

Прикладні аспекти: фізико-хімічні вимірювання

УДК 532.61.08, 004.932

О.Б. Барна

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ

МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ РОЗГОРНУТОГО МЕНІСКА ПРИ КОНТРОЛІ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДИН

Запропоновано прилад для контролю поверхневих властивостей рідин, що реалізує метод розгорнутого меніска. Описано основні стандартні невизначеності вхідних величин, що впливають на результат вимірювання поверхневих властивостей рідин запропонованим приладом. Дані невизначеності поділені на дві групи – невизначеності, що виникають при роботі із приладом і невизначеності методу розгорнутого меніска. Запропоновано процедуру розрахунку невизначеності методу розгорнутого меніска. Основну увагу приділено обчисленню невизначеності, що виникає при побудові теоретичних контурів розгорнутого меніска чисельним методом інтегрування системи диференціальних рівнянь капілярності. Розраховано сумарну невизначеність методу розгорнутого меніска.

Ключові слова: метод розгорнутого меніска, поверхневий натяг, невизначеність, числовий метод інтегрування.

Вступ

В багатьох технологічних процесах та дослідженнях виникає необхідність у вимірюванні та контролі поверхневих властивостей рідин. Зокрема, у тих галузях промисловості, в яких застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР): в хімічній і нафтохімічній промисловості, в агропромисловому комплексі, для підвищення видобутку корисних копалин, при виробництві косметичних препаратів та в інших технологічних процесах.

На даний час при вимірюванні поверхневих властивостей рідин широкого застосування набули методи, основані на дослідженні форм осесиметричних менісків рідини. Для контролю поверхневого натягу (ПН) та крайового кута змочування (ККЗ) рідин і розчинів ПАР пропонується удосконалений метод розгорнутого меніска, на основі чого розроблено та виготовлено прилад, загальний вигляд якого зображено на рис. 1.

За допомогою розробленого приладу 1 отримують зображення 2 (рис. 1) розгорнутого меніска рідини, що утворений навколо зануреного у досліджувану рідину циліндричного стержня, виділяють координати точок контуру меніска, підбирають найбільш подібний до експериментального теоретичний контур розгорнутого меніска, на основі чого отримують значення ПН та ККЗ [1].

Постановка проблеми. Розрахунок невизначеності результатів вимірювання поверхневого натягу рідин удосконаленим методом розгорнутого меніска і приладом для дослідження поверхневих властивостей

проводився згідно рекомендації [2, 3] та інструкції [4], що встановлюють загальні правила оцінювання і представлення невизначеності вимірювання.

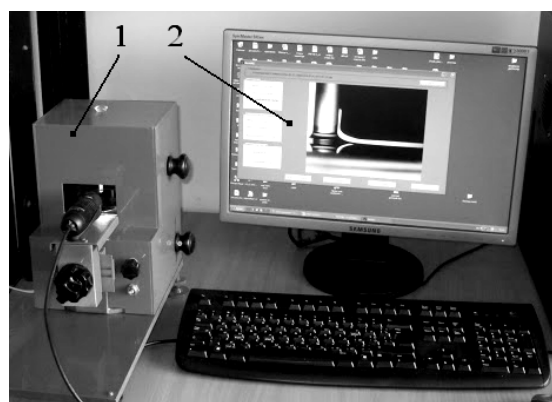


Рис. 1. Установа для контролю поверхневого натягу та крайового кута змочування рідин

На рис. 2 зображено схему обчислення сумарної стандартної невизначеності $u_c(\sigma)$ на основі розрахунку внесків стандартних невизначеностей вхідних величин, що присутні при вимірюваннях методом розгорнутого меніска і приладом для дослідження поверхневих властивостей розчинів ПАР. Всі невизначеності, що виникають при вимірюванні ПН методом розгорнутого меніска за допомогою розробленого приладу умовно можна поділити на дві групи: до першої відносяться невизначеності, що виникають при роботі із приладом 1 (рис. 2), до другої відносяться невизначеності самого методу розгорнутого меніска 2 (рис. 2).

Невизначеності, що відносяться до приладу, обчислюються за допомогою стандартних процедур [5, 6]. Проте, чіткий алгоритм розрахунку невизначеностей, що відносяться до методу розгорнутого меніска, відсутній.

