

ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 532. 6. 08

МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН 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, e-mail: zarichna@nung.edu.ua, trkyakaf@gmail.com

Описані і проаналізовані методики визначення поверхневого натягу рідин на межах їх розділу із газом (повітрям) за вимірним максимальним тиском у бульбашці М. Кантора, Р. Фестеля, Е. Шредингера, С. Сагдена, Д. Дугне, Р. Бендуре, за допомогою апроксимаційних поліноміальних залежностей, а також спрощена методика без урахування кривизни газового мениска в момент максимального тиску у ньому. Запропоновані методики оцінки методичних похибок всіх вказаних методик визначення поверхневого натягу рідин. Приведені результати розрахунку відносних методичних похибок розглянутих методик визначення поверхневого натягу для реального діапазону можливих його значень, а також методика коригування результатів визначення поверхневого натягу рідин з метою підвищення їх точності.

Ключові слова: поверхневий натяг, вимірювання, метод, методика, метод максимального тиску у бульбашці, методична похибка, коригування.

Описаны и проанализированы методики определения поверхностного натяжения жидкостей на границах их раздела с газом (воздухом) по измеренному максимальному давлению в пузырьке М. Кантора, Г. Фестеля, Э. Шредингера, С. Сагдена, Д. Дугне, Р. Бендуре, с помощью аппроксимационных полиномиальных зависимостей, а также упрощенная методика без учета кривизны газового мениска в момент максимального давления в нем. Предложенные методики оценки методических погрешностей всех указанных методик определения поверхностного натяжения жидкостей. Приведены результаты расчета относительных методических погрешностей рассмотренных методик определения поверхностного натяжения для реального диапазона возможных его значений, а также методика корректировки результатов определения поверхностного натяжения жидкостей с целью повышения их точности.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, измерение, метод, методика, метод максимального давления в пузырьке, методическая погрешность, корректировки.

We describe and analyze methods for determining the surface tension of liquids within their section of the gas (air) measured by the maximum bubble pressure in M. Cantor, G. Festel, E. Schrödinger, S. Sugden, J. Dugne, R. Bendure, for using polynomial approximation dependencies, as well as a simplified method without gas meniscus curvature at the time of maximum pressure in it. The proposed methodology for assessing the methodological errors of all of these methods of determining the surface tension of liquids. The results of calculating the methodological errors of the method of determining the surface tension for a real range of its possible values, and the method of adjusting the results of determination of surface tension of liquids in order to improve their accuracy.

Keywords: surface tension, measurement, method, technique, method of maximum pressure in the bubble, methodical error, correction.

Вступ

Вимірювання поверхневого натягу (ПН)

рідин методом максимального тиску у бульбашці (МТБ) широко розповсюджено в

лабораторній практиці фізичної і колоїдної хімії [1]. Суть методу МТБ при вимірюванні ПН у полягає у наступному.

У досліджувану рідину вертикально опускають калібрований по внутрішньому радіусу капіляр, у верхній внутрішній простір капіляра подають при надлишковому тиску відповідний газ (повітря). На нижньому торці капіляра у рідині утворюється газовий меніск, з якого при певному надлишковому тиску у капілярі у подальшому утворюється бульбашка. Вимірюють максимальне значення вказаного тиску P_{\max} у капілярі при утворенні бульбашки і з урахуванням різниці густин досліджуваної рідини і газу Δc у меніску, глибини H занурення капіляра у рідину, а також геометричних параметрів меніска у момент МТБ при вимірюванні ПН можна розрахувати за допомогою такої строгої залежності [2]:

$$y = R_0 P_{\max} - \Delta c g H + z_0 / 2, \quad (1)$$

де R_0 , z_0 – радіус кривизни меніска у вершині і віддаль від неї до нижнього торця капіляра в момент МТБ відповідно; g – прискорення вільного падіння.

Якщо величини P_{\max} , Δc , H , g , які входять у залежність (1), вимірюються або визначаються без особливих забруднень з достатньою точністю, то значення величин R_0 і z_0 у момент максимального тиску у меніску виміряти безпосередньо практично неможливо. Тому виникла необхідність у залежності для розрахунку ПН у рідин на основі вимірюного значення тиску P_{\max} , у якій параметри R_0 і z_0 були б замінені на такі параметри, які могли б бути попередньо чи в процесі вимірювання ПН безпосередньо виміряні.

Аналіз попередніх досліджень

Аналітична залежність для розрахунку ПН σ на основі вимірюного значення P_{\max} при умові, що $H=0$ (капіляр лише торкається нижнім торцем поверхні рідини), яка отримана у результаті деяких допущень і запропонована вперше М. Кантором [3], є такою:

$$y = \frac{P_{\max} \cdot r}{2} \left(1 - \frac{2\gamma_{\text{рід.}} \cdot r}{3P_{\max}} - \frac{\gamma_{\text{рід.}}^2 \cdot r^2}{P_{\max}^2} \right), \quad (2)$$

де $\gamma_{\text{рід.}}$ – питома вага рідини ($\gamma_{\text{рід.}} = \Delta c g$), r – калібрований радіус вихідного отвору капіляру.

