

Stanisław Szyma

Katedra Fizyki A Politechniki Śl.
Gliwice

ANALIZA MOŻLIWYCH DOKŁADNOŚCI WYZNACZANIA NIEKTÓRYCH
CHARAKTERYSTYCZNYCH PARAMETRÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH UKŁADÓW
DYSPERSYJNYCH METODĄ AKUSTYCZNĄ

Streszczenie. W pracy przeprowadzono analizę błędów przy wyznaczaniu metodami akustycznymi niektórych parametrów fizyko-chemicznych układów dyspersyjnych: stopień dyspersji, zmiana stopnia dyspersji, i stężenie.

Wyprowadzono zależności i podano wykresy błędów wymienionych parametrów w zależności od wielkości bezpośrednio mierzonych.

Wstęp

Automatyzacja procesów technologicznych wymaga rozwiązania problemu ciągłej kontroli zmian parametrów fizyko-chemicznych układu w czasie trwania procesu.

Istnieje duża ilość parametrów fizyko-chemicznych układów dyspersyjnych, które niewątpliwie ulegają zmianie w czasie trwania procesu technologicznego. Chodzi jednak o dobór takich parametrów, których

- a - metoda pomiaru jest metodą nieniszczącą,
- b - metoda pomiaru byłaby metodą elektryczną, a więc dałaby podstawy do automatyzacji,
- c - metoda pomiaru była szybka.

Warunki wymienione przemawiają za stosowaniem metod akustycznych do wyznaczania parametrów układów dyspersyjnych. Po pierwsze pomiary akustyczne można wykonać w sposób nieniszczący na układach dyspersyjnych. Po drugie pomiary akustyczne są szybkie. Stan obecny opracowania aparatury i metod pomiarowych w Polsce pozwala na wprowadzenie do praktyki przemysłowej akustycznych metod wyznaczania parametrów niektórych układów dyspersyjnych [1-4]. Analiza możliwych dokładności tych metod wydaje się tym bardziej aktualna, że niepełne obznajomienie z techniką akustyczną utrudnia przeprowadzenia analizy dokładności pomiarów osobom bezpośrednio zainteresowanym wynikami pomiarów.

Związki między parametrami układów dyspersyjnych i wielkościami akustycznymi

Badania dotyczące akustycznych właściwości układów dyspersyjnych doprowadziły między innymi do wyznaczenia niektórych parametrów tych układów w zależności od prędkości rozchodzenia się w nich fal akustycznych [3,4]. Parametry te wyrażono w następujący sposób:

Promień substancji rozproszonej w emulsji:

$$R = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot w_1 \cdot w_2 \cdot A \cdot k_1 \cdot \left\{ w \left[(\rho_2 \cdot w_2)^2 k_1 + (\rho_1 \cdot w_1)^2 \cdot (1 - k_1) \right]^{1/2} - w_1 \cdot w_2 \cdot \left[\rho_1 \cdot (1 - k_1) + \rho_2 \cdot k_1 \right] \right\}^{-1} \quad (1)$$

gdzie

w_1, w_2 - oznaczają odpowiednio prędkość dźwięku w emulsji, substancji rozproszonej i rozpraszającej,

ρ_1, ρ_2 - gęstość substancji rozproszonej i rozpraszającej,

k_1 - udział masowy substancji rozproszonej,

A - stała indywidualna układu dyspersyjnego,

przy czym w przypadku emulsji polidispersyjnej promień cząstki substancji rozproszonej wyliczony ze wzoru (1) odpowiada wartości średniej, zdefiniowanej następującym wzorem:

$$R = \sum_1^N n_i R_i^3 / \sum_1^N n_i : \sum_1^N n_i \cdot R_i^2 / \sum_1^N n_i \quad (2)$$

gdzie

R_i - promień efektywny cząstki substancji rozproszonej,

n_i - częstotliwość występowania cząstek o promieniu R_i .

Względna zmiana promienia substancji rozproszonej:

$$K = R_t / R_{t_0} = (\xi_{t_0} - w_0) : (w_t - w_0) \quad (3)$$

gdzie

R_{t_0} i R_t - promień cząstki substancji rozproszonej w chwili t_0 i t

w_{t_0}, w_t - prędkość dźwięku w układzie badanym w chwili t_0 i t .

w_0 - stała niezależna od stopnia dyspersji.

