Івано–Франківський національний технічний
університет нафти і газу

На правах рукопису

Малько Анастасія Олександрівна

УДК 691.3.07

КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО–АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РІДИННИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ДИНАМІЧНИМ ПОВЕРХНЕВИМ НАТЯГОМ

Спеціальність 05.11.13 – Прилади і методи контролю та визначення складу речовин

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Цей примірник дисертації ідентичний за змістом з іншими примірниками, які подані до спец. вченої ради Д20.052.03.
Вчений секретар спец. вченої ради Д20.052.03
М. Франчук
02.01.13.

Науковий керівник:
доктор технічних наук,
професор Кісіль І. С.

Івано–Франківськ – 2013

Д472

ЗМІСТ

ВСТУП 4

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН І ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ КОНЦЕНТРАЦІЇ 10

1.1. Обґрунтування необхідності контролю концентрації поверхнево - активних речовин у розчинах 10

1.2. Аналіз методів контролю концентрації поверхнево-активних речовин у розчинах 13

1.3. Суть фізико - хімічного процесу адсорбції поверхнево - активних речовин на поверхню розділу фаз рідина-газ. 17

1.4. Аналіз відомих методів і засобів вимірювання поверхневого натягу, що можуть бути використані при визначення концентрації поверхнево-активних речовин у рідинах 21

Обґрунтування і вибір напрямку дослідження 40

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДУ ПУЛЬСУЮЧОГО МЕНІСКА ДЛЯ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО–АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РІДИНАХ 42

2.1. Суть методу пульсуючого меніска 42

2.2. Математична модель процесу росту поверхні меніска на межі розділу рідина газ 44

2.3. Особливості зміни параметрів бульбашки при переході через екстремальні стани 55

2.4. Моделювання процесу пульсації меніска в околі максимального тиску в ньому 62

Висновки до другому розділу 80

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ ПРИЛАДУ ДЛЯ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РІДИННИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ДИНАМІЧНИМ ПОВЕРХНЕВИМ НАТЯГОМ..... 81

3.1. Розроблення структурної схеми приладу ВКР-1 81

3.2. Технічна реалізація основних структурних блоків приладу ВКР–1 83

3.3. Інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних приладу ВКР–1 з гідростатичною компенсацією глибини занурення капіляра 95

3.4. Особливості програмного забезпечення роботи приладу ВКР–1 102

3.5. Контроль концентрації розчинів ПАР приладом ВКР–1 110

Висновки до третьому розділу 114

РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИЛАДУ ВКР-1 115

4.1. Аналіз складових похибки приладу ВКР-1 115

4.2. Оцінка інструментальних і методичних похибок приладу ВКР-1. 116

4.3. Похибка визначення концентрації поверхнево-активних речовин у розчинах за поверхневим натягом на межі розділу рідина-газ 123

4.4. Вірогідність контролю концентрації ПАР 125

4.5. Результати метрологічного аналізу приладу ВКР-1 129

Висновки по четвертому розділу 130

РОЗДІЛ 5. ВИПРОБУВАННЯ ПРИЛАДУ ВКР–1 131

5.1. Методика лабораторних випробувань приладу ВКР-1 131

5.2. Результати лабораторних випробувань приладу ВКР-1 і їх аналіз 133

5.3. Випробування приладу ВКР–1 на реальних розчинах ПАР 142

Висновки по п’ятому розділу: 147

ВИСНОВКИ 148

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 150

ДОДАТКИ 164

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день поверхнево-активні речовини (ПАР) використовуються майже у всіх галузях промисловості, сільському господарстві, медицині тощо. Основною властивістю ПАР є їх здатність впливати на процес взаємодії контактуючих фаз. Це обумовлює їх використання як миючих засобів, як допоміжних речовин в технологічних процесах флотації руд, нафтогазовидобутку, буріння свердловин, а також при виробництві штучних волокон, каучуку, пластмас, в целюлозно-паперовій та інших галузях. З іншого боку, стійка тенденція до збільшення об'ємів виробництва і використання ПАР та постійне поповнення їх асортименту є причиною того, що ця група речовин серед забруднювачів навколишнього середовища займає одне з перших місць.

Основним проявом застосування розчинів ПАР як в позитивному, так і в негативному впливах є зменшення поверхневого натягу (ПН) на межі розділу фаз. Причому характеристика зміни ПН від моменту утворення поверхні розділу фаз до настання рівноважного стану має виражений динамічний характер і визначається якісним і кількісним показниками, відповідно, хімічним складом і концентрацією ПАР у розчинах. Все це обумовлює необхідність дослідження динамічного ПН (залежності ПН на межі розділу фаз від часу її існування) і, відповідно, контролю концентрації ПАР у розчинах при їх технологічному застосуванні та оцінці негативного впливу на довкілля.

Існуючі, на теперішній час, методи та прилади орієнтовані в основному на лабораторні умови експлуатації, вимагають багато часу для підготовки і проведення кожного аналізу, мають високу вартість і мало придатні для оперативного екологічного контролю за станом довкілля. Тому розробка нової методології контролю концентрації ПАР за динамічним ПН, яка б відповідала точності вимірювання ПН за методом максимального тиску у бульбашці і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки), є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких знайшли відображення в дисертаційній роботі, виконувались здобувачем відповідно до плану навчання в аспірантурі на кафедрі методів контролю якості і сертифікації продукції Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ) та держбюджетної теми ІФНТУНГ Д 17–12–П "Розроблення новітніх методів і систем експрес контролю наявності поверхнево – активних речовин у стічних водах, водоймищах і річках "(РК 0109U008878), де автор була виконавцем розділів, пов'язаних із розробленням методів і засобів для вимірювання поверхневих властивостей на межах розділу фаз рідина – газ і контролю концентрації у стічних водах, водоймищах і річках.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є підвищення оперативності контролю концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН шляхом розроблення теоретичних і методологічних основ запропонованого методу пульсуючого меніска.

Відповідно до цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

– провести аналіз відомих методів визначення концентрації ПАР у розчинах на предмет обґрунтування доцільності напрямку визначення концентрації ПАР за динамічним ПН;

– провести порівняльний аналіз відомих методів дослідження динамічного ПН та їх технічних реалізацій на предмет перспективи методу пульсуючого меніска;

– розробити і дослідити математичну модель процесу пульсації рідинного меніска в околі максимального тиску у ньому;

– розробити метод пульсуючого меніска для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН;

– розробити та виготовити прилад для контролю концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом пульсуючого меніска;

– здійснити метрологічний аналіз розробленого методу і приладу для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом

пульсуючого меніска, а також розробити методику метрологічного забезпечення приладу.

– провести лабораторні і натурні випробування розробленого приладу контролю концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом пульсуючого меніска.

Об'єктом дослідження є процес контролю вмісту ПАР у водних стоках промислових підприємств, річках, водоймищах, тощо.

Предметом дослідження є метод пульсуючого меніска для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі для розв'язання поставлених задач використовувалися теорія капілярності Лапласа, числові методи розв'язку диференційних рівнянь з крайовими умовами методом прицілювання, теорія подібності для порівняння капілярних поверхонь в процесі зміни об'єму бульбашки, методи теорії похибок та невизначеності вимірювань.

Наукова новизна отриманих результатів:

– вперше розроблена математична модель процесу пульсації меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра в околі максимального тиску у ньому у замкнутій газовій системі;

– вперше за результатами моделювання процесу пульсації меніска теоретично обґрунтовані умови виникнення явища гістерезисна з стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра;

– вперше розроблений метод пульсуючого меніска для визначення динаміки ПН і контролю концентрації ПАР у водних розчинах з можливістю існування однієї пульсуючої поверхні розділу фаз рідина-газ;

– вдосконалений метод гідростатичної компенсації глибини занурення вимірювального капіляру при вимірюванні ПН.

Практичне значення отриманих результатів:

– розроблено методологію дослідження динамічного ПН за методом пульсуючого меніска;

– розроблено і виготовлено прилад ВКР–1 для дослідження динамічного ПН та визначення концентрації ПАР у водних розчинах на основі виміряних значень ПН на межі розділу рідина - газ за методом пульсуючого меніска;

– розроблено алгоритм управління процесом вимірювання ПН методом пульсуючого меніска, здійснена його програмна реалізація, що дозволяє проводити вимірювання та обробляти отриману інформацію в автоматичному режимі;

– впроваджено прилад ВКР–1 для контролю концентрації ПАР у викачаних із свердловин розчинах після відділення нафти на вміст залишків деемульгатора на родовищах ПАТ "Укрнафта".

Особистий внесок здобувача. Основні положення та результати, що виносяться на захист отримані автором самостійно [1-9]. У роботах, які опубліковані у співавторстві, здобувачеві належать: дослідження математичної моделі процесу пульсації меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра в околі максимального тиску у ньому [2,7,10 - 16], вдосконалено метод визначення концентрації за динамічним ПН [4,5,8, 17-20], розроблено прилад та проведено комплекс експериментальних досліджень динамічного ПН водних розчинів ПАР і концентрації поверхнево-активних речовин [6,9,21- 23].

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: І студентській науково – технічній конференції „Приладобудування: стан і перспективи» присвячена 110–річчю НТУУ „КПІ” (м. Київ) – 2008 р.; V і VI міжнародних науково–технічних конференціях „Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання ” (м. Івано–

Франківськ) – 2008 р. і 2011 р.; II науково-практичній конференції „Методи і засоби неруйнівного контролю промислового обладнання ” (м. Івано–Франківськ) – 2009 р.; XXI і XXII відкритих науково–технічних конференціях молодих науковців і спеціалістів "Проблеми корозійно–механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи" (м. Львів) – 2009р. і 2011р.; IX, X і XI науково–практичних конференціях „Приладобудування 2010 (2011, 2012): Стан і перспективи ” (м. Київ) – 2010 р., 2011 р., 2012 р.; науково – технічній конференції „Підвищення ефективності буріння та інтисифікації нафтовидобутку на родовищах України ”(м. Івано–Франківськ) – 2010 р.; VI науково–практичній конференції студентів та аспірантів «Ефективність інженерних рішень у приладобудуванні» (м. Київ) – 2010 р.; XV міжнародній науково – технічній конференції „Dynamical system modeling and stability investigation ” (м. Київ) – 2011 р.; всеукраїнській науково – технічній конференції „Математичне моделювання та математична фізика ” (м. Кременчук) – 2011 р.; XVI міжнародному молодіжному форумі „Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке ” (м. Харків) – 2012 р.; XV міжнародному симпозіумі студентів і молодих вчених “Advances in chemicsl and mechanical engineering”, (м. Гданськ) – 2012 р.; VIII міжнародній конференції «Стратегия качества в промышленности и образовании», (Варна) – 2012 г.; VIII міжнародній науково–технічній конференції „Метрологія та вимірювальна техніка „Метрологія 2012 ” ” (м. Харків) – 2012р.

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 23 наукові роботи, з яких 6 статей у фахових наукових виданнях, що входять до переліку ВАК України, 1 патент України на корисну модель, 16 тез доповідей на н/т конференціях.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів основної частини, висновків, переліку використаної літератури та 10 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 220 сторінок, з яких основний зміст викладено на 149 сторінках друкованого тексту, 57

рисунках і 9 таблицях. Список використаних джерел складається із 109 найменувань.

РОЗДІЛ 1
АНАЛІЗ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН і ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ КОНЦЕНТРАЦІЇ

1.1. Обґрунтування необхідності контролю концентрації поверхнево - активних речовин у розчинах

Поверхнево – активні речовини (ПАР) – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідини (ПН) на границі розділу фаз (рідина-газ, рідина-рідина, рідина-тверде тіло). Молекули ПАР концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) на поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію. В загальному: ПН - це робота оберненого процесу утворення одиниці міжфазної поверхні на межі фаз.

Масове виробництво ПАР почалося ще на початку двадцятого століття і на сьогоднішній день існує величезна кількість їх різновидів, так у 2011 році загальний об'єм виробництва даних речовин склав біля 20 мільйонів тон і за прогнозами в майбутньому кількість їх виробництва щорічно збільшуватиметься на 6,1% [24].

ПАР — зазвичай амфіфільні органічні сполуки (термін амфіфільні означає, що вони містять як гідрофільні групи («хвости»), так і гідрофобні групи («головки»)). Через таку будову вони розчинюються як у неполярних жирах і органічних розчинниках, так і у воді. Фундаментальною властивістю ПАР є дифільність їх молекул: одна частина молекул гідрофобна та неполярна, яка зазвичай являє собою вуглеводний радикал, який не споріднений з водою; інша частина молекули – гідрофільна, яка полярна і споріднена з водою.

В залежності від природи полярної групи та її здатності до електролітичної дисоціації молекули ПАР поділяються на [25]:

– неіоногенні, тобто ті, що не дисоціюють на іони у водному середовищі. (етиловані спирти, кислоти, алкіфеноли, ефіри, сахарози, тощо);

– іоногенні, тобто ті, що дисоціюють у водному середовищі, поділяються, в свою чергу, на аніонні, що утворюють в розчині поверхнево – активні аніони (від'ємні зарядженні іони) та гідратовані катіони;

– амфолітні – це сполуки, що мають декілька полярних груп, які в розчині в залежності від умов можуть іонізуватися з утворенням довгих ланцюжків аніонів чи катіонів.

ПАР знайшли своє використання в хімічній і нафтохімічній промисловості, в агропромисловому комплексі [26], для підвищення видобутку корисних копалин [27], при виробництві косметичних препаратів [28 – 29], та в ряді інших технологічних процесах. Їх застосовують для різних цілей: в якості миючих агентів [30], для стабілізації дисперсних систем – емульсій, пін, суспензій, для пониження міцності поверхні оброблюваних матеріалів, флотації [31], для покриття поверхонь з метою гідрофобізації при нафтовидобутку [32], як компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів, і т. д.

Широкий спектр застосування, ПАР спричиняють негативну дію на екологію і організм людини. Значну частину антропогенного навантаження, що припадає на поверхневі водні об'єкти, складають стічні води, що містять синтетичні поверхнево – активні речовини (СПАР), які входять до складу усіх господарсько - побутових і більшості промислових стічних вод. Ці показники мають контролюватися законодавством [33]. Потрапляючи у водойми, ПАР активно беруть участь в процесах перерозподілу і трансформації інших забруднюючих речовин (таких як хлорофос, анілін, цинк, залізо, бутилакрилат, канцерогенні речовини, пестициди, нафтопродукти, важкі метали та ін.), активізуючи їх токсичну дію.

Більшість ПАР і продукти їх розпаду токсичні для різних груп гідробіонтів [34]: мікроорганізмів (0,8 – 4,0 мг/дм^3), водоростей та водної флори (0,5 – 6,0 мг/дм^3), безхребетних (0,01 – 0,9 мг/дм^3) навіть в малих концентраціях, особливо при хронічній дії. ПАР здатні накопичуватися в організмі і викликати безповоротні патологічні зміни.

Багатьма дослідниками відзначається залежність міри і характеру впливу ПАР на водні організми від хімічної структури речовин. Найбільш сильний негативний вплив чинять алкіларілсульфонати [35], тобто речовини, що мають у своїй молекулі бензолове кільце, та деякі неіоногенні речовини. Найменш токсичні ПАР на основі полімерів, дещо токсичніші алкілсульфати і алкілсульфонати [36]. З'єднання, що мають прямий бічний ланцюг, токсичніші, ніж речовини з сильно розгалуженим вуглецевим ланцюгом.

Враховуючи вищесказане можна сказати контроль концентрації ПАР грає важливу роль, не лишень при їх викиді у стічні води, а й при їх виробництві, використанні у технологічних процесах, очищенні водойм та інших процесах. Гранично допустима концентрація (ГДК) ПАР у воді водойм України складає 0,5 мг/дм^3, неіоногенних – 0,1 мг/дм^3 [33]. Контролем вмісту ПАР у стічних водах в Івано-Франківській області займається державна екологічна інспекція, використовуючи хімічний аналіз водної проби.

Усі розчинні речовини за їхньою здатністю адсорбуватися на межі рідина – повітря можна розділити на поверхнево - активні та поверхнево - інактивні (ПІАР) [37], відповідно, ті, що знижують ПН і ті що його збільшують або не змінюють.

До того ж ПН розчину є важливим параметром не тільки при визначені концентрації ПАР, але і при створені розчинів необхідної концентрації у технологічних процесах. Отже вимірювання ПН та контроль концентрації ПАР різного походження застосовується в різних галузях людської життєдіяльності. Зокрема в нафтовидобутку є необхідним розроблення розчинів ПАР, що мають певне значення ПН для інтисифікаціїї видобутку нафти із свердловин. В медицині вимірювання ПН біологічних рідин (крові, лімфи, ліквору, жовчі, плазми, сироватки, сечі, навколоплідної рідини) і визначення вмісту біологічних ПАР [38–39] є новим методом лабораторної діагностики захворювань людини. Також важливе значення вимірювання ПН має у галузі виробництва цукру [40–41], де ПАР використовуються в процесах миття цукрової сировини, при інтенсифікації цукрування, для

припинення спінювання, підвищення швидкості кристалізації цукру. Тут збільшення концентрації ПАР здебільшого знижує якість розчинів та призводить до їх економічно невиправданої витрати, що підвищує собівартість того чи іншого процесу. Тому виникає потреба підвищення вірогідності контролю ПН для забезпечення високої якості розчинів в результаті встановлення концентрації ПАР.

1.2. Аналіз методів контролю концентрації поверхнево-активних речовин у розчинах

На даний час існують різні методи контролю концентрації ПАР у рідині, як для якісного, так і для кількісного аналізу. Найпоширенішими з них є: фотометричний, хроматографічний і хімічний для якісного аналізу, визначення концентрації за значенням поверхневого натягу та електричний (для великих концентрацій) для кількісного.

Фотометричні методи аналізу рідини на вміст ПАР розрізняють на методи для контролю на вміст аніоноактивних ПАР (АПАР) і контролю катіоноактивних ПАР (КПАР).

Метод для контролю на вміст АПАР базується на екстракції з проби води хлороформом іонних пар АПАР з барвником (трипафлавін, акридинового жовтого або акридинового помаранчевого) і визначенні концентрації АПАР за інтенсивністю флуоресценції отриманого екстракту, що реєструється флуориметром [42]. Або в іншому варіанті контроль на вміст аніонних ПАР базується на утворенні в лужному середовищі асоціатів АПАР з метиленовим синім та екстракції цих асоціатів хлороформом з наступною обробкою отриманого екстракту кислотою для усунення чинників, що заважають в визначенні концентрації АПАР за оптичною густиною отриманого екстракту спектрофотометром [42].

Метод для контролю на вміст КПАР базується на екстракції з проби води хлороформом іонних пар КПАР з барвником (еозин) і визначенні концентрації КПАР за інтенсивністю флуоресценції отриманого екстракту,

що реєструється флуориметром [42].

Розглянуті фотометричні методи є досить точними (можлива масова доля концентрації ПАР 0,001%), але вони потребують дорогого і точного устаткування, а також забезпечення лабораторних умов для проведення вимірювань. Також слід зазначити, що в дослідженнях використовується багато хімічних речовин, тому вимірювання за даними методами може проводити лишень людина, яка має відповідну кваліфікацію.

Хроматографічні методи визначення концентрації ПАР використовують переважно для аналізу КПАР та дозволяють визначити загальний вміст КПАР у речовині і його якісний склад [43] (різновидність хроматографічних методів (табл. 1.1) пов'язана з видом досліджуваних речовин, їх розчинністю і компонентним складом). Хроматографія – динамічний сорбційний метод розділення і аналізу сумішей речовин. Грунтується на розподілі речовин між двома фазами – нерухомою (тверда фаза або рідина, пов'язану з інертним носієм) і рухомою (газова або рідка фаза, елюент).

Розділення речовин досягається в результаті ряду сорбційно - десорбційних процесів, які проходять при взаємодіях: суміш речовин – рухома фаза, рухома фаза – стаціонарна фаза.

Умовою розділення є різна сорбційна здатність стаціонарної фази по відношенню до окремих компонентів розділюванної суміші. В результаті хроматографічного розділення речовин можна провести якісне і кількісне визначення їх без особливих додаткових операцій. Сутність хроматографічного аналізу зводиться до наступного. В колонку (на тонкий шар сорбенту) наносять невеликий об’єм розділюванної суміші (об’єм нерухомої фази повинен бути набагато більшим ніж розділювана проба). Компоненти проби сорбуються у верхніх шарах сорбенту, компоненти, які сорбуються менше, як правило переміщуються вздовж колонки швидше ніж ті, що сорбуються сильніше. Для повного розділення компонентів сумішей первинну хроматограму проявляють, тобто промивають колонку розчинником. Під час проявлення хроматограми відбувається розділення

змішаних зон на зони, в яких знаходяться індивідуальні речовини та переміщення цих зон вздовж колонки. Речовини, які мають більші значення коефіцієнтів розподілення між рухомою і нерухомою фазами, рухаються швидше вздовж колонки і при достатньому промиванні колонки рухомою фазою будуть виходити з неї швидше. Після розділення фракції фільтрату, які містять окремі компоненти суміші, піддають кінцевому визначенню. Для цього використовують детектори в яких для визначення компонентів суміші використовують такі фізичні властивості, як теплопровідність, електропровідність, поглинання випромінювань, теплота згорання та ін.

Таблиця 1.1

Хроматографічні методи визначення концентрації ПАР

Назва методу	**Речовини, що підлягають дослідженню**	**Особливості методу**
1	2	3
Зворотно-фазова рідинна хроматографія (ЗФ РХ).	Використовується для розділення ПАР при наявності у рідині рухомої фази вмісту неорганічних солей.	Розділення КПАР оптимізують за допомогою варіювання іонної сили, зміни значення pH або підбирання протиіону в рухомій фазі.
Нормально-фазова рідинна хроматографія (НФ РХ).	Використовується у випадках дослідження важкорозчинних у воді солей.	Порядок елюювання КПАР в НФ РХ є зворотним до порядку елюювання в ЗФ РХ, тобто час утримування збільшується зі зменшенням частки алкільного радикалу в молекулі КПАР.
Іонообмінна хроматографія.	Використовується для аналізу складних за складом миючих засобів.	В якості рухомої фази використовують метанол, або суміш розчинників ацетонітрил – вода.
Хромато-мас-спектрометрія.	Використовується для контролю наявності алкіламонієвих ПАР.	Із речовини, приведеної в пароподібний стан, отримують йони, заряджені частіше усього позитивно, розділяють в залежності від величини співвідношення m/e,

Продовження табл. 1.1

1	2	3
		використовуючи придатний принцип розділення. Під співвідношенням m/e розуміють відношення маси йону m до його заряду e.
Метод твердофазної екстракції (ТФЕ).	Для простих за складом речовин, що містять КПАР.	Суть методу ТФЕ полягає в добуванні аналітів з рідкого зразка або екстракту шляхом їх концентрування на малій кількості (від десятків до сотень міліграм) адсорбційного матеріалу.
Тонко-шарова хроматографія (ТШХ).	Використовується для аналізу речовин, що містять КПАР і амфотерні ПАР.	Для ТШХ визначення амонійових основ рекомендується використовувати силікагелеві пластини.

Розглянуті хроматографічні методи (табл.1.1) є доволі точними, помилка визначення складає 5-10%, але підходять лишень для дослідження деяких видів ПАР. Потребують дорогого і складного устаткування та лабораторних умов вимірювання. Аналіз має проводити людина з відповідною кваліфікацією. До того ж завжди присутні втрати ПАР внаслідок їх адсорбції на внутрішніх частинах приладів.

Хімічні методи визначення ПАР базуються на проведенні відповідних стехіометричних і відтворюваних реакцій з реагентами і титруванні утвореного продукту або надлишку реагенту. Чутливість титрометричного визначення складає 10^{-10}% [44]. На даний час в більшості випадків хімічні методи витісняються сучасними інструментальними методами. Але титрометричні методи, тим не менш, не втратили своєї практичної цінності, так як необхідна апаратура для їх виконання є в усіх лабораторіях. Титрометричні методи корисні в тих випадках коли нема необхідності в систематичних визначеннях. Обладнання для проведення вимірювань відносно дешеве і не складне. Поряд з цим точність результатів визначення

Продовження табл. 1.1

1	2	3
		використовуючи придатний принцип розділення. Під співвідношенням m/e розуміють відношення маси йону m до його заряду e.
Метод гвердофазної екстракції (ТФЕ).	Для простих за складом речовин, що містять КПАР.	Суть методу ТФЕ полягає в добуванні аналітів з рідкого зразка або екстракту шляхом їх концентрування на малій кількості (від десятків до сотень міліграм) адсорбційного матеріалу.
Тонко-шарова хроматографія (ТШХ).	Використовується для аналізу речовин, що містять КПАР і амфотерні ПАР.	Для ТШХ визначення амонійових основ рекомендується використовувати силікагелеві пластини.

Розглянуті хроматографічні методи (табл.1.1) є доволі точними, помилка визначення складає 5-10%, але підходять лишень для дослідження деяких видів ПАР. Потребують дорогого і складного устаткування та лабораторних умов вимірювання. Аналіз має проводити людина з відповідною кваліфікацією. До того ж завжди присутні втрати ПАР внаслідок їх адсорбції на внутрішніх частинах приладів.

Хімічні методи визначення ПАР базуються на проведенні відповідних стехіометричних і відтворюваних реакцій з реагентами і титруванні утвореного продукту або надлишку реагенту. Чутливість титрометричного визначення складає 10^{-10}% [44]. На даний час в більшості випадків хімічні методи витісняються сучасними інструментальними методами. Але титрометричні методи, тим не менш, не втратили своєї практичної цінності, так як необхідна апаратура для їх виконання є в усіх лабораторіях. Титрометричні методи корисні в тих випадках коли нема необхідності в систематичних визначеннях. Обладнання для проведення вимірювань відносно дешеве і не складне. Поряд з цим точність результатів визначення

Продовження табл. 1.1

1	2	3
		використовуючи придатний принцип розділення. Під співвідношенням m/e розуміють відношення маси йону m до його заряду e.
Метод твердофазної екстракції (ТФЕ).	Для простих за складом речовин, що містять КПАР.	Суть методу ТФЕ полягає в добуванні аналітів з рідкого зразка або екстракту шляхом їх концентрування на малій кількості (від десятків до сотень міліграм) адсорбційного матеріалу.
Тонко-шарова хроматографія (ТШХ).	Використовується для аналізу речовин, що містять КПАР і амфотерні ПАР.	Для ТШХ визначення амонійових основ рекомендується використовувати силікагелеві пластини.

Розглянуті хроматографічні методи (табл.1.1) є доволі точними, помилка визначення складає 5-10%, але підходять лишень для дослідження деяких видів ПАР. Потребують дорогого і складного устаткування та лабораторних умов вимірювання. Аналіз має проводити людина з відповідною кваліфікацією. До того ж завжди присутні втрати ПАР внаслідок їх адсорбції на внутрішніх частинах приладів.

Хімічні методи визначення ПАР базуються на проведенні відповідних стехіометричних і відтворюваних реакцій з реагентами і титруванні утвореного продукту або надлишку реагенту. Чутливість титрометричного визначення складає 10^{-10}% [44]. На даний час в більшості випадків хімічні методи витісняються сучасними інструментальними методами. Але титрометричні методи, тим не менш, не втратили своєї практичної цінності, так як необхідна апаратура для їх виконання є в усіх лабораторіях. Титрометричні методи корисні в тих випадках коли нема необхідності в систематичних визначеннях. Обладнання для проведення вимірювань відносно дешеве і не складне. Поряд з цим точність результатів визначення

поверхневою активністю розчиненої речовини [25]. Адсорбція для ПАР у водних розчинах має додатній характер. Це явище виникає як наслідок того, що молекула ПАР має дифільну будову і складається з двох частин: полярної «головки» (групи: –COOH, $–NH_2$, –OH, $–NO_2$, –CNS та інші) і гідрофобного «хвоста». У воді розчиняється тільки полярна частина і молекули виштовхуються на поверхню.

ПН або поверхневу активність речовини при концентрації C визначають, зазвичай, графічно (рис.1.1), для цього слід провести дотичну до ізотерми ПН в потрібній точці, а для чисельного розрахунку обчислюється тангенс кута нахилу дотичної до осі концентрації α, тобто:

$$G = -\frac{d\sigma}{dC} = -tg\alpha\,. \tag{1.3}$$

За Ленгмюром [45] при максимальній величині адсорбції поверхня рідини «вкривається» мономолекулярним шаром молекул ПАР і гідрофобні «хвости» направлені перпендикулярно до поверхні. Якщо концентрація є малою, коли $C<<1/k$, тоді за формулою Ленгмюра [45]:

$$A=A_{гр}kC, \tag{1.4}$$

де A – питома адсорбція, моль/г; $A_{гр}$ – гранична адсорбція, моль/г; C – рівноважна концентрація адсорбанта, моль/л; k – адсорбційна константа.

Врахувавши вищесказане, можна зробити висновок, що ПН речовини, а відповідно і її поверхневу активність слід визначати при нескінченно малих концентраціях ПАР, бо з ростом концентрації поверхнева активність спадає.

Для водних розчинів жирних кислот залежність ПН від концентрації описується емпіричним рівнянням Шишковського [46]:

$$\Delta\sigma = b\cdot\ln\left(\frac{C}{K}+1\right), \tag{1.5}$$

де $\Delta\sigma$ – динамічний ПН, b і K – емпіричні постійні, до того ж слід вважати, що значення b є однаковим для усього гомологічного ряду (групи органічних сполук з однаковими хімічними властивостями й схожою будовою, що різняться однією або кількома групами CH_2 у складі вуглеводневої частини молекули ПАР), а величина K збільшується для кожного наступного члену

Продовження табл. 1.1

1	2	3
		використовуючи придатний принцип розділення. Під співвідношенням m/e розуміють відношення маси йону m до його заряду e.
Метод твердофазної екстракції (ТФЕ).	Для простих за складом речовин, що містять КПАР.	Суть методу ТФЕ полягає в добуванні аналітів з рідкого зразка або екстракту шляхом їх концентрування на малій кількості (від десятків до сотень міліграм) адсорбційного матеріалу.
Тонко-шарова хроматографія (ТШХ).	Використовується для аналізу речовин, що містять КПАР і амфотерні ПАР.	Для ТШХ визначення амонійових основ рекомендується використовувати силікагелеві пластини.

Розглянуті хроматографічні методи (табл.1.1) є доволі точними, помилка визначення складає 5-10%, але підходять лишень для дослідження деяких видів ПАР. Потребують дорогого і складного устаткування та лабораторних умов вимірювання. Аналіз має проводити людина з відповідною кваліфікацією. До того ж завжди присутні втрати ПАР внаслідок їх адсорбції на внутрішніх частинах приладів.

Хімічні методи визначення ПАР базуються на проведенні відповідних стехіометричних і відтворюваних реакцій з реагентами і титруванні утвореного продукту або надлишку реагенту. Чутливість титрометричного визначення складає 10^{-10}% [44]. На даний час в більшості випадків хімічні методи витісняються сучасними інструментальними методами. Але титрометричні методи, тим не менш, не втратили своєї практичної цінності, так як необхідна апаратура для їх виконання є в усіх лабораторіях. Титрометричні методи корисні в тих випадках коли нема необхідності в систематичних визначеннях. Обладнання для проведення вимірювань відносно дешеве і не складне. Поряд з цим точність результатів визначення

довше життя поверхні розділу фаз тим більша кількість молекул ПАР встигає адсорбуватися на ній. У випадку, коли об'єктом дослідження є мікроконцентрації ПАР, є необхідним збільшити час життя поверхні розділу фаз до часу, за який встигнуть адсорбуватися на поверхню всі молекули ПАР. Під час адсорбції молекул ПАР на поверхню розділу фаз значення ПН знижується, поки не досягає свого рівноважного значення, що свідчить про закінчення процесу адсорбції. Тому при досліджені вмісту ПАР у рідині за ПН є необхідним можливість збільшення часу вимірювання ПН до моменту, поки він не досягне свого рівноважного стану.



Рис.1.2 Гранична орієнтація молекул ПАР в поверхневому шарі

Слід також зауважити, що швидкість утворення адсорбуючого шару на границі розділу фаз рідина - газ залежить від виду і природи ПАР, так для синтетичних сполук вказана швидкість є більшою, ніж для інших.

Отже вимірювання рівноважного ПН може бути застосоване для визначення малих концентрацій ПАР, так як контрольований діапазон не утворює граничного вмісту молекул ПАР у поверхневому шарі рідини.

1.4. Аналіз відомих методів і засобів вимірювання поверхневого натягу, що можуть бути використані при визначення концентрації поверхнево-активних речовин у рідинах

1.4.1 Аналіз методів вимірювання поверхневого натягу і визначення концентрації поверхнево - активних речовин

Наявність ПН проявляється різноманітним чином, тому методи вимірювання ПН поділяються на статичні і динамічні. Статичними вважаються методи, в яких поверхня рідини знаходиться в рівновазі, тобто є

непорушною в момент вимірювання, якщо ж при вимірюванні поверхня розділу фаз руйнується або рухається – метод вважається динамічним. Крім цього окремо можна виділити напівстатичні методи в яких поверхня витримується до встановлення рівноваги, але при вимірюванні відбувається її руйнування [47].

В загальному випадку ПН може бути виміряний будь - яким методом, що дозволяє його визначити, а за допомогою залежності його значення від концентрації визначити наявність ПАР у рідині. Але серед існуючих на даний час методів вимірювання ПН є спеціально розроблені методи для визначення концентрації ПАР за значенням ПН, а саме: експрес - спосіб визначення наявності ПАР у воді, що базується на зменшенні ПН «вода - тверда поверхня» [48] та спосіб визначення малих концентрації ПАР, що базується на аналізі форми повітряної бульбашки фіксованого об'єму [49].

Експрес - спосіб визначення наявності ПАР у воді, що базується на зменшенні поверхневого натягу «вода - тверда поверхня». Дифільна структура обумовлює поверхневу активність ПАР, тобто їх здатність концентруватися на поверхні розділу фаз, викликаючи цим зниження ПН та зміну властивостей ПАР [48].

На межі фаз «тверде тіло - рідина - газ» здійснюється змочування твердого тіла. Цей процес характеризується крайовим кутом змочування θ, який розраховується, виходячи з формули [48]:

$$\cos\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тр}) / \sigma_{рг}, \qquad (1.9)$$

де θ – крайовий кут змочування, рад; $\sigma_{тг}$ – ПН на межі «тверде тіло – газ»; $\sigma_{тр}$ – ПН на межі «тверде тіло – рідина»; $\sigma_{рг}$ – ПН на межі «рідина – газ».

Із формули (1.9) випливає: зростання поверхневої енергії твердого тіла на межі з газом і зниження на межі з рідиною приводить до кращого змочування твердого тіла. Пояснюється це тим, що всі тіла за змочуваністю поділяються на гідрофільні (добре змочувані) з $\theta < 90°$ і гідрофобні з $\theta > 90°$. Повна змочуваність досягається за умови $\theta = 0°$ ($\cos 0° = 1$), повна незмочуваність – за $\theta = 180°$ ($\cos 180° = -1$) [48].

Результатом дослідів є номограми, що дозволяють провести експрес-аналіз води на наявність у ній ПАР на місці відбору проби [48].

Даний метод хоч і покращує оперативність контролю і не потребує дорогого і складного обладнання, але не може точно встановити чисельної кількості вмісту ПАР у рідини, перевіряючи лишень наявність ПАР.

Принцип методу визначення малих концентрацій ПАР через ПН, що базується на аналізі форми повітряної бульбашки фіксованого об'єму, розміщеної у камері з циркулюючою досліджуваною рідиною або з спрямованим потоком рідини на меніск оснований на аналізі форми бульбашки шляхом порівняння експериментального профілю краплі з теоретичним профілем розрахованим за рівнянням Юнга - Лапласа [49]. 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 дозуючу систему, керовану комп'ютером, і автоматичну систему аспірації рідини з комірки. При присутності ПАР значення ПН знижується в процесі експерименту. Для бульбашки в конвективній комірці можна теоретично розрахувати швидкість адсорбції ($d\Gamma/dt$) і швидкість зниження ПН ($d\sigma/dt$). Різницю між об'ємною концентрацією ПАР c_b і приповерхневою концентрацією c_s створює дифузійний потік до поверхні бульбашки, внаслідок чого адсорбція збільшується, а ПН зменшується згідно з рівняннями [49]:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = D\frac{c_b - c_s}{\delta} \qquad (1.10)$$

і

$$\frac{d\sigma}{dt} = -RTD\frac{c_b - c_s}{\delta}, \qquad (1.11)$$

де D – коефіцієнт дифузії ПАР; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; δ – товщина пограничного шару. Товщина гідродинамічного

пограничного шару може бути оцінена за формулою [49]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\nu r}{U}}, \tag{1.12}$$

де r – радіус бульбашки; U – швидкість потоку на бульбашку; ν – кінематична в'язкість рідини [49].

Метод дає доволі точну інтегральну характеристику. Недоліками даного методу є складність і велика вартість апаратурної реалізації; проблематичність точності завдання об'єму бульбашки, так як тиск у ній, а відповідно і об'єм, залежить від ПН і форми меніску; до того ж, випаровування рідини у бульбашку знижує точність контролю. Даний метод може бути застосований лише у лабораторних умовах.

Крім описаних методів існують такі методи визначення ПН, що теоретично також можуть бути застосовані в визначенні концентрації саме: сталагмометричний, або метод підрахунку крапель; метод максимального тиску в газовій бульбашці; метод осцилюючого потоку; метод капілярних хвиль, метод Дю Нуі (метод відриву кільця) [47].

Сталагмометричний метод визначення ПН базується на вимірювані ваги крапель P, що утворюються при витіканні рідини з вертикальної трубки з радіусом вихідного отвору r. Розрахунок проводять за формулою:

$$\sigma = \frac{P}{2\pi r} f\left(\frac{r}{a}\right), \tag{1.13}$$

де $f\left(\frac{r}{a}\right)$ – деяка поправка, що визначається з таблиць Гаркінса і Брауна, $a = \frac{\sigma}{\Delta\rho g}$ – капілярна стала, де $\Delta\rho$ - рызниця густин середовищ, g – прискорення вільного падіння.

Якщо рідина змочує матеріал капіляра, то можна знехтувати відмінністю між кутами змочування, є можливість проводити відносне вимірювання ПН, використовуючи стандартну рідину (рідину з відомим значеннями ПН – σ_0, вагою однієї краплі P_0 і густиною ρ_0). В цьому випадку зазвичай приймають,

що вага краплі P у момент відриву пропорційна ПН на межі розділу рідина–газ, тобто

$$P = k\sigma, \tag{1.14}$$

де k – постійна даного приладу.

Вагу однієї краплі визначають, через підрахунок кількості крапель (n), що витікають із сталагмометра об'ємом V [50]:

$$P = \frac{\rho V \cdot g}{n}, \tag{1.15}$$

де ρ – густина рідини (речовини), g – прискорення вільного падіння.

При калібрування сталагмометра слід вважати, що $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{P}{P_0}$, тому

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{n \rho_0}. \tag{1.16}$$

Таким чином, знаючи густину рідини і кількість крапель, що витікають, можна знайти поверхневий натяг досліджуваної рідини.

На практиці допускається швидке збільшення об'єму краплі до $V = 0{,}95\ V_{гр}$, де $V_{гр}$ – граничний об'єм краплі. Наступний ріст об'єму необхідно проводити повільно – протягом декількох хвилин. Крім того, в процесі відривання краплі через певний проміжок часу формуються дві краплі, менша з яких, відома як "сфера Плато", що утворюється з шийки первинної краплі. Часто ця частина краплі залишається на кінці капіляра. Тому на кінці капіляра може залишатися до 40% маси краплі, що спочатку сформувалася, а відривається тільки частина краплі, яка досягла зони нестабільності. Саме це враховується поправкою $f\left(\frac{r}{a}\right)$ [50].

До недоліків сталагмометричного методу можна віднести можливість випаровування рідини з поверхні крапель при їх тривалому утворені і необхідність введення поправочних коефіцієнтів для точного визначення ПН.

Згідно методу капілярних хвиль – довжина капілярних хвиль на поверхні рідини, що наповнює глибоку ємність, залежить від ПН. Згідно

теорії Кельвіна:

$$\nu^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}, \tag{1.17}$$

$$\sigma = \frac{\lambda^3\rho}{2\pi\tau^2} - \frac{g\lambda^3\rho}{2\pi^2}, \tag{1.18}$$

де ν – швидкість поширення хвиль, g – прискорення вільного падіння, λ – довжина хвилі, σ – ПН рідини, ρ – густина рідини, τ – період капілярної хвилі.

Експериментально капілярні хвилі вимірюються як стоячі хвилі. Окремі елементи рідини в поверхневому шарі здійснюють майже обертовий рух, а поверхня періодично то розтягується, то стискується. Завдяки цьому навіть у чистій рідині спостерігається затухання хвиль. В розчинах чи на поверхнях, що затягнуті плівкою, в яких перехідні стани натягу і стискання поверхні супроводжуються значними локальними змінами ПН і переносом речовини між поверхневими шарами, затухання є значно більші. За дисперсією коефіцієнта затухання (тобто за зміною його з частотою) можна вивчати поверхневі релаксаційні процеси [51].

Метод осцилюючого потоку базується на утворенні стоячих хвиль в потоці рідини, що витікає з малого еліптичного отвору під дією постійного перепаду тиску. Форма і розмір стоячих хвиль залежать від ПН досліджуваної рідини і розмірів еліптичного отвору. Для розрахунку поверхневого натягу σ потрібно визначити довжину хвилі і надалі вести розрахунок за формулою [47]:

$$\sigma = \frac{4\rho Q\left[1 + \frac{37}{34}\left(\frac{a}{b}\right)^2\right]}{6r\lambda^2 + \frac{5}{3}\pi^3 r^3}, \tag{1.19}$$

де ρ – густина досліджуваної рідини, Q – витрата рідини, λ – довжина хвилі, $\frac{a}{b} = \frac{r_{max} - r_{min}}{r_{max} + r_{min}}$, $r = \frac{r_{max} + 2r_{min}}{2}$; де r_{max}, r_{min} – відповідно максимальний і

мінімальний радіуси потоку з еліптичного отвору.

Час існування поверхні при витіканні потоку обмежений проміжком $(3–16)\times10^{-3}$ с, що обумовлено нестійкістю потоку при більшому часі існування поверхні. Точність вимірювання ПН за цим методом залежить від розмірів еліптичного отвору; чим менший отвір і більша швидкість витікання рідини, тим швидше настає адсорбційна рівновага на поверхні розділу фаз, що утворилась. До того ж результати вимірювання ПН цим методом за допомогою приладів з різними отворами не співпадають, тому вони зазвичай наводяться разом з розмірами використаних отворів [47].

Метод капілярних хвиль і метод осцилюючого потоку застосовуються виключно для вимірювання динамічного ПН, тому не можуть бути застосовані для дослідження рідин на вміст мікроконцентрацій ПАР. Це зумовлено тим, що ПАР не встигають адсорбуватись на поверхні розділу фаз.

При вимірюванні за методом Дю Нуї (метод відриву кільця) – платинове кільце піднімають з рідини, що змочує його, зусилля відриву і є силою ПН, яка може бути перерахована в поверхневу енергію.

Метод відриву кільця є одним з найбільш поширених методів визначення ПН рідин σ. Зв'язок ПН з силою F, необхідною для відривання тонкого кільця радіусом R від поверхні рідини, яка добре його змочує (крайовий кут змочування $\Theta \approx 0^{o}$), описується виразом:

$$\sigma = \frac{kF}{4\pi R}, \tag{1.20}$$

де величина k – залежить від радіуса кільця і товщини дроту, з якого воно зроблено, а також від ПН рідини, але остання залежність доволі слабка, що дозволяє використовувати цей метод як відносний:

$$\sigma = \frac{\sigma_e F}{F_e}, \tag{1.21}$$

де величини σ_e і F_e відносяться до еталонної рідини [52].

За допомогою приладів, робота яких заснована на принципі відриву кільця вдається досягти похибки вимірювання 0,25%. Але для розчинів де

рівноважність: об'єм – поверхня встановлюється протягом тривалого часу, цей метод дає дуже високу похибку. Для зниження похибки визначення ПН необхідно слідкувати за чистотою кільця, так як поверхня під час вимірювання не обновлюється. До того ж даний метод не може забезпечити достатню швидкодію фіксування зміни ПН в часі та важко реалізується його автоматизація.

За методом пластини Вільгельмі пластина (відомих розмірів) взаємодіє з поверхнею рідини. При цьому рідина змочує пластину уздовж вертикального контуру. Стандартна пластина залишається своїм нижнім краєм на нульовому рівні (на рівні поверхні рідини) впродовж усього вимірювання. В цьому випадку немає необхідності вводити поправку на силу ваги рідини під пластиною, як в методі кільця. Додатковою перевагою методу пластини є те, що не потрібно знати густину рідини, а також те, що не відбувається перемішування фаз (пластина тільки торкається рідини). ПН розраховується на підставі вимірюваної сили F, довжини змочуваної поверхні L і крайового кута змочування θ [47]:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta}. \qquad (1.22)$$

Пластини виконуються з матеріалів, які добре змочуються, тобто $\theta = 0°$.

Але незважаючи на усі переваги, метод кільця дає точніші результати, ніж метод пластини Вільгельмі.

Метод максимального тиску в газовій бульбашці базується на вимірюванні максимального тиску P_m в газовій бульбашці, яка утворюється на виході з каліброваного отвору в досліджувану рідину, що змочує матеріал капіляра ($0<\Theta<90°$). Метод дозволяє розрахувати ПН рідини за результатом вимірювання тиску в середині бульбашки, після чого вона відривається від капіляра. Розрахунок поверхневого натягу σ проводиться за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{2}\left[P_m - \Delta\rho(h+z)\right]r, \qquad (1.23)$$

де $\Delta\rho$ – різниця густин газу у бульбашці і вимірюваної рідини; h – глибина занурення капіляра в рідину; r і z – відповідно радіус кривизни меніска у

вершині газової бульбашки і відстань від неї до площини зрізу нижнього кінця встановленого, суворо вертикально, каліброваного капіляра у момент максимального тиску.

Оскільки r і z важко визначити, було запропоновано ряд рівнянь для розрахунку ПН, серед яких найбільше поширення знайшла залежність, встановлена Шредингером [47]:

$$\sigma = \frac{P_m r_0}{1}\left(1 - \frac{2\Delta\rho r_0}{3P_m} + \frac{\Delta\rho^2 r_0}{BP_m}\right), \qquad (1.24)$$

де r_0 – радіус капіляра.

При $\frac{\Delta\rho r}{P_m} < 0{,}35$ розрахунок за цією формулою забезпечує систематичну похибку не більше 1%.

Метод вимірювання максимального тиску в газовій бульбашці відрізняється простотою апаратурного оформлення і досить високою точністю. Виміряне значення ПН не залежить від крайового кута змочування рідиною матеріалу капіляра та від густини рідини, вимірювання проводяться кожного разу у новій щойно утвореній поверхні, а випаровування з неї виключається. Тому цей метод є одним з найбільш поширених.

Метод максимального тиску в газовій бульбашці дає можливість проводити вимірювання ПН в широкому інтервалі часу утворення поверхні – від декількох десятих секунди до декількох годин. Для великих часових інтервалів утворення газових бульбашок потрібна стабілізація тиску і температури, при яких проводяться вимірювання [47].

До недоліків методу слід віднести необхідність врахування при визначенні ПН гідростатичного тиску стовпа рідини в капілярі. Тому необхідно або розміщувати капіляр суворо на поверхні, або вимірювати глибину його занурення. До того ж ще одним недоліком даного методу для визначення концентрації ПАР за значенням ПН є нестійкість поверхні розділу фаз, що не дозволяє повністю адсорбуватися молекулам ПАР під час вимірювання ПН і досягти рівноважного ПН.

Однією з модифікацій визначення ПН за максимальним тиском у бульбашці є метод Файнермана. Особливістю вимірювання за цим методом є те, що при цьому методі між нагнітальним насосом і дуже вузьким капіляром розташовується буферний простір. В результаті на капілярі утворюються дуже маленькі і стабільні в часі бульбашки, які при відділенні можуть бути піддані електричному або акустичному детектуванню. Для відривання бульбашок застосовується спеціальна голка, яка має забезпечувати практично постійний об'єм окремих бульбашок в процесі вимірювання. Буферний простір порівняно з об'ємом окремих бульбашок є дуже великий. Завдяки цьому тиск, що утворюється перед капіляром, на противагу тиску в бульбашці, який неможливо визначити за допомогою вимірювальної техніки, не залежить від стану бульбашки і завжди дорівнює максимальному тиску в ній.

Жоден з розглянутих методів не відповідає вимогам, що є необхідними для визначення мікро - концентрацій ПАР за значенням ПН. Тому потрібно вдосконалити існуючий метод вимірювання ПН за максимальним тиском у бульбашці, тому що він серед розглянутих є найбільш перспективним.

1.4.2 Огляд приладів для вимірювання поверхневого натягу, що можуть бути використані при визначення концентрації поверхнево активних речовин у рідинах

У попередньому пункті розглянуті відомі методи визначення концентрації ПАР у рідинному середовищі та зроблений висновок про доцільність застосування для цієї мети вимірювання поверхневого натягу. Нижче надається огляд конкретних технічних розробок приладів для контролю ПН з використанням досліджених методів.

Залежно від властивостей фаз і умов їхнього контакту ПН реально може змінюватися у діапазоні від 15 до 75 мН/м [53]. Розробкою і впровадженням в виробництво пристроїв для вимірювання ПН у вказаному діапазоні займаються багато всесвітньо відомих фірм, таких як: Kruss, Lauda, Sigma та

інші. Також дослідженням параметрів ПН займаються окремі наукові інститути і лабораторії.

Метод визначення ПН за максимальним тиском в газовій бульбашці є одним з найпопулярніших завдяки високій точності і простій технічній реалізації. Вперше простий прилад для визначення ПН з використанням цього методу запропонував академік П. О. Ребіндер. Схема такого приладу приведена на рис.1.3. Бульбашки випускаються у вимірювальну комірку 2, через поміщений в неї калібрований капіляр 3. Всередині комірки знаходиться досліджувана рідина 1, що є наслідком витікання води з посудини 4. Тиск, при якому відривається бульбашка, вимірюється за допомогою похилого манометра 5 [47]. Змінюючи кут нахилу φ манометра можна підвищувати точність вимірювання максимального тиску при відриванні бульбашки. Використовуючи стандартні рідини можна виключити необхідність вимірювання радіусу капіляра приладу. Тоді: $\sigma = \frac{\sigma_0 P}{P_0}$.

Прилад можна використовувати як для чистих рідин, так і для розчинів з високою концентрацією розчиненої речовини і в'язкістю. Для виключення похибки, пов'язаної з вимірюванням глибини занурення капіляра в досліджувану рідину, використовуються вимірювальні комірки з двома капілярами, уперше запропоновані Сагденом [47]. Один з капілярів повинен мати радіус не менше 2 мм, а другий близько 0,1 мм. Розрахунок поверхневого натягу проводиться за формулою Сагдена:

$$\sigma = A(P_1 - P_2)(1 + 0{,}69R_2 \frac{g\rho}{P_1 - P_2}), \qquad (1.25)$$

де A – постійна приладу; R_2 – радіус великого капіляра; P_1 і P_2 – тиск газу при відриванні газової бульбашки відповідно з малого і великого капілярів. Похибка методу в такій модифікації досягає 0,3%. Густину рідини не потрібно вимірювати з великою точністю, оскільки помилка у вимірюваннях, рівна 1%, призводить до похибки в розрахованому значенні поверхневого натягу усього 0,1%.

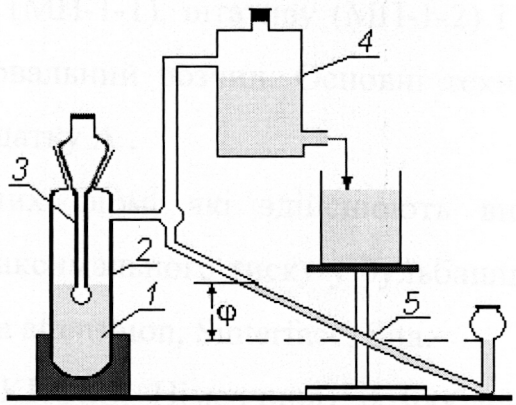


Рис.1.3 Схема установки для визначення поверхневого натягу методом максимального тиску газу у бульбашці

1 - досліджувана рідина; 2 – вимірювальна комірка; 3 – капіляр; 4 – посудина з отвором для витікання рідини; 5 – похилий манометр

Серед відомих вітчизняних приладів, що працюють використовуючи метод максимального тиску у бульбашці, є ППНЛ-1 [54]. Лабораторний прилад ППНЛ-1 складається з первинного перетворювача і аналогового реєструючого приладу. Первинний перетворювач включає в себе дві частини: перша – пневматична, що складається з мікропроцесора, стабілізатора тиску, перетворювача, регулятора вихідного тиску і вимірювального капіляра, та електрична, що в свою чергу складається з блоку живлення, стабілізатора напруги, давача тиску, підсилювача сигналів, блоку знаходження спаду імпульсів і блоку обробки сигналів. Основні технічні параметри приладу ППНЛ–1 наведено в додатку А.

На теренах СНД також випускається лабораторне обладнання, що за основу має метод вимірювання ПН за максимальним тиском у бульбашці, а зокрема прилад МП-1 компанії ООО «НПК Открытая Наука», яка знаходиться у місті Красногорську Московської області. МП-1 дозволяє отримувати ізотерми ПН, реєструвати зміну ПН в часі, досліджувати вплив часу формування бульбашки на ПН. Прилад може застосовуватися на виробництві для контролю якості продукції, в науково – дослідних лабораторіях і для навчання студентів [55]. Конструкція приладу складається

з вимірювального блоку (МП-1-1), штативу (МП-1-2) і комірки (МП-1-3) в якій знаходиться вимірювальний розчин. Основні технічні характеристики приладу приведені в в додатку А .

Із всесвітньо відомих фірм, які здійснюють випуск приладів для контролю ПН методом максимального тиску у бульбашці в даний час відомі такі: Kruss, Lauda, Sigmma attenshion, Sinterface, Sita.

Тензіометр BP100 (KRUSS, Німеччина) розроблений спеціально для дослідження динаміки протікання процесів, в яких важлива активність ПАР і різних домішок, для таких рідин як: чорнила, аерозолі, клеї, миючі засоби. Основні технічні характеристики BP100 виділено в додатку А.

Тензіометри серії BP дозволяють визначати динамічний ПН за методом максимального тиску у бульбашці. Прототипом цих приладів є сталагмометр. Модель приладу BP100 повністю автоматизована, має вбудований компресор для створення бульбашок, термостатичну оболонку для підтримки температури зразка за допомогою циркуляційного термостата . Управління приладу здійснюється за допомогою програмного забезпечення LabDeskTM, що постачається разом з приладом. Залежно від природи досліджуваних розчинів, використовуються скляні капіляри – стандартні або із спеціальним покриттям [56].

Мобільний тензіометр BP2100 (PocketDyne), також виробництва KRUSS, для вимірювання динамічного ПН методом максимального тиску у бульбашці, дозволяє проводити вимірювання, як у лабораторній склянці, так і в транспортному танкері (параметри і технічні характеристики приладу подано в додатку А). Прилад влаштований так, що результати вимірювання не залежать від глибини занурення капіляра. При роботі ніяких підготовчих операцій не потрібно, можна відразу ж вимірювати ПН рідини.

Усі отримані дані автоматично зберігаються в карті пам'яті, навіть при вимкненні приладу. За допомогою USB - порту дані можна зберегти на комп'ютері і обробити за допомогою програмного забезпечення LabDesk.

Дуже точні одноразові капіляри з інертних полімерів зводять до

мінімуму необхідність калібрування приладу і гарантують високу точність вимірювання [57].

Ще одним приладом KRUSS, працюючим за тим же методом Ребіндера є тензіометр BP2 [58]. Принцип роботи BP2 полягає в тому, що досліджувану рідину позміщують в термостатичну посудину, яка знаходиться всередині приладу. Капіляр опускають до рівня поверхні рідини і потім занурюють на глибину точно 10 мм за допомогою спеціального механізму. Інший кінець капіляра приєднаний до трубки з подачею газу. Датчик тиску розташований також на цьому кінці капіляра. Під час вимірювання повітря подається через капіляр. На іншому кінці капіляра з'являються бульбашки і вимірюється тиск. Тензіометр постійно зменшує швидкість газу, що змінює швидкість появи бульбашок. Збільшується час життя кожної бульбашки. Висока швидкість формування бульбашки еквівалентна короткому часу існування поверхні. Як тільки радіус бульбашки перевищує радіус капіляра, відбувається сильне збільшення тиску в бульбашці, і як наслідок, наступне швидке збільшення радіусу бульбашки.

BP2 програмно повністю контролює інструментальну складову, записує дані і відображає результати у вигляді різних графіків. Основні технічні характеристики приладу BP2 наведені в додатку А.

В багатьох випадках має вирішальне значення використання швидкості процесу адсорбції тензидів, що неможливо зареєструвати за допомогою звичайних тензіометрів. Тензіометр MPT 2 (виробник Lauda (Німеччина)) бульбашкового типу дає можливість формування поверхні з коротким терміном життя і вимірювання динамічного ПН, що виникає на них. Метод вимірювання тиску у бульбашці дозволяє оптимально визначати динамічні характеристики розчинів тензидів.

Визначення ПН натягу рідин методом максимального тиску бульбашки для Lauda MPT 2 відбувається наступним чином: повітря через капіляр вдувається у вимірювану рідину. У газовій бульбашці, яка утворюється на капілярі, тиск росте, бульбашка досягає свого максимуму набуваючи

півсферичної форми. Саме до цього моменту радіус півсфери відповідає радіусу капіляра. Після досягнення цієї форми тиск служить вже для роздування бульбашки, поки остання не відокремиться. За Лапласом ПН [45] обчислюється за максимальним тиском у бульбашці і її радіусом. Час від початку утворення бульбашки до досягнення нею форми півсфери (максимального тиску) – це час життя поверхні для відповідного ПН. Період часу від досягнення бульбашкою форми півсфери до її відділення називається мертвим часом. Цей час слід визначати особливо точно при великому скупченні бульбашок [59]. Установка приладу складається з пристрою керування та пульту управління. Характеристики приладу МРТ 2 і його складових наведено в додатку А.

