

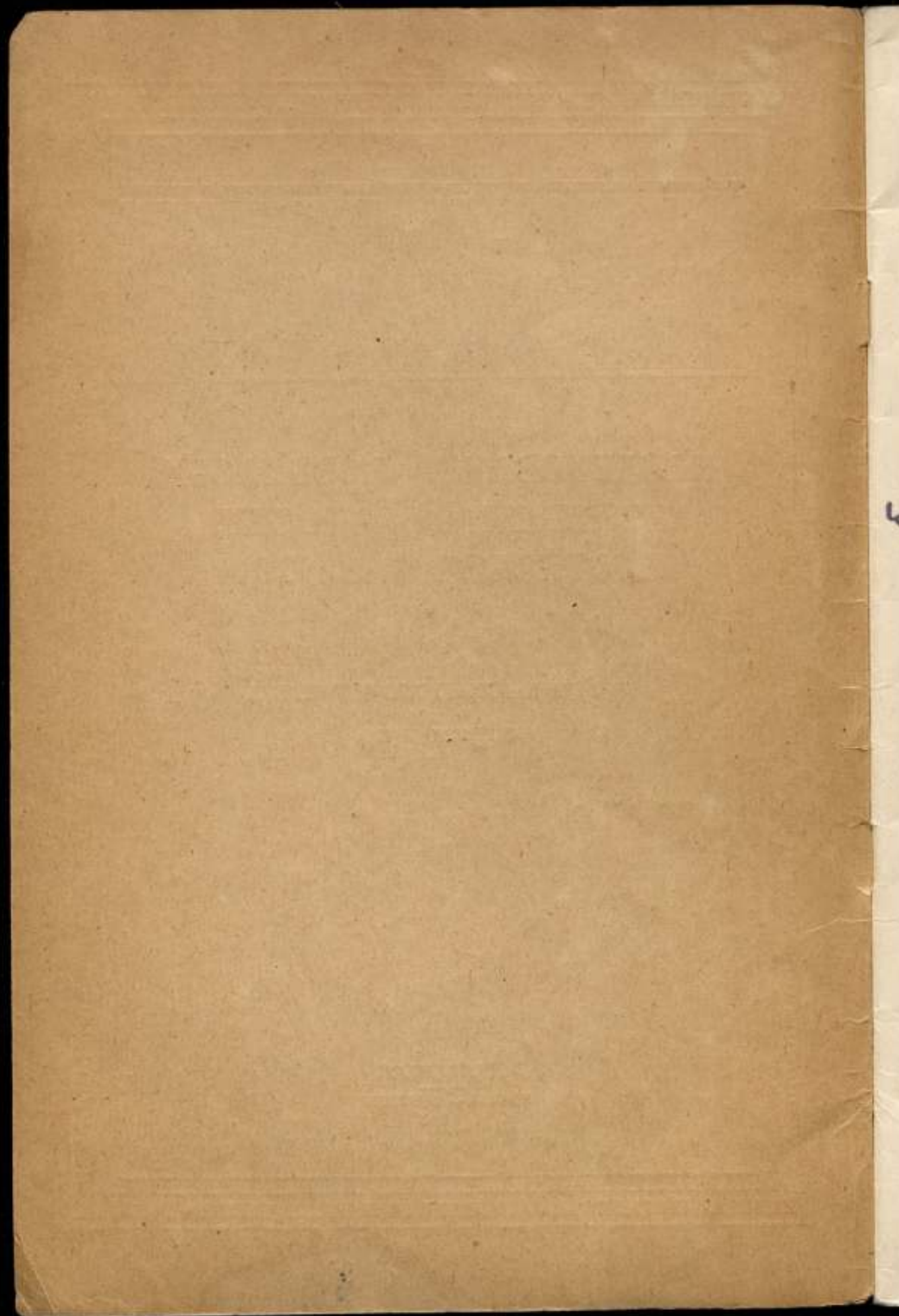
КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ИЗМЕРЕНИЙ ВЯЗКОСТИ,
ПЛОТНОСТИ И МАССЫ**

ТРУДЫ ИНСТИТУТОВ КОМИТЕТА

ВЫПУСК 62(122)

СТАНДАРТГИЗ
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
1962



КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ВЯЗКОСТИ, ПЛОТНОСТИ И МАССЫ

ТРУДЫ ИНСТИТУТОВ КОМИТЕТА

ВЫПУСК 62(122)

Под редакцией
канд. техн. наук П. П. КРЕМЛЕВСКОГО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
СТАНДАРТИЗ

МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
1962

5/
12751

Редакционный совет

П. Н. Агалецкий, К. К. Аглинцев, Н. Н. Александрова, В. О. Арутюнов,
С. В. Горбачевич, Е. Ф. Долинский, М. А. Жоховский, Л. М. Закс,
В. В. Кандыба, Л. К. Каяк, И. И. Киренков, Д. К. Коллеров,
Е. Т. Чернышев, К. П. Широков, Е. Г. Шрамков, Б. М. Яновский

10
1949

Ответственный редактор

д-р техн. наук проф. В. О. АРУТЮНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник содержит работы в области измерения вязкости и плотности жидкостей и частично работы, связанные с измерением массы.

Наибольшее количество статей относится к измерению вязкости. В работе Л. П. Степанова и И. А. Стульгинской «Измерение вязкости нефтепродуктов» анализируются различные поправки, которые следует вносить при измерении вязкости, и рассматриваются наиболее целесообразные типы вискозиметров. Рекомендуется внесение ряда изменений в ГОСТ 33—53, и, в частности, приводятся новые нормы погрешностей, зависящих от типа прибора, диапазона измерений и температуры опыта.

В статье И. А. Стульгинской «Константы вискозиметров при разных температурах» публикуются результаты опытов, положительно решающих вопрос о возможности определения постоянных вискозиметров не только при 20° С, но и при других температурах.

