

## Влияние частичного смачивания на результаты поверки стеклянных ареометров для этанола

К. Н. ФИРСОВ

ООО «Шатлыгин и Ко», Харьков, Украина,  
e-mail: firsov.k.n@gmail.com

Рассмотрено влияние капиллярных свойств жидкостей при поверке рабочих ареометров для этилового спирта на нулевой отметке шкалы, соответствующей дистиллированной воде. Показана существенная разница значений поправок, полученных на этой отметке, при поверке методами сличения и гидростатического взвешивания. Установлено, что краевой угол смачивания на нулевой отметке зависит от диаметра стержня и значительно влияет на расхождение результатов поверки ареометра двумя указанными методами. Получена зависимость краевого угла смачивания от диаметра стержня.

**Ключевые слова:** ареометр, краевой угол смачивания, гидростатическое взвешивание, масса мениска.

The article discusses the influence of the capillary properties of liquids for verification of working hydrometer for ethanol at the level corresponding to the distilled water. The essential difference between the correction values that are obtained by comparison and hydrostatic weighing at the test point is shown. It is found that the contact angle at 0 vol.% point depending on the diameter of the stem and significantly affects the difference between the results of hydrometer verification methods. The dependence of the contact angle by the diameter of the stem was calculated.

**Key words:** hydrometer, contact angle, hydrostatic weighing, meniscus weight.

Наиболее распространённым и достаточно простым методом определения плотности жидкостей и концентраций растворов является применение стеклянных ареометров частичного погружения. В 2005 г. введена в действие методика поверки стеклянных ареометров [1], разработанная во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева взамен МИ 1914—88. Основным методом поверки принят метод гидростатического взвешивания (МГВ), а метод непосредственного сличения (МС) показаний поверяемого и эталонного ареометров, погружённых в одну поверочную жидкость, используется гораздо реже. В связи с этим приобретает актуальность производство ареометров на базе МГВ с целью повышения их точности. Для обеспечения единства измерений необходимо также сопоставление данных, полученных при поверке ареометров двумя методами — МС и МГВ.

Одно из слабых мест описанной методики — это расчёты на основе справочных данных о капиллярных свойствах жидкостей, в которых будет непосредственно эксплуатироваться ареометр, а именно — о поверхностном натяжении [2]. С одной стороны, методика [1] позволяет поверять ареометры и получать значения поправок для жидкостей любых типов в диапазоне плотностей 650—2000 кг/м<sup>3</sup>, а с другой — в вычислениях появляется дополнительная неопределённость, не всегда корректно учитывающая характеристики ареометров в реальных эксплуатационных растворах.

В условиях серийной градуировки рабочих ареометров для этилового спирта АСП-3 (0 — 40 об. %), выполненной на базе МГВ, обнаружено, что несоответствие поправок на нулевой отметке шкалы (дистиллированная вода) при поверке, проведённой с помощью МГВ и МС, достигает 1,5 об. %, при том что на отметках 10, 20, 30, 40 об. % существенной разницы показаний не наблюдается. Погрешность рабочих ареометров типа АСП-3 составляет 0,5 об. % при цене деления 1 об. % [3]. Такое расхождение результатов представляет серьёзную проблему при поверке на установках гидроста-

тического взвешивания конкретных ареометров, изготовленных с использованием МС и указанной методики расчётов.

Одним из возможных объяснений описанной проблемы является недостаточное смачивание дистиллированной водой стекла ареометра [4], так называемое частичное смачивание, когда краевой угол  $\theta$  смачивания в системе стекло—воздух—вода лежит в диапазоне  $0 < \theta < 90^\circ$ , т. е. силы адгезии больше сил когезии, но не настолько, чтобы обеспечить полное смачивание [5].

Согласно [1] влияние капиллярных свойств жидкости, как эксплуатационной, так и той, в которой непосредственно проводится поверка (этиловый спирт), учитывают при расчёте массы мениска, образующегося вокруг стержня ареометра, на поверяемой отметке. Имеем

$$m = \pi d \sigma / g; \quad (1)$$

$$m' = \pi d \sigma \cos \theta / g, \quad (2)$$

где  $m$ ,  $m'$  — массы менисков;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости (поверочной или эксплуатационной);  $d$  — диаметр стержня ареометра на поверяемой отметке.