Одним із зразків використання методу Файнермана є Тензіометр ВРА–1S виробництва Sinterface Technologies (Німеччина). Принцип роботи полягає в тому, що слід визначити точність потоку газу для окремих бульбашок в критичній точці. Ця критична точка використовується для визначення характерного часу життя бульбашки. Важливо, щоб було досягнуто якнайбільш найкоротший процес адсорбції, тоді приладу стають доступними вимірювання близькі до перехідного стану між потоком газу і формуванням однієї бульбашки.

Дана конструкція відноситься до наукової версії і тому може застосовуватися лишень з експериментальною метою в лабораторних умовах [60]. Прилад є стаціонарним і з'єднаним з персональним комп'ютером через послідовний інтерфейс RS232. Основні технічні характеристики приладу ВРА–1S наведені в додатку А.

Спрощеною версією ВРА-1S є прилад ВРА-1Р. ВРА-1Р працює як автономний інструмент. Він зберігає дані 180 вимірювань. Завантаження даних з приладу на персональний комп'ютер здійснюється через порт RS-232 або USB - порт. Програмне забезпечення дозволяє графічно відображати декілька вимірювань для порівняння. Графіка з різним збільшенням підтримує функції візуального аналізу даних. Можливий експорт інформації

в MS Excel [61]. Технічні характеристики BPA–1S наведено в додатку А.

Бульбашковий тензіометр BPA–800P (виробництва Sigmma attenshion, США) є автономним приладом, який здатний виміряти динамічний ПН з віком поверхні до 6 хвилин. BPA – 800P дозволяє проводити також прямі і точні визначення характеристик життя бульбашки, забезпечуючи дані дифузії і коефіцієнт поглинання ПАР. Для невідомої рідини прилад BPA–800P здатний точно скоректувати і оцінити в'язкість зразка, а також гравітаційні деформації форми бульбашки. Технічні характеристики приладу BPA–1P наведено в додатку А.

Високий рівень автоматизації і простота роблять BPA–800P зручним інструментом. Поверхня рідини визначається автоматично і капіляр знижується до фіксованого рівня. Прилад також вимірює температуру рідини під час проведення аналізу. Дані зберігаються в інтегрованій пам'яті, і можуть бути завантажені на комп'ютер. Програмне забезпечення, що додається, дозволяє операції BPA–800P з комп'ютером, зокрема аналіз даних. Результати можуть бути представлені як функції вимірювання часу і як ефективний час адсорбції [62].

Тензіометр виробництва SITA (Німеччина) Pro Line f10 працює використовуючи метод максимального тиску у бульбашці для знаходження динамічного ПН рідин. Тензіометр Pro Line f10 підходить для мобільного використання. Через те, що він оснащений батареєю з довгим терміном служби. Він є простим у використані і може бути готовим до роботи протягом декількох секунд. Прилад розроблений спеціально для використання у повсякденних виробничих умовах і не потребує поглиблених знань про ПН. Навіть непідготований персонал може використовувати даний пристрій. В оперативному режимі і при певних частотах бульбашка може утворюватися по різному, що важливо при дослідженні різного віку поверхні. Прилад швидко характеризує зміну поверхневої активності речовини. Для управління пристроєм не обов'язково використовувати комп'ютер. Виміряні дані можуть бути передані на комп'ютер [63]. Прилад складається з декількох

вимірювальних одиниць: самого вимірювального блоку і допоміжних пристроїв (сенсор тиску, штатив на який кріпиться капіляр і ємностей, в які наливаються досліджувані речовини). Основні технічні характеристики Pro Line f10 занесено в додатку А.

Другим приладом з використанням у своїй роботі методу максимального тиску у бульбашці, що виготовляє Німецьке підприємство SITA, є тензіометр моделі T60, який призначений для використання в наукових цілях, тобто для лабораторних досліджень. Основні параметри приладу подано у додатку А.

T60 може використовуватися і мобільно, однак, більш підходить в якості лабораторного приладу, що використовується в дослідженнях і розробках. Виміряні показники висвічуються на дисплеї приладу, приймаючи графічне відображення. Важливо, щоб користувач інструментом володів базовими знаннями про дослідження ПН для отримання максимуму інформації від його використання. Параметри часу існування бульбашки (вік поверхні) можуть бути заздалегідь визначені, що є бажаним для моніторингу ПАР або вимірювання їх концентрації. Прилад не потребує обов'язкового використання комп'ютера, однак виміряні значення можуть передаватись на комп'ютер, без перерви експерименту. T60 може постійно зберігати всі виміряні значення в пам'яті, що дозволяє передати отриману інформацію на комп'ютер пізніше. Для цих цілей програмне забезпечення SITA не потрібне [64]. Прилад має дві модифікації з різними діапазонами часу вимірювань, а саме T60/1 і T60/2, відповідно з часом відмірювання від 1с до 60с і від 30 мс до 60с, за іншими параметрами вони не відрізняються. Для правильної роботи приладу слід до вимірювального блоку, прикріпленого до штативу, під'єднати вимірювальний капіляр та занурити його нижнім кінцем у досліджуваний розчин.

Ще однією розробкою компанії SITA є портативний варіант тензіометра з використанням методу максимального тиску в бульбашці DynoTester, який має не велику масу і використовується в «польових» умовах. SITA DynoTester є найменшим і найлегшим тензіометром із торгового ряду

підприємства. Він використовується для обробки і технологічного контролю, або для визначення якості продукції. Всі операційні функції можуть бути доступні безпосередньо через використання зовнішнього меню приладу, що керується клавішами. Три клавіші були спеціально відведені для керування віком життя бульбашки, що коригується відповідними вимогами програми. Оператор має доступ тільки до налаштувань. Це означає, що маніпуляції і грубі помилки вимірювань через неправильне використання практично виключені [65]. Вік поверхні контролюється приладом автоматично. Може працювати від мережі. Особливих знань про параметри ПН і операційної системи приладу не потрібно. Можна поставити блокування на зміну параметрів вимірювань для інших користувачів. Прилад представляє собою вимірювальний блок з вбудованим капіляром, який під час вимірювання занурюють у досліджувану рідину. Основні технічні характеристики DynoTester можна знайти в додатку А.

Крім розглянутих приладів для визначення ПН, що мають в основі модифікації методу максимального тиску, слід звернути увагу на портативний прилад для оперативного визначення концентрації ПАР – ПАЖТ–1 [66]. ПАЖТ–1 виготовлюється на підприємстві «Износостойкость», що знаходиться у Росії. Принцип дії приладу ґрунтується на вимірюванні сили ПН статичним методом витягування пластини (метод Вільгельмі), що є описаним в п.п. 1.4.1. Він призначений для оперативного визначення масової концентрації ПАР різного походження в водних розчинах. Основні технічні характеристики ПАЖТ–1 описані в додатку А.

Таким чином, в розглянутих вище приладах переважно використовують класичні методи вимірювання ПН, а саме: відривання пластинки та за значенням максимального тиску у бульбашці, як найпростіші в реалізації, а також одну з модифікацій методу максимального тиску Файнермана. Побудова самих приладів спрямована на автоматизацію процесу вимірювання. Це здійснено за рахунок використання різних технічних рішень, а саме: автоматичної подачі газу через капіляр і автоматичним

занесенням виміряних значень у пам'ять приладу, або безпосередньої передачі її на персональний комп’ютер. Параметри речовини заносяться вручну і визначаються допоміжними засобами.

Обґрунтування і вибір напрямку дослідження

На даний час існує декілька модифікацій методу вимірювання ПН за максимальним тиском у бульбашці, які можна застосовувати як безпосереднього для визначення ПН, так і для контролю концентрації ПАР у водних розчинах. Із зробленого аналізу видно, що в сучасних приладах для визначення ПН рідин і для контролю концентрації ПАР у водних розчинах в основному використовують метод П.А. Ребіндера, як найпростіший в технічній реалізації. Для визначення ПН цим методом необхідно вимірювати тиск всередині бульбашки після проходження через який вона відривається від капіляру, а також знати глибину його занурення і деякі параметри рідини. Більшість розглянутих приладів придатні тільки до лабораторних умов роботи, бо мають велику вагу і є чутливими до зміни умов навколишнього середовища. Ті ж з них, що відносяться до портативних є менш точними і пристосовані для використання, де не потрібна особливо точна характеристика.

Другим за поширеністю є метод Файнермана. Але цей метод хоч і є доволі точним, але потребує точного і габаритного вимірювального обладнання, прилади, які використовують його в своїй роботі можуть застосовуватися тільки для проведення лабораторних досліджень. До того ж час існування поверхні розділу фаз в цьому випадку не може бути довгим, тому даний метод є непридатним для вимірювання поступових змін динамічного ПН і використовується для дослідження швидкої адсорбції ПАР на поверхні бульбашки.

Для усунення перерахованих недоліків розглянутих вище методів, необхідно розробити метод визначення ПН розчинів ПАР і контролю концентрації водних розчинів ПАР, який буде мати високу достовірність виміряних даних і довгий час існування поверхні розділу фаз рідина – газ. Також розроблювана конструкція має бути портативною, тобто мати малу вагу, щоб її легко можна було переносити і використовувати не тільки в

лабораторних умовах. Також розроблюваний прилад і програмне забезпечення не мають бути складними у використанні. До того ж розроблюваний прилад має бути чутливим до мінімальної зміни концентрації ПАР у водному розчині. Виходячи з вищесказаного, задачі дисертаційної роботи є наступні:

1) розробити вдосконалений метод визначення ПН розчинів ПАР та контролю концентрації водних розчинів ПАР з великим часом існування поверхні розділу фаз рідина–газ, який зможе забезпечити вимірювання динамічного ПН з різним часом адсорбції ПАР на поверхню бульбашки;

2) дослідити процес адсорбції включень на поверхні розділу фаз (чутливому елементі), як основу методології вимірювання;

3) розробити прилад для визначення ПН розчинів ПАР та контролю концентрації водних розчинів ПАР;

4) здійснити метрологічний аналіз розробленого приладу та розробити методику його атестації і повірки, які дозволять експериментальним шляхом визначати похибку визначення приладом динамічного ПН розчинів ПАР;

5) провести лабораторні випробування розробленого приладу з метою підтвердження дієздатності розробленого методу вимірювання динамічного ПН водних розчинів ПАР і визначення концентрації ПАР в них.

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ МЕТОДУ ПУЛЬСУЮЧОГО МЕНІСКА ДЛЯ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО–АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РІДИНАХ

2.1. Суть методу пульсуючого меніска

В основу пропонованого метода, як і метода вимірювання ПН рідин за максимальним тиском у бульбашці [25,67], покладено існування однозначної залежності ПН від максимального тиску. Але на відміну від методу максимального тиску тут припускається, що можлива ситуація коли після проходження значення максимального тиску поверхня повітряної бульбашки не руйнується, а різко збільшує свій об'єм, переходячи у новий стійкий стан рівноваги. В наступному здійснюється процес втягування газу з об'єму меніска до стану, який передував максимальному тиску. Фактично реалізується процес пульсації бульбашки в околі максимального тиску.

Основною перевагою запропонованого методу (методу пульсуючого меніска) є те, що час існування поверхні розділу фаз рідина-газ має багатократно зрости, тобто процес адсорбції ПАР є нескінченим, що дає можливість дослідження довготривалої динаміки ПН. Це обумовлено тим, що здійснюється багаторазове вимірювання максимального тиску у газовій бульбашці при одній і тій же поверхні розділу фаз.

Можлива реалізація пропонованого методу для визначення динамічного ПН полягає в наступному. Газ подається через капіляр, який занурено у досліджувану рідину, і в результаті на його нижньому торці утворюється бульбашка. Наступна подача газу призводить до зростання бульбашки і до досягнення максимально тиску в меніску. Після проходження стану максимального тиску, об'єм бульбашки різко зростає, а значення тиску падає. В подальшому здійснюється примусовий процес втягування газу із бульбашки та зменшення об'єму бульбашки до стану, який передував максимальному тиску. Зміна значень максимального тиску при кожній

пульсації відповідає зміні ПН, що є результатом адсорбції ПАР за час між сусідніми максимумами тиску. Процес пульсації меніска повторюються до стабілізації значень максимального тиску, що відповідає досягненню врівноваженого ПН (досягнення рівноваги процесу масопереносу ПАР на поверхню розділу фаз).

Стадії процесу коливання бульбашки на торці капіляра, зануреного в розчин ПАР схематично наведений на рис.2.1 , де положення меніска в часі: 0 – початок існування поверхні; 1 – на торець капіляру подається повітря і бульбашка зростає; 2– об'єм бульбашки надалі збільшується, як і значення тиску; 3 – бульбашка досягла об'єму, що відповідає максимального тиску в ній; 4 – об'єм бульбашки стрибкоподібно збільшився значення тиску стрибкоподібно впало, газ починає відкачуватися до повернення у первинне положення 0. Якщо речовина містить ПАР, тоді при коливаннях від стану 0 до 4 значення максимального тиску поступово зменшується поки не врівноважиться, що відповідає досягненню рівноважного ПН.

При вимірюванні ПН чистих рідин значення ПН при коливанні поверхні розділу фаз залишається постійним, що і свідчить про відсутність ПАР у рідині.

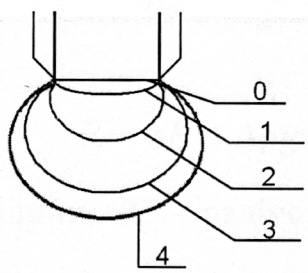


Рис. 2.1 Положення меніска на торці капіляра при зростанні його об'єму

Виходячи з вищесказаного, для практичної реалізації запропонованого методу і отримання конструктивних і метрологічних рекомендацій необхідно здійснити теоретичні дослідження на предмет:

– поведінки меніска при зміни об'єму бульбашки в процесі адсорбції ПАР на поверхні розділу фаз;

– особливостей зміни параметрів меніска при його переході через екстремальні стани і отримання робочих залежностей, що зв'язують максимальний тиск в бульбашці з ПН;

– особливостей поведінки меніска при циклічному процесі зміни його об'єму в околі максимального тиску в залежності від ПН.

2.2. Математична модель процесу росту поверхні меніска на межі розділу рідина газ

Меніск газової бульбашки, що утворюється на торці вихідного отвору круглого капіляру направленого вертикально вниз – є фігурою обертання. Параметри меніска в осьовому перерізі представлені на рис. 2.2, де φ – кут між нормаллю до поверхні в даній точці і віссю симетрії капілярної поверхні, x і y – декартові координати точки, R_1 і R_2 – радіуси кривизни відповідно в площині нормалі до площини перерізу і в площині перерізу (рис. 2.3). В процесі зростання бульбашки вздовж осі z, тиск P на рівні торця капіляра описується залежністю [10]:

$$P = \frac{2\sigma}{R_0} + \Delta\rho g z, \tag{2.1}$$

або

$$P = \sigma K + \Delta\rho g z, \tag{2.2}$$

де σ – поверхневий натяг рідини, R_0 – радіус кривизни в омбілічній точці, Δρ – різниця густин контактуючих фаз, g – прискорення вільного падіння, $K = 2/R_0$ – гаусова кривизна у омбілічній точці.

Оскільки поверхня меніска є поверхнею двоякої кривизни, то для знаходження поверхневого тиску найкраще скористатися відомою формулою Лапласа [68]:

$$P = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right), \tag{2.3}$$

де R_1 і R_2 – радіуси кривизни будь–яких двох взаємно перпендикулярних нормальних перерізів поверхні бульбашки (рис.2.3). З (2.1) і (2.2) випливає:

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=K\sigma+\Delta\rho gz\,. \qquad (2.4)$$

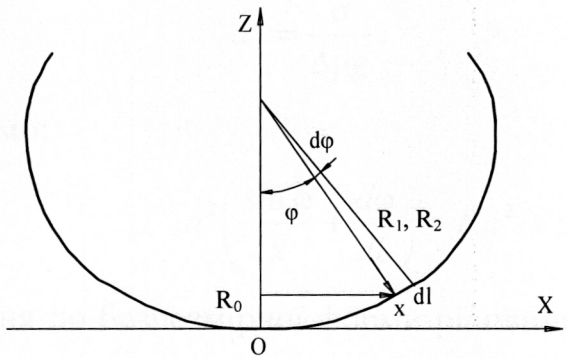


Рис.2.2 Параметри профілю меніска бульбашки в осьовому перерізі

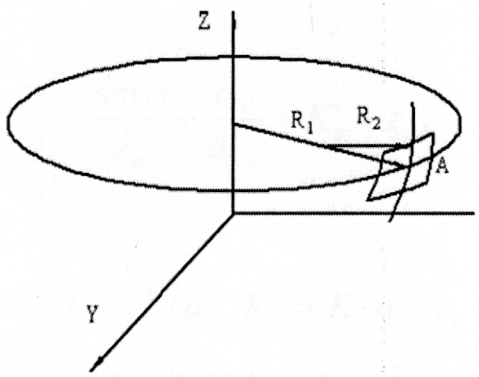


Рисунок 2.3 Гаусові радіуси кривизни капілярної поверхні

Виходячи з геометричних властивостей пóверхонь обертання, радіуси кривизни, що лежать в площинах осьового перерізу і перпендикулярні до осьового перерізу відповідно дорівнюють [69]:

$$R_2=\frac{dL}{d\varphi},\qquad R_1=\frac{x}{sin\varphi}, \qquad (2.5)$$

де dL – диференціал дуги осьового перерізу; φ – кут між нормаллю до капілярної поверхні і віссю симетрії.

Підставивши (2.5) у (2.4), можна отримати вихідне диференційне рівняння:

$$\sigma\left(\frac{\sin\varphi}{x}+\frac{d\varphi}{dL}\right)=K\sigma+\Delta\rho g z\,. \qquad (2.6)$$

Для узагальнення параметрів меніска доцільно поділити обидві частини (2.6) на $\Delta\rho g$ та використати поняття капілярної сталої [25]:

$$a^2=\frac{\sigma}{\Delta\rho g}. \qquad (2.7)$$

Тоді з (2.6) отримаємо:

$$a^2\left(\frac{\sin\varphi}{x}+\frac{d\varphi}{dL}\right)=Ka^2+z\,. \qquad (2.8)$$

Для приведення до безрозмірної форми рівняння (2.9) можна записати у вигляді:

$$\frac{\sin\varphi}{(x/a)}+\frac{d\varphi}{d(L/a)}=(Ka)+(z/a),$$

або

$$\frac{\sin\varphi}{x_a}+\frac{d\varphi}{dL_a}=K_a+z_a, \qquad (2.9)$$

де

$$x_a=x/a,\ L_a=L/a,\ K_a=K\cdot a,\ z_a=z/a\,. \qquad (2.10)$$

Виходячи з властивостей поверхонь обертання, можна вивести додаткові диференційні рівняння [69]:

$$\frac{dx_a}{dL_a}=\cos\varphi,\quad \frac{dz_a}{dL_a}=\sin\varphi,\quad \frac{dV_a}{dL_a}=\pi\cdot x_a^2\cdot\sin\varphi,\quad \frac{dS_a}{dL_a}=2\pi x_a, \qquad (2.11)$$

де

$$V_a=V/a^3,\ S_a=S/a^2 \qquad (2.12)$$

- відповідно приведені об'єм меніска і його площа.

Об'єднання диференційних рівнянь (2.8) та (2.11) у систему дає математичну модель капілярної поверхні меніска повітряної бульбашки, що утворюється на торці вертикально зануреного у рідину капіляра:

$$\begin{cases} \dfrac{d\varphi}{dL_a} = K_a - \dfrac{\sin\varphi}{x_a} + z_a, \quad \dfrac{dx_a}{dL_a} = \cos\varphi, \quad \dfrac{dz_a}{dL_a} = \sin\varphi, \\ \dfrac{dV_a}{dL_a} = \pi x_a^2 \sin\varphi, \quad \dfrac{dS_a}{dL_a} = 2\pi x_a. \end{cases} \tag{2.13}$$

При цьому початкові умови в омбілічній точці ($L_a = 0$):

$$\varphi = 0,\ x_a = 0,\ z_a = 0,\ S_a = 0,\ V_a = 0. \tag{2.14}$$

Система нелінійних диференційних рівнянь (2.13), (2.14) не піддається аналітичному розв'язку, тому варто застосувати чисельні методи інтегрування.

Виходячи з умов (2.14) на першому кроці інтегрування системи (2.13) виникає невизначеність типу 0/0 у виразі $\sin\varphi/x_a$. Для розкриття цієї невизначеності слід скористатися тим, що із умови симетрії випливає рівність радіусів кривизни $R_1=R_2=R_0$ (рис.2.4) у омбілічній точці [10], тобто:

$$\lim_{L_a\to 0} \frac{d\varphi}{dL_a} = \lim_{L_a\to 0} \frac{\sin\varphi}{x_a} = \frac{1}{R_{0a}} = \frac{K_a}{2}. \tag{2.15}$$

Для зручності використання тиск у рівнянні (2.1) можна також привести до безрозмірного вигляду:

$$P_a = \frac{P}{\Delta\rho g a} = Ka + z/a = K_a + z_a. \tag{2.16}$$

Розв'язком математичної моделі (2.13) – (2.15) – є множина капілярних поверхонь, форма яких визначається значенням параметра приведеної гаусової кривизни K_a.

Процес інтегрування системи (2.13) починається при початкових умовах (2.14) з урахуванням (2.15). При цьому наперед задаються значенням параметра $a_r^2 = (a/r)^2$ (капілярної сталої приведеної до радіуса капіляра), який відображає величину ПН. Розв'язується крайова задача шляхом варіації параметра K_a.

Точка кінця інтегрування знаходиться при досягненні рівності $x_a=r_a$, де $r_a=(r/a)=(1/a_r)$, при цьому другою крайовою умовою є досягнення, монотонно зростаючою характеристикою меніска заданого дискретного значення. Також

слід враховувати, що в процесі числового інтегрування, при певному виборі змінної K_a, можуть бути різні випадки стосовно прямої $x_a = r_a$, коли капілярна поверхня ніколи не досягне її, торкнеться як до дотичної, перетне її два рази, чи перетне тільки один раз, на рис. 2.4 наведені приклади подібних модельних ситуацій для $a_r^2 = 1$. Фіксація цих моментів здійснюється шляхом порівняння значення x_a з заданим значенням r_a у точках, де $\varphi = \pi/2$ і $\varphi = \pi$. Це потрібно враховувати для запобігання «зациклювання» програми, а також для правильної інтерпретації стадій зростання меніска (для $\varphi \le \pi/2$ або для $\varphi > \pi/2$) [10].

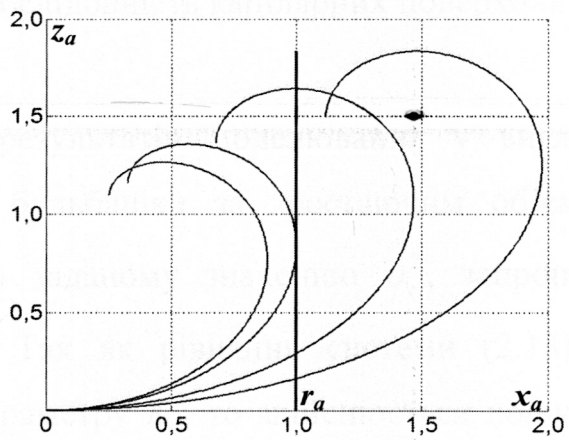


Рис. 2.4 Можливе розташування перерізів капілярних поверхонь відносно r_a.

Для представлення квазістатичного утворення газової бульбашки слід вибрати такі характеристики меніска, які монотонно змінюються з його ростом і можуть приймати наперед задані дискретні значення. Виходячи з мети моделювання у якості такої характеристики вибрано об'єм меніска V_a і кут між нормаллю до капілярної поверхні і віссю симетрії φ. Як показали результати моделювання, інші характеристики (висота, площа, довжина дуги осьового перерізу меніска) не є монотонними. Зростаюча послідовність дискретних значень цих характеристик відповідає набору капілярних поверхонь, що відображає квазістатичне утворення газової бульбашки для заданого значення a_r^2 (сталого ПН при заданому радіусі капіляра) (рис.2.5).

Так як приведений тиск у меніску визначається залежністю (2.16), то в

деякій точці він проходить через максимум, значення якого фіксується шляхом послідовного наближення за параметром K_a.

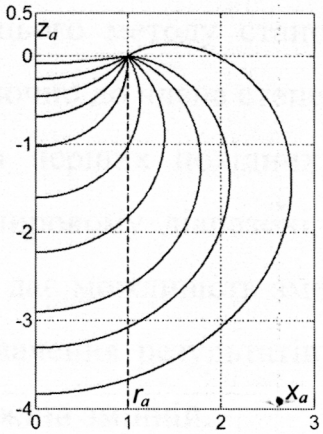


Рис. 2.5 Послідовність капілярних поверхонь для $a_r^2 = 1$

Для отримання результатів моделювання у вигляді послідовності капілярних поверхонь бульбашки за зростаючим об'ємом V_a з кроком дискретизації ΔV_a, при заданому значенню a_r^2, запропонована наступна методика розрахунків. Так як рівняння системи (2.13) та умова (2.14) залежить від одного параметру K_a, то здійснюється пошук такого значення K_a, щоб в результаті інтегрування до виконання умови $V_a = n\Delta V_a$ виконувалась умова:

$$x_a(K_a) = r_a, \tag{2.17}$$

де n – послідовність дискретних значень об'єму.

Чисельне інтегрування системи диференційних рівнянь (2.13) – (2.14) здійснювалось методом Рунге–Кута четвертого порядку [70], який описується системою п'яти рекурентних співвідношень:

$$y_{m+1} = y_m + \frac{h}{6} \cdot (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$k_1 = f(x_m, y_m),$$

$$k_2 = f\left(x_m + \frac{h}{2}, y_m + \frac{hk_1}{2}\right), \tag{2.18}$$

$$k_3 = f\left(x_m + \frac{h}{2}, y_m + \frac{hk_2}{2}\right),$$

$$k_4 = f\,(x_m + h, y_m + hk_3)\,,$$

де h – крок інтегрування.

Похибка обмеження для цього методу становить Kh^5, що відповідає розкладанню в ряд Тейлора включно до члена степені h^4.

Враховуючи, що значення перших похідних (правих частин рівнянь (2.13)) змінюються в досить широкому діапазоні, то доцільно застосувати змінний крок інтегрування. Це дає можливість зменшити час обчислення, а також підвищити точність визначення результатів інтегрування за рахунок корекції похибки на кроці по кожній змінній.

Корекція здійснюється шляхом порівняння результатів інтегрування з кроком h (два цикли) і $2h$ (один цикл) у кожній наступній точці. Одночасно вноситься поправка, яка визначається з екстраполяційного переходу до границі за Річардсоном [71] для заданої достовірності результатів – п'ять значущих цифр:

$$\Delta y=(y_{2h}-y_h)/15, \qquad (2.19)$$

де Δy – поправка, y_{2h} – приріст функції на одному циклі з кроком $2h$, y_h – приріст функції на одному циклі з кроком h. Таким чином похибка на кроці у результаті введення поправки має порядок Kh^5.

Для зменшення часу розрахунку була розроблена універсальна підпрограма інтегрування *"surface"* (текст підпрограми Додаток Б), призначена для розрахунку осесиметричних капілярних поверхонь, що враховує специфіку системи диференціальних рівнянь (2.13) і (2.14). Вхідною інформацією для неї є початкове значення параметрів x, φ, а також значення кривизни K_0 та початкове значення кроку інтегрування h. Вихідною інформацією підпрограми *"surface"* є: значення змінних z_a, L_a, S_a, V_a, K_a в кінці інтегрування. Окрім локальних змінних в процедурі використовуються глобальні: a_r^2 і максимальна похибка на кроці – ε.

Знаходження параметрів меніска у критичній точках – $\varphi = \pi/2$ здійснюється при виконанні умови $|\varphi-\varphi_i|<15\varepsilon$, яка є класичною за Рідчарсоном. Наближення біжучого значення кута φ_i до заданого φ

проводиться шляхом рекурсивного зменшення кроку інтегрування при виконанні умови $\varphi_i < \varphi < \varphi_{i+1}$ шляхом лінійної інтерполяції [71]:

$$h = \frac{H}{\varphi_{i+1} - \varphi_i}(\varphi - \varphi_i), \tag{2.20}$$

де H – крок інтегрування при переході від φ_i до φ_{i+1}, h – новий крок інтегрування.

Виконання другої крайової умови фіксується як розв'язок рівняння:

$$V_a(K_a)\big|_{x_a = r_a} = n\Delta V_a . \tag{2.21}$$

Похибка інтегрування підпрограми *"surface"* для різних значень є досліджується шляхом інтегрування системи рівнянь (2.13) – (2.14) при умові $a_r^2 \to \infty$, що відповідає z_a=0 в першому рівнянні системи (2.13). При цих умовах результатом інтегрування є сферична поверхня, параметри якої можна обчислити з наперед заданою точністю. Результати даного дослідження показали, що відносна похибка заокруглення не перевищує 10^{-9}.

При інтегруванні системи рівнянь (2.13) – (2.14) для малих значень $a_r^2 (a_r^2 < 1)$, оцінка похибки інтегрування здійснюється за кількістю кроків і заданій максимальній похибці на кроці. Аналіз показує, що відносна похибка трохи зростає, але не перевищує 10^{-8}. Тому отриманні результати мають 8 достовірних значущих цифр.

При моделюванні процесу утворення газової бульбашки також вирішувалась задача знаходження геометричних змінних меніска в момент максимального їх значення:

$$P_a = P_{a_{\max}}, z_a = z_{a_{\max}}, V = V_{a_{\max}} . \tag{2.22}$$

При зростанні об'єму V_a досягаються максимальні значення в послідовності $P_{a_{\max}}, z_{a_{\max}}, V_{a_{\max}}$. Причому, як показує числовий аналіз моделювання, ці екстремуми погано виражені, особливо $P_{a_{\max}}$. Тому була прийнята схема, яка складається з комбінації двох методів пошуку екстремуму: методу квадратичної інтерполяції [72] і методу «золотого»

перерізу [73]. Це дозволило швидко здійснити звуження інтервалу пошуку екстремуму без виходу на хибні екстремуми. Аналіз показав, що критерієм переходу від методу квадратичної інтерполяції до методу «золотого» перерізу, є виконання умови:

$$|(V_{a1}-V_{a2})/(V_{a2}-V_{ae})|<10^{-6}, \qquad (2.23)$$

де V_{a1} і V_{a2} – координати кінців інтервалу пошуку екстремуму, V_{ae} – передбачувана координата екстремуму. Причому значення екстремуму вважається знайденим, якщо виконується умова: ,

$$p(V_{ae})-|p(V_{a1})-p(V_{a2})|<10\varepsilon V_{ae}+10^{-9}, \qquad (2.24)$$

де p – змінна шуканого екстремуму, ε – квадратний корінь машинної похибки.

Використані значення допустимих похибок отримані на основі оцінки машинних похибок і похибки інтегрування у процедурі *"surface"*. Але із-за слабкої виразності екстремуму $P_{a_{\max}}$, інтервал збігання не вдалося стиснути до значення, при якому похибка знайдених значень відповідала б похибці інтегрування. При цьому інтервал, в якому лежить $P_{a_{\max}}$, визначається шостою значущою цифрою в отриманих результатах. Спочатку виконується інтегрування при великих a_r^2. Початкове наближення кривизни в омбілічній точці K_{a0} знаходилося шляхом лінійної екстраполяції.

Блок - схема загального алгоритму числового моделювання процесу утворення газової бульбашки представлена на рис.2.6. Вихідною інформацією є: значення a_r^2; похибка на кроці ε; крок дискретизації по об'єму ΔV_a і наближене значення кривизни в омбілічній точці K_{a0}.

Підпрограма *"surface"* охоплює стандартну процедуру розв'язку нелінійних рівнянь методом нев'язок, за допомогою якої виконується варіювання параметром K_a, до виконання умови $|x_a-1|<15\varepsilon$. Програма одночасно розрахована на пошук значень параметрів $P_{a_{\max}}, z_{a_{\max}}, V_{a_{\max}}$. Якщо значення параметра, по якому визначається максимум, більше за його значення для попереднього, то виконується приріст дискретного об'єму V на

величину ΔV_a. Шляхом квадратичної екстраполяції визначається наближене значення K_a і процес повертається до підпрограми розв'язку нелінійних рівнянь для наступного значення приросту дискретного об'єму V.

Якщо максимум не знаходиться, то визначається наближене значення V_a, що відповідає цьому максимуму за методом квадратичної інтерполяції, і значення K_a, що знаходиться методом «золотого» перерізу або квадратичної інтерполяції, в залежності від інтервалу пошуку екстремуму, згідно з (2.24), по V_a. Після цього процес розв'язку переходить знову до процедури розв'язку нелінійних рівнянь.

Знаходження екстремуму визначається умовою (2.24), при виконанні цієї умови здійснюється перехід до пошуку наступного по порядку екстремуму і одночасно значень параметрів для наступних дискретних значень V.

Отримані результати моделювання для зручності практичного використання доцільно привести до радіуса капіляра r шляхом наступних перетворень [10]:

$$z_r = z / r = z_a a_r, \tag{2.25}$$

$$l_r = l / r = l_a a_r, \tag{2.26}$$

$$S_r = S / r^2 = S_a a_r^2, \tag{2.27}$$

$$V_r = V / r^3 = V_a a_r^3, \tag{2.28}$$

$$K_r = Kr = K_a / a_r, \tag{2.29}$$

$$P_r = \frac{P}{\Delta\rho g r} = K_a a_r + z_a a_r = K_r a_r^2 + z_r. \tag{2.30}$$

Для переходу до розмірних значень необхідно задати інструментальний параметр r – радіус капіляра (м), різницю густин контактуючих фаз $\Delta\rho$ (кг/м^3) і прискорення вільного падіння g (м/с^2). Тоді шляхом перерахунку табличних значень будуть отримані робочі залежності:

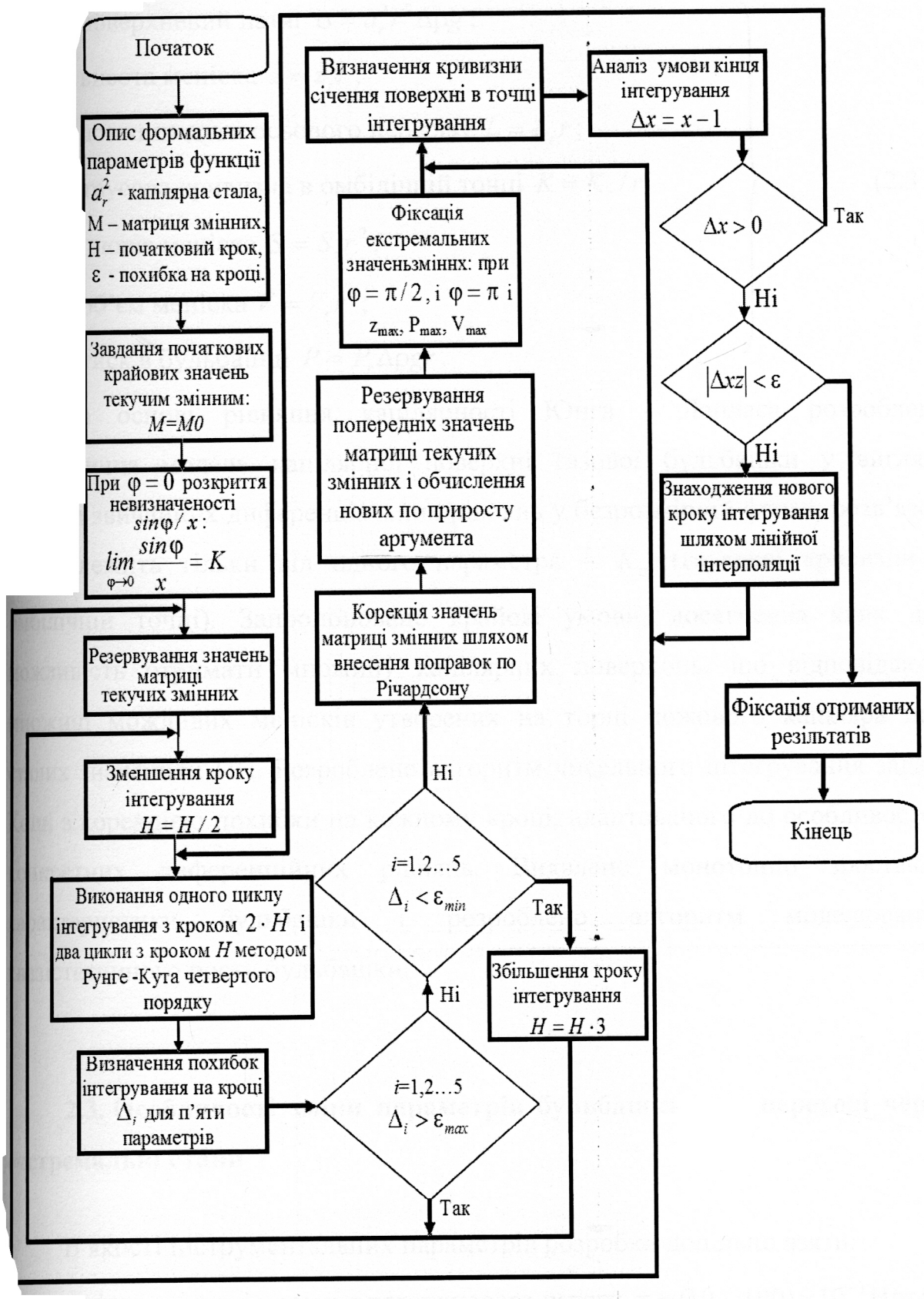


Рис. 2.6 Алгоритм чисельного моделювання квазістатичного росту бульбашки

– поверхневий натяг $\sigma = a_r^2 r^2 \Delta\rho g$;

– висота меніска $z = z_r r$;

– довжина дуги осьового перерізу $L = L_r r$;

– гаусова кривизна в омбілічній точці $K = K_r / r$; (2.31)

– площа меніска $S = S_r r^2$;

– об'єм меніска $V = V_r r^3$;

– тиск в бульбашці $P = P_r \Delta\rho g r$.

На основі рівняння капілярності Юнга - Лапласа розроблена математична модель капілярної поверхні газової бульбашки у вигляді системи звичайних диференціальних рівнянь у безрозмірній формі, розв'язок якої залежить тільки від одного параметра – K_a (гаусової кривизни в омбілічній точці). Запропоновано крайові умови, досягнення яких дає можливість отримати множину капілярних поверхонь, що відповідають множині можливих менісків утворених на торці ножового капіляра при сталих значеннях ПН. Розроблено алгоритм чисельного інтегрування задачі Коші з корекцією похибки на кожному кроці, адаптованого до особливостей конкретних диференційних рівнянь. Виявлено монотонно зростаючі характеристики бульбашки і розроблено алгоритм моделювання квазістатичного росту бульбашки.

2.3. Особливості зміни параметрів бульбашки при переході через екстремальні стани

В якості інструментальних параметрів розробки доцільно взяти:

– діапазон вимірювання поверхневого натягу $\sigma = (10 \ldots 100) \times 10^{-3}$ Н/м;

– радіус вимірювального капіляра $r = 0{,}25;\ 0{,}50;\ 1{,}00$ мм;

– орієнтовну різницю питомих ваг контактуючих фаз (водний розчин ПАР – повітря) $\Delta\gamma = \Delta\rho g = 10^4$ Н/м^3.

Виходячи з вказаних вище значень інструментальних параметрів, в залежності від радіуса капіляра *r,* можна визначити діапазони зміни задаючих параметрів капілярних поверхонь a_r^2:

$$a_{r\,\min}^2 = \frac{\sigma_{\min}}{\Delta\rho g r^2} \quad , \; a_{r\,\max}^2 = \frac{^*\sigma_{\max}}{\Delta\rho g r^2} \quad . \tag{2.32}$$

Тобто для:

$$r = 1\text{мм} \quad a_{r\,\min}^2 = 1, \quad a_{r\,\max}^2 = 10; \tag{2.33}$$

$$r = 0{,}5\text{мм} \quad a_{r\,\min}^2 = 4, \quad a_{r\,\max}^2 = 40; \tag{2.34}$$

$$r = 0{,}25\text{мм} \quad a_{r\,\min}^2 = 16, \quad a_{r\,\max}^2 = 160. \tag{2.35}$$

В результаті розрахунків, проведених за допомогою обчислювальної техніки [74–76], були отримані основні геометричні та фізичні параметри меніска газової бульбашки, як функції об'єму V для значень a_r^2 від 1 до 1000, а також визначені значення параметрів при максимальному тиску в газовій бульбашці $P_{a_{\max}}$, висоти краплі $z_{a_{\max}}$ і об'єму $V_{a_{\max}}$. Так як моделювався процес росту газової бульбашки за збільшенням її об'єму, стан бульбашки після досягнення $V = V_{a_{\max}}$ не розглядався. Теоретично газова бульбашка може досягнути $V = V_{a_{\max}}$ при ідеальних умовах її утворення, однак при наближенні об'єму до максимуму вона переходить у нестійкий стан. При утворенні газової бульбашки з отвору, що направлений вертикально вниз, її об'єм буде зростати до досягнення стану $P_{a_{\max}}$, після чого, внаслідок стисливості газу її об'єм зросте до стану, при якому внутрішній тиск врівноважується з зовнішнім. У випадку, якщо є зв'язок з камерою великого об'єму, можливе руйнування поверхні меніску.

Результати моделювання квазістатичного процесу зростання газової бульбашки для широкого діапазону a_r^2 (від 1 до 1000) наведені у вигляду таблиць в додатку В.

Крок зміни a_r^2 вибраний виходячи з умови рівномірності зміни максимально можливого об'єму бульбашки.

У результаті моделювання був здійсненний аналіз поведінки газової бульбашки в околі максимального тиску, що дало можливість методично обґрунтувати метод пульсуючого меніска. Отримано табличні залежності тиску від об'єму газової бульбашки в околі максимального тиску (робочій області вимірювання). Приклад залежності тиску P_r від зміни її об'єму V_r для діапазону зміни значень a_r^2 від 1 до 10 наведено у таблиці 2.1. Виділені значення відповідають максимальному тиску. Перехід до розмірних залежностей здійснюється згідно (2.31).

При вимірюванні поверхневого натягу методами, в основі яких лежить утворення газової бульбашки на торці капіляра, інформативними є такі параметри як об'єм меніска, площа поверхні, висота поверхні, тиск в бульбашці і кривизна поверхні в омбілічній точці.

Отримані в результаті чисельного моделювання графічні залежності приведених характеристик меніска в момент максимального тиску від капілярної сталої a_r^2 наведено на рис. 2.7, де для можливості представлення на одному графіку вони віднесені до відповідних характеристик півкулі (бульбашки в момент максимального тиску):

$$V^* = \frac{V_r}{\left(\frac{2}{3}\pi\right)};\ S^* = \frac{S_r}{2\pi};\varphi - рад,\ z^* = z_r;\ P^* = \frac{P_r}{2a_r^2};\ K^* = K_r. \qquad (2.36)$$

На рис.2.8 видно, що при $a_r^2 \to \infty$ капілярна поверхня прямує до півсфери, а при $a_r^2 \to 0$ усі три параметри P_a, z_a і V_a прямують до свого максимального значення (при $\varphi \to \pi$).

Таблиця 2.1

Залежність приведеного тиску P_r/a_r^2 від об'єму V_r в околі P_{max}.

V_r	a_r^2					
	1,0	1,5	2,5	5,0	7,5	10,0
1	2,1037	1,9789	1,8786	1,8028	1,7774	1,7647
1,1	2,1995	2,0651	1,9566	1,8746	1,8472	1,8335
1,2	2,2811	2,1374	2,0213	1,9335	1,9041	1,8894
1,3	2,3507	2,1981	2,0747	1,9813	1,9500	1,9344
1,4	2,4100	2,249	2,1186	2,0199	1,9868	1,9702
1,5	2,4605	2,2916	2,1546	2,0507	2,0159	1,9985
1,6	2,5037	2,3272	2,1839	2,0752	2,0387	2,0204
1,7	2,5406	2,3569	2,2076	2,0942	2,0561	2,0370
1,8	2,5722	2,3817	2,2267	2,1088	2,0691	2,0492
1,9	2,5994	2,4024	2,2418	2,1196	2,0785	2,0578
2,0	2,6227	2,4195	2,2537	2,1273	2,0848	2,0634
2,1	2,6427	2,4337	2,2629	2,1325	2,0886	2,0665
2,2	2,6600	2,4454	2,2697	2,1355	**2,0903**	**2,0675**
2,3	2,6748	2,4549	2,2746	**2,1367**	2,0900	2,0668
2,4	2,6876	2,4626	2,2779	2,1364	2,0884	2,0647
2,5	2,6986	2,4688	2,2798	2,1349	2,0858	2,0613
2,6	2,7080	2,4736	**2,2806**	2,1323	2,0822	2,0570
2,7	2,7161	2,4773	2,2804	2,1289	2,0777	2,0519
2,8	2,7230	2,4800	2,2793	2,1248	2,0725	2,0461
2,9	2,7289	2,4819	2,2776	2,1200	2,0667	2,0398
3,0	2,7339	2,4831	2,2753	2,1148	2,0604	2,0330
3,1	2,7380	**2,4837**	2,2725	2,1093	2,0538	2,0259
3,2	2,7415	**2,4837**	2,2693	2,1033	2,0469	2,0185
3,3	2,7444	2,4833	2,2658	2,0972	2,0398	2,0109
3,4	2,7466	2,4824	2,2620	2,0908	2,0325	2,0031
3,5	2,7484	2,4812	2,2579	2,0842	2,0251	1,9952
3,6	2,7498	2,4798	2,2537	2,0776	2,0175	1,9872
3,7	2,7508	2,4780	2,2492	2,0708	2,0099	1,9792
3,8	2,7514	2,4761	2,2447	2,0640	2,0023	1,9711
3,9	**2,7517**	2,4739	2,2401	2,0571	1,9946	1,9630
4,0	**2,7517**	2,4716	2,2353	2,0503	1,9869	1,9550
4,1	2,7514	2,4691	2,2306	2,0434	1,9793	1,9469
4,2	2,7509	2,4665	2,2257	2,0366	1,9717	1,9389
4,3	2,7502	2,4638	2,2209	2,0297	1,9641	1,9310
4,4	2,7493	2,461	2,216	2,0229	1,9566	1,9231
4,5	2,7482	2,4581	2,2111	2,0162	1,9492	1,9153
4,6	2,7469	2,4552	2,2062	2,0094	1,9418	1,9075
4,7	2,7455	2,4522	2,2013	2,0028	1,9344	1,8998
4,8	2,7439	2,4491	2,1965	1,9962	1,9272	1,8922
4,9	2,7422	2,446	2,1917	1,9896	1,9200	1,8847
5,0	2,7404	2,4429	2,1869	1,9832	1,9129	1,8773

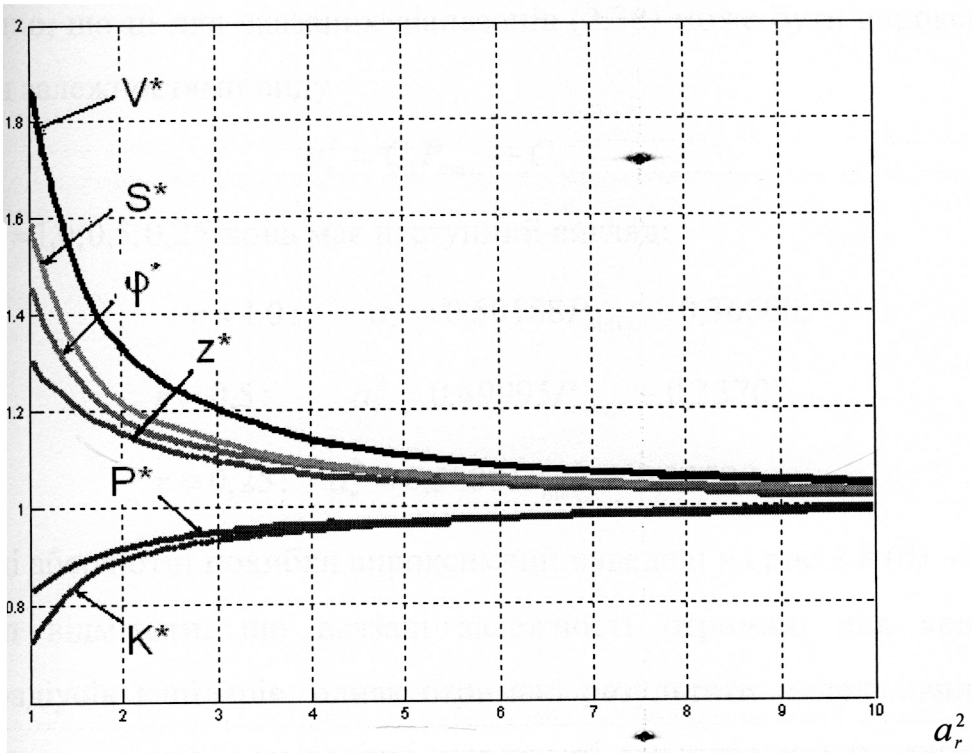


Рис. 2.7 Залежність приведених характеристик меніска в момент максимального тиску від a_r^2

Отримані результати дозволяють дослідити процес росту менісків у зоні максимального тиску, що дає можливість оцінити як статистичну, так і динамічну похибку при вимірювані ПН методами, в основу яких покладено метод формування газової бульбашки.

В основу вимірювання ПН за максимальним тиском у газовій бульбашці покладено залежність:

$$\sigma = \sigma(P_{\max}). \tag{2.37}$$

Однак для узагальнення її застосування, що пов'язане з варіаціями радіуса капіляру і різниці питомих ваг контактуючих фаз, більш доцільно ввести залежність приведену до радіусу капіляра:

$$a_r^2 = f(P_{\max r}), \tag{2.38}$$

графіки якої, отримані за допомогою моделювання, для різних радіусів представлені на рис.2.8–2.10. Для можливості варіацій вищевказаних інструментальних параметрів, діапазони (2.32) – (2.34) трохи збільшені.

Видно, що ці для вказаних діапазонів (2.38) може бути апроксимована лінійними залежностями виду

$$a_r^2 = C_1 P_{\max_r} + C_0 . \tag{2.39}$$

Так для $r = 1{,}0; 0{,}5; 0{,}25$ вона має наступний вигляд:

$$r = 1{,}0: \qquad a_r^2 = 0{,}50188 P_{\max_r} - 0{,}36600; \tag{2.40}$$

$$r = 0{,}5: \qquad a_r^2 = 0{,}49995 P_{\max_r} - 0{,}33707; \tag{2.41}$$

$$r = 0{,}25: \quad a_r^2 = 0{,}50001 P_{\max_r} - 0{,}33520; \tag{2.42}$$

Відповідні абсолютні похибки апроксимації наведені на рис.2.8 (б) – 2.10 (б).

Слід відмітити, що вказані залежності отримані для конкретних значень радіусів капілярів, однак отримані результати моделювання дають можливість розрахувати аналогічні залежності для довільних їх значень.

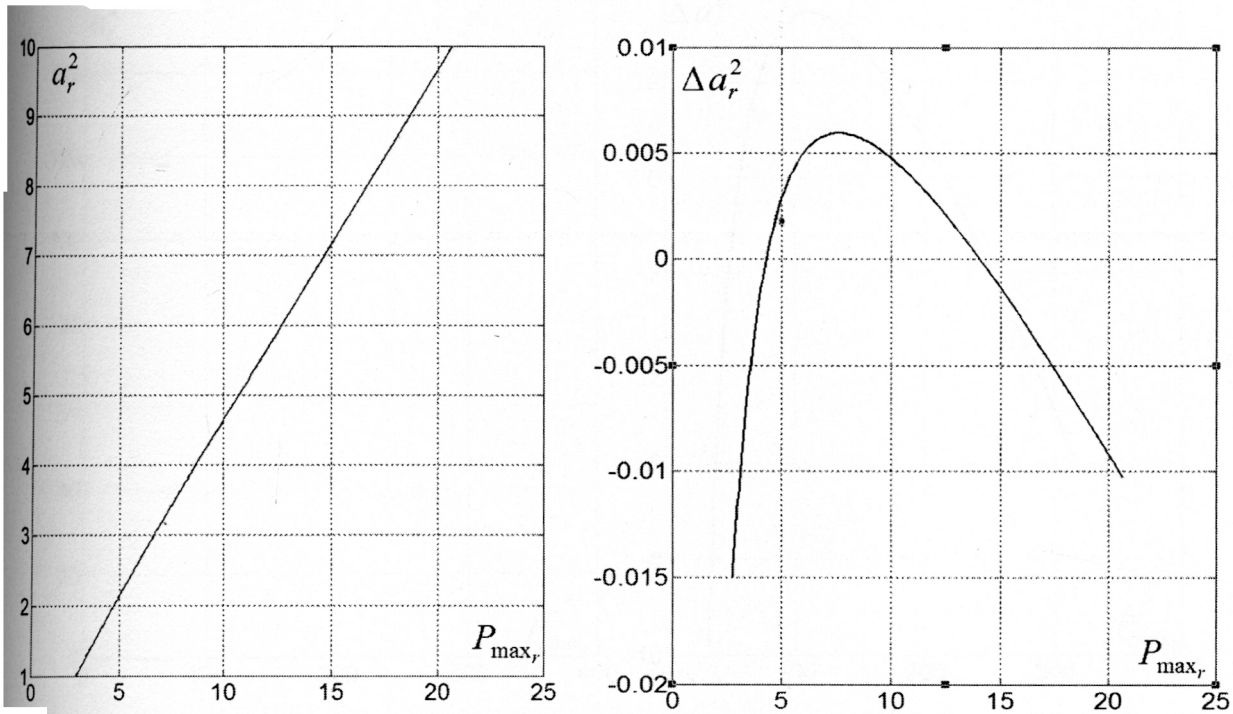


Рис. 2.8 Залежність a_r^2 і похибки лінійної апроксимації Δa_r^2 від P_{max} для радіуса капіляра r=1мм,

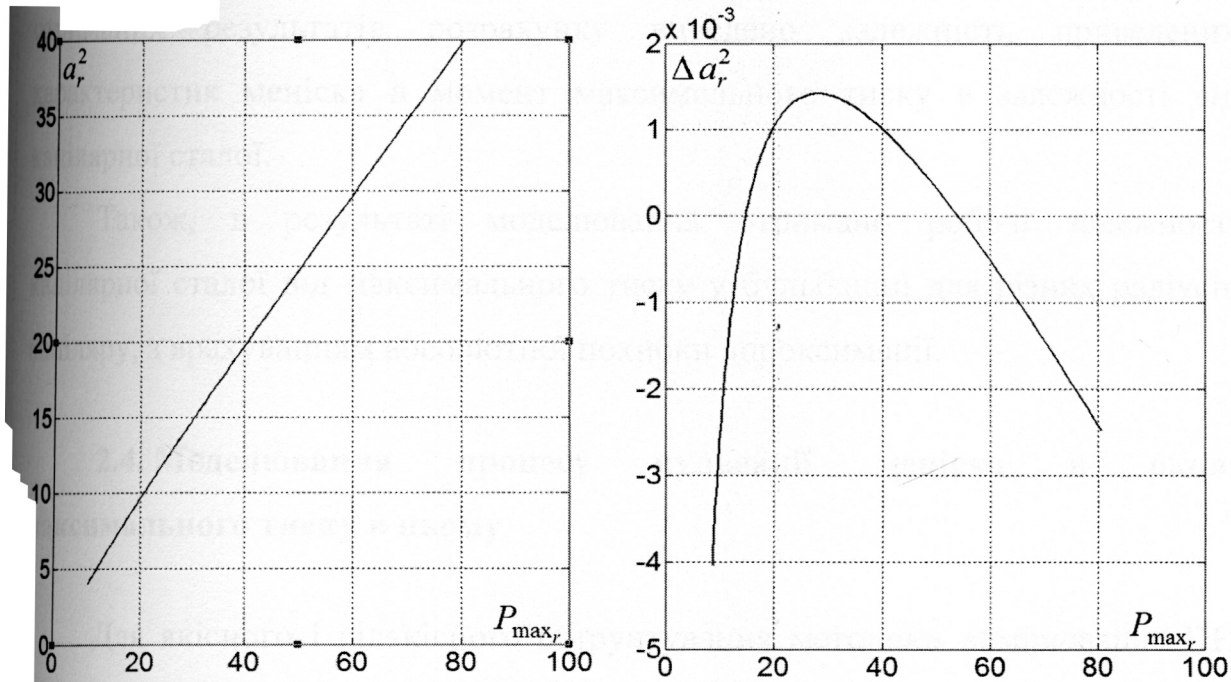


Рис. 2.9 Залежність a_r^2 і похибки лінійної апроксимації Δa_r^2 від P_{max} для радіуса капіляра r= 0,5мм,

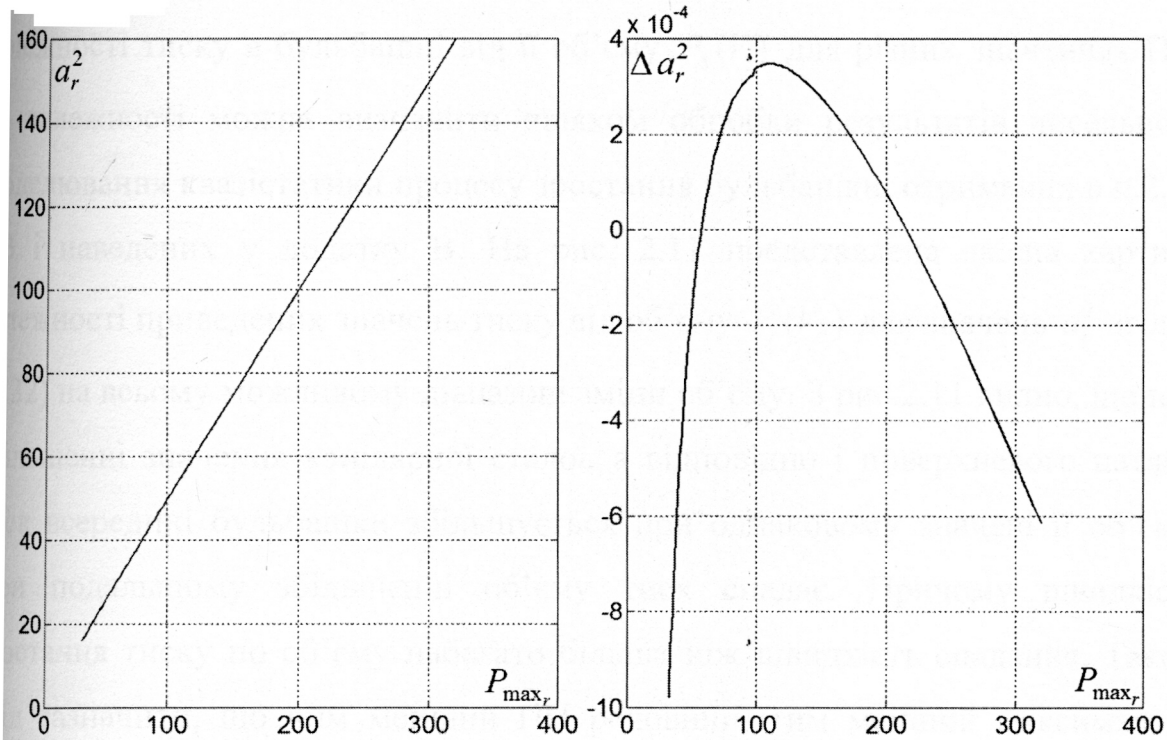


Рис. 2.10 Залежність a_r^2 і похибки лінійної апроксимації Δa_r^2 від P_{max} для радіуса капіляра r =0,25мм

На основі аналізу фізичних параметрів рідин та геометричних параметрів капілярів сформовано діапазони інструментальних параметрів. Із

отриманих результатів розрахунку виведено залежність приведених характеристик меніска в момент максимального тиску в залежності від капілярної сталої.