Stężenie emulsji:

$$k_1 = \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial w_2}{\partial T} \right) \cdot 1/w \quad (4)$$

gdzie

$\partial W/\partial T, \partial W_2/\partial T$ - oznaczają odpowiednio współczynniki temperaturowe prędkości dźwięku w układzie badanym i substancji rozpraszającej,

N - stała indywidualna układu badanego.

Stężenie roztworów substancji związków wielkocząsteczkowych:

$$k_1 = (W - W_2) \cdot 1/\beta \quad (5)$$

gdzie

W_2, W - oznaczają odpowiednio prędkość w substancji rozpraszającej i badanego układu,

β - stała indywidualna układu badanego.

Związki (1), (3), (4) i (5) będą punktem wyjścia dla właściwej analizy dokładności wyznaczania parametrów układów dyspersyjnych metodą akustyczną.

Założenia analizy dokładności parametrów

Wyznamy względne błędy średnie $|s_R/R|, |s_{k_1}/K_1|, |s_k/k|$ i $|s_k/k|$ parametrów obliczonych ze wzorów (1), (3), (4) i (5) w zależności od błędu względnego zmierzonej prędkości podłużnej fali akustycznej. Błędy wymienionych parametrów obliczymy - z dostatecznym przybliżeniem dla małych błędów - na podstawie wzoru na względny błąd średni funkcji n zmierzonych:

$$\begin{aligned} |s_f(x_1, \dots, x_n)/f(x_1, \dots, x_n)| &= \left\{ \sum^N (\partial f/\partial x_1 \cdot s_1/f)^2 \right\}^{1/2} = \\ &= \left\{ \sum^N (\partial f/\partial x_1) \cdot (x_1/f) \cdot s_{x_1}(x_1)^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie

s - średni błąd kwadratowy,

f - wielkość pośrednio wyznaczona

x_1 -parametr bezpośrednio mierzony.

Zauważmy, że wyrażenie $(\partial f/\partial x_1) \cdot x_1/f$ zależy tylko od postaci równań (1), (3), (4) i (5).

Niech s_1 oznacza $(\partial f/\partial x_1) \cdot x_1/f$, wtedy mamy

$$\left| s_f(x_1, \dots, x_n)/f(x_1, \dots, x_n) \right| = \left\{ \sum^N (s_1 \cdot s_{x_1-x_1})^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

W dalszych rozważaniach funkcją f będą kolejno parametry R, K, k_1 a zmiennymi x_1, W i f . Współczynniki S i wyniki liczbowe dla błędów względnych parametrów rozważanych przedstawimy graficznie w zależności od prędkości podłużnych fal akustycznych. Graficzne przedstawienie błędów rozważanych pozwoli na szybkie oszacowanie zmiany błędu ze zmianą dokładności pomiaru prędkości fali akustycznej.

Błąd względny stopnia dyspersji emulsji

Ze wzoru (1) mamy:

$$|s_R/R| = \left\{ S_W^2 \cdot (s_W/W)^2 + S_{\mathcal{F}}^2 \cdot (s_{\mathcal{F}}/\mathcal{F})^2 + S_{k_1}^2 \cdot (k_1/k_1)^2 \right\}^{1/2} \quad (8)$$

przy czym

$$S_W = \left\{ 2 \cdot A^4 - R_1^2 \cdot R_2^2 \cdot (k_1 - k_1^2) \right\}^{1/2} \cdot \left\{ A^2 - W_1 \cdot W_2 \cdot B \cdot A/W \right\} \quad (9)$$

$$S_{\mathcal{F}} = (2)^{2/2} \left(R_1^2 - W_1 \cdot W_2 \cdot (1 - k_1) \cdot A \right) / \left[A^2 - W_1 \cdot W_2 \cdot B \cdot A/W \right] \quad (10)$$

$$S_{k_1} = (A^2 + R_1^2)/2 - W_1 \cdot W_2 \cdot \mathcal{F}_1 \cdot A / (A^2 - W_1 \cdot W_2 \cdot B \cdot A/W) \quad (11)$$