Однак пізніше Р. Фестелем [4] була виявлена помилка при одержанні залежності (2)

М. Кантором. В результаті ця залежність вже була представлена у такому вигляді:

$$y = \frac{P_{\max} \cdot r}{2} \left(1 - \frac{2\gamma_{\text{рід.}} \cdot r}{3P_{\max}} - \frac{\gamma_{\text{рід.}}^2 \cdot r^2}{3P_{\max}^2} \right). \quad (3)$$

При одержанні залежностей (2) і (3) віддаль до площини зрізу торця капіляра від вершини газового меніска в момент максимального тиску в ньому визначалася як для сферичної поверхні.

Пізніше Е. Шредингером [5] шляхом визначення висоти підйому рідини у капілярі при умові повного змочування його стінок рідиною, а також при інших допущеннях була отримана наступна залежність для розрахунку ПН σ рідин:

$$y = \frac{P_{\max} \cdot r}{2} \left(1 - \frac{2\gamma_{\text{рід.}} \cdot r}{3P_{\max}} - \frac{\gamma_{\text{рід.}}^2 \cdot r^2}{6P_{\max}^2} \right). \quad (4)$$

Використовуючи залежність Е. Шредингера (4), а також результати відповідної обробки таблиць Ф. Башфорта і Д. Адамса [6], С. Сагден [7, 8] склав відповідну таблицю значень мінімального відношення ефективного радіуса кривизни меніска X до внутрішнього радіуса капіляра r в залежності від значення параметра $r/a_c = 0,01 \div 1,5$ з кроком $r/a_c = 0,01$, де $a_c^2 = 2a^2 = 2y/(\Delta c g)$. На основі значень вказаної таблиці Сагдена значення a_c^2 розраховують шляхом послідовних наближень таким чином.

У нульовому наближенні значення a_{c0}^2 розраховують так:

$$a_{c0}^2 = rh, \quad (5)$$

де $h = P_{\max}/(\Delta c g)$ — висота стовпчика рідини, який еквівалентний вимірюному максимальному тиску у газовому меніску.

По значенню r/a_{c0} у вказаній таблиці знаходять відповідне значення X_1/r , звідки при відомому r знаходять перше значення X_1 , на основі якого розраховують перше наближене значення $a_{c1}^2 = X_1 h$. Потім знову розраховують значення r/a_{c1} і з урахуванням цього значення знову за допомогою вказаної таблиці знаходять відповідне йому значення X_2/r , на основі якого розраховують друге наближене значення $a_{c2}^2 = X_2 h$. Таку процедуру продовжують до тих пір, поки отримані у подальшому два послідовні значення a_{ci}^2 і $a_{c(i+1)}^2$ не будуть відрізнятись між

собою на задану величину, яка буде представляти собою абсолютну похибку визначення a_c^2 за допомогою таблиці С. Сагдена. Значення ПН Y на основі кінцевого значення a_c^2 розраховують так:

$$y = a_c^2 \Delta c g / 2. \quad (6)$$

Значний інтерес представляє фундаментальна робота Д. Дугне [9], в якій у залежності від значень r/a пропонуються наступні рівняння, в результаті розв'язку яких, наприклад, ітераційним методом, можна визначити Y :

для $0 < \frac{r}{a} \leq 0,82$

$$\frac{P_{\max.}}{\Delta c g a} = \frac{2}{r/a} + 0,66573 \left(\frac{r}{a} \right) + 0,08973 \left(\frac{r}{a} \right)^3; \quad (7)$$

для $0 < \frac{r}{a} \leq 1,0$

$$\frac{P_{\max.}}{\Delta c g a} = \frac{2}{r/a} + 0,6679 \left(\frac{r}{a} \right) + 0,0853 \left(\frac{r}{a} \right)^3; \quad (8)$$

для $0 < \frac{r}{a} \leq 1,5$

$$\frac{P_{\max.}}{\Delta c g a} = \frac{1,99942}{r/a} + 0,00979 + 0,6327 \left(\frac{r}{a} \right) + 0,159 \left(\frac{r}{a} \right)^3 - 0,05063 \left(\frac{r}{a} \right)^5. \quad (9)$$

При використанні капілярів із радіусом вихідних отворів до 0,1 мм використовують також апроксимаційну залежність Р. Бендуре [10]:

$$y = f P_{\max.} r / 2, \quad (10)$$

де $f = \sum_{i=0}^5 B_i r / a_c^i$, (11)

$$B_0 = 0,99951; \quad B_1 = 0,01359; \quad B_2 = -0,69498; \\ B_3 = -0,11133; \quad B_4 = -0,56447; \quad B_5 = -0,20156;$$

$$a_c = \sqrt{2y / \Delta c g}.$$

Значення σ знаходять, розв'язуючи (11), наприклад, ітераційним методом.

Слід відмітити, що результати розрахунку різних безрозмірних параметрів газового меніска в момент максимального тиску в ньому також використовуються для визначення ПН σ рідин методом МТБ [2].

На основі табличних значень розрахованих параметрів $y / (P_{\max.} r)$ і $\Delta c g r / P_{\max.}$ отримана така апроксимаційна залежність [2]:

$$y = f_1 P_{\max.} r, \quad (12)$$

де $f_1 = \sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{\Delta c g r}{P_{\max.}} \right)^i$, (13)

A_i – коефіцієнти апроксимаційних поліномів ($i=3 \div 7$), значення яких приведені в табл. 1 для $0,0005 < \Delta c g r / P_{\max.} \leq 0,639$.

Крім вказаних вище методик визначення ПН у методом МТБ можна здійснювати за допомогою залежності (1), приймаючи, що в момент МТБ $R_0 = z_0 = r$.

