METROLOGIA I SYSTEMY POMIAROWE
TOM II, ZESZYT 2 (1995)

KRYSTYNA KOSTYRKO

Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar
Warszawa

UNIFIKACJA DENSYMETRII, WISKOZYMETRII I TENSJOMETRII W OPARCIU O WZORCE I DANE ODNIESIENIA

Opisano stan unifikacji pomiarów gęstości i lepkości cieczy oraz napięcia powierzchniowego jaki uzyskano przez powiązanie tych pomiarów z materiałami odniesienia. Opisano materiały odniesienia, ze szczególnym uwzględnieniem wody stanowiącej podstawowy wzorzec fizykochemiczny przydatny w densymetrii, wiskozymetrii i tensjometrii. Opisano porównania materiałów odniesienia prowadzone przez organizacje międzynarodowe z udziałem Głównego Urzędu Miar. Opracowano i zestawiono najnowsze dane odniesienia (w skali temperatury ITS 90) dla wody, rtęci i powietrza. Omówiono podstawowe zasady pomiarowe stosowane w densymetrii i wiskozymetrii oraz odpowiednie zastosowanie materiałów odniesienia.

Znaczenie prawidłowego doboru wiarygodnych i uznanych przez przodujące ośrodki metrologiczne wzorców i danych odniesienia dla unifikacji miar w fizykochemii jest oczywiste.

W odniesieniu do wzorców, w wyniku działania organizacji międzynarodowych, takich jak np. ISO [1], ISO-REMCO [2], IUPAC [3], OIML [4], i BIPM [5], uzgadniane są wymagania metrologiczne, w tym również wymagania stawiane wzorcom w dziedzinie densymetrii, wiskozymetrii i tensjometrii. Ponadto, BIPM, ISO-REMCO oraz organizacje europejskie, np. EUROMET [6] i pozaeuropejskie, jak ASTM [7], organizują międzynarodowe porównania omawianych wzorców, dla określenia ich wartości metrologicznej.

Stała weryfikacja danych odniesienia w chemii i fizyce prowadzona jest przez wiele organizacji, jednakże w omawianych dziedzinach pomiarowych największe znaczenie mają ustalenia BIPM (wprowadzona w 1990 r. skala temperatury ITS 90 w miejsce IPTS 68, a także zalecona metoda wyznaczania gęstości powietrza) IUPAC

[1] ISO — International Standard Organization
[2] ISO-REMCO — ISO Committee of Reference Materials
[3] IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry
[4] OIML — Organisation Internationale de Metrologie Légale
[5] BIPM — Bureau International des Poids et Measures
[6] EUROMET — European Co-operation in Metrology
[7] ASTM — American Society for Testing and Materials

(właściwości fizyczne wzorców), ISO (wymagania dla czystej wody, właściwości wzorców) oraz IAPWS[8] (właściwości fizyczne wody w szerokim zakresie temperatury).

Poniżej przedstawiono pierwszy z cyklu, monograficzny przegląd aktualnych wyników prac nad zmniejszaniem niepewności i unifikacji pomiarów fizykochemicznych, przez wprowadzenie do praktyki metrologicznej nowych lub zweryfikowanych wzorców i danych odniesienia. Przegląd obejmuje densymetrię, wiskozymetrię i tensjometrię, to jest dziedziny, w których stosuje się pomiary porównawcze względem wody lub innych cieczy, co stwarza konieczność uwzględnienia danych odniesienia charakteryzujących te substancje [1].

1. DENSYMETRIA

Densymetria obejmuje dziedziny pomiaru gęstości (bezwzględnej) oznaczonej symbolem ρ i gęstości względnej, której symbolem jest d. Ponieważ najczęściej gęstość względną, zarówno dla cieczy jak i ciał stałych, odnosi się do gęstości bezwzględnej wody pozostającej pod ciśnieniem 101 325 Pa w temperaturze 4°C, podstawowe znaczenie w densymetrii mają granice niepewności, z jaką znane są wartości gęstości wody. Wiarygodność wartości bezwzględnej gęstości wody zależy od zachowania warunków zadanej temperatury, składu izotopowego wody i od zawartości rozpuszczonych w niej gazów. Zgodnie z opinią IUPAC [2], gęstość wody jest znana z niepewności 10^{-2} kgm^{-3}.

Jakkolwiek rozdzielczość i powtarzalność niektórych metod densymetrycznych sięga 10^{-4} kgm^{-3} (np. w pomiarach różnic gęstości metodą flotacji) to jednak, ze względu na zmienność składu izotopowego wody, niepewność metod pomiarowych odniesionych do wody ograniczona jest do 10^{-2} kgm^{-3}.

1.1. Metody pomiaru gęstości i wzorce densymetryczne

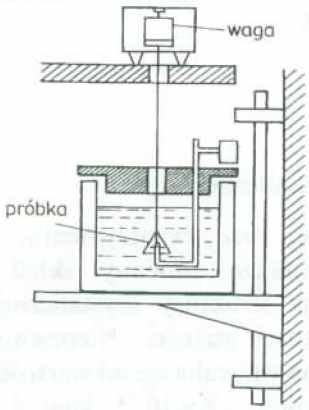
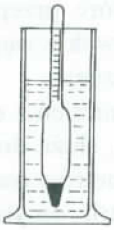
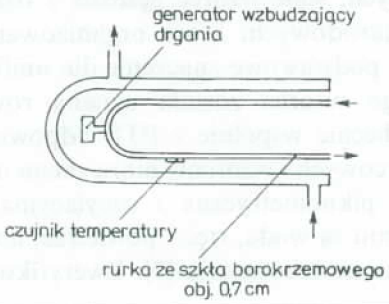
Metody densymetrii sklasyfikować można według dwóch kryteriów podziału.

Podział stosowany obecnie w praktyce metod pomiaru gęstości według rodzaju zjawisk fizycznych, jakie metody te wykorzystują, ilustruje tablica 1. Dla metrologa bardziej interesujący jest drugi podział metod: według błędów, poprawności i niepewności wskazań przyrządów pomiarowych, tj. według ich wartości metrologicznej.

