

文章编号:1005-4642(2023)06-0022-07

液体表面张力测量综合实验装置的设计与研究

刘 斐¹,包志豪¹,方 恺¹,施建辉²

(1. 同济大学 物理科学与工程学院,上海 200092; 2. 上海梭伦信息科技有限公司,上海 201108)

摘 要:设计了多功能液体表面张力测量实验装置,通过使用称重传感器、微压力传感器和高速显微相机等装置,分别测量拉力、压强和液滴影像轮廓,可以实现 7 种实验方法(基于流体力学原理的吊板法和吊环法、基于微压力原理的最大气泡压力法和液滴压力法、基于影像轮廓分析原理的悬滴法、约束停滴法和旋转滴法)的定量测量液体表面张力。实验装置集成多个表面张力测量功能,能满足演示性、验证性、综合性实验的教学要求。

关键词:液体表面张力;吊板法;吊环法;最大气泡压力法;液滴压力法;悬滴法;约束停滴法;旋转滴法

中图分类号:O647

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2023.06.003

液体表面张力是表征液体性质的重要参量,是描述表面现象的关键物理量,液体表面张力的准确测量在生物医学、石油化工、工程技术等领域具有广泛应用^[1]。随着科学技术的进步,已经发展出了多种测量液体表面张力的实验方法,例如毛细管法^[2]、拉脱法^[3-4]、最大气泡压力法^[5]、悬滴法^[6-7]等。不同的液体表面张力测量方法有各自的优缺点和应用领域,在实验教学过程中,让学生综合性地学习使用多种方法测量液体表面张力具有实际意义。

本文设计了液体表面张力测量综合实验装置,应用基于流体力学原理、微压力原理、影像轮廓分析原理的不同测量方法,可以实现不同 Young-Laplace 方程原理的表面张力测试。基于该液体表面张力测量综合实验装置开展了教学实验内容,可以进行多种测试方法测量液体表面张力的实验,实现丰富的实验教学内容。

1 实验原理

表面张力测量的原理基于 Young-Laplace 压力方程,

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

其中, Δp 为界面压强差, σ 为表面张力, R_1 和 R_2 为界面曲面上 2 个正交方向上的曲率半径。通过对 Young-Laplace 方程的变换,可以得出多种测量液体表面张力的方法。从测试原理角度区分,主要分 3 类:基于流体力学原理的吊板法、吊环法,基于微压力原理的最大气泡压力法、液滴压力法,以及基于影像轮廓分析原理的悬滴法、约束停滴法、旋转滴法。这些方法在实际应用时通过变换 Young-Laplace 方程,实现对液体表面张力的测量^[8]。

1.1 流体力学原理测量表面张力

1.1.1 吊板法(铂金板法)

吊板法又称铂金板法,其原理如图 1 所示。将悬挂的薄板下端浸入液体,薄板平衡时受到的拉力 $F_{拉}$ 等于板所受的重力 $F_{重}$ 与总表面张力之和 $F_{张}$ 减去板所受的浮力 $F_{浮}$,即

$$F_{拉} = F_{重} + F_{张} - F_{浮} = mg + \sigma L \cos \theta - \rho g h S, \quad (2)$$

其中, m 为板的质量, g 为重力加速度, σ 为液体表面张力, L 为板的周长, θ 为液体与板的接触角, ρ 为液体密度, g 为重力加速度, h 为板浸入深度, S 为铂金板的横切面面积。

收稿日期:2022-11-14;**修改日期:**2023-02-02

基金项目:2022 年同济大学教育教学改革重点项目(No. 4250104080/051)

作者简介:刘 斐(1994—),男,安徽芜湖人,同济大学物理科学与工程学院助教,博士,从事物理实验教学。E-mail: 21666515@tongji.edu.cn

通信作者:包志豪(1977—),男,江苏南通人,同济大学物理科学与工程学院教授,博士,主要研究方向为纳米材料制备和性能。E-mail:zbao@tongji.edu.cn

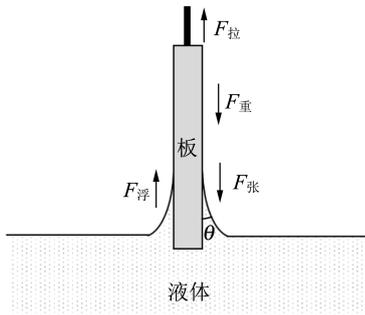


图 1 吊板法示意图

1.1.2 吊环法(铂金环法、拉脱法)

