

# 表面张力仪示值误差的测量不确定度评定



王梅玲<sup>1</sup>, 王海<sup>1</sup>, 张贵仁<sup>2</sup>, 张艾蕊<sup>1</sup>, 韩艳祥<sup>3</sup>

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029
2. 上海市计量测试技术研究院, 上海 201203
3. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 北京 102249

**【摘要】** 表面张力是液体重要的基本性质之一, 对其准确测量对工业生产、科学研究有着重要的作用。目前对于表面张力的测量不确定度缺乏细致深入的评定, 表面张力仪的校准工作缺乏相应的依据。对基于铂金板法和铂金环法的表面张力示值误差的测量不确定度进行了研究, 结果表明: 示值误差的不确定度主要来源于测量数据重复性及方法参考值的不确定度, 其中参考值的不确定度主要来源于探针的测量尺寸引入的不确定度, 专用砝码和重力加速度引入的不确定度小于测量尺寸引入的不确定度; 对于具有同样测量重复性水平的仪器, 铂金板法测量的示值误差不确定度大于铂金环法。

**【关键词】** 表面张力; 不确定度; 铂金板法; 铂金环法

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2020.0233

**【引用本文】** 王梅玲, 王海, 张贵仁, 等. 表面张力仪示值误差的测量不确定度评定 [J]. 计量科学与技术, 2021, 65(10): 27-30, 34.

## Evaluation of Uncertainty in the Error of Indication of Surface Tensiometers

WANG Meiling<sup>1</sup>, WANG Hai<sup>1</sup>, ZHANG Guiren<sup>2</sup>, ZHANG Airui<sup>1</sup>, HAN Yanxiang<sup>3</sup>

1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China
2. Shanghai Institute of Metrology and Testing Technology, Shanghai 201203, China
3. China University of Petroleum College of Chemical Engineering and Environment, Beijing 102249, China

**【Abstract】** Surface tension is one of the most important basic properties of liquid. Accurate measurement of surface tension plays an important role in industrial production and scientific research. At present, calibration of surface tensiometers in China lacks foundation due to the lack of detailed research on evaluation of measurement uncertainty of surface tension. This paper studies the measurement uncertainty in the error of indication of surface tensiometers based on the platinum plate method and the platinum ring method. The results showed that the main uncertainty components come from the measurement repeatability and the reference value. The uncertainty of reference value mainly comes from the probe size. The uncertainty caused by the special weights and the gravity acceleration is less than that caused by the probe size. For the same level of measurement repeatability, the uncertainty in the error of indication of a surface tensiometer based on the platinum plate method is greater than that of a surface tensiometer based on the platinum ring method.

**【Key words】** surface tension, measurement uncertainty, platinum plate method, platinum ring method

## 0 引言

表面张力是液体表面特性之一(也称为表面应力或表面自由能), 其大小与液体和环境相(通常为空气相)的性质有关。表面张力是判断两相之间系

统性质的有效参数<sup>[1-4]</sup>, 其在科学研究、工业生产及人类生活中有着重要的应用。因此, 表面张力的准确测量至关重要。在众多表面张力测量方法中, 铂金环法和铂金板法是最传统、最有效的方法, 其

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFF0204703); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51501173)。

作者简介: 王梅玲(1987-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 环境物理化学计量, 邮箱: wangml@nim.ac.cn。

在实际生活中应用最为广泛,有着主要的量值溯源需求<sup>[5-7]</sup>。本文针对铂金环法和铂金板法测量表面张力时不确定度评定缺乏系统深入评定的问题,测量了典型液体的表面张力,并对测量不确定度进行了评定和分析。

## 1 测量方法及原理

测定液体表面张力的方法有很多种,主要分为静态法和动态法<sup>[8-12]</sup>。静态法有毛细管上升法、铂金环法(du Nouy 环法)、铂金板法(wilhelmy 板法)、旋滴法、垂滴法等。动态法包括最大气泡压力法、滴体积法等。铂金环法、铂金板法是较容易实现和应用广泛的方法。依据 JJF1464-2014《界面张力仪校准规范》,对采用铂金环法和铂金板法测量的表面张力仪的示值误差进行不确定度评定研究<sup>[13]</sup>。