Wzorcem definicyjnym i zarazen najdokładniejszym w densymetrii jest monokryształ krzemu o dokładnie zmierzonej, metodami bezpośrenimi (np. interferometrem laserowym i wagą) objętości i masie. Wybór monokryształu krzemu nie jest przypadkowy, ponieważ gęstość krzemu, ρ_k jest ściśle opisana przez równanie

[8] IAPWS — International Association for the Properties of Water and Steam

T a b e l a 1. Metody pomiarowe densymetrii

Zasada pomiarowa	Charakterystyka
ważenie hydrostatyczne ciał stałych 	kolejne ważenia: (a) próbki ciała stałego w powietrzu o gęstości ρ_p (b) próbki wraz z szalką imersyjną w cieczy o znanej gęstości ρ_w (c) szalki imersyjnej cieczy w znanej gęstości ρ_w [38] $$\rho_x = \frac{\rho_w}{1-\left[\frac{m_{poz}}{m_x}\left(1-\frac{\rho_p}{\rho_{odw}}\right)\right]}$$ gdzie: m_{poz} — różnica mas szalki z próbką i bez próbki, m_x — masa próbki w warunkach próżni, ρ_{odw} — gęstość odważników
piknometr do cieczy	porównanie mas jednakowych objętości cieczy badanej i wody (o gęstości znanej w danych warunkach fizycznych) przez ważenie ich w piknometrze o znanej objętości i masie [7]
areometr 	pomiar głębokości zanurzenia w badanej cieczy areometru (o dobranej masie i wymiarach), który jest swobodnym pływakiem ustawiającym się pionowo: odczyty gęstości z podziałki na trzpieniu areometru wymagają poprawek na temperaturę i napięcie powierzchniowe
densymetr oscylacyjny (z wibrującą rurką) 	wykorzystuje się zasadę pomiarową A. Paara [39] wzbudzania rezonansowych drgań mechanicznych szklanej U rurki wypełnionej badaną cieczą: porównuje się zmianę okresów drgań τ oscylującego układu po wypełnieniu rurki najpierw cieczą wzorcową o gęstości ρ_o, a potem cieczą badaną o gęstości ρ_x; wówczas dla przyrządu o stałej K: $$\rho_x - \rho_o = K(\tau_x^2 - \tau_o^2)$$
metoda radiacyjna	wykorzystuje się zjawisko zależności stopnia osłabienia promieniowania γ przy przechodzeniu przez ciecz, od gęstości tej cieczy [43].

fizyczne wiążące stałą Avogadro N_A, średnią masę molową krzemu M i parametry sieci krystalicznej krzemu [3]:

$$N_A = \frac{M/\rho_k}{V_O/n}$$

gdzie:

V_O — objętość komórki sieciowej;
n — liczba atomów w komórce sieci krystalicznej.

Z równania tego można by korzystać bez eksperymentu, przypisując gęstości krzemu wartości teoretyczne, jednakże zmienny skład izotopowy krzemu, obecność zanieczyszczeń i dyslokacja struktury krystalicznej powodują konieczność sprawdzania teoretycznych wartości gęstości. Niepewność wartości gęstości przypisywanej stałym wzorcom krzemowym waha się od wartości $\pm 2 \times 10^{-3}$ kgm^{-3} (uzyskanej w PTB[9]) [4], do wartości $\pm 8 \times 10^{-4}$ kgm^{-3}, (uzyskanej w NRLM[10]) [5].

Etalony krzemowe najwyższej dokładności służą do wzorcowania (tj. dalszego przenoszenia jednostki gęstości) mniej dokładnych etalonów wtórnych, którymi są kule lub cylindry wykonane ze szkła lub Zeroduru [6], a także pływaki z węglika wolframu. Wzorcowania etalonów wtórnych dokonuje się przez porównawcze ważenie hydrostatyczne, w cieczy innej niż woda [7], z oszacowaną niepewnością pomiaru $\pm 5 \times 10^{-3}$ kgm^{-3}. Etalony wtórne w postaci stałych wzorców służą do dalszego wzorcowania cieczy densymetrycznych, które przeprowadza się również metodą ważenia hydrostatycznego. Na przykład, pływak z węglika wolframu stosowany jest w PTB do wzorcowania rtęci densymetrycznej.

Ciecze densymetryczne powiązane łańcuchem odniesień z etalonem krzemowym (spełniającym zwykle funkcję etalonu państwowego), służą do wzorcowania piknometrów o niepewności ca. $\pm 0{,}03$ kgm^{-3} oraz densymetrów oscylacyjnych o niepewności $\pm 0{,}1$ kgm^{-3}. Ciekawe jest, że w densymetrii oscylacyjnej jako wzorzec densymetryczny stosowane jest powietrze.

Dla wyeliminowania błędów systematycznych, stałe wzorce gęstości z różnych krajów uczestniczą w komparacjach międzynarodowych, które organizowane są przez BIPM. Stałe wzorce gęstości mają zatem podstawowe znaczenie dla unifikacji densymetrii i konieczność posiadania takiego wzorca została uznana również w GUM w Warszawie, gdzie prowadzi się obecnie wspólnie z PTB odpowiednie badania [8]. W łańcuchu porównań metod wzorcowych i wzorców biorą zatem udział zarówno metody ważenia hydrostatycznego, piknometryczna i oscylacyjna, jak i wzorce densymetryczne, którymi oprócz krzemu są woda, rtęć i powietrze, a także ciecze organiczne certyfikowane przez uprawnione laboratoria [7]. Zweryfikowane

[9] PTB — Physikalisch Technische Bundestanstalt; Braunschweig
[10] NRLM — National Research Laboratory of Metrology; Tsukuba

T a b e l a 2. Gęstość bezwzględna ρ w $kg \cdot m^{-3}$ pod ciśnieniem 1013,25 hPa, w funkcji temperatury t w °C, w skali ITS 90

t	ρ rtęci wg [13] czyszczonej wg IUPAC [2]	ρ wody nasyconej powietrzem wg [11]	ρ powietrza przy udziale molowym $CO_2 = 0{,}0004$ i wilg. wzgl. 50% wg [1]
15,0	13558,13	999,096	1,2215
15,5		999,019	1,2192
16,0	13555,68	998,940	1,2170
16,5		998,857	1,2147
17,0	13553,22	998,772	1,2126
17,5		998,683	1,2103
18,0	13550,76	998,592	1,2080
18,5		998,499	1,2059
19,0	13548,31	998,402	1,2037
19,5		998,303	1,2014
20,0	13545,85	998,201	1,1992
20,5		998,096	1,1970
21,0	13543,40	997,989	1,1948
21,5		997,879	1,1926
22,0	13540,95	997,767	1,1904
22,5		997,652	1,1882
23,0	13538,49	997,535	1,1860
23,5		997,415	1,1838
24,0	13536,04	997,293	1,1816
24,5		997,168	1,1799
25,0	13533,59	997,041	1,1772

(wzorcowe) wartości gęstości wody, rtęci i powietrza podano w tablicy 2, natomiast omówienie źródeł literaturowych, z których dane te pochodzą, podają dalsze podrozdziały.