吊环法又称为铂金环法、拉脱法,其原理为当浸入液体中的金属环(通常为铂铱合金环)脱离液体表面时,测量所需的最大拉力如图 2 所示,该拉力等于吊环所受重力与总表面张力之和,脱离时总表面张力近似为液体表面张力与被脱离液面周长的乘积,可以得到计算液体表面张力的公式

$$F_{张} = F_{拉max} - F_{重} = 4\pi(R+r)\sigma f, \quad (3)$$

其中, $F_{拉max}$ 为吊环脱离液面时的最大拉力, R 为金属环内径的半径, r 为环丝半径, f 为修正因子,其大小取决于环的尺寸和液体的性质^[10].

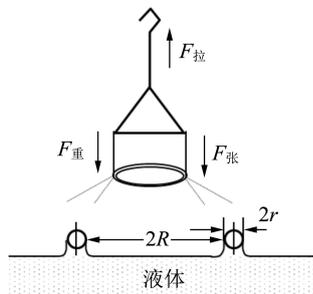


图 2 吊环法示意图

1.2 微压力原理测量表面张力

1.2.1 最大气泡压力法

最大气泡压力法是将毛细管插入液体中,从管内缓慢充气,使管端产生气泡.在气泡的曲率半径 R 等于毛细管半径 r 时,管内压强与大气压的压强差 Δp_{max} 最大,即

$$\Delta p_{max} = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (4)$$

1.2.2 液滴压力法

液滴压力法的测量方法与最大气泡压力法相似,通过给装满液体的毛细管附加压强,使毛细管端面缓慢产生液滴,当液滴的曲率半径 R 等于毛细管半径 r 时,管内压强与大气压的压强差最大,

$$\text{即 } \Delta p_{max} = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r}.$$

1.3 影像轮廓分析原理测量表面张力

影像轮廓分析原理的表面张力测量方法基于计算机图像处理技术,通过拍摄液滴轮廓影像,再用计算机分析液滴轮廓曲线,求解表面张力.

1.3.1 悬滴法

现代自动分析表面张力的悬滴法又称为阿莎(Axisymmetric drop shape analysis, ADSA)^[11].该测量方法是从平面毛细管端产生的悬挂液滴,液滴在重力和液体表面张力的合力作用下形成轴对称液面,通过测量液滴轮廓形状并对轮廓坐标采用逼近算法拟合 Young-Laplace 方程,从而计算表面张力.如图 3 所示,以悬滴轮廓顶点为坐标原点建立坐标系,悬滴上任意一点坐标为 (x, z) ,弧长为 s ,切线与 x 轴夹角为 θ ,则可将 Young-Laplace 方程变换为微分方程组,

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{\Delta\rho g}{\sigma} z - \frac{\sin\theta}{x}, \\ \frac{dx}{ds} = \cos\theta, \\ \frac{dz}{ds} = \sin\theta, \end{cases} \quad (5)$$

其中, R_0 为顶点处的曲率半径, $\Delta\rho$ 为悬滴界面密度差(液体与空气的密度差).进而通过拟合 Young-Laplace 方程计算的轮廓曲线,使其与测量的液滴轮廓的曲线重合,计算得到液体表面张力.

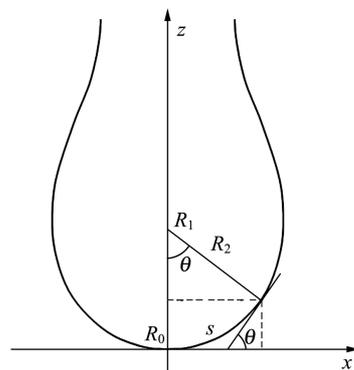


图 3 悬滴法示意图

1.3.2 约束停滴法

约束停滴法的测量方法与悬滴法相似,如图 4 所示.在固体基质(一般为倒挂的 U 形针头或带孔的平尖头)表面放置静止液滴,液滴在重力和

表面张力的合力作用下形成轴对称液面,通过测量液滴轮廓形状来计算表面张力.

