

A.5. NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

1. METODA

Podstawę większości metod przedstawionych w pkt 1.4.–1.6. stanowią Wytyczne OECD ¹⁾. Podstawowe zasady stosowania metod są dostępne w piśmiennictwie ²⁾.

1.1. Informacje ogólne

Metody i aparatura przedstawione w pkt 1.4.–1.6. służą do wyznaczania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych.

Do wykonania badań niezbędna jest znajomość informacji o badanej substancji dotyczących budowy chemicznej (wzór strukturalny), rozpuszczalności w wodzie, podatności na hydrolizę i stężenia krytycznego dla tworzenia micelli.

Opisane metody mogą być stosowane w przypadku większości substancji bez żadnych ograniczeń, co do ich stopnia czystości.

Metoda z tensjometrem pierścieniowym może być stosowana do badania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych o lepkości dynamicznej mniejszej niż 200 mPa s.

1.2. Definicje i jednostki

W rozumieniu rozporządzenia, entalpia powierzchni swobodnej na jednostkę powierzchni jest traktowana jako napięcie powierzchniowe.

Napięcie powierzchniowe wyraża się w:

N/m (układ jednostek SI) lub mN/m (układ jednostek SI).

1.3. Substancje kontrolne

Nie ma potrzeby stosowania substancji kontrolnych we wszystkich badaniach. Substancje kontrolne stosować należy do okresowego sprawdzania metody i porównywania z innymi metodami. Substancje kontrolne dla szerokiego zakresu napięcia powierzchniowego podano w piśmiennictwie ^{3), 4)}.

1.4. Zasady stosowanych metod badań

Metody polegają na pomiarze siły niezbędnej do pionowego oderwania strzemięcia (wieszaka wagi) lub pierścienia będącego w kontakcie z powierzchnią cieczy tak, aby nastąpiło oddzielenie go od powierzchni lub płytki mającej kontakt z powierzchnią w celu zerwania wytworzonego filmu (błonki).

Substancje chemiczne o rozpuszczalności w wodzie mniejszej niż 1 mg/dm³ bada się w roztworze wodnym tylko w jednym stężeniu.

1.5. Kryteria wiarygodności badań

Opisane metody charakteryzują się zwykle większą precyzją niż jest to wymagane w badaniach dotyczących środowiska naturalnego.

¹⁾ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 115, Decision of the Council C(81) 30 final.

²⁾ Weissberger, R., ed. (1959). Technique of Organic Chemistry, Vol. I, Part I, Physical Methods of Organic Chemistry, Chapter XIV, 3rd ed., Interscience Publ., New York.

³⁾ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 115, Decision of the Council C(81) 30 final.

⁴⁾ Pure Appl. Chem., 1976, Vol. 48, 511.

1.6. Opis metod

Należy przygotować roztwór badanej substancji w wodzie destylowanej. Jego stężenie powinno wynosić 90% stężenia nasycenia substancji w wodzie. W przypadku gdy stężenie to przekracza 1 g/dm^3 , do badania przygotowuje się roztwór o stężeniu 1 g/dm^3 .

1.6.1. Metoda z płytką

Opis metody znajduje się w normie ISO 304 i NF T 73-060: Substancje aktywne powierzchniowo - oznaczanie napięcia powierzchniowego techniką wyciągania filmów cieczy (błon powierzchniowych).

1.6.2. Metoda ze strzemiem

Opis metody znajduje się w normie ISO 304 i NF T 73-060: Substancje aktywne powierzchniowo - oznaczanie napięcia powierzchniowego techniką wyciągania filmów cieczy (błon powierzchniowych).

1.6.3. Metoda z pierścieniem

Opis metody znajduje się w normie ISO 304 i NF T 73-060: Substancje aktywne powierzchniowo - oznaczanie napięcia powierzchniowego techniką wyciągania filmów cieczy (błon powierzchniowych).

1.6.4. Metoda OECD zharmonizowana z metodą z pierścieniem

1.6.4.1. Aparatura

Tensjometry służące do pomiarów złożone są z następujących elementów:

- ruchomego stolika na próbkę,
- układu pomiaru siły,
- przyrządu pomiarowego (pierścienia),
- naczynka pomiarowego.

1.6.4.1.1. Ruchomy stolik na próbkę

Ruchomy stolik na próbkę służy jako podstawka dla naczynka z próbką cieczy, w której dokonuje się pomiaru temperatury. Jest on zamontowany na statywie razem z urządzeniem do pomiaru siły.

