповідає гідростатичному тиску висоти h . (А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. канд. хим. наук И.Г. Абидова. под. ред. канд. техн. наук З.М. Зорина., - М: Мир, 1979.-568 с. - С. 21.)

Недоліком даного методу є те, що час життя капілярної поверхні (бульбашки) обмежений, тому поверхнево-активні речовини не встигають абсорбуватися на поверхні розділу фаз, що не дає можливості дослідження динаміки поверхневого натягу розчину протягом тривалого часу.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення точності вимірювання поверхневого натягу через вимірювання максимального тиску в газовій бульбашці шляхом колювання меніску в околі максимального тиску. Задача винаходу - підвищення оперативності і точності контролю концентрації поверхнево-активних речовин у розчинах шляхом вимірювання динамічного поверхневого натягу на межі їх контакту із газом (повітрям) за максимальним тиском у газовому меніску, що є важливим при проведенні фізико-хімічних досліджень, та у ряді технологій і екологічній безпеці.

Принцип дії полягає в тому, що газ подається в бульбашку, що приводить до її зростання, процес продовжується до досягнення максимального тиску в меніску, після проходження стану максимального тиску, об'єм бульбашки різко зростає, а

значення тиску спадає без схлопування поверхні, далі газ викачується, і площа поверхні розділу фаз зменшується, надалі процедура повторюється, до моменту, коли значення максимального тиску у меніску не стане незмінним, це означає що поверхнево-активні речовини, які містяться у досліджуваному розчині абсорбувалися на поверхні розділу фаз рідина-газ, і можна проводити вимірювання поверхневого натягу σ .

Використання запропонованого способу дозволить вимірювати не тільки поверхневий натяг досліджуваної рідини, але і фіксувати його зміну у часі.

Тиск в момент досягнення свого максимуму під час вимірювання буде таким:

$$P_{\max} = \frac{2\sigma}{r} + \Delta\rho g z, \quad (3)$$

де P_{\max} - максимальний тиск у пухирці;

σ - значення поверхневого натягу рідини;

r - радіус капіляра, на торці якого утворюється бульбашка;

$\Delta\rho$ - різниця густин середовищ;

g - прискорення вільного падіння;

z - радіус кривизни поверхні.

Фігура 1 - Технічна реалізація вимірювального модулю; фігура 2 - структурна схема технічної реалізації; фігура 3 - процес утворення бульбашки на торці капіляра.

Технічна реалізація вимірювального модуля зображена на фіг. 1, де 1 - механізм продувки; 2 - мембрана; 3 - з'єднувальна трубка; 4 - компенсатор гідростатичного тиску; 5 - демпферна газова емність. Компенсатор гідростатичного тиску являє собою тонкостінну трубку з ножовим торцем і внутрішнім радіусом R значно більшим, ніж радіус вимірювального капіляра. Вважаючи, що об'єм трубки, яка передає тиск з компенсатора на давач, є значно меншим від об'єму компенсатора, можна визначити величину підняття рідини Δh у компенсаторі при його зануренні на глибинну H у досліджувану рідину. Нехай висота порожнини компенсатора h , площа поперечного перерізу S , атмосферний тиск P_α і різниця густин контактуючих фаз $\Delta\rho$. Тоді згідно з універсальним газовим законом можна зазначити, що

$$P_\alpha S H = (P_\alpha + \Delta\rho g(h - \Delta h)) S (H - \Delta h), \quad (4)$$

звідки можна визначити значення Δh :

$$\Delta h = H \frac{\Delta\rho g h}{P_\alpha + \rho g(h + H)}, \quad (5)$$

де g - прискорення вільного падіння.

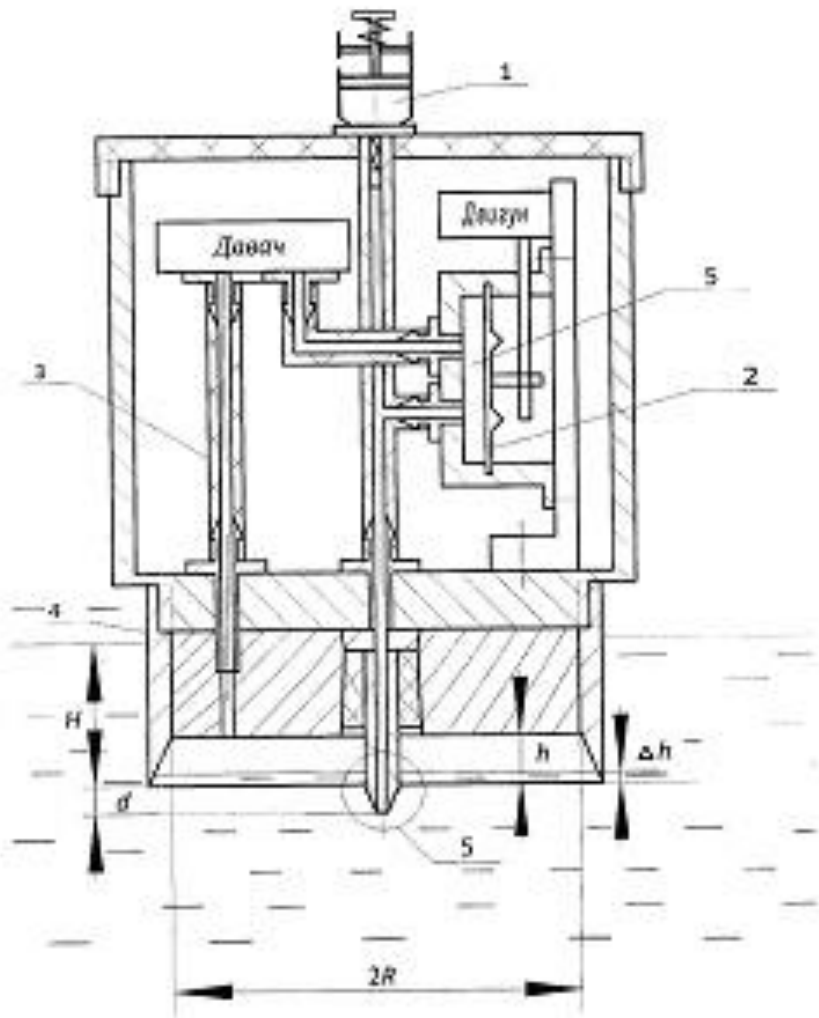
Звідки випливає, що для зменшення похибки компенсації глибини занурення компенсатора у досліджувану речовину треба брати мінімальні можливі значення h і об'єму повітряного каналу передачі тиску до давача.