Також, в результаті моделювання отримано робочі залежності капілярної сталої від максимального тиску у бульбашці для різних радіусів капіляру, з врахуванням абсолютної похибки апроксимації.

2.4. Моделювання процесу пульсації меніска в околі максимального тиску в ньому

Для якісного і кількісного обґрунтування методики вимірювання ПН методом пульсуючого меніску (п.2.1), необхідно розробити модель циклічного процесу зміни об'єму бульбашки в околі максимального тиску, рівноважного за температурним показником. Фізичною основою моделі є залежності тиску в бульбашці від її об'єму $P_\sigma(V)$ для різних значеннях ПН. Ці залежності можна визначити шляхом обробки результатів чисельного моделювання квазістатики процесу зростання бульбашки, отриманих в п.2.2–2.3 і наведених у додатку В. На рис. 2.11 представлена якісна картина залежності приведених значень тиску від об'єму $P_r(V_r)$ для значень a_r^2 згідно (2.32) на всьому можливому діапазоні зміни об'єму. З рис.2.11 видно, що при збільшенні значення капілярної сталої, а відповідно і поверхневого натягу, тиск всередині бульбашки збільшується при однаковому значені її об'єму. При подальшому збільшенні об'єму тиск спадає. Причому швидкість зростання тиску по об'єму набагато більша ніж швидкість спадання. Також слід зазначити, що чим менший ПН речовини, тим менший максимально можливий об'єм меніска. На рис. 2.12 – 2.13 зображено залежності приведених значень тиску від об'єму $P_r(V_r)$ для значень робочих діапазонів a_r^2 вибраних згідно (2.33), (2.34). Тут, для інформативності рисунка (виділення області максимального тиску), верхня межа об'єму бульбашки обмежена.

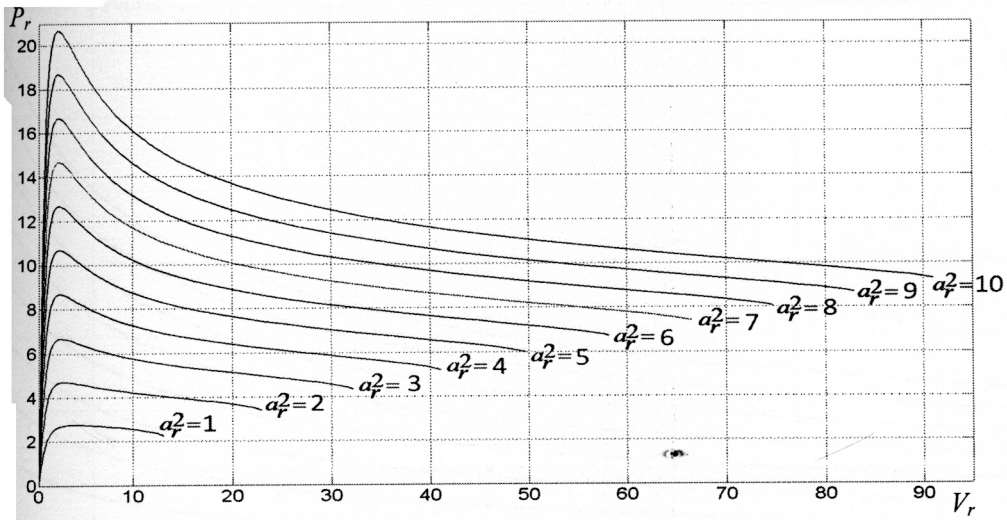


Рис. 2.11 Залежності приведених значень тиску від об'єму $P_r(V_r)$ для діапазону зміни a_r^2 від 1 до 10, згідно (2.34), на всьому можливому діапазоні зміни її об'єму

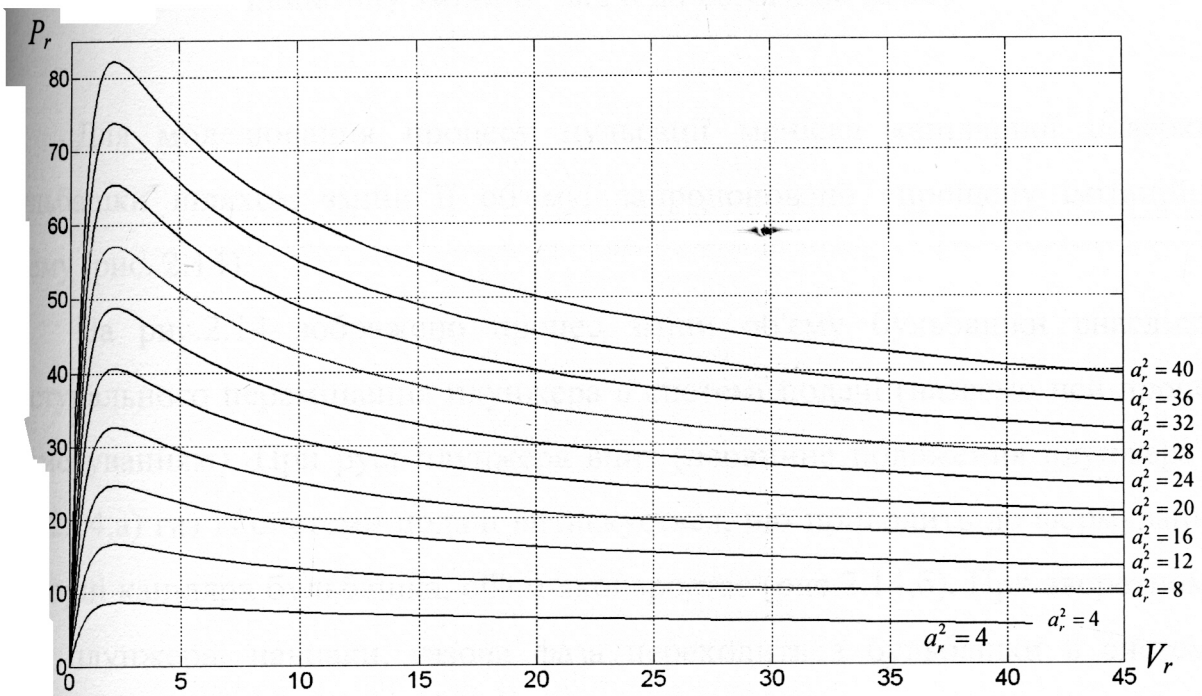


Рис. 2.12 Залежності приведених значень тиску від об'єму $P_r(V_r)$ для діапазону зміни a_r^2 від 4 до 40, згідно (2.35)

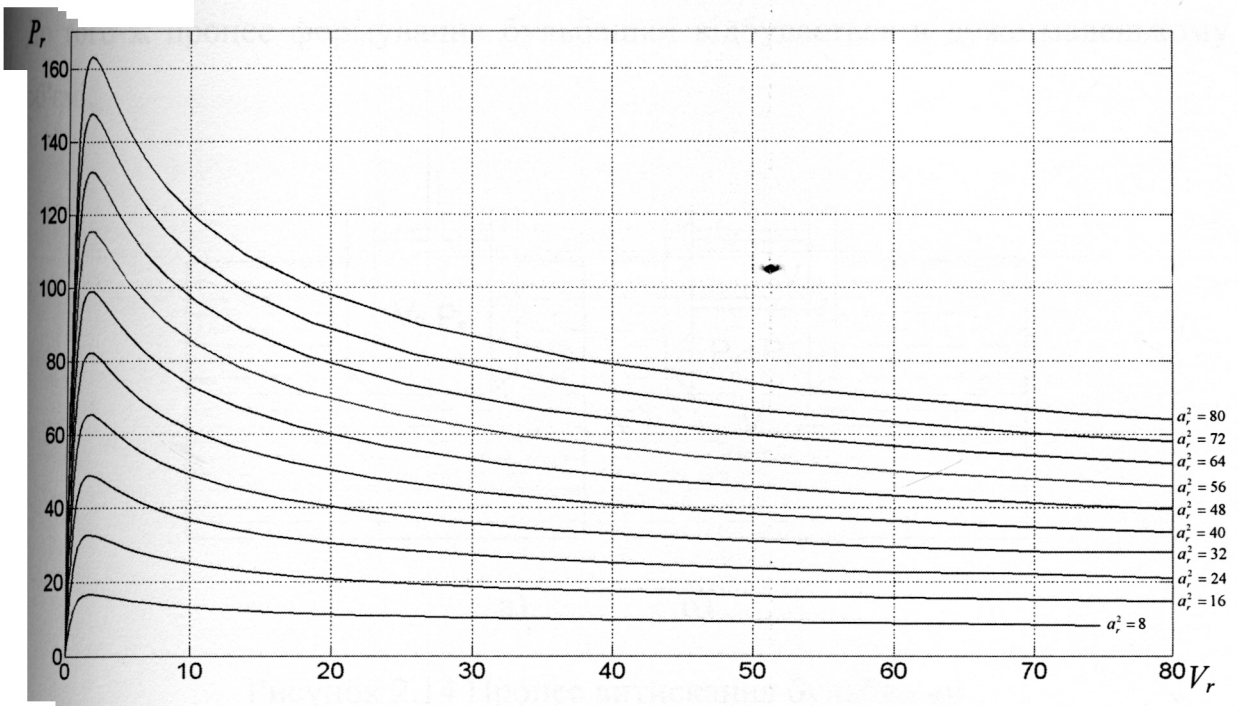
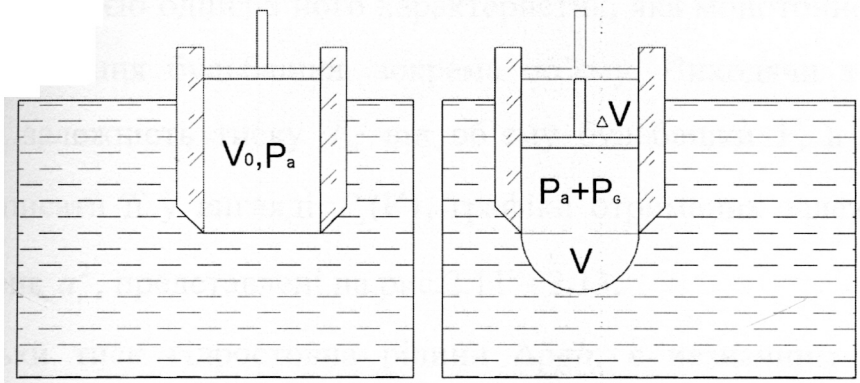


Рис. 2.13 Залежності приведених значень тиску від об'єму $P_r(V_r)$ для діапазону зміни a_r^2 від 8 до 80, згідно (2.36)

Для моделювання процесу пульсації меніска капілярної поверхні бульбашки шляхом зміни її об'єму, запропоновано спрощену імітаційну схему (рис. 2.14).

На рис.2.14 зображено процес зміни об'єму бульбашки внаслідок поступального переміщення плунжера в системі подачі (назвемо цей процес витискуванням). При русі плунжера вниз (первинне положення плунжера – рис.2.14,а) газ із системи подачі витискується, що приводить до формування на торці капіляра бульбашка, об'єм якої зростає (рис.2.14,б). При зворотному ході плунжера, навпаки, газова фаза переходить з бульбашки в систему подачі. Важливим, для подальшого міркування, є те, що система відносно якісного і кількісного складу газової фази є замкнутою, тобто кількість (маса) і склад газової фази в процесі всього циклу є сталою і визначається тільки первинним положенням (рис.2.14,а). З термодинамічної точки зору описаний процес зміни об'єму газової бульбашки можна вважати ізотермічним, оскільки об'єм рідини у багато разів більший від об'єму газової бульбашки, а теплоємність рідини незрівнянно більша від теплоємності газової фази [77].

До того ж процес формування бульбашки відбувається в дуже маленькому об'ємі.



а) б)

Рисунок 2.14 Процес витискання бульбашки
а) первинний стан, б) текучий стан

Виходячи з вищесказаного і вважаючи, що кількість газової фази в системі "камера – бульбашка" – є величиною постійною, згідно з рівнянням стану ідеального газу:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT,$$

можна сказати:

$$PV = const. \qquad (2.43)$$

Виходячи з (2.43), процес витискування можна описати за допомогою залежності:

$$(P_{атм} + \Delta\rho g h)V_0 = -(P_{атм} + P_\sigma + \Delta\rho g h)(V_0 - \Delta V + V), \qquad (2.44)$$

де $P_{атм}$ – атмосферний тиск; $\Delta\rho$ – різниця густин контактуючих фаз; h – глибина занурення капіляра; V_0 – початковий об'єм замкнутої системи; P_σ – надлишковий тиск, обумовлений капілярними силами; ΔV – зміна об'єму системи подачі за рахунок руху поршня; V – об'єм газової бульбашки, що утворилася.

У цьому рівнянні ліва частина відповідає стану (рис.2.13,а), а права стану (рис.2.14,б).

Слід відмітити, що надлишковий тиск у бульбашці P_σ, визначається характеристиками меніска (2.30) і, згідно результатів моделювання п.2.2, може бути функцією однієї з його характеристик, яка монотонно змінюється в процесі зростання бульбашки, зокрема об'єму. Виходячи з цього, щоб підкреслити залежність тиску P_σ від об'єму бульбашки V, в подальшому доцільно записати її у вигляді $P_\sigma(V)$, графіки отриманих залежностей, для різних значень a_r^2, представлені на рис.2.11 – 2.13.

Оскільки тиск гідростовпа рідини $\Delta\rho gh$, є незначним порівняно з атмосферним тиском $P_{атм}$, до того ж входить в межі варіації реальних значень $P_{атм}$, то в розрахунках ним можна знехтувати, тоді:

$$P_{atm}V_0 = (P_{atm} + P_\sigma(V))(V_0 - \Delta V + V). \qquad (2.45)$$

Звідки можна отримати залежність зміни об'єму системи подачі (об'єму, який витіснено поршнем) ΔV від об'єму бульбашки V:

$$\Delta V(V) = V + V_0 \frac{P_{atm}}{P_{atm} + P_\sigma(V)}. \qquad (2.46)$$

Очевидно, що основою для кількісної реалізації залежності $\Delta V(V)$ є, раніше розглянуті, залежності $P_\sigma(V)$, приведені значення яких наведені у додатку В, а відповідні графічні залежності на рис.2.11 –2.13. Тобто, знаючи залежність тиску у бульбашці від її об'єму $P_\sigma(V)$, вид якої визначається a_r^2, можна отримати залежність $\Delta V(V)$ для різних значень початкового об'єму системи V_0. Причому виходячи з виду залежності (2.46) вона буде однозначна.

На жаль, повністю звести співвідношення (2.46) до безрозмірної форми за (2.25) – (2.30) неможливо, так як атмосферний тиск має конкретне значення. Для уніфікації розмірності $P_{атм}$ найкраще задати у одиницях висоти гідростовпа досліджуваної рідини. Так як у даному випадку моделювання спрямоване на дослідження водних розчинів, то тиск доцільно задати у мм водяного стовпа – $P_{атм} = 10^4$ мм.

Виходячи з реалізації процесу зміни об'єму бульбашки (рис.2.14) її об'єм V визначається переміщенням плунжера, тобто зміною об'єму системи подачі ΔV, тому реальною є залежність $V(\Delta V)$. На жаль, у явному вигляді отримати залежність $V(\Delta V)$ з виразу (2.46) неможливо, так як у отриманому з (2.46) співвідношенні:

$$V(\Delta V) = \Delta V - V_0 \frac{P_{amm}}{P_{amm} + P_\sigma(V)}, \qquad (2.47)$$

у праву частину входить отримана чисельно функція $P_\sigma(V)$.

Однак $V(\Delta V)$ досить легко отримати з (2.46) у чисельному вигляді, причому ця функція в загальному може бути багатозначною.

Отримана залежність $V(\Delta V)$ однозначно визначає процес пульсації меніска при заданих значеннях вихідних параметрів:

– капілярної сталої a_r^2, яка відповідає ПН і визначає процес зміни тиску від об'єму (рис.2.11 – 2.13);

– початкового об'єму системи подачі V_0, що відповідає початковому запасу енергії системи;

– радіуса капіляра r, який є масштабуючим елементом отриманих табульованих залежностей згідно (2.31).

Послідовність аналізу режимів пульсації обрано в напрямку зростання домінування сил ПН над гравітацією, що відповідає тенденціям зміни параметрів меніска від a_r^2 представленій на рис.2.7.

Для співрозмірності об'ємів системи і бульбашки в процесі її формування у якості початкового об'єму системи, доцільно взяти об'єм з кратністю k об'єму бульбашки в момент максимального тиску в ній V_m, тобто

$$V_0 = kV_m. \qquad (2.48)$$

Згідно вибраних діапазонів зміни задаючих параметрів капілярних поверхонь a_r^2, мінімальне приведене значення капілярної сталої дорівнює $a_r^2 = 1$, при радіусі капіляра $r = 1$мм.

На рис.2.15 представлені результати моделювання процесу зміни об'єму меніска V від зміни початкового об'єму системи подачі ΔV згідно (2.46) для малих значень ПН $a_r^2 = 1$ та різних значень початкового об'єму $V_0 = kV_m$. Процес відбувається згідно залежностей наведених на рис.2.11 для $a_r^2 = 1$. Горизонтальна лінія відповідає об'єму меніска в момент максимального тиску $V_m = 3{,}9498\,\text{мм}^3$, верхнє обмеження V визначається максимально можливим об'ємом для заданого $a_r^2 = 1$, $V_{\max_r} = 13.1132$.

Аналіз отриманих залежностей показує наступне:

– при витискуванні бульбашки, незалежно від величини початкового об'єму системи V_0, перехід через максимальний тиск $P_{\max}$ відбувається плавно (без стрибків);

– при збільшенні початкового об'єму системи V_0 для досягнення максимального тиску $P_{\max}$, необхідна значна зміна об'єму системи ΔV, що призводить до зростання часу досягнення $P_{\max}$;

– при збільшенні початкового об'єму системи V_0 максимальний об'єм існування стійкої капілярної поверхні зменшується (суцільні лінії), а перегин характеристик прямує до значення V_m, тобто відразу після досягнення максимального тиску бульбашка зривається, реальні (робочі) залежності, що відповідають стійким станам меніска знаходяться до перегину;

– гістерезисних явищ тут не спостерігається.

Виходячи з результатів аналізу можна зробити наступні висновки:

– вимірювання низьких значень ПН при радіусі капіляра $r = 1\text{мм}$ є проблематичним, так як, спад тиску після досягнення максимуму дуже слабо виражений, див рис.2.11, для $a_r^2 = 1$;

– вимірювання в циклічному режимі можна проводити при початкових об'ємах V_0 при $r < 50000$, що приблизно відповідає 200 мл., тобто фактично верхньої границі по об'єму нема (об'єм системи як правило не перевищує декількох мл.);

– неможливо у якості керуючого сигналу використовувати різкий спад тиску

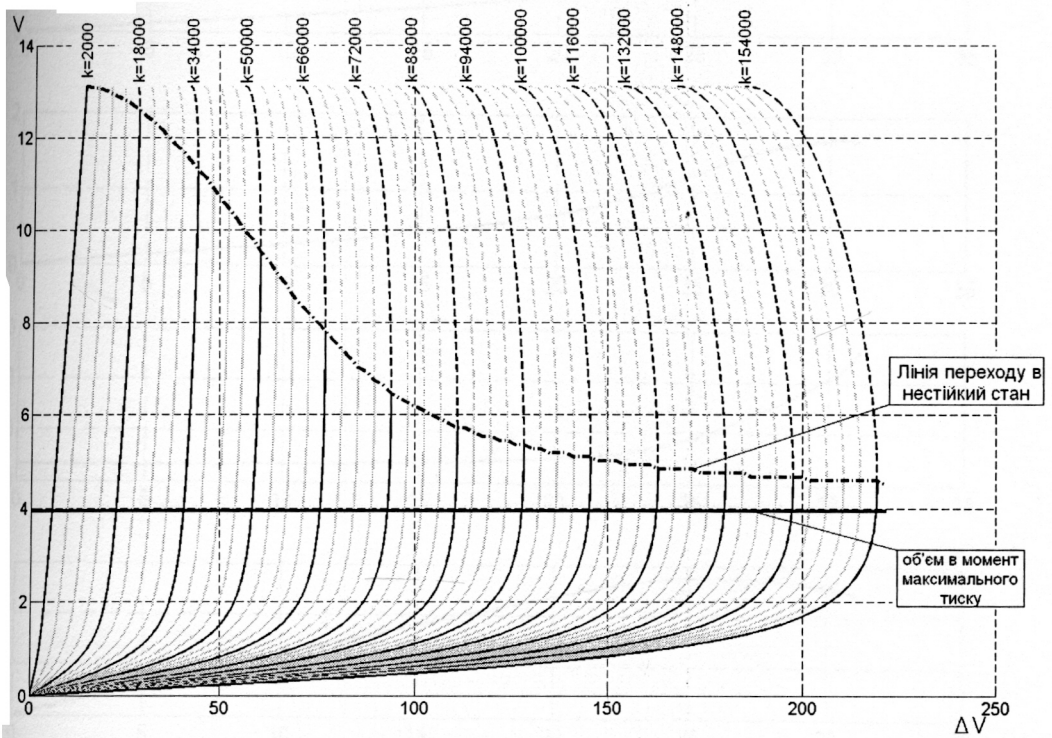


Рис. 2.15 Залежності об'єму бульбашки V від зміни об'єму системи ΔV для різних значень початкового об'єму $V_0 = kV_m$

(a_r^2=1, r =1мм, V–[мм^3], V_m=3,9498 мм^3)

Для дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються на поверхні розділу фаз «розчин ПАР – повітря» інформативними є характеристики зміни таких параметрів, як площа поверхні меніска і його висота, тиск всередині бульбашки та кут між віссю симетрії і нормаллю від зміни об'єму. Приклад залежностей зміни цих параметрів меніска від ΔV для кривої з $k = 20000$ (див. рис.2.15) наведено на рис.2.16.

Як видно з рис. 2.16, збільшення об'єму системи ΔV за рахунок подачі повітря викликає монотонне зростання таких параметрів як кут φ, площа поверхні меніска S, в той час як значення тиску P і висоти меніска z проходять через максимальне значення. Причому максимум тиску виражений досить слабо.

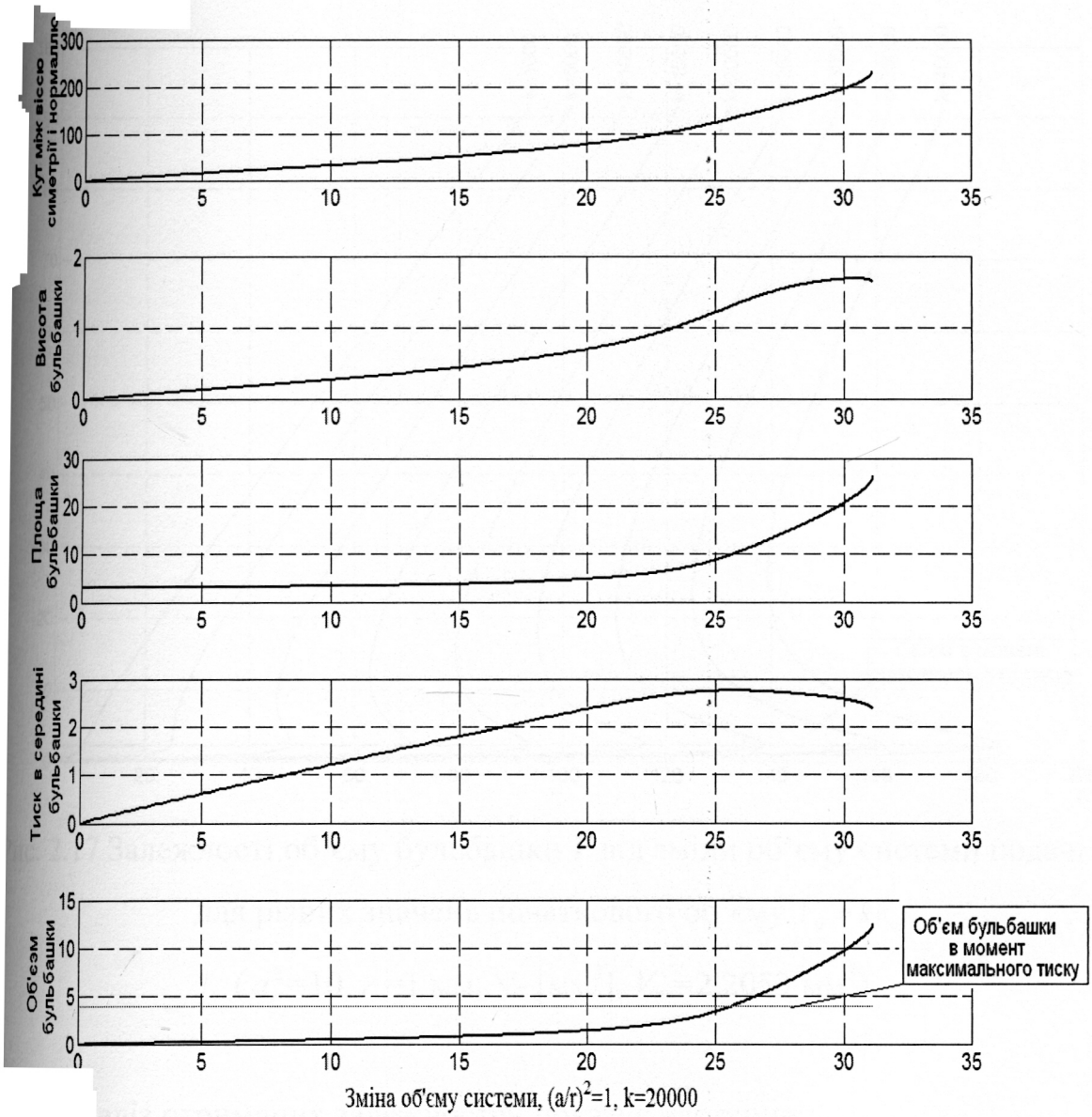


Рис. 2.16 Залежності зміни основних параметрів меніска від зміни об’єму системи ΔV

На рис. 2.17 представлена загальна картина залежностей об’єму бульбашки V від зміни об’єму системи ΔV згідно (2.48) для випадку рідин з ПН $a_r^2 = 10$ і $r = 1$мм (верхня границя по a_r^2 для діапазону (2.33)), де верхня межа об’єму відповідає максимально можливому значенню для $a_r^2 = 10$, $V_{\max_r}$=91,6778.

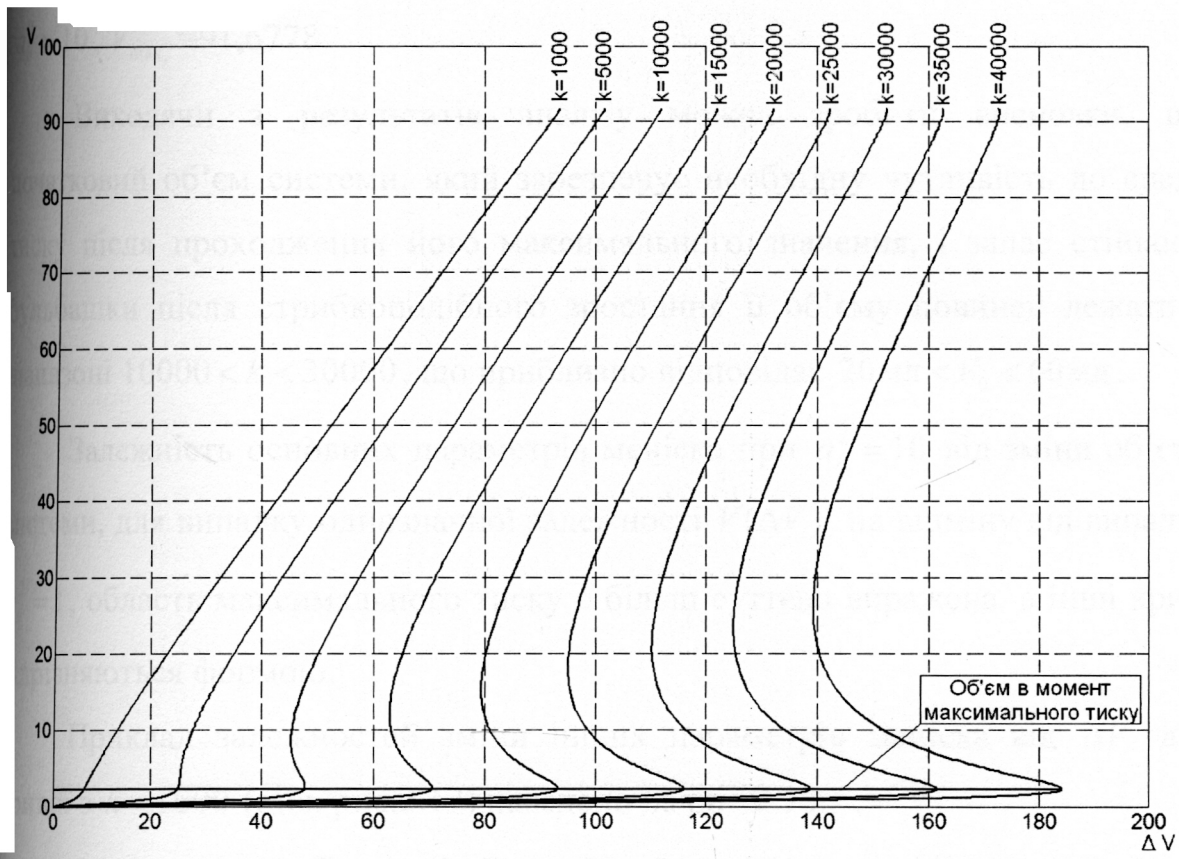


Рис. 2.17 Залежності об’єму бульбашки V від зміни об’єму системи подачі ΔV для різних значень початкового об’єму $V_0 = kV_m$

(a_r^2=10, r=1 мм, V–[мм^3], V_m=2,2053 мм^3)

Аналіз отриманих залежностей показує наступне:

– при незначних значеннях початкових об’ємах системи V_0 $(k < 5000)$ залежність $V(\Delta V)$ однозначна, перехід через максимальний тиск $P_{\max}$ відбувається плавно (без стрибків);

– при більших значеннях початкових об’ємів системи V_0 $(5000 < k < 35000)$ спостерігається тризначність залежності $V(\Delta V)$, що призводить до прояву явища гістерезису, в момент досягнення максимального тиску, об’єм бульбашки стрибкоподібно зростає, а тиск в ній стрибкоподібно падає;

– при великих значеннях початкового об’єму системи V_0 $(k > 35000)$ бульбашка після проходження максимального тиску захлопується, тобто її існування неможливе, що обумовлено наявністю верхньої межі об’єму для

$a_r^2 = 10$, $V_{\max_r}$ =91,6778.

Виходячи з результатів аналізу можна зробити висновки, що початковий об'єм системи, який забезпечує необхідну чутливість до спаду тиску після проходження його максимального значення, і запас стійкості бульбашки після стрибкоподібного зростання її об'єму повинен лежати в діапазоні $10000 < k < 30000$, що приблизно відповідає $20\,\text{мл} < V_0 < 60\,\text{мл}$.

Залежність основних параметрів меніска при $a_r^2 = 10$ від зміни об'єму системи, для випадку однозначної залежності $V(\Delta V)$, на відміну від випадку $a_r^2 = 1$, область максимального тиску є більш суттєво виражена, а інші криві відрізняються формою.

Приклад залежностей зміни інших параметрів меніска від ΔV для кривої з $k = 1000$ (див. рис.2.17) наведено на рис.2.18.

Як видно, при збільшені об'єму бульбашки (для a_r^2=10) спостерігається швидке зростання всіх параметрів до моменту досягнення максимального значення тиску в середині бульбашки. Після чого значення тиску спадає, а всі інші параметри продовжують зростати.

Щоб детальніше розглянути явище гістерезису, доцільно узяти одну з множини кривих (рис.2.17) для $k = 25000$, що представляє собою приклад типової реальної залежності $V(\Delta V)$. На рис.2.19,а, наведено фрагмент цієї залежності з вираженим вигином і відповідна їй візуалізація положень об'єму бульбашки (рис.2.19, б).

Згідно рис. 2.19, при витискуванні газової фази об'єм меніска росте у напрямі 1–2. У точці 2 відбувається перехід 2–3, тобто стрибкоподібний ріст об'єму меніска. Наступна подача газової фази призводить до росту меніска у напрямі 3–4. Зворотній хід поршня від точки 4 йде у напрямі 4–3–5. У точці 5 відбувається різке зменшення об'єму меніска у напрямі 5–6. При подальшому збільшенні об'єму системи (втягування газу) процес йде у напрямі 6–1 [11]. При циклічному процесі витискування – втягування відбувається виражений ефект гістерезису. Причому амплітуда петлі залежить від первинного об'єму і

поверхневого натягу.

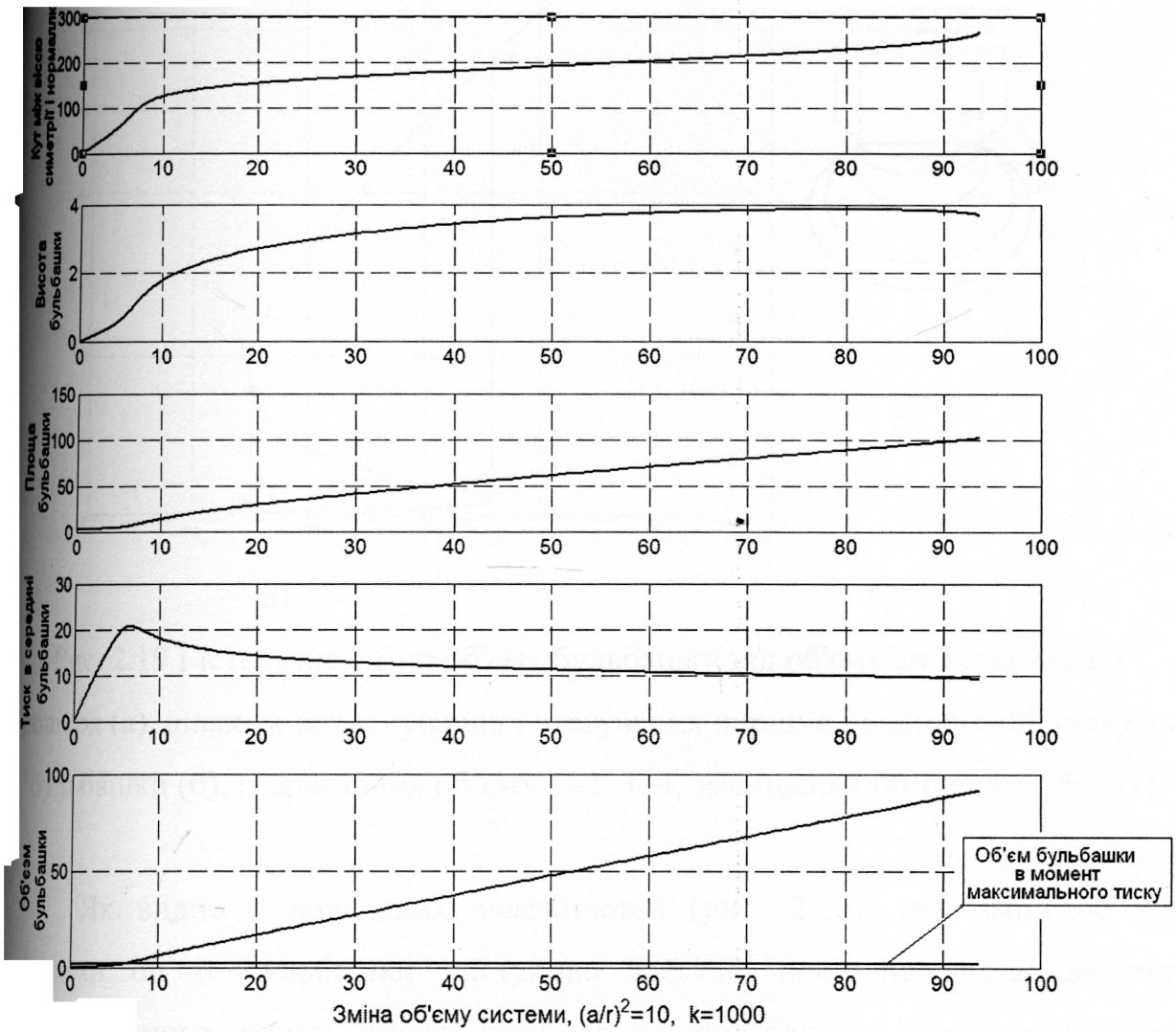
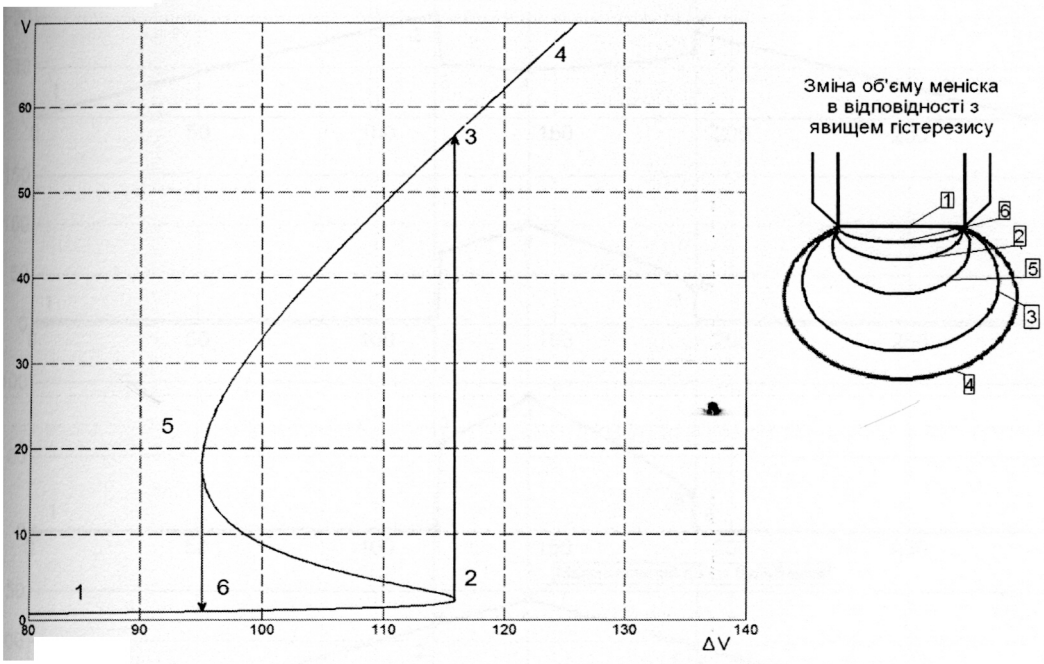


Рис. 2.18 Залежність основних параметрів меніска від зміни об’єму системи подачі, для випадку однозначної залежності $V(\Delta V)$

Для ілюстрації процесу пульсації меніска з часом, згідно характеристики $V(\Delta V)$, наведеної на рис.2.19, шляхом сплайнапроксимації було здійснено перерахунок всіх параметрів меніска за рівномірною дискретизацією по ΔV.

На рис.2.20 представлено результати моделювання процесу пульсації меніска при рівномірному зростанні ΔV до максимально можливого значення, з наступним рівномірним падінням до нуля. Точками 1, 2, 3, 4, 5, 6 позначено відповідні положення згідно рис. 2.19.



а) б)

Рис. 2.19 Гістерезис зміни об'єму бульбашки від об'єму системи подачі повітря (а), шляхом витискування і втягування поршня і відповідний профіль бульбашки (б), (наростання об’єму 1–2–3–4, зменшення об’єму 4–3–5–6–1)

Як видно з наведених залежностей (рис. 2.20), при зміні об’єму системи об’єм бульбашки поступово зростає, поки не настає момент максимального тиску, після чого об’єм бульбашки і площа меніска стрибкоподібно збільшується з відповідним спаданням тиску. Після досягнення максимального можливого об’єму, повітря з бульбашки відкачується, в результаті чого спостерігається стрибкоподібне зростання тиску і відповідне зменшення площі меніска та об’єму бульбашки.

Результати моделювання для варіанта пульсації меніска, коли відразу після проходження максимального тиску (точка 2) здійснюється реверс (витискування – втягування), представлений на рис.2.21 (точки 1, 2, 3, 5, 6 відповідають точкам на рис.2.19 – рис.2.20).

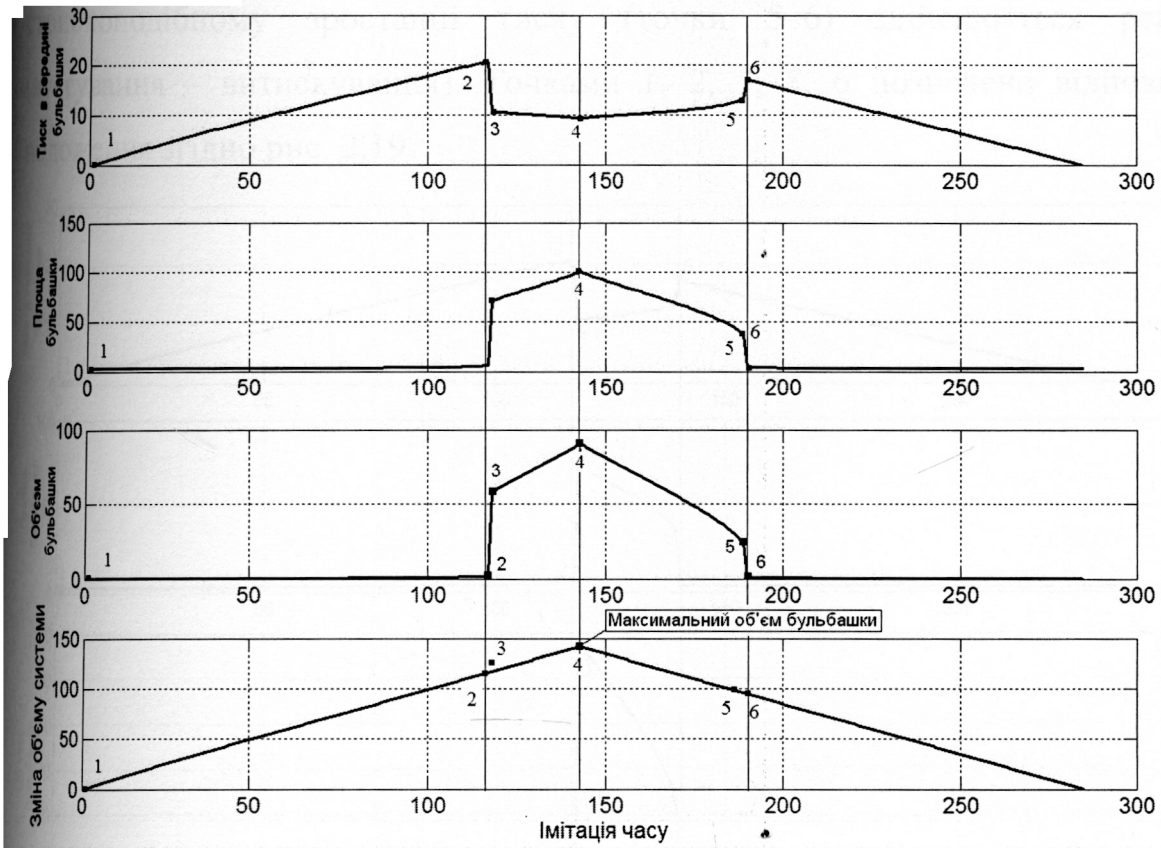


Рис. 2.20 Процес пульсації бульбашки при рівномірному зростанні ΔV від нуля до максимально можливого значення, з наступним рівномірним спаданням до нуля (k=25000, a_r^2=10, r =1 мм, V–[мм^3], V_m=2,2053 мм^3)

З рис.2.21 видно, що якщо здійснювати витискування бульбашку до моменту максимального тиску, а потім почати її втягувати, то спостерігається стрибкоподібна зміна всіх розглядуваних характеристик. Тобто, відразу після проходження значення тиску через максимум, він стрибкоподібно спадає, при цьому в той же момент спостерігається різке зростання площі і об'єму бульбашки. До того ж після початку процесу втягування, через деякий час спостерігається стрибкоподібне зростання тиску, після чого всі параметри починають поступово спадати.

На рис.2.22 представлено результати моделювання циклічного процесу пульсації меніска, де в режимі витискування після проходження максимального тиску і його стрибкоподібного падіння (точки 2–3) здійснюється реверс (витискування – втягування), і в режимі втягування при

стрибкоподібному зростанні тиску (точки 5–6) здійснюється реверс (втягування – витискування). Точками 1, 2, 3, 5, 6 позначено відповідно положення згідно рис. 2.19.

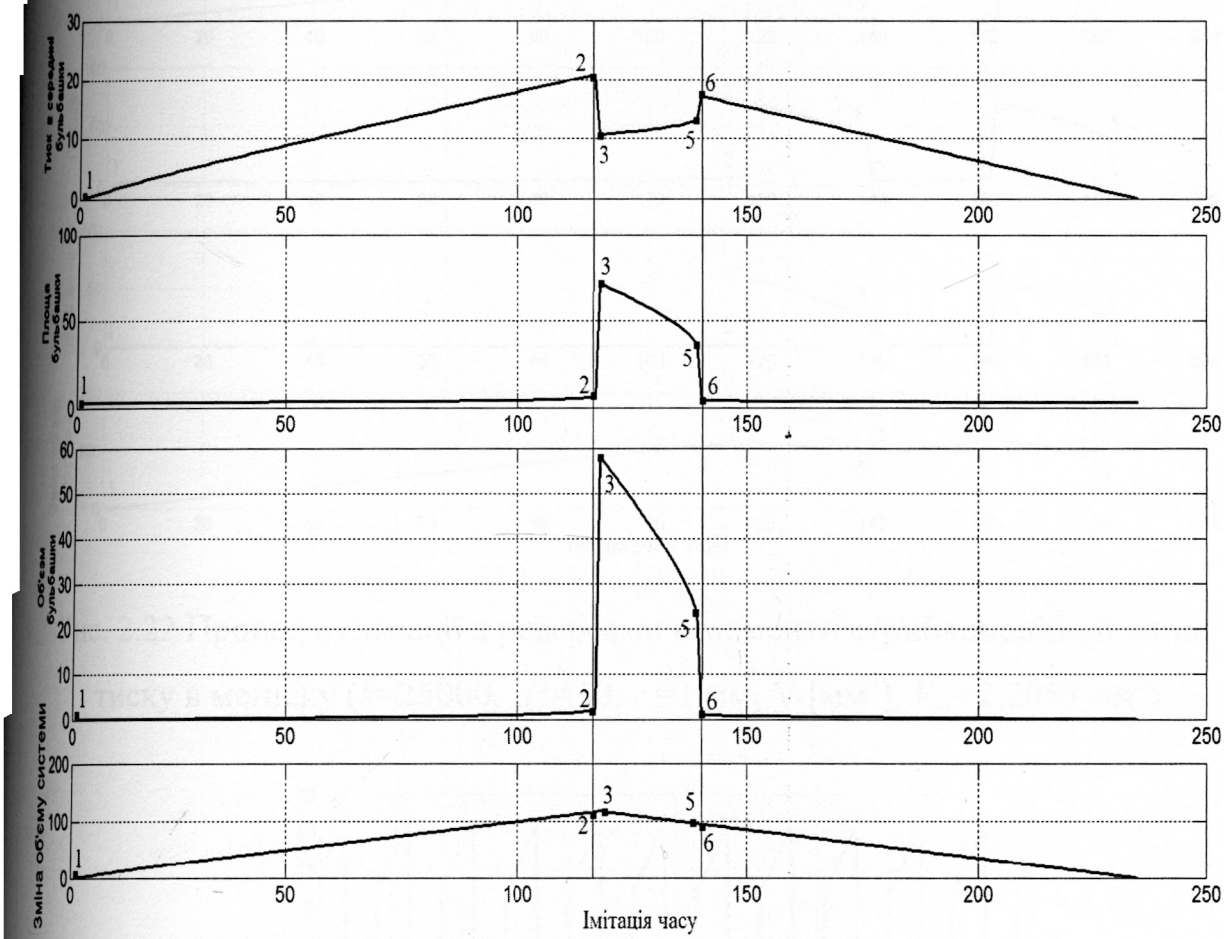


Рис. 2.21 Процес пульсації при рівномірному зростанні ΔV і реверсом в момент максимально тиску, з наступним рівномірним спаданням ΔV до нуля (k=25000, a_r^2=10, r =1 мм, V [мм^3], V_m=2,2053 мм^3)

У випадку, коли вимірювання ПН проводится не в чистій однорідній рідині, а в розчині ПАР має місце явище адсорбції, що приводить до зменшення поверхневого натягу, тому при кожній пульсації значення тиску , а відповідно і ПН, буде спадати до настання рівноважного ПР. Результати моделювання процесу пульсації у випадку адсорбції ПАР на поверхню розділу фаз рідина-газ наведені на рис.2.23.

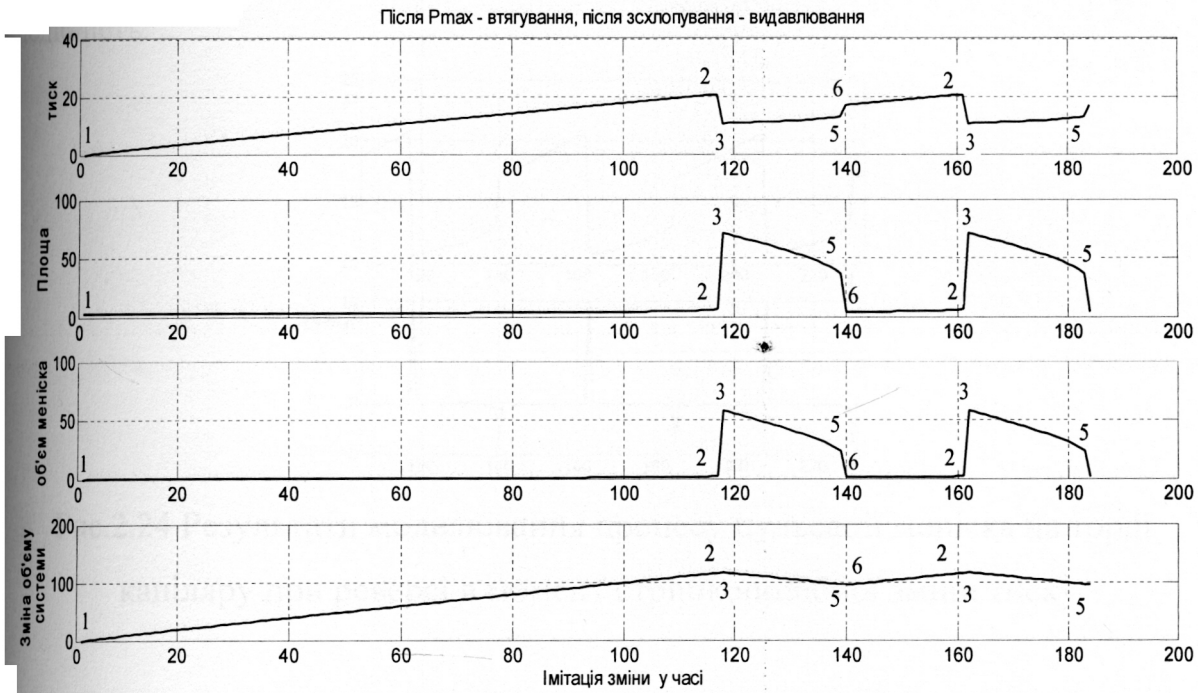


Рис. 2.22 Процес пульсації з реверсами в моменти стрибкоподібної зміни тиску в меніску (k=25000, a_r^2=10, r =1 мм, V [мм^3], V_m=2,2053 мм^3)

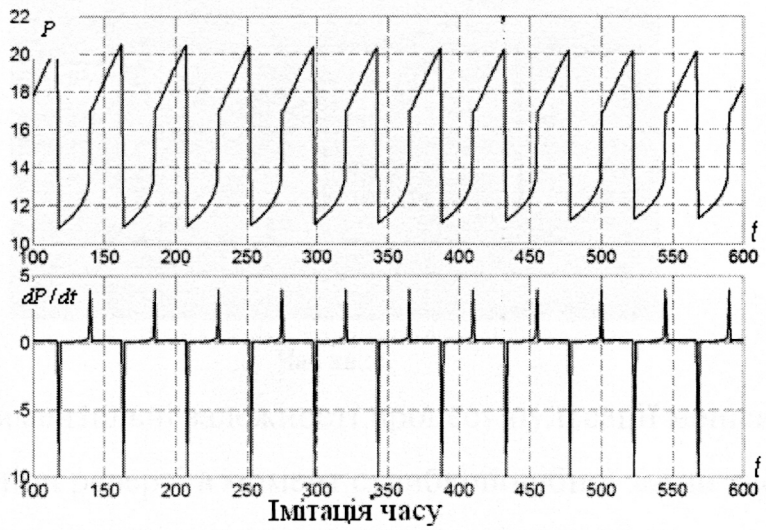


Рис. 2.23 Результати моделювання процесу пульсації у випадку адсорбції ПАР на поверхню розділу фаз рідина-газ

Адекватність математичної моделі процесу пульсації меніска на торці капіляра підтверджується результатами експерименту. На рис.2.24 наведені часові залежності зміни тиску і зміни першої похідної (з оберненим знаком) тиску у пульсуючому меніску, отримані в результаті моделювання, а на

рис.2.25 відповідні залежності отримані експериментально. очевидна якісна подібність.

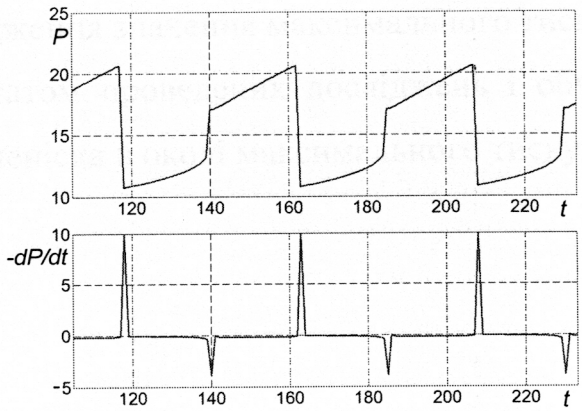
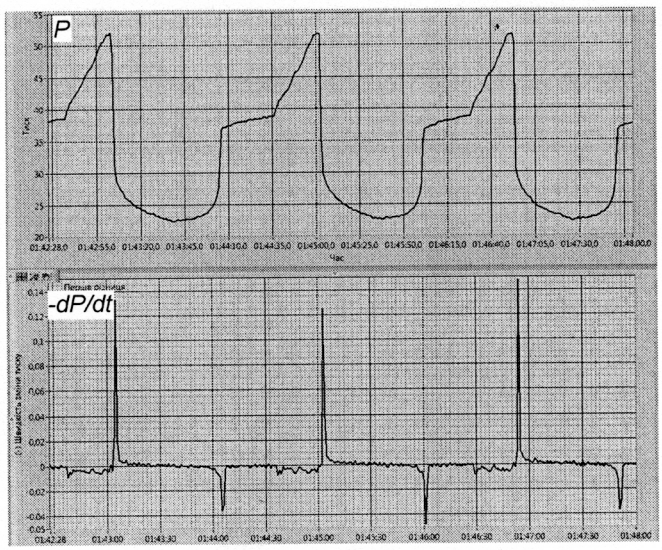


Рис.2.24 Результати моделювання процесу пульсації меніска на торці капіляру при реверсі в момент стрибкоподібної зміни тиску



Час хв.:с.

Рис.2.25 Експериментальні залежності процесу пульсації меніска на торці капіляру при реверсі в момент стрибкоподібної зміни тиску

Розглянувши залежності зміни тиску від зміни об'єму при різних значеннях ПН, було виявлено діапазон робочих залежностей. Змодельована поведінка росту об'єму меніска при різних об'ємах системи подачі повітря, з врахуванням значення ПН. Виявлено робочі залежності та співвідношення, що можуть забезпечити стійкість бульбашки на торці капіляру. Виявлено і розглянуто явище гістерезису при зростанні поверхні бульбашки.

Розглянуто декілька режимів подачі повітря у бульбашку, а саме при досягненні значення максимального об'єму поверхні меніска та припиненні подачі після проходження значення максимального тиску.

Отже результатом проведених досліджень і обчислень стала модель процесу пульсації меніска в околі максимального тиску.