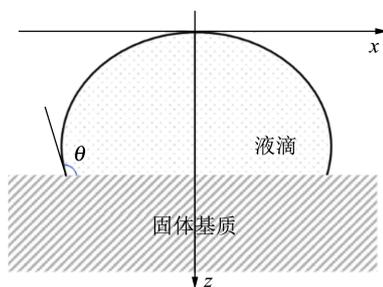


图 4 停滴法示意图

1.3.3 旋转滴法

旋转滴法通过测量在填充有液体的水平圆柱形管中悬浮的小气泡(或低密度小液滴)围绕其长轴高速旋转时的界面形状来测量表面张力.当管高速旋转时,较重的液体倾向于管壁从而远离管的中心,悬浮的气泡会被拉长,转速足够高时形成的轮廓近似是两端为球形的圆柱形形状,如图 5 所示,根据 Young-Laplace 方程可以计算表面张力

$$\frac{d\theta}{ds} + \frac{\sin \theta}{y} = \frac{2}{R_0} - \left(\frac{\Delta\rho\omega^2 y^2}{2} + \Delta\rho g y \right) \frac{1}{\sigma}, \quad (6)$$

其中, θ 为点的切线与 y 轴的夹角, ω 为旋转角速度.对于长宽比大于 4 的液滴,则可以简化为 Vonnegut 方程^[12]近似计算表面张力

$$\sigma = \frac{\Delta\rho\omega^2 r_{\max}^3}{4}, \quad (7)$$

其中, r_{\max} 为圆柱的半径.

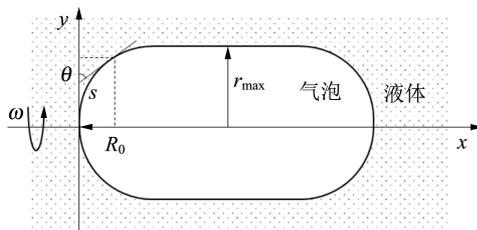


图 5 旋转滴法示意图

1.4 多种表面张力测量方法的比较

这些常见的液体表面张力测量方法有其各自的特点和不同的应用领域,如表 1 所示.

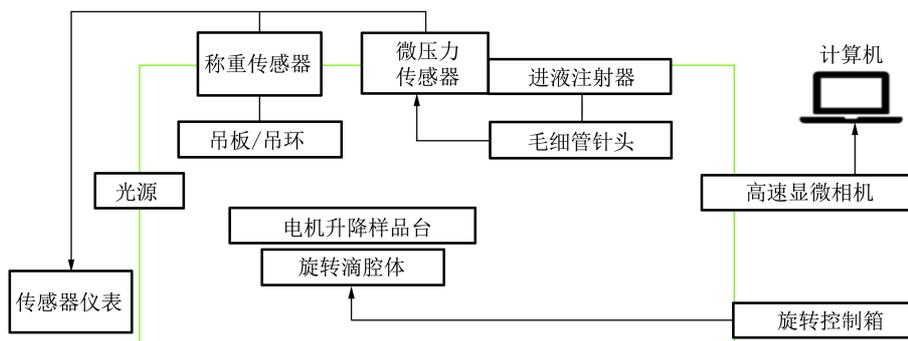
表 1 多种表面张力测量方法的特点和应用领域

测量方法	特点	应用领域
铂金板法	操作简单,基于 Young-Laplace 方程修正后精度高;无法测试少量样品;系统的弛豫时间需小于液膜的寿命.	广泛应用于各种液体表面张力测试;基于 Young-Laplace 方程修正的铂金板法可测试动态表面张力,可以引入电桥等,以提高实验测量精度.
铂金环法	简单直观,提升过程中需保持接触角恒定,对于操作要求较高;测试精度一般,液体疏水性和圆环变形等因素会影响测试结果.	常用于实验演示或初步测量.
最大气泡压力法	测试响应时间快,最短可达 5 ms;实验结果重复性不高.	常用于测试动态表面张力.
液滴压力法	测试响应时间快,最短可达 5 ms,但是压力测量值精度和实验结果重复性不高.	常用于实验演示或初步测量.
悬滴法	测试简单,计算较难,精度高,灵敏度高.	广泛应用于各种液体的动态表面张力测试,特别适用于小体积和有黏度样品的测试.
约束停滴法	测试简单,计算较复杂,精度高,实验结果重复性不高.	常用于较低界面张力测试(如 $\sigma > 10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$).
旋转滴法	适用性强,数据可靠性高.	广泛应用于表面/界面张力测量,特别适用于超低界面张力测量.

