

文章编号 1004-924X(2007)05-0662-06

液体表面张力激光快速测量法

庄其仁, 龚冬梅, 陶海敏, 范金友

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 基于插板法测液体表面张力系数的基本原理, 介绍了一种利用半导体激光器及准直光学系统输出的矩形平行光束, 结合线阵 CCD 传感器, 实现液体表面张力系数快速测量的方法。通过测量激光束两边沿在液体表面的入射角来求得表面张力系数, 解决了插板法测液体表面张力系数的液面上升高度和接触角检测难题, 避免了人为因素的影响。推导了矩形激光束两边沿在液体弯月面的入射角与表面张力系数的关系, 以及用 CCD 测量激光入射角的计算公式, 并进行了参数设计和误差分析。结果表明: 为了提高液体表面张力系数的测量精度, 在满足测量条件下, 应采用尽可能大的矩形激光束宽度、激光入射角和 CCD 相对距离。理论分析表明, 当光束宽度的测量误差为 $5 \mu\text{m}$ 时, 水的表面张力系数测量精度为 1%。若将光束宽度的测量误差减小到 $2 \mu\text{m}$, 则水的表面张力系数理论精度可达 0.5%。实验结果证明了水的表面张力系数测量精度达到 1%。

关键词: 表面张力; 快速测量; 激光测量; 插板法; CCD

中图分类号: TN247; TB931 **文献标识码:** A

A quick measuring method for liquid surface tension by laser beam

ZHUANG Qi-ren, GONG Dong-mei, TAO Hai-min, FAN Jin-you

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: A new quick measuring method for liquid surface tension by a parallel rectangle beam of diode laser and two pieces of linear array CCD sensors is presented. To avoid individual influence, liquid surface tension is measured by detecting angles of incidence at cylindrical liquid menisci instead of detecting climb height of liquid on flashboard. The relation between surface tension and the angle of incidence, and calculation formulas for the incidence angle measured with CCDs are developed based on the fundamentals of plate insertion method, the parameters are designed, and their errors are analyzed. The analysis shows that by a wider laser beam and big incidence angles, as well as keeping a long distance between two CCD sensors, the accuracy of liquid surface tension measurement will be improved. It is also found that the width detecting errors of laser beam is an important factor to accuracy of liquid surface tension measurement. For example, to measure water surface tension with a laser beam width of 1 mm and errors of $5 \mu\text{m}$, the surface tension measurement accuracy is 1%. If reduce the beam width errors to $2 \mu\text{m}$, the surface tension measurement accuracy will be 0.5%. Experimental results have proved that the surface tension of water measurement accuracy is better than 1% with this method.

收稿日期: 2006-09-22; 修订日期: 2007-02-18.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (No. A0410019)

Key words: surface tension; quick measuring; measuring with Laser; plate insertion method; CCD

1 引言

液体表面张力测量在化学、医药、生物工程等领域具有重要意义,根据液体表面张力的大小可以确定表面活性并计算表面活性剂在溶液表面的吸附量^[1,2];在合金液体体系中,借助于表面张力还可以评价金相组织及孕育效果等重要参数^[3-5]。目前,测量液体表面张力系数有拉脱法、毛细管法、液滴法、最大气泡压力法等,但传统的方法测量起来很不方便,手工操作,速度慢,人的主观因素对测量结果影响较大,且对测试条件要求比较苛刻。近年来,有关液体表面张力测量方面的研究工作不断有文献报道^[6-8],由于测试速度和操作复杂程度的影响,多数装置也只能在实验室条件下应用。

插板法(Neumann 测量法)是一种较简便的测量液体表面张力系数的方法。但由于界面有时并非很清晰,要准确测量液体在插板外表面的上升高度及接触角较困难,所以利用插板法测量表面张力时,通常采用照像放大技术。先测出液体在固体表面上升的实际高度 h ,然后通过作最高接触点作表面曲线的切线,量出其夹角 θ_0 ,再利用下述公式(1)计算表面张力系数 γ 。这种测量方法的误差主要来源是切线很难准确确定和测量,导致测量值有很大误差。对于无色液体,由于边界模糊,角度 θ_0 的人为判读误差可达 $1^\circ \sim 2^\circ$,液面上升高度 h 的测量误差也在 $0.1 \sim 0.2$ mm 左右,由此二项产生的表面张力系数的测量相对误差将有 $5\% \sim 10\%$ 。因此插板法测表面张力系数精度较低,很少采用。