对仪器进行检定校准,示值误差为仪器的测试值与实际真值之差。实际真值采用上一级更准确的溯源工具获得标准值。铂金环法和铂金板法进行表面张力测量的原理均为拉起液膜法,即基于探针(铂金环或者铂金板)接触液体之后又抬起的过程中,探针所连接的天平感知重力的变动,从而计算得到在探针拉起液膜破裂那一瞬间(接触角为 0°)的重力,通过测量重力与润湿周长计算得到液体表面张力。根据以上原理,校准过程为在规定环境条件下,用专用砝码直接测量界面张力仪,每个校准点重复测量  $n$  次,以  $n$  次测量值的算术平均值作为张力的校准结果;用非接触式几何量测量标准装置和游标卡尺检测铂金板底面长和宽。据此计算校准结果和理论张力的示值误差。

示值误差计算的模型如下:

$$y = \bar{x} - x \quad (1)$$

式中,  $y$  为张力仪的示值误差, mN/m;  $\bar{x}$  为对应同一校准点,  $n$  次测量张力数据的算术平均值, mN/m;  $x$  为根据专用砝码计算的理论张力值, mN/m。

其中,理论张力的计算公式:

$$x = mg/2S \quad (2)$$

式中,  $m$  为砝码质量, mg;  $g$  为校准地点重力加速度, m/s<sup>2</sup>;  $S$  为对应探针的计算常数, mm。

## 2 不确定度评定步骤

根据张力仪的示值误差的计算模型,采用 GUM 法<sup>[14-16]</sup> 计算标准不确定度为:

$$u_c(y) = \sqrt{[c_1 u_c(\bar{x})]^2 + [c_2 u_c(x)]^2} \quad (3)$$

其中,灵敏系数:

$$c_1 = \frac{\partial y}{\partial \bar{x}} = 1 \quad (4)$$

$$c_2 = \frac{\partial y}{\partial x} = -1 \quad (5)$$

### 2.1 $n$ 次测量平均值的标准不确定度评定

首先计算测量平均值的标准不确定度:

$$u_c(\bar{x}) = \sqrt{[u_{\bar{x}}^2, u_r^2]_{\max}} \quad (6)$$

式中,  $u_{\bar{x}}$  为测量重复性引入的标准不确定度, mN/m;  $u_r$  为张力示值分辨率引入的标准不确定度, mN/m。

$$u_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} \quad (7)$$

式中,  $s$  为实验标准偏差, mN/m;  $n$  为测量次数,  $n \geq 6$ 。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

式中,  $x_i$  为每次测量的测得值, mN/m。

$u_r$  为均匀分布,包含因子取  $\sqrt{3}$ , 故有:

$$u_r = r/2 \sqrt{3} \quad (9)$$

### 2.2 参考值的标准不确定度评定

由式(2)为计算模型,计算参考值(标准值)的标准不确定度。质量、重力、计算常数作为输入量,具有不相关性。由 GUM 法可得:

$$\frac{u_c^2(x)}{x^2} = \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(g)}{g}\right)^2 + \left(\frac{u(S)}{S}\right)^2 \quad (10)$$

式中,  $u(m)$  为砝码的标准不确定度, mg;  $u(g)$  为重力加速度的标准不确定度, m/s<sup>2</sup>;  $u(S)$  为计算常数的标准不确定度, mm。

对于计算常数,采用不同探针,计算方法各有不同。下面就铂金板法、铂金环法分别对计算常数的标准不确定度进行计算评定。

铂金板法计算常数按照式(11)计算:

$$S = t + d_3 \quad (11)$$

式中,  $t$  为铂金板底面宽度, mm;  $d_3$  为铂金板底面长度, mm。

灵敏系数计算如下:

$$c_1 = \frac{\partial S}{\partial t} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial S}{\partial d_3} = 1 \quad (12)$$

合成标准不确定度为:

$$u_c(S) = \sqrt{c_1^2 u_c^2(t) + c_2^2 u_c^2(d_3)} \quad (13)$$

铂金环法计算常数按照式(14)计算:

$$S' = \pi(d_0 - d_1) \quad (14)$$

式中,  $d_0$ 为铂金环外圆直径, mm;  $d_1$ 为铂金丝直径, mm。

灵敏系数计算如下:

$$c'_1 = \frac{\partial S'}{\partial d_0} = \pi \quad c'_2 = \frac{\partial S'}{\partial d_1} = -\pi \quad (15)$$

合成标准不确定度为:

$$u_c(S') = \sqrt{c'^2_1 u_c^2(d_0) + c'^2_2 u_c^2(d_1)} \quad (16)$$

在具体校准过程中, 评定出砝码的不确定度及所在校准点的重力加速度的不确定度后, 根据不同的探针选择不同的计算公式, 依次评定出铂金环的直径、铂金丝的直径、铂金板的底面宽度、铂金板的底面长度的标准不确定度, 即可通过以上式(10)到式(16)得到校准参考值(即标准值)的标准不确定度。