Таким чином, **метою** даної статті є розроблення процедури розрахунку невизначеності методу розгорнутого меніска, зокрема обчислення невизначеності, що виникає при побудові теоретичних контурів розгорнутого меніска.

Основна частина

При аналізі процесу вимірювання поверхневого натягу методом розгорнутого меніска було досліджено [5, 6], що на результат вимірювання поверхневого натягу методом розгорнутого меніска впливають такі стандартні невизначеності вхідних величин (рис. 2): невизначеність визначення різниці густин $\Delta\rho$ фаз рідина – газ $u(\sigma(\Delta\rho))$, що включає невизначеності вимірювання густини досліджуваної рідини $u(\rho_\alpha)$ і повітря над нею $u(\rho_\beta)$; невизначеність

вимірювання радіуса r зануреного стрижня $u(\sigma(r))$, яка включає невизначеність засобу вимірювання радіуса $u_B(r)$ і невизначеність результату визначення радіуса циліндра $u_A(r)$ на основі статистичних даних; невизначеність виділення контуру розгорнутого меніска із отриманого його цифрового зображення $u(\sigma(x, z))$, що включає невизначеність отримання координат контуру профілю меніска у цифровому форматі $u_{pix}(x, z)$ та невизначеність коефіцієнта перетворення оптичної системи $u(K_{opt})$; невизначеність чисельного методу Рунге–Кутта розв’язання системи диференціальних рівнянь, що описують розгорнутий меніск, з метою побудови теоретичного контуру розгорнутого меніска $u(\sigma_{RK})$, яка включає невизначеності $u_B(x_{RK})$ і $u_B(z_{RK})$ результатів чисельного інтегрування при визначенні координат x і z контуру; невизначеність підбору теоретичного контуру, подібного до експериментального $u(\sigma(E_{xz}))$; невизначеність заокруглення результатів при обчисленні на ЕОМ $u(\sigma(md))$.

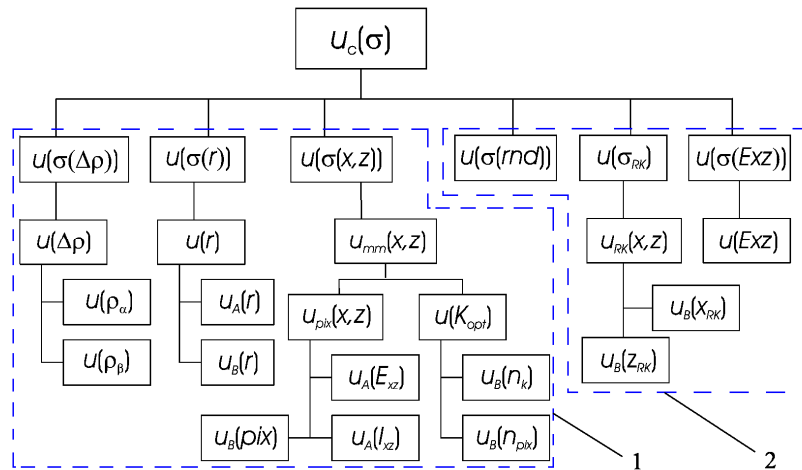


Рис. 2. Складові сумарної стандартної невизначеності вимірювань поверхневого натягу удосконаленим методом (2) і приладом (1)

При дослідженні поверхневих властивостей рідин удосконаленим методом розгорнутого меніска виникають невизначеності при побудові теоретичного контуру розгорнутого меніска і підборі подібного теоретичного контуру до експериментального.

Теоретичний контур отримують за допомогою чисельного інтегрування системи диференціальних рівнянь (1), що описують кривизну розгорнутого меніска (рис. 3), виведених на основі рівнянь капілярності Лапласа:

$$\begin{cases} dx/d\varphi = -\cos\varphi / (z/a^2 + \sin\varphi/x); \\ dz/d\varphi = \sin\varphi / (z/a^2 + \sin\varphi/x), \end{cases} \quad (1)$$

де (x, z) – координати деякої точки контуру, φ – кут між дотичною до профілю меніска в точці (x, z) та віссю ординат, $a^2 = \gamma/(\Delta\rho g)$ – капілярна стала [7].