1.1.1. Woda

Mankamentem wody jako wzorca densymetrycznego jest uzależnienie jej gęstości od składu izotopowego. Jednakże szukając jakiegoś rozwiązania zauważono, że woda morska ma tak stabilny skład izotopowy, że jego wahania nie powodują zmian gęstości większych niż $\pm 1 \times 10^{-3}$ kgm^{-3}. Girard i Manache [9] wprowadzili w latach sześćdziesiątych pojęcie średniej wody oceanicznej (ang. Standard Mean Ocean Water), która służy jako woda odniesienia w precyzyjnych pomiarach gęstości, np. w międzynarodowych komparacjach stałych wzorców gęstości organizowanych przez BIPM [10]. Wodę SMOW o podanym składzie izotopowym rozprowadza Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej IAEA[11] w Wiedniu, w próbkach po 100 cm^3. W praktyce metrologicznej stosuje się ją jako wzorzec do wyznaczania (z analizy izotopowej) poprawek upodabniających stosowaną aktualnie w pomiarach densy-

[11] IAEA — International Atomic Energy Agency

metrycznych wodę, do wody SMOW. Procedurę otrzymywania wody o gęstości bardzo zbliżonej do wody SMOW, a także zależności gęstości wody SMOW od temperatury w skali IPTS 68 podaje zalecenie IUPAC [2]. Powyższą zależność od temperatury w skali ITS 90 potwierdzono eksperymentalnie w 1994 r. [42], uzyskując zgodność gęstości w granicach 2×10^{-6}.

W nieetalonowych pomiarach, w których stosuje się wodę o przypadkowym składzie izotopowym, można korzystać ze stabelaryzowanych wartości gęstości (tab. 2) w skali ITS 90 dla:

— wody nasyconej powietrzem (dane zalecane przez NIST [12]) do stosowania w wolumetrii i piknometrii [11],

— wody nasyconej powietrzem i wody wolnej od powietrza (dane zalecane przez PTB [12]).

Zalecany sposób przygotowywania wody densymetrycznej np. do wzorcowania piknometrów podają przepisy metrologiczne GUM. Powinna to być woda o 1 stopniu czystości, przygotowana zgodnie z normą ISO 3696 – 87.

1.1.2. Rtęć

Rtęć densymetryczną powinien charakteryzować określony skład izotopowy i minimalne stężenie zanieczyszczeń (tabela 3), których przekroczenie powoduje zmiany gęstości rtęci rzędu 10^{-2} kgm^{-3}. Rtęć składa się z izotopów o liczbach masowych 196, 198, 199, 200, 201, 202 oraz 204 i zmiana o 0,005% wartości udziału jednego lub dwóch izotopów mogłaby spowodować zmianę gęstości rtęci ca. 10^{-2} kgm^{-3}. Rtęć densymetryczną, wg zalecenia IUPAC, traktuje się rozcieńczonym kwasem azotowym, myje wodą i destyluje pod ciśnieniem 3 kPa. Rtęć densymetryczna stosowana jest również w szerszym zakresie temperatury. W pracy Ambrose'go z 1990 r. [13], znaleźć można wartości gęstości rtęci w zakresie od −20°C do 100°C, w skali temperatury ITS 90.

T a b e l a 3. Dopuszczalne udziały masowe c w ppm_{wag} zanieczyszczeń rtęci wg [2]

Metal	c	Metal	c
platyna	2,7	cyna	1,1
złoto	3,4	żelazo	1,4
cynk	1,5	sód	0,13
miedź	1,9	wapń	0,13
ołów	4,3	glin	0,25

1.1.3. Ciecze organiczne

Wzorcami densymetrycznymi są również niektóre czyste, ciekłe węglowodory. Są one certyfikowane metodą ważenia hydrostatycznego (z niepewnością ± 0.01 kgm^{-3})

[12] NIST — National Institute of Standards and Technology — Gaithersburg

lub piknometryczną (z niepewnością $\pm 0{,}08$ kgm^{-3}) [7]. Najczęściej spotykane w katalogach wzorce densymetryczne obejmują zakres od 700 do 1623 kgm^{-3} i można je stosować w temperaturze od 5 do 50°C. Wytwarzane są one również w Laboratorium Wzorców Gęstości w GUM w Warszawie. Okres ważności ciekłych wzorców densymetrycznych wynosi od 6 miesięcy do 2 (dla etanolu).

1.1.4. Powietrze

Stosowanie zweryfikowanych, według najnowszej wiedzy, danych termodynamicznych dla powietrza jest w densymetrii niezwykle ważne. Podczas ważenia hydrostatycznego, które zapewniałoby dokładność $\pm 0{,}01$ kgm^{-3} oraz pomiarów piknometrycznych, z niepewnością mniejszą niż $\pm 0{,}03$ kgm^{-3}, trzeba obliczyć poprawki na wypór powietrza. Należy wówczas obliczać gęstość powietrza zgodnie z zaleceniem BIPM z 1981 r. [14], uwzględniając, że zalecenie to zostało zweryfikowane przez Davis'a w 1992 r. [1]. Obowiązujące od 1981 r. równanie na gęstość powietrza wilgotnego, w którym udział molowy CO_2 nie przekracza 0,0004, Davis przeliczył na skalę ITS 90, z uwzględnieniem wartości stałej gazowej R z 1983 r. oraz równań Wexler'a Hyland'a z 1986 r. dla pary wodnej nasyconej. Korzystając z podanych przez Davis'a równań można wyliczyć gęstość powietrza w aktualnych warunkach wilgotności i stosować te dane przy kalibracji powietrzem densymetru oscylacyjnego.

2. WISKOZYMETRIA

Definicja lepkości oparta jest na prawie Newtona opublikowanym w *Principia Mathematica* w 1687 r., a zinterpretowanym matematycznie w przestrzeni trójwymiarowej przez Stokesa dopiero w 1845 r. [15].