Метою даної роботи є оцінка методичних похибок кожної із вказаних вище методик визначення ПН у при умові, що максимальний тиск $P_{\max.}$ не враховує гідростатичного тиску від глибини занурення H капіляра у досліджувану рідину для такого діапазону можливих значень безрозмірного параметра $\Delta c g r / P_{\max.}$: $0,0005 < \Delta c g r / P_{\max.} \leq 0,639$.

Виклад основного матеріалу

Для оцінки методичних похибок залежностей М. Кантора (2), Р. Фестеля (3) і Е. Шредінгера (4) відповідно їх перетворюють до такого виду:

$$\left(\frac{y}{P_{\max.} r} \right)_{\text{Кант.}} = \left[1 - \frac{2 \Delta c g r}{3 P_{\max.}} - \left(\frac{\Delta c g r}{P_{\max.}} \right)^2 \right] / 2, \quad (14)$$

$$\left(\frac{y}{P_{\max.} r} \right)_{\text{Фест.}} = \left[1 - \frac{2 \Delta c g r}{3 P_{\max.}} - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta c g r}{P_{\max.}} \right)^2 \right] / 2, \quad (15)$$

$$\left(\frac{y}{P_{\max.} r} \right)_{\text{Шред.}} = \left[1 - \frac{2 \Delta c g r}{3 P_{\max.}} - \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta c g r}{P_{\max.}} \right)^2 \right] / 2. \quad (16)$$

Тоді відносні похибки д залежностей (2)÷(4) можуть бути розраховані так:

$$d = \frac{y / P_{\max.} r_{\text{розн.}} - y / P_{\max.} r_{\text{табл.}}}{y / P_{\max.} r_{\text{табл.}}}, \quad (17)$$

де $y / P_{\max.} r_{\text{розн.}}$ – розраховані значення параметру $y / P_{\max.} r$ за залежностями (2)÷(4) для відповідних табличних значень цього параметра згідно [2].

Таблиця 1 – Коефіцієнти поліноміальних залежностей (13)

Степінь полінома	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
3	0,499356	-0,283489	-0,414502	0,443202	-	-	-	-
4	0,499849	-0,321614	-0,129851	-0,242862	0,525120	-	-	-
5	0,500152	-0,354452	0,272662	-1,953555	3,520689	-1,852359	-	-
6	0,500005	-0,332721	-0,144249	0,821660	-4,757351	9,542655	-5,901487	-
7	0,499967	-0,325100	-0,358976	2,882125	-13,938873	30,421183	-29,442356	10,444998

З метою визначення методичних похибок таблиці С. Сагдена здійснюють наступну процедуру:

1) перераховують значення r/a_C для табличних (r/a) [2] у зв'язку з тим, що у таблиці С. Сагдена [7, 8] $a_C^2 = 2a^2 = 2y/(\Delta c g)$:

$$r/a_C = (r/a)/\sqrt{2}; \quad (18)$$

2) по таблиці С. Сагдена для r/a_C згідно з вказаною раніше методикою С. Сагдена знаходять відповідні значення X/r ;

3) значення $(y/(P_{\max.} r))_{\text{розр. Сагд.}}$ розраховують так:

$$(y/(P_{\max.} r))_{\text{розр. Сагд.}} = (X/r)/2. \quad (19)$$

Методичну похибку $D_{\text{Сагд.}}$ розраховують згідно (17), підставляючи значення $y/P_{\max.} r_{\text{розр. Сагд.}}$ замість $y/P_{\max.} r_{\text{розр.}}$, а значення $y/P_{\max.} r_{\text{табл.}}$ повинні відповідати табличним залежностям [2] для відповідних r/a цієї таблиці.

З метою визначення методичних похибок залежностей Д. Дугне (7)÷(9) значення параметра $y/P_{\max.} r_{\text{Дугне.}}$ на основі табличних значень r/a [2] розраховують так:

$$y/P_{\max.} r_{\text{Дугне.}} = 1/(P_{\max.}/(\Delta c g a) r/a), \quad (20)$$

де $P_{\max.}/(\Delta c g a)$ розраховують за допомогою (7)÷(9) для відповідних r/a згідно табличних даних [2].

Методичну похибку $D_{\text{Дугне.}}$ розраховують згідно (17) аналогічно розрахунку $D_{\text{Сагд.}}$

Для визначення методичної похибки залежності Р. Бендуре перетворимо (10) до виду

$$y/(P_{\max.} r)_{\text{Бенд.}} = f/2. \quad (21)$$

Значення параметра f розраховують згідно (11) для табличних значень r/a , а розраховані згідно (21) значення $(y/(P_{\max.} r))_{\text{Бенд.}}$ порівнюють з табличними значеннями $y/(P_{\max.} r)$ для відповідних табличних значень аргумента (r/a) , в результаті чого згідно (17) розраховують відносну похибку залежності Р. Бендуре.

Значення $y/P_{\max.} r_{\text{розр.}}$ при визначенні відповідних методичних похибок поліноміальних залежностей (10) відповідних порядків розраховують за допомогою (11), підставляючи значення відповідних коефіцієнтів $A_0 \div A_n$ і $y/P_{\max.} r_{\text{табл.}}$ для всіх табличних даних [2].