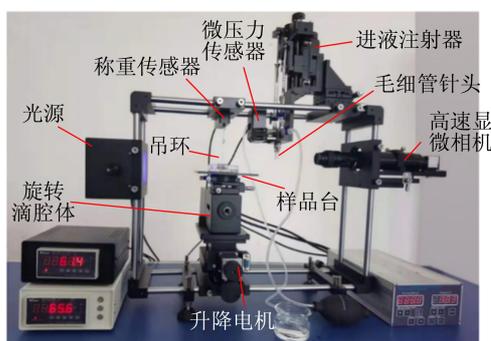
2 液体表面张力测量实验装置

液体表面张力测量实验装置如图 6 所示,仪

器基于称重传感器、微压力传感器或高速显微相机测量拉力、压强或液滴轮廓,可以实现多种不同原理的测试方法测量表面张力的实验.



(a)结构示意图



(b)装置实物照片

图6 液体表面张力测量实验装置

在称重传感器下方悬挂铂金板或铂金环,将待测液体放置于铂金板或铂金环下方的样品台上,用电机控制样品台升降,以实现将铂金板浸入液面或将铂金环拉出液面的过程,通过称重传感器可以测量铂金板或铂金环所受拉力的变化,并显示在传感器仪表上,从而实现铂金板法和铂金环法测量表面张力。

在进液注射器下方连接毛细管针头,将针头浸入液体并用注射器充入气体,或将针头放在空气中并用注射器注入液体,通过微压力传感器可以测量管内压强的变化,并显示在传感器仪表上,可以实现最大气泡压力法和液滴压力法测量表面张力的实验。

用进液注射器向毛细管针头注入液体,使针头处产生悬挂液滴,然后在样品台上放置固体基板,将针头处产生的液滴放置在固体基板表面形成停滴。用光源照射液滴并通过高速显微相机拍摄液滴图像,再用计算机处理图像、拟合液滴轮廓曲线,可以实现悬滴法和约束停滴法测量表面张力的实验。

在旋转滴腔体中放入旋转滴样品管,可使样

品管随腔体高速旋转,用旋转控制箱控制旋转角速度,调整光源照射和高速显微相机拍摄的位置,拍摄管内旋转液滴或气泡的图像,再用计算机处理图像、分析轮廓曲线,可以实现旋转滴法测量表面张力的实验。

如图6中所示的集成化设计,实现了结构优化,整合了不同测试方法所需的同类实验装置,得到了可以实现多种表面张力测量实验的综合性设备;同时还可以通过不同测试方法的联合使用和相互对比,为解决不同方法的缺陷以及不同测试方法间互相支撑提供可能,并实现多项实验方法上的拓展创新,包括:

1)实验装置将力学与影像轮廓原理合二为一,可以实现:a.通过影像法的显微成像系统,可有效测试得到铂金板法和铂金环法时的接触角,从而解决铂金板法和铂金环法原理存在的无法知晓接触角仅能通过经验公式修正的缺陷;b.在悬滴法测试的时候,通过液滴滴下后形成的体积,即可再次采用铂金板法或铂金环法测试表面张力,以便对数据进行验证。

2)将影像分析法的悬滴法、约束停滴法和旋转滴法进行有效整合,通过改变共用背景光源和显微相机的位置,可以实现不同功能的便捷切换。同时,在计算表面张力时,由于采用同一套成像系统,可以解决不同成像系统成像变形导致的误差,从而提升旋转滴和悬滴、约束停滴测试表面张力值的可比性。

3)将微压力法与影像分析法结合起来,可以避免微压力法过于简单的前提假设造成的测试误差。通过影像分析法中的进液系统与微压力法共用,可以在测试时实时观察气泡或液滴的形状变化情况,并通过影像分析法的实时图像发现微压

方法的假设缺陷,以及通过影像轮廓分析原理拟合 Young-Laplace 方程和气泡或液滴的轮廓曲线来修正结果.

3 教学实验内容

基于本文设计的液体表面张力测量实验装置,可以开设基于多种流体力学原理的测量液体表面张力的综合性研究性教学实验,包括:基于力学原理的吊板法和吊环法、基于微压力原理的最大气泡压力法和液滴压力法、基于影像轮廓分析原理的悬滴法、约束停滴法和旋转滴法.

实验教学采用理论课加实验课的方式,理论课向学生讲授液体表面张力测量的多种方法和实验原理,以及液体表面张力测量的应用背景和重要意义.

实验课让学生通过使用液体表面张力测量实验装置,学习多种方法测量表面张力的实验操作和过程,掌握 Young-Laplace 方程的多种解法,了解各种表面张力测量方法的优势和缺陷.此外,基于不同原理的测量方法会使用到多种类型的实验仪器装置,可以培养学生的综合实验能力,提高科学分析的能力.