Znana jest jego postać w jednym wymiarze:

$$\tau_{yx} = \eta\dot{\gamma}$$

gdzie: naprężenie styczne $\tau_{yx} = \frac{F_x}{S}$,

prędkość ścinania $\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy}$.

Lepkość dynamiczna η stanowi zatem współczynnik proporcjonalności równania lepkości, które określa wartość siły stycznej F_x, przyłożonej do warstwy o jednostkowej powierzchni S, jaka powoduje przepływ laminarny o jednostkowym gradiencie prędkości dv_x/dy skierowanym prostopadle do warstwy.

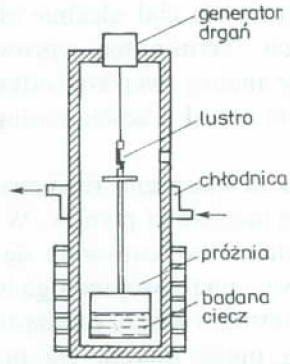
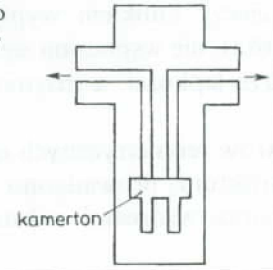
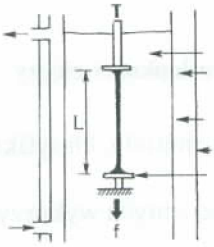
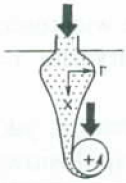
Jest to równanie, które spełnia jedynie określona grupa płynów. Są to gazy i ciecze małocząsteczkowe jak woda i oleje mineralne, ciekłe węglowodory — noszące nazwy cieczy newtonowskich. Pomiary lepkości cieczy newtonowskich wchodzą w zakres wiskozymetrii.

Jednakże wiele różnych płynów, jak koloidy, polimery, szkła, pasty, farby i środki spożywcze nie stosują się do prawa Newtona, w całym zakresie prędkości ścinania lub

T a b e l a 4. Metody pomiarowe

Zasada pomiarowa	Typy	Zastosowanie
A. strumień objętości ciągniony — powierzchnie ślizgowe	z płytkami ślizgowymi	ciecze nienewtonowskie asfalty, polimery
— opadające ciało	z opadającym prętem lub igłą	ciecze nienewtonowskie; szkło, polimery
	wg prawa Stokes'a; wisk. Höpplera; wiskowaga	ciecze newtonowskie; zakres: $(1-10^5)$ Pa s
— współosiowo obracające się (lub oscylujące) cylindry	a) wg Couette'a (z wirującym cylindrem zewnętrznym) b) wg Searle (z rującym cylindrem wewn.)	ciecze newtonowskie i nienewtonowskie; z. pomiarowe: a) $(10^{-2}-1)$ Pa s b) $(1-10^2)$ Pa s
— j.w. stożek i płytka	wg Wellsa — Brookfielda	
— j.w. równoległe płytki	wg Mooney'a	ciecze nienewtonowskie wysokolepkie
B. strumień objętości pod ciśnieniem — przepływ przez kapilarę (a) pod ciśnieniem słupa cieczy (b) pod kontrolowanym ciśnieniem	laboratoryjne: — wg Ubbelohde — wg Pinkiewicza — wg Cannona — z odwrotnym przepływem — kubki wypływowe	ciecze newtonowskie; zakres: $(10^{-4}-10^{-2})$ Pa s
	przemysłowe: — przy dużej szybkości ścinania — z oscylacyjnym przetłaczaniem	ciecze nienewtonowskie
— przepływ przez szczelinę	z dodatkowym pomiarem gradientu ciśnienia	ciecze nienewtonowskie wysokolepkie

wiskozymetrii i reometrii [15, 30, 26]

Zasada pomiarowa	Typy	Zastosowanie
C. oscylacyjne z obserwacją tłumienia drgań naczynia wypełnionego badaną cieczą 	wg Kestina-Newell'a pomiar w temperaturze do 1275 K	ciecze newtonowskie i nienewtonowskie zakres pomiarowy (10^{-5}–1) Pa s stosowane do pomiaru lepkości i własności reologicznych cieczy
— ciała zanurzonego w badanej cieczy 	— z drgającym drutem — kamertonem — kryształem kwarcu	— w wysokich temperaturach — pod wysokim ciśnieniem
D. strumień objętości lub próbka — wydłużane lub ściskane — wydłużanie pręta 	wg Littletona	ciecze nienewtonowskie wysokolepkie
— przędzenie nici 		

Oznaczenia: x, y, z — kierunki działania sił
ρ_f — gęstość cieczy
ρ_b — gęstość materiału kulki
$2R, 2r$ — średnice
θ — kąt obrotu
L — długość

jego części. Ciecze nie stosujące się do prawa Newtona noszą nazwę cieczy nienewtonowskich. Własności niektórych z nich zbliżone są do ciał elestycznych, dla których obowiązuje prawo Hook'a (siła i odkształcenie są do siebie proporcjonalne, co wyraża wzór $\tau = G\gamma$, gdzie G oznacza współczynnik sprężystości podłużnej). Właściwościami o charakterze pośrednim dla ciał idealnie elestycznych i dla cieczy idealnie lepkich zajmuje się reologia. Termin ten wprowadził w 1920 r. E. Bingham i w praktyce nauka ta zajmuje się analizą związków odkształceń zarówno materiałów, jak i cieczy, oraz działających na nie sił. Częścią reologii jest reometria — nauka o pomiarach tych zależności.

Tak więc, wiskozymetrię uważać można za klasyczną reometrię tak, jak ciecze newtonowskie stanowią podstawę klasycznej mechaniki płynów. W starszej literaturze termin wiskozymetr był ugruntowany, chociaż wykonywało się na nim badania wchodzące w zakres reometrii. Jednakże z uwagi na rozwój reologii istnieje w literaturze współczesnej tendencja do zastępowania terminu wiskozymetry terminem reometry, lub też pomijanie obu tych nazw przy opisie metod. Na przykład, w znormalizowanym opisie pomiaru własności cieczy kubkiem wypływowym (zwanym dotychczas wiskozymetrem typu kubek Forda), nie wspomina się obecnie (w normie PN EN 535 ISO 2431 z 1994 r.) o pomiarze lepkości, a jedynie o pomiarze czasu wypływu cieczy.