В (1) сделано следующее допущение: жидкость, в которую помещен ареометр, полностью смачивает стержень, угол  $\theta = 0$  ( $\cos \theta = 1$ ), т. е. поверхность стержня ареометра считается абсолютно гладкой. Для большинства жидкостей, в которых эксплуатируются ареометры, такое допущение справедливо и никак не сказывается на значениях поправок. Однако в случае с поверкой небольших по размерам ареометров со стержнем относительно большого диаметра, работающих в жидкостях с высоким коэффициентом поверхностного натяжения (особенно в дистиллированной воде,  $\sigma = 72,6$  мН/м), влияние частичного смачивания необходимо учитывать [6, 7]. Описанные наблюдения согласуются с теорией П. А. Ребиндера [8] и свидетельствуют о возможном сложном микрорельефе (шероховатости) на поверхности стекла, вызывающем гистерезис смачивания [9].

Результаты эксперимента

| Номер образца | $d$ , мм | $m$ , г | $M_a$ , г | $\Pi_{\text{МГВ}}$ , об. % | $\Pi_{\text{МС}}$ , об. % | $\Delta\Pi$ , об. % | $m_x$ , г | $\cos \theta$ | $\theta$ , ° |
|---------------|----------|---------|-----------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------|---------------|--------------|
| 1_3.3         | 3,32     | 0,0772  | 24,4419   | 0,02                       | 0,35                      | 0,33                | 0,0105    | 0,8637        | 30,3         |
| 2_3.3         | 3,32     | 0,0772  | 24,2999   | 0,03                       | 0,37                      | 0,34                | 0,0108    | 0,8595        | 30,7         |
| 3_3.3         | 3,34     | 0,0778  | 24,2395   | -0,05                      | 0,22                      | 0,27                | 0,0086    | 0,8893        | 27,2         |
| 1_3.8         | 3,81     | 0,0886  | 24,4725   | -0,14                      | 0,41                      | 0,55                | 0,0175    | 0,8020        | 36,7         |
| 2_3.8         | 3,83     | 0,0891  | 24,7236   | -0,10                      | 0,55                      | 0,65                | 0,0207    | 0,7672        | 39,9         |
| 3_3.8         | 3,85     | 0,0896  | 24,9748   | 0,02                       | 0,73                      | 0,71                | 0,0226    | 0,7472        | 41,6         |
| 1_4.4         | 4,39     | 0,1020  | 24,3639   | -0,04                      | 0,75                      | 0,79                | 0,0252    | 0,7529        | 41,2         |
| 2_4.4         | 4,42     | 0,1028  | 24,2712   | -0,10                      | 0,80                      | 0,90                | 0,0287    | 0,7207        | 43,9         |
| 3_4.4         | 4,43     | 0,1030  | 24,3207   | -0,07                      | 0,72                      | 0,79                | 0,0252    | 0,7554        | 40,9         |
| 1_4.8         | 4,77     | 0,1109  | 24,0099   | 0,00                       | 1,02                      | 1,02                | 0,0325    | 0,7066        | 45,0         |
| 2_4.8         | 4,80     | 0,1116  | 24,3449   | -0,26                      | 0,80                      | 1,06                | 0,0338    | 0,6970        | 45,8         |
| 3_4.8         | 4,81     | 0,1119  | 24,1769   | -0,19                      | 0,84                      | 1,03                | 0,0329    | 0,7063        | 45,1         |
| 1_5.2         | 5,19     | 0,1207  | 23,0923   | -1,24                      | -0,19                     | 1,05                | 0,0335    | 0,7225        | 43,7         |
| 2_5.2         | 5,24     | 0,1219  | 23,6154   | -1,56                      | -0,29                     | 1,27                | 0,0405    | 0,6676        | 48,1         |
| 3_5.2         | 5,25     | 0,1221  | 24,1006   | -0,85                      | 0,24                      | 1,09                | 0,0348    | 0,7152        | 44,3         |
| 1_5.9         | 5,94     | 0,1382  | 23,9128   | 0,13                       | 1,64                      | 1,51                | 0,0482    | 0,6513        | 49,4         |
| 2_5.9         | 5,95     | 0,1383  | 23,9470   | 0,10                       | 1,74                      | 1,64                | 0,0523    | 0,6217        | 51,6         |
| 3_5.9         | 5,95     | 0,1383  | 23,8753   | 0,14                       | 1,70                      | 1,56                | 0,0498    | 0,6402        | 50,2         |

Преобразовав формулу для вычисления действительно значения плотности на поверяемой отметке шкалы ареометра из [1], подставив в неё (2), получим

$$\cos \theta_i = (V_0 (\rho_i - e) - M_a) g / (\pi d \sigma_i), \quad (3)$$

где  $\theta_i$ ,  $\rho_i$  — краевой угол смачивания стекла и плотность жидкости на поверяемой отметке;  $V_0$  — объём корпуса ареометра до нижней оцифрованной отметки;  $e$  — плотность воздуха;  $M_a$  — масса ареометра в воздухе;  $\sigma_i$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, в которой эксплуатируется ареометр, на поверяемой отметке.