随着激光器(特别是半导体激光器)的不断小型化、实用化,使激光技术应用于小型测量仪器成为可能。本文根据插板法测液体表面张力系数原理,采用半导体激光(LD)光束,结合 CCD 传感技术,提出一种快速测定液体表面张力的自动测量方法及仪器参数设计方法。基本思路是通过测量平行激光束在插板一侧的液体弯月面上的入射角来计算表面张力系数,而不需要测量液面在插板外表面的上升高度及接触角,因此可避免人为因素的影响,从而提高测量结果的可靠性和精度。

2 测量原理

如图 1 所示,将一平板垂直插入液体中,由于液体的浸润和表面张力的存在,在平板和液体的

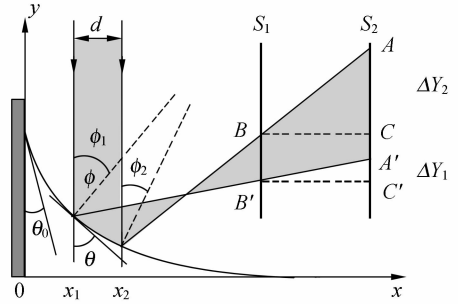


图 1 测量原理图

Fig. 1 Scheme of detecting principle

界面处形成一弯月面,如果平板的宽度和弯月面的高度相比足够宽时,可以证明液体在平板外表面的上升高度 h 、液体的表面张力系数 γ 和液体与平板之间的接触角 θ_0 之间有如下关系^[9,10]:

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g} (1 - \sin \theta_0)}, \quad (1)$$

其中 ρ 为液体的密度, g 为重力加速度。式(1)中将 h 改为坐标 y ,用 θ 表示对应于坐标 y 的弯月面切线与铅垂线的夹角,则有

$$y = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g} (1 - \sin \theta)}, \quad (2)$$

设 ϕ 为弯月面的法线对铅垂线的倾角,由图 1 可知 $\theta = \frac{\pi}{2} - \phi$,代入式(1)并化简得:

$$y = 2\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \sin \frac{\phi}{2}, \quad (3)$$

在弯月面上, $\frac{dy}{dx} = -\tan \phi$,于是式(3)的微分可写为:

$$dx = -\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \frac{\cos(\phi/2)}{\tan \phi} d\phi, \quad (4)$$

上式两边积分,则有

$$x = -\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \left[\ln \left(\tan \frac{\phi}{4} \right) + 2 \cos \left(\frac{\phi}{2} \right) \right] + c, \quad (5)$$

若在弯月面上任意两点 x_1, x_2 测 ϕ_1, ϕ_2 ,由式(5)

可得

$$x_2 - x_1 = -\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

$$\left[\ln\left(\tan\frac{\phi_2}{4}\right) + 2\cos\left(\frac{\phi_2}{2}\right) - \ln\left(\tan\frac{\phi_1}{4}\right) - 2\cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \right]$$

于是得到液体表面张力系数的计算公式:

$$\gamma = \frac{\rho g (x_2 - x_1)^2}{\left[-\ln\left(\tan\frac{\phi_2}{4}\right) - 2\cos\left(\frac{\phi_2}{2}\right) + \ln\left(\tan\frac{\phi_1}{4}\right) + 2\cos\left(\frac{\phi_1}{2}\right) \right]^2}, \quad (6)$$

将平行激光束垂直入射弯月面, 设激光束宽度 $d = x_2 - x_1$, 则 ϕ_1 、 ϕ_2 表示激光束两边沿在 x_1 和 x_2 处的入射角, 根据几何光学, 液体表面的反射光为会聚光, 若分别在竖直平面 S_1 和 S_2 上接收光信号, 则入射角 ϕ_1 和 ϕ_2 满足如下关系:

$$\angle BAC = 2\phi_2 = \arctan\left(\frac{BC}{AC}\right) =$$

$$\arctan\left(\frac{BC}{AC' - BB'}\right)$$

$$\angle B'A'C' = 2\phi_1 = \arctan\left(\frac{B'C'}{A'C'}\right)$$

令 $L = BC = B'C'$, $\Delta Y_2 = AC = AC' - BB'$,

$\Delta Y_1 = A'C'$, 可得

$$\left. \begin{aligned} \phi_2 &= \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{L}{\Delta Y_2}\right) \\ \phi_1 &= \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{L}{\Delta Y_1}\right) \end{aligned} \right\}, \quad (7)$$

