ГОСТ Р 50003—92
(ИСО 304—85)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПУТЕМ ВЫТЯГИВАНИЯ ЖИДКИХ ПЛЕНОК

Издание официальное

БЗ 5—92/511

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 661.185.543.542:006.354 Группа Л29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕЩЕСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ

Определение поверхностного натяжения путем вытягивания жидких пленок

Surface active agents. Determination of surface tension by drawing up liquid films

ГОСТ Р 50003—92 (ИСО 304—85)

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.07.93

0. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение — основное свойство жидкостей вообще и водных растворов поверхностно-активных веществ в частности. Однако измерение этой характеристики не позволяет в случае растворов поверхностно-активных веществ сделать какие-либо предположения в отношении их моющей способности, смачивающего, пенообразующего, эмульгирующего действия и т. д. Нельзя установить связи между рабочими свойствами поверхностно-активных веществ и поверхностным натяжением их растворов.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения поверхностного натяжения водных или органических растворов поверхностно-активных веществ и смесей, содержащих одно поверхностно-активное вещество и более, путем вытягивания жидких пленок.

Метод применяется также для измерения поверхностного натяжения чистых жидких веществ или растворов, отличных от указанных выше.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

Примечание. Для определения поверхностного натяжения существует много методов, например:

а) вытягивания жидких пленок с помощью пластины, рамки или кольца;

б) измерения подъема жидкости в капиллярной трубке;

в) максимального давления шара;

г) массы капли;

д) капли или неподвижного шара;

е) висячей капли;

ж) динамические методы, основанные на измерении реологических характеристик;

з) методы, при которых исследуются волны, создаваемые в капиллярных соплах.

Методы, основанные на вытягивании жидких пленок, имеют заметные преимущества, выражающиеся в простоте их осуществления и наличии высокоавтоматизированного оборудования.

2. ССЫЛКА

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ

Поверхностное натяжение — натяжение в поверхностном слое жидкости, выражаемое силой, отнесенной к единице длины. Поверхностное натяжение — это проявление взаимного притяжения молекул. В действительности существует не «эластичный поверхностный слой», а заметное притяжение между молекулами поверхности и молекулами, находящимися под этой поверхностью, направленное к внутреннему объему жидкости.

Примечание. Единицей системы СИ для измерения поверхностного натяжения является ньютон на метр (Н/м). На практике используется миллиньютон на метр (мН/м).

4. ПРИНЦИП

Измеряется максимальная сила, которую необходимо приложить в вертикальном направлении к рамке или кольцу, контактирующему с поверхностью исследуемой жидкости, находящейся в измерительном стакане, чтобы отделить его от этой поверхности, или к пластине, одна кромка которой контактирует с поверхностью для вытягивания образующейся пленки.

5. ОБОРУДОВАНИЕ

Обычное лабораторное оборудование, а также:

5.1. Тензиометр, который можно снабдить пластинами, рамками и кольцами и который должен содержать следующие элементы:

горизонтальную платформу, которую можно передвигать по вертикали в обоих направлениях с помощью микрометрического винта. Он должен быть снабжен микрометрической шкалой, позволяющей оценивать вертикальные движения в 0,1 мм;

динамометр, позволяющий непрерывно измерять силу, приложенную к измерительному блоку, с точностью не менее 0,1 мН/м;

устройство для индикации или записи результатов измерения динамометром.

Тензиометр необходимо защитить от вибраций и сквозняков.

5.2. Измерительный блок, который должен содержать по крайней мере один из элементов а, б, в, а также элемент г.

а) Прямоугольная пластина из листовой платины толщиной 0,1 мм, длиной около 30 мм и шириной около 20 мм, обработанная с помощью наждачной бумаги таким образом, чтобы полосы были перпендикулярны к погружаемой стороне. Пластина прикрепляется (предпочтительно сваркой, но возможны и другие способы) к подвесному стержню, расположенному на оси симметрии пластин (черт. 1).

б) Рамка из платиново-иридиевого провода диаметром не более 0,1 мм; длина горизонтального плеча 20 - 40 мм, а длина двух вертикальных ветвей 10 мм. Концы этих ветвей заканчиваются двумя маленькими платиновыми шариками, которые действуют как противовесы (черт. 2).