3.1 吊板法、吊环法测量表面张力

吊板法实验中,在称重传感器下方悬挂铂金板,此时拉力等于重力,将传感器仪表示数清零,则之后传感器仪表示数等于 $F_{拉} - F_{重}$. 在样品台上放置装有待测液体的烧杯,用电机控制样品台缓慢上升直到铂金板刚好与液面接触,此时铂金板浸入深度计为 0,从称重传感器仪表读出拉力与重力的差值,用式(2)计算得到表面张力.

吊环法实验中,将铂金板替换为铂金环,再清零仪表,则仪表示数就等于拉力减去环的重力.在样品台上放置装有待测液体的烧杯,用电机控制样品台上升直到铂金环完全浸入液体,再控制样品台缓慢下降,将铂金环缓慢拉出液体,当铂金环脱离液面时拉力最大,读出拉力与重力差值的最大值,用式(3)计算得到表面张力.

图 7 是测量水的表面张力时铂金板浸入液面时和铂金环拉出液面时的图像. 接触角和浮力的影响一般通过查表和经验公式修正,在较高精度要求的 Young-Laplace 方程修正的铂金板法测量中,可以根据显微相机拍摄的图像测量计算接触角、浸润体积和浮力值,更精确地计算表面张力.



(a)铂金板浸入水面



(b)铂金环拉出水面

图 7 测量水的表面张力时的液面形状图像

3.2 最大气泡压力法、液滴压力法测量表面张力

最大气泡压力法实验中,在样品台上放置装有待测液体的烧杯,抬高样品台,将毛细管针头浸入液体,用进液注射器缓慢充入气体直到气泡逸出,从微压力传感器仪表读出管内压强与大气压强差值的最大值,毛细管针头的半径已知,利用式(5)计算得到表面张力.

液滴压力法实验中,将毛细管针头置于空气中,用进液注射器缓慢将液体注入毛细管直到液滴脱落,从微压力传感器仪表读出管内压强与大气压强差值的最大值,从而计算得到表面张力.

图 8 为测量水的表面张力时通过毛细管充入气泡和在空气中注入水时在毛细管端面形成的气泡和液滴的图像. 实验中可观察到气泡和液滴的形状与原理假设的球形存在偏差,基于轮廓分析原理,拟合 Young-Laplace 方程组(6),用气泡或液滴的轮廓曲线来修正,可实现更精确地测量.

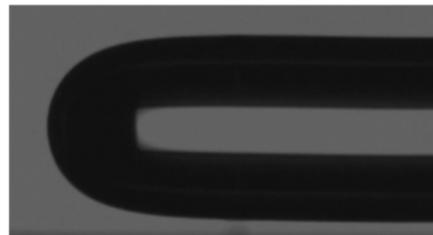


(a)形成气泡



(b)形成水滴

图8 毛细管端面



(c)旋转滴

图9 水的图像

3.3 悬滴法、停滴法、旋转滴法测量表面张力

悬滴法实验中,用进液注射器向毛细管针头注入液体,直至在针头处产生悬挂液滴.用光源照射液滴并通过高速显微相机拍摄液滴图像,用计算机拟合方程组(6)的曲线,使其与液滴轮廓曲线重合,计算表面张力.

停滴法实验中,在样品台上放置固体基板,将针头处产生的液滴放置在固体基质表面,形成停滴.同样拍摄液滴图像,用计算机拟合轮廓曲线,计算表面张力.

旋滴法实验中,在样品管内装入待测液体,只留下1个气泡,将样品管放入旋转滴腔体,打开电机高速旋转,调整转速产生柱形旋转滴,拍摄管内旋转滴的图像,再用计算机分析图像轮廓,测得旋转滴圆柱的半径,用式(8)计算表面张力.

图9为测量水的表面张力时悬滴、停滴和旋转滴的图像.在旋转滴法实验中,使用较小液滴拍摄完整液滴轮廓,用式(7)拟合液滴轮廓曲线,获得更高精度的表面张力结果.



(a)悬滴



(b)停滴

3.4 多种方法的表面张力测量结果

使用本文的液体表面张力测量实验装置测量了室温(25℃)环境下纯水标准样品的表面张力,实验中水温基本与环境温度相同,查得该温度下纯水的表面张力约定真值为71.98 mN/m^[13],不同方法的测量结果如表2所示,各种方法都可以实现较为准确的液体表面张力定量测量,与约定真值的相对偏差均远小于5%,在教学实验的误差允许范围内,该实验仪器的精度可以满足常规的教学实验要求.