Для оцінки відносної методичної похибки результатів розрахунку ПН згідно (1) отримаємо після підстановки $R_0 = z_0 = r$ в (1) такий вираз для $H=0$:

$$y = r P_{\max.} - \Delta c g r / 2, \quad (22)$$

звідки знаходимо, що

$$y/P_{\max.} r = 1 - \Delta c g r / P_{\max.} / 2. \quad (23)$$

Тоді для такої методики визначення ПН у розраховують згідно (17), підставляючи замість $y/P_{\max.} r_{\text{розр.}}$ значення, які розраховані згідно (23) для всіх табличних значень $y/P_{\max.} r_{\text{табл.}}$ згідно [2].

Таблиця 2 - Відносні методичні похибки різних методик вимірювання ПН рідин методом МТБ

$\frac{\sigma}{P_{\text{макс}} r}$	$\frac{\Delta pgr}{P_{\text{макс}}}$	(r/a)	$\delta_{\text{Кант.}}$	$\delta_{\text{Фест.}}$	$\delta_{\text{Шред.}}$	$\delta_{\text{Д1}}$	$\delta_{\text{Д2}}$	$\delta_{\text{Д3}}$	$\delta_{\text{Бенд.}}$	$\delta_{\text{Сагд.}}$	$\delta_{\text{П3}}$	$\delta_{\text{П4}}$	$\delta_{\text{П5}}$	$\delta_{\text{П6}}$	$\delta_{\text{П7}}$	$\delta_{\text{Спр.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0.49983	0.00500	0.03162	0	0	0	0	0	0.00016	-0.00042	-0.00019	-0.00124	-0.00029	0.00028	0.00001	-0.00006	-0.00017
0.49967	0.00099	0.04471	0	0	0	0	0	0.00010	-0.00062	-0.00028	-0.00119	-0.00028	0.00026	0.00001	-0.00005	-0.00033
0.49950	0.001497	0.05474	0	0	0	0	0	0.00008	-0.00084	-0.00035	-0.00114	-0.00027	0.00024	0.00001	-0.00004	-0.00050
0.49933	0.001995	0.06320	0	0.00002	0.00002	0.00002	0	0.00006	-0.00108	0.00002	-0.00110	-0.00026	0.00022	0.00001	-0.00004	-0.00067
0.49917	0.002492	0.07065	0	0	0	0	0	0.00002	-0.00136	0.00066	-0.00105	-0.00025	0.00020	0.00001	-0.00003	-0.00083
0.49900	0.002988	0.07738	0	0	0	0	0	0.00002	-0.00164	0.00003	-0.00100	-0.00023	0.00018	0.00001	-0.00002	-0.00100
0.49884	0.003484	0.08357	-0.00002	0	0	0	0	0	-0.00193	0.00066	-0.00095	-0.00022	0.00017	0.00001	-0.00002	-0.00116
0.49867	0.003979	0.08932	0	0	0	0	0	0	-0.00221	-0.00026	-0.00091	-0.00021	0.00015	0.00001	-0.00001	-0.00133
0.49851	0.004473	0.09473	-0.00002	0	0	0	-0.00002	-0.00002	-0.00251	0.00041	-0.00086	-0.00020	0.00013	0.00001	0.00000	-0.00149
0.49834	0.004967	0.09983	-0.00002	0	0	0	0	-0.00002	-0.00281	-0.00082	-0.00081	-0.00019	0.00011	0.00001	0.00000	-0.00166
0.49670	0.009868	0.14095	-0.00008	-0.00002	0	0.00002	0	-0.00008	-0.00592	-0.00056	-0.00037	-0.00008	-0.00005	0.00001	0.00005	-0.00330
0.49508	0.014703	0.17233	-0.00018	-0.00004	0	0.00002	-0.00002	-0.00008	-0.00913	-0.00105	0.00004	0.00002	-0.00018	0.00001	0.00007	-0.00491