Висновки до другому розділу

Згідно із проведеними теоретичними дослідженнями та математичним моделюванням процесу пульсації бульбашки газу на торці капіляру зануреного вертикально у рідину, отримано такі результати:

а) розроблено теоретичні засади методу визначення концентрації ПАР за зміною ПН методом пульсуючого меніск;

б) запропоновано математичну модель квазістатики росту бульбашки, розв'язок якої дав можливість отримати множину капілярних поверхонь, що відповідають множині можливих менісків утворених на торці ножового капіляра при сталих значеннях ПН;

в) розроблено математичну модель процесу пульсації меніска в околі максимального тиску з метою дослідження характеристик процесу контролю концентрації ПАР;

г) за результатами моделювання процесу пульсації бульбашки, теоретично обґрунтовані і експериментально підтверджені можливості і умови виникнення явища гістерезису з стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні бульбашки

д) виведено залежність приведених характеристик меніска в момент максимального тиску в залежності від капілярної сталої;

е) теоретично обґрунтовано обмеження і рекомендації щодо інструментальних і метрологічних характеристик реалізації запропонованого методу;

ж) розглянуто моделі декількох режимів подачі повітря у бульбашку: при досягненні значення максимального об'єму поверхні меніска та припиненні подачі після проходження значення максимального тиску.

з) Теоретичні передбачення підтверджені результатами експерименту.

РОЗДІЛ 3
РОЗРОБЛЕННЯ ПРИЛАДУ ДЛЯ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РІДИННИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ДИНАМІЧНИМ ПОВЕРХНЕВИМ НАТЯГОМ

3.1. Розроблення структурної схеми приладу ВКР-1

На основі детального теоретичного обґрунтування методу пульсуючого меніска, що базується на результатах математичного моделювання процесу пульсації поверхні бульбашки, отриманих у другому розділі, розроблено структурну схему [78] приладу ВКР–1. Основні структурні одиниці розроблюваної конструкції приладу для визначення динамічного ПН та контролю концентрації ПАР у водних розчинах зображено на рис.3.1.

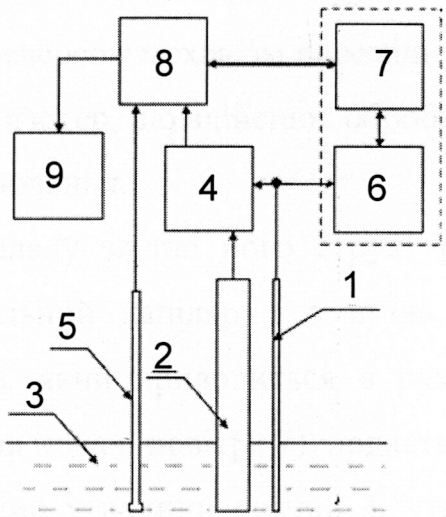


Рис. 3.1 Структурна схема приладу для вимірювання динамічного поверхневого натягу і контролю концентрації поверхнево активних речовин у водних розчинах ВКР–1

Розроблений прилад містить такі блоки і вузли:

1 – вимірювальний капіляр з ножовим торцем, який занурюється у рідину 3 і сполучений із системою подачі повітря і одним із пліч диференціального давача тиску 4;

2 – гідростатичний компенсатор тиску з широким торцем, який

занурюється в рідину 3 на однакову глибину з капіляром 1 і сполучений з плечем диференціального давача тиску 4, протилежним стосовно капіляра;

3 – досліджуваний розчин;

4 – диференційний давач тиску, який вимірює різниці тисків у капілярі 1 і гідростатичному компенсаторі тиску 2;

5 – термометр опору, який вимірює температури рідини 3 і служить для корекції результатів вимірювання ПН по температурі;

6 – вузол подачі повітря, який здійснює подачу повітря в капіляр 1 шляхом поступального переміщення плунжера у шприцевій системі;

7 – механізм переміщення плунжера вузла подачі повітря;

8 – блок обміну даними NI USB-6009, з'єднаний через USB порт з персональним комп'ютером 9 і призначений для обробки сигналів диференційного давача тиску 4, термометра опору 5 та керуванням процесом вимірювання (запуском та реверсом механізм переміщення плунжера 7);

9 – персональний комп'ютер, що здійснює обробку отриманих сигналів керування процесом вимірювання.

Принцип роботи приладу згідно його структурної схеми полягає в тому, що через вимірювальний капіляр 1 з вузла подачі повітря 6 за допомогою руху плунжера, який приводиться в рух двигуном (механізм переміщення плунжера вузла подачі повітря 7), подається газ. У результаті на торці капіляру, що занурений у водний розчин 3, утворюється бульбашка. Подальше витискування газу через капіляр 1 призводить до зростання бульбашки, процес продовжується до досягнення значення максимально тиску в меніску, яке фіксується диференційним давачем тиску 4. Після проходження стану максимального тиску, об'єм бульбашки стрибкоподібно зростає (перехід 2–3 на рис.2.19–2.22), а значення тиску стрибкоподібно спадає без руйнування капілярної поверхні. Це є сигналом для переходу в режим всмоктування газу із бульбашки, шляхом реверсу руху двигуна і, відповідно, підняття плунжера. Площа поверхні розділу фаз при цьому зменшується, а тиск поступово збільшується до моменту стрибкоподібного

зростання (перехід 5–6 на рис.2.19–2.22), що може бути сигналом до переходу в режим витискування бульбашки. Описані цикли вимірювання повторюється, доти, поки значення максимального тиску у меніску стає практично незмінним, що відповідає досягненню рівноважного ПН.

Гідростатичний компенсатор тиску 2 з'єднаний з диференційним давачем тиску 4 служить для компенсації тиску гідростатичного стовпа занурення у рідину 3, що дає можливість забезпечити незалежність результатів вимірювання від глибини занурення капіляра. Перед початком і після вимірювання слід використати вузол продування для очистки капіляра 1 від залишків рідини.

Керування роботою приладу проводиться за допомогою персонального комп'ютера 9. Передача отриманої інформації з диференційного давача 4 на персональний комп'ютер 9 здійснюється за допомогою блоку обміну даними 8, який приєднується до персонального комп'ютера через USB порт.

Визначення концентрації ПАР здійснюється за характеристиками динамічного поверхневого натягу згідно методики розглянутої у розділі 2.1.

3.2. Технічна реалізація основних структурних блоків приладу ВКР–1

Конструктивно прилад для вимірювання динамічного ПН і контролю концентрації ПАР ВКР–1 складається з вимірювального блоку, персонального комп'ютера та блоку обробки інформації.

Вимірювальний блок є основною складовою частиною розробленого приладу ВКР–1. Схематична будова вимірювального блоку зображена на рис.3.2. Вимірювальний блок складається з капіляра 5, компенсатора гідростатичного тиску 4, диференційного давача тиску 7, ємності механізму подачі повітря 3, плунжера 2 і з'єднувальної камери 6.

Робота вимірювального блока приладу ВКР–1 полягає в тому, що двигун приводить в рух плунжер 2, який своїм переміщенням зменшує об'єм

всередині вузла подачі повітря 6, в результаті чого повітря поступає у капіляр 1, утворюючи на його торці газову бульбашку. В цей час давач тиску 7 реєструє зміну тиску у середині бульбашки і тиск у компенсаторі гідростатичного тиску. В момент, коли досягається максимальний тиск у бульбашці, двигун зупиняється, а потім здійснюється реверс обертання двигуна, в результаті чого плунжер 2 змінює напрямок руху, що приводить до відсмоктування газу з бульбашки.

Вихідні торці компенсатора 4 і капіляра 1 мають бути жорстко закріплені на одному рівні. Вузол продування 5 конструктивно повинен забезпечувати герметичність з'єднувальної ємності після продування. Циліндр вузла подачі повітря 3 виготовляється з матеріалу, що забезпечує герметичність. Плунжер 2, в свою чергу, має щільно прилягати до стінок камери не допускаючи пропускання повітря.

Згідно результатів математичного моделювання процесу пульсації газової бульбашки (розділ 2), щоб забезпечити функціонування приладу у необхідних режимах, потрібно визначити обмеження конструктивних параметрів і встановити рекомендації щодо конструктивних параметрів деяких вузлів. В першу чергу це стосується співвідношень діапазону значень об'ємів: з'єднувальної камери 6 і циліндра вузла подачі повітря 3 з радіусом вимірювального капіляра 5, конструктивних розмірів компенсатора гідростатичного тиску, діапазон можливої швидкості переміщення плунжера (швидкості зміни об'єму газової бульбашки).

Одним з основних параметрів, який визначає режим пульсації меніска (вид залежності рис.2.15, 2.17), є початковий об'єм замкнутої системи V_0 (рис.2.14). У конструктивному плані об'єм V_0 складається: з об'єму циліндра вузла подачі $V_П$, з об'єму з'єднувальної ємкості V_x, який включає об'єм камери давача тиску і об'єму вимірювального капіляра $V_к$ (рис.3.3,а). Згідно спрощеної моделі, за аналогією з рис.2.14, при переміщенні плунжера об'єм вузла подачі зменшується на ΔV, що призводить до утворення бульбашки об'ємом V. Таким чином режим пульсації визначається об'ємом системи в

момент формування газової бульбашки:

$$V_0 = V_П + V_x + V_к. \quad (3.1)$$

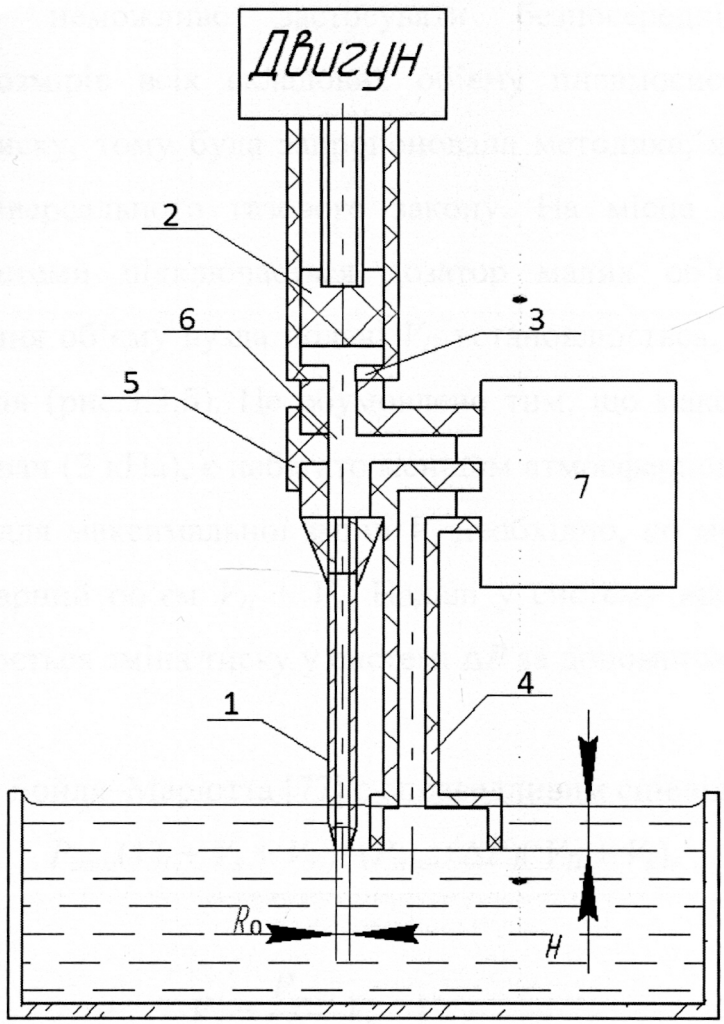


Рис. 3.2 Вимірювальний блок приладу для вимірювання концентрації поверхнево–активних речовин у водних розчинах ВКР–1

1 – капіляр; 2 – плунжер; 3 – циліндр вузла подачі повітря; 4 – компенсатор гідростатичного тиску; 5 – вузол продування; 6 – з'єднувальна камера, 7 – давач тиску

Значення об'єму вузла подачі $V_П$ є величиною, що задається та змінюється у встановлених межах. Тому необхідно здійснити вибір оптимального режиму пульсації меніска.

Внутрішній об'єм вимірювального капіляра $V_к$ є незначним відносно об'єму системи V_0, і легко визначається за геометричними розмірами $V_к = \pi r^2 l$,

де r – внутрішній радіус капіляра, а l – його довжина.

Ускладнення виникають при визначені об'єму з'єднувальної камери V_x. Тут практично неможливо застосувати безпосередні вимірювання геометричних розмірів всіх складових об'єму пневмосистеми, особливо камери давача тиску, тому була запропонована методика, яка базується на застосуванні універсального газового закону. На місце вимірювального капіляра до системи підключається дозатор малих об'ємів (дозуючий шприц), а значення об'єму вузла подачі $V_П$ встановлюється на максимально можливе значення (рис.3.3,б). Це обумовлено тим, що максимальний тиск, який вимірює давач (2 кПа), є набагато меншим атмосферного $P_{атм}$ (порядку 100 кПа). Тому для максимальної зміни $V_з$ необхідно, по можливості, мати найбільший сумарний об'єм $V_П + V_x$. Надалі у систему вводиться заданий об'єм $V_з$ і вимірюється зміна тиску у системі ΔP за допомогою встановленого давача.

За законом Бойля–Маріотта [77] є справедливим співвідношення:

$$P_{атм}(V_П + V_x + V_з) = (P_{атм} + \Delta P)(V_П + V_x), \qquad (3.2)$$

звідки

$$V_x = \frac{P_{атм}}{\Delta P} V_з - V_П. \qquad (3.3)$$

Для наочності, виходячи з вищесказаного і базуючись на отриманих результатах математичного моделювання процесу пульсації газової бульбашки, можна на конкретному прикладі показати, як здійснити вибір оптимального режиму вимірювання в залежності від радіуса вимірювального капіляра і області зміни динаміки ПН.

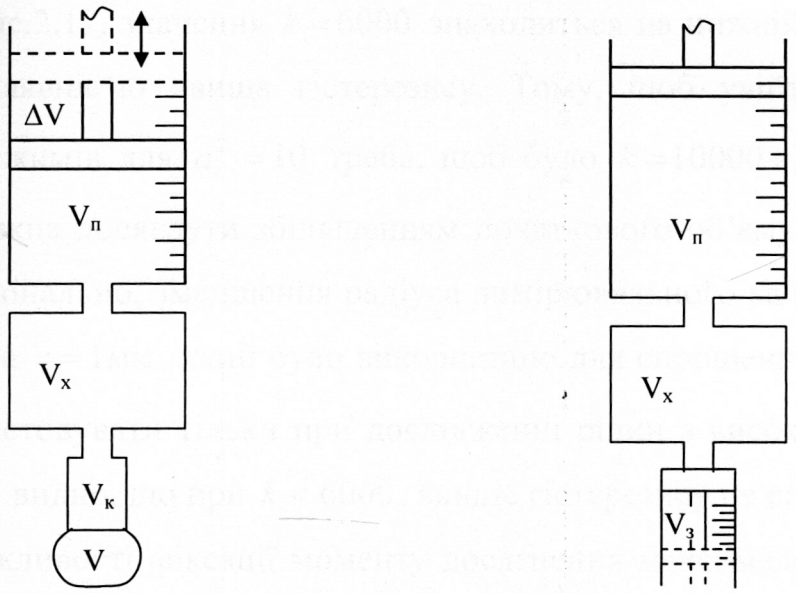
Так, для конкретного випадку при $V_П$ = 10 мл, були отримані експериментальні значення $V_з$ = 0,48 мл і ΔP = 2 кПА. При умові, що атмосферний тиск складає 10^5 Па, отримано:

$$V_x = \frac{10^5 \cdot 0{,}48}{2{,}0 \cdot 10^3} - 10 \approx 2{,}0 \text{ мл}.$$

Внутрішній об'єм капіляра при максимально можливому радіусі r=1мм

довжині $l = 40$ мм дорівнює:

$$V_к = \pi\ 1\ 40 \approx 125\ мм^3 = 0{,}125\ мл.$$



а) *б*)

Рис. 3.3 Складові об'єму системи вимірювального модуля

а) об'єм системи з опущеним плунжером;

б) об'єм системи з плунжером максимально піднятим

При радіусі капіляра $r = 1$мм і значенні капілярної сталої $a_r^2 = 10$, що відповідає верхньому крайньому значенню діапазону вимірювання ПН, максимальна варіація зміни об'єму системи ΔV в процесі пульсації меніска не перевищує $180\,мм^3 = 0{,}18\,мл$ (рис.2.17).

Отримані вище результати розрахунків складових початкового об'єму системи, згідно (3.1), показують, що початковий об'єм системи V_0 може змінюватись в діапазоні V_0=(2÷12) мл =(2÷12)10^3 мм^3.

Об'єм бульбашки в момент максимального тиску в ній дорівнює V_m=2,2053 мм^3 (рис.2.17) тому діапазон зміни відношення k див. (2.49) дорівнює:

$$k = \frac{V_{0\min} \div V_{0\max}}{V_m} = \frac{(2 \div 12)10^3}{2{,}2053} = 900 \div 5500. \qquad (3.4)$$

Отримані результати дають можливість, спираючись на результати математичного моделювання, вибрати такі значення V_0, які забезпечують необхідний режим пульсації меніска. Згідно результатів моделювання, що наведені на рис.2.17, значення $k = 6000$ знаходиться на нижній межі режиму пульсації з наявністю явища гістерезису. Тому, щоб увійти у діапазон необхідних режимів для $a_r^2 = 10$ треба, щоб було $k = 10000 \div 30000$. Такого результату можна досягнути збільшенням початкового об'єму системи, або, що більш раціонально, зменшення радіуса вимірювального капіляра. Дійсно, радіус капіляра $r = 1$мм, який було використано для спрощення розрахунків, можна використовувати тільки при дослідженні рідин з високим значенням ПН. З рис.2.17 видно, що при $k < 6000$, явище гістерезису не спостерігається, що не дає можливості фіксації моменту досягнення максимального тиску, а при $k > 35000$ бульбашка після переходу максимального тиску переходить у нестійкий стан і зривається з торця капіляру.

Отримані значення діапазону зміни об'єму системи $V_0 = (2 \div 12) \cdot 10^3$ мм^3 дають можливість розрахувати швидкість руху плунжера вузла подачі, яка б забезпечила стійкість бульбашки на торці капіляру в процесі її пульсації.

Відомий діапазон значень зміни об'єму системи є важливим чинником при проектуванні вузла продування, так як при швидкому нагнітанні повітря у систему в процесі очищення капіляру від залишків рідини можна пошкодити чутливі елементи давача тиску.

Ще однією вагомою конструктивною складовою вимірювального блоку є гідростатичний компенсатор тиску 4 (рис.3.2). Було запропоновано конструкцію тонкостінної трубки специфічної форми, яка складається з двох частин. Верхня її частина являє собою довгу трубку з малим внутрішнім діаметром, а нижня навпаки є короткою, але з набагато більшим діаметром. Причому, частина, що формує поверхню розділу фаз, повинна бути виготовлена з гідрофільного матеріалу, для забезпечення нульового кута змочування, незалежно від типу розчинів ПАР. Специфічність обраної форми обумовлена тим, що при занурені циліндра закритого з верхнього боку у

водні розчини ПАР відбувається підйом рідини на деяку висоту підняття Δh. Для зменшення впливу глибини занурення на результати вимірювання необхідно, щоб значення висоти підняття рідини всередині компенсатора Δh було мінімальним.

Нехай компенсатор внутрішнім об'ємом $V_{\text{комп.}}$, при атмосферному тиску $P_{\text{атм}}$ занурено на деяку глибину, що обумовлює зростання надлишкового тиску на $P_{\text{комп.}}$, тоді висота підняття рідини Δh, можна визначити за законом Бойля–Маріотта, тобто прирівняти добутки об'єму на тиск до і після занурення:

$$V_{\text{комп.}} P_{\text{атм}} = (V_{\text{комп.}} - S\Delta h)(P_{\text{атм}} + P_{\text{комп.}}), \tag{3.5}$$

де $S_{\text{комп.}}$ – площа поверхні розділу фаз рідина-газ всередині компенсатора.

Із (3.5) отримано вираз для визначення висоти підняття рідини Δh всередині компенсатора:

$$\Delta h = \frac{V_{\text{комп.}}}{S_{\text{комп.}}} \cdot \frac{P_{\text{комп.}}}{P_{\text{атм.}} + P_{\text{комп.}}}. \tag{3.6}$$

Отримана залежність показує, що для мінімізації висоти підняття рідини Δh у гідростатичному компенсаторі необхідно мінімізувати його внутрішній об'єм $V_{\text{комп.}}$ при максимально можливій площі поверхні розділу фаз $S_{\text{комп.}}$ на торці компенсатора. Виходячи з цього і була запропонована вищеописана конструкція компенсатора гідростатичного тиску.

Вимоги до елементів вузла формування повітряного меніска наступні: матеріал капіляра має бути інертним, а поверхня кінчика капіляра такою, щоб на її краю не утворювалося завертання поверхні розділу фаз. В якості вимірювального капіляру було обрано металеву трубку (нержавіюча сталь) з загостреним нижнім кінцем, тобто ножовий капіляр. Це було зроблено для того, щоб запобігти перестрибуванню повітряного меніска з внутрішнього отвору капіляру на його зовнішню стінку. У випадку, коли поверхня меніска може перейти з внутрішньої стінки капіляру на зовнішню, що візуально важко зафіксувати, радіус бульбашки збільшується і спотворюються

результати вимірювання.

Враховуючи отримані у розділі 2 результати моделювання робочих залежностей зміни капілярних поверхонь при переході через максимальний тиск при діапазоні вимірювання поверхневого натягу $\sigma = (10 \div 100)10^{-3}$ Н/м, радіус вимірювального капіляру повинен бути не меншим 0,1 мм, що забезпечує достатню точність вимірювання та стійкість бульбашки на внутрішньому краю капіляру. Вимірювальний капіляр є змінною частиною вимірювального блоку і для підтримання необхідної чутливості приладу радіус капіляру вибирається пропорційним значенню вимірюваного діапазону ПН.

Для вимірювання значення диференційного тиску, в тому числі і визначення максимумів, вимірювальний блок має в своїй основі диференційний давач тиску MPXV7002DP. Перетворювач MPXV7002 DP – сучасний монолітний кремнієвий давач тиску, спроектований для широкої області застосувань. В конструкцію давача тиску входить мікроконтролер, що є налаштованим на формування електричного сигналу. Конструкція давача тиску має металізацію і двополюсну обробку, щоб забезпечити високу точність аналогового сигналу на виході, який є пропорційним до прикладеного тиску [79]. Давач тиску є каліброваним і термокомпенсованим.

Диференційний давач тиску MPXV7002 DP допускає роботу в діапазоні температур від +10 до +35°С та відносній вологості повітря до 90% при 25°С. Основні технічні параметри диференційного давача тиску MPXV7002 DP зазначені додатку Д.

Однією з важливих задач забезпечення якісного вимірювання є стійкість поверхні розділу фаз рідина – газ на торці капіляру. Тобто необхідно, щоб утворена бульбашка не зривалася при подачі повітря. Для цього необхідно враховувати швидкість руху плунжера 2 всередині циліндра і відповідну швидкість зростання поверхні меніска.

Відповідність між зміною об'єму системи за рахунок переміщення поршня і зростанням об'єму бульбашки було визначено у п. 2.4.

Отже можна сказати, що швидкість збільшення об'єму бульбашки з початкового положення V_0 до свого максимального значення V_1 дорівнює:

$$\upsilon_{р.о.б.} = \frac{\Delta V_б}{\Delta t}, \tag{3.7}$$

де $\Delta V_б$ – зміна об'єму бульбашки, Δt – час зміни об'єму бульбашки.

Використовуючи отримані дані моделювання (рис. 2.20–2.21), тобто зміни об'єму системи у відповідності до збільшення об'єму бульбашки, що змінюється в часі, від формули (3.7) доцільно перейти до швидкості руху плунжера всередині циліндра. Для цього потрібно використати параметр – площу поверхні плунжера, яку можна виміряти експериментально. Після проведення відповідних перетворень швидкість руху плунжера всередині циліндра дорівнює:

$$\upsilon_{рп} = \frac{\Delta l}{\Delta t}, \tag{3.8}$$

де Δl – переміщення плунжера всередині циліндра.

Час утворення бульбашки складає мінімально 0,5 с, максимально можливий її об'єм дорівнює $\frac{2}{3}\pi r^3$ (об'єм півкулі), де r – радіус вихідного отвору вимірювального капіляру. Отже, швидкість зростання об'єму за мінімальний час утворення бульбашки для радіуса капіляра 0,1 мм складатиме приблизно:

$$\upsilon_{р.о.б.} = \frac{0{,}002}{0{,}5} = 0{,}0041 \text{ мм}^3/\text{с}.$$

Рух плунжера 2 – це результат обертання ротора двигуна, яке перетворюється механізмом перетворення у поступальний рух.

Двигун обрано згідно необхідних для конструкції параметрів [80], а саме: габаритів, потужності та можливості з'єднання з персональним комп'ютером через блок керування. Двигун під'єднаний до блоку обміну даними та налаштовано згідно схеми під'єднання [81]. Керування здійснюється за допомогою подачі імпульсів з персонального комп'ютера.

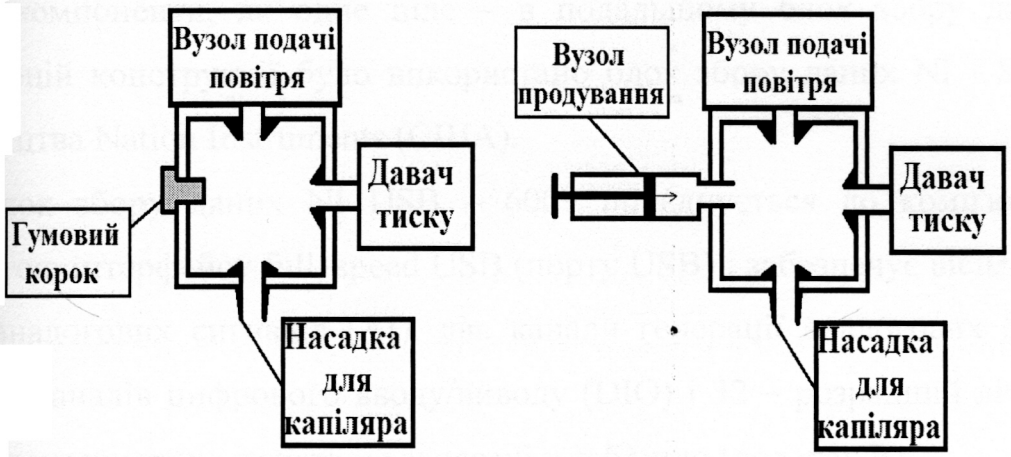
Плунжер і циліндр разом складають – вузол подачі повітря. Головною

вимогою до цих складових є герметичність їх взаємозв'язку під час роботи приладу. Циліндр виготовлено з пластика. Гумовий плунжер щільно прилягає до стінок циліндра, що забезпечує герметичність вузла. Діаметр плунжера співпадає з внутрішнім діаметром циліндра і складає 5 мм. Максимальний об'єм повітря, який може витиснути плунжер з циліндра складає 2 мл. Дані параметри було визначено експериментальним шляхом.

В місці з'єднання камери зі змінним капіляром, вона звужується і представляє собою спеціальну насадку, до якої герметично кріпиться з'єднувальний перехідник (рис 3.4). Даний перехідник забезпечує герметичне з'єднання вузла подачі повітря, давача тиску, вузла продування і вимірювального капіляру. Капіляр встановлюється на спеціальну насадку, виготовлену із пластика і покриту зовні тонким гумовим шаром, щоб забезпечити герметичність з'єднання. Кріплення давача тиску є стаціонарним і повністю зафіксованим за допомогою клею.

Вузол продування є з'ємним елементом, який використовується перед початком і після вимірювань для прочищення капіляра від залишків рідини. Під час проведення вимірювань отвір для під'єднання вузла продування має бути щільно закритим за допомогою гумового корка (рис.3.4,а), який забезпечує герметичність з'єднувального вузла. Конструктивно вузол продування представляє собою шприц малої ємності, яка не перевищує об'єм системи. Він приєднується до з'єднувальної камери (рис.3.4,б) у спеціальний отвір, після вилучення гумового корка. Малий об'єм камери вузла продування має забезпечувати уникнення надлишку тиску всередині з'єднувальної камери для запобігання пошкоджень давача тиску. За допомогою руху поршня всередині шприца, повітрям витискаються залишки рідини із капіляра. Після використання вузла продування його слід від'єднати, а отвір знову щільно закрити корком. Після приєднання до з'єднувальної камери вузла продування рух поршня всередині проводиться лишень в одну сторону – на витискування повітря всередину системи. В зворотній бік поршень слід переміщувати тільки після від'єднання від

з'єднувальної камери.



а) *б*)

Рис. 3.4 З'єднувальна камера вузла подачі повітря, давача тиску, вимірювального капіляра і вузла продування

а) вузол продування знято, отвір його приєднання щільно закритий гумовим корком; б) вузол продування приєднаний

Розглянуто необхідні складові частини вимірювального блоку та виконано необхідні розрахунки їх параметрів. Було підібрано серед існуючих вже готові елементи: диференційний давач тиску необхідного діапазону вимірювання чутливості і двигун необхідної потужності. Спеціально виготовлено для приладу ВКР–1 такі складові згідно встановлених параметрів: вимірювальний капіляр, з'єднувальна камера, вузол подачі повітря, компенсатор гідростатичного тиску, з'єднувальні вузли та вузол продування. Для забезпечення герметичності вимірювального блоку, було використано спеціальні ущільнюючі з'єднання між елементами конструкції.

Прилад ВКР–1 містить блок обробки інформації необхідний для переходу від виміряного аналогового сигналу до цифрового та його подальшої обробки і перетворювань.

Блок обробки інформації складається з аналогово–цифрового перетворювача, блока обміну даними та приєднаного через USB – порт

персонального комп'ютера.

АЦП вбудовано в блок обміну даними, тому доцільно розглянути обидва компоненти, як одне ціле – в подальшому блок збору даних. В розробленій конструкції було використано блок збору даних NI USB–6009 виробництва Nation Instruments (США).

Блок збору даних NI USB – 6009 приєднується до комп'ютера за допомогою інтерфейсу full–speed USB (порту USB) і забезпечує вісім каналів вводу аналогових сигналів (AI), два канали генерації аналогових сигналів (AO), 12 каналів цифрового вводу/виводу (DIO) і 32 – розрядний лічильник [82]. Характеристики пристрою занесені в таблицю (додаток Е)

Структура аналогового вводу в модулях представляє собою мультиплексор MUX, підсилювач PGA з програмованим коефіцієнтом підсилення 1, 2, 4, 5. 8, 10, 16 або 20 при конфігурації входів в режимі Dl (у режимі SE коефіцієнт підсилення фіксований і дорівнює 1) [83].

Тракт аналогового каналу містить: два незалежних цифрово–аналогові перетворювачі, 12 біт з буферним виходом по напрузі 0.5 В, клеми АО {0...1} під'єднанні до вихідних підсилювачів через резистори по 50 Ом, дванадцять ліній Р0{0….7} і Р1{0...3}, що утворюють порт дискретного Вводу/Виводу (В/В) та можуть програмно конфігурувати індивідуально на введення або на вивід. При під'єднанні живлення або системному скиданні усі лінії вводу – виводу налаштовуються в режим входу високого імпедансу.

Джерело опорної напруги +2,5 В може бути використане для тестування модуля аналогово–цифрового перетворювача, а джерело напруги +5 В з навантаженням до 200 мА – для живлення зовнішніх пристроїв.

Модулі NI USB–6009 при напрузі живлення +4,1…+5,25 В споживають всього 80 мА (максимум 500 мА), а в режимі "suspend" – 300…500 мкА. Модулі розраховані на експлуатацію в діапазоні температур довкілля 0...+55°С і відносній вологості 10…90% [84].

Для зручності користування модуль встановлений усередині комутаційної коробки, і його аналогові входи/виходи виведені від клемних

контактів на гнізда, розташовані на верхній панелі коробки, куди при вимірюваннях під'єднуються проводи із стандартними штекерами [83].

Також слід зазначити, що USB–6009 спроектовано відповідно до вимог безпеки устаткування, яке використовується для вимірювань і управління IEC/EN/UL 61010 і CAN/CSA–C22.2 №61010–1.

Для живлення всіх електронних вузлів приладу використовують блок живлення URZ1135 [85], з вхідною напругою 90–240 В і вихідною 3–12 В, або безпосередньо через порт USB2.

3.3. Інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних приладу ВКР–1 з гідростатичною компенсацією глибини занурення капіляра

Для проведення аналізу перетворення інформації в процесі вимірювання доцільно виділити інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних.

Умовно, систему автоматичного контролю (рис.3.5) можна розбити на дві основні підсистеми:

- підсистему автоматичного управління процесом контролю і реєстрації даних;
- підсистему перетворення і обробки даних (інформаційно-вимірювальний канал).

В інформаційному плані, для функціонування підсистеми управління необхідна текуча інформація зміни вимірювальної величини – тиску у газовій бульбашці, а для підсистеми перетворення і обробки даних інформаційні тільки значення в момент максимального тиску у газовій бульбашці.

Виходячи з структурної схеми приладу (рис.3.1) можна сформувати інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних від значень інформаційних тисків до значення поверхневого натягу (рис.3.5), де:

- $P_{\text{комп.}}$ – тиск гідростатичного компенсатора;

- $P_{\text{кап.}}$ – тиск у вимірювальному капілярі;
- $К_д$ – коефіцієнт перетворення давача тиску;
- $К_п$ – коефіцієнт перетворення АЦП;
- f_σ – функція залежності поверхневого натягу від максимальному тиску у газовій бульбашці.

Тиск зі сторони вимірювального капіляру формується максимальним тиском у бульбашці $P_{\text{max.}}$ і тиском обумовленим глибиною занурення торця капіляру у рідину $H_{\text{кап.}}$, тобто:

$$P_{\text{кап.}} = P_{\text{max}} + \Delta\rho g H_{\text{кап.}}. \tag{3.9}$$

Тиск з сторони гідро компенсатора формується капілярним тиском P_σ, обумовленим кривизною поверхні розділу фаз у компенсаторі; тиском обумовленим глибиною занурення торця компенсатора у рідину $H_{\text{комп.}}$ і тиском обумовленим підняттям рідини в компенсаторі за рахунок стиснення повітря Δh, (3.6). Тобто

$$P_{\text{комп.}} = P_{\sigma\,\text{комп.}} + \Delta\rho g H_{\text{комп.}} - \Delta\rho g \Delta h. \tag{3.10}$$

Диференційний давач тиску формує сигнал пропорційний різниці тисків в плечах $P = P_{\text{кап.}} - P_{\text{комп.}}$:

$$P = (P_{\text{max}} + \Delta\rho g H_{\text{кап.}}) - (P_{\sigma\,\text{комп.}} + \Delta\rho g H_{\text{комп.}} - \Delta\rho g \Delta h),$$

або, позначивши різницю глибин занурення через $\Delta H = H_{\text{кап.}} - H_{\text{комп.}}$:

$$P = (P_{\text{max}} - P_{\sigma\,\text{комп.}}) + \Delta\rho g(\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h)). \tag{3.11}$$

Фактично результуючий тиск P формується двома чинниками:

- поверхневим натягом

$$P_\sigma = (P_{\text{max}} - P_{\sigma\,\text{комп.}}), \tag{3.12}$$

- гідростатичним тиском

$$P_h = \Delta\rho g(\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h)), \tag{3.13}$$

звідки згідно (3.11)

$$P = P_\sigma + P_h, \tag{3.14}$$

і ці складові результуючого тиску доцільно розглядати окремо.

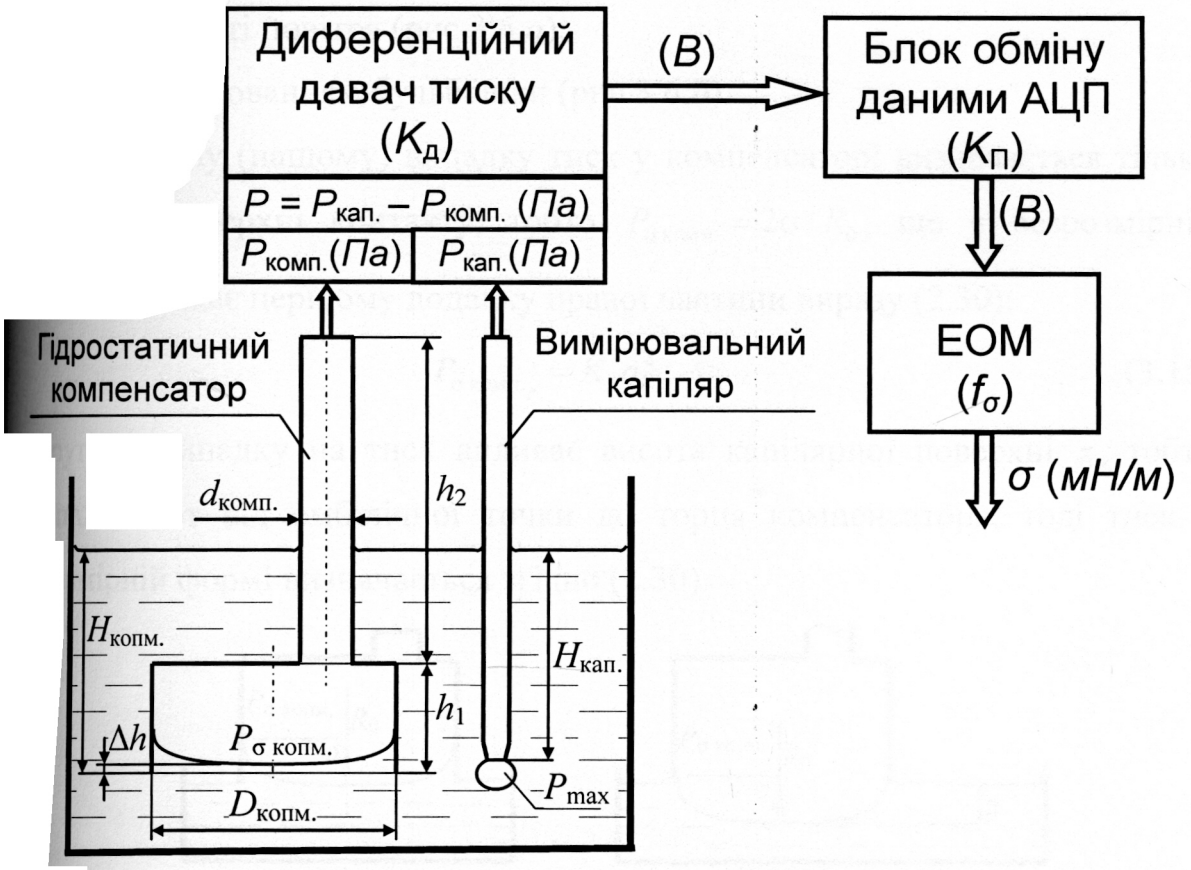


Рис. 3.5 Інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних приладу ВКР–1

Тиск $P_σ$ (3.12) є функцією ПН, що дає можливість визначити ПН за максимальним тиском у бульбашці. Відповідності між приведеним значенням капілярної сталої a_r^2 і параметрів меніска в момент максимального тиску $P_{max\,r}$ детально досліджені у п.п. 2.3, а результати математичного моделювання у вигляді робочих залежностей наведені у додатку В. При розгляді ж формування тиску $P_{σ\,комп.}$ необхідно провести додаткові дослідження.

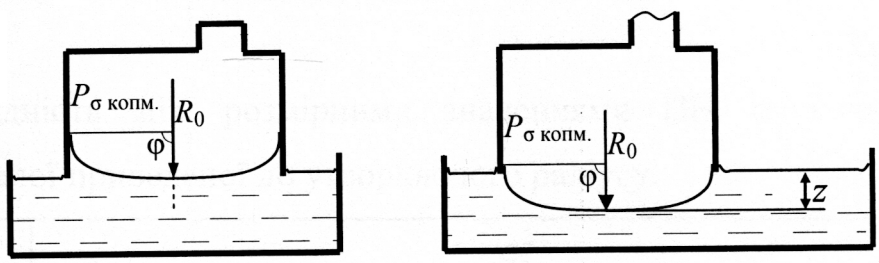
Як було вказано вище, контактна частина компенсатора виготовлюється з гідрофільного матеріалу, що обумовлює нульовий кут змочування рідиною циліндричної поверхні компенсатора і кут $\varphi = \pi/2$ між віссю симетрії меніска і нормаллю до капілярної поверхні по периметру контакту (рис.3.6). На величину тиску $P_{σ\,комп.}$ впливає спосіб утворення меніска:

- зануренням торця компенсатора, при замкнутості системи відносно кількості повітря (рис.3.6,*а*);
- видавлюванням бульбашки (рис.3.6,*б*).

У першому (нашому) випадку тиск у компенсаторі визначається тільки кривизною поверхні контакту, тобто $P_{\sigma\,\text{комп.}} = 2\sigma / R_0$, що в безрозмірній формі відповіжає першому доданку правої частини виразу (2.30):

$$P_{\sigma\,\text{комп.}_r} = K_r a_r^2 . \qquad (3.15)$$

У другому випадку на тиск впливає висота капілярної поверхні z, тобто перепад висот від омбілічної точки до торця компенсатора, тоді тиск в безрозмірній формі визначається згідно (2.30).



а) *б*)

Рис. 3.6 Формування меніска на торці компенсатора: а) шляхом занурення при замкнутій кількості повітря; б) шляхом видавлюванні бульбашки

Виходячи з конструктивних обмежень, були проведені порівняльні розрахунки для значень діаметрів торця компенсатора $D_{\text{комп.}} = 10;\ 20$ мм (рис.3.6), або ,відповідно, радіусів $R = 5;\ 10$ мм. Для діапазону зміни вимірюваного ПН $\sigma = (10 \ldots 100) \times 10^{-3}$ Н/м (п.п 2.3), по аналогії з (2.32), діапазони зміни задаючих параметрів капілярних поверхонь a_r^2 визначаються як:

$$a_{r\,\min}^2 = \frac{\sigma_{\min}}{\Delta\rho g R^2} \quad , \quad a_{r\,\max}^2 = \frac{\sigma_{\max}}{\Delta\rho g R^2} \quad . \qquad (3.16)$$

Тобто для:

$$R = 5\,\text{мм} \quad a_{r\,\min}^2 = 0{,}04; \quad a_{r\,\max}^2 = 0{,}4\,; \qquad (3.17)$$

$$R = 10\text{мм} \quad a^2_{r\,\min} = 0{,}01; \quad a^2_{r\,\max} = 0{,}1 \quad . \qquad (3.18)$$

Відповідність між розмірними значеннями ПН σ і значеннями капілярної сталої приведеної до утворюючого радіусу компенсатора (вимірювального капіляра) наведено у таблиці 3.1.

Встановлення відповідностей між ПН і параметрами меніска компенсатора було здійснено шляхом розв'язку математичної моделі (2.13), (2.13) за умовою кінця інтегрування $\varphi = \pi/2$. Результати моделювання параметрів капілярних поверхонь для значень a_r^2, наведених у таблиці 3.1, що відповідають радіусам компенсатора $R = 10$мм і, $R = 5$мм для умови $\varphi = \pi/2$ представлені у таблицях Ж1 і Ж2 додатку Ж.

Таблиця 3.1

Відповідність між розмірними значеннями ПН σ і значеннями капілярної сталої приведеної до утворюючого радіусу.

σ,Н/м	a_r^2				
	$r = 10$мм	$r = 5$мм	$r = 1$мм	$r = 0{,}5$ мм	$r = 0{,}25$ мм
0,0100	0,0100	0,04	1,00	4	16
0,0125	0,0125	0,05	1,25	5	20
0,0150	0,0150	0,06	1,50	6	24
0,0175	0,0175	0,07	1,75	7	28
0,0200	0,0200	0,08	2,00	8	32
0,0225	0,0225	0,09	2,25	9	36
0,0250	0,0250	0,10	2,50	10	40
0,0275	0,0275	0,11	2,75	11	44
0,0300	0,0300	0,12	3,00	12	48
0,0325	0,0325	0,13	3,25	13	52
0,0350	0,0350	0,14	3,50	14	56
0,0375	0,0375	0,15	3,75	15	60
0,0400	0,0400	0,16	4,00	16	64
0,0450	0,0450	0,18	4,50	18	72
0,0500	0,0500	0,20	5,00	20	80
0,0600	0,0600	0,24	6,00	24	96
0,0700	0,0700	0,28	7,00	28	112
0,0800	0,0800	0,32	8,00	32	128
0,0900	0,0900	0,36	9,00	36	144
0,1000	0,1000	0,40	10,0	40	160

Позначення параметри меніску відповідають (2.25) - (2.29), тільки приведений тиск $P_{\sigma\text{комп.}_r}$ визначається згідно (3.15). Зведені відповідності між розмірними значеннями ПН (σ) і приведеними тисками у компенсаторі і вимірювальному капілярі для різних значень їх радіусів наведено таблиці Ж3 додатку Ж.

Для узгодження тисків у капілярі і компенсаторі, з метою отримання безрозмірного значення $P_{\sigma r}$ вираз (3.12) доцільно спочатку привести до розмірну форму згідно (2.31):

$$P_\sigma = P_{\max r}\Delta\rho g r - P_{\sigma\text{комп.}_r}\Delta\rho g R, \tag{3.19}$$

звідки

$$P_\sigma = \Delta\rho g r(P_{\max r} - P_{\sigma\text{комп.}_r} R/r), \tag{3.20}$$

і в безрозмірній формі (приведеній до радіуса капіляра):

$$P_{\sigma r} = \frac{P_\sigma}{\Delta\rho g r} = (P_{\max r} - \frac{R}{r} P_{\sigma\text{комп.}_r}). \tag{3.21}$$

В результаті обробки табличних даних (додаток Ж) згідно (3.21) для різних комбінацій радіусів компенсатора R і вимірювального капіляра r отримані безрозмірні робочі залежності аналогічні (2.38), але з поправкою на капілярний тиск у компенсаторі, виду:

$$a_r^2 = f(P_{\sigma r}) \tag{3.22}$$

і які представлені у таблиці 3.2.

При переході до розмірної форми залежності (3.22), згідно (2.31), відповідає вираз:

$$\frac{\sigma}{\Delta\rho g r^2} = f\left(\frac{P_\sigma}{\Delta\rho g r}\right) \Rightarrow \sigma = f\left(\frac{P_\sigma}{\Delta\rho g r}\right)\Delta\rho g r^2. \tag{3.23}$$

Виходячи з послідовності перетворення інформації у інформаційно-вимірювальному каналі (рис.3.5), де диференціальний давач тиску формує сигнал пропорційний P і враховуючи коефіцієнти перетворення інформації можна отримати функцію перетворення приладу:

$$\sigma = f\left(\left(\frac{P}{\Delta\rho g r}\right) K K_Д K_П\right)\Delta\rho g r^2, \qquad (3.24)$$

або в розгорнутому вигляді, згідно (3.12) – (3.14):

$$\sigma = f\left(\left(\frac{P_\sigma}{\Delta\rho g r} + \frac{(\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h)}{r}\right) K K_Д K_П\right)\Delta\rho g r^2, \qquad (3.25)$$

де K коефіцієнт калібрування, який визначається з умову $KK_Д K_П = 1$, і задається в процесі калібрування приладу.

Таблиця 3.2

Робочі залежності $a_r^2 = f(P_{\sigma r})$ для різних комбінацій радіусів компенсатора R і вимірювального капіляра r.

σ, Н/м	$r = 1{,}00$мм			$r = 0{,}50$мм			$r = 0{,}25$мм		
	a_r^2	R=10мм	R=5мм	a_r^2	R=10мм	R=5мм	a_r^2	R=10мм	R=5мм
		$P_{\sigma r}$	$P_{\sigma r}$		$P_{\sigma r}$	$P_{\sigma r}$		$P_{\sigma r}$	$P_{\sigma r}$
0,0100	1,00	2,75136	2,71415	4	8,68743	8,61301	16	32,6705	32,5217
0,0125	1,25	3,23602	3,16897	5	10,6816	10,5475	20	40,6667	40,3985
0,0150	1,50	3,72321	3,61919	6	12,6760	12,4680	24	48,6606	48,2445
0,0175	1,75	4,21247	4,06568	7	14,6696	14,3760	28	56,6513	56,0641
0,0200	2,00	4,70282	4,5086	8	16,6617	16,2733	32	64,6382	63,8614
0,0225	2,25	5,19352	4,94816	9	18,6520	18,1613	36	72,6209	71,6395
0,0250	2,50	5,68408	5,38463	10	20,6402	20,0413	40	80,5990	79,4012
0,0275	2,75	6,1742	5,81831	11	22,6262	21,9145	44	88,5724	87,1489
0,0300	3,00	6,66366	6,24948	12	24,6100	23,7816	48	96,5410	94,8843
0,0325	3,25	7,15234	6,67839	13	26,5914	25,6435	52	104,505	102,609
0,0350	3,50	7,64015	7,10529	14	28,5704	27,5007	56	112,464	110,324
0,0375	3,75	8,12705	7,53038	15	30,5472	29,3538	60	120,418	118,031
0,0400	4,00	8,61301	7,95383	16	32,5217	31,2033	64	128,368	125,731
0,0450	4,50	9,58212	8,79647	18	36,4642	34,8929	72	144,254	141,111
0,0500	5,00	10,5475	9,63425	20	40,3985	38,5719	80	160,123	156,470
0,0600	6,00	12,4680	11,2983	24	48,2445	45,9052	96	191,816	187,138
0,0700	7,00	14,3760	12,9508	28	56,0641	53,2137	112	223,456	217,756
0,0800	8,00	16,2733	14,5947	32	63,8614	60,5042	128	255,052	248,337
0,0900	9,00	18,1613	16,232	36	71,6395	67,7809	144	286,608	278,891
0,1000	10,0	20,0413	17,8642	40	79,4012	75,0469	160	318,132	309,423

Для спрощення аналізу і використання табличної робочої залежності (3.25), наведеній у табл.2.2, доцільно здійснити її поліноміальну

проксимацію.

Коефіцієнти лінійної апроксимації виду

$$a_r^2 = C_1 P_{\sigma_r} + C_0, \tag{3.26}$$

максимальна похибка апроксимації у безрозмірній і розмірній формах для різних комбінацій радіусів компенсатора R і вимірювального капіляра r наведені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Коефіцієнти лінійної апроксимації, і максимальна похибка для a_r^2 для різних комбінацій радіусів компенсатора R і вимірювального капіляра r

r,мм	R,мм	C_1	C_0	ε_r	ε,Н/м
1	5	0,594826	-0,691794	0,04	0,0004
	10	0,519480	-0,453851	0,02	0,0002
0,5	5	0,542485	-0,845427	0,08	0,0002
	10	0,508817	-0,498040	0,04	0,0001
0,25	5	0,520337	-1,262940	0,12	0,00008
	10	0,504328	-0,638875	0,10	0,00006

При переході залежності (3.26) до розмірної форми, згідно (2.31) і (3.24) отримаємо:

$$\sigma = C_1 P K K_Д K_П r + C_0 \Delta\rho g r^2, \tag{3.27}$$

або у розгорнутому виді

$$\sigma = C_1 (P_\sigma + (\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h)\Delta\rho g) K K_Д K_П r + C_0 \Delta\rho g r^2 \tag{3.28}$$

Перехід до розмірної форми (Н/м) похибки апроксимації ε_r здійснюється як і для капілярної сталої a_r^2 згідно (2.31):

$$\varepsilon = \varepsilon_r \Delta\rho g r^2. \tag{3.29}$$

3.4. Особливості програмного забезпечення роботи приладу ВКР–1

Згідно розробленої методики контролю концентрації розчинів ПАР та запропонованої структури приладу ВКР–1, управління процесом контролю здійснюється персональним комп'ютером через проміжний пристрій збору

даних NI USB–6009, розглянутий у розділі 3.3. Це обумовлює необхідність розроблення алгоритму керування процесом вимірювання, а також забезпечення коректної обробки отриманих даних за описаною вище методикою. Дана умова була реалізована у програмному середовищі [83–84, 86–95] у вигляді віртуального приладу.

Узагальнена блок-схема алгоритму програми керування процесом вимірювання та обробки даних, що є адаптованим для роботи приладу ВКР–1 з врахуванням специфіки функціонування блоку збору даних NI USB–6009, показана на рис.3.7. Задана тактова частота виконання простих операцій програми в даному випадку рівна 40 кГц.

Послідовність операцій алгоритму програми є наступною.

1) На початку функціонування програми необхідно задати основні параметри, які визначають критерії виконання керуючих функцій алгоритму. Їх значення обумовлені апріорною інформацією про область зміни динамічного ПН досліджуваного розчину ПАР. До даних параметрів слід віднести: приблизний час досягнення рівноважного ПН, радіус вимірювального капіляра, що обумовлює чутливість вимірювань, наявність шумів сигналу вимірювань і т. п. Завдання параметрів може здійснюватись: введенням з клавіатури або зчитуватися з файлу, який попередньо введено у програмний модуль. В даному випадку задаються наступні параметри:

– dP_v – значення критерію досягнення максимального тиску у бульбашці в процесі зростання її об'єму, який визначає мінімальну величину стрибкоподібного спаду тиску після проходження максимуму (перехід 2–3, рис.2.19);

– dP_n – значення критерію досягнення моменту стрибкоподібного спадання об'єму бульбашки в процесі зменшення її об'єму, який визначає мінімальну величину стрибкоподібного зростання тиску (перехід 5–6, рис.2.19);

– n – значення зсуву номерів у послідовності вимірювань ПН для визначення умови досягнення рівноважного поверхневого натягу;

– s – значення критерію досягнення рівноважного поверхневого натягу, який визначає максимальну різницю значень у послідовності вимірювань ПН з різницею номерів n.

2) Здійснюється обнулення лічильника кількості циклів вимірювання – k і значення попереднього виміру P_1 у послідовності P_1, P_2 – вимірів надлишкового тиску у рідинному меніску, з метою коректності їх подальшого порівняння.

3) Процес вимірювання починається з команди на витискування бульбашки, що реалізується поданням імпульсу логічної одиниці на відповідний цифровий вихід блоку збору даних NI USB–6009.

4) На кожному такті здійснюється вимірювання тиску у рідинному меніску P_2, що реалізується усередненням вибірки з п'яти послідовних вимірів.

5) Результати вимірювання тиску P_2, за бажанням користувача, відображаються на моніторі у вигляді осцилограми розгорнутої в часі.

6) Після кожного наступного вимірювання тиску P_2 здійснюється порівняння з попереднім значенням P_1, у разі стрибкоподібного спадання тиску на величину більше ніж dP_v (досягнення максимального тиску), процес видавлювання бульбашки припиняється, у протилежному випадку, після переприсвоєння послідовності вимірів P_1, P_2,процес витискування продовжується (перехід до п.3)

7) При досягненні максимального тиску фіксується його значення P_{max}, проводиться переприсвоєння значень послідовності вимірів P_1, P_2, та здійснюється операція декрементування лічильника k.

8) За отриманим значенням P_{max} здійснюється розрахунок поверхневого натягу σ згідно залежностей, які аналогічні до (2.40) – (2.42), але побудовані для конкретного радіуса вимірювального капіляра.

9) Результати обчислень значення ПН σ виводяться на монітор у вигляді осцилограми розгорнутої в часі (рис. 3.8) і, за бажанням користувача, записуються у файл для можливості наступної обробки.

10) Здійснюється оцінка на можливість перевірки досягнення рівноважного стану – кількість проведених послідовних вимірів ПН k повинна бути більша від n.

11) При виконанні попередньої умови п.10 здійснюється порівняння значень двох вимірів ПН σ у послідовності вимірювань ПН з різницею номерів n.

12) Якщо неможливо зробити перевірку досягнення рівноважного стану ($k<n+1$), або стан рівноважного поверхневого натягу є не досягнутий, то подається команда на втягування бульбашки, що реалізується поданням імпульсу логічної одиниці на відповідний цифровий вихід блоку збору даних NI USB–6009.

13) Аналогічно як в п.4 проводиться вимірювання тиску у бульбашці P_2, що реалізується усередненням вибірки з п'яти послідовних вимірів.

14) Після кожного вимірювання тиску P_2 здійснюється порівняння з попереднім значенням P_1, у разі стрибкоподібного зростання тиску на величину більше ніж dP_n (стрибкоподібне зменшення об'єму бульбашки) процес втягування бульбашки припиняється, і проводиться перехід до режиму витискування (перехід до п.3).

15) У протилежному випадку, після переприсвоєння послідовності вимірювань P_1, P_2 процес втягування продовжується (перехід до п.12).

16) Якщо модуль різниці цих вимірювань є меншим значення критерію досягнення рівноважного поверхневого натягу s, то вважається, що досягнуто стан рівноважного поверхневого натягу.

17) За отриманою динамічною характеристикою σ(t) розраховується концентрація ПАР – С.

18) Результати розрахунку виводяться на екран комп'ютера та можуть бути записані у заданий файл.

19) Процес вимірювання закінчено.