в) Кольцо из платиново-иридиевого провода диаметром 0,3 мм. Окружность кольца обычно составляет 40—60 мм. Оно крепится к подвесному стержню посредством скобы из платинового провода (черт. 3).

г) Измерительный стеклянный стакан, в котором содержится пробная порция исследуемой жидкости.

В случае определения поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ можно использовать цилиндрические емкости диаметром не менее 8 см.

Для проведения измерений на чистых жидких веществах идеальным измерительным стаканом является небольшая емкость в форме прямоугольного параллелепипеда со сторонами не менее 8 см. Такая форма позволяет очищать поверхность жидкости вытиранием.

Примечание. Обычно в случае разбавленных растворов поверхностно-активных веществ поверхность вытирают только в том случае, если концентрация поверхностно-активных веществ близка к критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

6. ХОД РАБОТЫ

6.1. Приготовление растворов поверхностно-активных веществ

Растворы поверхностно-активных веществ для проведения измерений следует приготавливать со всей необходимой осторожностью. Вода, используемая для их приготовления, должна быть дважды дистиллированной, что контролируется посредством измерения ее поверхностного натяжения. Ни в коем случае нельзя использовать пробки, особенно резиновые, ни в конструкции дистилляционного аппарата, ни для закрывания емкостей с водой.

6.1.2. Температура растворов поддерживается с точностью до 0,5 °С.

Примечание. Результаты определений, проводимых в области точек критической растворимости, таких как температура Крафта, температура помутнения продуктов конденсации окиси этилена и т. д., серьезно искажаются погрешностями. Предпочитается вести работу при температуре выше конкретных точек или при температуре ниже температуры помутнения продуктов конденсации окиси этилена

6.1.3. Хотя поверхностное натяжение растворов изменяется с течением времени, трудно рекомендовать стандартный период старения для раствора, так как характер и чистота поверхностно-активного вещества, его концентрация и склонность к адсорбции — все это играет особую роль в этих изменениях. Поэтому желательно провести несколько измерений в течение определенного периода времени, построить кривую поверхностного натяжения в зависимости от времени и определить положение части уровня, указывающей возраст, при котором раствор достигнет своего равновесного состояния. Для проведения этих измерений очень подходит автоматическое устройство, причем значения записываются в зависимости от времени.

6.1.4. Поверхность растворов чрезвычайно чувствительна к загрязнению атмосферной пылью или парами растворителей, с которыми работают поблизости. Поэтому в помещении, где проводятся измерения, нельзя работать с летучими продуктами и все устройство необходимо защитить кожухом типа колпака, используемого для весов. Эти меры предосторожности также уменьшают изменение температуры.

6.1.5. Метод, рекомендуемый для отбора пробной порции исследуемой жидкости, заключается в отсасывании ее пипеткой из центра массы жидкости, так как поверхность может подвергаться загрязнению нерастворимыми частицами и пылью.

6.2. Очистка измерительного блока

6.2.1. *Очистка измерительного стакана*

При наличии таких примесей как силиконы, которые не удаляются сульфохромовой смесью, фосфорной кислотой или раствором персульфата калия в серной кислоте, измерительный стакан очищают специальными продуктами (например, толуол, перхлорэтилен или раствор гидроокиси калия в метаноле).

Если эти примеси отсутствуют, то после очистки обычными продуктами измерительный стакан тщательно промывают горячей сульфохромовой смесью, а затем концентрированной фосфорной кислотой с массовой долей основного вещества 83—98 %. Наконец, промывают в дважды дистиллированной воде до нейтральной реакции. Дважды дистиллированная вода должна быть свежеприготовленной.

Перед определением измерительный стакан несколько раз промывают исследуемой жидкостью.

6.2.2. *Очистка пластины, рамки и кольца*

Если необходимо, платиновую пластину, рамку или кольцо (п. 5.2) очищают специальными продуктами, как указано в п. 6.2.1. При отсутствии примесей, требующих очистки этими продуктами, или после очистки этими продуктами платиновый измерительный блок промывают горячей концентрированной серной кислотой (ρ_{20}=1,839 г/см^3), а затем промывают дважды дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Нельзя сушить пластины пропусканием через пламя. Нельзя также прикасаться пальцами к измерительному блоку и внутренней поверхности измерительного стакана.