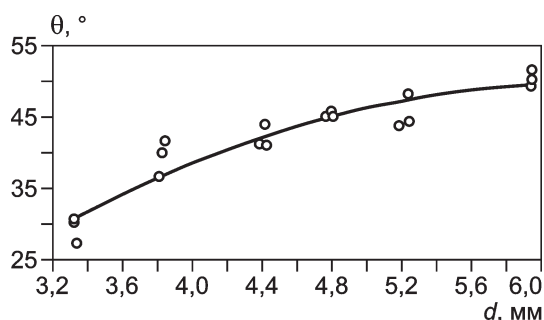


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания от диаметра стержня ареометра

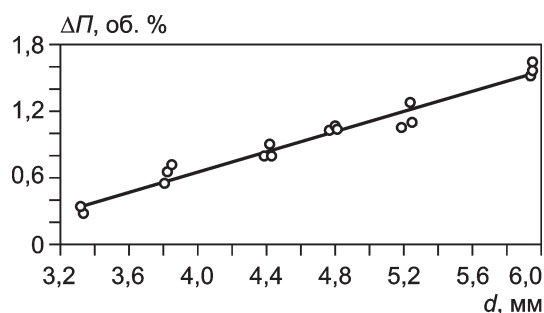


Рис. 2. Зависимость абсолютной погрешности методов поверки от диаметра стержня ареометра,  $\Delta\Pi = 0,4449d - 1,1247$ ;  $R^2 = 0,9547$

Из (3) следует, что угол  $\theta$  увеличивается, и, следовательно, жидкость будет хуже смачивать стержень при увеличении его диаметра и высоких значениях коэффициента поверхностного натяжения. Отдельно отметим, что разность  $V_0(\rho_i - e) - M_a$  в числителе (3), по сути, является массой мениска и определяется конструктивными особенностями ареометра. Согласно стандарту [3] конструктивно АСП-3 должен обладать следующими параметрами: общая длина — не более 220 мм; диаметр корпуса — не более 20 мм; диаметр стержня — не менее 5 мм; длина шкалы — не менее 50 мм. Диаметр стержня ареометра обычно составляет 5,2 мм, масса — около 23—25 г.

Для проверки влияния частичного смачивания на значения поправок рабочего ареометра АСП-3 были изготовлены экспериментальные приборы примерно одинаковой массы ( $24,18 \pm 0,8$ ) г со стержнями различных диаметров от 3,3 до 5,9 мм. Градуировку выполняли с использованием МГВ, в качестве образцов 1\_5.2, 2\_5.2, 3\_5.2 были взяты серийные ареометры, проградуированные с помощью МС. Согласно методике [1] для отметки шкалы, соответствующей 0 об. % ( $998,2 \text{ кг/м}^3$ ), определяли поправки  $\Pi_{\text{МГВ}}$ ,  $\Pi_{\text{МС}}$  двумя указанными методами, а затем их абсолютную разность  $\Delta\Pi = |\Pi_{\text{МС}} - \Pi_{\text{МГВ}}|$ .

Для каждого образца измерения проводили по три раза в течение трёх дней. Условия поверки: температура воздуха ( $20 \pm 0,7$ ) °С; влажность воздуха ( $31 \pm 3$ ) %; атмосферное давление ( $744 \pm 2$ ) мм рт. ст. ( $(991,92 \pm 2,7) \text{ гПа}$ ); температуры поверочных жидкостей ( $20 \pm 0,01$ ) °С (МГВ), ( $20 \pm 0,5$ ) °С (МС). Среднее квадратическое отклонение  $S$  результатов не превышало 0,007 (МГВ) и 0,034 (МС), что свидетельствует о достаточной воспроизводимости. Затем находили изменение массы мениска, соответствующее погрешности ареометра 0,1 об. %, по формуле

$$\Delta m = 0,1 Z \pi d^2 (\rho_i - e) / 4K,$$

где  $Z$  — средний градусный интервал шкалы;  $K \approx 0,99985$  — коэффициент, учитывающий аэростатическое вытеснение гирь.

По вычисленным значениям  $\Delta m$  определяли избыточную массу ареометра  $m_x = \Delta m \Delta\Pi / 0,1$ , соответствующую полученным погрешностям  $\Delta\Pi$ . Зная  $m_x$ , можно рассчитывать, насколько масса мениска  $m$  из (1) не соответствует реальной массе  $m'$  из (2), и с учётом равенства  $m_x = m - m'$  численно определять косинус краевого угла смачивания как  $\cos \theta = 1 - m_x / m$ .