Ze względu na dużą przydatność pomiarów reometrycznych np. do wyznaczania ciężaru cząsteczkowego polimerów i ich struktury, prowadzono również prace nad wzorcami cieczy nienewtonowskich [16] oraz wzorcami substancji o określonej lepkosprężystości [17].

2.1. Metody pomiaru lepkości cieczy

Stosowane w reometrii i wiskozymetrii metody klasyfikuje się według różnych kryteriów.

Pierwszym jest podział według zjawisk fizycznych wykorzystywanych przy pomiarach. Charakteryzuje je tabela 4.

Drugim jest podział według mierzonych wielkości:

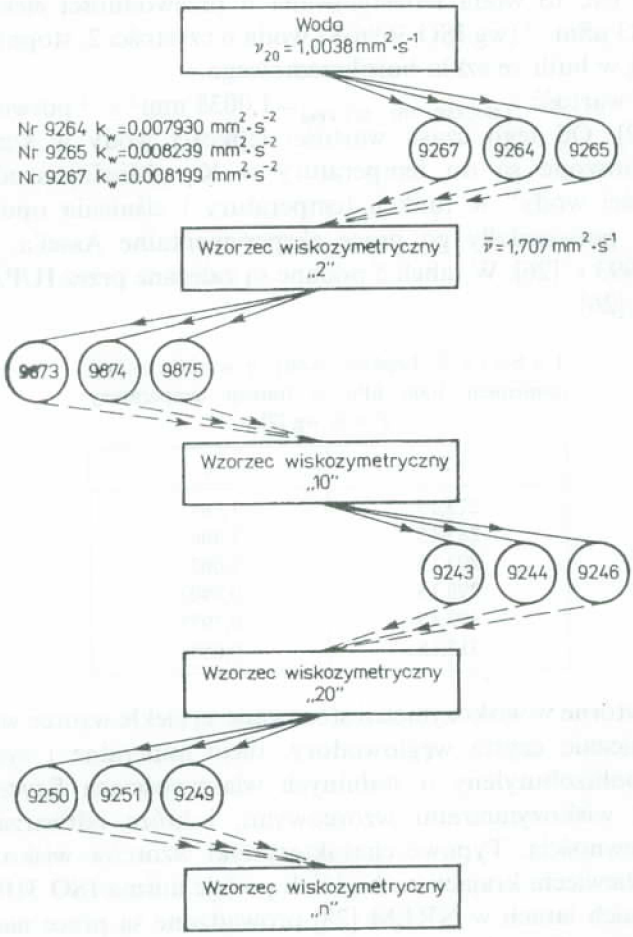
- przyrządy mierzące lepkość kinematyczną $\nu = \eta/\rho$, jak np. wiskozymetry kapilarne,
- przyrządy mierzące lepkość dynamiczną η, jak: wiskozymetry z opadającym ciałem, wiskozymetry rotacyjne ze współosiowymi cylindrami,
- przyrządy mierzące wielkości pochodne lepkości, np. °E — stopnia Englera, czas wypływu cieczy i inne wskaźniki lepkości,
- reometry mierzące własności reologiczne cieczy, np. krzywe płynięcia.

Trzeci sposób podziału oparty jest na ocenie metrologicznej wartości metod. Najdokładniejszymi przyrządami do pomiaru lepkości cieczy są wiskozometry kapilarne z długimi kapilarami, tj. wiskozymetry typu Master Viscometers [18].

2.2. Wiskozymetry wzorcowe i wzorce wiskozymetryczne

Model fizyczny pomiaru lepkości wiskozymetrami kapilarnymi oparty jest na prawie Hagen–Poiseuille'a z 1856 r. Jest on uznany za tak dokładny, że istniały próby budowy wiskozymetru absolutnego typu kapilarnego. Ścisłość prawa Hagen–Poiseuille'a potwierdził w 1890 r. Couette (konstruktor wikozymetru rotacyjnego z obracającym się cylindrem zewnętrznym) [15]. Absolutny wiskozymetr rotacyjny budowany jest obecnie w PTB [19].

Jako wiskozymetry wzorcowe MV (Master Viscometers) uznane zostały przez OIML [20] wiskozymetry z kapilarami o długości powyżej 300 mm, natomiast wg ASTM [18] powinny mieć one kapilary nie krótsze niż 400 mm. W GUM w Warszawie jako wzorcowe stosowane są wiskozymetry z kapilarami o długości 400 mm oraz 500 mm.



Rys. 1. Wzorcowanie długich wiskozymetrów metodą step-up [21]
(——— wyznaczanie stałej wiskozymetru np. stałej k_w=0,07930 mm² s⁻² wiskozymetru o nr 9264, – – – pomiar lepkości kinematycznej ν oleju stosowanego w następnym kroku jako wzorzec)

Zestaw etalonowy długich wiskozymetrów zawiera kilkadziesiąt przyrzadów, przeważnie wiskozymetrów typu Ubbelohde'go z kapilarami o równomiernie wzrastających (lecz powtarzających się trzykrotnie) średnicach. Zestaw ten wzorcuje się tzw. metodą „step-up", której schemat podaje rys. 1, a dokładniejszy opis [21].

Zestaw wiskozymetrów MV wzorcowany jest zawsze przy użyciu wody, jako wzorca pierwotnego. Wartość lepkości $\nu = 1{,}0038\ mm^2\ s^{-1}$ w 20°C zmierzona w 1952 r. przez Swindells'a [22] uznana została przez ISO [23] za wartość odniesienia. Potwierdził ją w 1993 r. Torklep [24]. Zalecenie o wartości lepkości ISO nie zostało dotychczas zmienione formalnie, choć odnosi się do temperatury w skali IPTS 68. W laboratorium wiskozymetrii w PTB przyjmowana jest przeliczona w skali ITS 90 wartość lepkości wody $\nu = 1{,}0035\ mm^2\ s^{-1}$, lecz nie została ona jeszcze zaaprobowana przez ISO. Sposób przygotowania wody wiskozymetrycznej podaje projekt zalecenia OIML [20]. Ma być to woda redestylowana o przewodności elektrolitycznej nie przekraczającej 83 μSm^{-1} (wg ISO 3696-87 woda o czystości 2. stopnia). Powinno się przechowywać ją w butli ze szkła borokrzemowego.