В работе Л. П. Степанова, И. А. Стульгинской, Н. А. Чеснокова «Зависимость точности измерения от количества жидкости, остающейся на стенках измерительных сосудов вискозиметров» экспериментально определяется величина погрешности, обусловленная прилипанием жидкости к стенкам измерительных резервуаров вискозиметров со свободным истечением. Предлагается формула для определения объема жидкости, остающейся в резервуаре, в зависимости от времени истечения.

Работа Н. А. Чеснокова «Пределы констант вискозиметров с капиллярами разных диаметров» посвящена вопросу об уменьшении допусков на капилляры и измерительные шарики капиллярных вискозиметров с целью сужения пределов постоянных для каждого диаметра капилляра и упрощения работы с приборами.

В статье Н. А. Чеснокова «Пипеточные вискозиметры и их поверка» указываются недостатки существующего способа определения вязкости растворов целлюлозы и рекомендуется более совершенная методика. Кроме того, экспериментально доказывается непригодность растворов серной кислоты для поверки постоянных пипеточных вискозиметров и необходимость применения для этой цели жидкостей, обладающих большей вязкостью.

Работа Н. А. Чеснокова «Вязкость водных растворов минеральных солей» посвящена исследованию вязкости водных растворов большого количества различных минеральных солей в широком диапазоне концентраций. С увеличением атомного веса элемента вязкость уменьшается.

Две работы М. Д. Ипшиц «Явления капиллярности при ареометрических измерениях и выбор поверочной жидкости» и «О влиянии температуры при аттестации ареометров весовым методом» посвящены вопросам поверки ареометров. В первой из них рассматривается способ внесения поправки на поверхностное натяжение. Рекомендуется усовершенствованная методика опытного определения этой поправки при поверке образцовых ареометров. Во второй статье предлагается методика, позволяющая проводить поверку ареометров при любой температуре жидкости.

В статье П. П. Кремлевского «Влияние температуры на показания поплавковых дифманометров» рассматривается погрешность последних, возникающая вследствие связанного с температурой изменения плотности жидкости, находящейся в дифманометре.

В работе Н. А. Смирновой «Исследование прогиба коромысла весов» дается описание метода определения влияния прогиба коромысел на чувствительность весов и сообщаются экспериментальные результаты оценки этого влияния у весов различной грузоподъемности.

В статье М. И. Тютиковой «Гири из кристаллического кварца в 1 г» описано применение гирь из кварца, являющихся новыми рабочими эталонами единицы массы.

Редактор

Л. П. СТЕПАНОВ, И. А. СТУЛЬГИНСКАЯ
ВНИИМ

ИЗМЕРЕНИЕ ВЯЗКОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В статье рассматриваются вопросы, связанные с улучшением измерения вязкости нефтепродуктов. Обсуждаются пять типов вискозиметров, один из которых — тип ВНИИМ — оригинальной конструкции. Проведены исследования погрешностей измерения, вызванных различными причинами, и на основе их анализа рекомендуются нормы погрешностей измерения вязкости.

Измерение кинематической вязкости нефтепродуктов в СССР регламентировано ГОСТ 33—53. За время, прошедшее после его утверждения, повысились требования к надежности измерения вязкости, и в настоящее время этот ГОСТ должен быть пересмотрен.

Главные недостатки ГОСТ 33—53 заключаются в том, что в нем предусмотрены несовершенные типы вискозиметров, а требования к условиям измерения вязкости не соответствуют установленным погрешностям измерения.

В 1959—1960 гг. лабораторией были проведены исследования, связанные с обоснованным выбором наиболее совершенных типов вискозиметров для измерения вязкости нефтепродуктов. Одновременно проведены экспериментальные работы для обоснования норм точности измерений.

Наилучшим вискозиметром является вискозиметр типа Уббелоде с висязим уровнем (рис. 1, а). Достоинства его следующие: независимость показаний от количества жидкости в приборе, изменение объема жидкости в приборе при нагревании или охлаждении не сказывается на результатах измерения и минимальная погрешность при отклонениях установленного прибора от вертикали. Однако этот прибор непригоден для непрозрачных жидкостей и не совсем удобен для измерений вязкости при низких температурах. При измерениях на низких температурах внутри вискозиметра конденсируется некоторое количество воды, что приводит к неправильным результатам или требует сравнительно сложных устройств для устранения этой конденсации, поэтому необходимы по крайней мере еще два типа вискозиметров — один для непрозрачных жидкостей, а другой для измерений при низких температурах.

Для непрозрачных жидкостей выбран вискозиметр типа Кеннона — Фенске, который нами несколько видоизменен с целью облегчения заполнения прибора (рис. 1, б). На этом приборе можно выполнять два измерения без перезарядки. Другие типы вискозиметров позволяют провести только одно измерение. Для измерения вязкости при 0° С может быть рекомендован вискозиметр с четырьмя расширениями типа Воларовича (рис. 1, в).

Для измерений при низких температурах могут быть рекомендованы два типа приборов: вискозиметр с тремя расширениями типа Пинкевича (рис. 1, а) и вискозиметр ВНИИМ (рис. 1, б). Последний имеет меньшие погрешности измерения, чем предыдущий, однако он несколько сложнее для производства. Но, учитывая растущие требования к снижению погрешностей измерения вязкости, можно полагать, что в скором времени он вытеснит из обращения вискозиметр типа Пинкевича.