При цьому враховують деякі початкові умови та кінцеві умови, за яких при віддаленні від початку координат вертикальна координата z та кут φ прямують до нуля ($z \rightarrow 0, \varphi \rightarrow 0$), тобто меніск асимптотично переходить у горизонтальну площину.

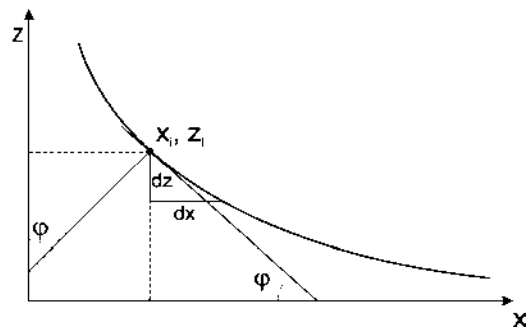


Рис. 3. Частина профілю розгорнутого меніска та основні параметри, що його характеризують

Процес здійснення розрахунків подібних теоретичних контурів до експериментального контуру розгорнутого меніска встановлений таким чином, щоб середнє квадратичне відхилення точок експериментального контуру від теоретичного не перевищувало значення 10^{-3} мм:

$$\bar{E}_{x,z} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(x_{ei} - x_i)^2 + (z_{ei} - z_i)^2]}{(n-1)}} \leq 10^{-6} \text{ м}, \quad (2)$$

де x_{ei}, z_{ei} – координати точки експериментального контуру; x_i, z_i – координати точки теоретичного контуру розгорнутого меніска; n – кількість точок, що порівнюються.

Таким чином невизначеність підбору подібного теоретичного контуру розгорнутого меніска до експериментального рівна:

$$u(E_{xz}) = \bar{E}_{xz} / \sqrt{3} = 0,577 \cdot 10^{-6} \text{ м}. \quad (3)$$

На невизначеність побудови теоретичного меніска мають значний вплив неточності, що виникають у процесах заокруглення та обмеження [8,9].

Неточність в результаті заокруглення виникає в процесі обчислень на ПЕОМ. В розробленій програмі для обчислення контурів використовують тип з фіксованою крапкою Real, розмір мантиси якого складає 16 цифр. Таким чином 16-та значуща цифра буде заокруглюватись під час обчислень. Абсолютна похибка ΔE заокруглення в такому випадку не буде перевищувати 10^{-14} .

Невизначеність заокруглення в результаті обчислень на ЕОМ дорівнює, враховуючи рівномірний закон розподілу, $u(\text{rnd}) = 10^{-14} / \sqrt{3} = 5,77 \cdot 10^{-15}$, що є у порівнянні з іншими невизначеностями незрівнянно малою, а тому нехтуємо.

Чисельне інтегрування системи (1) здійснюють за допомогою методу Рунге-Кутта 4-го порядку, при чому важливим є вибір кроку інтегрування, що впливає на отримані результати. Абсолютна похибка заокруглення на одному кроці інтегрування є досить малою, але при значних об'ємах обчислень, відбувається накопичення похибок заокруглення. Таким чином, сумарне значення невідповідності заокруглення може бути суттєвим. При меншому кроці інтегрування кількість кроків зростає і зростає сумарне значення похибки заокруглення, а сумарна похибка обмеження зменшується. Таким чином, вибравши оптимальне значення кроку інтегрування, можна досягнути мінімального значення невизначеності інтегрування системи (1).

Інформативним параметром для оцінювання точності методу є сумарна невідповідність у кінці інтервалу, оскільки похибки заокруглення і обмеження накопичуються на кожному кроці і досягають свого максимального значення при останньому кро-

ці інтегрування. Якщо відомі кінцеві умови чисельного інтегрування, то дана кінцева загальна невідповідність розраховується таким чином [9]:

$$E(y(b), h) = |y(b) - y_M|, \quad (4)$$

де $y(b)$ – дійсне значення функції в кінці інтервалу $[a, b]$, h – крок інтегрування, y_M – обчислене значення функції на останньому кроці інтегрування (M – кількість кроків інтегрування h , $M = (b - a) / h$).