### 3 不确定度评定实验结果及分析

#### 3.1 实验过程及测量数据

本实验是在德国克吕士 K100 表界面张力仪上进行的, 校准地点在北京市朝阳区。以铂金板法为例进行评定。采用专用砝码模拟重力, 采用铂金板法测量得到 6 次测量结果见表 1。采用数显式游标卡尺进行铂金板法计算常数的测量, 测量结果见表 2, 铂金环法计算常数的测量结果见表 3。

表 1 铂金板法表面张力测试结果  
Tab.1 Measurement results of surface tension by the plate method

测量次数	表面张力/(mN.m <sup>-1</sup> )
1	121.828
2	121.825
3	121.825
4	121.802
5	121.830
6	121.823
平均值	121.822

表 2 铂金板法计算常数测量结果  
Tab.2 Measurement results of the constants by the plate method

测量次数	铂金板底部宽度 <i>t</i> /mm	铂金板底部长度 <i>d<sub>3</sub></i> /mm
1	0.37	19.96
2	0.35	19.98
3	0.36	19.97
平均值	0.36	19.97

表 3 铂金环法计算常数测量结果

Tab.3 Measurement results of the constants by the ring method

测量次数	铂金环外圆直径 <i>d<sub>0</sub></i> /mm	铂金丝直径 <i>d<sub>1</sub></i> /mm
1	19.32	0.45
2	19.30	0.46
3	19.30	0.44
平均值	19.30	0.45

#### 3.2 测量平均值的标准不确定度评定

将表 1 中的数据带入式(8), 求得实验标准偏差  $s=0.010$  mN/m。测量重复性引入的标准不确定度根据式(7)计算得到:

$$u_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} = 0.01 / \sqrt{6} = 4.16 \times 10^{-2} \text{ mN/m}$$

张力示值分辨力引入的标准不确定度根据式(9)计算得到:

$$u_r = r / 2 \sqrt{3} = 0.001 / 2 \sqrt{3} = 2.89 \times 10^{-4} \text{ mN/m}$$

测量平均值的标准不确定度根据式(6), 即:

$$u_c(\bar{x}) = u_{\bar{x}} = 4.16 \times 10^{-2} \text{ mN/m}$$

#### 3.3 参考值的标准不确定度评定

采用的专用砝码标称质量为 500 mg, 实际质量值经检定为 499.992 mg, 质量允差为  $\pm 0.025$  mg, 满足砝码检定规程的要求<sup>[17]</sup>。

砝码引入的相对标准不确定度:

$$\frac{u(m)}{m} = 0.025 / 499.992 \sqrt{3} = 2.89 \times 10^{-5}$$

重力加速度引入的相对标准不确定度:

$$\frac{u(g)}{g} = 0.0001 / 9.8015 \sqrt{3} = 5.89 \times 10^{-6}$$

对于铂金板法计算常数来讲, 输入量  $t$  引入的标准不确定度由示值分辨率引入的不确定度和测量重复性引入的不确定度合并进行计算。即:

$$u_c(t) = \sqrt{u_t^2 + u_r^2}$$

采用极差方法计算测量重复性引入的不确定度为:

$$u_t = \frac{0.02}{1.69 \sqrt{3}} = 6.83 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

$$u_r = \frac{0.01}{2 \sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

$$u_c(t) = 7.42 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

同理可得,  $u_c(d_3) = 7.42 \times 10^{-3} \text{ mm}$ 。根据式(12)

和式(13)可得, 相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(S)}{S} &= \frac{\sqrt{c_1^2 u_c^2(t) + c_2^2 u_c^2(d_3)}}{t + d_3} \\ &= \frac{1.05 \times 10^{-2}}{0.36 + 19.97} = 5.16 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

参考值的标准不确定度由式(10)计算得到:

$$\begin{aligned} u_c(x) &= \frac{mg}{2S'} \sqrt{\frac{u(m)^2}{m} + \frac{u(g)^2}{g} + \frac{u(S')^2}{S'}} \\ &= \frac{499.992 \times 9.8015}{2 \times (0.36 + 19.97)} \times 5.16 \times 10^{-4} \\ &= 0.062 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