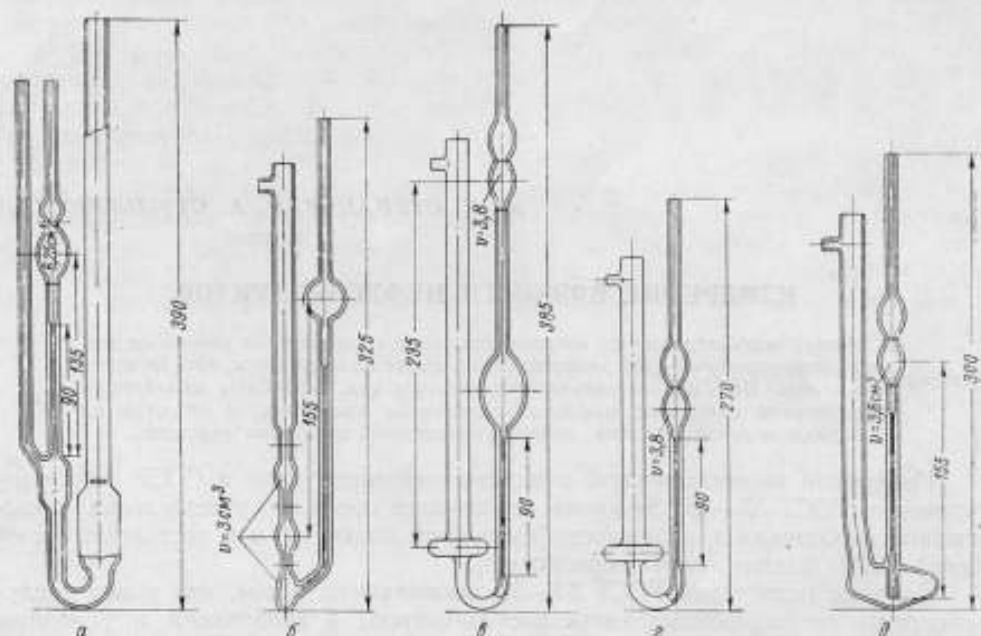


Рис. 1. Типы предлагаемых вискозиметров.

Вискозиметры на различные пределы измерения в настоящее время характеризуются диаметром капилляра. Значительно удобнее различать вискозиметры по постоянной; в этом случае проще подобрать нужный вискозиметр. Целесообразно для всех вискозиметров принять единый ряд постоянных, кратных $\approx \sqrt{10}$, т. е. 0,003; 0,01; 0,03; 0,1 и т. д. до 30 *см/сек.*

Погрешности измерения вязкости

В этом разделе рассмотрены наиболее характерные случаи погрешностей, вызывающих отклонения от действительного значения вязкости.

Влияние температуры и температурные погрешности

Основным условием, определяющим погрешности измерения вязкости является точность поддержания температуры опыта.

Применяя распространенные в СССР термостаты типа ТС-15 и термостат «Гепплера», можно поддерживать температуру опыта с точностью $\pm 0,03^\circ \text{C}$ при температурах выше $+15^\circ \text{C}$ и $\pm 0,1^\circ \text{C}$ — при более низких температурах. Эти цифры и должны быть узаконены. Более строгие требования к поддержанию температуры приводят к дорогим и сложным термостатирующим устройствам, особенно при температурах ниже $+15^\circ \text{C}$, когда требуется

источник холода. Вместе с тем указанные допустимые колебания температуры обеспечивают во многих случаях достаточную для практики точность измерения вязкости. Контролировать температура должна с помощью термометров полного погружения с ценой деления не более $0,05^\circ \text{C}$. Для сравнения укажем, что английские стандарты на измерение вязкости [1, 2] и американский стандарт [3] требуют поддержания температуры опыта с точностью $\pm 0,015^\circ \text{C}$ и $\pm 0,01^\circ \text{C}$ соответственно. Однако предусмотренные этими стандартами термометры с ценой деления $0,05^\circ \text{C}$ и поверяемые с точностью до $0,01^\circ \text{C}$, естественно, не обеспечивают записанную точность измерения температуры. Требования германских норм [4] такие же, как и предлагаемые нами, с тем отличием, что в германских нормах указаны термометры с ценой деления $0,1^\circ \text{C}$.

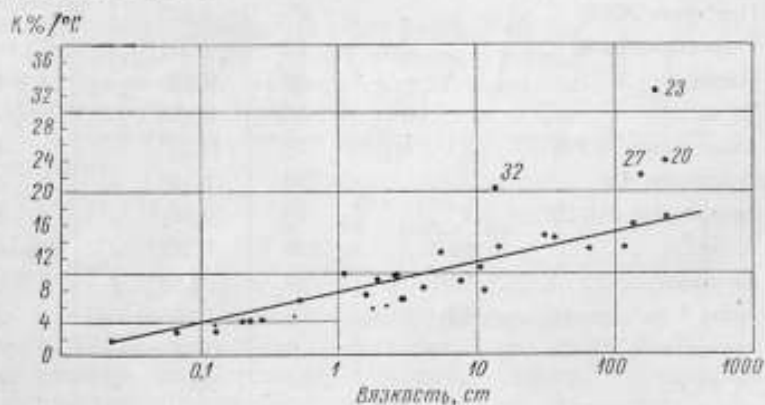


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента вязкости от вязкости нефтепродукта.

Изменение температуры опыта приводит к изменению вязкости, объема жидкости в вискозиметре и размеров прибора.

В табл. 1, составленной по измерениям, выполненным во ВНИИМ и по данным Г. И. Фукса [5], приведены температурные коэффициенты вязкости, определенные по формулам

$$K = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\nu}{dt} 100\% \quad \text{и} \quad K = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dt} 100\%, \quad (1)$$

где K — относительный температурный коэффициент вязкости, % на 1°C ;
 ν — кинематическая вязкость жидкости, см;
 η — динамическая вязкость жидкости, лз;
 t — температура жидкости, $^\circ \text{C}$.