因此将式(7)和 $d = x_2 - x_1$ 代入式(6)就可求出液体表面张力系数 γ 。

3 测量方法、参数设计和误差估计

实验装置如图 2 所示, 光源部分由激光二极管 LD(波长 $\lambda = 650 \text{ nm}$)、激光准直^[11]光学组件(透镜 L_1 、 L_2 , 光阑孔 D_1)和刀口狭缝 D_2 组成。图 1 中的竖直平面 S_1 和 S_2 分别放置两个线阵 CCD 平面 CCD_1 和 CCD_2 , 其中 S_1 平面通过一片倾斜角为 45° 的半反半透镜 M_1 转折为水平平面(需精确调整 M_1 的角度和 CCD_1 、 CCD_2 的位置及角度, 使两个 CCD“零点”对齐), 长度 L 由两个 CCD 平面到 M_1 的距离之差求得。液体弯月面的反射光强分布由 CCD 二极管阵列接收, 读出 CCD 输出矩形信号的上升沿和下降沿坐标就可得到 ΔY_1 和 ΔY_2 : 设 CCD_1 输出矩形信号的两边沿对应坐标为 Y_1 和 Y_2 , CCD_2 输出矩形信号的两边沿对应坐标为 Y_1' 和 Y_2' , 则 $\Delta Y_1 = Y_1' - Y_1$,

$$\Delta Y_2 = Y_2' - Y_2。$$

参数设计就是选择合适的激光束入射角 ϕ_1 (也就是选择激光束垂直入射弯月面的位置 x_1)、刀口狭缝宽度 d 、 CCD_1 和 CCD_2 的相对距离 L ,

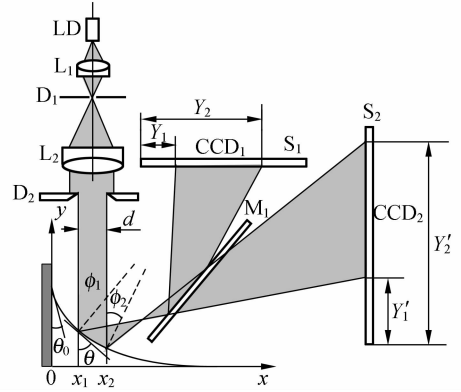


图 2 测量装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of detecting set

使测量误差最小。根据式(6)、(7), 系统测量的总误差(绝对误差)为:

$$\Delta\gamma = \left| \frac{\partial\gamma}{\partial d} \Delta d \right| + \left| \frac{\partial\gamma}{\partial\phi_1} \Delta\phi_1 \right| + \left| \frac{\partial\gamma}{\partial\phi_2} \Delta\phi_2 \right| = \left| \frac{\partial\gamma}{\partial d} \Delta d \right| + \left| \frac{\partial\gamma}{\partial\phi_1} \left(\left| \frac{\partial\phi_1}{\partial L} \Delta L \right| + \left| \frac{\partial\phi_1}{\partial \Delta Y_1} \Delta(\Delta Y_1) \right| \right) \right| + \left| \frac{\partial\gamma}{\partial\phi_2} \left(\left| \frac{\partial\phi_2}{\partial L} \Delta L \right| + \left| \frac{\partial\phi_2}{\partial \Delta Y_2} \Delta(\Delta Y_2) \right| \right) \right|, \quad (8)$$

下面以水的表面张力系数测量为例进行参数设计和误差估计。20℃ 时水的表面张力系数 $\gamma = 72.75 \text{ mN/m}$, 水的密度 $\rho = 1000 \text{ kgm}^{-3}$, 设狭缝宽度 $d = 1 \text{ mm}$, 模拟计算得到 γ 的绝对误差 $\Delta\gamma$ 随 ϕ_1 角度变化的误差曲线如图 3 所示, 其中假设 ϕ_1 的绝对测量误差为 0.01° 。可见 ϕ_1 越大, γ 的绝对测量误差 $\Delta\gamma$ 越小。

上述条件下, 保持 ϕ_1 为 30° 不变, 改变狭缝宽度 d , 得到 $\Delta\gamma$ 随 d 变化的误差曲线如图 4, 其中假设 d 的绝对测量误差为 0.005 mm 。可见 d 越大, γ 的绝对测量误差 $\Delta\gamma$ 越小。