0.49348	0.019475	0.19866	-0.00032	-0.00006	0	0	-0.00004	-0.00008	-0.01240	-0.00179	0.00042	0.00012	-0.00028	0.00000	0.00009	-0.00651
0.49189	0.024182	0.22172	-0.00049	-0.00010	0	0.00002	-0.00004	-0.00004	-0.01563	-0.00069	0.00076	0.00021	-0.00036	-0.00001	0.00009	-0.00809
0.49032	0.028827	0.24247	-0.00073	-0.00016	-0.00002	0.00002	-0.00004	-0.00002	-0.01887	-0.00174	0.00108	0.00029	-0.00042	-0.00002	0.00008	-0.00965
0.48877	0.033409	0.26144	-0.00094	-0.00018	0	0.00002	-0.00004	0	-0.02208	-0.00014	0.00137	0.00037	-0.00045	-0.00003	0.00006	-0.01120
0.48723	0.037930	0.27901	-0.00121	-0.00023	0.00002	0.00002	-0.00004	0.00004	-0.02524	0.00109	0.00164	0.00045	-0.00048	-0.00004	0.00004	-0.01272
0.48531	0.042389	0.29542	-0.00152	-0.00029	0.00002	0.00014	0.00078	0.00089	-0.02759	0.00266	0.00188	0.00052	-0.00048	-0.00005	0.00001	-0.01422
0.48421	0.046789	0.31085	-0.00186	-0.00035	0.00002	-0.00100	-0.01028	-0.01014	-0.03149	0.00261	0.00210	0.00058	-0.00048	-0.00006	-0.00002	-0.01571
0.47009	0.087640	0.43117	-0.00668	-0.00123	0.00013	0.00017	0.00006	0.00038	-0.06003	-0.00018	0.00326	0.00094	-0.00005	-0.00007	-0.00024	-0.02959
0.45749	0.123261	0.51907	-0.01349	-0.00243	0.00035	-0.00002	-0.00013	0.00015	-0.08509	0.00209	0.00319	0.00091	0.00048	0.00002	-0.00021	-0.04178
0.44625	0.154321	0.58805	-0.02149	-0.00372	0.00074	-0.00002	-0.00011	0	-0.10604	0.00073	0.00251	0.00063	0.00079	0.00012	-0.00006	-0.05245
0.43623	0.181440	0.64492	-0.03019	-0.00504	0.00126	-0.00002	-0.00007	-0.00016	-0.12372	0.00054	0.00159	0.00025	0.00085	0.00018	0.00010	-0.06178
0.42729	0.205180	0.69294	-0.03915	-0.00632	0.00190	0	-0.00002	-0.00030	-0.13862	0.00539	0.00066	-0.00014	0.00073	0.00017	0.00019	-0.06992
0.41929	0.226042	0.73423	-0.04813	-0.00751	0.00265	0	0.00005	-0.00041	-0.16708	0.00461	-0.00017	-0.00049	0.00050	0.00012	0.00021	-0.07706
0.41211	0.244463	0.77021	-0.05698	-0.00864	0.00345	0.00002	0.00012	-0.00046	-0.16183	-0.00113	-0.00086	-0.00077	0.00024	0.00005	0.00018	-0.08334
0.40565	0.260823	0.80185	-0.06557	-0.00969	0.00429	0.00002	0.00020	-0.00047	-0.17084	0.00109	-0.00139	-0.00097	0.00000	-0.00003	0.00011	-0.08889
0.39978	0.275443	0.83012	-0.07394	-0.01066	0.00518	0	0.00025	-0.00045	-0.17855	0.00299	-0.00178	-0.00110	-0.00021	-0.00011	0.00004	-0.09384
0.39449	0.288602	0.85526	-0.08190	-0.01153	0.00603	-0.00003	0.00028	-0.00038	-0.18513	-0.00457	-0.00204	-0.00115	-0.00038	-0.00016	-0.00003	-0.09829
0.38858	0.300525	0.87837	-0.08734	-0.01086	0.00952	0.00025	0.00029	0.00023	-0.18882	-0.00589	-0.00218	-0.00114	-0.00050	-0.00020	-0.00009	-0.10233