gdzie

$$A = (W_{1,1}^2 (1 - k_1) + W_{2,2}^2 \cdot k_1)^{1/2}$$

$$B = 1 \cdot (1 - k_1) + 2k_1$$

$$R_1 = W_1 \cdot \mathcal{F}_1 \quad (12)$$

$$R_2 = W_2 \cdot \mathcal{F}_2$$

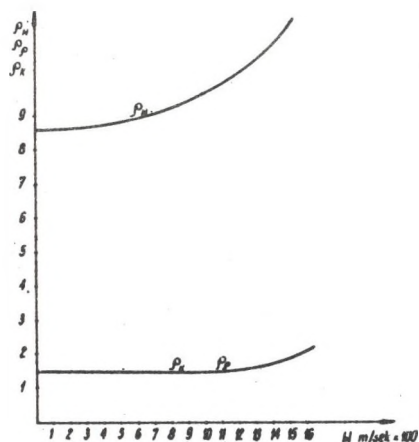
Zależność współczynników $S_W, S_{\mathcal{F}}$ i S_{k_1} w funkcji W dla danego rodzaju układu dyspersyjnego przedstawia rysunek [1]. Z rysunku widać, że błąd pomiaru stopnia dyspersji określony jest przede wszystkim przez błąd pomiaru prędkości oraz, że błędy pomiaru gęstości i stężenia mają o wiele mniejszy udział w całkowitym błędzie przypadkowym.

Rysunek [2] przedstawia względny błąd pomiaru stopnia dyspersji w funkcji błędu prędkości przy ustalonych błędach gęstości i stężenia.

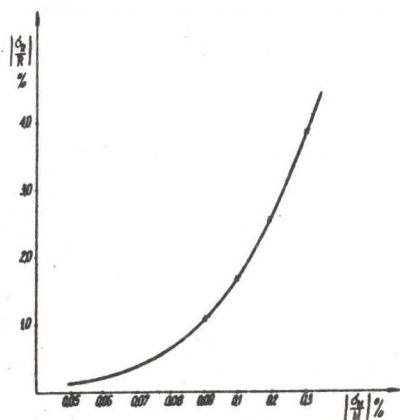
Błąd wyznaczania względnej zmiany promienia cząstek rozproszonych

Ze wzoru (3) obliczono błąd względny parametru K :

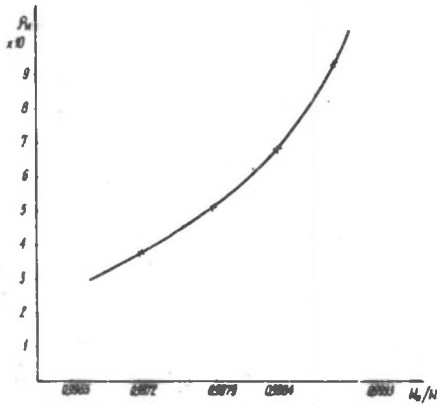
$$|s_K/K| = \left\{ (S_{W_t}^2 + S_{W_o}^2) \cdot (s_W/W)^2 + S_{\mathcal{F}_o}^2 \cdot (s_{W_o}/W_o)^2 \right\}^{1/2} \quad (13)$$



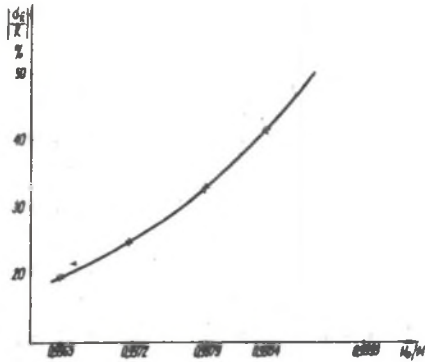
Rys. 1. Współczynniki ρ_w, ρ_f i ρ_k z równania w funkcji W



Rys. 2. Średni kwadratowy błąd względny $\left| \frac{G_R}{R} \right|$ stopnia dyspersji jako funkcja analogicznego błędu pomiaru prędkości W przy $\left| \frac{G_f}{S} \right| = 0,1\%$ i $\left| \frac{G_K}{K} \right| = 0,1\%$



Rys. 3. Współczynnik Q_w z równania w funkcji W_0/W



Rys. 4. Średni kwadratowy błąd względny $|G_R/K|$ względnej zmiany stopnia dyspersji w funkcji W_0/W w założeniu $|G_W/W| = 0,05\%$

gdzie

$$S_{w_{t_0}}^2 + S_{w_{t_2}}^2 = \left[w_{t_0}^2 \cdot (w_{t_0} - w_0)^2 + w_{t_0}^2 \cdot (w_{t_0} - w_0)^2 \right] / (w_{t_0} - w_0)^2 \cdot (w_{t_0} - w_0)^2 \quad (14)$$

$$S_{w_0}^2 = [(w_t - w_{t_0})^2 \cdot w_0^2] / [(w_t - w_0)^2 \cdot (w_t - w_0)^2] \quad (15)$$

Często w praktyce zachodzi zależność $w_t + w_{t_0} \approx 2w_t$ więc $s_{w_t}/w_t \approx s_{w_{t_0}}/w_{t_0}$.