Враховуючи кінцеву умову інтегрування ($z \rightarrow 0$ при $\varphi = 0$) системи диференціальних рівнянь капілярності (1) кінцева загальна невідповідність для функції $z(\varphi)$ в залежності від величини кроку на інтервалі $[\varphi_0, 0]$ матиме вигляд:

$$E_{\text{int}}(z_{(\varphi=0)}, h) = |z_{(\varphi=0)} - 0| = z_{(\varphi=0)}, \quad (5)$$

а невизначеність, що виникла в результаті чисельного інтегрування методом Рунге-Кутта, враховуючи рівномірний закон розподілу значень координати z в кінці інтервалу дорівнює

$$u(z_{\text{RK}}) = E_{\text{int}}(z_{(\varphi=0)}, h) / \sqrt{3} = z_{(\varphi=0)} / \sqrt{3}. \quad (6)$$

Для знаходження кінцевої загальної невідповідності залежності $x(\varphi)$ як чисельний розв'язок першого рівняння системи (1) необхідно використати формулу Річардсона [9], оскільки $x_{(\varphi=0)} \rightarrow \infty$ і точне значення $x(\varphi)$ в кінці інтервалу невідоме. Найкраще наближення $x_{(\varphi=0)}$ має вигляд:

$$x(\varphi = 0) \approx (16x_h - x_{2h}) / 15, \quad (7)$$

де x_h, x_{2h} – розраховані значення $x(\varphi)$ в кінці інтервалу із кроком h та $2h$ відповідно. Тоді значення кінцевої загальної похибки для $x(\varphi)$ при інтегруванні із кроком h дорівнює

$$E_{\text{int}}(x_{(\varphi=0)}, h) = |x_{(\varphi=0)} - x_h| = |x_h - x_{2h}| / 15 \quad (8)$$

і, відповідно, невизначеність інтегрування по координаті x :

$$u(x_{\text{RK}}) = E_{\text{int}}(x_{(\varphi=0)}, h) / \sqrt{3} = |x_h - x_{2h}| / (15\sqrt{3}). \quad (9)$$

Були розраховані при різних кроках інтегрування невизначеності $u(x_{\text{RK}})$ та $u(z_{\text{RK}})$. На основі цього було встановлено, що невизначеність $u(z_{\text{RK}})$ зростає із зростанням кроку інтегрування h , а невизначеність $u(x_{\text{RK}})$ спадає із зростанням кроку інтегрування. Таким чином можна підібрати оптимальний крок інтегрування, для якого сумарне значення цих невизначеностей буде мінімальним.

Було досліджено, що при кроках інтегрування $h = \pi / 2000 \dots \pi / 400$ невизначеності $u(x_{\text{RK}})$ і $u(z_{\text{RK}})$ не перевищували $1,9 \cdot 10^{-8}$ м та $1,3 \cdot 10^{-8}$ м відповідно.

Сумарна невизначеність чисельного інтегрування була розрахована так:

$$u_{RK}(x, z) = \sqrt{(u(x_{RK}))^2 + (u(z_{RK}))^2} = \sqrt{(1,9 \cdot 10^{-8})^2 + (1,3 \cdot 10^{-8})^2} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ (m)} \quad (10)$$

Оцінка внеску невизначеності $u_i(y)$ кожної вхідної величини приймалась рівною виміряній змінній вихідної величини Y , що викликана зміною заданої вхідної величини X_i на її невизначеність $u(x_i)$, при цьому значення інших вхідних величин підтримувались сталими.