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0.38510	0.31141	1.2678	-0.09720	-0.01322	0.00776	-0.00016	0.00029	-0.00018	-0.19587	0.00157	-0.00224	-0.00109	-0.00058	-0.00022	-0.00013	-0.10602
0.38095	0.32141	1.2880	-0.10445	-0.01402	0.00858	-0.00026	0.00024	-0.00005	-0.20026	0.00741	-0.00223	-0.00099	-0.00062	-0.00022	-0.00016	-0.10943
0.37714	0.33067	1.3080	-0.11139	-0.01477	0.00939	-0.00040	0.00016	0.00005	-0.20406	-0.00492	-0.00216	-0.00087	-0.00062	-0.00020	-0.00017	-0.11260
0.37351	0.33929	1.3270	-0.11834	-0.01558	0.01012	-0.00059	0.00003	0.00016	-0.20752	-0.00186	-0.00204	-0.00073	-0.00060	-0.00017	-0.00017	-0.11558
0.37013	0.34736	1.3458	-0.12501	-0.01632	0.01083	-0.00078	-0.00011	0.00030	-0.21055	-0.00004	-0.00190	-0.00058	-0.00056	-0.00014	-0.00016	-0.11841
0.36694	0.35497	1.3639	-0.13163	-0.01714	0.01150	-0.00104	-0.00030	0.00038	-0.21330	0.00086	-0.00173	-0.00042	-0.00050	-0.00010	-0.00014	-0.12110
0.36389	0.36218	1.3815	-0.13812	-0.01792	0.01215	-0.00129	-0.00049	0.00052	-0.21578	0.00100	-0.00154	-0.00027	-0.00044	-0.00006	-0.00012	-0.12370
0.36099	0.36903	1.3984	-0.14457	-0.01873	0.01274	-0.00163	-0.00075	0.00061	-0.21804	0.00037	-0.00135	-0.00011	-0.00037	-0.00002	-0.00009	-0.12621
0.35826	0.37557	1.4151	-0.15092	-0.01959	0.01323	-0.00198	-0.00106	0.00067	-0.22006	-0.00119	-0.00115	0.00005	-0.00029	0.00002	-0.00006	-0.12865
0.35566	0.38184	1.4313	-0.15712	-0.02044	0.01375	-0.00233	-0.00135	0.00076	-0.22187	-0.00350	-0.00095	0.00019	-0.00021	0.00006	-0.00003	-0.13103
0.35325	0.38788	1.4475	-0.16320	-0.02134	0.01410	-0.00280	-0.00176	0.00076	-0.22355	-0.00682	-0.00075	0.00033	-0.00013	0.00010	0.00000	-0.13338
0.35073	0.39370	1.4621	-0.16959	-0.02227	0.01457	-0.00322	-0.00214	0.00086	-0.22510	0.00749	-0.00055	0.00045	-0.00006	0.00013	0.00002	-0.13568
0.34834	0.39932	1.4767	-0.17578	-0.02314	0.01504	-0.00359	-0.00244	0.00098	-0.22645	0.00392	-0.00036	0.00057	0.00001	0.00015	0.00005	-0.13796
0.34610	0.40477	1.4908	-0.18211	-0.02424	0.01526	-0.00422	-0.00300	0.00090	-0.22785	0.00005	-0.00018	0.00067	0.00008	0.00018	0.00007	-0.14022
0.34396	0.41007	1.5048	-0.18822	-0.02526	0.01550	-0.00477	-0.00352	0.00090	-0.22904	-0.00463	-0.00001	0.00076	0.00014	0.00020	0.00009	-0.14247
0.34180	0.41521	1.5179	-0.19462	-0.02636	0.01571	-0.00538	-0.00407	0.00091	-0.23016	0.00805	0.00015	0.00084	0.00020	0.00021	0.00010	-0.14470
0.33981	0.42023	1.5313	-0.20070	-0.02746	0.01586	-0.00600	-0.00462	0.00088	-0.23113	0.00255	0.00031	0.00090	0.00025	0.00021	0.00011	-0.14693
0.33782	0.42512	1.5439	-0.20694	-0.02860	0.01598	-0.00663	-0.00521	0.00089	-0.23205	-0.00289	0.00045	0.00095	0.00029	0.00021	0.00012	-0.14915
0.33596	0.42991	1.5565	-0.21315	-0.02985	0.01598	-0.00738	-0.00592	0.00074	-0.23294	0.00841	0.00058	0.00099	0.00033	0.00021	0.00013	-0.15138
0.33399	0.43458	1.5681	-0.21956	-0.03102	0.01614	-0.00802	-0.00647	0.00084	-0.23369	0.00280	0.00070	0.00102	0.00036	0.00020	0.00013	-0.15361
0.33218	0.43916	1.5799	-0.22581	-0.03227	0.01614	-0.00873	-0.00716	0.00078	-0.23439	-0.00350	0.00081	0.00103	0.00038	0.00019	0.00013	-0.15584
0.33036	0.44364	1.5909	-0.23229	-0.03360	0.01607	-0.00954	-0.00790	0.00073	-0.23505	0.00759	0.00090	0.00103	0.00039	0.00017	0.00012	-0.15808
0.32866	0.44804	1.6022	-0.23857	-0.03493	0.01597	-0.01031	-0.00864	0.00064	-0.23565	0.00082	0.00099	0.00102	0.00041	0.00015	0.00011	-0.16032
0.32695	0.45236	1.6129	-0.24502	-0.03634	0.01584	-0.01116	-0.00939	0.00058	-0.23621	-0.00567	0.00107	0.00099	0.00041	0.00013	0.00010	-0.16257
0.32529	0.45659	1.6233	-0.25147	-0.03775	0.01568	-0.01199	-0.01021	0.00052	-0.23671	0.00451	0.00113	0.00096	0.00041	0.00011	0.00009	-0.16482
0.32368	0.46075	1.6337	-0.25785	-0.03917	0.01551	-0.01285	-0.01097	0.00046	-0.23715	-0.00241	0.00118	0.00092	0.00040	0.00008	0.00008	-0.16709
0.32213	0.46485	1.6439	-0.26424	-0.04064	0.01524	-0.01372	-0.01180	0.00037	-0.23754	0.00718	0.00122	0.00087	0.00039	0.00005	0.00006	-0.16936
0.32058	0.46887	1.6537	-0.27079	-0.04217	0.01497	-0.01463	-0.01266	0.00031	-0.23791	0.00013	0.00126	0.00081	0.00038	0.00003	0.00005	-0.17164
0.31906	0.47283	1.6631	-0.27744	-0.04378	0.01464	-0.01561	-0.01357	0.00019	-0.23826	-0.00684	0.00128	0.00075	0.00036	0.00000	0.00004	-0.17394
0.31755	0.47673	1.6723	-0.28414	-0.04541	0.01427	-0.01656	-0.01449	0.00013	-0.23858	0.00251	0.00130	0.00067	0.00034	-0.00003	0.00002	-0.17624
0.31613	0.48056	1.6816	-0.29064	-0.04704	0.01389	-0.01752	-0.01541	0.00003	-0.23886	-0.00500	0.00130	0.00059	0.00031	-0.00006	0.00000	-0.17855
0.31475	0.48434	1.6909	-0.29709	-0.04864	0.01347	-0.01849	-0.01633	-0.00003	-0.23911	0.00371	0.00130	0.00051	0.00029	-0.00009	-0.00002	-0.18087
0.31335	0.48806	1.6995	-0.30385	-0.05036	0.01302	-0.01953	-0.01730	-0.00013	-0.23932	-0.00381	0.00130	0.00042	0.00026	-0.00011	-0.00003	-0.18320
0.31202	0.49174	1.7084	-0.31040	-0.05205	0.01253	-0.02054	-0.01827	-0.00022	-0.23954	0.00464	0.00128	0.00033	0.00022	-0.00013	-0.00004	-0.18554