1.6.4.1.2. Układ pomiaru siły

Układ pomiaru siły (rysunek A.16.) jest umieszczony ponad stolikiem podtrzymującym próbkę. Błąd pomiaru siły nie może przekraczać $\pm 10^{-6} \text{ N}$, co odpowiada granicy błędu wynoszącej $\pm 0,1 \text{ mg}$ przy ważeniu. Większość tensjometrów jest wyskalowana w mN/m , co umożliwia odczytywanie napięcia powierzchniowego z dokładnością do $0,1 \text{ mN/m}$.

1.6.4.1.3. Przyrząd pomiarowy (pierścień)

Pierścień o średnim obwodzie około 60 mm zwykle wykonany jest z drutu platynowo-irydowego o grubości około $0,4 \text{ mm}$. Jest on zawieszony poziomo na metalowym kołku w sposób zapewniający połączenie z układem pomiaru siły (rysunek A.16.).

1.6.4.1.4. Naczynko pomiarowe

Pomiar powinien być wykonywany w termostatowanym szklanym naczynku pomiarowym napełnionym badanym roztworem. Powinno być ono wykonane tak, aby podczas pomiaru temperatura roztworu i temperatura fazy gazowej nad roztworem były stałe, a próbka nie ulegała odparowywaniu. Dopuszczalne jest stosowanie cylindrycznego naczynka szklanego o średnicy nie mniejszej niż 45 mm .

1.6.4.2. Przygotowanie aparatu

1.6.4.2.1. Czyszczenie

Naczynko pomiarowe należy czyścić bardzo starannie. Jeżeli to konieczne, do mycia należy stosować najpierw gorący roztwór chromianki (roztwór dwuchromianu potasu w kwasie siarkowym), następnie syropowaty kwas fosforowy (zawierający 83 do 93% wagowych H_3PO_4). Po myciu naczynko powinno zostać opłukane bieżącą wodą i przemywane wodą podwójnie destylowaną aż do uzyskania odczynu obojętnego, a następnie suszone nad płomieniem palnika metanolowego.

Zanieczyszczenia naczynka substancjami takimi, jak np. silikony (nierozpuszczane lub niezniszczone przez w/w roztwory kwasów), powinny być usuwane za pomocą odpowiednich rozpuszczalników organicznych.

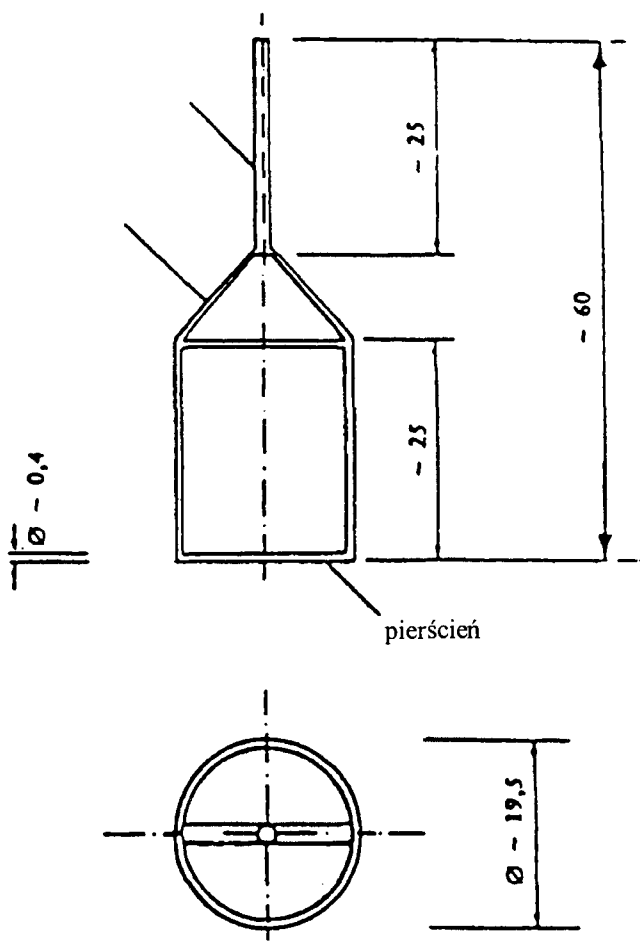
1.6.4.2.2. Kalibracja aparatu

Legalizacja aparatu powinna obejmować skorygowanie punktu zerowego i sprawdzenie poprawności oznaczeń mierzonych w mN/m.