Внески невизначеності чисельного інтегрування диференціальних рівнянь капілярності та невизначеності підбору подібного теоретичного контуру у сумарну невизначеність, обчислені експериментальним методом, дорівнюють, відповідно:

$$u(\sigma_{RK}) = 0,82 \cdot 10^{-4} \text{ мН/м}, \quad u(\sigma(E_{xz})) = 0,15 \cdot 10^{-2} \text{ мН/м}.$$

Сумарна невизначеність методу розгорнутого меніска при контролі поверхневих властивостей рідин запропонованим приладом дорівнює

$$u_{\text{мет}}(\sigma) = \sqrt{(u(\sigma_{RK}))^2 + (u(\sigma(E_{xz})))^2} = 0,15 \cdot 10^{-2} \text{ мН/м}.$$

ВИСНОВКИ

Розроблено процедуру розрахунку невизначеності методу розгорнутого меніска. Експериментальним методом обчислені внески невизначеності чисельного інтегрування системи диференціальних рівнянь капілярності та невизначеності підбору подібного теоретичного контуру у сумарну невизначеність методу. Розраховано сумарну невизначеність методу розгорнутого меніска.

Список літератури

1. Барна О.Б. Методика і установка для дослідження профілю розгорнутого меніска для визначення поверхневого натягу та крайового кута змочування / О.Б. Барна // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В.Далія. – № 18 (189). – 2012. – С. 20 – 28.
2. Оценивание неопределенности при проведении метрологических работ : ПМ X 33.1405 – 2005. – X.: ГП «Харьковстандартметрология», 2008. – 48 с. – (Методический документ по метрологии).
3. Захаров И.П. Оценивание неопределенности измерений: эволюция нормативной базы и основных подходов / И.П. Захаров, С.В. Водотыка // Системы обработки информации. – X. : ХУПС, 2009. – Вып. 5(79). – С. 9 – 14.
4. Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения : ГОСТ Р 54500.3–2011 / Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 – М.: Стандартинформ, 2012. – 107 с.
5. Барна О.Б. Невизначеність виділення контуру розгорнутого меніска при дослідженні поверхневого натягу рідин / О.Б. Барна // Метрологія та прилади. – 2014. – № 1 (45). – С. 27 – 31.
6. Кісіль І.С. Метрологічний аналіз результатів вимірювання поверхневого натягу рідин приладом, що реалізує удосконалений метод розгорнутого меніска / І.С. Кісіль, О.Б. Барна // Методи та прилади контролю якості. – 2014. – № 1 (32). – С. 47 – 53.
7. Русанов А.И. Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400 с.
8. Мак-Кракен Д. Численные методы и программирование на фортране / Д. Мак-Кракен, У. Дорн. – М.: Мир, 1977. – 583 с.
9. Мэтьюз Д.Г. Численные методы. Использование MATLAB, 3-е издание / Дж.Г. Мэтьюз, К.Д. Финк. : Пер. с англ. – М.: Изд. «Вильямс», 2001. – 720 с.

Надійшла до редколегії 23.12.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф. І.С. Кісіль, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДА РАЗВЕРНУТОГО МЕНИСКА ПРИ КОНТРОЛЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

О.Б. Барна

Предложено устройство для контроля поверхностных свойств жидкостей, реализующее метод развернутого мениска. Описаны основные стандартные неопределенности входных величин, влияющие на результат измерения поверхностных свойств жидкостей предложенным прибором. Данные неопределенности разделены на две группы - неопределенности, возникающие при работе с прибором и неопределенности метода развернутого мениска. Предложена процедура расчета неопределенности метода развернутого мениска. Основное внимание уделено вычислению неопределенности, возникающей при построении теоретических контуров развернутого мениска численным методом интегрирования системы дифференциальных уравнений капиллярности. Рассчитана суммарная неопределенность метода развернутого мениска.

Ключевые слова: метод развернутого мениска, поверхностное натяжение, неопределенность, численный метод интегрирования.

METROLOGICAL ANALYSIS OF EXTERNAL MENISCUS METHOD IN LIQUIDS SURFACE PROPERTIES CONTROL

O.B. Barna

There is proposed a device for control of liquids surface properties which implements the external meniscus method. There are described the standard uncertainties of the input variables affecting the liquids surface properties measurement by proposed device. These uncertainties are divided into two groups - the uncertainties of proposed device and the uncertainties of external meniscus method. There is proposed the procedure of external meniscus method uncertainty calculating. Special attention is paid to the uncertainty calculation of theoretical contours of external meniscus by the numerical integration the system of differential equations of capillarity. There is calculated the total uncertainty of the external meniscus method.

Keywords: external meniscus method, surface tension, uncertainty, numerical integration method.