На рис. 2 данные табл. 1 представлены точками. По горизонтальной оси отложены логарифмы вязкости ($\lg \nu$ или $\lg \eta$), по вертикальной — относительный температурный коэффициент изменения вязкости

$$K = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\nu}{dt} 100\%.$$

Если отбросить точки, помеченные номерами 20, 23, 27 и 32 (номера соответствуют порядковому номеру табл. 1), то зависимость рассматриваемого коэффициента от вязкости приближенно может быть представлена прямой линией, уравнение которой

$$K = 7,7 + 3,7 \lg \nu. \quad (2)$$

Таблица 1

№ пп.	Нефтепродукты	Температура, °С	Вязкость	Температурный коэффициент вязкости, К % на 1° С
1	Керосин осветительный	20	0,0232 <i>см</i>	1,7
	М а с л а			
2	Велосит	20	0,131 »	2,9
3	Приборное МВП	20	0,203 »	4,3
4	Трансформаторное	20	0,281 »	4,4
5	Машинное СУ	20	3,02 »	6,8
6	То же	50	0,468 »	4,7
7	Авиационное МС-20	20	11,6 »	8,0
8	Веретенное АУ	50	0,125 »	3,5
9	Авиационное МК-22	50	1,76 »	5,7
10	То же	100	0,222 »	4,1
11	Брайтсток	50	2,20 »	5,9
12	Автол 6 (селективной очистки)	100	0,0668 »	2,9
13	Авиационное МК-22	0	117,4 <i>па</i>	13,7
14	То же	-5	239,3 »	16,9
15	Для высокоскоростных механизмов	-10	0,524 »	6,6
16	То же	-20	1,101 »	9,9
17	Машинное СУ	-10	65,31 »	13,0
18	То же	-15	140,0 »	16,1
19	Осевое «З»	-10	13,49 »	13,7
20	То же	-30	236,5 »	24,0
21	Веретенное АУ	-20	10,63 »	10,8
22	То же	-30	38,07 »	14,3
23	»	-40	198,7 »	32,5
24	Приборное МВП	-20	2,698 »	9,7
25	То же	-30	7,908 »	8,8
26	»	-40	31,21 »	14,5
27	»	-50	161,4 »	22,2
28	Соляровое	-10	1,961 »	9,2
29	»	-20	5,468 »	12,5
30	Трансформаторное	-10	1,607 »	7,2
31	»	-20	4,205 »	8,1
32	»	-30	13,56 »	20,4

Примечание. Данные для масла авиационного МК-22 и автола 6 получены из кривых, приведенных в книге Г. И. Фукса [5]. Остальные величины получены на основании измерений, проведенных во ВНИИМ.

Отброшенные точки (20, 23, 27 и 32) получены при испытании нефтепродуктов при низких температурах — вблизи тех температур, при которых течение этих жидкостей не следует закону Ньютона.

Относительная погрешность измерения вязкости ϵ_t , обусловленная погрешностью определения температуры Δt , может быть подсчитана по формуле

$$\epsilon_t \approx K \Delta t \approx (7,7 + 3,7 \lg \nu) \Delta t. \quad (3)$$

Для установления норм на погрешности измерения вязкости нефтепродуктов целесообразно принять усредненные температурные коэффициенты вязкости, а именно: $K = 4\%$ на 1°C для вязкостей до 1 см включительно и $K = 10\%$ на 1°C для вязкостей, больших 1 см .

Для предлагаемых допустимых погрешностей измерения температуры ($\pm 0,03^\circ \text{C}$ для температур выше $+15^\circ$ и $\pm 0,1^\circ \text{C}$ при более низких температурах) погрешность, обусловленная изменением вязкости нефтепродукта, от неточности измерения температуры, таким образом, составит:

Температура	Вязкость	
	до 1 см	свыше 1 см
выше $+15^\circ \text{C}$	0,12%	0,3%
ниже $+15^\circ \text{C}$	0,40%	1,0%

Вторая составляющая температурной погрешности определяется изменением объема жидкости, заполняющей вискозиметр. Как правило, заполнение вискозиметра жидкостью производят при температуре, значительно отличающейся от температуры опыта при измерении вязкости. Изменение объема жидкости приводит к понижению или повышению уровня жидкости в одном колене вискозиметра, т. е. к изменению высоты столба жидкости, под давлением которого происходит ее вытекание. Так, если при наполнении прибора объем жидкости был V , а при измерении вязкости V' , то изменение $\Delta H'$ высоты уровня жидкости H в колене B вискозиметра будет (рис. 3, объяснение других обозначений см. на стр. 14):

$$\Delta H' = \frac{V' - V}{F},$$

где F — площадь сечения сосуда D горизонтальной плоскостью.

Относительное изменение уровня жидкости, равное относительному изменению времени течения жидкости, составит

$$\frac{\Delta H'}{H} = \frac{V' - V}{FH}; \quad V' - V = V\beta(t_2 - t_1), \quad (4)$$

где $t_2 - t_1$ — изменение температуры жидкости;

β — коэффициент расширения жидкости.

Так как при нагревании H уменьшается, а время течения жидкости, вызванное изменением ее объема, увеличивается, то соответствующая относительная погрешность измерения ϵ_t' будет

$$\epsilon_t' = + \frac{V}{FH} \beta(t_2 - t_1). \quad (5)$$

Рассматриваемая погрешность отсутствует для вискозиметров с висячим уровнем, так как колебание объема жидкости в приборе не сказывается на высоте действующего столба жидкости.

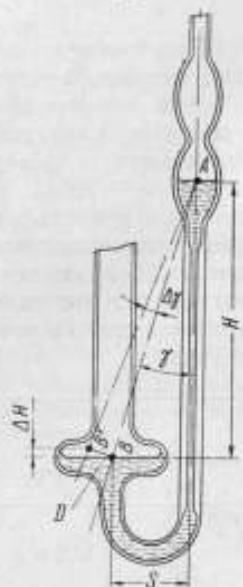


Рис. 3. Расчет погрешности от неточности установки прибора.

Температура, при которой измеряется вязкость, может отличаться от температуры жидкости при заполнении вискозиметра на 50 град и больше. Возможные погрешности δ от изменения объема жидкости при нагревании ее на 50 град составляют:

Вискозиметр	δ %
для непрозрачных жидкостей	0,50
с тремя расширениями	0,24
с четырьмя расширениями	0,30
ВНИИМ	0,08

При вычислении указанных погрешностей принят температурный коэффициент расширения нефтепродукта $\beta = 0,0007$ на 1 град.