Продовження табл. 2

0.31069	0.49536	1.7168	-0.31713	-0.05382	0.01201	-0.02160	-0.01925	-0.00032	-0.23972	-0.00323	0.00126	0.00023	0.00019	-0.00016	-0.00006	-0.18789
0.30939	0.49892	1.7252	-0.32383	-0.05559	0.01144	-0.02263	-0.02027	-0.00039	-0.23986	0.00515	0.00123	0.00013	0.00016	-0.00018	-0.00007	-0.19024
0.30808	0.50244	1.7331	-0.33069	-0.05742	0.01087	-0.02370	-0.02129	-0.00042	-0.24000	-0.00276	0.00119	0.00003	0.00012	-0.00020	-0.00009	-0.19261
0.30684	0.50592	1.7412	-0.33744	-0.05928	0.01027	-0.02480	-0.02232	-0.00052	-0.24016	0.00529	0.00115	-0.00007	0.00008	-0.00022	-0.00010	-0.19499
0.30439	0.51273	1.7567	-0.35116	-0.06308	0.00894	-0.02704	-0.02448	-0.00069	-0.24042	0.00503	0.00106	-0.00027	0.00001	-0.00024	-0.00012	-0.19976
0.30208	0.51938	1.7720	-0.36464	-0.06690	0.00755	-0.02926	-0.02658	-0.00079	-0.24060	0.00397	0.00095	-0.00048	-0.00007	-0.00025	-0.00013	-0.20457
0.29980	0.52585	1.7865	-0.37859	-0.07091	0.00600	-0.03159	-0.02882	-0.00090	-0.24079	0.00293	0.00083	-0.00067	-0.00014	-0.00026	-0.00013	-0.20939
0.29767	0.53217	1.8010	-0.39211	-0.07492	0.00440	-0.03390	-0.03101	-0.00097	-0.24101	0.00103	0.00070	-0.00086	-0.00021	-0.00025	-0.00013	-0.21424
0.29555	0.53835	1.8145	-0.40639	-0.07924	0.00254	-0.03634	-0.03340	-0.00108	-0.24128	-0.00071	0.00056	-0.00103	-0.00027	-0.00023	-0.00013	-0.21912
0.29355	0.54439	1.8283	-0.41979	-0.08322	0.00092	-0.03860	-0.03553	-0.00102	-0.24142	-0.00325	0.00042	-0.00118	-0.00032	-0.00020	-0.00012	-0.22402
0.29155	0.55030	1.8411	-0.43406	-0.08760	-0.00099	-0.04106	-0.03794	-0.00103	-0.24174	-0.00541	0.00027	-0.00131	-0.00037	-0.00016	-0.00010	-0.22893
0.28969	0.55608	1.8541	-0.44782	-0.09193	-0.00293	-0.04346	-0.04025	-0.00100	-0.24205	0.00744	0.00013	-0.00141	-0.00040	-0.00011	-0.00008	-0.23386
0.28787	0.56172	1.8666	-0.46174	-0.09629	-0.00497	-0.04589	-0.04259	-0.00094	-0.24244	0.00429	-0.00001	-0.00148	-0.00042	-0.00006	-0.00005	-0.23879
0.28608	0.56727	1.8787	-0.47585	-0.10081	-0.00706	-0.04834	-0.04495	-0.00080	-0.24290	0.00119	-0.00014	-0.00152	-0.00044	0.00000	-0.00002	-0.24375
0.28436	0.57269	1.8906	-0.48994	-0.10536	-0.00921	-0.05082	-0.04733	-0.00067	-0.24342	-0.00221	-0.00027	-0.00153	-0.00044	0.00006	0.00001	-0.24870
0.28272	0.57801	1.9023	-0.50417	-0.11011	-0.01160	-0.05337	-0.04980	-0.00060	-0.24413	-0.00591	-0.00039	-0.00150	-0.00043	0.00012	0.00003	-0.25367
0.28106	0.58323	1.9135	-0.51818	-0.11464	-0.01373	-0.05582	-0.05212	-0.00028	-0.24479	0.00573	-0.00050	-0.00144	-0.00041	0.00017	0.00006	-0.25865
0.27948	0.58836	1.9247	-0.53227	-0.11929	-0.01603	0.05825	-0.05453	0	-0.24560	0.00167	-0.00059	-0.00133	-0.00038	0.00022	0.00008	-0.26364
0.27797	0.59337	1.9358	-0.54625	-0.12397	-0.01842	-0.06073	-0.05691	0.00029	-0.24654	-0.00273	-0.00067	-0.00118	-0.00033	0.00026	0.00011	-0.26861
0.27647	0.59830	1.9464	-0.56046	-0.12877	-0.02083	-0.06323	-0.05932	0.00065	-0.24762	-0.00710	-0.00074	-0.00099	-0.00028	0.00029	0.00012	-0.27359
0.27502	0.60315	1.9569	-0.58487	-0.13944	-0.02807	-0.06570	-0.06174	0.00102	-0.24882	0.00344	-0.00080	-0.00076	-0.00021	0.00030	0.00013	-0.27858
0.27362	0.60791	1.9673	-0.58874	-0.13844	-0.02588	-0.06820	-0.06414	0.00143	-0.25013	-0.00144	-0.00083	-0.00047	-0.00014	0.00029	0.00013	-0.28356
0.27225	0.61258	1.9775	-0.60283	-0.14329	-0.02843	-0.07067	-0.06652	0.00191	-0.25157	-0.00627	-0.00085	-0.00015	-0.00005	0.00027	0.00012	-0.28853
0.27092	0.61717	1.9876	-0.61686	-0.14816	-0.03101	-0.07312	-0.06891	0.00244	-0.25317	-0.00125	-0.00085	0.00023	0.00005	0.00021	0.00010	-0.29350
0.26959	0.62169	1.9971	-0.63133	-0.15323	-0.03372	-0.07567	-0.07137	0.00300	-0.25498	-0.00151	-0.00084	0.00065	0.00015	0.00013	0.00006	-0.29846
0.26833	0.62614	2.0068	-0.64540	-0.15820	-0.03641	-0.07811	-0.07375	0.00358	-0.25692	-0.00866	-0.00080	0.00113	0.00026	0.00002	0.00002	-0.30343
0.26709	0.63051	2.0163	-0.65952	-0.16317	-0.03909	-0.08057	-0.07612	0.00423	-0.25901	0.00238	-0.00074	0.00166	0.00039	-0.00013	-0.00004	-0.30839
0.26589	0.63482	2.0259	-0.67340	-0.16811	-0.04178	-0.08297	-0.07845	0.00493	-0.26120	-0.00329	-0.00067	0.00223	0.00052	-0.00032	-0.00012	-0.31334
0.26472	0.63905	2.0352	-0.68741	-0.17309	-0.04454	-0.08537	-0.08080	0.00563	-0.26360	0.00556	-0.00057	0.00286	0.00065	-0.00055	-0.00022	-0.31828