W roku 1980 wartość $\nu_{(293{,}15K;\ 101{,}325\ kPa)} = 1{,}0038\ mm^2\ s^{-1}$ potwierdzona została przez IUPAC [2]. Od tego czasu wartości lepkości wody w szerszym zakresie temperatury odnoszone są do temperatury w K. „Międzynarodowy wzór do obliczania lepkości wody" w funkcji temperatury i ciśnienia opublikował IAPS w 1980 r. [25] i potwierdziły go prace eksperymentalne Assel'a, Polimatidion'a i Wakehema w 1993 r. [26]. W tabeli 5 podane są zalecane przez IUPAC [2] wartości $\eta = f(t)$, zgodne z [26].

Tabela 5. Lepkość wody η w mPa s pod ciśnieniem 1000 hPa w funkcji temperatury T w K wg [2]

T	η
273,15	1,787
283,15	1,306
293,15	1,002
298,15	0,8903
303,15	0,7975
313,15	0,6531

Jako wzorce wtórne w wiskozymetrii stosowane są ciekłe wzorce wiskozymetryczne. Są to: chemicznie czyste węglowodory, oleje mineralne i syntetyczne oraz polibutyny lub poliizobutyleny o stabilnych właściwościach fizycznych, których lepkość zbadano wiskozymetrami wzorcowymi, i które odtwarzają tę wartość z określoną niepewnością. Typowe charakterystyki wzorców wiskozometrycznych stosowanych w dziewięciu krajach zachodnich podaje norma ISO 3105 — 1994 [27].

Choć w ostatnich latach w NRLM [28] prowadzone są prace nad znalezieniem najlepszych wzorców do wyliczania lepkości olejów wzorcowych w różnych temperaturach, to jednak wzorce wiskozymetryczne, zgodnie z zaleceniami OIML [20] certyfikuje się w każdej temperaturze indywidualnie. Według tego samego projektu

zalecenia, zakres temperatury dla wzorców obejmuje 15°C do 100°C, jednakże według kontrpropozycji PTB z 1994 r. [29], wzorce wiskozymetryczne byłyby certyfikowane w temperaturze od −40°C do 150°C pod ciśnieniem 0,1 MPa do 10 MPa. Uzasadnieniem tej propozycji mogą być zgłoszone ostatnio potrzeby na wzorce wiskozymetryczne, które stosowane są również do wzorcowania przemysłowych reometrów. Na przykład, o takiej potrzebie wspomina prospekt oscylacyjnego wiskozymetru typu „on-line" firmy Solartron, typ 7827 na zakres temperatury (−50°C − +160°C) i ciśnienia (do 17,7 MPa).

W GUM w Warszawie wytwarzane są wzorce o lepkości od 2 do 60 000 $mm^2 s^{-1}$, certyfikowanej z niepewnością od ±0,1% do ±0,7% oraz od 300 000 do 2 500 000 $mm^2 s^{-1}$ — z niepewnością od ±1% do ±2%.

Ważne znaczenie w reometrii i wiskozymetrii mają porównania międzylaboratoryjne wzorców i wzorcowych metod pomiarowych.

Wzorce reometryczne (stopionych żużli w temperaturze ca. 1500°C) porównywane były w 1991 r. przez Francję, Niemcy, Japonię, Holandię i Wielką Brytanię z inicjatywy NPL[13] i w jego laboratoriach [30].

Typowe wzorce wiskozymetryczne w zakresie średnich i niskich lepkości porównywane są od roku 1993 w ramach EUROMET-u. Laboratoria biorące udział w komparacjach międzynarodowych muszą reprezentować wysoki poziom metrologiczny. Wymagania dla laboratoriów nie są wyraźnie sprecyzowane, ale np. norma ASTM 2162-86 [18] mówi, że przy wytwarzaniu wzorców wiskozymetrycznych odtwarzalność pomiarów lepkości nie powinna być gorsza niż 0,35%, a powtarzalność 0,1%. Przeanalizowane w 1993 r. w GUM [21] odpowiednie wartości wynoszą: odtwarzalność 0,26% i powtarzalność 0,075%. Również pod auspicjami ASTM prowadzone są już od 1959 r. międzynarodowe porównania precyzji pomiaru lepkości metodą kapilarną, uzyskiwanej w laboratoriach metrologicznych kilkudziesięciu krajów. W porównaniach tych bierze od kilku lat udział laboratorium wiskozymetrii GUM-u, uzyskując dobre wyniki [21].

2.2.1. Tensjometria

Napięcie powierzchniowe σ w J m^{-2} lub N m^{-1}, stanowi pracę tworzenia jednostkowego pola powierzchni rozdziału faz (np. cieczy i własnej pary nasyconej) znajdujących się w stanie równowagi termodynamicznej. Nierównomierne zagęszczenie cząstek cieczy w przestrzeni ograniczającej granicę faz i złożona dynamika gradientów ciśnień ukierunkowanych prostopadle i stycznie do powierzchni cieczy, powodują jej zakrzywienie. Procesowi towarzyszy ściskanie cząsteczek cieczy i wzrost ciśnienia pod jej powierzchnią, następujący dopóty, dopóki siły ściskające nie zostaną zrównoważone przez napięcie powierzchniowe odpowiadające danemu promieniowi krzywizny. Taki przyrost ciśnienia nosi nazwę ciśnienia kapilarnego P_σ, wytworzonego przez napięcie powierzchniowe σ. Zjawisko to opisuje równanie Young'a i Lap-

[13] NPL — National Physical Laboratory — Teddington

lace'a [31], a jego szczególne rozwiązanie dla płaszczyzny: średniej pomocniczej krzywizny o promieniu r, ma znaną postać $P_\sigma = 2\sigma/r$. Równanie to stanowi model matematyczny metod pomiaru napięcia powierzchniowego.

2.3. Wzorcowe metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Metodą absolutną w tensjometrii jest metoda wzniesienia kapilarnego. Technikę eksperymantalną tej metody opracowali w latach dwudziestych Richards i Carver [32]. Metoda oparta jest na obserwacji zjawiska zwilżania rurki kapilarnej cieczą. Po zanurzeniu kapilary powstaje duża powierzchnia granicy faz (ciecz gaz). Pole tej powierzchni ciecz może zmniejszyć jedynie wznosząc się po ścianach kapilary. Miarą napięcia powierzchniowego przy znanych wartościach: gęstości cieczy i średnicy kapilary (dobranej do jej długości) jest maksymalne wzniesienie cieczy w kapilarze. Metodą tą wyznacza się wartości σ nawet z niepewnością $\pm 0{,}01$ mN m^{-1}.