Для проверки расчетов погрешности от расширения жидкости были проделаны следующие опыты. Четыре вискозиметра с тремя расширениями были заполнены керосином и определено время течения жидкости при температуре $+20^\circ \text{C}$. Затем в каждый вискозиметр было добавлено по $0,25 \text{ см}^3$ керосина и вновь измерено время течения жидкости. Каждое измерение времени течения жидкости повторялось пять раз, средние результаты приведены в табл. 2. Увеличение объема керосина в приборе на $0,25 \text{ см}^3$ соответствует нагреванию его на 40 град. Теоретически подсчитанное изменение показаний прибора при нагревании керосина на 40 град соответствует 0,2%.

Таблица 2

№ прибора	Время течения керосина, сек		Увеличение времени течения, %
	нормального заполнения	после увеличения на $0,25 \text{ см}^3$	
5202	228,58	228,94	0,16
4864	196,52	196,94	0,21
4862	179,45	179,80	0,20
4927	180,89	181,26	0,20

Из приведенных данных можно сделать вывод, что если разница температур жидкости при наполнении вискозиметра и измерении вязкости не превышает 10 град, то погрешностью измерения вязкости, вызванной расширением жидкости, можно пренебречь, так как она не превышает 0,1%. При большей разнице температур необходимо вводить соответствующую поправку. Этот вывод подтвержден также опытами с другими типами вискозиметров.

Влияние расширения стекла

При изменении температуры прибора изменяются его размеры, т. е. диаметр капилляра, длина капилляра, объем измерительного шарика, а также высота столба жидкости. (Изменение высоты столба жидкости, обусловленное расширением жидкости, рассмотрено ранее. Здесь имеется в виду изменение H , вызванное расширением стекла.)

Формула Пуайзеля, применительно к вискозиметрам, в которых жидкость течет под действием силы тяжести g , имеет вид

$$v = \frac{\pi g H d^4}{128 Q L} \tau. \quad (6)$$

Здесь g — местное ускорение силы тяжести;
 d — диаметр капилляра вискозиметра;
 Q — объем измерительного резервуара вискозиметра;
 L — длина капилляра;
 τ — время течения жидкости.

Если предположить, что стекло расширяется во все стороны равномерно, то результат измерения вязкости v после изменения температуры на $t_2 - t_1$ градусов будет

$$v = \frac{\pi g H d^4}{128 Q L} \tau [1 + \alpha(t_2 - t_1)], \quad (7)$$

где α — линейный температурный коэффициент расширения стекла.

Для стекла № 29 (производства завода «Дружная горка»), из которого изготавливаются вискозиметры, температурный коэффициент расширения составляет 0,000009 на 1°C . Постоянные вискозиметров определяют при 20°C . Если не учитывать расширение стекла, то погрешность измерения при температурах $+100^\circ$ и -60°C составит 0,07%. Эту погрешность целесообразно учитывать на наиболее точных вискозиметрах (с висячим уровнем) и только при особо тщательных измерениях.

Время выдержки приборов при заданной температуре

В ГОСТ 33—53 на методы определения вязкости указано, что минимально допустимое время выдержки вискозиметров в термостате при заданной температуре равно 15 мин. В иностранных стандартах указания менее определены: экспериментатор по результатам повторных измерений должен установить наличие температурного равновесия между жидкостью в термостате и жидкостью в вискозиметре и после этого производить измерения. Для экспериментальной проверки указанного требования ГОСТ 33—53 о необходимом времени выдержки вискозиметров при заданной температуре были проведены следующие опыты. Два вискозиметра с висячим уровнем № 41 и 15 (постоянные $C = 0,0869$ и $C = 10,76 \text{ ccm/сек}$) были заполнены маловязким маслом «велосит» и вязким «брайтсток». Температуру жидкости в вискозиметрах доводили до 50°C . Затем вискозиметры помещали в водяной термостат, где поддерживалась температура $+20^\circ \text{C}$. По истечении некоторого времени начинались измерения вязкости. Результаты приведены в табл. 3, где в графе «от начала опыта» говорится о продолжительности пребывания вискозиметра в термостате перед определением времени истечения жидкости в вискозиметре.

Рассматривая табл. 3, можно сделать вывод, что 15 мин достаточно для установления температурного равновесия в испытуемой жидкости и что перемешивание жидкости в вискозиметре, производимое операциями измерения во время выдержки прибора в термостате, незначительно сокращает требуемую продолжительность опыта.

1-я серия		2-я серия		3-я серия	
Измерение времени					
от начала опыта, мин	течения жидкости, сек	от начала опыта, мин	течения жидкости, сек	от начала опыта, мин	течения жидкости, сек
Вискозиметр № 41, жидкость «целосит»					
1,5	148,94	—	—	—	—
5	149,98	10	149,53	—	—
8,5	149,85	15	149,83	—	—
12	150,10	20	150,37	—	—
15,5	150,07	25	150,07	15	150,07
19	150,25	29	149,98	19	149,98
22,5	150,30	33	149,85	23	150,09
26	150,03	37	149,98	27	149,89
Вискозиметр № 15, жидкость «брийтсто»					
3	171,23	—	—	—	—
8	176,88	10	176,13	—	—
13	177,99	16	177,24	15	177,40
18	176,96	20	177,50	20	177,48
23	177,20	25	177,92	25	177,63
28	177,43	30	177,53	30	177,44
33	177,34	35	177,33	35	177,45