Montaż

Aparat powinien być wypoziomowany za pomocą śrub poziomujących np. przy wykorzystaniu poziomnicy alkoholowej ustawionej na podstawie tensjometru.

Rysunek A.16.
Przyrząd pomiarowy
(wszystkie wymiary w mm)



Wyzerowanie

Po zamontowaniu pierścienia do aparatu i przed jego zanurzeniem w cieczy, wskaźnik napięcia ustawiać należy na zero i sprawdzać równoległość ustawienia pierścienia w stosunku do powierzchni cieczy. Do tego celu powierzchnia cieczy może być wykorzystana jako zwierciadło.

Kalibracja

Kalibracja może być przeprowadzona dwoma sposobami:

- a) na podstawie masy - odważnik o znanej masie (0,1-1,0 g) umieścić należy na pierścieniu.

Współczynnik kalibracyjny Φ_a , przez który pomnożyć należy wszystkie odczyty, obliczany jest według wzoru [1]:

$$\Phi_a = \frac{\sigma_r}{\sigma_a} \quad [1]$$

gdzie:

$$\sigma_r = \frac{mg}{2b} \text{ (mN/m)},$$

m – masa odważnika wyrażona w g,

g – przyspieszenie ziemskie (981 cm s⁻² na poziomie morza),

b – średni obwód pierścienia wyrażony w cm,

σ_a – odczyt tensjometru po umieszczeniu odważnika na pierścieniu wyrażony w mN/m.

- b) przy użyciu wody – należy użyć czystej wody, dla której napięcie powierzchniowe w temperaturze 23°C wynosi 72,3 mN/m. Sposób ten jest szybszy od kalibracji masowej, ale napięcie powierzchniowe wody może być zawyżone przez śladowe zanieczyszczenia środkami powierzchniowoczynnymi.

Współczynnik kalibracyjny Φ_b , przez który pomnożyć należy wszystkie odczyty, oblicza się według wzoru [2]:

$$\Phi_b = \frac{\sigma_o}{\sigma_g} \quad [2]$$

gdzie:

σ_o – wartość teoretyczna napięcia powierzchniowego wody wyrażona w mN/m,

σ_g – wartość zmierzona napięcia powierzchniowego wody wyrażona w mN/m.

Obydwie wartości powinny odnosić się do tej samej temperatury.

1.6.4.3. Przygotowanie próbek

Roztwory wodne substancji powinny być przygotowane w odpowiednich stężeniach i nie powinny zawierać żadnej nierozpuszczonej substancji.

Roztwór utrzymuje się w stałej temperaturze ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Jeżeli napięcie powierzchniowe roztworu w naczynku badawczym jest zmienne w czasie, wykonuje się kilka pomiarów w różnym czasie i sporządza wykres napięcia powierzchniowego w funkcji czasu. Jeżeli nie zachodzą już dalsze zmiany, oznacza to, że osiągnięty został stan równowagi.

Zanieczyszczenia pyłowe lub gazowe mają wpływ na wynik pomiarów. Pomiar powinien być przeprowadzony pod ochronną osłoną.

1.6.5. Warunki badania

Pomiary powinny być wykonane w temperaturze 20°C z dokładnością do $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

1.6.6. Wykonanie badania

Badany roztwór należy przenieść ostrożnie do czystego naczynka pomiarowego, zwracając uwagę, aby nie utworzyła się piana. Naczynko pomiarowe umieścić należy na stoliku aparatu. Stolik wraz z naczynkiem pomiarowym podnosi się do momentu, aż pierścień zanurzy się poniżej powierzchni roztworu. Następnie stolik opuszcza się stopniowo (z prędkością około 0,5 cm/min) odrywając pierścień od powierzchni roztworu do osiągnięcia maksymalnej siły. Błona cieczy przyczepiona do pierścienia nie może ulec oderwaniu od

pierścienia. Po zakończeniu pierwszego pomiaru, pierścień należy zanurzyć ponownie poniżej powierzchni roztworu i pomiary powtarzać aż do osiągnięcia stałej wartości napięcia powierzchniowego. Podczas każdego pomiaru powinien być zanotowany czas przeniesienia roztworu do naczynka. Odczytów dokonać należy dla maksymalnej siły potrzebnej do oderwania pierścienia od powierzchni cieczy.

2. WYNIKI BADAŃ

W celu obliczenia napięcia powierzchniowego wartość w mN/m odczytaną na aparacie pomnożyć należy przez współczynnik kalibracyjny Φ_a lub Φ_b (zależnie od zastosowanej metody kalibracji). Tak otrzymana wartość jest wartością przybliżoną i wymaga skorygowania.