下面分析 L 的取值对 ϕ_1 、 ϕ_2 测量精度的影响, 由式(7)可得:

$$\Delta\phi_1 = \frac{1}{2L} \cdot \frac{\tan(2\phi_1)}{1 + (\tan(2\phi_1))^2} \Delta L,$$

$$\Delta\phi_2 = \frac{1}{2L} \cdot \frac{\tan(2\phi_2)}{1 + (\tan(2\phi_2))^2} \Delta L$$

保持 ϕ_1 、 ϕ_2 不变, 模拟计算得到 $\Delta\phi_1$ 、 $\Delta\phi_2$ 随 L 变化的误差曲线如图 5, 说明 L 越大, 角度测量误差

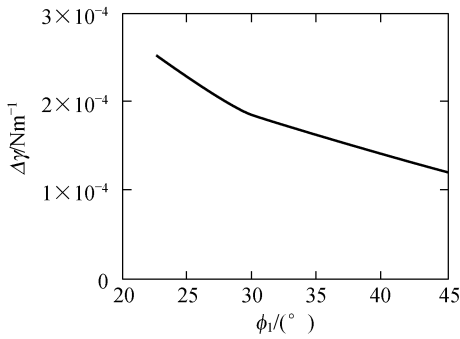


图 3 γ 测量误差与入射角 ϕ_1 的关系

Fig. 3 Relationship between γ errors and incidence angles ϕ_1

$\Delta\phi_1$ 、 $\Delta\phi_2$ 越小。

从以上讨论可得到结论:欲提高表面张力系数 γ 的测量精度,应采用大的狭缝宽度 d ,大的激光入射角 ϕ_1 、 ϕ_2 和大的 CCD 相对距离 L 。然而由于弯月面的水平尺度有限,狭缝宽度 d 不能太大,一般可以选择 $d = 1 \sim 2$ mm。入射激光束越靠近平板,入射角 ϕ_1 、 ϕ_2 就越大,但当接触角 θ_0 很小时, ϕ_1 、 ϕ_2 可能大于 45° ,液面反射光线就会位于水平面以下,使 CCD 接收不到信号,所以为保证 ϕ_1 、 ϕ_2 小于 45° ,激光束应与插板有一定距离(可选 0.5 mm 左右)。两 CCD 平面相对距离 L 的选择受线阵 CCD 长度的限制,当 CCD 长度为 25 mm 时, L 的取值不能大于 12 mm。

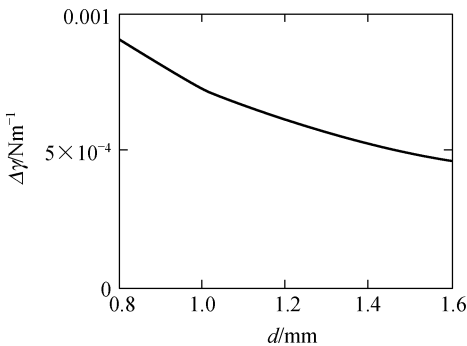


图 4 γ 测量误差与狭缝宽度 d 的关系

Fig. 4 Relationship between errors γ and slit widths d

通过以上参数的选择,可以对系统的总测量误差进行估计。根据式(8),选择计算参数: $L = 10$ mm, $d = 1.2$ mm, $\Delta Y_2 = 13.18$ mm, $\Delta Y_1 = 5.76$ mm, $\Delta L = 0.1$ mm, $\Delta d = 0.005$ mm, $\Delta(\Delta Y_1) = 0.01$ mm, $\Delta(\Delta Y_2) = 0.01$ mm。计算

结果的绝对测量误差在 0.6×10^{-3} N/m 量级,测量精度 1% 量级。比较分析表明, γ 的测量误差主要来源于狭缝宽度 d 的测量误差 Δd (见图 6),狭缝宽度 d 固定不变,其测量精度达到 $2 \mu\text{m}$ 是切实可行的,此时计算 γ 的理论误差为 0.3×10^{-3} N/m,即测量精度可达 0.5% 量级。

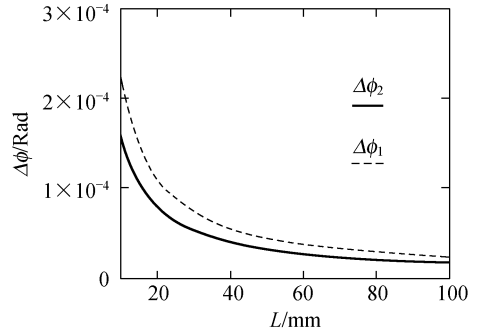


图 5 ϕ_1 、 ϕ_2 测量误差与 CCD 相对距离 L 的关系
Fig. 5 Relationship between errors of ϕ_1 and ϕ_2 and relative distances L of CCDs