Дополнительное исследование вискозиметра с четырьмя расширениями

Вискозиметр с четырьмя расширениями, предназначенный для определения вязкости нефтепродуктов при 0°C , устанавливают в лед таким образом, что измерительный резервуар и часть трубки, идущей ниже резервуара, находятся выше поверхности льда. Температура жидкости в измерительном резервуаре близка к комнатной. При течении жидкости в вискозиметре теплый нефтепродукт поступает в зону, где температура равна 0°C . В результате уменьшения объема жидкости при ее охлаждении опорожнение измерительного резервуара происходит быстрее, чем течение жидкости через капилляр, что обуславливает дополнительную составляющую температурной погрешности измерения. Для оценки этой составляющей были проведены следующие опыты. Два вискозиметра с четырьмя расширениями были установлены в лед так, как требуется для нормальной работы, и десятикратно определено время течения в них жидкости. Затем приборы были полностью помещены в толченный лед (для наблюдения были сделаны небольшие окошечки) и также десять раз определено время течения той же жидкости. Результаты опытов показали, что в нормально установленном приборе № 12 с диаметром капилляра 1,0 мм среднее время течения жидкости было 188,32 сек и при полном погружении — 188,60 сек, а в приборе № 24 с диаметром 1,5 мм в первом случае время течения жидкости было 171,02 сек и при полном погружении — 171,38 сек.

Таким образом, опыты показывают, что при полностью погруженном в лед приборе его показания увеличиваются на 0,15% при диаметре капилляра прибора 1 мм и на 0,21% при 1,5 мм. При больших диаметрах капилляра вискозиметра эта разница будет еще больше. Чтобы исключить погрешность от рассматриваемой причины, необходимо определение констант этих вискозиметров производить при 0° С, т. е. при той температуре, при которой они будут применяться.

Погрешность от неточного заполнения прибора

Все вискозиметры, кроме вискозиметров с висющим уровнем, нуждаются в заполнении их заданным объемом жидкости. Измерение необходимого объема жидкости в вискозиметрах производят на самом приборе. При этом одно колено вискозиметра опускают в стакан с приготовленной жидкостью и последнюю подтягивают с помощью резиновой груши до определенной метки на приборе.

Так как вискозиметры всех четырех типов заполняются одинаково, то абсолютную погрешность наполнения достаточно было определить на приборе одного типа. Для опытов были взяты два вискозиметра с тремя расширениями, диаметр капилляров равен 1 и 3,1 мм. Три экспериментатора три раза (в одном случае четыре) заполняли оба вискозиметра. После каждого заполнения вискозиметр взвешивали и по разнице весов пустого и заполненного приборов определяли количество жидкости. Опыты были проведены с маловязкими нефтепродуктами — трансформаторным маслом (вязкость 30 *сст*, вискозиметр № 11 с диаметром капилляра 1 мм) и авиационным маслом МК-22 (вязкость 1500 *сст*, вискозиметр № 10 с диаметром капилляра 3,1 мм). Результаты взвешивания приведены в табл. 4.

Таблица 4

	№ опыта	Наблюдатели		
		1-й	2-й	3-й
		Масса жидкости, г		
Вискозиметр № 11	1	5,6897	5,6561	5,6664
	2	5,6620	5,6470	5,6696
	3	5,6636	5,6511	5,6736
Вискозиметр № 10	1	6,9929	6,9860	7,0490
	2	7,0105	7,0212	7,0431
	3	7,0060	7,0432	7,0350
	4	—	—	7,0526

Из табл. 4 следует, что разница в количествах жидкости в вискозиметрах достигает 0,027 г на маловязких жидкостях и 0,067 г на вязких или в объемных величинах — 0,03 и 0,074 *см³*.

На практике могут быть большие отклонения. Поэтому для вычисления погрешности в измерениях вязкости целесообразно принять округление цифр в большую сторону. Примем, что от среднего количества жидкости, заливаемой в прибор, могут быть отклонения $\pm 0,02$ *см³* для жидкостей с вязкостью до 1 *ст* и $\pm 0,04$ *см³* для жидкостей с вязкостью выше 1 *ст*.

Изменение количества жидкости в приборе ΔV приводит к отклонению на ΔH от номинала высоты столба жидкости H . Относительная погрешность измерения вязкости будет

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta V}{V}$$

Для разных типов вискозиметров относительная погрешность приведена в табл. 5.

Таблица 5

Тип вискозиметра	Относительная погрешность, %	
	при $v < 1 \text{ см}$	при $v > 1 \text{ см}$
Для непрозрачных жидкостей	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$
С тремя расширениями	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$
С четырьмя расширениями	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
ВНИИМ	$\pm 0,006$	$\pm 0,012$

Влияние неправильной установки

Большинство вискозиметров устанавливают так, чтобы капилляр был вертикален. Отклонение капилляра от вертикали приводит к изменению высоты столба жидкости H , а отсюда — к изменению времени течения жидкости.

На рис. 3, изображающем вискозиметр с тремя расширениями, A обозначает центр измерительного объема, B — центр нижнего расширения. Точки A и B совпадают с поверхностями жидкости в коленах вискозиметра; γ — угол между осью капилляра и линией AB . Допустим, прибор повернули на малый угол $\Delta\gamma$ вокруг оси, проходящей перпендикулярно плоскости чертежа через точку A . Тогда центр поверхности жидкости в левом колене переместится по дуге BB' в точку B' . Радиус этой дуги

$$R = \sqrt{H^2 + S^2}.$$

Разница в уровнях жидкости в обоих коленах изменится на ΔH ,

$$\Delta H = R [\cos \gamma - \cos (\gamma + \Delta\gamma)].$$

Относительная погрешность ϵ_γ будет

$$\epsilon_\gamma = \frac{\Delta H}{H}; \quad H = R \cos \gamma;$$

$$\epsilon_\gamma = 1 - \cos (\Delta\gamma) + \tg \gamma \sin (\Delta\gamma).$$

$\cos (\Delta\gamma)$ разлагаем в степенной ряд. Ввиду малости $\Delta\gamma$, будем считать $\cos (\Delta\gamma) = 1 - \frac{(\Delta\gamma)^2}{2}$; $\sin (\Delta\gamma) = \Delta\gamma$ ($\tg \gamma = \frac{S}{H}$), окончательно получаем

$$\epsilon_\gamma = \frac{(\Delta\gamma)^2}{2} + \frac{S}{H} \Delta\gamma. \quad (8)$$

Приведенная формула очень удобна для оценки качества вискозиметров, а также других приборов, где используется принцип U-образной трубки (микроманометров, ртутных барометров), на предмет требуемой точности их установки. Прибор тем лучше, чем меньше отношение S/H . В вискозиметрах с висячим уровнем и в вискозиметрах ВНИИМ $S = 0$. Этим данные типы вискозиметров выгодно отличаются от других.