Stąd mamy

$$|s_K/K| = \left\{ \sum |s_{w_t}/w_t| / |(w_t - w_0/w_t)^2| \right\}^{1/2} \quad (16)$$

Przebieg współczynnika S_{w_t} w funkcji $w_0:w_t$ przedstawia rysunek 3. Rysunek 4 przedstawia błąd s_K/k w funkcji w_0/w_t przy założeniu $|s_w/w| = 0.05\%$

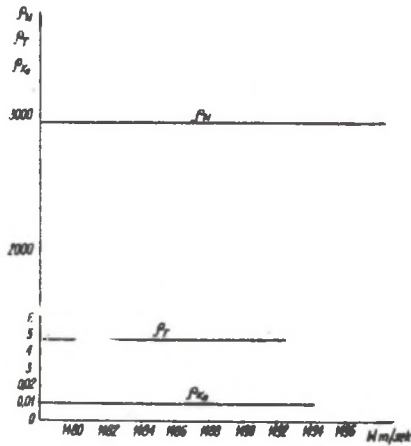
Błąd względny stężenia emulsji i roztworów związków wielkocząsteczkowych

Błąd względny stężenia emulsji można wyznaczyć ze wzoru (4). Wtedy otrzymamy:

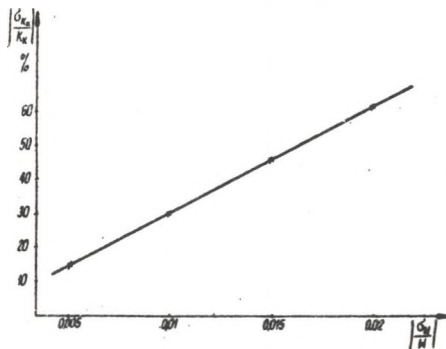
$$\begin{aligned} |s_{k_e}/k_e| &= \left\{ S_N^2 \cdot (s_N/N)^2 + s_{w_1}^2 \cdot (s_{w_1}/w_1)^2 + s_{w_2}^2 \cdot (s_{w_2}/w_2)^2 + \right. \\ &= S_{w_t}^2 \cdot (s_{w_1}/w_1)^2 + S_{w_{20}}^2 \cdot (s_{w_{20}}/w_{20})^2 + S_{t_1}^2 \cdot (s_{t_1}/t_1)^2 = \\ &\left. + S_{t_2}^2 \cdot (s_{t_2}/t_2)^2 \right\}^{1/2} \quad (17) \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned} S_N &= N; \quad S_{w_1} = w_1 / (w_2^2 - w_{10}^2) - (w_{20} + w_1); \\ S_{w_2} &= w_2 / (w_2 + w_{10}) - (w_{20} + w_1); \\ S_{w_{10}} &= w_{10} / (w_2 + w_{10}) - (w_{20} + w_1); \\ S_{w_{10}} &= w_{20} / (w_2 + w_{10}) - (w_{20} + w_1) \\ S_{t_1} &= t_1 (t_2 - t_1) \\ S_{t_2} &= t_2 / (t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (18)$$

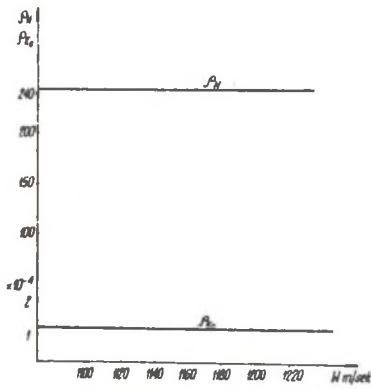


Rys. 5. Współczynniki P_w , P_T i P_{K_0} z równania (II.1.16) w funkcji W

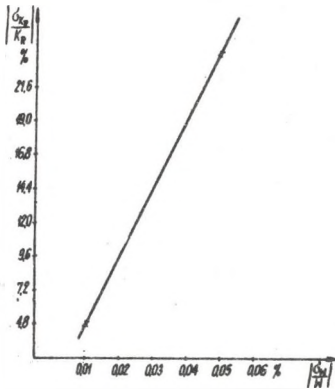


Rys. 6. Średni kwadratowy błąd względny $\left| \frac{G_K}{K} \right|$ stężenia wyznaczonego metodą akustyczną jako funkcja analogicznego błędu pomiaru W , w założeniu

$$\left| \frac{G_T}{T} \right| = 0,4\% \text{ i } \left| \frac{G_{K_0}}{K_0} \right| = 1\%$$