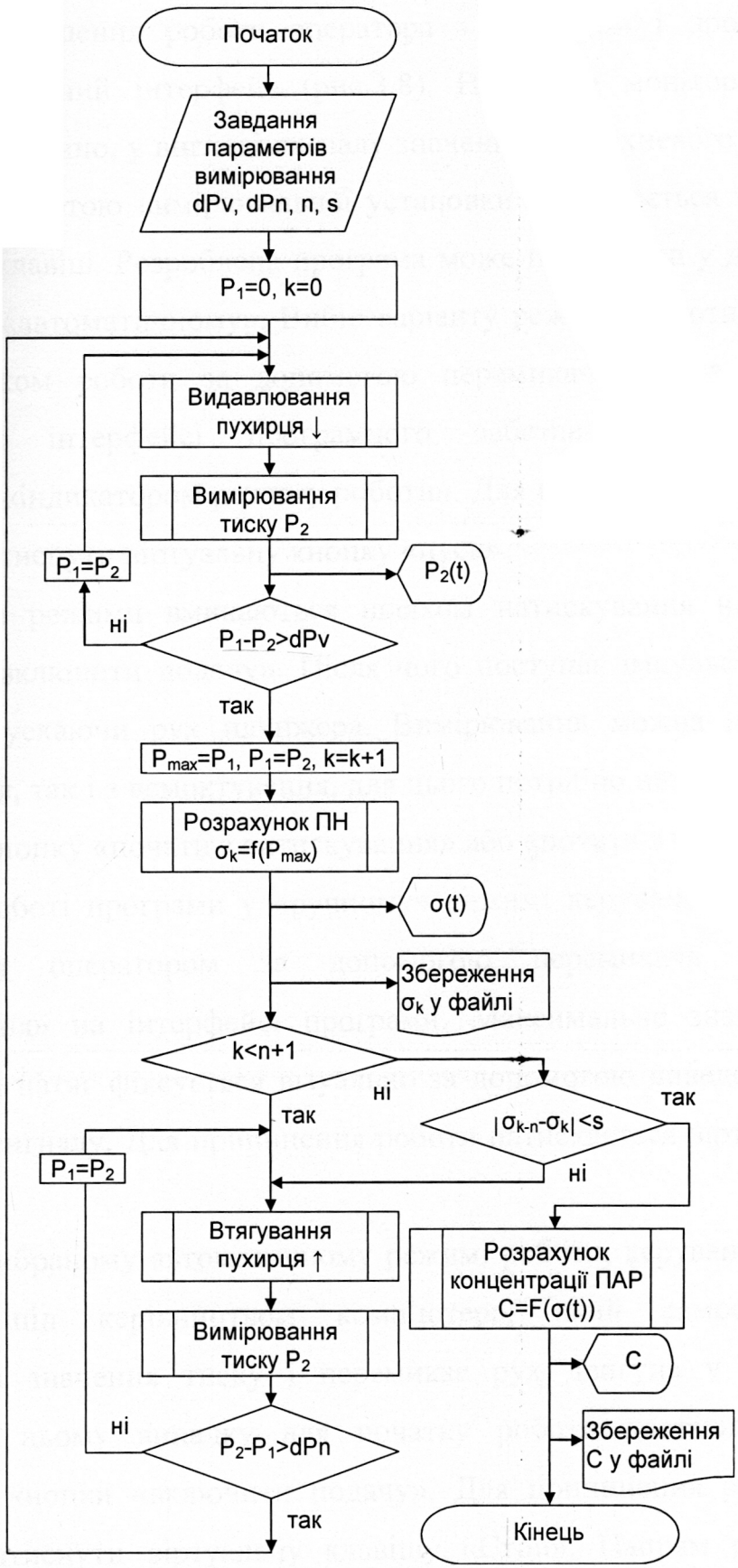


Рис.3.7 Блок схема алгоритму програми керування процесом вимірювання та обробки даних

Для полегшення роботи оператора з приладом і програмою було розроблено зручний інтерфейс (рис.3.8). На екран монітора інформація виводиться графічно, у вигляді сигналу значення поверхневого натягу в часі, а керування роботою вимірювальної установки здійснюється за допомогою віртуальних клавіш. Розроблена програма може працювати у двох режимах: «ручному» і «автоматичному». Вибір варіанту режиму роботи здійснюється перед початком роботи за допомогою перемикача, що знаходиться на віртуальному інтерфейсі програмного забезпечення і відмічається спеціальним «індикатором режиму роботи». Для початку вимірювання тиску необхідно натиснути віртуальну кнопку «пуск».

Обидва режими вмикаються шляхом натискування на віртуальний перемикач «включити подачу». Після чого поступає імпульс на контролер двигуна, запускаючи рух плунжера. Вимірювання можна починати як з витискування, так і з всмоктування, для цього потрібно натиснути відповідну віртуальну кнопку «почати з витискування» або «почати з втягування».

При роботі програми у «ручному» режимі керування рухом двигуна здійснюється оператором за допомогою перемикача «втягування»–«витискування» на інтерфейсі програми. Максимальне значення тиску і поверхневий натяг фіксується візуально за допомогою виведеного на екран графічного сигналу. Для припинення роботи натискається віртуальна кнопка «Стоп».

При вибраному автоматичному режимі роботи, керування установкою проходить під керівництвом комп'ютера, який самостійно фіксує максимальні значення тиску і перемикає рух двигуна у протилежному напрямі. В цьому випадку для початку роботи достатньо натискання віртуальної кнопки «включити подачу». Для припинення роботи приладу потрібно натиснути віртуальну клавішу «Стоп». Напрям руху плунжера можна дізнатися за допомогою «індикатора руху поршня».

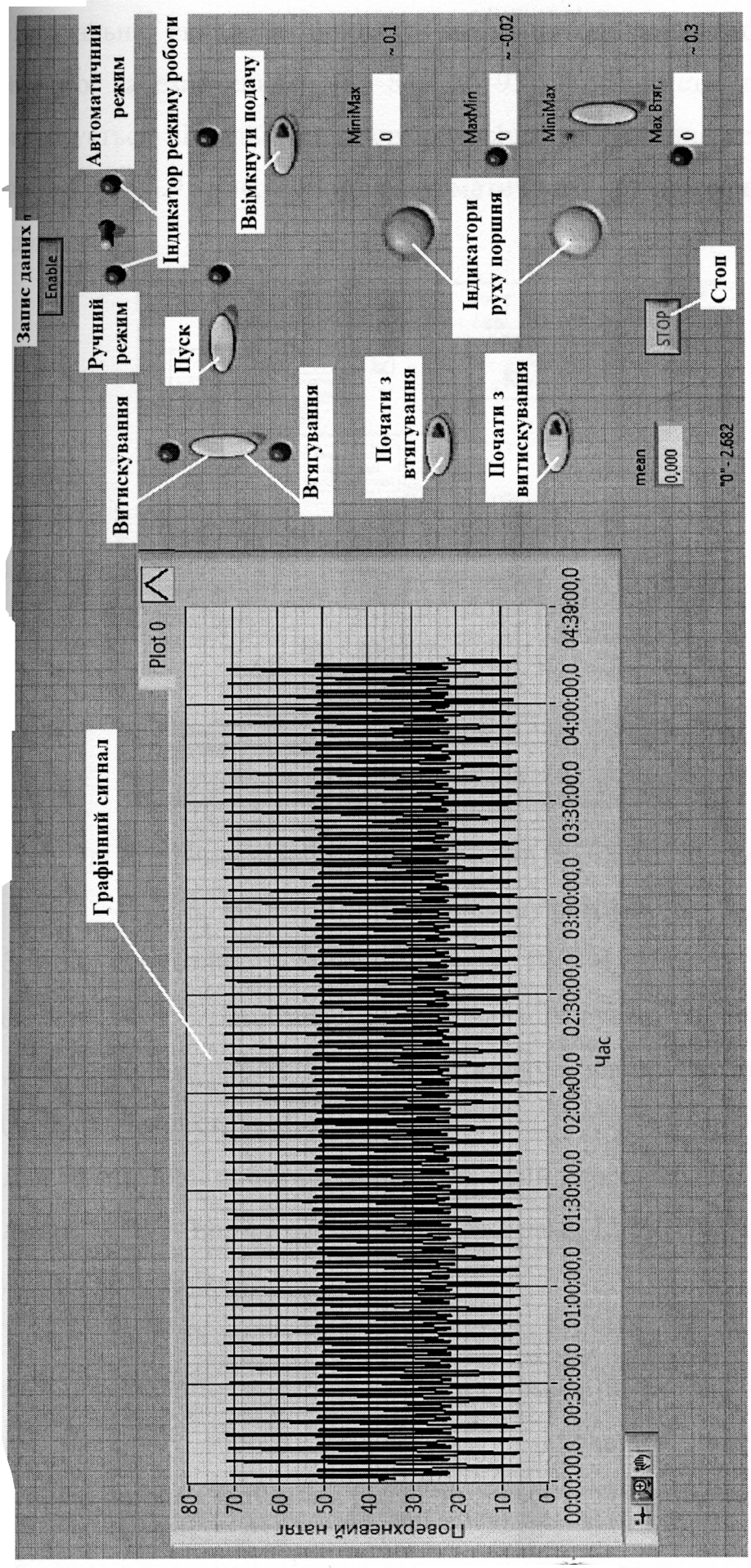


Рис. 3.8 Інтерфейс програми керування процесом вимірювання і обробки даних

Віртуальна складова приладу виконана за допомогою графічного програмного забезпеченням [83–84, 86–95], то замість коду в ньому використовується візуальні складові. Графічні зображення тексту програми показано на рис. 3.9 і рис. 3.10 (для автоматичного і ручного режиму роботи з приладом).

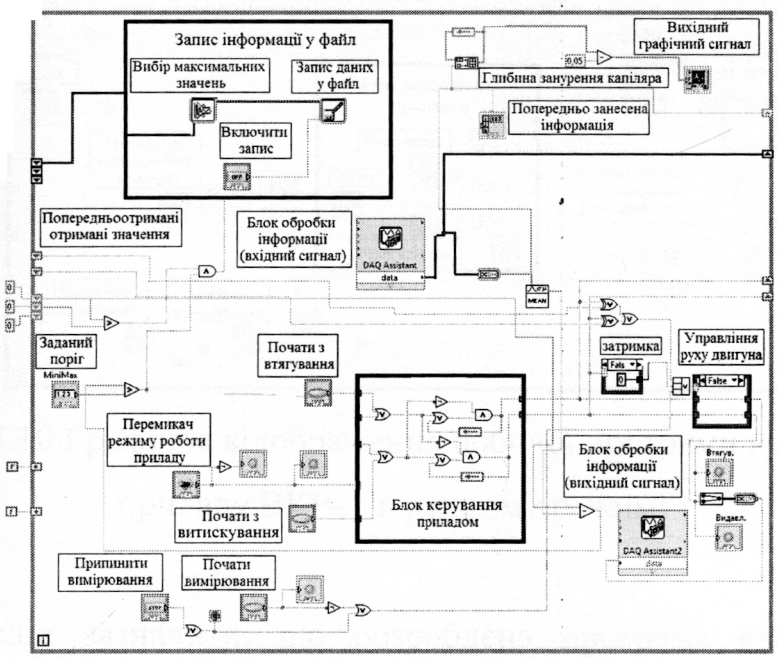


Рис. 3.9 Графічне відображення робочої програми для роботи приладу ВКР–1 в автоматичному режимі

Зручне керування роботою приладу ВКР–1 досягнуте тим, що на передню панель програми виведено усі налаштовувані параметри у вигляді віртуальних кнопок, перемикачів, вікон вводу і вибору вхідної інформації, які відповідають конструкції установки.

Для ефективної роботи підійде будь-який персональний комп'ютер, що має вільний USB – порт і встановлену програму LabVIEW, що забезпечить роботу даної конструкції.

Також слід зазначити, що розроблена програма проводить запис отриманої інформації у числовій формі в форматі txt та графічно, що значно полегшує наступну обробку результатів вимірювання і використання її в обчисленнях. Запам'ятовування розпочинається після натискання віртуальної клавіші «запис даних» на екрані.

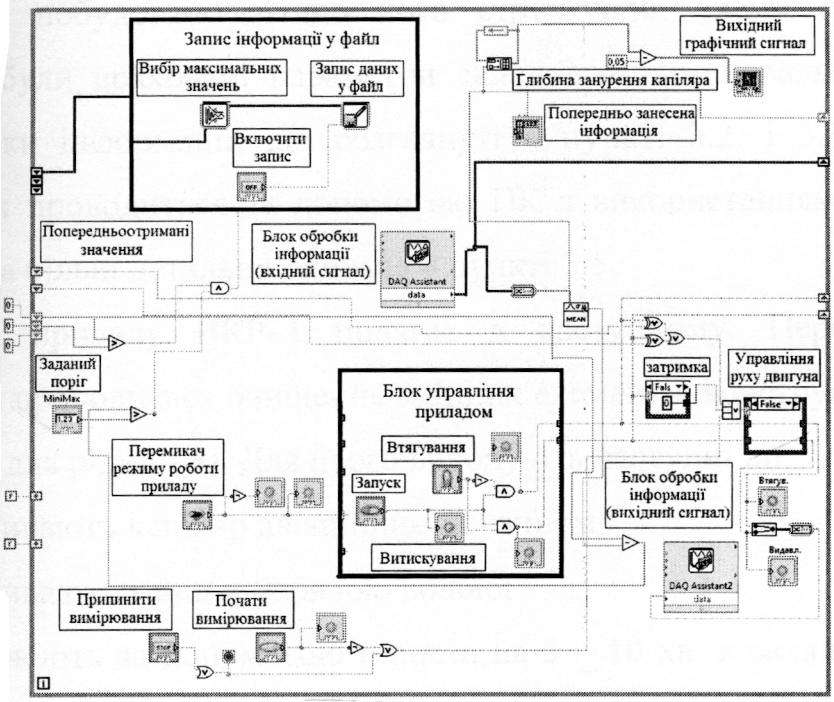


Рис. 3.10 Графічне відображення робочої програми на для роботи приладу ВКР–1 в ручному режимі

Також слід зазначити, що розроблена програма проводить запис отриманої інформації у числовій формі в форматі txt та графічно, що значно полегшує наступну обробку результатів вимірювання і використання її в обчисленнях. Запам'ятовування розпочинається після натискання віртуальної клавіші «запис даних» на екрані.

3.5. Контроль концентрації розчинів ПАР приладом ВКР–1

Після проведених розрахунків і досліджень щодо вимог до конструкції було виготовлено прилад ВКР–1 (рис. 3.11). Прилад складається з: вимірювального капіляру 1 і гідростатичного компенсатора тиску 2, які закріплені на одному рівні і приєднані до диференційного давача тиску 4; вузла продування 5; блоку збору і обробки даних 6, який виконує роль передавача інформації між вимірювальним блоком і персональним комп'ютером 7. У внутрішній частині корпуса приладу розміщено циліндр, в середині якого знаходиться плунжер, який приводиться до руху двигуном.

Прилад побудовано згідно його структурної схеми (рис. 3.1). В конструкції були враховані параметри складових вимірювального блоку і блоку обробки інформації, що розглянуті в пункті 3.2. і 3.3 відповідно. Вимірювання проводиться за допомогою ПК з використанням розробленої програми, яка більш детально описана у пункті 3.5.

Робота приладу ВКР–1 полягає в наступному. Перед початком вимірювання проводиться очищення змінних елементів конструкції (капіляру 1 і посудини для рідини 3). Для цього виконують наступні дії:

– промивають капіляр авіаційним бензином;

– промивають капіляр гарячою водою;

– занурюють за допомогою пінцета на 5 – 10 хв. в скляну посудину з хромовим розчином;

– промивають дистильованою водою;

– просушують капіляр.

Після встановлення вимірювального капіляру слід провести його очищення від залишків рідин. Для цього до отвору 5 приєднується вузол продувки і шляхом пропуску повітря через капіляру здійснюється його очищення від залишків рідин. Після чого отвір 5 щільно закривається гумовим корком.

Для того щоб розпочати вимірювання, прилад ВКР–1 необхідно приєднати до персонального комп'ютера і до джерела напруги 220В. В посудину 3 наливається досліджувана рідина. Після чого у дану рідину опускається нижній кінчик вимірювального капіляру 1 і гідростатичний компенсатор тиску 2 на задану глибину.

Для запуску розробленого програмного забезпечення (п.3.5) треба натиснути віртуальну кнопку «включити подачу» (рис.3.8) на екрані персонального комп'ютера 6. Після чого за допомогою блока збору і обробки даних 7 запускається робота вимірювального блока, а саме запускається двигун і починається рух плунжера. Проводиться вимірювання ПН методом пульсуючого меніска (п.2.1), значення якого фіксується оператором на

монітори персонального комп'ютера 6.

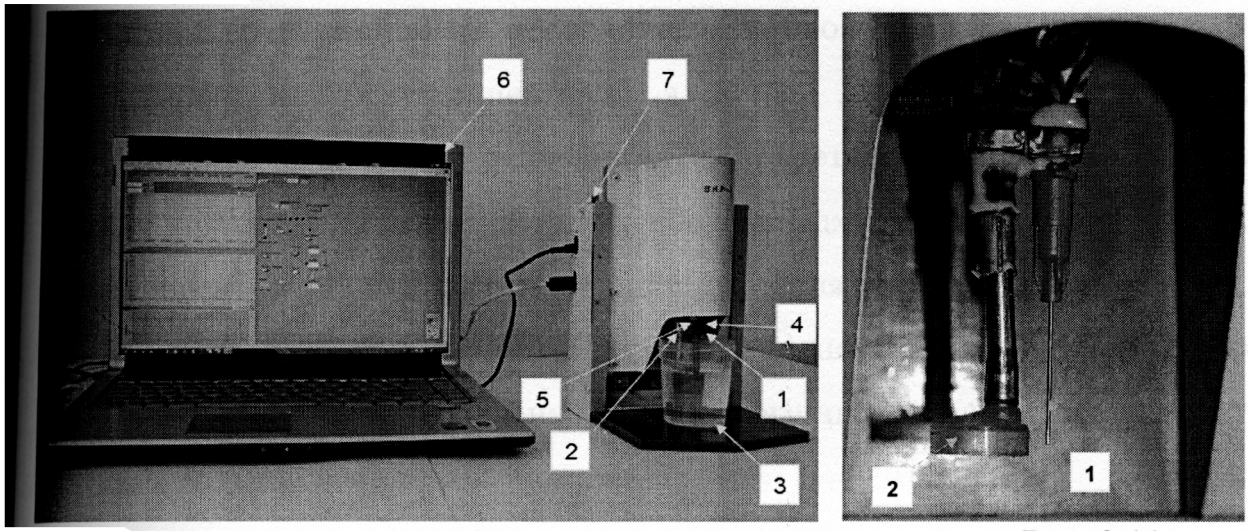


Рис. 3.11

Зовнішній вигляд приладу

Визначення концентрації ПАР за значенням ПН проводиться за допомогою попередньо складених графічних залежностей для відповідної однієї або декількох видів ПАР. Приклад залежності ПН від концентрації ПАР наведено на рис. 3.12. Для того, щоб визначити за значенням ПН концентрацію ПАР, необхідно відкласти на осі ординат значення поверхневого натягу і провести горизонтальну лінію до лінії залежності та від точки перетину опустити перпендикуляр до осі концентрації ПАР.

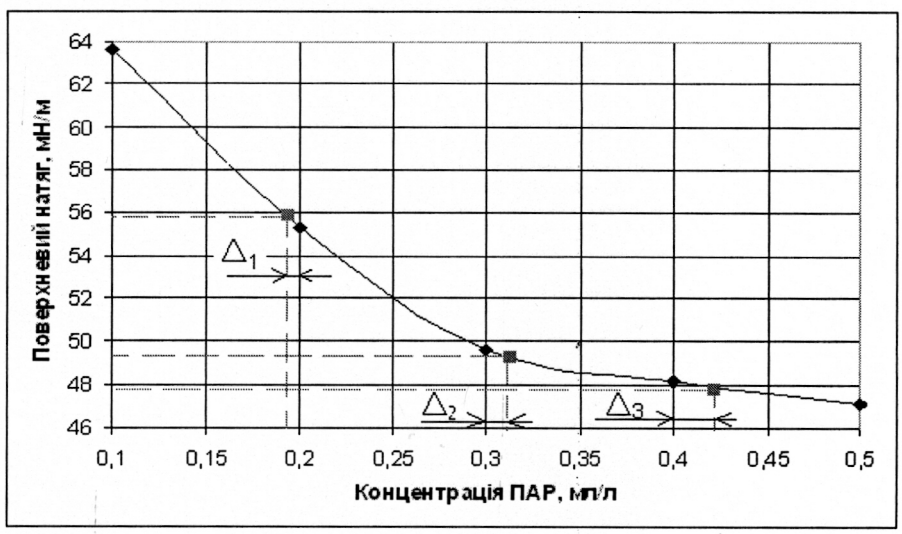


Рис. 3.12 Графічна залежність коефіцієнту поверхневого натягу від концентрації ПАР

Значення виміряного ПН може не співпадати з точками, за якими побудована лінія залежності. Це свідчитиме про те, що вимірювання даної концентрації ПАР раніше не проводилося. У цьому випадку проводиться перпендикуляр на вісь концентрації з точки, де горизонтальна лінія, проведена від виміряного значення ПН, перетинає лінію залежності. Значення концентрації визначається з певним відхиленням від визначених раніше концентрацій ПАР, на рис.3.11 ці відхилення зображено, як Δ_1, Δ_2, Δ_3.

Виготовлений прилад ВКР-1 працює згідно поставлених до нього вимог. Проведення випробувань і метрологічний аналіз розглянуті у наступних розділах.

Висновки до третьому розділу

Згідно із проведеними дослідженнями та на основі поданого в третьому розділі матеріалу можна зробити такі висновки:

а) розроблено структурну схему приладу для вимірювання ПН водних розчинів;

б) проведено аналіз розробленого приладу, визначено основні параметри його конструкції, а саме об'єм системи, форму компенсатора, швидкості зміни об'єму системи і росту бульбашки, розташування капіляра відповідно до інших елементів приладу;

в) розглянуто структуру блоку обробки інформації та проаналізовано його складові;

г) досліджено інформаційно-вимірювальний канал перетворення даних приладу ВКР–1 з гідростатичною компенсацією глибини занурення капіляра;

д) розроблено алгоритм програми керування процесом вимірювання та обробки даних, адаптованого для специфіки функціонування блоку збору даних NI USB–6009;

е). проаналізовано розроблені режими роботи програми для використання приладу;

є) розроблено заходи для полегшення роботи користувача за допомогою інтерфейсу;

ж) виготовлено прилад згідно поставлених вимог і виконаних досліджень;

з) розроблено методику визначення малих концентрацій вмісту ПАР в розчинах за виміряним значенням ПН.

АНАЛІЗ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИЛАДУ ВКР-1

4.1. Аналіз складових похибки приладу ВКР-1

Жодне вимірювання неможливо здійснити абсолютно точно. Одержане в результаті вимірювань значення фізичної величини завжди відрізняється від дійсного значення. Це обумовлюється недосконалістю використаної апаратури, несталими умовами вимірювання, похибками методу вимірювання, особливостями органів чуття спостерігача та ін. Тому всі вимірювання проводять тільки з визначеним ступенем точності і в результаті отримують не істинне значення величини, а лише наближене, яке включає похибку. Теорія похибок дозволяє оцінити граничні значення похибки при вимірюванні, тобто визначити інтервал, у якому з заданою імовірністю знаходиться дійсне значення шуканої величини.

Визначення похибки приладу для вимірювання концентрації ПАР за динамічним ПН слід почати із розгляду схеми накопичення похибок (рис.4.1).

Як видно з схеми накопичення похибок (рис.4.1), для того щоб встановити похибку визначення концентрації ПАР у водному розчині за динамічним ПН, необхідно розглянути окремо похибки визначення ПН і методичну похибку визначення концентрації за емпіричними залежностями.

В свою чергу похибки визначення ПН поділяються на інструментальні і методичні. До методичних слід віднести: похибку відображення залежності ПН від максимального тиску у бульбашці, методичну похибку визначення концентрації ПАР.

До інструментальних похибок приладу ВКР–1 відносяться: похибка визначення різниці густин середовищ рідина – газ, похибка визначення діаметру капіляра, похибка гідростатичного компенсатора тиску, похибка давача тиску, похибка АЦП і похибка реєстрації часових проміжків.

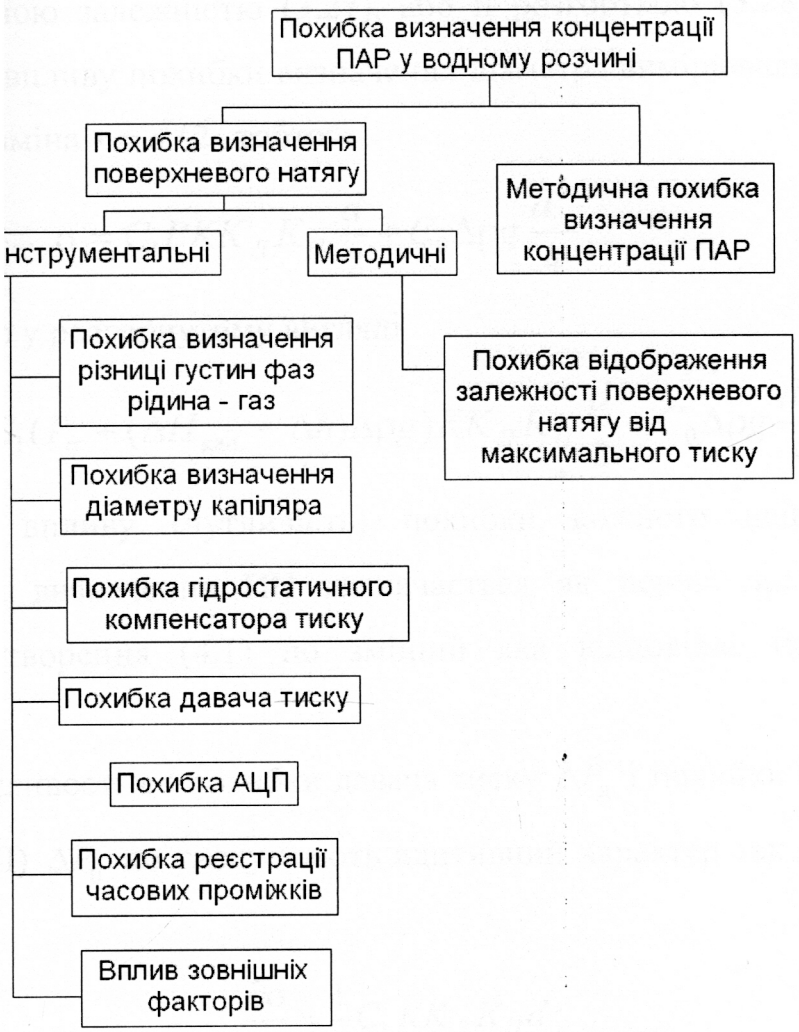


Рис. 4.1 Схема накопичення похибок приладу ВКР–1 при визначення концентрації ПАР у водних розчинах за значенням поверхневого натягу

4.2. Оцінка інструментальних і методичних похибок приладу ВКР-1

Інструментальними називаються похибки, причина яких полягає у властивостях засобів вимірювання. Джерелами цих похибок є певна недосконаліть вимірювальних приладів: неточність нанесення відміток шкали, тертя при переміщенні рухомих деталей приладу тощо [96].

Аналіз впливу похибок неінформаційних параметрів на загальну похибку визначення ПН базується на функції перетворення приладу (3.24), яка задана таблично. Для спрощення досліджень доцільно скористатись

апроксимаційною залежністю (3.27), або її розгорткою (3.28) де, з метою конкретизації впливу похибки визначення діаметра вимірювального капіляра d, зроблена заміна $r = d/2$, тобто:

$$\sigma = C_1 PKK_Д K_П \frac{d}{2} + C_0 \Delta\rho g \frac{d^2}{4}, \tag{4.1}$$

або відповідно у розгорнутому вигляді

$$\sigma = C_1 (P_\sigma + (\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h)\Delta\rho g) KK_Д K_П \frac{d}{2} + C_0 \Delta\rho g \frac{d^2}{4}. \tag{4.2}$$

Оцінка впливу (чутливість) похибки кожного неінформаційного параметра на визначення ПН визначається як перша часткова похідну функції перетворення (4.1) по змінній яка відповідає похибці даного параметру:

- - чутливості до похибки давача тиску $\Delta P_д$ і похибки перетворювача сигналу (АЦП) $\Delta P_п$ по тиску мають адитивний характер так як не залежать від P:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial P} = \frac{1}{2} C_1 KK_Д K_П d; \tag{4.3}$$

- чутливість до похибки визначення діаметра вимірювального капіляра d має мультиплікативний характер:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial d} = \frac{1}{2} C_1 PKK_Д K_П + \frac{1}{2} C_0 \Delta\rho g d; \tag{4.4}$$

- чутливість до похибки визначення різниці густин контактуючих фаз $\Delta\rho$ має адитивний характер:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\rho} = \frac{1}{2} C_1 (\Delta H_{\text{кап.}} - \Delta h) g KK_Д K_П d + \frac{1}{4} C_0 g d^2; \tag{4.5}$$

- чутливість до неточності встановлення рівнів занурення компенсатора і вимірювального капіляра $\Delta H_{\text{кап.}}$ має адитивний характер:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta H_{\text{кап}}} = \frac{1}{2} C_1 \Delta\rho g KK_Д K_П d; \tag{4.6}$$

чутливість до підняття рівня рідини в компенсаторі Δh має

адитивний характер:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta h}=\frac{1}{2}C_1\Delta\rho g K K_Д K_П d\,. \qquad (4.7)$$

Для визначення загальної інструментальної похибки приладу необхідно розглянути кожну складову окремо.

Похибка визначення різниці густин контактуючих фаз $\Delta\rho$ відповідає похибці серійного густиноміра. Абсолютна похибка вимірювання густини рідин такими приладами складає $\Delta\rho_р=\pm0{,}1$ кг/м^3 [97], а вимірювання густини газового середовища $\Delta\rho_г=\pm0{,}005$ кг/м^3 [98]. Так як абсолютна похибка $\Delta\rho_г$ зневажливо мала у порівнянні з абсолютною похибкою $\Delta\rho_р$ то у якості максимальної похибки визначення густини доцільно взяти:

$$\Delta\rho_р=\pm0{,}1\,\text{кг/м}^3\,. \qquad (4.8)$$

Похибка визначення діаметра вимірювальних капілярів.

В приладі ВКР–1 використовуються змінні ножові капіляри виготовлені із інертного матеріалу. Діаметр капіляру впливає на результати вимірювання приладу. Тому потрібна оцінка похибки визначення діаметру капіляра. Чистота обробки поверхонь капіляра перевищує 8 клас. Для вимірювання середнього значення діаметра капіляра застосовувався універсальний вимірювальний мікроскоп УИМ–21 [99], допустима похибка якого, при малих розмірах об'єкту дослідження, складає 2 мкм. Вимірювання внутрішнього діаметра капілярів проводилося багаторазово (20-ть вимірів) по колу на його торці. В подальшому статистичний аналіз результатів вимірювання ($D_i, i=1\ldots30$) здійснювався за стандартним алгоритмом [96]:

Оцінка закону розподілу, здійснювалась за стандартним тестом Лілліефорса на непротиріччя розподілу генеральної сукупності значень випадкової величини нормальному закону. Тест базується на порівнянні емпіричного розподілу частот вибірки і нормального закону. Тестування генеральної сукупності здійснювалось за допомогою стандартного програмного продукту у середовищі MATLAB і дало підтвердження нормальності закону розподілу.

- Розрахунок точкових оцінок параметрів нормального закону розподілу генеральної сукупності. Середньоарифметичне значення діаметрів капілярів:

$$\overline{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d_i , \tag{4.9}$$

значення дисперсії нормального закону розподілу похибок S_d^2:

$$S_d{}^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}(d_i - \overline{d})^2 , \tag{4.10}$$

та середньоквадратичне відхилення результатів вимірювання S_d:

$$S_d = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}(d_i - \overline{d})^2} . \tag{4.11}$$

Результати вимірювання діаметра капілярів і результати їх обробки, згідно (4.9) - (4.11), наведені у додатку 3. На основі цього можна записати метрологічні характеристики вимірювальних капілярів:

для капіляра 1: $d_1 = \overline{d}_1 \pm S_{d1} = 2{,}0374 \pm 0{,}0052$ мм;

для капіляра 2: $d_2 = \overline{d}_2 \pm S_{d2} = 0{,}9956 \pm 0{,}0044$ мм;

для капіляра 3: $d_3 = \overline{d}_3 \pm S_{d3} = 0{,}5037 \pm 0{,}0031$ мм.

Таким чином абсолютні похибки визначення діаметрів вимірювальних капілярів дорівнюють:

$$\Delta_{d_1} = 5{,}2\times10^{-6}\text{м}, \qquad \Delta_{d_2} = 4{,}4\times10^{-6}\text{м}, \quad \Delta_{d_3} = 3{,}1\times10^{-6}\text{м}. \tag{4.12}$$

Похибка неточності встановлення рівнів занурення компенсатора і вимірювального капіляра $\Delta H_{\text{кап.}}$. Визначення однаковості рівнів торців капіляра і компенсатора здійснюється шляхом досягнення одночасності дотику їх торців до горизонтальної поверхні рідини при їх опусканні. Спостереження здійснюється через оптичну систему де максимальна похибка не перевищує 0,1 мм, тобто максимальна похибка встановлення рівнів буде

$$\Delta H_{\text{кап.}} = \pm 0{,}1\times10^{-3}\text{м}. \tag{4.13}$$

Підняття рівня рідини в компенсаторі Δh визначається залежністю (3.6), яку, з врахування малості тиску в компенсаторі $P_{\text{комп.}}$ у порівнянні з

атмосферним $P_{\text{атм.}}$, можна спростити до виду

$$\Delta h = \frac{V_{\text{комп.}}}{S_{\text{комп.}}} \cdot \frac{P_{\text{комп.}}}{P_{\text{атм.}}}, \qquad (4.14)$$

максимальне значення Δh досягається при максимумах $P_{\text{комп.}}$ та $V_{\text{комп.}}$ і мінімумі $S_{\text{комп.}}$.

Об'єм порожнини плеча компенсатора складається з:

- об'єму порожнини давача тиску $V_{\text{д}}$,
- об'єму порожнини лінії з'єднання $V_{\text{з}}$;
- і об'єму циліндрів компенсатора $V_{\text{ц}}$ див. рис.3.6.

З геометричних міркувань тут домінує $V_{\text{ц}}$, тобто сумарний об'єм $V_{\text{д}} + V_{\text{з}} < V_{\text{ц}}$, тому як максимально можливе значення $V_{\text{комп.}}$ візьмемо $V_{\text{комп.}} = 1{,}5V_{\text{ц}}$. Об'єм циліндрів компенсатора $V_{\text{ц}}$ згідно рис.3.5, при конструктивних геометричних розмірах:

$$D_{\text{комп}} = 20\times10^{-3}\text{м},\ h_1 = 5\times10^{-3}\text{м},\ d_{\text{комп}} = 2\times10^{-3}\text{м},\ h_2 = 40\times10^{-3}\text{м},$$

дорівнює

$$V_{\text{ц}} = \frac{\pi}{4}(D^2_{\text{комп}}\, h_1 + d^2_{\text{комп}}) \approx 2\times10^{-6}\text{м}^3.$$

Звідки максимально можливе значення

$$V_{\text{комп.}} \approx 3\times10^{-6}\text{м}^3.$$

Тиск $P_{\text{комп.}}$ також визначається двома складовими:

- гідростатичним тиском $P_{\text{Н комп.}} = \Delta\rho g H_{\text{комп.}}$, див рис.3.5;
- капілярним тиском $P_{\sigma\,\text{комп.}}$, див рис.3.5.

З конструктивних міркувань $H_{\text{комп.}} \le 20\times10^{-3}$м, тобто, при густині води максимальне значення гідростатичного тису буде:

$$P_{\text{Н комп.}} = \Delta\rho g H_{\text{комп.}} \approx 200\text{Па}.$$

Максимальне значення $P_{\sigma\,\text{комп.}}$, згідно (2.31), можна визначити через максимальне приведене значення $P_{\sigma\,\text{комп.}_r}$ як

$$P_{\sigma\,\text{комп.}} = R_{\text{комп}}\Delta\rho g P_{\sigma\,\text{комп.}_r},$$

де $\Delta\rho$ дорівнює густині води, максимальне значення $P_{\sigma\text{комп.}_r}$ можна визначити з таблиці Ж3, додатку Ж.

Для $R = 10 \times 10^{-3}$ м :

$$\max(P_{\sigma\text{комп.}_r}) \approx 0{,}0634 \Rightarrow \max(P_{\sigma\text{комп.}}) \approx 0{,}0634 \times 10 \times 10^{-3} \times 10^4 = 6{,}34\text{Па},$$

для $R = 5 \times 10^{-3}$ м

$$\max(P_{\sigma\text{комп.}_r}) \approx 0{,}5622 \Rightarrow \max(P_{\sigma\text{комп.}}) \approx 0{,}5622 \times 5 \times 10^{-3} \times 10^4 = 28{,}11\text{Па}$$

Звідси випливає, що $\max(P_{\sigma\text{комп.}}) = \max(P_{\sigma\text{комп.}} + P_{\text{Н комп.}}) = 200 + 30 = 230\,\text{Па}$.

Мінімальне значення площі $S_{\text{комп.}}$ відповідає $R = 5 \times 10^{-3}$ м і дорівнює:

$$S_{\text{комп.}} = \pi R^2 \approx 78 \times 10^{-6}\ \text{м}^2$$

Тепер можна визначити максимальний рівень підняття рідини Δh:

$$\Delta h = \frac{V_{\text{комп.}}}{S_{\text{комп.}}} \cdot \frac{P_{\text{комп.}}}{P_{\text{атм.}}} = \frac{3 \times 10^{-6}}{78 \times 10^{-6}} \cdot \frac{230}{10^5} \approx 0{,}09 \times 10^{-3}\ \text{м}. \qquad (4.15)$$

Похибка давача тиску. За паспортними даними (додаток Д) діапазон вимірювання тиску становить 4 кПа, клас точності 0,1 звідки випливає, що максимальна абсолютна похибка дорівнює по тиску $\Delta P = \pm\, 4\,\text{Па}$ тобто:

$$\Delta P_{\text{д}} = \pm\, 4\,\text{Па} \qquad (4.16)$$

Похибка перетворювача (АЦП) З документації перетворювача [82] відомо, що розширення при аналоговому воді та диференціальному підключенні USB–6009 складає 14 біт Враховуючи, що робочий діапазон тиску складає ±1кПА, а при вимірюванні використовується лишень плюсова складова і при цьому нижня межа дорівнює 0, то дискретизація по тиску становить:

$$\Delta P = \frac{P_{\text{верх}}}{\text{Д}},$$

де $P_{\text{верх}}$ – верхня межа діапазону; Д – дискретизація.

Дискретизація при розширені 14 біт складає 16384 і використовується лишень половина діапазону, в даному випадку Д= 16384/2 = 8192, то:

$$\Delta P = \frac{1 \cdot 10^3 \text{ Па}}{8192} = 0{,}12 \text{ Па}.$$

Тобто похибка перетворювача (АЦП) по тиску становить:

$$\Delta P_{\text{п}} = \pm\, 0{,}12 \text{ Па}. \qquad (4.17)$$

При визначенні впливу інструментальних похибок (4.8), (4.12), (4.13), (4.15) - (4.16), на загальну похибку приладу згідно (4.3) – (4.7), з метою спрощення розрахунків, доцільно ввести наступні положення:

- похибки розраховуються для кожного діаметру вимірювального капіляра окремо;

- у якості значення P_{σ} береться максимальне значення розраховане згідно таблиці 3.3, згідно радіуса вимірювального капіляра;

- - коефіцієнти лінійної апроксимації брати для випадку $D_{\text{комп.}} = 20\,мм$

- прийняти наступні значення параметрів входженням в (4.3) – (4.7):

$$g = 10\,\text{м/с}^2,\ \Delta\rho = 10^3\,\text{кг/м}^3,\ K_{\text{д}} = 10^{-3}\,B/\text{Па},\ K_{\text{п}} = 1,\ K = 10^3\,\text{Па/В}. \qquad (4.18)$$

Згідно рекомендацій [96] коли в більшості випадків відомі максимальні значення похибок то орієнтуючись на найгірший випадок, довірчу границю оцінки похибки можна порахувати за виразом:

$$\Delta = \frac{K(P_{\text{дов}}, n)}{\sqrt{3}} \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \Delta x_i}\,. \qquad (4.19)$$

Для нашого випадку $n = 7$, при довірчий ймовірності $P_{\text{дов.}} = 0{,}95$, коефіцієнт Стьюдента буде

$$K(0{,}95{,}7) = 2{,}365\,. \qquad (4.20)$$

Результати обчислень також наведені у відповідному рядку таблиці 4.1. Там же наведена методична похибка, обчислена за похибками лінійної апроксимації наведених у таблиці 3.3. У нижньому рядку таблиці наведені максимальні приведені похибки у процентах. Тут же приведені значення методичних похибок визначених згідно (3.29) у п.п.34 і вказаних у табл.3.3.

Видно, що при радіусах вимірювального капіляра 0,5 і 1,0 прилад по визначенню ПН вписується в класи точності 2,0 і 1,5 відповідно..

Таблиця 4.1

Результати метрологічного аналізу інструментальних і методичних похибок в мН/м.

Похибки	$r = 1$мм	$r = 0{,}5$мм	$r = 0{,}25$мм
$\frac{\partial\sigma}{\partial P}\Delta P_{д}$	2,1168	1,01316	0,50806
$\frac{\partial\sigma}{\partial P}\Delta P_{п}$	0,0635	0,03034	0,01524
$\frac{\partial\sigma}{\partial d}\Delta d$	0,2397	0,43200	0,62902
$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\rho}\Delta\rho_{г}$	0,0015	0,00030	0,00001
$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta H_{кап}}\Delta H_{кап}$	0,5292	0,25330	0,12702
$\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta h}\Delta h$	0,5290	0,25290	0,12700
Методична похибка $\varepsilon\Delta\rho g r^2$	0,4000	0, 20000	0,00006
Оцінка сумарної похибки $\Delta = \frac{2{,}365}{\sqrt{3}}\sqrt{\sum_{i=}^{7}\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i}$	3,1323	1,5820	1.1312
Приведена похибка $\frac{\Delta}{\Delta\sigma}\times 100 = \frac{\Delta}{90}\times 100$	3,4803	1.7578	1,2568

4.3. Похибка визначення концентрації поверхнево-активних речовин у розчинах за поверхневим натягом на межі розділу рідина-газ

Методична похибка обумовлена недосконалістю методу вимірювання або спрощеннями, що допущені при вимірюваннях. Вона виникає через використання наближених формул при розрахунку результату або неправильної методики вимірювань [100]. Причиною методичної похибки може бути взаємний вплив об'єкту вимірювань і вимірювального приладу, які не були враховані, або недостатня точність такого обліку.

Точність визначення концентрації ПАР у водних розчинах методом пульсуючого меніска обумовлена двома методичними методичні похибками:

- похибкою залежності концентрації ПАР від поверхневого натягу;
- похибкою залежності ПН від максимального тиску в бульбашці, яка була розглянута у п.п. 2.3 при визначені залежності значення капілярною сталою a_r^2 від значення максимального тиску в бульбашці $P_{\max}$.

Методична похибка визначення концентрації ПАР за значенням ПН залежить насамперед від правильності побудованих графічних залежностей та похибки визначення ПН. Тобто похибка визначення концентрації обумовлена абсолютною похибкою визначення ПН:

$$\Delta_\sigma = \overline{\sigma} - \sigma_{дісн}, \qquad (4.21)$$

де $\overline{\sigma}$ – середньоарифметичне значення виміряного значення ПН; $\sigma_{дійсн}$ – дійсне значення ПН досліджуваного розчину.

На рис.4.2 наведена типова ізотерма залежності концентрації ПАР від рівноважного ПН. Виміряному значенню поверхневого натягу σ відповідає значення концентрації ПАР C. Варіаціям значення ПН (абсолютній похибці виміру ПН) $\sigma + \Delta\sigma$ і $\sigma - \Delta\sigma$ відповідають варіації (абсолютні похибки) значення концентрації ПАР $C - \Delta C_1$ і $C + \Delta C_2$.

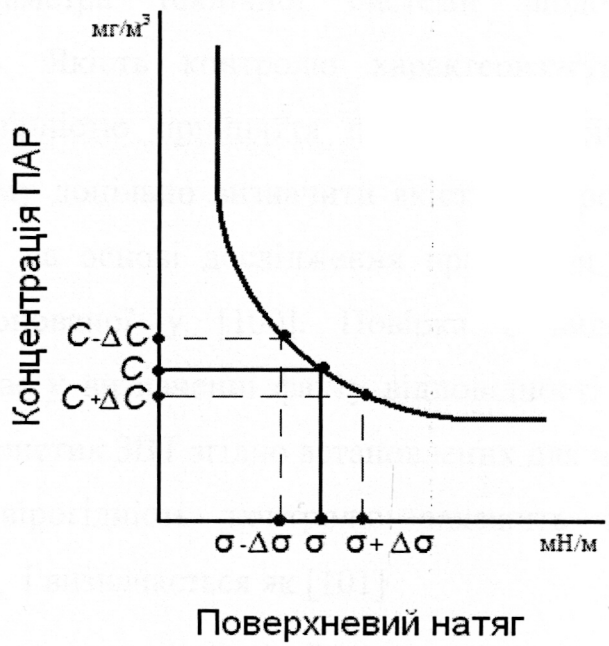


Рис. 4.2 типова ізотерма залежності концентрації ПАР від рівноважного ПН

Слід зауважити, що значення методичної похибки визначення концентрації ПАР обумовлено ізотермою залежності концентрації від рівноважного ПН яка є характеристикою розчину конкретного ПАР. Похибка визначення концентрації ПАР за значенням ПН матиме найбільше значення при високих концентраціях, які наближаються до свого критичного значення (міцелоутворення). Дослідження границь похибки визначення концентрації за значенням ПН доцільно продовжити при проведені експериментальних досліджень.

До зовнішніх факторів, що мають вплив на роботу приладу, можна віднести: вібрації та зміну температури навколишнього середовища під час проведення вимірювань, а також людський фактор. З метою уникнення впливу зовнішніх факторів необхідно ретельно промивати вимірювальний капіляр, уникати сильних вібрацій приладу, а також контролювати зміну температури навколишнього середовища з метою визначення температурного коефіцієнта за табличними даними при вимірювані ПН.

4.4. Вірогідність контролю концентрації ПАР

Метою контролю є визначення положення значення деякого контрольованого параметра технічної системи щодо заданих меж припустимих значень. Якість контролю характеризується вірогідністю контролю, тобто імовірністю прийняття правильного рішення про стан технічної системи. *Тому доцільно визначити якість контролю концентрації* ПАР приладом ВКР-1 на основі дослідження процедури його повірки за методологією запропонованої у [100]. Повірка є видом допускового контролю. Вона полягає у визначенні факту відповідності дійсних значень метрологічних характеристик ЗВТ згідно встановлених для них норм.

В загальному вірогідність контролю залежить від ймовірності помилкових рішень $P_{\text{пом.}}$ і визначається як [101]

$$D = 1 - P_{\text{пом.}}. \qquad (4.22)$$

Ймовірність помилкових рішень $P_{\text{пом.}}$ в свою чергу записується як [98]

$$P_{\text{пом.}} = P_{10} + P_{01} \tag{4.23}$$

де P_{10} - ймовірність того, що об'єкт справний, а результат контролю негативний (помилка першого роду); P_{01} - ймовірність того, що об'єкт несправний, а результат контролю позитивний (помилка другого роду).

Згідно методики [100] для визначення ймовірності помилок першого і другого родів необхідно знати абсолютну похибку вимірювання приладу ВКР – 1 $\Delta_{\text{ВП}}$ і похибку робочого еталона $\Delta_{\text{РЕ}}$.

Робочими еталонами є попередньо підготовані розчини ПАР з строго заданою концентрацією ПАР: 30, 60, 90 мкл/л. У якості базової ємності була узята колба мірна ТС2510 з однією оцінкою і циліндричною горловиною 1-го класу, ГОСТ 1770-74, ємністю 1000 мл і максимальною похибкою наповнення $\Delta_{0б} \pm 0{,}4\,\text{мл}$. У якості дозатора використано піпетку змінного об'єму фірми "Hamilton SoftGrip" з об'ємом наповнення $10 \div 100\,\text{мкл}$ і максимальною похибкою дозування $\Delta_{\text{д}} = \pm 0{,}15\,\text{мкл}$. Виходячи з вказаних метрологічних характеристик засобів приготування заданих концентрацій повірочних розчинів максимальна абсолютна похибка приготування концентрацій (похибка робочого еталона) склала $\Delta_{\text{РЕ}} = \mp 0{,}15\,\text{мкл/л}$.

В даному випадку дослідження проводились для трьох концентрацій розчину ПАР – миючого засобу "Gala". Вибір даного ПАР обумовлений відносно широким робочим діапазоном зміни рівноважного ПН у відповідності до зміни концентрації ПАР (рис.4.3). Дослідження проводились для концентрацій ПАР 30, 60, 90 мкл/л., на рис.4.3.

Тест Ліллієфорса на непротиріччя розподілу генеральної сукупності значень випадкової величини нормальному закону за вибіркою для всіх трьох випадків показав, що для критичного рівня значимості рівного $P_{\text{кр.}} = 0{,}05$ гіпотеза приймається. Оцінка довірчої границі похибки результату вимірювання $\Delta_{\bar{C}}$ проводилась згідно рекомендацій [96].

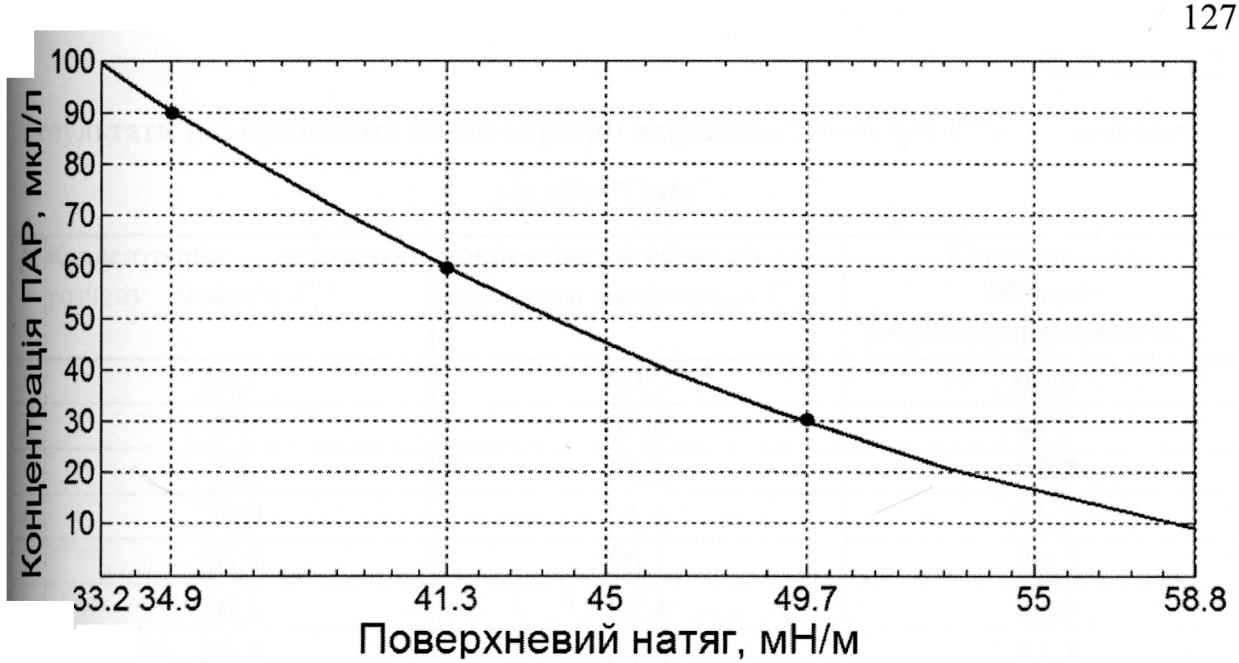


Рис.4.3. Відповідність концентрації миючого засобу "Gala" у водному розчині зміні рівноважного ПН.

Результати двадцяти вимірювань, та результати їх статистичної обробки наведені у табл.4.2.

В даному випадку контрольований параметр розподілений за нормальним законом, а похибка вимірювання розподілена за рівномірним законом. Для спрощення розрахунків можна припустити найгірший випадок, тобто, що допуск на контрольований параметр також розподілений за рівномірним законом, тоді умовна імовірність невиявленої відмови і умовна імовірність хибної відмови рівні і визначаються за формулою [102]

$$P_{01} = P_{10} = \frac{\Delta_{\text{РЕ}}}{4(\Delta_{\text{ВП}} + \Delta_{PE})}. \qquad (4.24)$$

Звідки, можна оцінити ймовірності помилок першого і другого роду за (4.24) і вірогідність контролю за (4.22) для трьох концентрацій розчинів ПАР, згідно даних табл.4.2.

$$C = 30\,\text{мкл/л},\ P_{01} = P_{10} = 0{,}015,\ D = 0{,}985;$$

$$C = 60\,\text{мкл/л},\ P_{01} = P_{10} = 0{,}014,\ D = 0{,}986;$$

$$C = 90\,\text{мкл/л},\ P_{01} = P_{10} = 0{,}013,\ D = 0{,}987.$$

Таблиця 4.2

Результати вимірювання концентрацій взірцевих розчинів ПАР – миючого засобу "Gala"

№	Концентрація взірцевого розчину 30 мкл/л C_i	Концентрацыя 60 мкл/л результати вимірювань C_i	Концентрацыя 90 мкл/л результати вимірювань C_i
1	30,1	69,2	90,9
2	29	63,6	84,9
3	23	58,8	94,7
4	28,9	61,6	91,5
5	26,7	56,1	90,7
6	26,1	67,1	92,6
7	25,4	63,6	91,3
8	27,9	63	85,3
9	25,2	56,7	89,2
10	33,9	61,2	89,3
11	32,1	57,9	87,3
12	29,9	58,8	98,4
13	29,9	57,8	85,6
14	26,8	56,1	87,6
15	34,1	56,5	86,4
16	29,5	59,2	84,1
17	27,1	53,5	89,0
18	35,4	62,3	88,6
19	29,1	59,6	97,7
20	27,6	62,7	88,8
	Середньоарифметичне значення $\overline{C} = \frac{1}{20}\sum_{i=1}^{20} C_i$		
	28,8	60,3	90,7
	Середньоквадратичне відхилення $S_n = \sqrt{\frac{1}{19}\sum_{i=1}^{20}\left(C_i - \overline{C}\right)^2}$		
	3,42	3,93	3,95
	Оцінка довірчої границі похибки результату вимірювання $\Delta_{\overline{C}}$ при кількості ступенів свободи $f = 19$ та довірчий ймовірності $P_{\text{дов.}} = 0,99$ $(t = 2,961)$ $\Delta_{\overline{C}} = \pm t\frac{S_n}{\sqrt{19}}$, $\Delta_{\text{ВП}} = \Delta_{\overline{C}}$.		
	± 2,3	± 2,6	± 2,7

Отримані результати оцінок вірогідності контролю для різних значень концентрацій ПАР показали, що вірогідність контролю практично не залежить від значення вимірюємої величини і характеризується достатньо високою ймовірністю.

4.5. Результати метрологічного аналізу приладу ВКР-1

Отримані метрологічні характерисики приладу ВКР-1 є основою для розробки методику його метрологічної атестації. Метрологічна атестація засобів вимірювань, вживаних в сфері державного регулювання забезпечення єдності вимірювань, є найважливішою формою державного регулювання. Тому державна атестація засобу вимірювальної техніки, яким є ВКР-1 - є необхідною процедурою для прийняття рішення про можливість використання приладу для вимірювань. Програма і методика метрологічної атестації приладу ВКР–1 подані в додатку К.

Також отримані результати дають можливість здійснити порівняльний аналіз приладу ВКР-1 з існуючми аналогами. На основі результатів аналізу приладів, що можуть бути використані для вимірювання поверхневого натягу і визначення концентрації ПАР проведеного у першому розділі, було виконано порівняльний аналіз з приладами ППНЛ -1 та ПАЖТ-1 (табл. З.1 додаток З). З проведеного аналізу видно, що прилад ВКР-1 має ширший діапазон визначення концентрації ПАР (може бути використаним для дослідження мікроконцентрацій ПАР), має меншу допустиму похибку визначення поверхневого натягу та визначення концентрації ПАР, має менші габаритні розміри і вагу. До того ж ВКР-1 може бути використаним в досліджені при наявності меншої кількості досліджуваного зразка. Ще важливою перевагою приладу ВКР-1 є менші затрати часу на підготовку до вимірювання і попереднього налаштування приладу.

Висновки по четвертому розділу

Згідно із проведеними дослідженнями та на основі поданого в четвертому розділі матеріалу можна зробити такі висновки:

а) здійснено аналіз інструментальних, методичних і сумарної похибок розробленого приладу. Зроблено аналіз факторів, які впливають на величину цих похибок. Визначено максимально можливі значення складових частин похибки приладу. Встановлено похибки частоти опитування і обробки отриманого сигналу;

б) проведена оцінка сумарної похибки визначення динамічного ПН, яка показала, що при радіусах вимірювального капіляра 0,5 і 0,25 мм прилад по визначенню ПН вписується в класи точності 2,0 і 1,5;

в) проведена оцінка вірогідності контролю концентрації ПАР приладом ВКР-1

г) розроблено програму і методику метрологічної атестації приладу ВКР–1. Розроблено процедуру визначення основної похибки приладу ВКР-1, обрано засоби вимірювання та допоміжне обладнання для проведення метрологічної атестації, наведено порядок обробки результатів вимірювання при здійсненні метрологічної атестації.

РОЗДІЛ 5
ВИПРОБУВАННЯ ПРИЛАДУ ВКР–1

Розроблений і описаний в 3–ому розділі прилад ВКР–1 для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за їх ПН необхідно перевірити на відповідність метрологічним характеристикам та визначити сферу його ефективного застосування.

Лабораторні випробування проводяться із рідинами, поверхневий натяг яких на межі контакту із повітрям відомий із літературних джерел, або виміряний завчасно іншими приладами, які пройшли державну метрологічну атестацію і мають всю відповідну нормативну документацію. Концентрацію ПАР визначають на основі виміряних значень ПН їх розчинів і попередньо побудованих залежностей.

5.1. Методика лабораторних випробувань приладу ВКР-1

Метою лабораторних випробувань приладу для вимірювання концентрації ПАР за динамічним ПН є експериментальна оцінка метрологічних характеристик приладу з урахуванням умов його роботи. До основних характеристик приладу, які необхідно експериментально перевірити, слід віднести такі:

– відносна похибка визначення поверхневого натягу – 1%;

– відносна похибка визначення концентрації ПАР у їх водних розчинах – 8%;

– діапазон вимірювання поверхневого натягу – 10–100 мН/м;

– температурний діапазон контролю ПН – від 10 до 80°С;

– тривалість безперервної роботи – не менше 8 год.

Лабораторні випробування приладу ВКР–1 проводилися наступним чином.