6.3. Калибрование тензиометра

6.3.1. *Принцип*

Тензиометр (п. 5.1) калибруют, регулируя его так, чтобы индикация или записи устройства (п. 5.1) выражались непосредственно в миллиньютонах на метр (мН/м).

6.3.1.1. *Использование пластины в качестве измерительного блока*

Во время измерений обработанная наждачной бумагой платиновая пластина (п. 5.2а) при погружении в исследуемую жидкость окружается слоем жидкости, которая ее полностью смачивает. Система ведет себя так, как если бы жидкость по касательной контактировала с теоретической пластиной, состоящей из пластины, окруженной своей смачивающей оболочкой.

Не следует давать пластине полностью высыхать после очистки и перед погружением в исследуемую жидкость.

Благодаря системе, посредством которой пластина соединяется с измерительным устройством, можно легко дренажировать пластину надлежащим образом; когда пластину удаляют из жидкости, один конец ее основания поднимается вследствие неизбежного отсутствия симметрии и оставляет один угол погруженным. Если удаление продолжить очень медленно, создаются требуемые условия дренажа, и на пластине не остается каких-либо капель.

Для установки прибора на «нуль» необходимо вести работу при полностью удаленной пластине, причем пластина дренажируется так, как указано выше. Таким образом, поправка на смачи-

вание делается в процессе калибрования и отсутствует при измерениях.

6.3.1.2. *Использование рамки в качестве измерительного блока*

Чтобы избежать поправки на взвешивании на воздухе, зависящей от объема погруженной проволоки и двух платиновых шариков, сначала устанавливают устройство на «нуль» с рамкой (п. 5.2б), погруженной в жидкость с плотностью, аналогичной плотности исследуемой жидкости, до тех пор, пока горизонтальное плечо не будет находиться на уровне поверхности жидкости.

6.3.1.3. *Использование кольца в качестве измерительного блока*

При использовании кольца (п. 5.2с) нет необходимости делать поправку на взвешивание на воздухе.

6.3.2. *Процесс калибрования*

Калибрование можно проводить двумя методами:

а) с помощью рейтеров известной массы, помещенных на пластину, рамку или кольцо. Эта операция длительная и очень тонкая.

Поверхностное натяжение в миллиньютонах на метр вычисляют по формуле

$$\frac{m \cdot g}{b},$$

где m — масса рейтеров, г;

b — периметр пластины, рамки или кольца, м;

g — ускорение силы тяжести, м/с^2;

б) с помощью чистых веществ, поверхностное натяжение которых точно известно. Это более быстрый метод.

Если необходимо, тензиометр калибруют с использованием методики, указанной в п. 6.4, до тех пор, пока наблюдаемое показание не будет совпадать с известным значением калибровочных жидкостей.

Примечание. В случаях, когда не требуется очень высокая точность, тензиометр, снабженный пластиной, рамкой или кольцом, можно калибровать с помощью чистых веществ, поверхностное натяжение которых точно известно и плотность которых аналогична плотности исследуемой жидкости. В этих условиях соотношение между поверхностным натяжением и силой, приложенной к динамометру, можно рассматривать как линейное.

Поверхностное натяжение некоторых чистых органических веществ указано в приложении А.

6.4. Определение (см. также приложение Б)

6.4.1. *Нивелирование тензиометра*

На платформе (п. 5.1) устанавливают жидкостный уровень и регулируют винтами, находящимися в основании устройства, до тех пор, пока платформа не примет горизонтальное положение.

6.4.2. *Использование пластины в качестве измерительного блока*

Если пластина (п. 5.2а) смочена и устройство калибровалось с оболочкой смачивания, более короткие края пластины должны находиться в горизонтальном положении.

Измерительный стакан (п. 5.2 г), содержащий исследуемую жидкость, помещают на платформу и подводят его под пластину. Платформу поднимают до тех пор, пока пластина не окажется в жидкости. Затем платформу осторожно передвигают, сохраняя равновесие динамометра, до тех пор, пока основание пластины не будет находиться на уровне свободной поверхности жидкости (черт. 4). Этот процесс исключает погрешности, обусловленные взвешиванием на воздухе.