Rys. 7. Współczynniki A_w i A_k z równania (II.1.17) w funkcji W



Rys. 8. Średni kwadratowy błąd względny $\left| \frac{G_{K_R}}{K_R} \right|$ stężenia wyznaczonego metodą akustyczną jako funkcja analogicznego błędu pomiaru W , w założeniu

$$\left| \frac{G_{K_0}}{K_0} \right| = 1\%$$

Jeśli dalej założyc, że

$$S_{W_1} \approx S_{W_2} \approx S_{W_{10}} = S_{W_{20}}, S_{t_I} \approx S_{t_2} \quad (19)$$

to otrzymamy

$$\begin{aligned} |s_{k_e}/k_e| = & \left\{ 8 \cdot W \cdot [(W_2 + W_{10}) - W_{20} + W_1] \right\}^2 \cdot (s_{W/W})^2 + \\ & = 4 \cdot (t/(t_2 - t_1))^2 \cdot |(s_t/t)|^2 + k_0^2 \cdot (s_{k_0}/k_0)^2 \left. \right\}^{1/2} \end{aligned}$$

gdzie

k_0 - stęśenie wyznaczone metodą bezpośrednią przy wyznaczeniu stałej układu H ,

W - prędkość dźwięku,

t - temperatura.

Na rysunku 5 naniesiono współczynniki S_W , S_t i S_K (równanie 20) w funkcji W . Zależność od s_{k_e}/k_e wykreślono na rysunku 6 dla założenia odnośnie dokładności pomiarów t i k_0 .

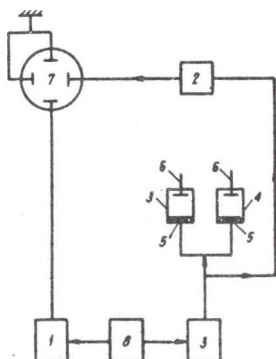
Z rysunku 5 widać, że błąd pomiaru stęśenia określony jest przede wszystkim przez błąd pomiaru prędkości. Jeżeli wiadomo skądinąd, że S_W jest rzędu 10^3 i więcej, to - jak widać z rysunku od błędu wyznaczonego stęśenia. Oznacza to konieczność pomiaru prędkości dźwięku z błędem nie większym od $\pm 0,05\%$ oraz termostatowanie układu badanego z błędem $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Analogiczne obliczenia dla roztworów substancji związków wielkocząsteczkowych daje:

$$\left| s_{k_r}/k \right| = \left\{ (W/W - W_2) \cdot (s_{W_2/W_2})^2 + k_0^2 \cdot (s_{k_0}/k_0)^2 \right\}^{1/2} \quad (21)$$

Na rysunku 7 wykreślono zależność współczynników S_W i S_K z równania (21) od prędkości W . Zależność $|s_{k_1}/k_1|$ od $|s_{W/W}|$ naniesiono na rysunku 8. Z rysunku 7 i 8 widać, że i w tym przypadku błąd pomiaru stęśenia roztworu określony jest przede wszystkim przez błąd pomiaru prędkości.

Przykłady analizy dokładności pomiarów bezpośrednio mierzonych prędkości rozchodzenia się fal akustycznych

Analiza dokładności pomiarów prędkości fal akustycznych zależy od metody pomiaru. W przypadku pomiaru prędkości fal dźwiękowych metodą koincydencji i impulsów [3] (rysunek 9) prędkość fal podłużnych obliczamy z prostego wzoru



- Rys. 9

1 - nadajnik, 2 - odbiornik, 3, 4 - naczynie pomiarowe z cieczą badaną i porównawczą, 5 - przetworniki piezoelektryczne, 6 - reflektor, 7 - lampka oscyloskopowa, 8 - generator impulsów synchronizujących

$$W_1 + [l_1 - (l_1 + l)] \cdot W_2 \quad (22)$$

gdzie

- W_1, W_2 - prędkości propagacji fal akustycznych w substancji badanej i wzorcowej,
- l_1 - droga impulsów w badanej substancji,
- l - odcinek odpowiadający przesunięciu reflektora w substancji porównawczej.

Wobec tego względny błąd mierzony prędkości wyrazi się wzorem:

$$\left| \frac{\Delta W}{W} \right| = \left\{ (l_1 / (l_1 + l))^2 \cdot [(s_{l_1} / l_1)^2 + (s_l / l)^2] + (s_{W_2} / W_2)^2 \right\}^{1/2} \quad (23)$$

gdzie

- W_1, W_2 - prędkość dźwięku w substancji badanej i wzorcowej,
- s_l - błąd średni pomiaru przesunięcia reflektora doprowadzenia do koincydencji impulsów,
- s_{W_2} - błąd średni pomiaru prędkości dźwięku w substancji wzorcowej wyznaczonej metodą interferometry.