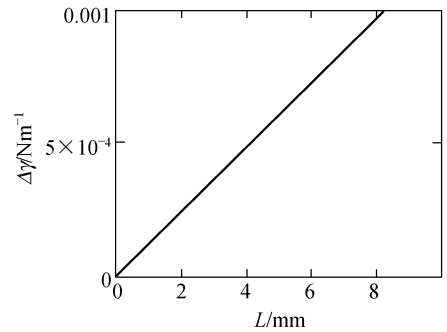


图 6 系统测量误差 $\Delta\gamma$ 与狭缝宽度测量误差 Δd 的关系
Fig. 6 Relationship between errors $\Delta\gamma$ and errors Δd

4 测试结果与分析

测量了蒸馏水的表面张力系数(见表 1),测量条件为:水温(室温) 27°C ,狭缝宽度 $d = 1.03$ mm, CCD_1 和 CCD_2 的相对距离 $L = 10.6$ mm。

表 1 中显示出多次测量结果与平均值的偏差小于 ± 1 mN/m,6 次测量的平均值与文献[12]数据 71.18 mN/m(接触气体:空气;温度: 30°C) 偏差为 0.81 mN/m,因此可以认为实验测量精度不会低于 1%。从表中可看出, ΔY_1 和 ΔY_2 的重复性偏差对表面张力系数的影响是很大

的,特别是 ΔY_2 的波动较明显,其原因主要有:

4.1 二值化误差

半反半透镜 M 的第二个反射面反射了部分光强度到 CCD₁,形成“重影”现象,给二值化处理带来误差。所以选择二值化阈值时需“重影”最高幅度以上,但仍会产生一定影响。解决办法是在半反半透镜的第二个反射面镀增透膜,尽量消除“重影”现象。

表 1 水的表面张力系数测量结果

Tab.1 Measuring coefficients of water surface tensions

Repeat numbers	ΔY_1 mm	ΔY_2 mm	ϕ_1 Rad.	ϕ_2 Rad.	γ mN / m
1	6.64	13.18	0.505 6	0.338 7	71.96
2	6.67	13.21	0.504 6	0.338 1	71.99
3	6.66	13.22	0.504 9	0.337 9	71.56
4	6.66	13.20	0.504 9	0.338 3	72.00
5	6.65	13.15	0.505 3	0.339 2	72.72
6	6.65	13.20	0.505 3	0.338 3	71.73
Average	6.66	13.19	0.505 1	0.338 4	71.99

4.2 插板方法引起的误差

液体弯月面的形状与插板方法有很大关系。插板测量法使用的平板为液体可浸润材料,所以测量表面张力时要等到平板完全浸润并使弯月面达到稳定才能进行准确测量,但这样测量费时太多。本文采用先将平板在液体中浸泡一定时间达到完全浸润,每次测量时只要将插板插入液体再往上提起 3~4 mm,这样弯月面很快就会稳定,

达到快速测量的目的。插板方法引起的误差主要是指弯月面是否达到稳定状态引起的误差。

另外,CCD 固有图像噪声^[13]、CCD 像元响应非均匀性引起的误差^[14],以及激光束光强度分布的不均匀性引起的误差,光学系统(光束的发散)、机械系统安装的偏差和电子学产生的偏差引起的误差^[15]都会对 ΔY_1 和 ΔY_2 的测量产生影响。

5 结 论

利用半导体激光器及准直光学系统产生的平行光束,结合线阵 CCD 传感器,解决了插板法测液体表面张力系数时需要测量液面在插板表面的上升高度及接触角的检测难题,避免了人为因素的影响。理论推导和实验结果都证明了此测量方法的正确性。为了提高表面张力系数的测量精度,在满足测量条件下,应采用尽可能大的矩形激光束宽度、激光入射角和 CCD 相对距离。理论分析表明,当光束宽度的测量误差为 5 μm 时,对水的表面张力系数进行测量其精度为 1%;若将光束宽度的测量误差减小到 2 μm ,则测量水的表面张力系数理论精度可达 0.5%。实验结果证明了水的表面张力系数测量精度达到 1%。此测量方法很容易通过微处理器进行数据处理和控制,实现对液体表面张力系数的自动快速测量。如果对激光光束能量高斯分布进行修正^[16],还可以进一步提高测量精度。