При тщательной установке вискозиметров по отвесу все же возможно отклонение капилляра от вертикали на $30'$. Это отклонение дает следующие относительные погрешности δ измерения вязкости:

Вискозиметр	δ %
с висячим уровнем	0,004
для непрозрачных жидкостей	0,145
с тремя расширениями	0,256
с четырьмя расширениями	0,104
ВНИИМ	0,004

Погрешность от неполного опорожнения

Погрешность от неполного опорожнения подробно рассмотрена в отдельной статье.* В ней установлено, что при измерении жидкостей с вязкостью до 1 ст возможна погрешность, не превосходящая $0,05\%$, а при больших значениях вязкости — до $0,1\%$.

При работе с вязкими жидкостями было обращено внимание на значительное количество жидкости, остающейся на стенках резервуаров сферической формы. Поэтому форму резервуаров у всех приборов предлагается делать удлиненной. (Всеми иностранными стандартами предусмотрена для вискозиметров с висячим уровнем сферическая форма измерительных резервуаров.) Для выяснения разницы, которую в рассматриваемом случае дают сферические и удлиненные резервуары, были проведены сравнительные измерения на резервуарах различной формы примерно одинакового объема. Измерения проведены по методу, описанному Джонсоном и Штауфером [6]. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

№ опыта	Жидкость	Сферический резервуар, $6,2 \text{ см}^3$		Удлиненный резервуар $5,96 \text{ см}^3$	
		время истечения, сек	остающаяся жидкость, %	время истечения, сек	остающаяся жидкость, %
1	Масло МК-22, вязкость 15 ст	194	5,4	194	3,8
2	То же	401	3,5	396	2,5
3	«Брайтсток», вязкость 19 ст	204	5,6	203	4,0

Из табл. 6 следует, что при одном и том же времени истечения количество остающейся жидкости в сферическом резервуаре на 40% больше, чем в удлиненном.

Влияние поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение жидкости изменяет действующий напор H , под которым происходит ее течение. В вискозиметрах влияние поверхностного натяжения в одном колене частично компенсируется натяжением в другом колене.

* См. статью настоящего сборника на стр. 29.

Соответственно относительная погрешность ϵ_s от пренебрежения влиянием поверхностного натяжения будет

$$\epsilon_s = \frac{200}{H} \left(\frac{\sigma}{gq} - \frac{\sigma'}{gq'} \right) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (9)$$

где q — плотность жидкости, применяемой при определении постоянной вискозиметра, $г/см^3$;

σ — поверхностное натяжение жидкости, применяемой при определении постоянной вискозиметра, $дин/см$;

q' — плотность исследуемой жидкости, $г/см^3$;

σ' — поверхностное натяжение исследуемой жидкости, $дин/см$;

r_1 — средний действующий радиус измерительного резервуара, $см$;

r_2 — то же, в другом колене, $см$.

В настоящее время при калибровании вискозиметров применяют нефтепродукты.

Значение величин $\frac{\sigma}{gq}$ и $\frac{\sigma'}{gq'}$ может колебаться [7] от 0,0324 до 0,0364 $см^2$ для нефтепродуктов с плотностями $0,8 \div 0,92$ $г/см^3$. Если принять за действующий радиус измерительного резервуара радиус равновеликого по объему цилиндра одинаковой с резервуаром высоты, то возможные погрешности от пренебрежения явлением поверхностного натяжения при измерении вязкости нефтепродуктов составляют:

Вискозиметр	%
с височим уровнем	0,01
для непрозрачных жидкостей	0,06
с тремя расширениями	0,09
с четырьмя расширениями	0,03
ВНИИМ	0,07

Поправка на кинетическую энергию

Коэффициент m , определяющий поправку на кинетическую энергию, зависит от формы концов капилляра. Уравнение Пуазейля с поправкой на кинетическую энергию жидкости имеет вид:

$$v = \frac{\pi d^4 H g \tau}{128 Q L} - \frac{m Q}{8 \pi L \tau}, \quad (10)$$

Наиболее достоверная величина m определена для капилляров, ограниченных плоскостями, перпендикулярными к их оси. В этом случае обычно принимают $m = 1,12$. Если концы капилляров закруглены, как бывает при спайке капилляров с трубками, коэффициент m сильно зависит от радиуса закругления. Во ВНИИМ ранее было определено значение $m = 0,58$ для закругленных концов. Сравнительно недавно западногерманская фирма Шотт перешла от значения $m = 0,4$ к значению $m = 0,6$. Известны опыты [8] с плавно расширяющимися концами капилляра, для которых m близко к нулю.

Принимается также, что m не зависит от режима течения жидкости, что не совсем правильно. Так как коэффициент m величина весьма неопределенная, необходимо измерения проводить так, чтобы влияние поправки на кинетическую энергию было мало.