对于铂金环法计算常数来讲, 输入量 $d_0$ 引入的标准不确定度由示值分辨率引入的不确定度和测量重复性引入的不确定度合并进行计算。即:

$$u_c(d_0) = \sqrt{u_d^2 + u_r^2}$$

采用极差法计算测量重复性引入的不确定度为:

$$u_d = \frac{0.02}{1.69 \sqrt{3}} = 6.83 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

$$u_r = \frac{0.01}{2 \sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

$$u_c(d_0) = 7.42 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

同理可得,  $u_c(d_1) = 7.42 \times 10^{-3} \text{ mm}$

根据式(15)和式(16)可得, 相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(S)}{S} &= 0 \frac{\sqrt{c_1^2 u_c^2(d_0) + c_2^2 u_c^2(d_1)}}{\pi(d_0 - d_1)} \\ &= \frac{1.05 \times 10^{-2}}{19.30 - 0.45} = 5.57 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

参考值的标准不确定度由式(10)计算可得:

$$\begin{aligned} u_c(x) &= \frac{mg}{2S'} \sqrt{\frac{u(m)^2}{m} + \frac{u(g)^2}{g} + \frac{u(S')^2}{S'}} \\ &= \frac{499.992 \times 9.8015}{2 \times (19.30 - 0.45)\pi} \times 5.57 \times 10^{-4} \\ &= 0.023 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

### 3.4 示值误差的标准不确定度评定

根据式(3), 可得到铂金板法表面张力示值误差的不确定度:

$$\begin{aligned} u_c(y) &= \sqrt{c_1^2 u_c^2(\bar{x}) + c_2^2 u_c^2(x)} \\ &= \sqrt{0.0416^2 + 0.062^2} = 0.075 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

扩展不确定度按扩展因子为 2 进行计算, 利用

铂金板法测量表面张力示值误差的扩展不确定度为 0.15 mN/m。

假定铂金环法测量值的平均值的的不确定度与铂金板法相同, 则铂金环法表面张力示值误差的不确定度为:

$$\begin{aligned} u'_c(y) &= \sqrt{c_1^2 u_c^2(\bar{x}) + c_2^2 u_c^2(x)} \\ &= \sqrt{0.0416^2 + 0.023^2} = 0.048 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

扩展不确定度按  $k=2$  进行计算得到, 利用铂金环法测量表面张力示值误差的扩展不确定度为 0.1 mN/m。

## 4 结论

基于铂金板法和铂金环法的表面张力仪测量的示值误差的不确定度可通过 GUM 方法评定。评定结果表明: 1) 示值误差的不确定度主要来源于测量数据重复性及方法参考值的不确定度。其中参考值的不确定度来源主要为探针的测量尺寸引入的不确定度。专用砝码和重力加速度引入的不确定度小于测量尺寸引入的不确定度。2) 对于具有同样测量重复性水平的仪器, 铂金板法测量的示值误差不确定度大于铂金环法。

### 参考文献

- [1] 邓丽君, 曹亦俊, 王利军. 起泡剂溶液的表面张力对气泡尺寸的影响 [J]. *中国科技论文*, 2014, 9(12): 1340-1343.
- [2] 吕瑞超, 刘红, 高久良, 等. 醇水混合冷却剂表面张力和接触角的测定 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(3): 709-713.
- [3] NISHIO T, NAGASAKA Y. Simultaneous measurement of surface tension and kinematic viscosity using thermal fluctuations[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1995, 16(5): 1087-1097.
- [4] 江润生, 张立鹏. 探针型表面张力测试技术的研究与应用进展 [J]. *化学通报*, 2016, 79(9): 793-797.
- [5] TAVANA H, SIMON F, GRUNDKE K, et al. Interpretation of contact angle measurements on two different fluoropolymers for the determination of solid surface tension[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291(2): 495-506.
- [6] 郭瑞. 表面张力测量方法综述 [J]. *计量与测试技术*, 2009, 36(4): 62-64.
- [7] 尹东霞, 马沛生, 夏淑倩. 液体表面张力测定方法的研究进展 [J]. *科技通报*, 2007, 23(3): 424-429.
- [8] 魏兴. 平板法液体表面张力测试仪进口铂金板可替换性研究 [J]. *现代丝绸科学与技术*, 2019, 34(6): 22-25.
- [9] 赵慧晖, 杜焯, 翟月勤, 等. 白金板法和白金环法测定橡胶胶乳表面张力的对比 [J]. *弹性体*, 2019, 29(2): 53-58.