Główną trudność metody stanowi dokładny pomiar średnicy kapilary na całej jej długości, który można wykonać metodą wagową [33]. Problem ten można ominąć, wyznaczając średnią wartości średnicy kapilary cieczą o znanym napięciu powierzchniowym. Sposób ten zaleca norma ISO 304-85 [34].

Najczęściej stosowaną w praktyce metodą pomiaru napięcia powierzchniowego jest metoda tensjometryczna (odrywania od powierzchni cieczy płytki Wilhelmy'ego, pierścienia lub strzemiączka), oparta na pomiarze masy cieczy podnoszonej, dzięki działaniu napięcia powierzchniowego. Metoda z płytką Wilhelmy'ego opisana jest prostym równaniem bez współczynników empirycznych, natomiast w metodach z pierścieniem i strzemiączkiem stosuje się trudne do wyznaczenia współczyniki korygujące. Są one konieczne, ponieważ somplikowane kształty podnoszonych powierzchni komplikują model zjawisk opisanych przez równanie Yung'a i Laplace'a. Kalibrację tensjometrów przeprowadza się przy użyciu odważników lub wzorców napięcia powierzchniowego. Niepewność pomiaru napięcia powierzchniowego tensjometrem z płytką Wilhelmy'ego szacuje się na $\pm 0{,}05$ mN m^{-1}, zaś pomiarom z pierścieniem lub strzemiączkiem przypisuje się niepewność większą [2], zbyt dużą wg IUPAC-u dla metody wzorcowej.

2.4. Wzorce napięcia powierzchniowego

Wzorcem napięcia powierzchniowego o szczególnym znaczniu jest woda, będąca w równowadze z parą wodną nad jej powierzchnią. Woda ta nosi nazwę wody tensjometrycznej. Sposób przygotowania wody tensjometrycznej o wartości σ od 71 do 72,8 mN m^{-1} w temperaturze 20°C oraz dodatkowe badania certyfikujące wodę (np. sprawdzanie, czy jej przydatność elektrolityczna nie przekracza 1 μS cm^{-1}), opisano w normie ISO 2456-86 [35]. Przy tym, jej inne właściwości fizykochemiczne powinny odpowiadać wymaganiom dla wody 2. stopnia czystości wg ISO 3696-87.

Sponsorowane przez IAPS badania eksperymentalne napięć powierzchniowych w szerokim zakresie temperatury, prowadzone były przez White'a w latach siedem-

dziesiątych. W badaniach tych uzyskano, stosując metodę wzniesienia kapilarnego, wartości σ w zakresie temperatury od 30 do 360°C, z niepewnością od $\pm 0{,}3\%$ (w 20°C) do $\pm 1{,}7\%$ (w 360°C).

W 1983 opublikowane zostały z inicjatywy IAPS *Międzynarodowe Tablice Napięć Powierzchniowych Wody* [36] w zakresie temperatury od 0,01°C do 374°C, w których przyjęto jako wartość odniesienia zalecaną przez wielu autorów wartość $\sigma = 72{,}75 \times 10^{-3}$ N m^{-1} w 20°C. Dane IAPS podaje tabela 6. Wyliczenia oparto na wzorze Van der Waalsa dla wody:

$$\sigma = B\left[\frac{T_k - T}{T_k}\right]^{\mu}\left[1 + b\frac{T_k - T}{T_k}\right]$$

gdzie: $B = 0{,}2358$ N m^{-1}; $\mu = 1{,}256$; $b = -0{,}625$

T a b e l a 6. Napięcie powierzchniowe wody $\sigma \times 10^{-3}$ w Nm^{-1} w funkcji temperatury t w °C oraz niepewność $\Delta\sigma \times 10^{-3}$, w Nm^{-1}, oszacowana z danych eksperymentalnych wg IAPS [36]

t	σ	$\Delta\sigma$
15	73,50	0,37
20	72,75	0,36
25	71,99	0,36
30	71,20	0,35

Są to dane w nieaktualnej obecnie skali temperatury, jednakże biorąc pod uwagę przytoczoną w tabeli 6 odtwarzalność przeanalizowanych danych eksperymantalnych, ich zmiana po przeliczeniu na skalę ITS 90 byłaby pomijalnie mała.

Wzorcami napięcia powierzchniowego są również czyste ciecze organiczne, których wartości σ znane są z literatury. W normie ISO 304-85 zalecono stosowanie jako wzorców tensjometrycznych dziesięciu cieczy, dla których podano wartości: napięć powierzchniowych i gęstości w temperaturze 20°C oraz temperatur wrzenia. W zbiorze cieczy wzorcowych najwyższe napięcie powierzchniowe ma gliceryna, 63,4 mN m^{-1}, a najniższe propanol-2, 21,7 mN m^{-1}.

W praktyce pomiarowej poszukuje się często wartości σ w temperaturach innych niż 20°C, to też trwają prace nad znalezieniem ścisłych równań opisujących zależność temperaturową. Przybliżone zależności $\sigma = f(T_k, T)$ podaje wzór Van der Waalsa, jednakże dokładniejszą, opartą na badaniach empirycznych postać równania wiążącego σ z wyrażeniem $x = \frac{(T_k - T)}{T_k}$ podał Semayajulu [37]. Równanie to obowiązuje od punktu potrójnego do temperatury krytycznej i Semayajulu sprawdził je dla sześciu wybranych cieczy.

PODSUMOWANIE

W prezentacji prac nad wzorcami w densymetrii, wiskozymetrii i tensjometrii starano się podać kierunki współpracy międzynarodowej nad doskonaleniem wzor-

ców i nad uzgadnianiem dla nich wartości odniesienia. Ponadto, podano wytyczne co do prawidłowego doboru wzorców do metod pomiaru, których przegląd podano w tabeli 1. i 4.

Zestawiono, zweryfikowane po wprowadzeniu skali temperatury ITS 90, dane gęstości podstawowych wzorców densymetrycznych, tj. wody, rtęci oraz powietrza (tab. 2).

Dane odniesienia dla wody jako wzorca wiskozymetrycznego podano w tabeli 5.

Dane dla wody tensjometrycznej nie zostały jeszcze skorygowane w odniesieniu do skali ITS 90, to też zestawiono dane z 1987 r., zalecane przez IAPS (tab. 6).