Поскольку погружение пластины в жидкость нарушает упорядоченность поверхностного слоя, выжидают несколько минут, а затем определяют силу, действующую на динамометр (п. 5.1).

В одинаковых условиях необходимо провести несколько последовательных измерений.

Если измерительный прибор способен выписывать кривую «движение — сила», ее форму вычерчивают осторожным снижением платформы, причем сперва пластину погружают в жидкость примерно на 15 мм. Таким образом получают кривую, которая имеет слегка наклонный прямой участок, причем наклон соответствует взвешенному состоянию. Эта кривая может дать важную информацию относительно небольших изменений поверхностного натяжения.

6.4.3. *Использование рамки в качестве измерительного блока*

При устройстве, откалиброванном в соответствии с п. 6.3.1.2, проверяют, чтобы плечо рамки (п. 5.2б) располагалось горизонтально. Измерительный стакан, содержащий исследуемую жидкость, помещают на платформу и подводят его под рамку. Платформу поднимают до тех пор, пока горизонтальное плечо рамки не окажется в жидкости. Платформу продолжают поднимать до тех пор, пока динамометр снова не уравновесится.

Платформу осторожно снижают до тех пор, пока динамометр слегка не выйдет из равновесия. Затем, регулируя силу, приложенную к динамометру, и положение платформы, восстанавливают равновесие динамометра с горизонтальным плечом рамки, расположенным на высоте свободной поверхности жидкости. Цель этой операции — обеспечить полное смачивание плеча рамки.

Примечание. Существующие устройства позволяют передвигать рамку по вертикали, сохраняя положение платформы в равновесное положение весов.

Поскольку контакт платины рамки с поверхностью жидкости нарушает упорядоченность поверхностного слоя, выжидают несколько минут перед началом определения.

Платформу снижают с помощью микрометрического винта, сохраняя равновесие динамометра либо до тех пор, пока не разорвется «пленка», связывающая горизонтальное плечо рамки и поверхность жидкости, либо до тех пор, пока нижний мениск «пленки» не отделится от горизонтального плеча рамки. Тщательно определяют силу, приложенную в момент разрыва.

6.4.4. *Использование кольца в качестве измерительного блока*

Окружность кольца (п. 5.2в) должна располагаться горизонтально. Поверхность жидкости используют как зеркало, наблюдая за отражением кольца, почти касающегося поверхности жидкости.

Примечание. Если поверхность жидкости не дает достаточно четкого отражения, пользуются зеркалом, помещенным на платформу, которое устанавливается горизонтально с помощью жидкостного уровня.

Тензиометр нивелируют с использованием методики, указанной в п. 6.4.3, для рамки.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Метод вычисления

7.1.1. *Использование пластины в качестве измерительного блока*

Поверхностное натяжение γ, выраженное в миллиньютонах на метр, рассчитывают по формуле

$$\frac{F}{b},$$

где F — сила, приложенная к динамометру (п. 5.1), когда основание пластины (п. 5.2а) находится на уровне свободной поверхности жидкости, мН;

b — периметр пластины, м.

7.1.2. *Использование рамки в качестве измерительного блока*

Поверхностное натяжение γ, выраженное в миллиньютонах на метр, рассчитывают по формуле

$$\frac{F^1}{b^1},$$

где F^1 — сила, приложенная к динамометру в момент разрыва «пленки», связывающей плечо рамки (п. 5.2б) и поверхность жидкости, или отделения нижнего мениска «пленки», мН;

b' — периметр горизонтального плеча рамки (п. 5.2б), м.

7.1.3. *Использование кольца в качестве измерительного блока*

Поверхностное натяжение γ, выраженное в миллиньютонах на метр, рассчитывают по формуле

$$\frac{f \cdot F''}{4\pi \cdot r},$$

где F'' — сила, приложенная к динамометру в момент разрыва «пленки», связывающей кольцо (п. 5.2в) и поверхность жидкости, или отделения нижнего мениска «пленки», мН;

r — радиус кольца (п. 5.2в), м;

f — коэффициент поправки, учитывающий направление, в котором поверхностные силы действуют на кольцо в момент, непосредственно предшествующий разрыву «пленки» или отделению нижнего мениска «пленки», так как не существует полной симметрии между мениска-ми внутренней и внешней частей кольца (п. 5.2в) (черт. 5).