Результаты эксперимента представлены в таблице. Существует тенденция уменьшения краевого угла смачивания (рис. 1) и, как следствие, снижения абсолютной погрешности ареометра при уменьшении диаметра стержня (рис. 2). Это можно объяснить снижением удельной поверхностной

энергии на границе твёрдое тело — жидкость из-за минимизации площади контакта и уменьшением области шероховатости стекла. При поверке эталонных спиртомеров АСП-1 (0 — 10 об. %) со стержнем диаметром 3,5 мм двумя методами были получены одинаковые поправки на отметке шкалы 0 об. %. Необходимо учесть, что масса и объём ареометра АСП-1 практически в четыре раза больше, чем АСП-3.

Для изучения влияния массы ареометра на разницу  $\Delta T$  поправок были изготовлены экспериментальные образцы спиртомеров массой около 98 г со стержнем диаметром 5,2 мм. После чего с помощью МГВ определялась их поправка и сравнивалась с поправкой серийных ареометров массой примерно 24 г. Было установлено, что изменение массы мениска на 0,001 г ареометра массой 97,8678 г приводит к изменению поправки на 0,01 об. %, тогда как для ареометра массой 23,3753 г это изменение составило 0,04 об. %. Таким образом, увеличение габаритных размеров ареометра пропорционально уменьшает вероятность возникновения погрешностей, связанных с расчётом массы мениска. Вычисленные по описанной методике на основании разницы поправок краевые углы смачивания составляют  $(38 \pm 3)^\circ$  для экспериментальных и  $(44 \pm 4)^\circ$  для серийных ареометров. В различных исследованиях [10] и справочных данных указаны краевые углы смачивания обычного стекла водой в пределах  $10\text{--}40^\circ$  для плоского стекла, и еще большие значения для криволинейных и сферических поверхностей. Это соотносится с полученными результатами и ещё раз подтверждает неполное смачивание стержня ареометра дистиллированной водой.

**Заключение.** При поверке рабочих ареометров для этилового спирта типа АСП-3 (0—40 об. %) с применением МГВ необходимо учитывать частичное смачивание стержня ареометра дистиллированной водой и рассчитывать массу мениска с учётом краевого угла смачивания. Косвенным методом установлена зависимость краевого угла смачивания от диаметра стержня ареометра в системе дистиллированная вода — воздух — стекло (стержень ареометра)  $\theta = -2,1449d^2 + 26,749d - 34,025$  ( $R^2 = 0,8506$ ).

На основании проведённых исследований в процессе производства ареометров рекомендуется при прочих равных условиях отдавать предпочтение стержням меньших

диаметров при конструировании и изготовлении небольших по массе ареометров, работающих в жидкостях с высоким коэффициентом поверхностного натяжения.

С целью снижения возможности возникновения спорных ситуаций в центрах стандартизации и метрологии рекомендуется внести правки в новые редакции методики поверки ареометров касательно влияния краевого угла смачивания при поверке ареометров определённых типов.

## Литература

1. **Р 50.2.041—2004.** Ареометры стеклянные. Методика поверки.
2. **ГОСТ 8.428—81.** ГСИ. Ареометры. Значения коэффициентов поверхностного натяжения жидкостей.
3. **ГОСТ 18481—81.** Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия.
4. **Гаузнер С. И., Кивилис С. С., Осокина А. П., Павловский А. Н.** Измерение массы, объёма и плотности: Учебник. М.: Изд-во стандартов, 1982.
5. **Готовцев В. М., Румянцев А. Н.** Механизм растекания жидкости по твердой поверхности // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 9—2. С. 312—317.
6. **Mohamed M. H., Bayoumi M. A., Alaaeldin A. Eltawil, Abuelezz A. E.** Design and Validation of an Automated Hydrometers Calibration System // *Intern. J. Innovative Res. in Sci., Eng. and Technol.* 2014. V. 3, Iss. 5. P. 12735—12741.
7. **John D. Wright, Vern E. Bean, Jesus Aguilera.** NIST Calibration Services for Hydrometers // NIST. 2008. N. 8.
8. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в дисперсных системах // *Коллоидная химия*. 1978. С. 300—332.
9. **Сумм Б. Д.** Гистерезис смачивания // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 7. С. 98—102.
10. **Rakesh A Afre, Yasuhiko Hayashi, Tetsuo Soga.** Enhanced photovoltaic device performance upon modification of indium tin oxide coated glass by liquid nitrogen treatment // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N. 4.

Дата принятия: 13.01.2016.