1. Перед початком вимірювання і для забезпечення його точності очищують вимірювальний капіляр приладу від забруднень. Для чого

виконують наступні дії:

– промивають капіляр авіаційним бензином [103];

– промивають капіляр гарячою водою;

– занурюють за допомогою пінцета на 5–10 хв. в скляну посудину з хромовим розчином (двохромовокисний калій (60г) [104], сірчана кислота (1л)) [105], дистильована вода (1л) [106]);

– промивають дистильованою водою [106] і просушують капіляр.

2. Капіляр щільно закріплюють на насадку, після чого продувають за допомогою вузла продування.

3. Промивають посудину для досліджуваної рідини – хромовим розчином, після чого авіаційним бензином, гарячою водою і висушують.

4. Наповнюють посудину для досліджуваної рідини еталонною рідиною.

5. Здійснюють налаштування механічного блоку приладу: занурюють вимірювальний капіляр і компенсатор на задану глибину у посудину з еталонною рідиною.

6. Приєднують прилад за допомогою кабелю до персонального комп'ютера через USB – порт і підключають до мережі 220 В через блок живлення.

7. Запускають на персональному комп'ютері встановлене програмне забезпечення, описане у пункті 3.4.

8. Проводять вимірювання ПН еталонної рідини та звіряють виміряне значення з табличним з урахуванням температури цієї рідини.

9. У випадку невдалого вимірювання ПН еталонної рідини здійснюють калібрування приладу відповідно по значенню поверхневого натягу еталонних рідин.

10. Після вимірювання ПН еталонної рідини капіляр і посудина знову підлягають очищенню.

11. Проводять вимірювання досліджуваних водних розчинів ПАР.

При визначені концентрації ПАР у водних розчинах за ПН використовують водні розчини Жириноксу, Савенолу, Тіполу і миючих

засобів для посуду Gala і Fairy. При цьому ПН вимірюють розроблюваним приладом на межі контакту розчин – повітря. Вимірювання значення ПН на вказаних межах контакту приладом ВКР–1 здійснюють згідно з методикою, яка описана в п. 4.3.

Для перевірки верхньої межі діапазону вимірювання використовують дистильовану воду [105] з поверхневим натягом на межі розділу вода – повітря 72,3 мН/м при температурі 20°С. Слід зазначити, що дистильована вода має відповідати умовам проведення лабораторного аналізу.

5.2. Результати лабораторних випробувань приладу ВКР-1 і їх аналіз

Згідно вказаної вище методики були проведені лабораторні дослідження ПН чистих рідин (дистильована вода, етиловий спирт, етиленгліколь). З графічної залежності ПН у від часу для чистих рідин (рис.5.1) видно, що їх ПН не змінюється в часі. В досліджені було використано три чисті рідини, що суттєво відрізняються між собою за значенням ПН і не містять домішок ПАР.

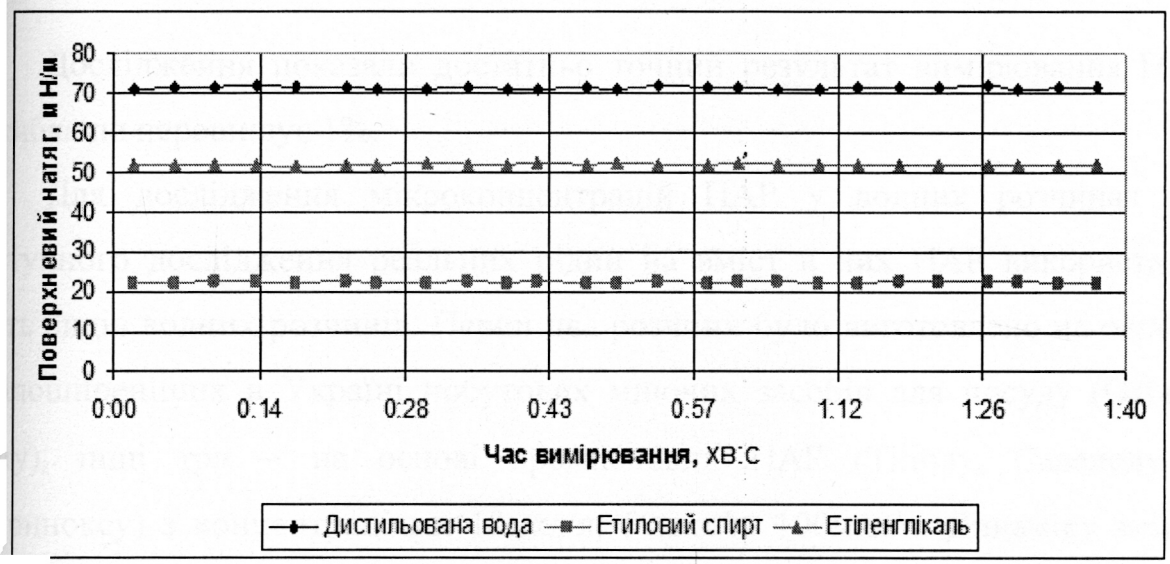


Рис. 5.1 Залежності поверхневого натягу чистих рідин

Для визначення похибки вимірювання ПН було проведено багаторазове вимірювання ПН вказаних чистих рідин. Виміряні значення і

засобів для посуду Gala і Fairy. При цьому ПН вимірюють розроблюваним приладом на межі контакту розчин – повітря. Вимірювання значення ПН на вказаних межах контакту приладом ВКР–1 здійснюють згідно з методикою, яка описана в п. 4.3.

Для перевірки верхньої межі діапазону вимірювання використовують дистильовану воду [105] з поверхневим натягом на межі розділу вода – повітря 72,3 мН/м при температурі 20°С. Слід зазначити, що дистильована вода має відповідати умовам проведення лабораторного аналізу.

5.2. Результати лабораторних випробувань приладу ВКР-1 і їх аналіз

Згідно вказаної вище методики були проведені лабораторні дослідження ПН чистих рідин (дистильована вода, етиловий спирт, етиленгліколь). З графічної залежності ПН у від часу для чистих рідин (рис.5.1) видно, що їх ПН не змінюється в часі. В досліджені було використано три чисті рідини, що суттєво відрізняються між собою за значенням ПН і не містять домішок ПАР.

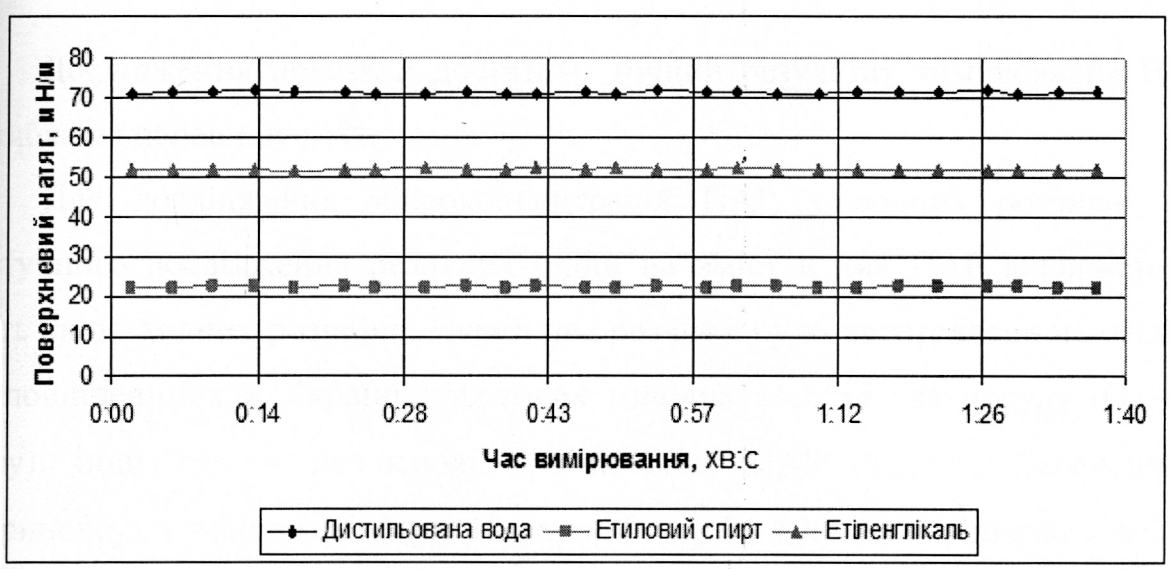


Рис. 5.1 Залежності поверхневого натягу чистих рідин

Для визначення похибки вимірювання ПН було проведено багаторазове вимірювання ПН вказаних чистих рідин. Виміряні значення і

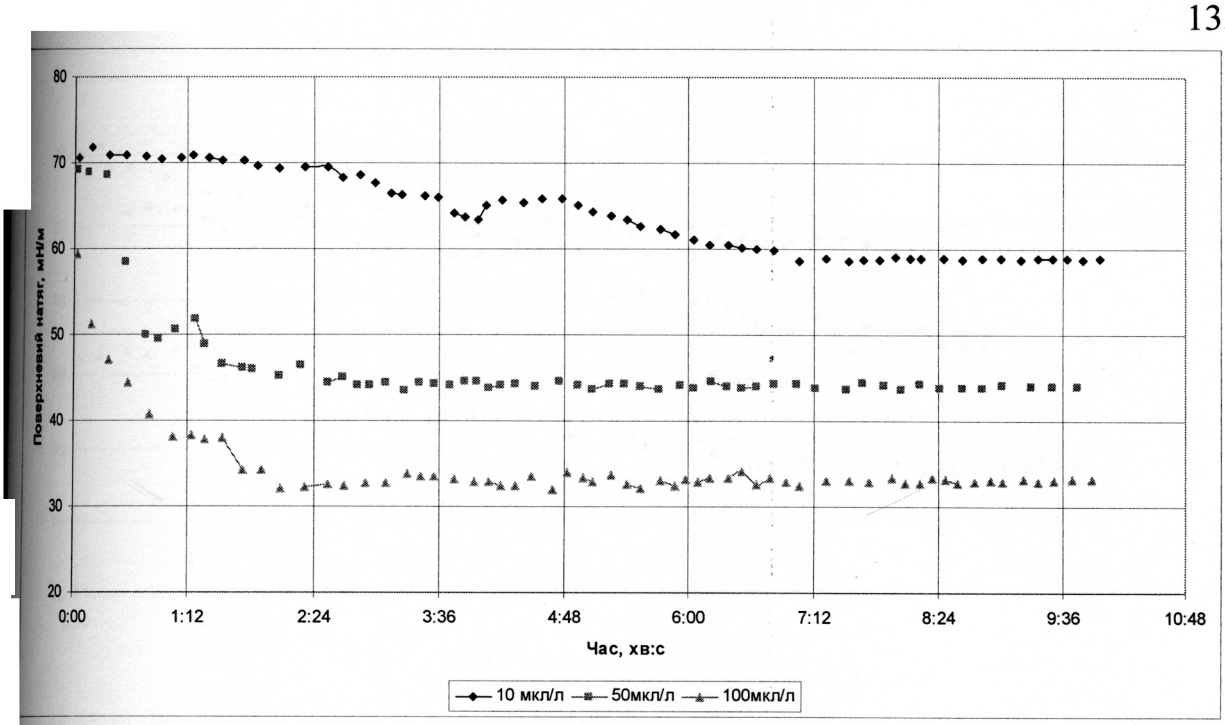


Рис. 5.2. Динаміка зміни ПН в часі водних розчинів миючого засобу Gala для різних концентрацій

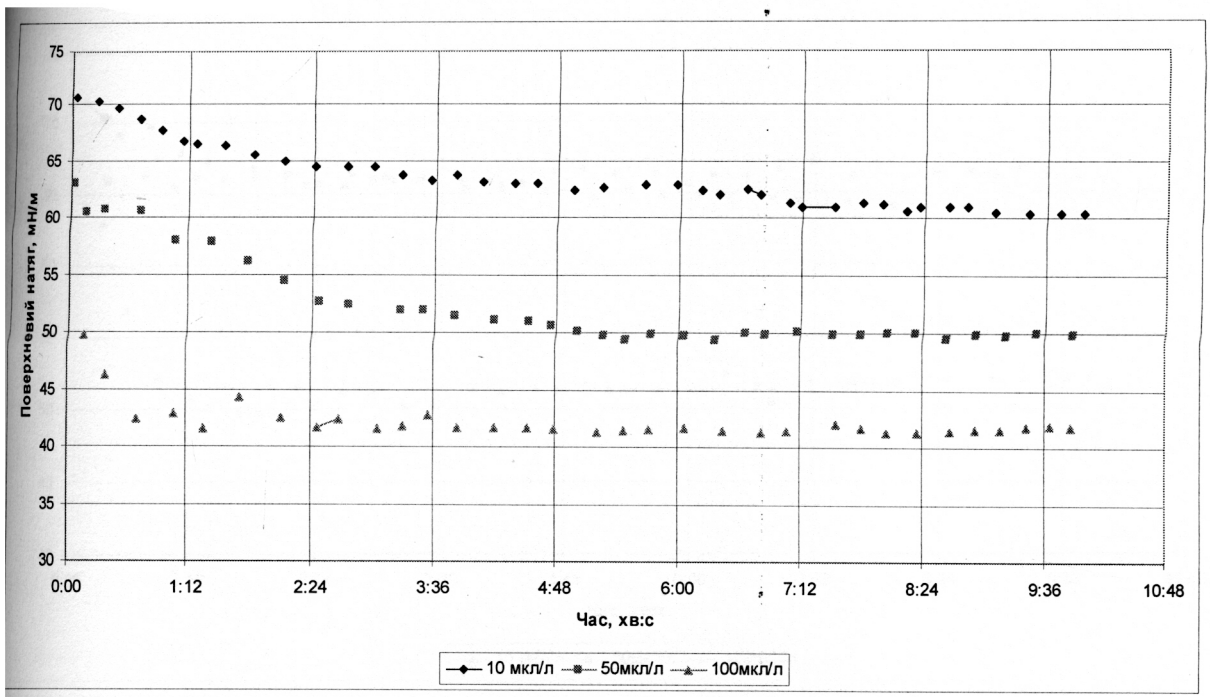


Рис. 5.3 Динаміка зміни ПН в часі водних розчинів миючого засобу Fairy для різних концентрацій

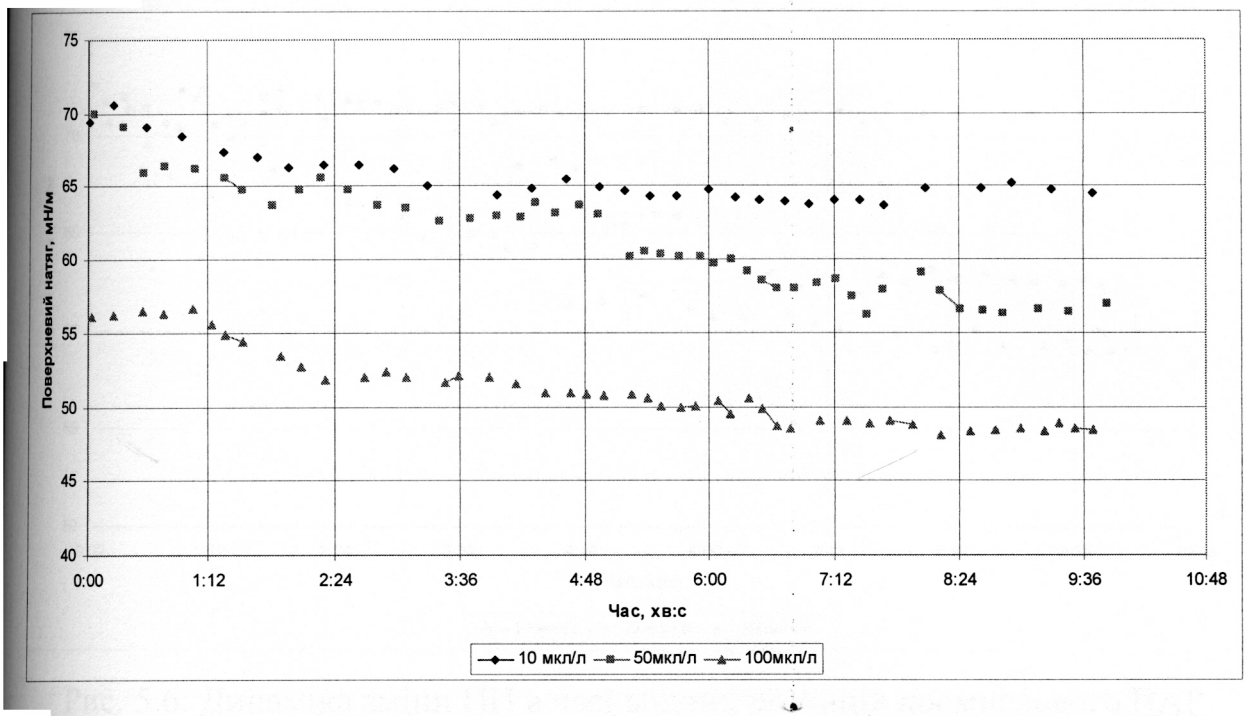


Рис. 5.4. Динаміка зміни ПН в часі водних розчинів промислового ПАР Тіпол для різних концентрацій

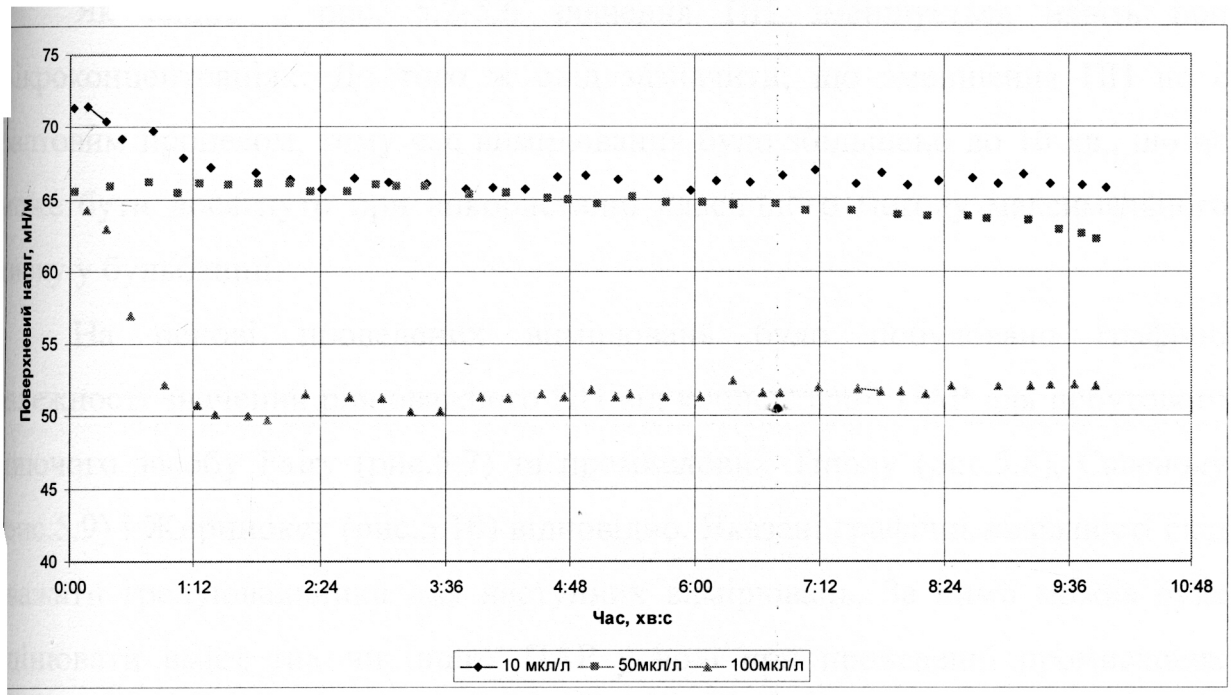


Рис. 5.5. Динаміка зміни ПН в часі водних розчинів промислового ПАР Савенол для різних концентрацій

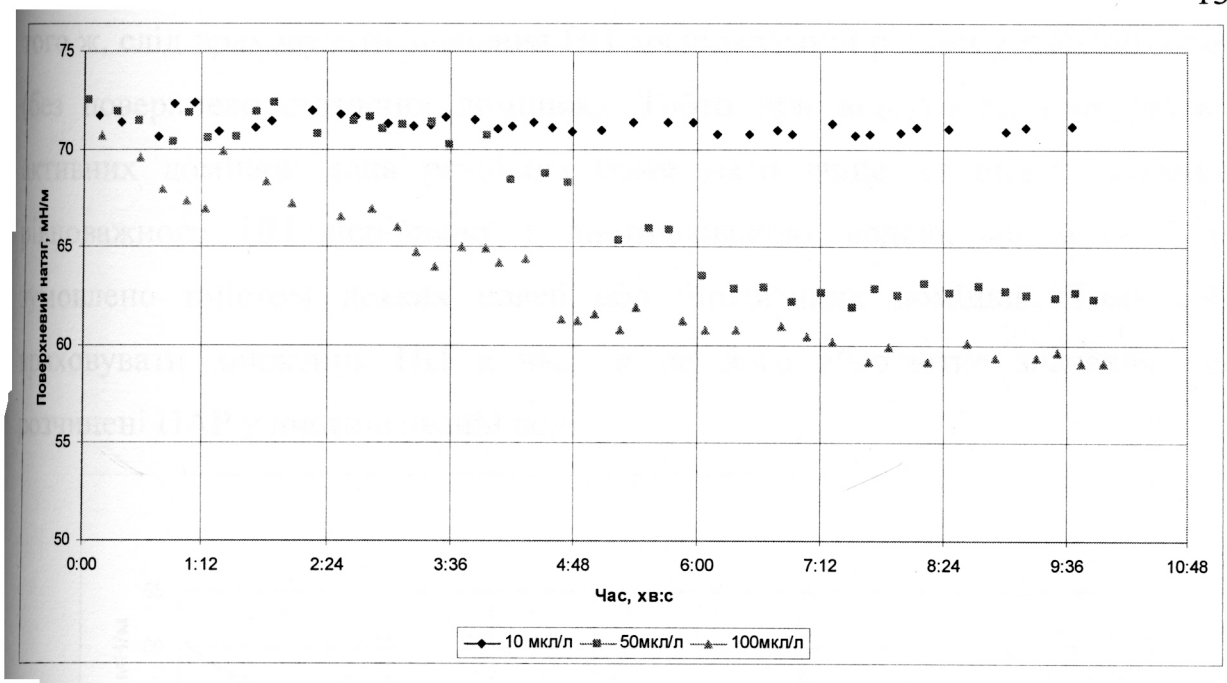


Рис. 5.6. Динаміка зміни ПН в часі водних розчинів промислового ПАР Жиринокс для різних концентрацій

Як видно з рис. 5.2-5.6 значення ПН зменшується навіть при мікроконцентраціях. До того ж слід зазначити, що зменшення ПН не є раптовим процесом, тому час вимірювання було збільшено до 10 хв., що не може бути досягнуто при використанні класичного методу максимального тиску у бульбашці.

На основі проведених вимірювань було побудовано графічні залежності значення рівноважного ПН від концентрації ПАР для побутового миючого засобу Fairy (рис.5.7) та промислових Тіполу (рис.5.8), Савенолу (рис.5.9) і Жириноксу (рис.5.10) відповідно. Вказані графічні залежності слід вважати градуювальники для наступних вимірювань. За ними можна буде оцінювати вміст тих чи інших ПАР у воді при проведенні промислових вимірювань рівноважного ПН досліджуваних розчинів ПАР, при попередньо невідомій їх концентрації у воді.

Для проведення наступних досліджень з використанням реальних рідин необхідно проводити аналіз у відповідності до всіх отриманих залежностей ПН від концентрації для різних ПАР. Це допоможе забезпечити достовірність результатів вимірювання на вміст ПАР різного походження. До

того ж, слід враховувати значення ПН досліджуваної рідини у чистому стані (без поверхнево активних домішок). Тобто при відсутності поверхнево–активних домішок дана речовина може мати вище чи нижче значення рівноважного ПН порівняно з дистильованою водою, це може бути зумовлено вмістом деяких солей або біологічних домішок. Тому слід враховувати зниження ПН в часі, а не його абсолютне значення при розчинені ПАР у дистильованій воді.

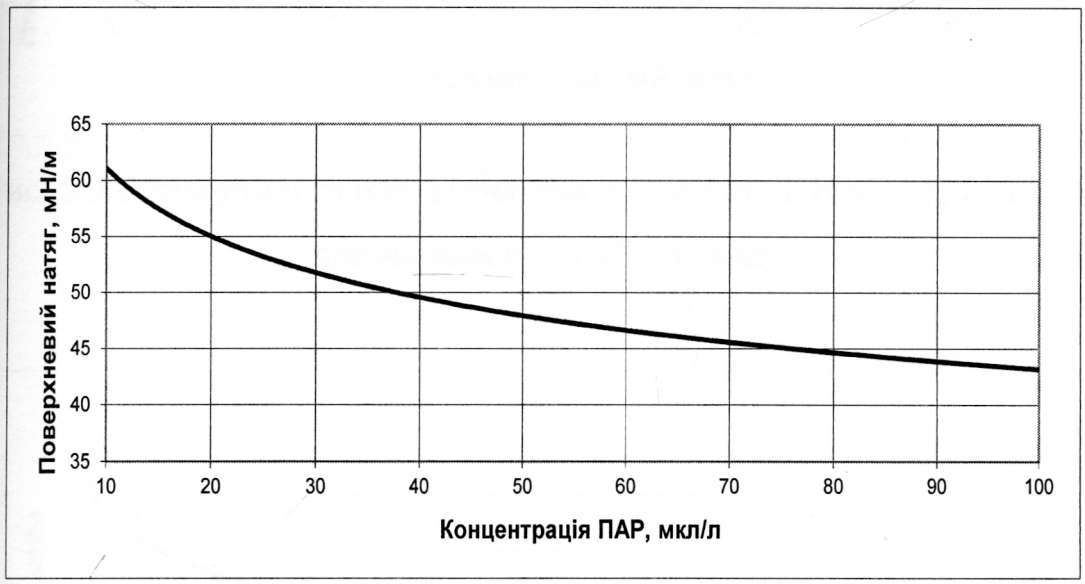


Рис. 5.7 Експериментально визначена залежність ПН від концентрації побутового миючого засобу Fairy

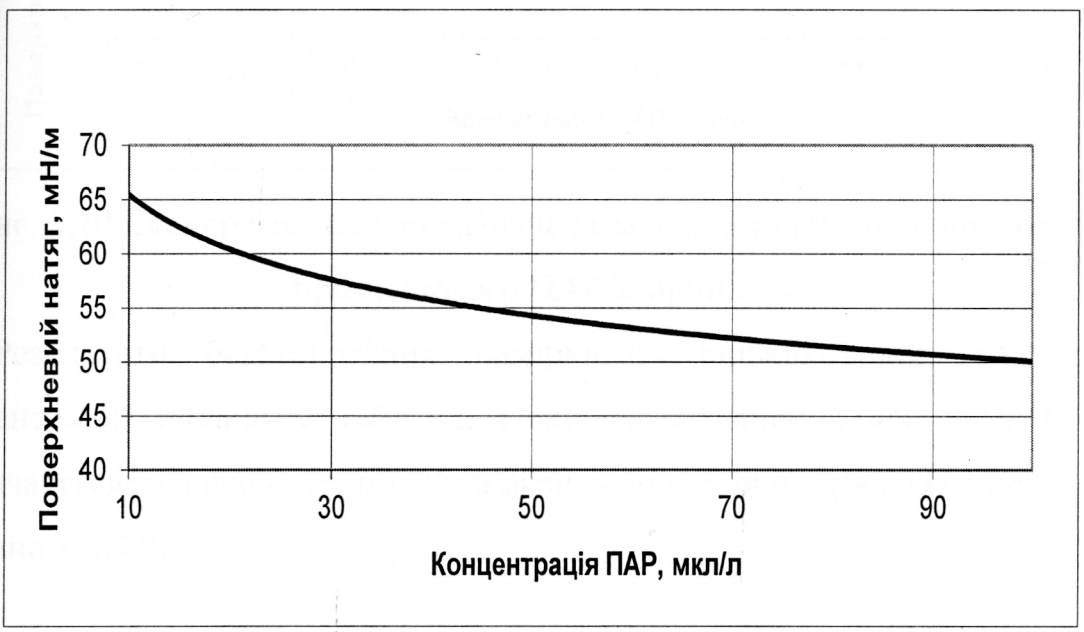


Рис. 5.8 Експериментально визначена залежність ПН від концентрації промислового ПАР Тіполу

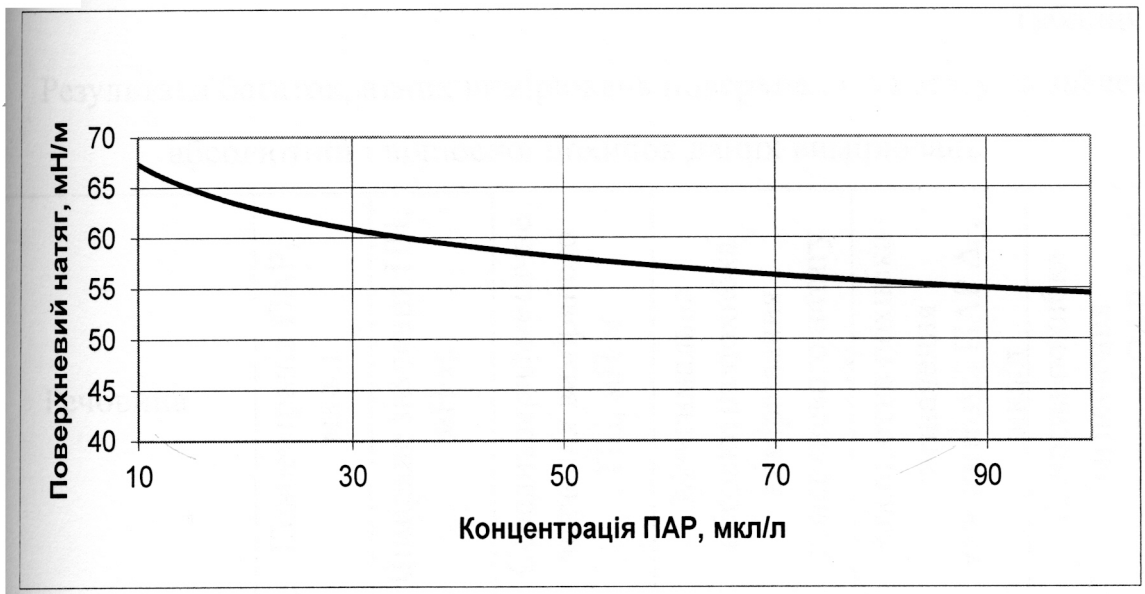


Рис. 5.9 Експериментально визначена залежність ПН від концентрації промислового ПАР Савенолу

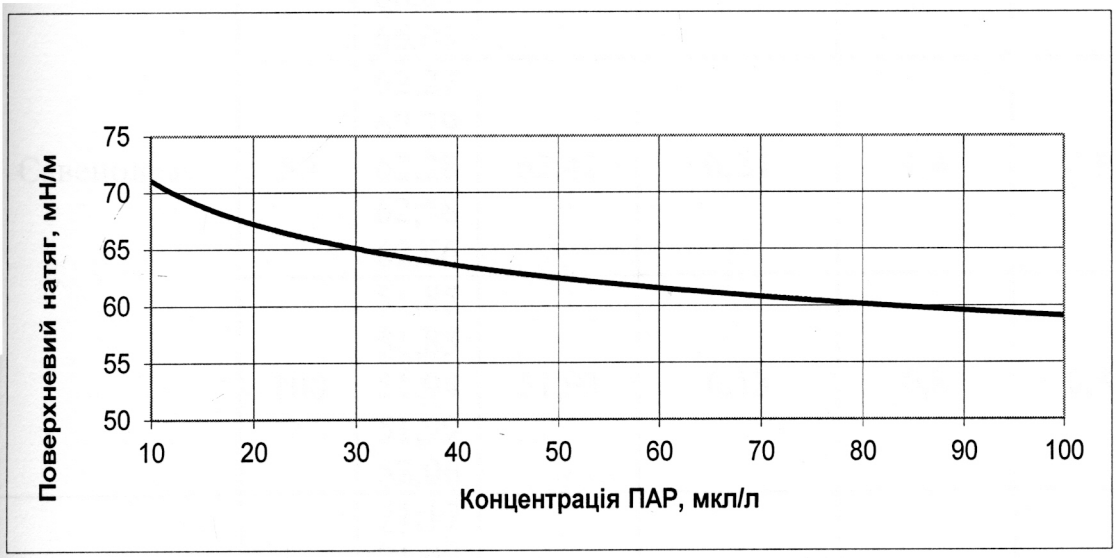


Рис. 5.10 Експериментально визначена залежність ПН від концентрації промислового ПАР Жириноксу

Результати багатократних вимірювань вищевказаних ПАР різних концентрацій подано у табл.5.2. Похибка визначення концентрації ПАР визначається за значенням похибки визначення рівноважного ПН розчину, як описано в п.4.2.

Таблиця 5.2

Результати багатократних вимірювань поверхневого натягу та значення абсолютної і відносної похибок даних вимірювань

Речовина	Концентрація ПАР, мкл/л	Виміряне значення ПН, мН/м	Середньоарифметичне значення виміряного ПН, мН/м	Максимальна абсолютна похибка вимірювання поверхневого натягу	Абсолютна похибка визначення концентрації ПАР Δ_C, мкл/л	Відносна похибка визначення концентрації ПАР δ_C,%
1	2	3	4	5	6	7
Савенол%	10	65,84 65,96 66,08 66,09 66,03	66	–0,16	0,4	4
	50	62,27 62,29 62,28 62,58 62,66	62,42	0,24	1,4	2,8
	100	51,85 51,83 51,94 51,99 52,06	51,93	0,13	0,8	0,8
Жиринокс	10	71,17 71,02 71,14 70,98 71,19	71,1	–0,12	0,4	4
	50	62,31 62,39 62,18 62,32 62,14	62,32	–0,14	2,2	4,4
	100	59,18 59,10 59,10 59,30 59,17	59,17	0,13	3,2	3,2

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5	6	7
Тіпол	10	64,54 64,78 64,74 64,51 64,45	64,6	–0,15	0,7	7
	50	56,44 56,62 56,51 56,32 56,61	56,5	–0,18	0,5	1
	100	48,46 48,57 48,37 48,49 48,45	48,47	±0,1	0,8	0,8
Fairy	10	60,35 60,33 60,38 60,37 60,46	60,38	0,08	0,3	3
	50	49,94 50,03 49,8 49,93 49,98	49,94	–0,14	0,8	1,6
	100	41,98 41,82 41,95 41,81 42,09	41,93	0,16	1,2	1,2

Отже при використанні побудованих графічних залежностей (рис.5.7–5.10) було знайдено абсолютну і відносну похибку визначення концентрації ПАР за значенням поверхневого натягу і занесено у табл.5.2

Розглянувши проведені дослідження ПН і концентрації вмісту ПАР з допомогою приладу ВКР–1, можна сказати, що розроблений прилад відповідає поставленим вимогам. Дослідження проведені з різним часом вимірювання показали, що прилад є достатньо чутливим до розчинів, що

містять мікровключення ПАР, Тобто ВКР–1 може забезпечити виявлення ПАР, що використовуються у Івано–Франківській області в концентрації меншій від гранично допустимої норми (ГДК) 0,2 мг/дм^3.

5.3 Випробування приладу ВКР–1 на реальних розчинах ПАР

Для випробування приладу на реальних рідинах було взято проби води з різних доступних джерел. Випробування проводилися в лабораторних умовах при температурі навколишнього середовища 25°С і тривали для кожного з зразків не менше 10 хвилин. Після проведення випробувань, отримані дані було порівняно з отриманими експериментально залежностями (рис.5.7 – 5.10), з врахуванням зменшення ПН від початкового значення.

Випробування приладу на реальних рідинах проводилися в наступному порядку.

1. Перед випробуванням проводилося очищення капіляру і вимірювального посуду від забруднень. Капіляр щільно встановлювався на насадку. Після чого здійснювалося продування капіляру з допомогою вузла продування. Вказані операції проводилися після кожного вимірювання.

2. Перед початком вимірювання проводилося вимірювання температури навколишнього середовища.

3. Прилад приєднувався до мережі та персонального комп'ютера. Проводився запуск приладу і програмного забезпечення.

4. Проводилося вимірювання ПН дистильованої води не менше 10 хв. Виміряні значення відкладалися на експериментальному графіку динаміки зміни значення ПН в часі.

5. Після чого проводилося вимірювання з використанням проб реальних рідин. Отримані результати відкладалися на тому самому експериментальному графіку динаміки зміни значення ПН в часі, що і дистильована вода. Це зумовлено необхідністю порівняти отримані значення ПН реальних рідин і дистильованої води при відсутності динаміки падіння.

6. Проводилося порівняння рівноважного значення ПН в відповідності

до отриманих експериментально залежностей ПН від значення концентрації ПАР (рис.5.7 – 5.10).

В якості зразків було узято проби: з міського водопроводу, води з центрального міського озера, води з озера в парку ім. Шевченка (рис.5.11), з річок Бистриця Солотвинська і Бистриця Надвірнянська (рис.5.12) в м. Івано–Франківськ. У кожному з дослідів в якості еталонної рідини було використано дистильовану воду.

Проаналізувавши отримані результати згідно рис. 5.7 – 5.10, можна сказати, що вода з водойм м. Івано–Франківська при перевірці на вміст ПАР відповідає нормі. Невеликий спад 2 мН/м поверхневого натягу має лишень проба узята з річки Бистриця Надвірняська, але він не перевищує норми згідно з залежностями рис.5.7 – 5.10 і може бути викликаний високим рівнем вмісту солей.

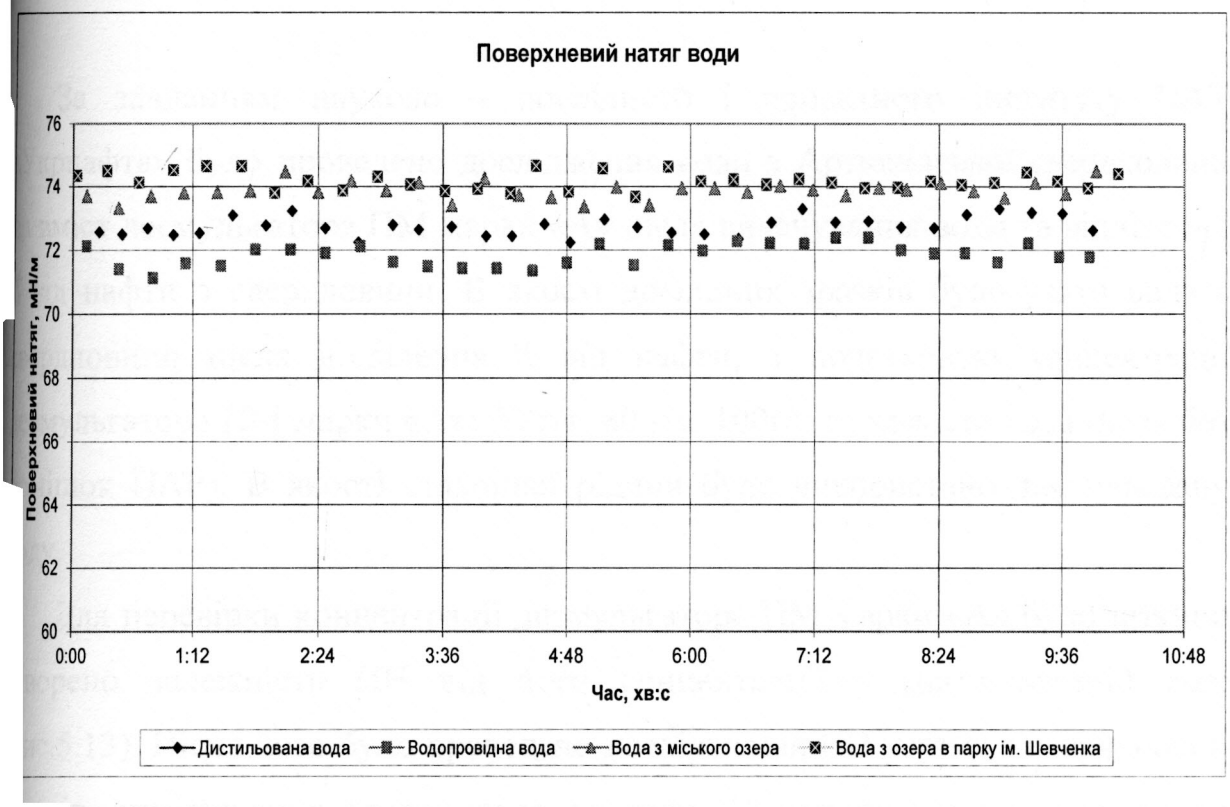


Рис. 5.11 Експериментальне визначення ПН реальних рідин.

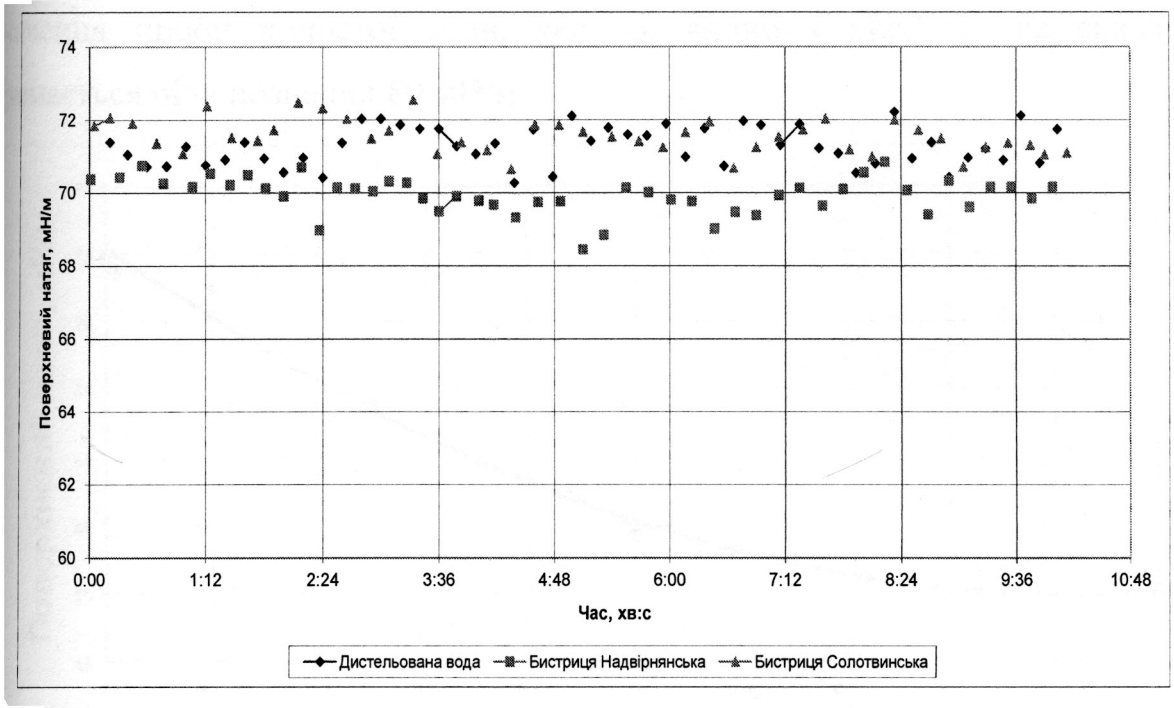


Рис. 5.12 Експериментальне визначення ПН реальних рідин

За завданням науково – дослідного і проектного інституту ПАТ «Укрнафта» було проведено дослідження води з Артюхівської свердловини на вміст деемульгатора ПМ марки «А» після викачування води та відділення її від нафти з свердловини. В якості дослідних зразків було узято вода з свердловини після відділення її від нафти, з початковою концентрації деемульгатора ПМ марки «А»: 50 г/т, 80 г/т, 100г/т та холоста вода (вода без домішок ПАР). В якості еталонної рідини було використано дистильовану воду.

Для перевірки концентрації деемульгатора ПМ марки «А» було штучно створено залежність ПН від його концентрації у дистильованій воді (рис.5.13). Після чого було проведено дослідження ПН узятих з свердловини зразків, вимірювання проводилося протягом 10 хвилин для кожного зразка (рис.5.14). Аналізуючи проби узяті зі Артюхівської свердловини, було виявлено, що значення ПН холостої води є вищим порівняно з дистильованою водою. Це пояснюються високим рівнем вмісту солей у воді із свердловини. Тому заниження значення ПН враховується від початкового

значення проби холостої води, яке, як видно з рис.5.15, не спадає і тримається біля позначки 80 мН/м.

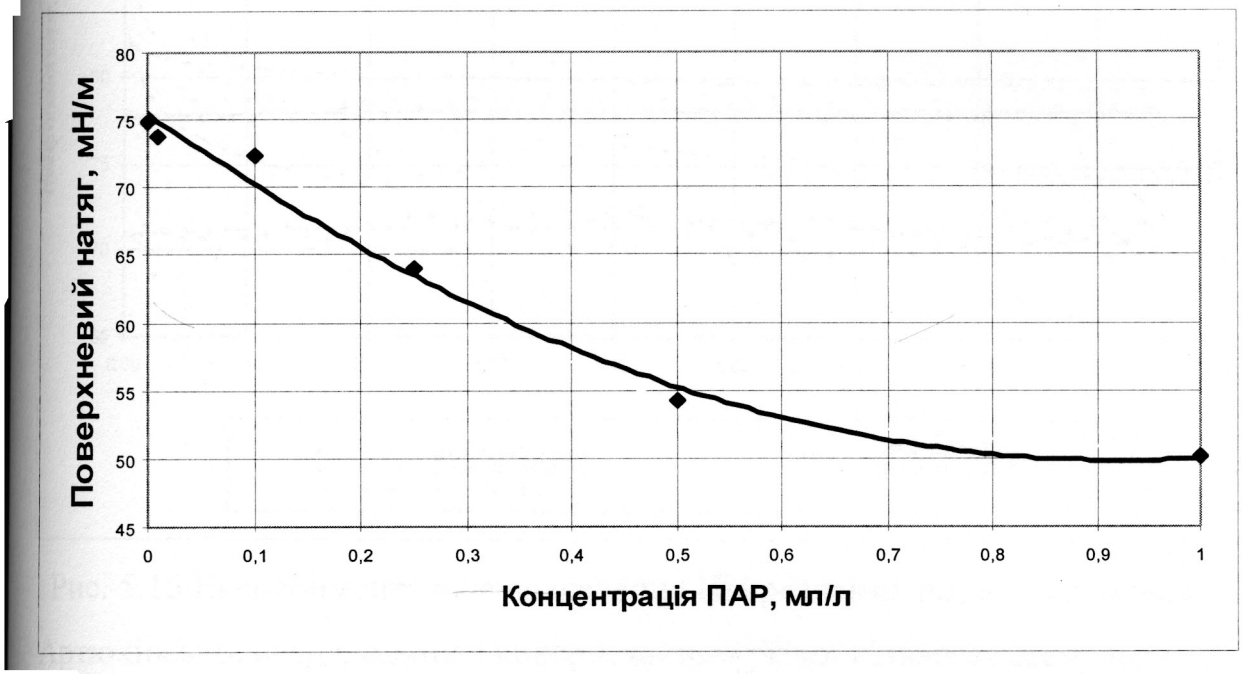


Рис. 5.13 Експериментально визначена залежність ПН від концентрації деемульгатора ПМ марки «А»

Виміряні значення ПН (рис.5.14) дозволили визначити концентрацію деемульгатора ПМ марки «А» після відділення води від нафти. Так, для проби з початковою концентрацією 100 г/т вміст деемульгатора ПМ марки «А» склав 0,17–0,18 мл/л, для 80 г/т – 0,04–0,05 мл/л, для 50 г/т – 0,005 мл/л. На основі проведених досліджень було складено акт впровадження результатів дисертаційної роботи (додаток М).

Для повноти аналізу, було проведено порівняння отриманих значень ПН для води з Артюхівської свердловини з експериментальними залежностями (рис.5.7 – 5.10). Було визначено відповідні значення вмісту ПАР: Gala – 20 мкл/л, Fairy – 21 мкл/л, Тіпол – 25 мкл/л, Савенол – 35 мкл/л і Жиринокс – 33 мкл/л.

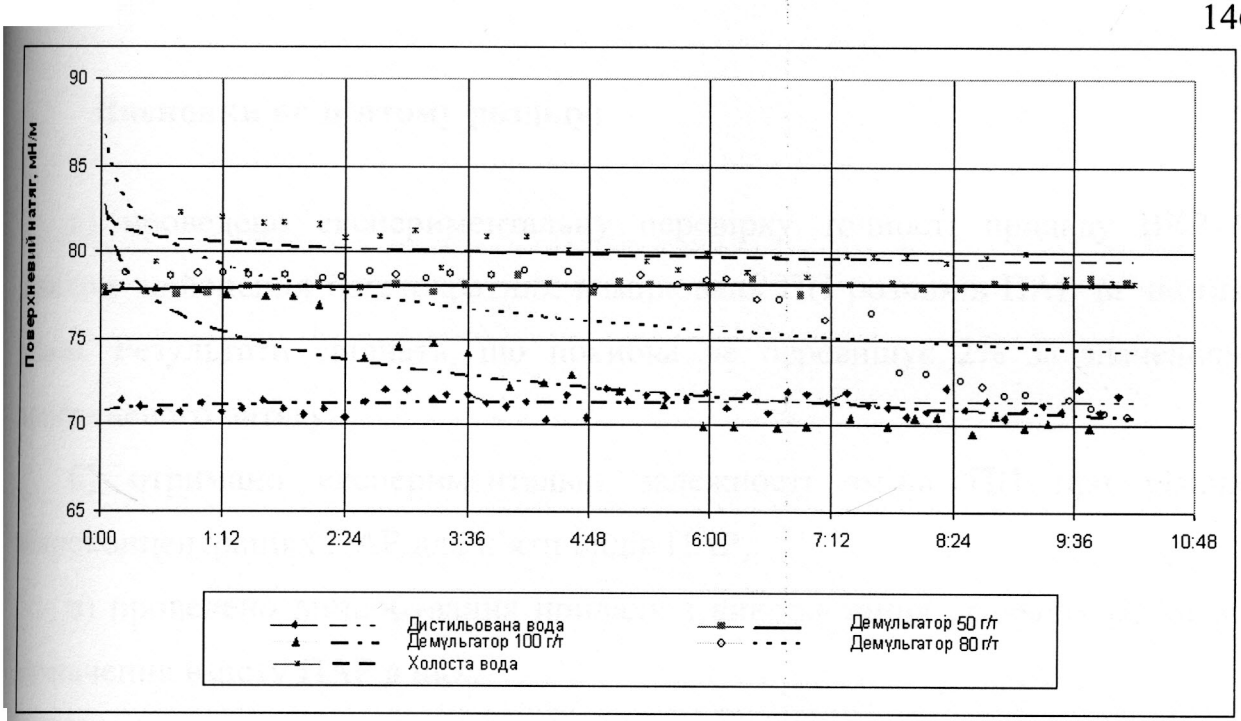


Рис. 5.15 Експериментальне визначення ПН реальних рідин: проби води зі Артюхівської свердловини з використанням різної кількості деемульгатора і холостої води

Після проведення випробувань на реальних рідинах, можна сказати, що прилад ВКР–1 може використовуватися для контролю концентрації ПАР у воді та вимірювання ПН речовин з різними його значеннями.

Висновки по п'ятому розділу:

а) проведено експериментальну перевірку точності приладу ВКР–1 шляхом здійснення багатократних вимірювань ПН розчинів ПАР та чистих рідин. Результати свідчать, що похибка не перевищує 2% за значенням поверхневого натягу;

б) отримано експериментальні залежності зміни ПН при різних мікроконцентраціях ПАР для п'яти видів ПАР;

в) проведено випробування приладу з використання реальних рідин на визначення вмісту ПАР в них;

г) здійснено впровадження приладу ВКР–1 на базі науково – дослідного і проектного інституту ПАТ «Укрнафта», що підтверджено актом впровадження (додаток М).

ВИСНОВКИ

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень вирішена важлива науково-прикладна задача, яка полягає в розробленні теоретичних засад методу пульсуючого меніска для визначення ПН розчинів ПАР, а також приладу ВКР-1 для визначення динамічного ПН рідин і контролю концентрації ПАР у розчинах за отриманими результатами дослідження ПН. При цьому отримані такі основні результати:

1. Проведений аналіз відомих методів визначення концентрації ПАР у розчинах, який дав можливість обґрунтувати правильність вибору напрямку контролю концентрації ПАР у водному середовищі за динамікою ПН.

2. Здійснений аналіз методів визначення ПН на предмет можливості їх застосування для контролю концентрації ПАР у водних розчинах, що дало можливість запропонувати новий метод – метод пульсуючого меніска, який відповідає точності вимірювання ПН за методом максимального тиску у бульбашці і оперативності методу лежачої краплі (висячої бульбашки).

3. Розроблена математична модель процесу пульсації меніска в околі максимального тиску у ньому, дослідження якої дозволило теоретично обґрунтувати умови виникнення явища гістерезису із стрибкоподібними переходами при видавлюванні і всмоктуванні меніска на торці вертикально зануреного у рідину ножового капіляра.

4. Розроблено метод пульсуючого меніска для дослідження ПН і визначення концентрації ПАР у водних розчинах, який дозволяє використовувати одну і ту ж поверхню розділу фаз розчин ПАР – газ протягом всього часу проведення досліджень.

5. Розроблено і виготовлено прилад ВКР–1 для визначення характеристик динамічного ПН та концентрації ПАР у рідині за методом пульсуючого меніска, який дозволяє здійснювати експрес контроль водних середовищ на наявність в них ПАР.

6. Проведений метрологічний аналіз розробленого методу і приладу ВКР-1 для визначення концентрації ПАР у водних розчинах за динамічним ПН методом пульсуючого меніска, а також розроблено методику його метрологічного забезпечення. В результаті встановлено, що його приведена похибка вимірювання ПН не перевищує 1,5%, а при визначенні концентрації ПАР у розчині не більше 8%.

7. Проведені лабораторні і натурні випробування приладу ВКР-1, які підтвердили працездатність методу пульсуючого меніска при дослідженні динамічного ПН і можливість визначення ним концентрації ПАР у водних розчинах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин у технологічних розчинах і водних стоках [Текст] / А. О. Малько // Восточно – европейский журнал передовых технологий. – 2010. - №6/10. – С. 14-19.

2. Малько А. О. Математичне моделювання процесу зміни об'єму газової бульбашки при фіксованій кількості газової фази [Текст] / А.О. Малько // Вісник Кременчуцького Національного Університету імені Михайла Остроградського. – 2011. – №5. – С. 44-46.

3. Малько А. О. Методика і прилад для дослідження поверхневого натягу рідин і розчинів поверхнево-активних речовин [Текст] / А. О. Малько // Збірник тез доповідей І студентської науково-технічної конференції «Приладобудування: стан і перспективи», 23 квітня 2008р., м. Київ, ПБФ НТУУ «КПІ». – 2008. - С.102–103.

4. Малько А. О. Методика та прилад для контролю наявності поверхнево-активних речовин у водних розчинах [Текст] / А. О. Малько // Матеріали відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України "Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерні поверхні, діагностичні системи", 28–30 жовтня 2009р., м. Львів, ФМІ. – 2009. – С. 408–411.

5. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин за зміною поверхневого натягу [Текст] / А. О. Малько // Збірник тез доповідей IX міжнародної науково-практичної конференції «Приладобудування 2010: стан і перспективи», 27-28 квітня 2010р., м. Київ, ПБФ НТУУ «КПІ». – 2010. – С. 132-133.

6. Малько А. О. Прилад для вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин водних розчинів через поверхневий натяг [Текст] / А. О. Малько // Збірник тез доповідей VI науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ефективність інженерних рішень у

приладобудуванні», 24 листопада 2010р., м. Київ, ПБФ НТУУ «КПІ». – 2010. – С. 58.

7. Малько А. О. Математичне моделювання процесу зміни об'єму газової бульбашки при фіксованій кількості газової фази [Текст] / А. О. Малько // Збірник тез доповідей всеукраїнської наукової конференції Математичне моделювання та математична фізика», 21 - 24 вересня 2011р., м. Кременчук, Кременчуцькій національний університет У ім.. Михайла Остроградського. – 2011. – С.43-44.

8. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин за зміною поверхневого натягу у водному середовищі [Текст] / А. О. Малько // Матеріали відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України "Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерні поверхні, діагностичні системи", 26–28жовтня 2011р., м. Львів, ФМІ. – 2011. – С. 245-248.

9. Малько А. О. Прилад для контролю концентрації поверхнево-активних речовин у водних середовищах з використанням методу пульсуючого меніска [Текст] / А. О. Малько // Матеріали XVI міжнародного молодіжного форума «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке», 17-19 квітня м. Харків, Харківський національний університет радіоелектроніки. – 2012. – С.224-225.

10. О.Г. Малько Характеристики меніска газової бульбашки в околі максимального тиску в ній [Текст] /О.Г. Малько, Кісіль І.С., А.О. Малько// Методи та прилади контролю якості. – 2008. – №21. – С.77–82.

11. Кісіль І. С. Дослідження процесу зміни об'єму газового меніска при вимірюванні поверхневого натягу рідин методом максимального тиску у газовій бульбашці [Текст] / І. С. Кісіль, А. О. Малько // Методи і прилади контролю якості. – 2009. - №22. – С. 46-51.

12. Малько А. О. Особливості вимірювання динамічного поверхневого натягу водних розчинів поверхнево-активних речовин методом пульсуючого

меніска [Текст] / А. О. Малько, І. С. Кісіль // Методи і прилади контролю якості. – 2010. - №24. – С. 46-49.

13. Малько О. Г. Характеристика меніска типу лежача крапля в околі максимального тиску [Текст] / О. Г. Малько, І. С. Кісіль, А. О. Малько // Збірник тез доповідей V міжнародної науково-технічної конференції і виставки «Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання», 2-5 грудня 2008 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2008. – С. 200-202.

14. Малько А. О. Особливості утворення меніска у замкнутій газовій системі [Текст] / А. О. Малько, І. С. Кісіль // Збірник тез доповідей II науково-практичної конференції студентів і молодих учених «Методи і засоби неруйнівного контролю промислового обладнання», 25-26 листопада 2009 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2009. – С. 82-83.