Примечание. Коэффициент f зависит от радиуса кольца, толщины платиновой проволоки, из которой оно сделано, плотности исследуемой жидкости и объема жидкости, поднятой над свободной поверхностью в момент, непосредственно предшествующий разрыву «пленки» или отделению нижнего мениска «пленки».

7.2. Точность

Точность определения поверхностного натяжения значительно меняется в зависимости от характера исследуемой жидкости и ее смачивающей способности по отношению к платине. В случае физически чистого жидкого вещества, способного полностью смачивать платину, точность составляет 0,1 мН/м. В рамках настоящего стандарта физически чистой жидкостью является жидкость, поверхность которой, в частности, свободна от всякого инородного вещества, способного отрицательно влиять на поверхностные свойства.

8. ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ

Отчет о проведении испытаний должен содержать:

а) информацию, необходимую для полной идентификации исследуемого продукта, включая подробности взятия пробы, а в случае растворов поверхностно-активных веществ — критическую температуру растворимости, такую, как температура Крафта, помутнения продуктов конденсации окиси этилена и т. д.;

б) ссылку на использованный метод (на настоящий стандарт) с указанием использованного измерительного блока (пластина, рамка или кольцо) и диаметра измерительного стакана;

в) данные о характере примененной воды, растворителя и концентрацию растворов;

г) температуру, при которой проводилось определение;

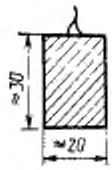
д) возраст раствора во время определения, т. е. время, истекшее с момента приготовления раствора до проведения определения;

е) изменение поверхностного натяжения с течением времени до достижения равновесного состояния;

ж) результаты испытаний и примененный метод их обработки;

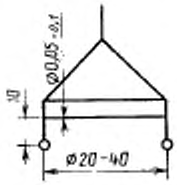
з) любые подробности о работе, не указанные в настоящем стандарте или стандартах, на которые делается ссылка, или рассматриваемые как необязательные, а также информацию о любых случайностях, способных повлиять на результаты

Пластина



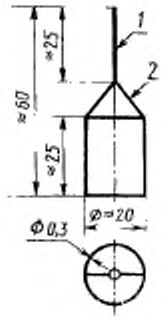
Черт. 1

Рамка



Черт. 2

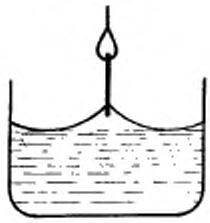
Кольцо



1 — подвесной стержень;
2 — фиксация рамки

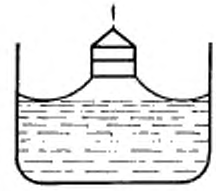
Черт. 3

Измерение с использованием пластины



Черт. 4

Измерение с использованием кольца



Черт. 5

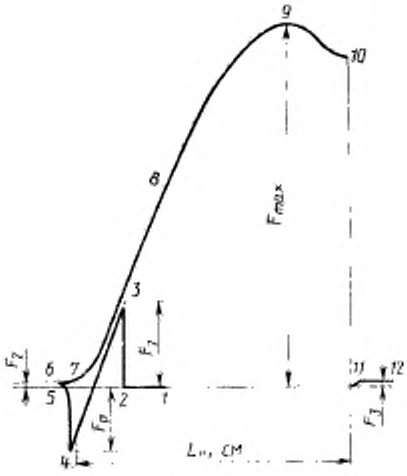
ПРИЛОЖЕНИЕ А
Справочное

Поверхностное натяжение некоторых чистых органических жидкостей на границе с воздухом при 20 °С