Omówiono również kierunki, w jakich biegną badania nad polepszeniem dokładności metod wzorcowych w densymetrii, wiskozymetrii i tensjometrii oraz badania nad poszerzeniem asortymentu certyfikowanych wzorców fizykochemicznych w tych dziedzinach, a w szczególności wzorców w wiskozymetrii i reometrii.

PODZIĘKOWANIE

Pragnę podziękować Pani mgr Elżbiecie Lenard za pomoc w opracowaniu danych dla densymetrii.

LITERATURA

1. Davis R.S.: *Metrologia*, V. 29, 1992, p. 67–70.
2. Marsch K.N.: IUPAC — Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-chemical Properties. Section: Density, Blackwell Scientific Publ. Ltd., 1987.
3. Seyfried P. i in.: *IEEE Transactions of Instrumentation and Measurement*, IM–36, 1987, str. 162–165.
4. Spieweck F., Kożdoń A., Wagenbreth H., Toth H., Hoburg D.: *PTB Mitteilungen*, 100, 1990, str. 169–173.
5. Ken — ichi Fujii, i in.: Bulletin of NRLM, 43, 1994, str. 32–37.
6. Balhorn R., Kochsiek M., Peuto A., Sacconi A.: *PTB-Abteilung Mechanik*, Bericht Me-64, 1985.
7. Sommer K.D., Fehlauer H., Poziemski J.: *Proceedings of the XIII IMEKO World Congress*, Torino, Vol. 3, 1994.
8. Kożdoń A., Spieweck F.: *PTB Mitteilungen*, 102, 1992, str. 3–7.
9. Girard R.S., Menache M.: *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 275B, 1972, str. 377.
10. Davis R.S: *Metrologia*, 27, 1990, str. 139–340.
11. Jones F.E., Harris L.G.: *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 97, 1992, str. 335–340.
12. Bettin H., Spieweck F.: *PTB Mitteilungen*, 100, 1990, str. 195–196.
13. Ambrose D.: *Metrologia*, 27, 1990, str. 245–247.
14. *Formule pour la determination de la masse volumique de l air humide*. Rapport BIPM-818.
15. Macosko W.C.: *Rheology Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, INC. New York, 1994.
16. Bauer H., Boese N.: *X International Congress on Rheology*, Sydney, 1, 1988, str. 177–179.
17. Bauer H., Boese N.: *Third European Rheology Conference*, Birmingham, 1990, str. 37–40.l
18. Norma ASTM D 2162-86 Standard Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards.
19. Broeke H.: Chapter in: *Theoretical and Applied Rheology*, Elsevier Scie. Publ., Brussels 1992, str. 1011.

20. OIML Draft Rec. *Liquid Standard Reference Materials of Viscosity for the Calibration and Verification of Viscometers*, 1993.
21. Kostyrko K., Milewska-Płosińska E., Miecznikowska W., Pietrzykowska L.: *Normalizacja*, No 11–12, 1993, str. 16–21.
22. Swindells J.F., Coe Jr.J.R., Godfrey T.B.: *Journal of Res. NBS*, 48, No. 1, 1952, str. 1.
23. ISO Technical Report 3666 — 1977, *Viscosity of Water*.
24. Torklep K.: *Int. J. of Thermophysics*, 14, 1993, str. 989–991.
25. Sengers J.V., Waston J.T.R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1986, str. 1291–1314.
26. Assael M.J., Polimatidon S., Wakeham W.A.: *Int. J. of Thermophysics*, 14, 1993, str. 794–803.
27. Norma ISO 3105–94 *Glass capillary kinematic viscometer. Specification and operating instructions*.
28. Kurano Y., Kobayashi H., Yoshida K., Imai H.: *Bulletin of NRML*, 41, 1992, str. 287–301.
29. Bauer H., Broeke H.: Proposal for an OIML: *Newtonian viscosity standard specimens for the calibration and verification of viscometers*, 1994, niepublikowane.
30. Mills K.: *NPL — News*, No 372, 1992, str. 4–6.
31. Stenius P.: *Theory of the Ring and Wilhelmy Plate Methods*, Helsinki University of Technologly, Espoo 1993, niepublikowane.
32. Richards T.W., Carver E.K.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, str. 827.
33. Lenard E., P.W.: Prace Nauk., Konf., 1991, str. 41–42.
34. Norma ISO 304–85 *Surface active agents — Determination of Surface Tension by drawing up liquid films*.
35. Norma ISO 2456–86 *Surface active agents — Water used as a solvent for tests — Specification and test methods*.
36. Vorgraftic N.B., Volkow B.N., Voljak L.D.: *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, Vol. 12, 1983, str. 817–820.
37. Semayajulu G.R.: *Int. J. of Thermophysics*, Vol. 9, 1988, str. 559–566.
38. Mosca M., Pettoruso S., Pueto A.: *Proceedings of the XIII IMEKO World Congress*, Torino, Vol. 3, 1994, str. 2302–2308.
39. Ashcroft St. J., Booker D.R., Turner J.C.R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 86, 1990, str. 145–149.
40. Sommer K.D., Machovits A., Poziemski J., Steindl D., Toth H.: *PTB Mitteilungen*, Bd. 104, 1994, str. 13–16.
41. Tanaka M., Pueto A.: *Metrologia*, Vol. 31, 1994, str. 219–230.
42. Patterson J.B., Morris E.C.: *Metrologia*, Vol. 31 1994, str. 277–288.
43. Spieweck F., Bettin H.: *tm — Tech. Messen*, Bd. 59, 1992, str. 237–244.

UNIFORMITY OF DENSIMETRY, VISCOMETRY AND TENSIOMETRY IS ACHIEVED BY LINKING MEASUREMENTS TO THE CRM-s

Summary

The progress in estabilishing traceability for density ρ, viscosity η, and surface tension σ, measurements by using the internationally accepted CRM-s was described.

The measuring principles and CRM-s for measurement of ρ, η and σ, to be used in practice or recommended, were discussed and reviewed. The problem of comparisons between RM-s for measurement of density and viscosity was also reported. In viscometry field they are carried out under the auspices of the ASTM. Central Office of Measures in Warsaw is taking part in these comparisons with good results. The verified reference data for the density (in ITS 90) of water, mercury and air were collected. The special position of water as a CRM measurement of ρ, η and σ was indicated.