



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210894

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 06 11 79
(21) (PV 7544-79)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 13/00

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 09 83

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ LADISLAV ing., PRAHA

(54) Způsob určování mezifázových napětí kapalina-plyn

Vynález se svým charakterem řadí do oboru fyzikální chemie povrchových soustav, resp. mezifázových rozhraní. Řeší způsob určování povrchových resp. mezifázových napětí kapalina - plyn. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se mezifázové napětí γ určuje z doby Δt vymezené dvěma utrženými bublinkami plynu, které se tvoří u kapilárního otvoru, jímž je plyn do kapaliny přiváděn neměnnou objemovou průtokovou rychlostí $\bar{V}$. Přitom je mezifázové napětí γ přímo úměrné součinu

$\bar{V} \cdot (\rho_e - \rho_g) \cdot \Delta t \cdot [p_{\text{kap}}^0 / (p_b - p_{\text{kap}}^0)]$,
kde značí ρ_e resp. ρ_g hustotu kapalné, resp. plyné fáze, p_{kap}^0 tenzi nasycených par měřené kapaliny při daných podmínkách a p_b tlak uvnitř bublinky. Při použití referenčního měření, jsou-li difference hodnot

$(\rho_e - \rho_g)$ a $[p_{\text{kap}}^0 / (p_b - p_{\text{kap}}^0)]$ mezi měřenou a referenční tekutinou zanedbatelné (vzhledem k požadované přesnosti), je při $\bar{V} = \text{konst.}$ veličina přímo úměrná výrazu $(\gamma_0 \cdot \Delta t) / \Delta t_0$; veličiny γ_0 a Δt_0 náležejí referenční tekutině.

Vynálezu může být využito zejména při měření povrchových napětí zředěných roztoků solí, roztoků saponátů, mýdel, tuků apod. Rovněž lze měřit γ organických kapalin. Využitelný je tedy v oblasti fyzikální a povrchové chemie, chemie detergentů, organické i anorganické chemie, chemie vod, farmacie a jinde.

Předmětem vynálezu je způsob určování mezifázového napětí na fázovém rozhraní kapalina-plyn. Jinak řečeno vynález se týká způsobu určování povrchového napětí kapalin, které jsou ve styku s plynnou fází.

Ve světové technice je známa řada způsobů (A. W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, London, 1964), jimiž je možno měřit povrchové napětí kapalin. Mezi nejrozšířenější se řadí metoda kapilární elevace a metoda kapková.

Při metodě kapilární elevace (E. Hála, A. Reiser: Fyzikální chemie I; NČSAV Praha 1971) se určuje povrchové napětí z výšky sloupce kapaliny uvnitř kapiláry, měřené vůči vnější hladině. Využívá se přitom přibližně lineární závislosti mezi měřenou výškou a hledanou hodnotou povrchového napětí.

Kápková metoda (Brdička: Základy fyzikální chemie, NČSAV, Praha, 1977) využívá poznatku, že je váha kapek kapaliny, pomalu vykapávajících z kapilární trubičky, přibližně přímo úměrná povrchovému napětí kapaliny. Experimentální uspořádání je přitom takové, aby byl celý systém v okamžiku utržení kapky ve fázové rovnováze, tzn. aby byla kapalná fáze nasycena plynnou a plynná fáze aby naopak obsahovala kapalnou složku v plynném stavu v odpovídajících rovnovážných tenzích (při dané teplotě).

Jiným velmi rozšířeným způsobem je metoda maximálního tlaku bublinky (A. Weissberger: Physical Methods of Organic Chemistry, Third Edition; London, 1959/ p. 757), při níž se z kapiláry malého vnitřního průměru, např. 0,03 až 0,1 mm, pomalu vytlačí postupným zvyšováním tlaku plynu uvnitř kapiláry meniskus kapaliny. Zaznamenává se tlak, potřebný k protlačení menisku kapilárním ústím, přičemž se opět využívá lineárního vztahu mezi změřeným tlakem a hledaným povrchovým napětím.

Kromě uvedených způsobů jsou známy další, využívající různých principů (viz A. W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, London, 1964). Tak např. je povrchové napětí určováno z deformací visící nebo sedící kapky kapaliny. Deformace je výsledkem kombinovaného působení gravitace a povrchového napětí. Obdobně vyhodnocení mohou být provedena na sedící bublince plynu na podložce uvnitř kapalného prostředí. V praxi se uplatnila i metoda, určující povrchové napětí z velikosti síly, kterou je třeba vynaložit na odtržení kovového prstence od povrchu kapaliny, ke kterému byl předtím přiložen.

Kromě uvedených, tzv. statických způsobů měření, jsou známy také způsoby dynamické. Jejich představitelem je např. metoda, používající tryskajícího paprsku kapaliny z trubičky eliptického průřezu. Při daných geometrických a jiných experimentálních podmínkách se velikost průřezu paprsku podél jeho délky opakuje periodicky. Délka periody je nepřímo úměrná druhé odmocnině povrchového napětí.