Результати розрахунку значень методичних похибок всіх вказаних вище методик значення ПН приведені в табл. 2, де $v = R_0^2/a^2 = 0,001 \div 10$, що реально охоплює всі можливі значення в при вимірюванні ПН методом МТБ вказаними вище методиками.

Слід відмітити, що на основі даних табл. 2 можна не тільки оцінити похибки D відповідної методики визначення ПН методом МТБ, але й скоригувати результат розрахунку ПН U з метою виключення методичної похибки тієї чи іншої методики таким чином:

$$U_{\text{скор.}} = U_{\text{розн.}} / 1 + d, \quad (24)$$

де $U_{\text{розн.}}$ – значення ПН U , розраховане згідно вибраної методики його визначення.

Для цього необхідно у процесі вимірювання на основі отриманих результатів розраховувати безрозмірний параметр $\Delta cgr/P_{\text{макс.}}$, після чого на основі даних табл. 2 для цього значення $\Delta cgr/P_{\text{макс.}}$ визначити значення d і за допомогою (24) розрахувати значення $U_{\text{скор.}}$

Необхідно відмітити, що безрозмірні значення $\Delta cgr/P_{\text{макс.}}$ і (r/a) , що приведені в табл. 2, розраховані з абсолютною похибкою $1 \cdot 10^{-5}$ [2].

ВИСНОВКИ

В статті проаналізовані методичні похибки відомих методик визначення ПН рідин методом максимального тиску у бульбашці, а саме: методики М. Кантора, М. Фестеля, Е. Шредингера, Д. Дугне, Р. Бендуре, С. Сагдена, а також за допомогою апроксимаційних поліноміальних залежностей і без урахування кривизни меніска в момент максимального тиску в ньому. Результати такого аналізу приведені у відповідній таблиці у вигляді залежності відносної методичної похибки у точці від безрозмірного параметра $\Delta cgr/P_{\text{макс.}}$ в діапазоні його значень від 0,0005 до 0,639, який визначається у процесі проведення вимірювань ПН досліджуваної рідини за відповідною методикою без урахування гідростатичного тиску від глибини занурення у рідину використовуваного каліброваного капіляра. Аналіз результатів у вказаній таблиці вказує на те, що на всьому

діапазоні можливих значень параметра $\Delta cgr/P_{\text{макс.}}$ найменше абсолютне значення вказаної вище відносної похибки $\leq 0,001$ мають апроксимаційні поліноміальні залежності від 5-го до 7-го порядків.

З метою підвищення методичної похибки відомих методик визначення ПН рідин запропонована методика коригування результатів визначення ПН для конкретного значення параметра $\Delta cgr/P_{\text{макс.}}$ на основі даних приведеної у статті табл. 2.

1. Русанов А. И., Прохоров В. П. *Межфазная тензометрия* // – СПб.: Химия, 1994. – 400с.
2. Кісіль І. С., Кісіль Р. І. *Вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз. Том 1* // ІФНТУНГ. – 2010. – 296с.
3. Cantor M. *Über Capillaritätskonstanten* // *Ann. Phys. u. Chem.*, 1892. 47. – S. 399 – 421.
4. Feustel R. *Über Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen* // *Ann. Phys.*, 1905. 16. – S. 61 – 92.
5. Schrödinger E. *Notiz über der Kapillardruck in Gasblasen* // *Ann. Phys.*, 1915. 46. – S. 413 – 418.
6. Bashforth F. and Adams J. C. *an attempt to test the theories of capillary action. ...* – Cambridge at the University Press. – 1883.
7. Sugden S. *The Determination of Surface Tension from the Maximum Pressure in Bubbles.* // *J. Chem. Soc. London.* – 192. – 121. – P. 858-866.
8. Sugden S. *The Determination of Surface Tension from the Maximum Pressure in Bubbles. Part. II* // *J. Chem. Soc. London.* – 1924, 125. – P. 27-31.
9. Dugne J. *Mesure de la tension superficielle par la methode de la pression maximale de bulle* // *Rapport CEA – R – 4240.* – Paris: Gif – sur – Vvette, 1971. – 93 p.
10. Bendure R. L. *Dynamic surface tension determination with the maximum bubble pressure method* // *J. of Colloid and Interface science.* v. 35. № 2, 1971. – P. 238 – 248.

Поступила в редакцію 25.04.2014р.

Рекомендували до друку: докт. хім. наук
Файнерман В. Б. та докт. фіз.-мат. наук
Галушак М. О.