表2 多种方法测量纯水表面张力的结果

方法	$\sigma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	E_r
吊板法	72.1	0.17%
吊环法	70.4	2.2%
最大气泡压力法	71.7	0.4%
液滴压力法	71.2	1.1%
悬滴法	71.94	0.06%
约束停滴法	71.90	0.11%
旋转滴法	70.9	1.5%

4 结束语

本文设计制作了多功能的液体表面张力测量综合实验装置,通过该装置可以进行基于不同原理的多种测量液体表面张力的教学实验,能满足演示性、验证性、综合性实验的教学要求.通过集成多个表面张力测量功能于一个系统,可以有效帮助学生进行综合性实验训练.让学生学习用多种常规的方法测量液体表面张力,了解不同测量方法的原理、测试过程和所用到的仪器装置,更直观地感受到多种测量方法的优缺点和容易影响测量结果的因素,从而更深入地理解不同表面张力测量方法的特点和应用领域.此外,基于该仪器

可以针对不同层次和专业背景的学生设计不同难度或应用背景的一种或多种方法测量液体表面张力的教学实验,实现分层次教学.该液体表面张力测量实验仪器获得了“第十一届全国高等学校物理实验教学研讨会”的教学仪器评比一等奖.

参考文献:

- [1] 刘雪峰. 表面活性剂、胶体与界面化学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2017:1-7.
- [2] 安郁宽. 毛细管探针法测定液体的表面张力系数[J]. 大学物理,2010,29(10):37-40.
- [3] 马国利,冯伟伟. 液体表面张力系数测量装置的改进[J]. 物理实验,2012,32(3):25-28.
- [4] 袁颖,梁月林,陈俊志,等. 拉脱法测量液体表面张力系数实验中液膜变化的动态数值仿真[J]. 物理实验,2022,42(9):21-24.
- [5] 李文华,王槿,文小青,等. 基础实验题 A:液体的表面张力系数测量[J]. 物理实验,2020,40(7):16-18.
- [6] 艾芳洋,毕胜山,吴江涛. 全轮廓拟合悬滴法表面张力实验系统[J]. 物理实验,2015,35(5):1-6.
- [7] 张小龙,吕萍,赵贯甲. 轴对称悬滴法液体表面张力实验系统[J]. 物理实验,2016,36(1):14-20.
- [8] Prokhorov V A, Rusanov A I. Interfacial tensiometry [M]. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- [9] Moy E, Neumann A W. Surface tension values from direct force measurements: Comments to Christenson and Claesson [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1990,139(2):591-592.
- [10] Zuidema H, Waters G. Ring method for the determination of interfacial tension [J]. Industrial Engineering Chemistry Analytical, 1941,13(5):312-313.
- [11] Rio O, Neumann A W. Axisymmetric drop shape analysis: Computational methods for the measurement of interfacial properties from the shape and dimensions of pendant and sessile drops [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997,196(2):136-147.
- [12] Vonnegut B. Rotating bubble method for the determination of surface and interfacial tensions [J]. Review of Scientific Instruments, 1942,13:6-9.
- [13] Lechner M D. Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures [M]. Berlin: Springer, 1997.

Design and research of liquid surface tension measurement devices

LIU Fei¹, BAO Zhihao¹, FANG Kai¹, SHI Jianhui²

(1. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Solon Info Technology Co. Ltd, Shanghai 201108, China)

Abstract: A multi-function liquid surface tension measurement device was designed. By using weighing sensors, micro pressure sensor and high-speed microscopic camera to measure the force, pressure and droplet profile respectively, seven experimental methods could be used to measure the liquid surface tension quantitatively, including Wilhelmy plate method and DuNouy ring method based on mechanical measuring, maximum bubble pressure method and drop pressure method based on pressure measuring, pendant drop method, constrained sessile drop method and spinning drop method based on drop profile analysis. The experimental device integrated several surface tension measurement devices into a system, which could meet demonstrative, confirmatory and comprehensive teaching requirements.

Key words: liquid surface tension; Wilhelmy plate method; DuNouy ring method; maximum bubble pressure method; drop pressure method; pendant drop method; constrained sessile drop method; spinning drop method

[责任编辑:郭伟]