Uvedené metody mají některé nedostatky (T. W. Richards, E. K. Carver: J. Am. Chem. Soc., 43 /1921/ 827), které se doposud nepodařilo odstranit. Řada metod je relativních, tzn. výsledky jsou vztaženy na zvolený standard.

Tato skutečnost by nebyla na závadu, kdyby výsledky měření nezávisely na výběru standardu. V praxi se však ukazuje, že tato podmínka nezávislosti není splněna. Za referentní látky se proto volí látky pokud možno fyzikálně chemicky nejbližší měřené látce, u nichž je již povrchové napětí γ_0 známo. Je tedy zřejmé, že získaná data γ jsou zatížena subjektivní i experimentální chybou. Obecně se má za to, že by měly mít měřené i referentní látka přibližně stejnou polaritu (dipólový moment) molekuly.

Kromě právě uvedeného nedostatku nebývají v praxi často splněny další předpoklady, na nichž se určení γ zakládá. Tak např. nemá mezifázové rozhraní v případě metod kapilární elevace a maximálního tlaku bublinky přesně tvar části kulové plochy tak, jak použití lineárních vztahů při výpočtu γ předpokládá, ale je v důsledku působení gravitace zdeformováno (A. W.

Adamson: Physical Chemistry of Surfaces; Interscience Publishers, London, 1964).

Potíže je možno pozorovat rovněž při vyhodnocování γ z tvarů sedících kapek či bublinek, kde jsou výsledky zatíženy relativně velkou chybou měření. Prvotním zdrojem chyb je zde zpravidla již zkreslení, k němuž dochází při proměřování kapky, resp. bublinky, s použitím optických přístrojů. S podobnými potížemi je možno se setkat i u metody tryskajícího paprsku.

Jindy, jako je tomu v případě metody odtrhávání prstence, elektrokapilární metody, aj., hraje významnou roli rozdílnost ve smáčivosti materiálu prstence, resp. kapiláry, měřenou látkou v porovnání s látkou referentní.

Korekce vyžadují znalosti hodnot kontaktních úhlů, které nebývají dostupné buď vůbec, nebo jsou udávány jen přibližně.

Mají-li být měření použitelná v praxi, mají hodnoty odpovídat stavu, kdy jsou obě přítomné fáze - kapalná i plynná ve vzájemné fázové rovnováze (M. Šišková a kol.; Collection Czechoslov. Chem. Commun.; 41 /1976/ 1823). U řady metod, jako kapková metoda aj., buďto nebývá tato podmínka splněna, nebo se doba měření v důsledku pomalého ustanovování rovnováhy neúměrně prodlužuje.

Zmíněné nepříznivé vlivy se projevují u různých metod různou měrou a vyvolávají chyby, popř. způsobují nepoužitelnost řady postupů. Ukázalo se proto účelné najít způsob, s jehož použitím by bylo možno zvýšit přesnost určování povrchových napětí a který by byl současně použitelný pro měření v kapalinách s rozdílnými fyzikálně chemickými parametry.

Uvedený cíl je splněn tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob určování mezifázových napětí kapalina - plyn s použitím zavádění plynu do kapaliny, vyznačující se tím, že se mezifázové napětí určuje z doby vymezené dvěma utrženými bublinkami plynu, které se tvoří u kapilárního otvoru, jímž je plyn do kapaliny přiváděn neměnnou průtokovou rychlostí.

Vynález vychází z poznatku, že velikost bublinky - v případě, že je přiváděn plyn nasycen parou měřené kapaliny - je přímo úměrná určovanému mezifázovému (povrchovému) napětí γ , neměnné průtokové rychlosti $\bar{V}$ protékajícího plynu, časovému úseku Δt mezi dvěma utrženými bublinkami a nepřímo úměrná rozdílu hustot kapalně a plynné fáze ($\rho_e - \rho_g$). Proto platí přímá úměra mezi hledaným povrchovým napětím γ a součinem $\bar{V} \cdot (\rho_e - \rho_g) \cdot \Delta t$.

K utržení bublinky plynu dochází v okamžiku, kdy se síla nadlehčující bublinku rovná síle povrchového napětí, které naopak brání přetržení krčku bublinky. Ze znalosti hodnot γ_0 , ($\rho_e - \rho_g$), Δt_0 pro referentní látku a ($\rho_e - \rho_g$), Δt pro měřenou látku lze tak - při neměnném experimentálním uspořádání a za stejných podmínek - snadno určit γ . Velikost ρ_e je zpravidla experimentálně či tabelárně dobře dostupná, ρ_g je možno při obvyklých laboratorních podmínkách dostatečně přesně odhadnout z velikosti molekulové váhy při použití teorie ideálního plynu (E. Hála, A. Reiser: Fyzikální chemie I, Academia, Praha /1971/).