Жидкость	Поверхностное натяжение, мН/м	Плотность при 20 °С, г/см³	Точка кипения, °С
Глицерин	63,4	1,260	290
Метиленди̇йодид (дийодометан)	50,76	3,325	180
Хинолин	45,0	1,095	237
Бензольдегид	40,04	1,050	179
Бромбензол	36,5	1,499	155
Этилацетоацетат	32,51	1,025	180
о-Ксилол	30,10	0,880	144
Октанол-1 (*н*-октиловый спирт)	27,53	0,825	195
Бутанол-1 (*н*-бутиловый спирт)	24,6	0,810	117
Пропанол-2	21,7	0,785	82,3

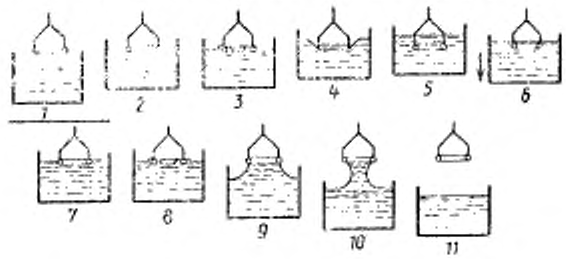
ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Обязательное

Зависимость силы F от вытеснения измерительного блока на примере кольца



Черт. 6

Схема измерения поверхностного натяжения на примере кольца



Черт. 7

Объяснение черт. 6:

Этапы 1—5 соответствуют перемещению кольца в верхнюю часть измерительного сосуда, содержащего исследуемую жидкость, и в момент, когда кольцо погружается в жидкость.

Этапы *6—12* соответствуют перемещению кольца в нижнюю часть измерительного сосуда, содержащего исследуемую жидкость, и в момент, когда кольцо выходит из жидкости.

Объяснение черт. 7:

От этапа *1* до этапа *2* кольцо находится над поверхностью жидкости (поз. *1*).

На этапе *2* нижняя часть кольца касается поверхности жидкости (поз. *2*).

От этапа *2* до этапа *3* жидкость смачивает кольцо. Жидкость оказывает силу натяжения F_1 на кольцо (поз. *3*).

От этапа *3* до этапа *4* кольцо сжимает поверхность жидкости, сила натяжения F_1 уменьшается, увеличивается сила давления F_p (поз. *4*).

На этапе *4* кольцо пересекает поверхность жидкости.

От этапа *4* до этапа *5* сила давления F_p уменьшается. Сила натяжения F_2, которая появляется, вызывается смачиванием нижней части кольца.

От этапа *5* до этапа *6* кольцо находится внутри жидкости (поз. *5*).

От этапа *6* до этапа *7* кольцо находится еще внутри жидкости (поз. *6*).

На этапе *7* верхняя часть кольца касается поверхности жидкости (поз. *7*).

От этапа *7* до этапа *10* кольцо вытягивает жидкую пленку из жидкости. Жидкость оказывает силу натяжения F на пленку (поз. *8*).

От этапа *7* до этапа *8* сила F изменяется линейно.

От этапа *7* до этапа *10* форма пленки жидкости изменяется непрерывно.

На этапе *9* жидкость оказывает на кольцо максимальную силу натяжения F_{max} (поз. *9*).

На этапе *10* пленка жидкости отделяется от кольца (поз. *10*).

От этапа *10* до этапа *11* сила натяжения F снижается из-за разрыва пленки. Оставшаяся сила натяжения F_3 обусловлена наличием пленки жидкости, которая остается задержанной на кольце (поз. *11*).

От этапа *11* до этапа *12* кольцо находится вне жидкости (поз. *11*).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН ТК 193 «Кислоты жирные синтетические высшие жирные спирты, поверхностно-активные вещества»

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 15.07.92 № 693
Настоящий стандарт подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 304—85 «Вещества поверхностно-активные. Определение поверхностного натяжения путем вытягивания жидкостных пленок» и полностью ему соответствует

3. Срок первой проверки — 1997 г.
Периодичность проверки — 5 лет

4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела
ГОСТ 6709—72	2

Редактор *Н. П. Щукина*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *О. Я. Черкесова*

Сдано в наб 06.08.92 Подп. в печ. 14.09.92 Усл. п. л. 1,0. Усл. кр.-отт. 1,0. Уч.-изд. л. 0,84. Тираж 151 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП. Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская 256. Зак. 1799

gost.e-ecolog.ru