15. Малько А. Г. Гистерезис процесса измерения объёма газового пузырька при фиксированном количестве газовой фазы [Текст] / О. Г. Малько, А. О. Малько // Збірник тез доповідей XV міжнародної науково - технічної конференції „Dynamical system modeling and stability investigation", 25-27 травня 2011р., м. Київ, Київський національний університет ім.. Тараса Шевченка. – 2011. – С. 196.

16. Малько А. О. Контроль мікровключень органіки у природних і побутових водах методом пульсуючого меніска [Текст] / А. О. Малько, О. Г. Малько // - Інформаційні проблеми комп'ютерних систем, юриспруденції, енергетики, економіки, моделювання та управління. – 2012. – №8. – С. 314-321.

17. Пат. 62004 Україна. МПК7 G 01 N 13/00. Спосіб контролю концентрації поверхнево-активних речовин у рідких розчинах [Текст] / А. О. Малько, О. Г. Малько, І. С. Кісіль (Україна) ; заявник та патентовласник Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № u 201100076 ; заявл. 04.01.2011 ; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15. – 3с. : ил.

18. Малько А. О. Контроль концентрації поверхнево-активних речовин водних розчинів через динамічний поверхневий натяг [Текст] / А. О. Малько, О. Г. Малько // Збірник тез доповідей науково-практичної конференції "Підвищення ефективності буріння свердловин та інтенсифікації нафтогазовидобутку на родовищах України", 16–18 листопада 2010р., м. Івано Франківськ, ІФНТУНГ. – 2010. – С. 200-203.

19. Малько А. О. Моделювання поведінки газової бульбашки при адсорбції поверхнево-активних речовин на розділі фаз рідина - повітря [Текст] / А. О. Малько, О. Г. Малько // Збірник тез доповідей X міжнародної науково-практичної конференції «Приладобудування 2011: стан і перспективи», 19-20 квітня 2011р., м. Київ, ПБФ НТУУ «КПІ». – 2011. – С. 145-146.

20. Малько А. О. Визначення концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах методом пульсуючого меніска [Текст] / А. О. Малько, І. С. Кісіл, О. Г Малько // Збірник тез доповідей VI міжнародної науково-технічної конференції і виставки «Сучасні прилади, матеріали і технології для неруйнівного контролю і технічної діагностики машинобудівного і нафтогазопромислового обладнання», 29 листопада – 2 грудня 2011 р., м. Івано-Франківськ, ІФНТУНГ. – 2011. – С. 223-228.

21. Малько А. О. Прилад для вимірювання поверхневого натягу і визначення концентрації поверхнево-активних речовин у стічних водах етодом пульсуючого меніска /А. О. Малько, О. Г. Малько [Текст] // Збірник тез доповідей XI міжнародної науково-практичної конференції «Приладобудування 2012: стан і перспективи», 24-25 квітня 2012р., м. Київ, ПБФ НТУУ «КПІ». – 2012. – С. 144-145.

22. Popovych O. Determination of surfactants concentration in solution, based on method of pulsative meniscus [Текст] / O. Popovych, A. Malko, A. Malanyuk // Abstract presentation XV international symposium of students and young mechanical engineers “Advances in chemical and mechanical engineering”, 16-19 may 2012, Gdansk, Gdansk university of technology, 2012. P. 191-192.

23. Popovych O. P. Having of method of positive meniscus for concentration in solutions / O. P. Popovych, A. O. Malko, I. S. Kisil [Текст] // Сборник тез докладов VIII международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 8-15 июня 2012г., Варна, Болгария. – 2012. – С. 165-169.

24. ДжоАнн Китмейер Поверхностно–активные вещества в моющих средствах на водной основе [Текст] / ДжоАнн Китмейер // Журнал. Мир Гальваники. □ 2007. □ № 04 (4). □ С. 16□18.

25. Адамсон А. Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адамсон. — М.: "Мир", 1979. □ 568 с.

26. Проданчук М.Г. Поверхнево–активні речовини в агропромисловому комплексі: еколого – гігієнічні аспекти. монографія [Текст] /Проданчук М.Г., Мудрий І.В. – К.: Наукова думка, 2000. – 128 с.

27. Використання поверхнево–активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ “Укрнафта”: монографія [Текст] /Михайлюк В.Д., Рудий М.І., Боднар Р.Т. та ін. – Івано–Франківськ: ПП “Галицька друкарня ПЛЮС”, 2009. – 400 с.

28. Каспаров Г. Н. Основы производства парфюмерии и косметики [Текст] / Г.Н. Каспаров. – М.: Агропромиздат, 1988. – 287 с.

29. Фридман Р.А. Технология косметики –/ Р. А. Фридман. – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 487 с.

30. Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on deter gents// EU Official Journal L 104. – 08/04/2004. – P.1 35.

31. Смирнов В.О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин [Текст] /Смирнов В.О., Білецький В.С. – Донецьк: Східний видавничий дім, НТШ–Донецьк, 2010. – 496 с.

32. Мала гірнича енциклопедія [Текст]. В 3–х т. Т.1 / За ред. В. С. Білецького. – Донецьк: «Донбас», 2004. – 487 с. – ISBN 966–7804–14–3.

33. Додаток 1 до рішення міськвиконкому від 26 серпня 2009 р. № 419 Правила приймання стічних вод підприємств у комунальну систему каналізації м. Івано–Франківська [електронний ресурс] – Режим доступу: http://vodokanal.if.ua/index.php – Назва з екрану.

34. Остроумов С.А. О роли гидробионтов в регуляции потоков вещества и миграции элементов в водных екосистемах [Текст] / Остроумов С.А. // Вестник РАЕН. – 2002. – № 3. – С. 50 – 54.

35. Анисова С.Н. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов [Текст] /АнисоваС.Н., ЛесниковЛ.А., МинаеваТ.В., ЛяшенкоС.Ф. – М.: ВниРО, 1990. - 46 с.

36. Хромишева О.О. Вилучення іоногених поверхнево–активних речовин із водних розчинів методом висаджувальної і сорбційної мікрофлотації [Текст]: автореф. дис.. канд. техн. наук: 02.00.11. / НАН України. – К., 2008. – 15с.

37. Абрамзон А.А. Поверхностно–активные вещества. Свойства и применение [Текст]/ Абрамзон А.А. – Л.: Химия, 1975. – 246с.

38. Фещенко Ю.И. Ингаляционная терапия в пульмонологии [Текст] /Фещенко Ю.И., Яшина Л.А., Полянская М.А., Гуменюк Л.Г. // Рациональная фармакотерапия. – 2007. – Т. 3, № 2. – С. 20–26.

39. Р 4.2.2643–10 Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.normacs.ru/Doclist/doc/VUD6.html – Назва з екрану.

40. Ацетилированные моноглицериды дистиллированные (АМГД) [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.pav–nn.ru/products/ – Назва з екрану.

41. Как отличить качественный сахар от фальсификата? [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.glavrecept.ru/statji/ugolok–potrebitelya /kak–otlichit–kachestvennyj–sahar/ – Назва з екрану.

42. ГОСТ Р 51211–98 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно–активных веществ в питьевой воде [Текст]. – Введён официально впервые. введ. 1998 – 10 – 27. – Москва : управлением агролегпрома и химической продукции Госстандарта России; М.: Изд–во стандартов, сор. 1999. – 11 с. – (Государственный стандарт Российской Федерации).

43. Шаповалова Е.Н. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса [Текст] /Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. – М.: – 2007 – 109 с.

44. Закупра В.А. Методы анализа и контроля в производстве поверхносно - активных веществ [Текст] / Закупра В.А. – М.:“Химия” – 1977, - 367с.

45. Абиев, Р.Ш .Новый справочник химика и технолога [Текст] : в 12–ти т. Т. 5. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Абиев Р.Ш. – Санкт–Петербург: Профессионал, 2006. – 838с. – ISBN 5–98371–040–0.

46. С.И. Левченков. Физическая и колоидная химия [Текст] в 4ч. Ч.4 Колоидная химия / Левченков С.И.. – Ростов–на–Дону: ЮФУ, 2004, – 28с.

47. Волков В.А. Коллоидная химия [Текст] /Волков В.А. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001, – 640с.

48. Літовка О. В. Поверхнево–активні речовини і методики визначення їх концентрацій [Текст] /Літовка О. В., Пономарьов К. С.// Науковий вісник будівництва – 2010 – 60 – С.105–109.

49. В.Б. Файнерман О контроле содержания органических соеденинений в питьевой и природной воде методом межфазной тензиометрии [Текст] /Файнерман, В.Я. Уманский, Б.С. Горелик, Д.О.

Ластков, А.Г. Козаков, С.В. Лылык, С.А. Жолоб, А.А. Рытиков. //Вестник гигиены и эпидемиологии. – 2006 – Том 10 – № 1 – С.181–182.

50. ГОСТ Р 50097–92 Вещества поверхностно–активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли. [Текст]. – Введён официально впервые. введ. 1993 – 07 – 01. – Москва : научным производственным объединением «Синтез ПАВ"; М.: Изд–во стандартов, сор. 1993. – 18 с. – (Государственный стандарт Российской Федерации).

51. Коллоидная химия [Текст] /Под общей редакцией д.х.н. А.В.Перцова. – М.: 1999, – 128с.

52. Метод кольца Дью Нуи. Метод пластины Вильгельми. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.tirit.org/articles/surface_theory_ring_a nd_plate.php – Назва з екрану.

53. Горєлов В. О. Розробка удосконалених методик і приладу для вимірювання поверхневого натягу рідин і розчинів методом лежачої краплі [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.11.13: захищена 03.07.03 / Горєлов Віталій Олевтинович. – Івано–Франківськ, – 2003. – 186 с.

54. Приборы ППНЛ–1 [електронний ресурс] – Режим доступу: http:// ts–yug.ru/catalog.php?id=1066&item=140091 – Назва з екрану.

55. Тензиометр максимального давления [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.openscience.ru/chem/index.php – Назва з екрану.

56. Тензиометр ВР100 [електронний ресурс] – Режим доступу: http:// tirit.org/tenz_kruss/bp100.php – Назва з екрану.

57. Тензиометр ВР2100 (PocketDyne). [електронний ресурс] – Режим доступу: http://tirit.org/tenz_kruss/bp2100.php – Назва з екрану.

58. Тензиометр ВР2 [електронний ресурс] – Режим доступу: пр://alt.ua/ analit/catalog/detail.php – Назва з екрану.

59. В мире точных температур. Приборы Lauda для измерения оверхностного натяжения: Тензиометры 5–158– r–1/4.08 [електронний

ресурс] – Режим доступу: http://catalog.lab.su/lauda/Integralxt.pdf – Назва з екрану.

60. Sinterface Technologies Maximum Bubble Pressure Tensiometr BPA–1S [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.mpikg.mpg.de/pdf/Grenzflaechen/Miller /BPA-1P-Info.pdf – Назва з екрану.

61. Sinterface Competence in Science and Instrumention Maximum Bubble Pressure Tensiometr BPA–1P[електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.mpikg.mpg.de/pdf/Grenzflaechen/Miller/BPA-1P-Info.pdf – Назва з екрану.

62. BPA–800P. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.attension.com/bpa.aspx – Назва з екрану.

63. Easy and safe to handle bubble pressure tensiometers for most convenient use in R&D applications as well for Quality Control purposes and monitoring of processes. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.online–tensiometer.com/produkte/frame_products_tensiometer. html – Назва з екрану.

64. Measuring Surface Tension made Easy for Test and Process Control. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.online–tensiometer.com/produkte/t60/science_line_t60.html – Назва з екрану.

65. Suta Dyno Tester. Technical Data. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.online–tensiometer.com/produkte/dyno/details_ dyno.html – Назва з екрану.

66. Тензиометр ПАЖТ–1. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.src –w.ru/photo/78 l [Текст] – Назва з екрану.

67. Русанов А.И. Межфазная тензометрия [Текст] /Русанов А.И., Прохоров В.А. – СПб.: Химия, 1994 – 400с.

68. Капиллярные явления. [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.physbook.ru/index.php/ – Назва з екрану.

69. А.В. Погорєлов Дифиринциальная геометрия [Текст] /А.В. Погорєлов – М.: Издательство наука, 1974 – 176 с.

70. Світличний О.О. Основи геоінформатики. Навчальний посібник [Текст] /Світличний О.О., Плотницький С.В. – Суми, "Університетська книга", 2006 – 295с. – ISBN 966–680–234–1

71. Бахвалов Н.С. Численные методы [Текст] /Бахвалов Н.С. – М:, Лаборатория Базовых Знаний, 2007. – 636 с. – ISBN 978–5–94774–815–4

72. Бахвалов Н.С. Численные методы [Текст] /Бахвалов Н. С., Жидков Н. П., Кобельков Г. М. – М.: Бином, 2001. – 375с.

73. Джон Г.Мэтьюз Численные методы. Использование Mathlab [Текст] /Джон Г.Мэтьюз, Куртис Д.Финк – М.: СПб: "Вильямс", 2001. – 716 с.

74. Шампайн Л. Ф. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений с использованием MATLAB. Учебное пособие [Текст] /Шампайн Л. Ф., Гладвел И., Томпсон С. /Пер. с англ. И.А. Макарова. — М.: СПб.: Издательство "Лань", 2009.–304с.:ил.–ISBN 978–5–8114–1033–0

75. В.П. Дьяконов MATLAB 6.5 SP1/7+Simulink 5/6 в математике и моделировании [Текст]/ В.П. Дьяконов – М.: СОЛОН–Пресс, 2005. – 576 с.: ил. ISBN 5–98003–209–6

76. Курбатова Е. А. MATLAB 7. Самоучитель [Текст]/ Курбатова Е. А. – М.: «Диалектика», 2005. –256 с. – ISBN 5–8459–0904–X

77. Стромберг А. Г. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов [Текст] /Стромберг А. Г., Семченко Д. П. / Под ред. А. Г. Стромберга. –М.: Высш. шк., 2009. – 527 с. – ISBN 978–5–06–006161–1

78. А. Г. Гудков Радиоаппаратура в условиях рынка. Комплексная технологическая оптимизация [Текст] /А. Г. Гудков . – К.: "Science Press", 2008. – 336с.

79. Freescale Semiconductor MPXV7002 Rev 2, 1/2009 [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.freescale.com/files/sensors/doc/data_sheet/MPXV7002.pdf – Назва з екрану.

80. Т. Кенио Шаговые двигатели и их микропроцессорные системы управления [Текст]/ Т. Кенио – М.: Енергоатомиздат, 1987 – 200с.

81. Двигатели [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.marsohod.org/index.php/projects/27–motors – Назва з екрану.

82. Руководство пользователя и технические характеристики USB–6008/6009 [електронний ресурс] – Режим доступу: ftp://ftp.ni.com/pub/branches/russia/daq/ni_usb_6008_6009.pdf – Назва з екрану.

83. Маляров С.В. Проектирование виртуального измерительного комплекса на базе ПК. Учебно–методическое пособие [Текст]/ Маляров С.В. - Ростов–на–Дону,2008 – 252с.

84. Галяс Ю.А. Такой АЦП нужен всем или идеальное решение для ВУЗов./ Галяс Ю.А., Поплавский В.Э.// ПиКАД. – 2005. – № 4. – С. 36–39.

85. (URZ1135) Zasilacz z regulacją 1200mA [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.lechpol.eu/model/urz1135 – Назва з екрану.

86. Суранов А. Я. LabVIEW 7: справочник по функціям [Текст] /Суранов А. Я. – М.: ДМК Пресс, 2005. – 512с. ISBN: 5–94074–207–6

87. С.Н. Галлий Программное и аппаратное обеспечение National Instruments разработка инженерных приложений. Учебное пособие [Текст] /С.Н. Галлий, М.Б. Копелиович – Ростов–на–Дону, 2008. – 70с.

88. В.Н. Балев Опыт испольвания LabVIEW для обучения специалистов в области измерительной техники [Текст] /В.Н.Балев, А.Н.Сущек// Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Автоматика та приладобудування. – 2008. – № 31. – С. 3 – 6.

89. Асеев В.Ф.Учебное оборудование на базе технологий National Instruments [Текст] /Асеев В.Ф.// ПиКАД. – 2008.–№ 4. – С. 26–29.

90. Gary W. Johnson, Richard Jennings. LabVIEW Graphical Programming Fourth Edition. Copyright 2006 by The McGraw–Hill Companies[Text] / Gary W. - Copyright, 2006 – 591p. ISBN 0–07–145146–3.

91. Г. Руданов LabVIEW Embedded – комплексная среда разработки для ARM – микроконтроллеров [Текст] /Г.Руданов, А. Проценко// Компоненты и технологии —2008. – №7. – С.40–41.

92. Бутырин П.А. Автоматизация физических исследований и эксперимента: компьютерные измерения и виртуальные приборы на основе LabVIEW 7 [Текст] /Бутырин П.А., Васьковская Т.А., Каратаева В.В., Материкин С.В / Под.ред. Бутырина П.А. – М.:ДМК Пресс, 2005. – 264 с.: ил. ISBN 5–94074–084–7.

93. Н.А.Виноградова Н.А. Разработка прикладного программного обеспечения в среде LabVIEW: Учебное пособие [Текст] /Н.А.Виноградова, Я.И Листратов, Е.В.Свиридов – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 49с.

94. Евдокимов Ю. К. LabVIEW для радиоинженера: от виртуальной модели до реального прибора. Практическое руководство для работы в программной среде LabVIEW [Текст] /Евдокимов Ю. К., Линдваль В. Р., Щербаков Г. И. – М.: ДМК Пресс, 2007. – 400 с. ISBN 5–94074–346–3.

95. Климентьев К.Е. Основы графического программирования в среде LabVIEW: Учеб. Пособие [Текст] / Климентьев К.Е. – Самара: Самар. гос. аэрокосм. ун–т. Самара, 2002. – 65 с.

96. ПоліщукЄ.С. Метрологія та вимірювальна техніка. Підручник [Текст] /Є.С.Поліщук, М.М. Дорожовець, В.О. Яцук, В.М. Ванько, Т.Г. Бойко /За ред. Є.С. Поліщука. – Львів: Видавництво “Бескид Біт”, 3003. – 544 с.

97. Лабораторный измеритель плотности жидкостей ВИП–2М [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.neftekontrol.ru/ katalog/opr_plotnosty/vip_2m.html – Назва з екрану.

98. Измеритель плотности радиоизотопный бесконтактный ИПРБ–01 [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.positron.dp.ua/index.php/ru/products/iprb – Назва з екрану.

99. Иванов А. Г. Измерительные приборы в машиностроении [Текст] /Иванов А. Г. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 496с.

100. Стадник В.В. Вплив похибок засобів вимірювальної техніки на достовірність контролю [Текст] / В.В. Стадник, В.Я. Фролов // Вестник ХНАДУ, вып. 49, – 2010. - №24. – С. 130-132.

101. Дунаев Б.Б. Точность измерений при контроле качества.[Текст] Б.Б. Дунаев. – К.: Техніка, 1981. – 152 с.

102. Цейтлин В.Г. Метрологическое обеспечение качества продукции. Текст] / В.Г. Цейтлин – М.: Изд-во стандартов, 1988. -88 с.

103. ГОСТ 1012–72 Бензины авиационные. [Текст]. – Взамен ГОСТ 1012-54. введ. 1972 – 01 – 06. – Москва : Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышлености СССР; М.: Стандартинформ. 2003. – 10с. – (Межгосударственый стандарт).

104. ГОСТ 4220–75 Калий двухромовокислый. [Текст]. – Взамен ГОСТ 4220-65. введ. 1975 – 02 – 14. – Москва : Министерством химической промышлености СССР; М.: ИПК Издательство стандартов. 2001. – 9 с. – Межгосударственый стандарт).

105. ГОСТ 4204–77 Кислота серная [Текст]. – Взамен ГОСТ 4204-66. вед. 1977 – 06 – 17. – Москва : Министерством химической промышлености СССР; М.: Стандартинформ. 2006. – 12 с. – (Межгосударственый стандарт).

106. ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. [Текст]. – Взамен ГОСТ 6709-53. введ. 1972 – 06 – 29. – Москва : Министерством химической промышлености СССР; М.: Стандартинформ. 2007. – 9 с. – (Межгосударственый стандарт).

106. ГОСТ 1012–72 Бензины авиационные. [Текст]. – Взамен ГОСТ 1012-54. введ. 1972 – 01 – 06. – Москва : Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышлености СССР; М.: Стандартинформ. 2003. – 10с. – (Межгосударственый стандарт).

107. Гігрометри психрометричні ВИТ–1, ВИТ–2, ВИТ–3 [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.standart–m.com.ua/izmeritelnye–pribory /psihrometry–gigrometry/gigrometry–vit?mova=uk – Назва з екрану.

108. Барометр–анероид метеорологический БАММ–1 [електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.granum.org/catalog/bamm_1.php – Назва екрану.

109. Бібліографічний запис. Бібліографічний опис. Загальні вимоги та правила складання [Текст] : ДСТУ ГОСТ 7.1:2006. - Вид. офіц. - Вперше (зі скасуванням ГОСТ 7.1-84, ГОСТ 7.16-79, ГОСТ 7.18-79, ГОСТ 7.34-81, ГОСТ 7.40-82) ; введ. 2007-07-01. - К. : Держспоживстандарт України, 2007. - III, 47 с. - (Система стандартів з інформації, бібліотечної та видавничої справи).

ДОДАТКИ

Додаток А

Технічні характеристики існуючих приладів для вимірювання поверхневого натягу і визначення концентрації поверхнево-активних речовин у рідині

Таблиця А. 1

Технічні характеристики приладу ППНЛ–1

Назва величини	Значення
Клас приладу: – промисловий, – лабораторний	 2,5 1,0
Відносна похибка вимірювання: – промисловий, – лабораторний	 2,2% 0,85%
Час формування бульбашки	1с – 320с

Таблиця А. 2

Технічні характеристики приладу МП–1

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Розширення	±0,3 мН/м
Час формування бульбашки	1–100 с
Габаритні розміри	135*55*205 мм
Вага	0,7 кг
Живлення	220 В

Таблиця А.3

Технічні характеристики приладу ВР100

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Розширення	±0,01 мН/м
Вік поверхні	5мс –100 с
Габаритні розміри	300*320*540 мм
Вага	15 кг
Робочі температури.	–10…100 °С

Таблиця А.4

Технічні характеристики приладу BP2100 (PocketDyne)

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–99 мН/м
Розширення	±0,1 мН/м
Вік поверхні	15мс –1,5 с
Габаритні розміри	62*35*280 мм
Вага	0,33 кг
Живлення	батарейка
Робочі температури.	0…100 °С

Таблиця А.5

Технічні характеристики приладу BP2

Назва величини	Значення
1	2
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Вік поверхні	5мс –30 с
Габаритні розміри	250*450*300 мм
Вага	12,8 кг
Робочі температури.	–10…100 °С

Таблиця А.6

Технічні характеристики приладу МРТ 2

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Абсолютна точність ПН	0,25%
Об'єм проби	10 мл
Вік поверхні	0,1мс –50 с
Габаритні розміри – пульт, – пристрій керування	 220*240*240 мм 340*270*105 мм
Вага – пульт, – пристрій керування	 8 кг 4,2 кг
Живлення	230 В, 50/60 Гц
Робочі температури.	0…90 °С

Таблиця А.7

Технічні характеристики приладу ВРА–1S

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Мінімальний об'єм проби	1 мл
Вік поверхні	0,1мс –100 с
Габаритні розміри	200*250*400 мм
Вага	3 кг
Живлення	100–240 В, 50/60 Гц
Робочі температури.	10…80 °С

Таблиця А.8

Технічні характеристики приладу ВРА–1Р

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Мінімальний об'єм проби	1 мл
Вік поверхні	10мс –10 с
Габаритні розміри	60*180*300 мм
Вага	1/2 кг
Живлення	100–240 В, 50/60 Гц

Таблиця А.9

Технічні характеристики приладу ВРА–800Р

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Вік поверхні	10мс –10 с
Габаритні розміри	180*160*344 мм
Вага	2,6 кг
Живлення	100–240 В / батарея
Робочі температури.	0…90 °С

Таблиця А.10

Технічні характеристики приладу Pro Line f10

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	15–80 мН/м
Вік поверхні	40 мс –800 мс
Вага	5,6 кг
Живлення	Батарея 4 шт. по 1,5В
Робочі температури.	0…100 °С

Таблиця А.11

Технічні характеристики приладу Т60

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	10–100 мН/м
Вік поверхні	1с – 60с / 30 мс –60 с
Вага	5,9 кг
Живлення	100–240 В або Батарея 4 шт. по 1,5 В
Робочі температури.	0…100 °С

Таблиця А.12

Технічні характеристики приладу DynoTester

Назва величини	Значення
Діапазон визначення ПН	15–100 мН/м
Вік поверхні	15 мс –15000 мс
Габаритні розміри	75*168*35 мм
Вага	0,25 кг
Живлення	100–240 В
Робочі температури.	0…100 °С

Таблиця А.13

Технічні характеристики приладу ПАЖТ–1

Назва величини	Значення
Діапазон вимірювання сили поверхневого натягу	3 ÷ 100 мН / м
Межі допустимої відносної похибки вимірювань коефіцієнта поверхневого натягу	± 5%
Діапазон вимірювань масової концентрації ПАР	0,5 ÷ 0,15 мг/дм^3
Відносна похибка вимірювань концентрації ПАР	± 10%
Габаритні розміри	250*130*150 мм
Вага	1,5 кг
Час, необхідний для отримання результату аналізу	не більше 5 хв.
Обсяг проби	70 ± 5 мл.

Додаток Б

Підпрограма призначена для розрахунку вісесиметричних капілярних поверхонь SURFASE

Модуль Umain

```
unit UMain;
seface
uses
 Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
 TeEngine, Series, ExtCtrls, TeeProcs, Chart, Db, StdCtrls, Buttons;
type
 TMainForm = class(TForm)
  Bevel1: TBevel;
  RadiusEdit: TEdit;
  Label1: TLabel;
  Label3: TLabel;
  HEdit: TEdit;
  IterEdit: TEdit;
  Bevel2: TBevel;
  CalcBitBtn: TBitBtn;
  ExitBitBtn: TBitBtn;
  Bevel3: TBevel;
  Label4: TLabel;
  EpsEdit: TEdit;
  Label2: TLabel;
  BitBtn1: TBitBtn;
  Label5: TLabel;
  RhEdit: TEdit;
  Label6: TLabel;
  RkEdit: TEdit;
  procedure ExitBitBtnClick(Sender: TObject);
```

```
    procedure FormActivate(Sender: TObject);
    procedure RadiusEditExit(Sender: TObject);
    procedure CalcBitBtnClick(Sender: TObject);
    procedure HEditExit(Sender: TObject);
    procedure IterEditExit(Sender: TObject);
    procedure EpsEditExit(Sender: TObject);
    procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);
    procedure RhEditExit(Sender: TObject);
    procedure RkEditExit(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
  MainForm: TMainForm;
  {My global variables}
  Rk, Ra, Rah, h, eps :real;
  n       :integer;
implementation
uses URes, UDyn;
{$R *.DFM}
procedure TMainForm.ExitBitBtnClick(Sender: TObject);
begin
  MainForm.Close;
end;
procedure TMainForm.FormActivate(Sender: TObject);
begin
  Ra := StrToFloat(RadiusEdit.Text);
  h  := StrToFloat(HEdit.Text);
```

```
 eps:= StrToFloat(EpsEdit.Text);
 n  := StrToInt(IterEdit.Text);
 Rah := StrToFloat(RhEdit.Text);
 Rk := StrToFloat(RkEdit.Text);
end;
procedure TMainForm.RadiusEditExit(Sender: TObject);
begin
  Ra := StrToFloat(RadiusEdit.Text);
end;
procedure TMainForm.CalcBitBtnClick(Sender: TObject);
begin
 ResForm.ShowModal;
end;
procedure TMainForm.HEditExit(Sender: TObject);
begin
 h := StrToFloat(HEdit.Text);
end;
procedure TMainForm.IterEditExit(Sender: TObject);
begin
 n := StrToInt(IterEdit.Text);
end;
procedure TMainForm.EpsEditExit(Sender: TObject);
begin
 eps := StrToFloat(EpsEdit.Text);
end;
procedure TMainForm.BitBtn1Click(Sender: TObject);
begin
 DynForm.ShowModal;
end;
procedure TMainForm.RhEditExit(Sender: TObject);
```

```
begin
  Rah := StrToFloat(RhEdit.Text);
end;
procedure TMainForm.RkEditExit(Sender: TObject);
begin
  Rk := StrToFloat(RkEdit.Text);
end;
end.
```

Модуль UDyn

```
unit UDyn;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  ExtCtrls, TeeProcs, TeEngine, Chart, Series, StdCtrls, Buttons, Db,
  MTable, Grids, DBGrids;
type
  TDynForm = class(TForm)
    Chart: TChart;
    Panel1: TPanel;
    BitBtn1: TBitBtn;
    BitBtn2: TBitBtn;
    BitBtn3: TBitBtn;
    Edit1: TEdit;
    Series1: TPointSeries;
    Table: TMemTable;
    TableX: TFloatField;
    TableZ: TFloatField;
    RadioGroup: TRadioGroup;
    Series2: TLineSeries;
    Panel2: TPanel;
```

```
  FiEdit: TEdit;
  PEdit: TEdit;
  VEdit: TEdit;
  SEdit: TEdit;
  Label1: TLabel;
  Label2: TLabel;
  Label3: TLabel;
  Label4: TLabel;
  Label5: TLabel;
  ZEdit: TEdit;
  procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);
  procedure FormShow(Sender: TObject);
  procedure BitBtn2Click(Sender: TObject);
  procedure BitBtn3Click(Sender: TObject);
  procedure RadioGroupClick(Sender: TObject);
 private
  { Private declarations }
  rai: real;
  vsmax: real;
  vmax :real;
  procedure CalcCurve(Ra: real);
  procedure DrawGoriz;
  procedure DrawKapil;
 public
  { Public declarations }
  fi, x, z, L, v, s, fi2, x2, z2, v2, s2, p, p2, h2 :real;
 end;
var
 DynForm: TDynForm;
```

```
implementation
uses UMain;
{$R *.DFM}
procedure TDynForm.CalcCurve(Ra: real);
 var
 k :array [0..4,0..3] of real;
 i,m :integer;
 function f1(fi, x, z :real) : real;
  begin
   if (sin(fi) = 0) or (x = 0) then
     f1:= 2/Ra
   else
     f1:= 2/Ra – sin(fi)/x – z;
  end;
 function f2(fi :real) :real;
  begin
   f2:= cos(fi);
  end;
 function f3(fi :real) :real;
  begin
   f3:= sin(fi);
  end;
 function f4(fi, x :real) :real;
  begin
   f4:= PI * x*x * sin(fi);
  end;
 function f5(x :real) :real;
  begin
   f5:= 2*PI * x;
  end;
```

```
begin
 fi:= 0; fi2:= 0; x:= 0; x2:= 0; z:= 0; z2:= 0;
 v:= 0;  v2:= 0;  s:= 0; s2:= 0; L:= 0;
 vmax:= v;
 Table.Close;
 Table.Open;
 Chart.SeriesList.Series[0].Clear;
 Chart.SeriesList.Series[0].AddXY(x,z);
 h2:= h/2;
 i:= 1;
 while true do
  begin
    FiEdit.Text:= FloatToStr(Fi);
    PEdit.Text:=  FloatToStr(p);
    VEdit.Text:=  FloatToStr(v);
    SEdit.Text:=  FloatToStr(s);
    ZEdit.Text:=  FloatToStr(z);
    FiEdit.Repaint;
    PEdit.Repaint;
    VEdit.Repaint;
    SEdit.Repaint;
    ZEdit.Repaint;
    if vmax <= v then
      vmax:= v
    else
      break;
    k[0][0]:= f1(fi, x, z) * h;
    k[1][0]:= f2(fi) * h;
    k[2][0]:= f3(fi) * h;
    k[3][0]:= f4(fi, x) * h;
```

```
k[4][0]:= f5(x) * h;
k[0][1]:= f1(fi + k[0][0]/2, x + k[1][0]/2, z + k[2][0]/2) * h;
k[1][1]:= f2(fi + k[0][0]/2) * h;
k[2][1]:= f3(fi + k[0][0]/2) * h;
k[3][1]:= f4(fi + k[0][0]/2, x + k[1][0]/2) * h;
k[4][1]:= f5(fi + k[0][0]/2) * h;
k[0][2]:= f1(fi + k[0][1]/2, x + k[1][1]/2, z + k[2][1]/2) * h;
k[1][2]:= f2(fi + k[0][1]/2) * h;
k[2][2]:= f3(fi + k[0][1]/2) * h;
k[3][2]:= f4(fi + k[0][1]/2, x + k[1][1]/2) * h;
k[4][2]:= f5(fi + k[0][1]/2) * h;
k[0][3]:= f1(fi + k[0][2], x + k[1][2], z + k[2][2]) * h;
k[1][3]:= f2(fi + k[0][2]) * h;
k[2][3]:= f3(fi + k[0][2]) * h;
k[3][3]:= f4(fi + k[0][2], x + k[1][2]) * h;
k[4][3]:= f5(fi + k[0][2]) * h;
fi:= fi + 1/6.0 *(k[0][0] + 2*k[0][1] + 2*k[0][2] + k[0][3]);
x:=  x + 1/6.0 *(k[1][0] + 2*k[1][1] + 2*k[1][2] + k[1][3]);
z:=  z + 1/6.0 *(k[2][0] + 2*k[2][1] + 2*k[2][2] + k[2][3]);
v:=  v + 1/6.0 *(k[3][0] + 2*k[3][1] + 2*k[3][2] + k[3][3]);
s:=  s + 1/6.0 *(k[4][0] + 2*k[4][1] + 2*k[4][2] + k[4][3]);
p:=  2/Ra + z;
L:= L + h;
for m:= 1 to 2 do
  begin
k[0][0]:= f1(fi2, x2, z2) * h2;
k[1][0]:= f2(fi2) * h2;
k[2][0]:= f3(fi2) * h2;
k[3][0]:= f4(fi2, x2) * h2;
k[4][0]:= f5(x2) * h2;
```

```
k[0][1]:= f1(fi2 + k[0][0]/2, x2 + k[1][0]/2, z2 + k[2][0]/2) * h2;
k[1][1]:= f2(fi2 + k[0][0]/2) * h2;
k[2][1]:= f3(fi2 + k[0][0]/2) * h2;
k[3][1]:= f4(fi2 + k[0][0]/2, x2 + k[1][0]/2) * h2;
k[4][1]:= f5(fi2 + k[0][0]/2) * h2;
k[0][2]:= f1(fi2 + k[0][1]/2, x2 + k[1][1]/2, z2 + k[2][1]/2) * h2;
k[1][2]:= f2(fi2 + k[0][1]/2) * h2;
k[2][2]:= f3(fi2 + k[0][1]/2) * h2;
k[3][2]:= f4(fi2 + k[0][1]/2, x2 + k[1][1]/2) * h2;
k[4][2]:= f5(fi2 + k[0][1]/2) * h2;
k[0][3]:= f1(fi2 + k[0][2], x2 + k[1][2], z2 + k[2][2]) * h2;
k[1][3]:= f2(fi2 + k[0][2]) * h2;
k[2][3]:= f3(fi2 + k[0][2]) * h2;
k[3][3]:= f4(fi2 + k[0][2], x2 + k[1][2]) * h2;
k[4][3]:= f5(fi2 + k[0][2]) * h2;
fi2:= fi2 + 1/6.0 *(k[0][0] + 2*k[0][1] + 2*k[0][2] + k[0][3]);
x2:=  x2  + 1/6.0 *(k[1][0] + 2*k[1][1] + 2*k[1][2] + k[1][3]);
z2:=  z2  + 1/6.0 *(k[2][0] + 2*k[2][1] + 2*k[2][2] + k[2][3]);
v2:=  v2  + 1/6.0 *(k[3][0] + 2*k[3][1] + 2*k[3][2] + k[3][3]);
s2:=  s2  + 1/6.0 *(k[4][0] + 2*k[4][1] + 2*k[4][2] + k[4][3]);
    p2:=  2/Ra + z2;
end;
  if i > n then
    begin
      ShowMessage('¦¦ы№ъ¦ёЄ№ Єюўюъ яхЁтш•є¦'+IntToStr(n));
      break;
    end
  else
    begin
      Table.Append;
```

```
        Table.FieldByName('X').AsFloat:= x;
        Table.FieldByName('Z').AsFloat:= z;
      end;
     i:= i + 1;
   end;
case RadioGroup.ItemIndex of
 0: begin
     Chart.SeriesList.Series[1].Clear;
     DrawGoriz;
    end;
 1: begin
     Chart.SeriesList.Series[1].AddXY(Rk,1);
     Chart.SeriesList.Series[1].AddXY(Rk,0);
     Chart.SeriesList.Series[1].AddXY(–Rk,0);
     Chart.SeriesList.Series[1].AddXY(–Rk,1);
     DrawKapil;
    end;
end;
end;
procedure TDynForm.DrawGoriz;
var i: integer;
   zmax: real;
begin
 Table.First;
 zmax:= Table.FieldByName('Z').AsFloat;
 for i:= 2 to Table.RecordCount do
  if Table.FieldByName('Z').AsFloat >= zmax then
    begin
      zmax:= Table.FieldByName('Z').AsFloat;
      Table.Next;
```

```
      end
     else
      break;
   Table.First;
   for i:= 1 to Table.RecordCount do
    begin
     Chart.SeriesList.Series[0].AddXY(Table.FieldByName('X').AsFloat,
Table.FieldByName('Z').AsFloat – zmax);
     Chart.SeriesList.Series[0].AddXY(–Table.FieldByName('X').AsFloat,
Table.FieldByName('Z').AsFloat – zmax);
     Table.Next;
    end;
  end;
  procedure TDynForm.DrawKapil;
  var i, imax, j: integer;
    zmax: real;
    xflag: boolean;
  begin
   xflag:= false;
   Table.First;
   imax:= 1;
   while not Table.Eof and (Table.FieldByName('X').AsFloat <= Rk) do
    begin
     inc(imax);
     Table.Next;
    end;
   for i:= imax to Table.RecordCount do
    begin
     if Table.FieldByName('X').AsFloat < Rk then
      break;
```

```
  Table.Next;
 end;
while i <= Table.RecordCount do
 begin
  if Table.FieldByName('X').AsFloat >= Rk then
   begin
    xflag:= true;
    break;
   end;
  inc(i);
  Table.Next;
 end;
if xflag then
 imax:= i;
Table.First;
for j:= 1 to Table.RecordCount – imax do
 begin
  Table.MoveBy(imax+1);
  Table.Delete;
 end;
Table.First;
zmax:= Table.FieldByName('Z').AsFloat;
for i:= 2 to Table.RecordCount do
 if Table.FieldByName('Z').AsFloat >= zmax then
  begin
   zmax:= Table.FieldByName('Z').AsFloat;
   Table.Next;
  end
 else
  break;
```

```
  Table.First;
  for i:= 1 to Table.RecordCount do
   begin
    Chart.SeriesList.Series[0].AddXY(Table.FieldByName('X').AsFloat,
Table.FieldByName('Z').AsFloat – zmax);
    Chart.SeriesList.Series[0].AddXY(–Table.FieldByName('X').AsFloat,
Table.FieldByName('Z').AsFloat – zmax);
    Table.Next;
   end;
 end;
 procedure TDynForm.BitBtn1Click(Sender: TObject);
 begin
  Edit1.Text:= FloatToStr(rai);
  CalcCurve(rai);
  rai:= rai – Rah;
 end;
 procedure TDynForm.FormShow(Sender: TObject);
 begin
  Rai:= Ra;
  vsmax:= 0;
  RadioGroup.ItemIndex:= 0;
  Chart.SeriesList.Series[0].Clear;
  Chart.SeriesList.Series[1].Clear;
 end;
 procedure TDynForm.BitBtn2Click(Sender: TObject);
 begin
  Edit1.Text:= FloatToStr(rai);
  CalcCurve(rai);
  rai:= rai + Rah;
 end;
```

```
procedure TDynForm.BitBtn3Click(Sender: TObject);
var i: integer;
begin
 Rai:= Ra;
 BitBtn3.Enabled:= False;
 CalcCurve(rai);
 Chart.Repaint;
 rai:= rai – Rah;
 while vmax > vsmax do
  begin
   vsmax:= vmax;
   Edit1.Text:= FloatToStr(rai);
   Edit1.Repaint;
   CalcCurve(rai);
   Chart.Repaint;
   rai:= rai – Rah;
  end;
 BitBtn3.Enabled:= True;
end;
procedure TDynForm.RadioGroupClick(Sender: TObject);
begin
 case RadioGroup.ItemIndex of
  0: Chart.Title.Text.Strings[0]:= '……';
  1: Chart.Title.Text.Strings[0]:= '……';
 end;
end;
end.
```

Модуль URes

```
unit URes;
interface
```

```
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, Buttons, ExtCtrls, TeeProcs, TeEngine, Chart, Series, UMain,
  Db, DBTables, DBChart, MTable;
type
  TResForm = class(TForm)
    Bevel1: TBevel;
    ExitBitBtn: TBitBtn;
    YRGroup: TRadioGroup;
    RetBitBtn: TBitBtn;
    XRGroup: TRadioGroup;
    Bevel2: TBevel;
    Bevel3: TBevel;
    Bevel4: TBevel;
    ResChart: TChart;
    Table1: TMemTable;
    Table1L: TFloatField;
    Table1Fi: TFloatField;
    Table1X: TFloatField;
    Table1Z: TFloatField;
    Table1V: TFloatField;
    Table1S: TFloatField;
    Table1P: TFloatField;
    Table1EFi: TFloatField;
    Table1EX: TFloatField;
    Table1EZ: TFloatField;
    Table1EV: TFloatField;
    Table1ES: TFloatField;
    Table1EP: TFloatField;
    Series1: TPointSeries;
```

```
  procedure ExitBitBtnClick(Sender: TObject);
  procedure RetBitBtnClick(Sender: TObject);
  procedure YRGroupClick(Sender: TObject);
  procedure FormShow(Sender: TObject);
 private
  { Private declarations }
 public
  { Public declarations }
 end;
var
 ResForm: TResForm;
implementation

uses UTmp;
{$R *.DFM}
procedure TResForm.ExitBitBtnClick(Sender: TObject);
begin
 ResForm.Close;
end;
procedure TResForm.RetBitBtnClick(Sender: TObject);
var
 i :integer;
 x, y :real;
begin
 Series1.Clear;
 Table1.First;
 i:= 1;
 while Table1.EOF = false do
  begin
   case XRGroup.ItemIndex of
```

```
  0: x:= Table1.FieldByName('Fi').AsFloat;
  1: x:= Table1.FieldByName('X').AsFloat;
  2: x:= Table1.FieldByName('Z').AsFloat;
  3: x:= Table1.FieldByName('V').AsFloat;
  4: x:= Table1.FieldByName('S').AsFloat;
  5: x:= Table1.FieldByName('P').AsFloat;
  6: x:= i;
else
    x:= 0;
end;
case YRGroup.ItemIndex of
  0: y:= Table1.FieldByName('Fi').AsFloat;
  1: y:= Table1.FieldByName('X').AsFloat;
  2: y:= Table1.FieldByName('Z').AsFloat;
  3: y:= Table1.FieldByName('V').AsFloat;
  4: y:= Table1.FieldByName('S').AsFloat;
  5: y:= Table1.FieldByName('P').AsFloat;
  6: y:= Table1.FieldByName('EFi').AsFloat;
  7: y:= Table1.FieldByName('EX').AsFloat;
  8: y:= Table1.FieldByName('EZ').AsFloat;
  9: y:= Table1.FieldByName('EV').AsFloat;
 10: y:= Table1.FieldByName('ES').AsFloat;
 11: y:= Table1.FieldByName('EP').AsFloat;
else
    y:= 0;
end;
Series1.AddXY(x,y,'',clRed);
Table1.Next;
i:= i + 1;
end;
```

```
end;
procedure TResForm.YRGroupClick(Sender: TObject);
begin
 case YRGroup.ItemIndex of
   6,7,8,9,10,11: XRGroup.ItemIndex:= 6;
 end;
end;
procedure TResForm.FormShow(Sender: TObject);
var
 fi, x, z, L, v, s, fi2, x2, z2, v2, s2, p, p2, h2 :real;
 vmax :real;
 k :array [0..4,0..3] of real;
 i, m :integer;
 function f1(fi, x, z :real) : real;
  begin
   if (sin(fi) = 0) or (x = 0) then
     f1:= 1/Ra
   else
     f1:= 2/Ra – sin(fi)/x – z;
  end;
 function f2(fi :real) :real;
  begin
   f2:= cos(fi);
  end;
 function f3(fi :real) :real;
  begin
   f3:= sin(fi);

  end;
 function f4(fi, x :real) :real;
```

```
  begin
    f4:= PI * x*x * sin(fi);
  end;
 function f5(x :real) :real;
  begin
    f5:= 2*PI * x;
  end;
begin
 Table1.Active:= False;
 Table1.Active:= True;
 fi:= Pi/4; fi2:= Pi/4; x:= 0; x2:= 0; z:= 0; z2:= 0;
 v:= 0;  v2:= 0;  s:= 0; s2:= 0; L:= 0;
 vmax:= v;
 Table1.Append;
 Table1.FieldByName('L').AsFloat:= L;
 Table1.FieldByName('Fi').AsFloat:= fi;
 Table1.FieldByName('X').AsFloat:= x;
 Table1.FieldByName('Z').AsFloat:= z;
 Table1.FieldByName('V').AsFloat:= v;
 Table1.FieldByName('S').AsFloat:= s;
 h2:= h/2;
 i:= 1;
 while true do
  begin
    if vmax <= v then
     vmax:= v
    else
     break;}
    if (v < 0) or (fi < 0) then
     break;
```

```
    k[0][0]:= f1(fi, x, z) * h;
    k[1][0]:= f2(fi) * h;
    k[2][0]:= f3(fi) * h;
    k[3][0]:= f4(fi, x) * h;
    k[4][0]:= f5(x) * h;
    k[0][1]:= f1(fi + k[0][0]/2, x + k[1][0]/2, z + k[2][0]/2) * h;
    k[1][1]:= f2(fi + k[0][0]/2) * h;
    k[2][1]:= f3(fi + k[0][0]/2) * h;
    k[3][1]:= f4(fi + k[0][0]/2, x + k[1][0]/2) * h;
    k[4][1]:= f5(fi + k[0][0]/2) * h;
    k[0][2]:= f1(fi + k[0][1]/2, x + k[1][1]/2, z + k[2][1]/2) * h;
    k[1][2]:= f2(fi + k[0][1]/2) * h;
    k[2][2]:= f3(fi + k[0][1]/2) * h;
    k[3][2]:= f4(fi + k[0][1]/2, x + k[1][1]/2) * h;
    k[4][2]:= f5(fi + k[0][1]/2) * h;
    k[0][3]:= f1(fi + k[0][2], x + k[1][2], z + k[2][2]) * h;
    k[1][3]:= f2(fi + k[0][2]) * h;
    k[2][3]:= f3(fi + k[0][2]) * h;
    k[3][3]:= f4(fi + k[0][2], x + k[1][2]) * h;
    k[4][3]:= f5(fi + k[0][2]) * h;
    fi:= fi + 1/6.0 *(k[0][0] + 2*k[0][1] + 2*k[0][2] + k[0][3]);
    x:=  x + 1/6.0 *(k[1][0] + 2*k[1][1] + 2*k[1][2] + k[1][3]);
    z:=  z + 1/6.0 *(k[2][0] + 2*k[2][1] + 2*k[2][2] + k[2][3]);
    v:=  v + 1/6.0 *(k[3][0] + 2*k[3][1] + 2*k[3][2] + k[3][3]);
    s:=  s + 1/6.0 *(k[4][0] + 2*k[4][1] + 2*k[4][2] + k[4][3]);
    p:=  2/Ra + z;
    L:= L + h;
   for m:= 1 to 2 do
begin
   k[0][0]:= f1(fi2, x2, z2) * h2;
```

```
 k[1][0]:= f2(fi2) * h2;
 k[2][0]:= f3(fi2) * h2;
 k[3][0]:= f4(fi2, x2) * h2;
 k[4][0]:= f5(x2) * h2;
 k[0][1]:= f1(fi2 + k[0][0]/2, x2 + k[1][0]/2, z2 + k[2][0]/2) * h2;
 k[1][1]:= f2(fi2 + k[0][0]/2) * h2;
 k[2][1]:= f3(fi2 + k[0][0]/2) * h2;
 k[3][1]:= f4(fi2 + k[0][0]/2, x2 + k[1][0]/2) * h2;
 k[4][1]:= f5(fi2 + k[0][0]/2) * h2;
 k[0][2]:= f1(fi2 + k[0][1]/2, x2 + k[1][1]/2, z2 + k[2][1]/2) * h2;
 k[1][2]:= f2(fi2 + k[0][1]/2) * h2;
 k[2][2]:= f3(fi2 + k[0][1]/2) * h2;
 k[3][2]:= f4(fi2 + k[0][1]/2, x2 + k[1][1]/2) * h2;
 k[4][2]:= f5(fi2 + k[0][1]/2) * h2;
 k[0][3]:= f1(fi2 + k[0][2], x2 + k[1][2], z2 + k[2][2]) * h2;
 k[1][3]:= f2(fi2 + k[0][2]) * h2;
 k[2][3]:= f3(fi2 + k[0][2]) * h2;
 k[3][3]:= f4(fi2 + k[0][2], x2 + k[1][2]) * h2;
 k[4][3]:= f5(fi2 + k[0][2]) * h2;
 fi2:= fi2 + 1/6.0 *(k[0][0] + 2*k[0][1] + 2*k[0][2] + k[0][3]);
 x2:=  x2  + 1/6.0 *(k[1][0] + 2*k[1][1] + 2*k[1][2] + k[1][3]);
 z2:=  z2  + 1/6.0 *(k[2][0] + 2*k[2][1] + 2*k[2][2] + k[2][3]);
 v2:=  v2  + 1/6.0 *(k[3][0] + 2*k[3][1] + 2*k[3][2] + k[3][3]);
 s2:=  s2  + 1/6.0 *(k[4][0] + 2*k[4][1] + 2*k[4][2] + k[4][3]);
p2:=  2/Ra + z2;
end;
   if i > n then
     begin
       ShowMessage('¦¦ы№ъ¦ёЄ№ Єюўюъ яхЁтш•є¦'+IntToStr(n));
       break;
```

```
    end
  else
    begin
      Table1.Append;
      Table1.FieldByName('L').AsFloat:= L;
      Table1.FieldByName('Fi').AsFloat:= fi;
      Table1.FieldByName('X').AsFloat:= x;
      Table1.FieldByName('Z').AsFloat:= z;
      Table1.FieldByName('V').AsFloat:= v;
      Table1.FieldByName('S').AsFloat:= s;
      Table1.FieldByName('P').AsFloat:= p;
      Table1.FieldByName('EFi').AsFloat:= 16/15*abs(fi – fi2);
      Table1.FieldByName('EX').AsFloat:=  16/15*abs(x – x2);
      Table1.FieldByName('EZ').AsFloat:=  16/15*abs(z – z2);
      Table1.FieldByName('EV').AsFloat:=  16/15*abs(v – v2);
      Table1.FieldByName('ES').AsFloat:=  16/15*abs(s – s2);
      Table1.FieldByName('EP').AsFloat:=  16/15*abs(p – p2);
    end;
  i:= i + 1;
end;
```

Додаток В

Таблиця В.1

Параметри меніска в момент максимального тиску

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
1	131,65	1,30741	1,4443	4,07919	9,99133	3,94958	2,75171
1,025	130,45	1,30302	1,46062	4,05598	9,88317	3,89605	2,80016
1,05	129,29	1,29836	1,47643	4,03293	9,77702	3,84333	2,84861
1,075	128,18	1,2935	1,4917	4,01017	9,67333	3,7917	2,89708
1,1	127,10	1,2885	1,50643	3,98782	9,57252	3,74138	2,94557
1,125	126,07	1,2834	1,5206	3,96596	9,47486	3,69255	2,99408
1,15	125,08	1,27825	1,53423	3,94465	9,38054	3,64533	3,04261
1,175	124,13	1,27309	1,54731	3,92396	9,28969	3,5998	3,09118
1,2	123,22	1,26795	1,55985	3,9039	9,20235	3,55599	3,13977
1,225	122,34	1,26285	1,57188	3,88451	9,11852	3,51392	3,1884
1,25	121,51	1,25782	1,5834	3,86578	9,03815	3,47356	3,23707
1,275	120,71	1,25287	1,59443	3,84773	8,96118	3,43491	3,28577
1,3	119,94	1,24801	1,6050	3,83034	8,88752	3,39791	3,33451
1,325	119,21	1,24326	1,61511	3,81362	8,81711	3,36253	3,38328
1,35	118,51	1,23862	1,62479	3,79753	8,74977	3,3287	3,43208
1,375	117,84	1,2341	1,63405	3,78207	8,68537	3,29635	3,48092
1,4	117,20	1,2297	1,64292	3,76723	8,62393	3,26547	3,5298
1,425	116,58	1,22539	1,65145	3,75288	8,56479	3,23576	3,5787
1,45	115,99	1,22123	1,65959	3,73919	8,50859	3,20754	3,62764
1,475	115,42	1,21715	1,66743	3,7259	8,45438	3,18031	3,67661
1,5	114,88	1,21322	1,67493	3,71322	8,40282	3,15442	3,72561
1,525	114,36	1,2094	1,68213	3,70101	8,35334	3,12958	3,77464
1,55	113,86	1,20568	1,68904	3,68925	8,30591	3,10577	3,8237
1,575	113,38	1,20206	1,69569	3,67789	8,26031	3,08288	3,87278
1,6	112,91	1,19857	1,70208	3,66701	8,21674	3,06102	3,92189
1,625	112,47	1,1952	1,7082	3,65657	8,17505	3,04011	3,97103
1,65	112,04	1,19191	1,71411	3,64647	8,13491	3,01997	4,02019
1,675	111,62	1,18868	1,71981	3,63665	8,09602	3,00046	4,06937
1,7	111,22	1,18558	1,72529	3,62725	8,05888	2,98184	4,11858
1,725	110,84	1,18257	1,73057	3,61819	8,02316	2,96393	4,16781
1,75	110,47	1,17965	1,73566	3,60944	7,98879	2,9467	4,21706
1,775	110,11	1,1768	1,74058	3,60097	7,95564	2,93009	4,26633
1,8	109,76	1,17404	1,74532	3,5928	7,92369	2,91408	4,31562
1,825	109,43	1,17141	1,74988	3,58501	7,89332	2,89886	4,36493
1,85	109,1	1,1688	1,7543	3,57738	7,86365	2,884	4,41426
1,875	108,79	1,16623	1,7586	3,56989	7,83465	2,86947	4,46361
1,9	108,48	1,16378	1,76273	3,56276	7,80706	2,85565	4,51297

Продовження табл. В.1

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
1,925	108,19	1,1614	1,76673	3,55586	7,78043	2,84232	4,56235
1,95	107,91	1,15908	1,7706	3,54919	7,75471	2,82944	4,61174
1,975	107,63	1,15682	1,77435	3,5427	7,72978	2,81696	4,66115
2	107,36	1,15461	1,77799	3,53638	7,70552	2,80482	4,71058
2,05	106,85	1,15036	1,78493	3,52431	7,65938	2,78173	4,80947
2,1	106,37	1,14635	1,79146	3,51298	7,6162	2,76013	4,90842
2,15	105,91	1,14254	1,79762	3,5023	7,57562	2,73983	5,00741
2,2	105,48	1,13892	1,80342	3,49221	7,53742	2,72072	5,10645
2,25	105,07	1,13546	1,80892	3,4826	7,5012	2,70261	5,20554
2,3	104,68	1,13221	1,81411	3,47364	7,46743	2,68573	5,30466
2,35	104,31	1,12905	1,81905	3,46497	7,43493	2,66948	5,40382
2,4	103,96	1,12605	1,82374	3,45679	7,40432	2,65418	5,50302
2,45	103,63	1,1232	1,82818	3,44904	7,37538	2,63972	5,60225
2,5	103,31	1,12049	1,83241	3,44169	7,348	2,62604	5,70152
2,55	103,01	1,11784	1,83646	3,43454	7,32147	2,61278	5,80081
2,6	102,72	1,11537	1,84029	3,42789	7,29681	2,60046	5,90013
2,65	102,44	1,11294	1,84397	3,42141	7,27283	2,58848	5,99947
2,7	102,18	1,11065	1,84748	3,41528	7,25018	2,57717	6,09885
2,75	101,92	1,10844	1,85084	3,4094	7,22853	2,56635	6,19824
2,8	101,68	1,10628	1,85406	3,4037	7,20755	2,55588	6,29766
2,85	101,44	1,10425	1,85714	3,39832	7,1878	2,54602	6,3971
2,9	101,22	1,10228	1,86009	3,39314	7,1688	2,53653	6,49655
2,95	101	1,10034	1,86295	3,38805	7,15021	2,52725	6,59603
3	100,79	1,09851	1,86567	3,38325	7,13267	2,51849	6,69552
3,05	100,59	1,09675	1,86829	3,37866	7,11591	2,51012	6,79504
3,1	100,4	1,09507	1,87081	3,37425	7,09984	2,5021	6,89456
3,15	100,22	1,09344	1,87323	3,37002	7,08444	2,49441	6,99411
3,2	100,04	1,09182	1,87557	3,36583	7,06921	2,48681	7,09366
3,25	99,861	1,09028	1,87783	3,36183	7,0547	2,47957	7,19323
3,3	99,697	1,08884	1,87999	3,35809	7,04112	2,47279	7,29282
3,35	99,534	1,08738	1,8821	3,35433	7,02753	2,466	7,39242
3,4	99,377	1,08597	1,88413	3,35072	7,01448	2,45949	7,49203
3,45	99,227	1,08465	1,88609	3,3473	7,00212	2,45332	7,59165
3,5	99,079	1,08332	1,88799	3,34391	6,98989	2,44722	7,69128
3,55	98,937	1,08205	1,88982	3,34066	6,97817	2,44137	7,79092
3,6	98,8	1,08083	1,89159	3,33755	6,96695	2,43577	7,89058
3,65	98,667	1,07965	1,89331	3,33451	6,95604	2,43032	7,99024
3,7	98,538	1,0785	1,89498	3,33158	6,94549	2,42506	8,08991
3,75	98,413	1,07738	1,89659	3,32872	6,93523	2,41994	8,18959
3,8	98,29	1,07627	1,89816	3,32592	6,92517	2,41492	8,28928
3,85	98,171	1,0752	1,89968	3,32321	6,91547	2,41008	8,38898