Harkins i Jordan¹⁾ wyznaczyli doświadczalnie współczynniki korygujące dla wartości napięcia powierzchniowego zmierzonych metodą z pierścieniem, które zależą od wymiarów pierścienia, gęstości cieczy i jej napięcia powierzchniowego.

Dla każdego indywidualnego pomiaru określić należy współczynnik korygujący odczytany z tabeli Harkins'a-Jordan'a. Dla obliczenia napięcia powierzchniowego roztworów wodnych stosować można uproszczoną procedurę odczytywania skorygowanych wartości bezpośrednio z tabeli. Można także stosować interpolację i odczytywać wartości pomiędzy wartościami w tabeli.

TABELA A.5.1. WARTOŚCI KOREKTY DLA ZMIERZONEJ WARTOŚCI NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

Tylko dla roztworów wodnych o gęstości $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$

R = 9,55 mm (średni promień pierścienia)

r = 0,185 mm (promień drutu pierścienia)

Wartość doświadczalna σ (mN/m)	Wartość skorygowana σ (mN/m)	
	kalibracja wodą (1.6.4.2.2.b))	kalibracja masowa (1.6.4.2.2.a))
20	18,1	16,9
22	20,1	18,7
24	22,1	20,6
26	24,1	22,4
28	26,1	24,3
30	28,1	26,2
32	30,1	28,1
34	32,1	29,9
36	34,1	31,8
38	36,1	33,7
40	38,2	35,6
42	40,3	37,6
44	42,3	39,5
46	44,4	41,4
48	46,5	43,4
50	48,6	45,3
52	50,7	47,3
54	52,8	49,3
56	54,9	51,2
58	57,0	53,2
60	59,1	55,2
62	61,3	57,2
64	63,4	59,2
66	65,5	61,2
68	67,7	63,2
70	69,9	65,2
72	72,0	67,2
74	-	69,2
76	-	71,2
78	-	73,2

¹⁾ Harkins, W.D., Jordan, H.F.: J. Amer. Chem. Soc., 1930, Vol. 52, 1751.

Powyzsza tabela zostala ułożona na podstawie poprawek Harkins'a - Jordan'a. Podobna metode opisano w normie DIN 53914 dla wody i roztworów wodnych (gęstość $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$), która stosować można dla pierścieni o promieniu 9,55 mm i grubości drutu 0,185 mm. W tabeli przedstawiono skorygowane wartości napięcia powierzchniowego dla pomiarów przy zastosowaniu kalibracji wodnej i masowej.

Bez wykonywania kalibracji, napięcie powierzchniowe można także obliczać według następującego wzoru:

$$\sigma = \frac{f \cdot F}{4\pi R}$$

gdzie:

- F – siła zmierzona dynamometrem w chwili zerwania filmu,
- R – promień pierścienia,
- f – współczynnik korekcyjny ¹⁾.

3. SPRAWOZDANIE

3.1. Sprawozdanie z badań

Sprawozdanie powinno zawierać, z uwzględnieniem zakresu przeprowadzonych badań, następujące informacje:

- opis zastosowanej metody,
- rodzaj użytego roztworu,
- dokładne określenie substancji (identyfikacja i zanieczyszczenia),
- wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego obejmujące średnią arytmetyczną i średnią wartość skorygowaną (przy uwzględnieniu wagi współczynnika dla aparatury i wartości skorygowanych danymi z tabeli),
- stężenie roztworu,
- temperaturę podczas badania,
- wiek użytego roztworu, szczególnie czas pomiędzy przygotowaniem roztworu i pomiarem,
- opis zależności czasowej zmierzonej wartości napięcia powierzchniowego po przeniesieniu roztworu do naczynka pomiarowego.

Ponadto w sprawozdaniu zamieścić należy wszystkie informacje i uwagi niezbędne do interpretacji wyników, szczególnie dotyczące zanieczyszczeń i fizycznej postaci substancji.

3.2. Interpretacja wyników

Biorąc pod uwagę fakt, że woda destylowana w temperaturze 20°C ma napięcie powierzchniowe wynoszące 72,75 mN/m, substancje posiadające w warunkach badania napięcie powierzchniowe o wartości poniżej 60 mN/m należy traktować jako substancje powierzchniowocenne.

¹⁾ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 115, Decision of the Council C(81) 30 final.