参考文献:

- [1] TAKEI T, MUKASA K, KOFUJI M, *et al.*. Changes in density and surface tension of water in silica pores[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2000, 278(5): 475-480.
- [2] GAO Y A, HOU W G, WANG ZH N, *et al.*. Dynamic surface tensions of fluorosurfactant solutions[J]. *Chin. J. Chem.*, 2005, 23(4): 362-366.
- [3] WANG H, WEI B. Surface tension and specific heat of liquid Ni_{70.2}Si_{29.8} alloy[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2005, 50(10): 945-949.
- [4] EGRY I. The surface tension of binary alloys: simple models for complex phenomena[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2005, 26(4): 931-939.
- [5] 史秀梅, 王强, 牛小娟. Li₂O-2B₂O₃ 熔体的物性研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(1): 76-79.
- [6] MORITA A, CARASTAN D, DEMARQUETTE N. Influence of drop volume on surface tension evaluated using the pendant drop method[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2002, 280(9): 857-864.

- [7] MOLINARI V, MOSTACCIA D, PREMUDA M. A kinetic approach to the calculation of surface tension of a spherical drop[J]. *Eur. Phys. J. B*, 2006, 50: 89-93.
- [8] 李大勇, 石德全. 基于新方法的液体表面张力快速测定仪的研究[J]. *仪器仪表学报*, 2006, 27(1): 61-64.
LI D Y, SHI D Q. Development of a liquid surface tension tester based on the new principle[J]. *Chin. J. Sci. Instrum.*, 2006, 27(1): 61-64. (in Chinese)
- [9] 程传焯. 表面物理化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995.
CHENG CH X. *Physical chemistry of surface*[M]. Beijing: Science and Technology Literature Publishing Company, 1995. (in Chinese)
- [10] 冉茂宇, 陈经纬. 插板法测表面张力公式的新证明及讨论[J]. *华侨大学学报*, 2004, 21(2): 172-177.
RAN M Y, CHEN J W. New proof and discussion of the formula for measuring surface tension by neumann method[J]. *J. Huaqiao Univ.*, 2004, 21(2): 172-177. (in Chinese)
- [11] 肖孟超, 姜耀亮, 檀慧明, 等. 一种基于高斯光束的平凹激光腔对准方法[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(5): 740-744.
XIAO M CH, JIANG Y L, TAN H M, *et al.*. An adjusting method of plane-concave laser resonator based on Gaussian beam[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(5), 141-145. (in Chinese)
- [12] 张质贤. 物理学常用数表[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
ZHANG ZH X. *Tables of physics in common use*[M]. Beijing: Science Publishing Company, 1979. (in Chinese)
- [13] 汪源源, 孙志民, 蔡铮. 改进的奇异值分解法估计图像点扩散函数[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(3): 520-525.
WANG Y Y, SUN ZH M, CAI ZH. Estimation of PSF of image system using modified SVD method[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(3), 520-525. (in Chinese)
- [14] 吴晓波, 安文斗, 杨钢. 图像测量系统中的误差分析及提高测量精度的途径[J]. *光学精密工程*, 1997, 5(1): 133-144.
WU X B, AN W D, YANG G. Error Analysing and approaches of improving measuring precision in image measuring system[J]. *Opt. Precision Eng.*, 1997, 5(1): 133-144. (in Chinese)
- [15] 张小红. 非接触测量中激光扫描探头的研究[J]. *光学精密工程*, 1993, 1(5): 141-145.
ZHANG X H. A study of laser scanning probe in non-contact measurement[J]. *Opt. Precision Eng.*, 1993, 1(5): 141-145. (in Chinese)
- [16] 庄其仁, 龚冬梅, 曾永西. 啁啾效应对 Bragg 波长匹配解调精度的影响与消除[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(6): 364-370.
ZHUANG Q R, GONG D M, ZENG Y X. Influence of chirp effects on FBG wavelength-matched demodulation precision and its elimination[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(6): 364-370. (in Chinese)

作者简介: 庄其仁(1960—), 男, 福建泉州人, 华侨大学信息科学与工程学院研究员, 主要研究方向为光电检测技术, 光纤传感技术. E-mail: qrzhuang@hqu.edu.cn