Je-li přiváděn plyn prostý par měřené kapaliny, dochází k nasycení plynu, a tím i vytvoření fázové rovnováhy uvnitř bublinky během doby Δt . Za základ pro určení γ je třeba brát přímou úměru mezi γ a součinem

$$\bar{V} \cdot (\rho_e - \rho_g) \cdot \Delta t \cdot \left[p_{\text{kap}}^0 / (p_b - p_{\text{kap}}^0) \right],$$

kde značí p_{kap}^0 tenzi nasycených par měřené kapaliny při daných podmínkách a p_b tlak uvnitř bublinky.

V celé řadě případů (např. při měření změn γ ve zředěných roztocích, v roztocích saponátů, mýdel aj.) vyhovuje předpoklad přímé úměry mezi γ a Δt .

V porovnání s dosud používanými způsoby určování povrchových napětí má způsob podle vynálezu řadu výhod. Je dostatečně rychlý i při současném zachování podmínky fázové rovnováhy v okamžiku měření, tj. v okamžiku utržení bublinky. Rychlost měření se zvyšuje např. v porovnání s dosud velmi rozšířenou kapkovou metodou asi 10krát.

Při volbě dostatečně velkého vnitřního průměru kapiláry v oblasti ústí (např. 0,3 mm) nedochází k ovlivňování bublinky čelem kapiláry v okamžiku utržení a měření je tak nezávislé na smáčecích poměrech (tzn. na smáčecím úhlu soustavy kapalina - materiál kapiláry - plyn). V porovnání s uvedenými metodami, jako jsou metoda kapilární elevace, metoda odtrhování prstence, aj., to znamená zjednodušení výpočtů γ z naměřených veličin (přičemž není nutno brát hodnotu smáčecího úhlu v úvahu) a současně jejich zpřesnění.

Na rozdíl od většiny dosud užívaných postupů je dále možno pozorovat prakticky nezávislost výsledků na rozdílu ve fyzikálně-chemických parametrech mezi měřenou a referentní látkou. Proto lze určovat nově navrženým způsobem povrchová napětí látek s rozdílnými dipólovými momenty molekul. Tak např. může posloužit voda jako referentní kapalina pro měření γ benzenu, toluenu, acetonu aj.

Nový způsob umožňuje rovněž díky vysokému stupni reprodukovatelnosti tvorby bublinek dále zvýšit přesnost určování povrchových napětí kapalin přibližně až na $\pm 0,01$ mN/m. To představuje v porovnání se stávajícími způsoby za srovnatelných podmínek pěti až desetinásobné zvýšení přesnosti.

Navrženého postupu lze využít při určování povrchových napětí roztoků saponátů, mýdel, tků, apod. Je rovněž vhodný pro měření γ roztoků solí, a to jak vodných, tak nevodných (např. alkoholických). S jeho použitím lze rovněž určovat povrchová napětí organických látek, jako jsou benzen, n-pentan, toluen, methyllalkohol, ethylalkohol a jiné. Naměřené hodnoty je možno využít pro určení stupně čistoty chemikálií (benzen apod.), pro určení složení směsí čistých kapalných složek za použití kalibračního grafu, pro porovnání prací účinnosti saponátů, apod.

P ř í k l a d

Ze skleněné kapilární trubičky vnitřního průměru 0,3 mm (vnější průměr 4 mm), která je ponořena do destilované vody a jejíž ústí je orientováno svisle vzhůru, je při teplotě 25 °C vytlačěn suchý vzduch průtokovou rychlostí $\bar{V} = 0,1$ mm³/s, přičemž se tvoří bublinky. Změřená doba mezi dvěma utrženími bublinek Δt_0 odpovídá tabelované hodnotě povrchového napětí vody $\gamma_0 \approx 72$ mN/m.

Po určení Δt_0 je do vody přidán laurylsulfonan sodný (saponát) v takovém množství, že je jeho výsledná koncentrace 0,005 mol/l. Ze změřené doby Δt v roztoku saponátu určíme jeho povrchové napětí γ s přesností $\pm 0,2$ mN/m podle vzorce

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\Delta t}{\Delta t_0}$$

(Chyba způsobená zanedbáním rozdílu hustot vody a roztoku 0,005 mol/l saponátu je menší než experimentální chyba $\pm 0,2$ mN/m v určení γ).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob určování mezifázových napětí kapalina - plyn s použitím zavádění plynu do kapaliny, vyznačující se tím, že se mezifázové napětí určuje z doby vymezené dvěma utrženými bublinek plynu, které se tvoří u kapilárního otvoru, jímž je plyn do kapaliny přiváděn neměnnou průtokovou rychlostí.