Суть запропонованого способу можна розглянути через структурну схему технічної реалізації методу контролю динамічного поверхневого натягу, що наведена на фіг.2. Вимірювальний ножовий капіляр і компенсатор гідростатичного тиску занурюються у досліджуваній розчин на довільну гли-

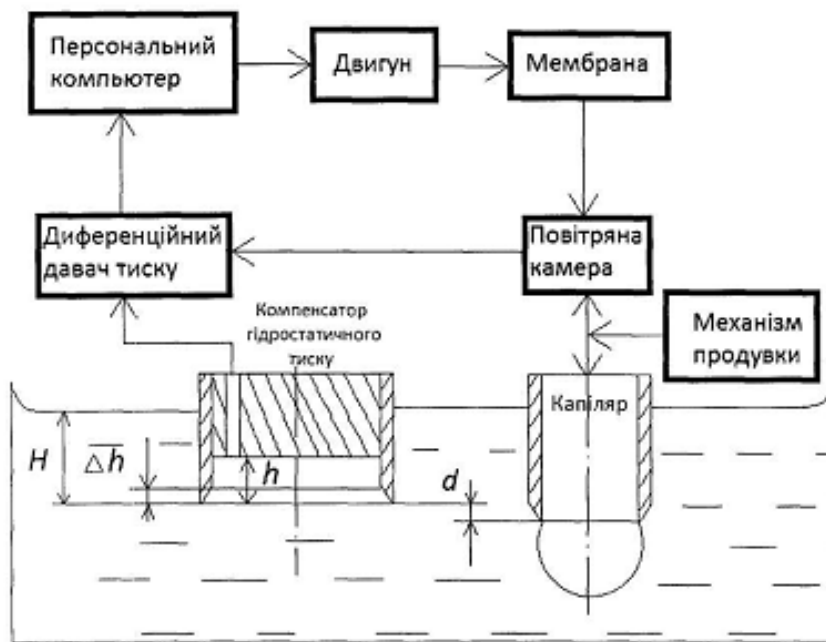
бину H . Механізм продувки ніпельного типу дозволяє продати вимірювальний капіляр до утворення на його торці газової бульбашки. Електричний двигун через передаточний механізм здійснює коливання мембрани, що приводить до пульсуючої зміни об'єму повітряної камери і відповідно об'єму газового меніска на торці капіляра. Діапазон переміщення мембрани налаштований так, що пульсуюча зміна об'єму газового меніска коливається відносно об'єму який відповідає максимальному тиску. Динаміка зміни тиску у пульсуючому газовому меніску відносно тиску гідростатичного компенсатора вимірюється диференціальним датчиком

тиску. Керування процесом контролю, обробкою і представленням результатів вимірювання здійснюється персональним комп'ютером, або мікроконтролером.

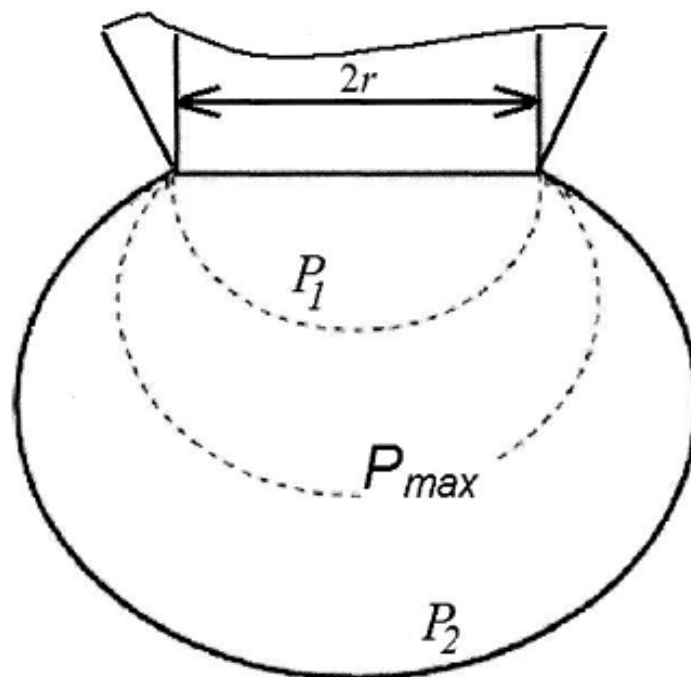
Процес утворення бульбашки на торці капіляра зображено на фіг. 3, де P_1 - тиск до досягнення максимального тиску у бульбашці, P_{\max} - тиск в момент досягнення свого максимуму, P_2 - тиск після досягнення максимального значення, r - радіус капіляра, на торці якого утворюється бульбашка.



Фиг.1



Фіг. 2



Фіг. 3