Продовження табл. В.1

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
3,9	98,055	1,07415	1,90116	3,32055	6,90594	2,40532	8,48869
3,95	97,942	1,07312	1,9026	3,31796	6,89668	2,4007	8,5884
4	97,835	1,07217	1,90399	3,31556	6,88807	2,39641	8,68812
4,1	97,624	1,07026	1,90666	3,31075	6,87093	2,38785	8,88758
4,2	97,429	1,06852	1,90918	3,30635	6,85522	2,38001	9,08707
4,3	97,239	1,06679	1,91158	3,30202	6,83979	2,37231	9,28659
4,4	97,062	1,0652	1,91385	3,29803	6,82561	2,36524	9,48612
4,5	96,889	1,06361	1,91602	3,29408	6,81159	2,35824	9,68568
4,6	96,729	1,06218	1,91806	3,2905	6,79886	2,35189	9,88526
4,7	96,575	1,06078	1,92001	3,28702	6,78654	2,34574	10,0849
4,8	96,424	1,05939	1,92189	3,28357	6,77436	2,33966	10,2845
4,9	96,285	1,05814	1,92366	3,28046	6,76333	2,33416	10,4841
5	96,148	1,05688	1,92537	3,27736	6,75239	2,3287	10,6837
5,1	96,02	1,05573	1,92699	3,2745	6,74227	2,32365	10,8834
5,2	95,895	1,05459	1,92855	3,27168	6,73234	2,31869	11,0831
5,3	95,775	1,05348	1,93005	3,26897	6,72281	2,31394	11,2827
5,4	95,663	1,05247	1,93148	3,26646	6,71396	2,30952	11,4824
5,5	95,553	1,05148	1,93285	3,26402	6,70538	2,30524	11,6822
5,6	95,448	1,05051	1,93417	3,26166	6,69706	2,30108	11,8819
5,7	95,344	1,04954	1,93545	3,25929	6,68877	2,29695	12,0816
5,8	95,249	1,0487	1,93666	3,25721	6,68143	2,29329	12,2813
5,9	95,154	1,04783	1,93784	3,25508	6,67396	2,28956	12,4811
6	95,064	1,04701	1,93897	3,25307	6,66692	2,28604	12,6808
6,2	94,887	1,04536	1,94113	3,24906	6,65291	2,27905	13,0804
6,4	94,73	1,04395	1,94312	3,2456	6,64078	2,273	13,4799
6,6	94,575	1,04251	1,945	3,24212	6,62862	2,26693	13,8795
6,8	94,435	1,04123	1,94675	3,23902	6,6178	2,26153	14,2791
7	94,302	1,04	1,9484	3,23604	6,60741	2,25634	14,6788
7,2	94,174	1,03881	1,94995	3,23318	6,59745	2,25137	15,0784
7,4	94,06	1,03779	1,9514	3,23068	6,58872	2,24702	15,4781
7,6	93,943	1,03668	1,95278	3,22803	6,57956	2,24244	15,8778
7,8	93,842	1,03577	1,95407	3,22582	6,57185	2,23859	16,2775
8	93,738	1,03479	1,95531	3,22349	6,56376	2,23455	16,6772
8,2	93,646	1,03397	1,95647	3,22148	6,55677	2,23106	17,077
8,4	93,553	1,03309	1,95758	3,21938	6,54951	2,22744	17,4767
8,6	93,47	1,03235	1,95862	3,21759	6,54328	2,22433	17,8765
8,8	93,383	1,03151	1,95963	3,2156	6,53644	2,22091	18,2763
9	93,307	1,03082	1,96058	3,21395	6,53071	2,21805	18,6761
9,2	93,231	1,03011	1,96149	3,21224	6,52481	2,21511	19,0758
9,4	93,159	1,02943	1,96236	3,21064	6,51928	2,21235	19,4757
9,6	93,091	1,02881	1,96319	3,20915	6,51413	2,20977	19,8755

Продовження табл. В.1

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
9,8	93,028	1,02824	1,96398	3,20778	6,50937	2,2074	20,2753
10	92,963	1,02762	1,96475	3,20632	6,50434	2,20489	20,6751
10,2	92,903	1,02707	1,96548	3,20501	6,49982	2,20263	21,0749
10,4	92,844	1,02651	1,96618	3,20367	6,49522	2,20033	21,4748
10,6	92,792	1,02605	1,96685	3,20257	6,49138	2,19841	21,8746
10,8	92,737	1,02553	1,96749	3,20134	6,48717	2,19632	22,2745
11	92,69	1,02513	1,96811	3,20035	6,48372	2,19459	22,6743
11,2	92,634	1,02456	1,96872	3,19905	6,47929	2,19238	23,0742
11,4	92,59	1,02417	1,96929	3,19811	6,47602	2,19075	23,4741
11,6	92,543	1,02373	1,96985	3,19706	6,47242	2,18895	23,8739
11,8	92,498	1,02331	1,97038	3,19606	6,46899	2,18724	24,2738
12	92,455	1,02291	1,9709	3,19512	6,46574	2,18561	24,6737
12,2	92,414	1,02253	1,9714	3,19422	6,46266	2,18408	25,0736
12,4	92,375	1,02218	1,97188	3,19339	6,45978	2,18264	25,4735
12,6	92,335	1,02181	1,97235	3,1925	6,45673	2,18112	25,8734
12,8	92,297	1,02145	1,9728	3,19167	6,45387	2,17969	26,2732
13	92,261	1,02111	1,97323	3,19086	6,45111	2,17831	26,6731
13,2	92,225	1,02076	1,97366	3,19005	6,44832	2,17691	27,073
13,4	92,196	1,02054	1,97406	3,18948	6,44634	2,17592	27,4729
13,6	92,16	1,02018	1,97446	3,18866	6,44355	2,17453	27,8729
13,8	92,126	1,01985	1,97485	3,18789	6,44091	2,17321	28,2728
14	92,093	1,01954	1,97522	3,18716	6,43842	2,17197	28,6727
14,2	92,069	1,01936	1,97558	3,1867	6,4368	2,17116	29,0726
14,4	92,037	1,01904	1,97594	3,18597	6,4343	2,16991	29,4725
14,6	92,008	1,01877	1,97628	3,18532	6,43208	2,1688	29,8724
14,8	91,98	1,0185	1,97661	3,18469	6,42993	2,16773	30,2723
15	91,952	1,01824	1,97694	3,18409	6,42787	2,1667	30,6723
15,2	91,926	1,018	1,97725	3,18351	6,42588	2,16571	31,0722
15,4	91,901	1,01776	1,97756	3,18296	6,424	2,16476	31,4721
15,6	91,876	1,01754	1,97785	3,18244	6,42219	2,16386	31,8721
15,8	91,853	1,01733	1,97814	3,18194	6,42048	2,16301	32,272
16	91,828	1,01709	1,97843	3,18137	6,41855	2,16205	32,6719
16,4	91,782	1,01666	1,97897	3,18036	6,41509	2,16031	33,4718
16,8	91,738	1,01624	1,97949	3,17938	6,41174	2,15864	34,2717
17,2	91,702	1,01594	1,97998	3,17866	6,40923	2,15739	35,0716
17,6	91,658	1,01549	1,98045	3,17763	6,40574	2,15565	35,8714
18	91,624	1,01521	1,9809	3,17694	6,40336	2,15446	36,6713
18,4	91,59	1,0149	1,98132	3,17621	6,40086	2,15321	37,4712
18,8	91,551	1,01451	1,98174	3,1753	6,3978	2,15168	38,2711
19,2	91,518	1,01419	1,98213	3,17458	6,39531	2,15043	39,071
19,6	91,486	1,01391	1,9825	3,1739	6,39299	2,14927	39,871

Продовження табл. В.1

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
20	91,457	1,01364	1,98286	3,17327	6,39084	2,1482	40,6709
20,4	91,43	1,0134	1,98321	3,1727	6,38888	2,14722	41,4708
20,8	91,396	1,01304	1,98354	3,17188	6,38613	2,14585	42,2707
21,2	91,372	1,01283	1,98386	3,17138	6,38441	2,14499	43,0706
21,6	91,345	1,01257	1,98417	3,17077	6,38233	2,14395	43,8706
22	91,327	1,01245	1,98446	3,17047	6,38124	2,14341	44,6705
22,4	91,294	1,01209	1,98475	3,16966	6,37856	2,14206	45,4704
22,8	91,277	1,01197	1,98502	3,16935	6,37743	2,1415	46,2703
23,2	91,246	1,01161	1,98529	3,16856	6,37481	2,14019	47,0703
23,6	91,231	1,01152	1,98554	3,16833	6,37397	2,13977	47,8702
24	91,21	1,01132	1,98578	3,16786	6,37238	2,13898	48,6702
24,8	91,17	1,01096	1,98625	3,167	6,36944	2,13751	50,2701
25,6	91,13	1,01055	1,9867	3,16608	6,36632	2,13595	51,8699
26,4	91,103	1,01036	1,9871	3,16558	6,36457	2,13508	53,4698
27,2	91,065	1,00996	1,98749	3,16468	6,36156	2,13357	55,0698
28	91,031	1,00963	1,98786	3,16392	6,35899	2,13229	56,6697
28,8	91,012	1,00952	1,9882	3,16361	6,35786	2,13172	58,2696
29,6	90,986	1,0093	1,98852	3,16309	6,35606	2,13082	59,8695
30,4	90,95	1,00888	1,98883	3,16217	6,353	2,12929	61,4694
31,2	90,927	1,00867	1,98912	3,16167	6,35131	2,12845	63,0694
32	90,905	1,00848	1,9894	3,16122	6,34976	2,12767	64,6693
32,8	90,887	1,00835	1,98966	3,16089	6,34861	2,1271	66,2692
33,6	90,864	1,00812	1,98991	3,16037	6,34685	2,12622	67,8692
34,4	90,836	1,0078	1,99015	3,15967	6,34452	2,12506	69,4691
35,2	90,819	1,00766	1,99038	3,15933	6,34334	2,12447	71,0691
36	90,806	1,00758	1,9906	3,15911	6,34257	2,12408	72,669
36,8	90,786	1,00738	1,9908	3,15866	6,34103	2,12331	74,269
37,6	90,774	1,0073	1,991	3,15846	6,34033	2,12296	75,8689
38,4	90,759	1,00716	1,99119	3,15812	6,33916	2,12238	77,4689
39,2	90,731	1,00681	1,99138	3,15737	6,33671	2,12115	79,0688
40	90,717	1,00669	1,99155	3,15708	6,33573	2,12066	80,6688
40,8	90,717	1,00679	1,99171	3,15725	6,33618	2,12089	82,2687
41,6	90,697	1,00655	1,99188	3,15672	6,33445	2,12002	83,8687
42,4	90,684	1,00644	1,99203	3,15646	6,33356	2,11958	85,4687
43,2	90,672	1,00632	1,99218	3,1562	6,33266	2,11913	87,0686
44	90,662	1,00626	1,99233	3,15603	6,33207	2,11883	88,6686
44,8	90,641	1,00599	1,99247	3,15545	6,33016	2,11788	90,2686
45,6	90,634	1,00596	1,9926	3,15536	6,32984	2,11772	91,8685
46,4	90,625	1,00588	1,99273	3,15518	6,32919	2,11739	93,4685
47,2	90,612	1,00575	1,99285	3,15488	6,32819	2,1169	95,0685
48	90,608	1,00575	1,99297	3,15484	6,32803	2,11682	96,6684

Продовження табл. В.1

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
48,8	90,596	1,00562	1,99309	3,15456	6,3271	2,11635	98,2684
49,6	90,586	1,00554	1,9932	3,15436	6,32641	2,116	99,8684
50,4	90,578	1,00547	1,99331	3,15421	6,32588	2,11574	101,468
51,2	90,569	1,00539	1,99342	3,15401	6,3252	2,1154	103,068
52,0	90,562	1,00532	1,99352	3,15386	6,32467	2,11514	104,668
52,8	90,547	1,00514	1,99362	3,15346	6,32338	2,11449	106,268
53,6	90,533	1,00496	1,99372	3,15308	6,32213	2,11386	107,868
54,4	90,533	1,00503	1,99381	3,15319	6,32243	2,11401	109,468
55,2	90,519	1,00484	1,9939	3,15279	6,32115	2,11338	111,068
56,0	90,519	1,00491	1,99399	3,1529	6,32145	2,11352	112,668
56,8	90,515	1,00488	1,99407	3,15284	6,32121	2,1134	114,268
57,6	90,496	1,00461	1,99416	3,15227	6,31937	2,11249	115,868
58,4	90,492	1,0046	1,99424	3,15223	6,31924	2,11242	117,468
59,2	90,489	1,00461	1,99432	3,15222	6,31917	2,11238	119,068
60,0	90,481	1,00452	1,99439	3,15202	6,3185	2,11205	120,668
60,8	90,469	1,00437	1,99447	3,1517	6,31746	2,11153	122,268
61,6	90,474	1,0045	1,99454	3,15196	6,31823	2,11191	123,868
62,4	90,465	1,00439	1,99461	3,15172	6,31746	2,11153	125,468
63,2	90,461	1,00437	1,99468	3,15166	6,31723	2,11141	127,068
64,0	90,455	1,00431	1,99475	3,15153	6,31678	2,11119	128,668
65,6	90,446	1,00423	1,99487	3,15133	6,31611	2,11086	131,868
67,2	90,43	1,00404	1,995	3,15092	6,31476	2,11018	135,068
68,8	90,414	1,00385	1,99512	3,1505	6,31338	2,10949	138,268
70,4	90,414	1,00393	1,99523	3,15063	6,31375	2,10968	141,468
72,0	90,398	1,00372	1,99534	3,1502	6,31233	2,10897	144,668
73,6	90,399	1,0038	1,99544	3,15032	6,31268	2,10914	147,868
75,2	90,380	1,00354	1,99554	3,14977	6,31091	2,10826	151,068
76,8	90,373	1,00348	1,99563	3,14964	6,31044	2,10802	154,268
78,4	90,36	1,00332	1,99572	3,1493	6,30933	2,10747	157,468
80,0	90,356	1,00331	1,99581	3,14924	6,30912	2,10736	160,668
81,6	90,357	1,00339	1,99589	3,14939	6,30954	2,10757	163,868
83,2	90,338	1,00311	1,99597	3,1488	6,30766	2,10663	167,068
84,8	90,338	1,00316	1,99604	3,14889	6,30789	2,10675	170,268
86,4	90,338	1,00321	1,99612	3,14897	6,30812	2,10686	173,468
88,0	90,320	1,00294	1,99619	3,14842	6,30636	2,10598	176,668
89,6	90,320	1,00299	1,99626	3,14851	6,30659	2,1061	179,868
91,2	90,320	1,00304	1,99632	3,14859	6,30682	2,10621	183,068
92,8	90,302	1,00277	1,99639	3,14802	6,30499	2,10530	186,268
94,4	90,302	1,00281	1,99645	3,14810	6,30522	2,10541	189,468
96,0	90,302	1,00286	1,99651	3,14817	6,30542	2,10551	192,668
99,2	90,286	1,00265	1,99662	3,14772	6,30397	2,10478	199,068

Продовження табл. В.1

a_r^2	φ	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	P_r
102,4	90,285	1,00271	1,99673	3,14783	6,30426	2,10493	205,468
105,6	90,265	1,00244	1,99683	3,14725	6,30238	2,10399	211,867
108,8	90,265	1,00250	1,99692	3,14735	6,30267	2,10414	218,267
112,0	90,265	1,00256	1,99701	3,14745	6,30294	2,10427	224,667
115,2	90,245	1,00226	1,99709	3,14684	6,30098	2,10329	231,067
118,4	90,245	1,00232	1,99717	3,14694	6,30125	2,10343	237,467
121,6	90,246	1,00238	1,99725	3,14703	6,30152	2,10356	243,867
124,8	90,231	1,00218	1,99732	3,14661	6,30015	2,10287	250,267
128,0	90,231	1,00222	1,99738	3,14667	6,30033	2,10296	256,667
131,2	90,209	1,00187	1,99745	3,14597	6,29807	2,10184	263,067
134,4	90,209	1,00191	1,99751	3,14604	6,29826	2,10193	269,467
137,6	90,209	1,00195	1,99757	3,14610	6,29845	2,10202	275,867
140,8	90,209	1,00199	1,99762	3,14617	6,29862	2,10211	282,267
144,0	90,209	1,00203	1,99768	3,14623	6,29879	2,10219	288,667
147,2	90,185	1,00166	1,99773	3,14547	6,29639	2,10100	295,067
150,4	90,186	1,00170	1,99778	3,14554	6,29657	2,10109	301,467
153,6	90,186	1,00173	1,99782	3,14560	6,29675	2,10118	307,867
156,8	90,186	1,00177	1,99787	3,14566	6,29691	2,10126	314,267
160,0	90,164	1,00141	1,99791	3,14493	6,29462	2,10011	320,667

Таблиця В.2

Залежність між тиском і об'ємом у меніску для a_r^2=1…5

$a_r^2=1$		$a_r^2=2$		$a_r^2=3$		$a_r^2=4$		$a_r^2=5$	
P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r
0,1953	0,0659	0,37	0,067	0,5441	0,067	0,7184	0,068	0,8932	0,068
0,3894	0,1323	0,7375	0,134	1,0844	0,135	1,4316	0,136	1,7799	0,136
0,5811	0,1995	1,1000	0,203	1,6171	0,205	2,1347	0,205	2,6538	0,206
0,7694	0,268	1,4551	0,273	2,1384	0,275	2,8224	0,276	3,5085	0,277
0,9529	0,3384	1,8293	0,345	2,683	0,348	3,5053	0,349	4,3378	0,350
1,1308	0,4110	2,1337	0,420	3,1329	0,424	4,1329	0,425	5,1358	0,426
1,3020	0,4865	2,4529	0,498	3,5991	0,502	4,7463	0,505	5,8969	0,506
1,4656	0,5656	2,7558	0,580	4,0405	0,585	5,3262	0,588	6,6157	0,590
1,6207	0,6487	3,0406	0,667	4,4541	0,673	5,8686	0,677	7,2873	0,679
1,7666	0,7368	3,3058	0,759	4,8374	0,767	6,3701	0,772	7,9071	0,774
1,9027	0,8301	3,5499	0,859	5,1881	0,869	6,8273	0,874	8,471	0,878
2,0285	0,9313	3,7715	0,966	5,5042	0,979	7,2375	0,986	8,9755	0,990
2,1436	1,0397	3,9699	1,083	5,7841	1,100	7,5985	1,108	9,4176	1,113
2,2477	1,1571	4,1443	1,212	6,0266	1,232	7,9085	1,243	9,7951	1,250
2,3408	1,2848	4,3006	1,354	6,239	1,380	8,1695	1,395	10,106	1,403
2,423	1,4243	4,4202	1,511	6,3969	1,546	8,3714	1,565	10,35	1,576
2,4945	1,5773	4,5219	1,688	6,5247	1,733	8,5239	1,758	10,526	1,773
2,5556	1,7454	4,6004	1,886	6,6152	1,946	8,6246	1,979	10,636	2,000
2,6068	1,9304	4,6566	2,111	6,6700	2,189	8,6753	2,234	10,682	2,262
2,6489	2,1341	4,692	2,365	6,6909	2,470	8,6786	2,530	10,666	2,569
2,6825	2,3582	4,6953	2,6548	6,6633	2,7943	8,6309	2,8766	10,5923	2,9313
2,7084	2,6044	4,7082	2,9834	6,6432	3,1702	8,5577	3,2836	10,4666	3,3604
2,7275	2,8740	4,6934	3,3566	6,5819	3,6064	8,4435	3,7631	10,2955	3,8716
2,7405	3,1680	4,6667	3,7787	6,5013	4,1118	8,3013	4,3282	10,0869	4,4819
2,7482	3,4870	4,6305	4,254	6,4059	4,6952	8,138	4,9926	9,8499	5,2098
2,7515	3,8309	4,5872	4,7854	6,3005	5,3642	7,9607	5,7694	9,5939	6,0741
2,7509	4,1994	4,539	5,3746	6,1891	6,1245	7,7761	6,6696	9,3285	7,0921
2,747	4,5913	4,4877	6,0216	6,0755	6,9791	7,5901	7,7009	9,0626	8,2772
2,7403	5,0050	4,4376	6,7248	5,9617	7,9282	7,4072	8,8664	8,8033	9,637
2,7311	5,4384	4,3812	7,4812	5,8526	8,9682	7,2326	10,1638	8,5562	11,1719
2,7198	5,889	4,3278	8,2859	5,7467	10,0932	7,0667	11,5864	8,3244	12,875
2,7065	6,3537	4,2751	9,1329	5,6457	11,2942	6,9114	13,1227	8,1098	14,7327
2,6915	6,8293	4,2231	10,0156	5,5502	12,5604	6,7674	14,7578	7,9124	16,7263
2,6749	7,3123	4,1724	10,926	5,4592	13,8797	6,6324	16,4749	7,7314	18,8336
2,6568	7,7989	4,1226	11,8562	5,3733	15,2389	6,5076	18,2551	7,5656	21,0299
2,6373	8,2853	4,0724	12,79	5,2948	16,62	6,3973	20,07	7,4134	23,29
2,6165	8,7676	4,0255	13,71	5,2141	17,98	6,2831	21,91	7,2734	25,58

Продовження табл. В.2

$a_r^2 = 1$		$a_r^2 = 2$		$a_r^2 = 3$		$a_r^2 = 4$		$a_r^2 = 5$	
P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r
2,5945	9,2419	3,9781	14,679	5,1401	19,418	6,1816	23,781	7,1439	27,898
2,5713	9,7042	3,9314	15,670	5,0691	20,890	6,0861	25,656	7,0236	30,196
2,547	10,150	3,8851	16,503	5,0009	22,153	5,996	27,427	6,9116	32,458
2,5217	10,577	3,8394	17,372	4,9352	23,464	5,9105	29,182	6,8066	34,660
2,4955	10,981	3,7941	18,202	4,8717	24,722	5,8293	30,871	6,708	36,781
2,4684	11,358	3,7492	18,985	4,8102	25,915	5,7519	32,476	6,6152	38,801
2,4405	11,705	3,7047	19,715	4,7506	27,032	5,678	33,982	6,5274	40,700
2,412	12,020	3,6608	20,385	4,6926	28,062	5,6066	35,375	6,4437	42,460
2,3829	12,299	3,6173	20,989	4,6369	28,996	5,5398	36,643	6,3661	44,065
2,3534	12,540	3,5745	21,522	4,5828	29,827	5,4754	37,775	6,292	45,501
2,3236	12,741	3,5324	21,979	4,5305	30,545	5,414	38,759	6,2221	46,754
2,2936	12,900	3,4912	22,356	4,4803	31,146	5,3557	39,588	6,1564	47,813
2,2637	13,015	3,4511	22,649	4,4321	31,623	5,3006	40,253	6,0949	48,668
2,2339	13,087	3,4121	22,856	4,3862	31,973	5,2487	40,749	6,0378	49,313
2,2044	13,113	3,3746	22,976	4,3428	32,193	5,2004	41,072	5,9852	49,741

Таблиця В.3

Залежність між тиском і об'ємом у меніску для a_r^2=6…10

$a_r^2 = 6$		$a_r^2 = 7$		$a_r^2 = 8$		$a_r^2 = 9$		$a_r^2 = 10$	
P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r
1,0675	0,068	1,2419	0,068	1,4162	0,068	1,5905	0,068	1,7649	0,068
2,1273	0,136	2,4747	0,136	2,8219	0,137	3,1691	0,137	3,5166	0,137
3,1716	0,206	3,6893	0,206	4,2068	0,206	4,7244	0,207	5,2423	0,207
4,1927	0,277	4,8768	0,278	5,5607	0,278	6,2446	0,278	6,9291	0,278
5,1806	0,351	6,0278	0,351	6,874	0,351	7,7191	0,351	8,5645	0,352
6,136	0,427	7,1362	0,427	8,1362	0,428	9,1363	0,428	10,137	0,428
7,0444	0,507	8,1918	0,507	9,3387	0,508	10,4857	0,508	11,6336	0,509
7,9017	0,591	9,1875	0,592	10,4729	0,592	11,7583	0,593	13,0447	0,593
8,702	0,680	10,1166	0,681	11,5306	0,682	12,9447	0,683	14,3598	0,683
9,4398	0,776	10,9723	0,777	12,5042	0,778	14,0362	0,779	15,5692	0,780
10,1101	0,880	11,7489	0,881	13,3871	0,883	15,0252	0,883	16,6646	0,884
10,7085	0,993	12,4412	0,995	14,1732	0,996	15,9052	0,997	17,6385	0,998
11,2315	1,117	13,0449	1,120	14,8576	1,122	16,6702	1,123	18,4842	1,124
11,6760	1,255	13,5564	1,258	15,436	1,261	17,3156	1,263	19,1964	1,264
11,676	1,255	13,5564	1,258	15,436	1,261	17,3156	1,263	19,1964	1,264
12,0394	1,41	13,973	1,414	15,9056	1,417	17,8378	1,420	19,7713	1,422
12,3222	1,584	14,2937	1,590	16,2641	1,594	18,2343	1,598	20,2058	1,601

Продовження табл. В.3

$a_r^2 = 6$		$a_r^2 = 7$		$a_r^2 = 8$		$a_r^2 = 9$		$a_r^2 = 10$	
P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r	P_r	V_r
12,5224	1,784	14,5173	1,792	16,511	1,798	18,5043	1,802	20,4989	1,806
12,6413	2,014	14,6447	2,025	16,6466	2,033	18,648	2,039	20,6507	2,044
12,6809	2,282	14,678	2,297	16,6733	2,308	18,668	2,317	20,6638	2,324
12,6445	2,597	14,6206	2,617	16,5947	2,633	18,5678	2,646	20,5418	2,656
12,5379	2,970	14,4781	2,999	16,4161	3,022	18,3533	3,040	20,2911	3,055
12,3638	3,415	14,2565	3,458	16,1459	3,491	18,0332	3,517	19,9205	3,539
12,1336	3,951	13,9657	4,012	15,7932	4,061	17,6179	4,101	19,442	4,133
11,8557	4,597	13,6164	4,687	15,371	4,759	17,1215	4,819	18,8703	4,868
11,5413	5,376	13,2217	5,508	14,8939	5,617	16,5605	5,707	18,2239	5,783
11,2023	6,313	12,7963	6,508	14,3794	6,669	15,9545	6,806	17,5247	6,923
10,8514	7,433	12,3556	7,716	13,8456	7,955	15,3251	8,161	16,7972	8,341
10,5002	8,754	11,9147	9,159	13,3113	9,509	14,694	9,816	16,0667	10,08
10,159	10,29	11,4867	10,85	12,7926	11,35	14,0814	11,80	15,357	12,20
9,8349	12,04	11,0816	12,82	12,3027	13,51	13,5033	14,14	14,6877	14,72
9,5331	14,01	10,7059	15,04	11,8499	15,98	12,9704	16,85	14,0717	17,65
9,2558	16,18	10,3627	17,51	11,4381	18,74	12,4875	19,89	13,5155	20,97
9,0019	18,52	10,0512	20,19	11,0687	21,76	12,0577	23,23	13,0194	24,63
8,7735	21,01	9,7722	23,06	10,7358	24,99	11,6702	26,84	12,5799	28,61
8,5653	23,62	9,5205	26,07	10,4395	28,41	11,3283	30,66	12,1917	32,82
8,3665	26,31	9,2859	29,19	10,1858	31,96	11,0488	34,63	11,8481	37,22
8,2039	29,06	9,0886	32,38	9,9362	35,59	10,7528	38,70	11,5431	41,73
8,0462	31,82	8,9026	35,60	9,7217	39,26	10,5096	42,83	11,2711	46,31
7,9012	34,57	8,7328	38,81	9,5271	42,94	10,2904	46,96	11,0272	50,90
7,7674	37,29	8,5773	41,98	9,3501	46,56	10,0919	51,04	10,8074	55,44
7,6433	39,94	8,4342	45,08	9,1881	50,10	9,9112	55,03	10,6082	59,88
7,5276	42,49	8,3018	48,07	9,0393	53,52	9,7462	58,89	10,4271	64,17
7,4197	44,93	8,1791	50,92	8,9021	56,79	9,5947	62,57	10,2616	68,27
7,3186	47,22	8,065	53,60	8,7753	59,87	9,4555	66,05	10,1101	72,14
7,2234	49,35	7,9587	56,10	8,6579	62,74	9,3272	69,28	9,9711	75,75
7,135	51,29	7,8599	58,38	8,5492	65,36	9,2089	72,24	9,8436	79,05
7,0517	53,03	7,7677	60,43	8,4485	67,71	9,0999	74,90	9,7265	82,02
6,9738	54,55	7,6822	62,22	8,3556	69,77	8,9999	77,24	9,6195	84,63
6,9011	55,84	7,603	63,74	8,2701	71,53	8,9083	79,23	9,5221	86,85
6,8338	56,89	7,53	64,98	8,1919	72,96	8,8251	80,86	9,4339	88,68
6,7718	57,68	7,4636	65,93	8,1211	74,06	8,7501	82,10	9,355	90,08
6,7153	58,22	7,4034	66,57	8,0576	74,81	8,6835	82,96	9,2854	91,04

Додаток Д

Таблиця Д.1

Основні технічні параметри диференційного давача тиску MPXV7002DP

Параметр	Діапазон
Тип давача тиску	MPXV7002DP
Живлення давача тиску: – постійна напруга, В – максимальний струм, мА	 5±0,25 10
Чутливість давача тиску, В/кПа	1
Діапазон вимірювання різниці тисків, кПА	–2…2
Вихідна напруга, В	±2+2,5
Діапазон різниці тисків водяного манометра, кПА	±1
Максимально можливий робочий тиск, кПА	±2
Максимально допустимий тиск, кПА	8
Клас точності, %	0.1
Клас захисту від ураження електричним струмом	I
Габаритні розміри, мм, не більше: – ширина – висота – товщина	 7 48,5 39
Температура роботи, °С	–30 – +60
Час опитування, мс	0,1

Таблиця Д.2

Характеристики NI USB – 6009

Характеристика	USB – 6009
Розширення при аналоговому введені	14 біт (диференційне підключення) 13 біт (підключення з загальним провідником)
Максимальна частота дискретизації, один канал*	48 кГЦ
Максимальна частота дискретизації, декілька каналів (сумарна)*	42 кГЦ
Конфігурація цифрового вводу/виводу	Відкритий колектор або активне управління

Додаток Е

Таблиця Е.1

Результати вимірювання діаметрів капілярів

№	Капіляр $d = 2$ мм	Капіляр $d = 1$ мм	Капіляр $d = 0{,}5$ мм
1	2,038	0,990	0,506
2	2,036	0,996	0,506
3	2,030	0,996	0,506
4	2,044	1,004	0,508
5	2,042	0,996	0,506
6	2,040	0,992	0,504
7	2,032	1,004	0,502
8	2,046	1,002	0,502
9	2,042	0,996	0,508
10	2,038	0,988	0,500
11	2,040	0,994	0,504
12	2,038	0,996	0,500
13	2,030	0,998	0,506
14	2,038	0,996	0,506
15	2,036	0,998	0,504
16	2,034	0,998	0,504
17	2,034	0,990	0,498
18	2,036	0,992	0,506
19	2,028	0,992	0,500
20	2,046	0,994	0,498
	Середньоарифметичне значення $\overline{D}$		
	2.0374	0,9956	0,5037
	Середньоквадратичне відхилення S_d		
	0,0052	0,0044	0,0031

Додаток Ж

Таблиця Ж.1

Результати моделювання параметрів капілярних поверхонь, що відповідають радіусам компенсатора $R = 10$мм для умови $\varphi = \pi / 2$

a_r^2	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	$P_{\sigma\text{комп.}}$
0,0100	0,147805	0,003435	2,12164	3,51375	0,40162	0,000034345
0,0125	0,166084	0,008387	2,13656	3,55802	0,44356	0,000104833
0,0150	0,182713	0,016011	2,15015	3,59804	0,48052	0,000240158
0,0175	0,198061	0,026235	2,16272	3,63484	0,51371	0,000459117
0,0200	0,212364	0,038814	2,17448	3,66906	0,54394	0,000776277
0,0225	0,225787	0,053426	2,18557	3,70117	0,57174	0,001202077
0,0250	0,238452	0,069736	2,19610	3,73150	0,59751	0,001743392
0,0275	0,250449	0,087426	2,20615	3,76030	0,62157	0,002404211
0,0300	0,261853	0,106209	2,21577	3,78775	0,64415	0,003186276
0,0325	0,272722	0,125835	2,22502	3,81403	0,66543	0,004089623
0,0350	0,283106	0,146086	2,23393	3,83924	0,68556	0,005113025
0,0375	0,293047	0,166782	2,24254	3,86350	0,70466	0,006254339
0,0400	0,302581	0,187769	2,25087	3,88689	0,72286	0,007510776
0,0450	0,320549	0,230129	2,26677	3,93135	0,75682	0,010355821
0,0500	0,337217	0,272392	2,28180	3,97309	0,78803	0,013619624
0,0600	0,367290	0,354738	2,30960	4,04978	0,84375	0,021284257
0,0700	0,393798	0,432520	2,33492	4,11904	0,89244	0,030276418
0,0800	0,417439	0,504952	2,35819	4,18225	0,93568	0,040396135
0,0900	0,438728	0,571954	2,37970	4,24042	0,97453	0,051475841
0,1000	0,458051	0,633772	2,39971	4,29429	1,00980	0,063377215

Таблиця Ж.2

Результати моделювання параметрів капілярних поверхонь, що відповідають радіусам компенсатора $R = 5$мм для умови $\varphi = \pi/2$

a_r^2	z_r	K_r	L_r	S_r	V_r	$P_{\sigma\text{комп.}}$
0,04	0,302581	0,187769	2,25087	3,88689	0,01210	0,3100920
0,05	0,337217	0,272392	2,28180	3,97309	0,01686	0,3508370
0,06	0,367290	0,354738	2,30960	4,04978	0,02204	0,3885743
0,07	0,393798	0,432520	2,33492	4,11904	0,02757	0,4240740
0,08	0,417439	0,504952	2,35819	4,18225	0,03340	0,4578356
0,09	0,438728	0,571954	2,37970	4,24042	0,03949	0,4902039
0,10	0,458051	0,633772	2,39971	4,29429	0,04581	0,5214281
0,11	0,475709	0,690785	2,41840	4,34445	0,05233	0,5516949
0,12	0,491938	0,743411	2,43593	4,39135	0,05903	0,5811477
0,13	0,506932	0,792062	2,45241	4,43538	0,06590	0,6098998
0,14	0,520844	0,837125	2,46796	4,47684	0,07292	0,6380418
0,15	0,533805	0,878951	2,48267	4,51600	0,08007	0,6656478
0,16	0,545922	0,917858	2,49662	4,55307	0,08735	0,6927792
0,18	0,567973	0,988012	2,52247	4,62173	0,10224	0,7458149
0,20	0,587576	1,049487	2,54597	4,68406	0,11752	0,7974731
0,24	0,621060	1,152078	2,58723	4,79338	0,14905	0,8975584
0,28	0,648768	1,234262	2,62241	4,88658	0,18165	0,9943610
0,32	0,672197	1,301602	2,65288	4,96734	0,21510	1,0887098
0,36	0,692345	1,357815	2,67961	5,03821	0,24924	1,1811587
0,40	0,709907	1,405473	2,7033	5,10107	0,28396	1,2720962

Таблиця Ж.3

Зведена таблиця відповідностей між розмірними значеннями ПН σ і приведеними тисками у компенсаторі і вимірювальному капілярі для різних радіусів

σ ,Н/м	Компенсатор, $P_{\sigma\text{комп.}_r}$		Вимірювальний капіляр, $P_{max.r}$		
	$R=10$мм	$R=5$мм	$r=1{,}00$мм	$r=0{,}50$мм	$r=0{,}25$мм
0,0100	0,000034	0,007511	2,75171	8,68812	32,6719
0,0125	0,000105	0,013620	3,23707	10,6837	40,6709
0,0150	0,000240	0,021284	3,72561	12,6808	48,6702
0,0175	0,000459	0,030276	4,21706	14,6788	56,6697
0,0200	0,000776	0,040396	4,71058	16,6772	64,6693
0,0225	0,001202	0,051476	5,20554	18,6761	72,6690
0,0250	0,001743	0,063377	5,70152	20,6751	80,6688
0,0275	0,002404	0,075986	6,19824	22,6743	88,6686
0,0300	0,003186	0,089209	6,69552	24,6737	96,6684
0,0325	0,00409	0,102968	7,19323	26,6731	104,668
0,0350	0,005113	0,117197	7,69128	28,6727	112,668
0,0375	0,006254	0,131843	8,18959	30,6723	120,668
0,0400	0,007511	0,146857	8,68812	32,6719	128,668
0,0450	0,010356	0,177842	9,68568	36,6713	144,668
0,0500	0,013620	0,209897	10,6837	40,6709	160,668
0,0600	0,021284	0,276499	12,6808	48,6702	192,668
0,0700	0,030276	0,345593	14,6788	56,6697	224,667
0,0800	0,040396	0,416513	16,6772	64,6693	256,667
0,0900	0,051476	0,488813	18,6761	72,6690	288,667
0,1000	0,063377	0,562189	20,6751	80,6688	320,667

Додаток З

Таблиця З.1

Порівняльний аналіз приладів для вимірювання поверхневого натягу і визначення концентрації ПАР у рідинах

Параметр	Назва приладу		
	ППНЛ-1	**ПАЖТ-1**	**ВКР-1**
Діапазон вимірювання сили поверхневого натягу	15 ÷ 75 мН / м	3 ÷ 100 мН / м	10 ÷ 100 мН / м
Час формування бульбашки	1с – 320с	-	0,1с – 60хв.
Діапазон вимірювань масової концентрації ПАР	-	0,5 ÷ 0,15 мг/дм^3	0,01 ÷ 0,15 мг/дм^3
Межі допустимої відносної похибки вимірювань коефіцієнта поверхневого натягу	2,2%	± 5%	± 1,5%
Відносна похибка вимірювань концентрації ПАР	-	± 10%	± 8%
Вага	15 кг	1,5 кг	1,3 кг
Габаритні розміри	400*380*420 мм	250*130*150 мм	160*150*240 мм
Обсяг мінімальної проби	50 ± 5 мл.	70 ± 5 мл.	10 ± 5 мл.

Додаток К

Програма і методика метрологічної атестації приладу ВКР–1

Проект

ПОГОДЖЕНО
Проректор з наукової
роботи ІФНТУНГ
_____ О.Карпаш
«01» 10 2012 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Генеральний директор
ДП «Харківстандартметрологія»
_____
«____» _____ 20___ р.

Прилад для визначення концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах

(Прилад ВКР-1)

Програма і методика метрологічної атестації

ВКР-1.00.00.000 ПМА

Керівник теми Д-17-12-0П
_____ І.Кісіль
«01» 10 2012 р.

Начальник відділу наукового та метрологічного забезпечення вимірювань
_____
«____» _____ 20___ р.

Мол. наук. співр.
_____ А.Малько
«01» 10 2012 р.

Ця програма і методика метрологічної атестації поширюється на прилад ВКР-1 для визначення концентрації поверхнево-активних речовин за динамічним поверхневим натягом і встановлює зміст та методику метрологічної атестації.

Прилад призначений для визначення концентрації поверхнево-активних речовин на основі вимірювання поверхневого натягу на межі розділу фаз рідина-газ для водних розчинів поверхнево-активних речовин. Вимірювання поверхневого натягу здійснюється в лабораторних умовах при температурі навколишнього середовища від +15 до +30°С і вологості повітря від 30 до 90%.

Програма і методика метрологічної атестації розроблена у відповідності вимогам ДСТУ 3215-95.

1. РОЗГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ДОКУМЕНТАЦІЇ

1.1 Прилад представляють на метрологічну атестацію разом із комплектом документації, який включає:

- технічне завдання;
- програму і методику метрологічної атестації приладу ВКР -1 (ВКР - 1.00.00.000 ПМА);
- паспорт на прилад для визначення концентрації поверхнево-активних речовин за динамічним поверхневим натягом ВКР -1 (ВКР -1.00.00.000 ПС).

1.2 Під час розгляду технічної документації розглядають:

- відповідність нормованих значень метрологічних та технічних характеристик приладу, який атестується, вимогам технічних умов (ВКР - 1.00.00.000 ТУ);
- експлуатаційну документацію на прилад з точки зору зручності для застосування та безпеки експлуатації приладу ВКР -1;
- обгрунтування обраних методів та засобів повірки приладу ВКР -1;
- повноту, правильність та спосіб вираження метрологічних характеристик;

- повноту та правильність вибраних методів та засобів повірки.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Під час проведення метрологічної атестації приладу необхідно проводити експериментальне визначення метрологічних характеристик в об'ємі і послідовності, які зазначення в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Операції атестації

Назва операції	Пункт методики	Засоби вимірювальної техніки, що застосовуються під час атестації	Примітка
1	2	3	4
1.Зовнішній огляд	3.1		
2.Опробування	3.2		
3.Підготовка до повірки	3.3	Гігрометр психрометричний ВИТ-1 (діапазон вимірювання температури від 0 до 50°С, похибка вимірювання ±0,2°С; діапазон вимірювання вологості від 10 до 100%); барометр БАММ-1 (діапазон вимірювання тиску від 80 до 106 кПА, похибка ±200кПА);	
4.Визначення залежності між поверхневим натягом і концентрацією поверхнево-активних речовин	3.4	Стандартні градуювальні характеристики залежностей концентрації поверхнево-активних речовин у воді від значення	

Продовження табл..2.1

1	2	3	4
		поверхневого натягу	
5.Визначення відносної похибки концентрації поверхнево-активних речовин	3.5		

2.2 Для виконання операції опробування і визначення метрологічних характеристик приладу необхідно додатково використовувати: етиловий спирт, хромову суміш (двохромовий калій), дистильовану воду, авіаційний бензин.

2.3 Під час проведення метрологічної атестації можна використовувати інші типи засобів вимірювальної техніки, які мають аналогічні вказаним в таблиці 2.1 метрологічні характеристики.

2.4 При проведенні метрологічної атестації використовують IBM-сумісний персональний комп'ютер.

2.5 Всі використовувані засоби вимірювальної техніки повинні мати діючі свідоцтва про повірку, свідоцтво про метрологічну атестацію або атестати.

2.6 При проведенні метрологічної атестації повинні дотримуватися наступні умови:

- температура навколишнього середовища – (20±5)°С;
- відносна вологість повітря – від 30 до 90%;
- атмосферний тиск – від 86,0 до 106 кПА (від 645 до 800 мм. рт. ст.);
- відсутність вібрацій, тряски, ударів, зовнішніх магнітних і електричних полів, які впливають на роботу приладу.

2.7 Для контролю умов проведення метрологічної атестації використовують:

- гігрометр психрометричний ВИТ-1 (діапазон вимірювання температури від 0 до 50°С, похибка вимірювання ±0,2°С; діапазон вимірювання вологості– від 10 до 100%);

- барометр БАММ-1 (діапазон вимірювання тиску – від 80 до 106 кПА, похибка ±200кПА);

- таблиці значень поверхневого натягу для еталонних рідин;

- набір попередньо очищених посудин з еталонними рідинами, поверхневий натяг і вміст поверхнево-активних речовин для яких зазделегіть є відомими.

3. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Зовнішній огляд

3.1.1 Комплект поставки приладу повинен відповідати комплекту, який вказаний в табл. 3.1

Таблиця 3.1 – Комплект поставки приладу ВКР-1

№ п/п	Назва	Кількість
1	2	3
1	Прилад ВКР-1	1
2	Набір капілярів	5
3	Кабель для підключення приладу до персонального комп'ютера	1
4	Блок живлення	1
5	Диск з програмним забезпеченням	1
6	Паспорт на прилад ВКР-1	1
7	Методика повірки приладу ВКР-1	1

3.1.2 Блоки приладу ВКР-1 не повинні мати зовнішніх пошкоджень і дефектів. Прилад ВКР-1, який не задовольняє вказаним вимогам, подальшій атестації не підлягає.

3.1.3 На задній стінці корпуса приладу ВКР-1 повинна бути табличка, яка містить: назву підприємства-виробника, умовне позначення приладу, номер приладу, рік виготовлення приладу.

3.1.4 Маркування і надписи повинні бути нанесені способом, який забезпечує їх чіткість і збереження під час строку експлуатації приладу.

3.2 Опробування

3.2.1 При опробуванні приладу проводять перевірку засобів керування і блоків приладу ВКР-1 в цілому.

3.2.2 Завантажують програмне забезпечення для приладу ВКР-1 в пам'ять персонального комп'ютера.

3.2.3 Вмикають прилад ВКР-1 шляхом підключення до мережі 220 В.

3.2.4 Переконуються в працездатності механізму руху поршня приладу ВКР-1. Для цього вмикають електродвигун кнопкою «Пуск-витискування» і «Пуск-втягування».

3.2.5 Якщо в процесі опробування прилад ВКР-1 не витримає однієї із вказаних вище перевірок, він підлягає ремонту і повторного проходження опробування в повному об'ємі.

3.2.6 При позитивних результатах опробування здійснюють метрологічну атестацію приладу ВКР-1.

3.3 Підготовка до повірки

3.3.1 Очищення вимірювального капіляру від забруднень. Для очистки капіляру необхідно виконати наступні дії:

- промити капіляр авіаційним бензином;
- промити капіляр гарячою водою;
- занурити капіляр за допомогою пінцета на 5-10 хвили в скляну посудину з хромовим розчином;
- промити капіляр етиловим спиртом;
- промити капіляр дистильованою водою;
- продути капіляр від надлишків рідини за допомогою резинової груші;
- просушити капіляр у сушильній шафі при температурі 70°С.

3.3.2 Наповнюють посудину для досліджуваного розчину приладом ВКР-1 еталонною рідиною.

3.3.3 Здійснюють налаштування механічного блоку приладу ВКР-1, шляхом занурення вимірювального капіляра і компенсатора на задану глибину у досліджувану рідину.

3.3.4 Приєднують прилад ВКР-1 за допомогою кабелю до персонального комп'ютера.

3.3.5 Вмикають прилад ВКР-1 після підключення його до мережі 220 В.

3.3.6 Запускають на персональному комп'ютері встановлене програмне забезпечення.

3.4 Визначення залежності між поверхневим натягом і концентрацією поверхнево-активних речовин у водних розчинах

3.4.1 Визначення залежності поверхневого натягу проводиться поетапно для п'яти і більше відомих штучно створених концентрації поверхнево-активних речовин у розчині у порядку зростання вмісту поверхнево-активних речовин в них.

3.4.2 Проводиться вимірювання поверхневого натягу еталонної рідини шляхом запуску в роботу приладу ВКР-1 за допомогою натискання кнопки «Пуск». Вимірювання проводиться протягом 10 хвилин і довше. Після вимірювання робота приладу ВКР-1 припиняється шляхом натискання кнопки «Стоп».

3.4.3 Визначене значення поверхневого натягу здійснюється за допомогою програмного забезпечення приладу. Визначають значення поверхневого натягу в момент, коли його коливання припиняється, тобто досягається рівноважний стан.

3.4.4 Визначення поверхневого натягу для кожного зразка еталонної рідини здійснюється 5 разів.

3.4.5 Визначають середнє арифметичне значення результату вимірювання за формулою:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{n}\sum_{i-1}^{n}\sigma_i, \qquad (3.1)$$

де σ_i - значення *i*-го вимірювання поверхневого натягу розчину, *n* – кількість вимірювань.

3.4.6 Визначене середнє арифметичне значення відмічається точкою на графіку (приклад: додаток А) на рівні відомого значення концентрації для кожної еталонної речовини.

3.4.7 Перед початком вимірювання для кожної наступної рідини проводиться очищення вимірювального капіляру згідно п. 3.3.1.

3.4.8 Вимірювання поверхневого натягу для кожної наступної еталонної рідини проводиться шляхом повторення дій п.п. 3.4.2-3.4.6.

3.4.9 Отримані точки на графіку об'єднуються лінією, в результаті чого утворюється залежність поверхневого натягу від концентрації.

3.5 Визначення відносної похибки вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин у рідині.

3.5.1 Проводиться повторне почергове вимірювання для кожного еталонного розчину згідно п.п.3.4.2-3.4.5.

3.5.2 Виміряні значення поверхневого натягу приводяться до середнього арифметичного значення за формулою (3.1) і відкладаються на отриманій кривій згідно п.п..3.4.1-3.4.7 (додаток А).

3.5.3 Значення концентрації визначається шляхом опущення перпендикуляру від виміряного значення поверхневого натягу на вісь концентрацій на графіку додатку А.

3.5.4 Повторюють процедури п.п. 3.5.1-3.5.3 для інших еталонних зразків рідини.

3.5.5 Використовуючи визначене значення концентрації з графічної залежності (додаток А) і відоме значення концентрації поверхнево-активних речовин в еталонному розчині для кожного з вимірів, визначають абсолютну похибку вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин за формулою:

$$\Delta_C = C - C_{дійсн}, \quad (3.2)$$

де C - значення концентрації поверхнево-активних речовин у рідині визначене з графічної залежності (додаток А); $C_{дійсн}$ - відоме зазделегіть значення концентрації.

3.5.6 За основну абсолютну похибку приладу приймають найбільше значення абсолютної похибки вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин. Розраховану відносну похибку заносять в табл. додатку Б.

3.5.7 Визначають відносну похибку вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин за формулою:

$$\delta_C = \frac{\Delta}{C_{дійсн}} \cdot 100\%. \quad (3.3)$$

3.5.8 Визначене значення відносної похибки заносять до таблиці у додатку Б.

3.5.10 За основну відносну похибку приладу приймають найбільше значення відносної похибки вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин. Розраховану відносну похибку заносять в табл. додатку Б.

4 ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АТЕСТАЦІЇ

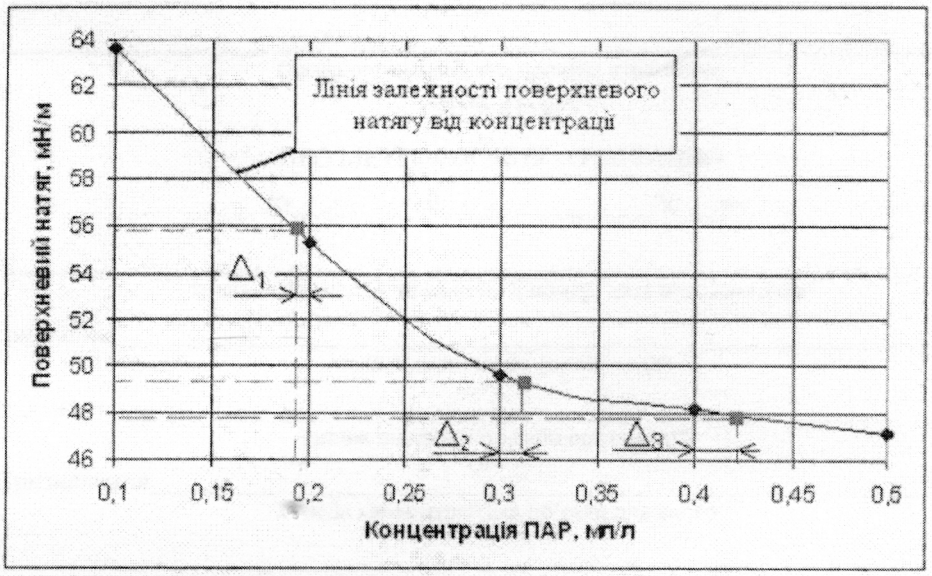
4.1 При позитивних результатах метрологічної атестації на атестовані прилади оформлюють свідоцтво про метрологічну атестацію по формі згідно додатку Б.

4.2 При негативних результатах метрологічної атестації приладу оформлюють протокол, в який вносять одержані результати, зауваження та висновки про непридатність приладу до застосування з відповідним обґрунтуванням.

4.3 Свідоцтво про метрологічну атестацію підлягає обліку і його зберігають протягом усього періоду експлуатації приладу.

ДОДАТОК А

Залежність поверхневого натягу від концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах



● - точки, які отримані шляхом вимірювання поверхневого натягу в розчинах з відомою концентрацією поверхнево-активних речовин, за якими побудовано залежність поверхневого натягу від концентрації;

■ - точки повторного вимірювання поверхневого натягу, відкладені від значення поверхневого натягу до графічної залежності поверхневого натягу ві концентрації. З яких опущено перпендукуляр для визначення концентрації;

Δ_1, Δ_2, Δ_3 - різниця між виміряною і дійсною концентрацією.

ДОДАТОК Б
(обов'язковий)

Форма свідоцтва про метрологічну атестацію

_____
(назва організації, яка провела атестацію)

СВІДОЦТВО

ПРО МЕТРОЛОГІЧНУ АТЕСТАЦІЮ

№_____від_____20___р.

_____
назва, позначення, порядковий номер, дата виготовлення

Виробник_____
назва підприємства (організації)

Належить_____
(назва підприємства або організації)

Призначення_____
стисла характеристика об'єкта для якого

_____
призначений засіб вимірювальної техніки

Результати метрологічних досліджень

Назва метрологічної характеристики	Одержане значення метрологічної характеристики	Тип (клас, розряд) робочих еталонів, застосованих під час атестації
1	2	3
Абсолютна похибка визначення концентрації поверхнево-активних речовин		
Відносна похибка вимірювання концентрації поверхнево-активних речовин у водних розчинах		

За результатами метрологічної атестації (протокол від_____20___р. №_____)

_____
(позначення порядковий номер),

визнано таким, що відповідає _____
назва технічної документації

_____
яка містить вимоги до метрологічних характеристик

Калібрування проводити відповідно до _____
назва та позначення

_____
методики повірки (калібрування) чи експлуатаційного документа,

_____
який містить розділ «Повірка» («Калібрування»)

Повірку провести не пізніше _____20____р.

М.П.

Керівник організації
(підприємства), яка
проводило атестацію

_____
підпис, прізвище, ініціали

Додаток Л

Відгук на доцільність проведення розробки

ВІДГУК

ІВАНО-ФРАНКІВСЬКЕ ОБЛАСНЕ ВИРОБНИЧЕ УПРАВЛІННЯ ПО МЕЛІОРАЦІЇ І ВОДНОМУ ГОСПОДАРСТВУ

на доцільність проведення розробки за темою

СИСТЕМА КОНТРОЛЮ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ПИТНІЙ І ПРИРОДНІЙ ВОДІ ТА СТОКАХ

Лабораторія Івано-Франківського обласного виробничого управління по меліорації і водному господарству проводить моніторинг поверхневих вод згідно Програми державного моніторингу довкілля в частині здійснення Держводгоспом України контролю якості поверхневих вод, а згідно Програми державного моніторингу меліорованих земель - вимірювання показників проб підземних. дренажних і поверхневих вод та грунтів на міжгосподарських еталонних осушних системах. Об'єктами контролю якості поверхневих вод за гідрохімічними і радіологічними показниками є ріки Дністер і Прут та їх притоки, що протікають на території Івано-Франківської області. Проби води відбирають щоквартально а у місцях розташування питних водозаборів – щомісячно.

Лабораторія атестована на проведення вимірювань 29 показників якості поверхневих вод, 24 показників якості підземних вод, на визначення цезію–137 та стронцію–90 у поверхневих водах і на визначення складу та фізико-хімічних властивостей грунтів по 25 показниках.

Концентрація органічних включень (особливо поверхнево-активних речовин) є одним з якісних показників природньої води. Оперативне виявлення забруднень і визначення критичних концентрацій органічних речовин безпосередньо на водних об'єктах , особливо у місцях розташування питних водозаборів та скиду очищених промислових та побутових стоків, дасть змогу вчасно реагувати та проводити відповідні заходи та мероприємства щодо ліквідації джерел забруднення поверхневих вод.

Аналіз якості поверхневих вод, що здійснюється на даний час лабораторним методом, є працеємким та затратним, а також вимагає визначених технологій пов'язаних з часовим терміном їх виконання.

Запропонована система контролю та автономні прилади контролю вмісту органічних включень у питній і природній воді та стоках, зважаючи на оперативність їх застосування на місцях, відносно невелику затратність на їх виготовлення відповідно до зарубіжних аналогів, може знайти корисне застосування у різних аспектах визначення якісних показників поверхневих та підземних вод в організаціях Держводгоспу України.

Головний інженер Івано-Франківського обласного виробничого управління по меліорації і водному господарству: Стефанишин М. П.

Додаток М

Акт впровадження результатів дисертаційної роботи

"ЗАТВЕРДЖУЮ"
Директор науково - дослідного і проектного інституту ПАТ "Укрнафта"
_____ к.т.н., доц. Тарабаринов П.В.
«___» _____ 2012р

АКТ
впровадження результатів дисертаційної роботи аспіранта кафедри МПКЯ і СП ІФНТУНГ Малько Анастасії Олександрівни "Контроль концентрації поверхнево-активних речовин у рідинних середовищах за динамічним поверхневим натягом"

Ми, які нижче підписалися, представник ЦНДЛ ПАТ "Укрнафта" начальник відділу технології збору, підготовки і транспортування нафти і газу Литвин Борис Львович та аспірант кафедри Методів та приладів контролю якості і сертифікації продукції (МПКЯ і СП) Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ) Малько Анастасія Олександрівна, склали даний акт про те, що були проведені дослідження динамічного поверхневого натягу між водними розчинами поверхнево-активних речовин (ПАР) і повітрям, та визначення концентрації ПАР в них приладом ВКР-1, розробленим аспірантом Малько А.О. з використанням методу пульсуючого меніска.

Використання запропонованого методу і приладу ВКР-1 дозволить оптимізовувати визначення вмісту ПАР в водних розчинах.

Дослідження проводились 4 червня 2012р. з розчинами проб деемульгатора ПМ марки "А", в пластовій воді, Артюхівського родовища з різною концентрацією.

Даний акт не є основою для взаємних фінансових розрахунків.

Начальник відділу ТЗПТНіГ _____ Б.Л. Литвин

Аспірант ІФНТУНГ _____ А.О.Малько