P r z y k ł a d:

Błąd użytej metody jest w zasadzie błędem ustawienia koincydencji. Celem wyznaczenia tego błędu napełniono oba naczynia pomiarowe wodą destylowaną doprowadzając mikrometrem Abbego do położenia koincydencji (rys. 9) Zmierzono l_1 z maksymalnym błędem zaokrąglenia odczytu $\pm 0,0005$ mm otrzymując:

$$l_1 = 20,265; 20,664; 20,665; 20,664; 20,663;$$

$$l_{\dot{s}1} = 20,6640 \text{ mm, zaś dla } l \text{ otrzymano:}$$

$$l = 1,507; 1,506; 1,507; 1,505; 1,506;$$

$$l_{\dot{s}} = 1,5060 \text{ mm}$$

Uwzględniając błędy zaokrąglenia odczytu

$$s_{\text{zaok.}} = (1/\sqrt{5}) \cdot (s_{\text{zaok.gr.}}) \quad (24)$$

gdzie $s_{\text{zaok.}}$ graniczny błąd zaokrąglenia (przy podziałce liniowej 1/2 podziałki).

Błąd średniej arytmetycznej wyrazi się wzorem:

$$s_t = (s_{\text{zaok.gr.}})^2/3 + \sum (f_i - f_s)^2 / \mu (\mu - 1) \quad (25)$$

Stąd dla s_{l_1} i s_l otrzymamy:

$$s_{l_1} = \left\{ 1/3 \cdot (0,0005)^2 + 1/20 \cdot (0,001^2 + 3 \cdot 0,002^2) \right\}^{1/2} = \quad (26)$$

$$= 6 \cdot 10^{-3}$$

$$|s_{l_1}/l_1| = 0,030\%$$

$$s_l = 1/3 \cdot 0,0005^2 + 1/20 \cdot 3 \cdot 0,001^2 \quad 1/2 = 0,5 \cdot 10^{-3}$$

$$|s_l/l| = 0,033\%$$

Korzystając z wyliczonych wartości $|s_{l_1}/l_1|$ i $|s_l/l|$ oraz $|s_w/w|$ otrzymamy:

$$\begin{aligned} |s_w/w| &= \left\{ [1,506/ \cdot (20,664 + 1,506)]^2 \cdot (0,33 \cdot 10^{-3})^2 + \right. \\ &= (0,13 \cdot 10^{-3})^2 + 0,0005^2 \left. \right\}^{1/2} = 0,05\% \end{aligned}$$

Pracę wykonano w Katedrze Fizyki A Politechniki Śl.w Gliwicach. Serdecznie dziękuję Panu Docentowi, dr hab. Franciszkowi Kuczerze, Kierownikowi Katedry Fizyki A za istotne wskazówki i ułatwienie wykonania pomiarów.

LITERATURA

- [1] S. Szyma - Uwagi w sprawie prędkości głosu w emulsjach XI Otwarte Sem. z Akustyki, Poznań 1963.
- [2] S. Szyma - Primenienije ultraakustiki k issledowaniju wieszczestw, 21 Moskwa 1965.
- [3] S. Szyma - Dysertacja, Gliwice 1967.
- [4] S. Szyma - Zeszyty Naukowe politechniki Śląskiej - Fizyka Gliwice 1969.

THE ANALYSIS OF EXACTNES DETERMINATION OF SOME CHARACTERISTIC
PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS IN DISPERSED SYSTEMS BY MEANS OF
ACOUSTIC METHOD

S u m m a r y

In the paper the analysis do the mistake happening in determining some physico-chemical parameters of dispersed systems, such like: the degree of dispersion, the change of idispesion degree and the concentration -has been discussed. The dependencies have been deduced and the diagrams of mistakes of the above mentioned parameters depending on quantities measured in a direct waywere given.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ТОЧНОСТЕЙ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ,
ДИСПЕРСНЫХ СРЕД АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Р е з ю м е

В работе проведено анализ ошибок при исследовании некоторых физико-химических дисперсных сред, степень дисперсии, изменения степени дисперсии сред и концентрации акустическим методом. Выведено зависимость и даны графики ошибок упомянутых параметров в зависимости от непосредственно измеряемых величин.