Для оценки погрешности, вызываемой неопределенностью значения m , можно воспользоваться формулой (10), написанной в виде

$$v = C \tau - \frac{B}{\tau}, \quad (11)$$

Если в этой формуле пренебречь поправочным членом, то относительная погрешность измерения вязкости ϵ_m составит

$$\epsilon_m = \frac{B}{C\tau^2} = \frac{mQ}{8\pi LC\tau^2} \quad (12)$$

Английским и американским стандартами рекомендуется следующий экспериментальный способ определения поправки на кинетическую энергию: измеряют время течения на данном вискозиметре двух жидкостей с вязкостями, отличающимися в 3—4 раза, и коэффициенты C и B вычисляют по следующим формулам, полученным из формулы (11)

$$C = \frac{v_2\tau_2 - v_1\tau_1}{\tau_2^2 - \tau_1^2} \quad (13)$$

$$B = \frac{\tau_1\tau_2(v_2\tau_1 - v_1\tau_2)}{\tau_2^2 - \tau_1^2} \quad (14)$$

где v_1 и v_2 — вязкости двух жидкостей;

τ_1 и τ_2 — время их истечения.

В формуле (14) имеется член $(v_2\tau_1 - v_1\tau_2)$, представляющий разницу двух близких величин, так как время истечения жидкости почти пропорционально вязкости. Поэтому даже малые погрешности определения v_1 , v_2 , τ_1 и τ_2 сильно сказываются на результатах вычисления коэффициента B .

Множитель $\frac{\tau_1\tau_2}{\tau_2^2 - \tau_1^2}$ в формуле (14) определяют с достаточно высокой точностью, поэтому относительную погрешность ϵ_B определения B можно оценить по формуле

$$\epsilon_B \cong \frac{1}{v_2\tau_1 - v_1\tau_2} (\tau_1\Delta v_2 + \tau_2\Delta v_1 + v_2\Delta\tau_1 + v_1\Delta\tau_2),$$

где Δv_1 , Δv_2 , $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$ — абсолютные погрешности определения v_1 , v_2 , τ_1 и τ_2 .

В условиях, когда $v_2\tau_1$ отличается от $v_1\tau_2$ на 1% (поправка на кинетическую энергию для маловязкой жидкости составит около 1%) и при погрешностях определения величин v_1 , v_2 , τ_1 и τ_2 в 0,1%, наибольшая относительная погрешность ϵ_B определения коэффициента B составит 40%. Эта погрешность поправки приводит к ошибке значений вязкости, равной 0,4%, пренебречь которой нельзя.

Для уменьшения этой ошибки необходимо измерения проводить так, чтобы сама поправка не превышала 0,5—0,6%. Тогда при относительной погрешности определения поправки в 40% результат измерения вязкости будет искажен не более чем на $\sim 0,25\%$. Эта погрешность имеет значение при измерении вязкостей, не превышающих 10 *сст*.

Влияние ускорения силы тяжести

Ускорение силы тяжести входит в формулу Пуазейля [при истечении жидкости под действием собственного веса, см. формулу (6)]. Чтобы исключить возможную погрешность от разницы в ускорениях силы тяжести в месте поверки вискозиметра и в месте его применения результат измерения вязкости должен быть умножен на коэффициент

$$K_g = \frac{g}{g_n} \quad (15)$$

где g_n — нормальное ускорение силы тяжести.

Пренебрежение поправкой на разницу ускорений силы тяжести обусловит погрешность, которую достигать 0,2%.

Влияние атмосферного давления

При поверке вискозиметра и его применении плотности воздуха и нефтепродукта могут быть различны.

Для подсчета давления P , под которым происходит истечение жидкости, ранее исходили из формулы

$$P = H \rho g.$$

Более точной будет формула

$$P = Hg(\rho - e),$$

где ρ и e — плотности жидкости и воздуха соответственно.

Поэтому формула для вычисления вязкости, учитывающая противодавление столба воздуха, будет

$$\nu = \frac{\pi d^4 H g}{128 Q L} \left(1 - \frac{e}{\rho}\right) \tau. \quad (16)$$

Полагаем, что в атмосфере давление может меняться — 720 ÷ 780 мм рт. ст., а плотности жидкостей различаются на 0,1 г/см³. Поэтому поправка на влияние изменения атмосферного давления составит не более 0,03%. Этой поправкой можно пренебречь.

Погрешность определения времени истечения жидкости

Погрешность измерения времени течения жидкости в вискозиметре складывается из погрешностей пуска и остановки секундомера (реакция наблюдателя) и погрешности хода секундомера, которая пропорциональна измеряемому интервалу времени.

ГОСТ 5072—54 на секундомеры дает таблицу классов секундомеров (табл. 7).

Таблица 7

Класс секундомера	Скачок секундной стрелки через сек	Средняя поправка (сек) за			Максимально допустимое отклонение (сек) за		
		30 и 60 сек	15 мин	30 мин	30 и 60 сек	15 мин	30 мин
1	0,1	±0,2	±0,4	±0,6	±0,2	±0,3	±0,4
2	0,1 или 0,2	±0,3	±0,6	±1,0	±0,3	±0,4	±0,5
3	0,1 или 0,2	±0,3	±0,8	±1,6	±0,3	±0,5	±0,8

Полагая, что наибольшая суммарная ошибка при пуске и остановке секундомера, кратная величине скачка секундной стрелки, составит 0,4 сек, для секундомера 3-го класса абсолютная погрешность определения времени $\Delta\tau$ составит

$$\Delta\tau = 0,4 + \frac{0,5}{900} \tau. \quad (17)$$

где $\frac{0,5}{900}$ — относительная погрешность хода секундомера 3-го класса за интервал времени 15 мин.

Этот интервал выбран из табл. 7, как ближе всего отвечающий условиям измерения вязкости.

Относительная погрешность измерения времени одного опыта ϵ_τ будет

$$\epsilon_\tau = \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{0,4}{\tau} + 0,00056. \quad (18)$$

Время опыта не должно быть менее 200 сек, иначе заметную величину могут иметь погрешности не только измерения времени, но и погрешности от неполного опорожнения измерительного резервуара, а также неисключенные погрешности от влияния кинетической энергии жидкости.

Для времени опыта в 200 сек относительная погрешность измерения времени ϵ_τ составляет 0,256%. При времени опыта 800 сек (большее время опыта бывает редко) погрешность составляет 0,106%. Средняя величина этой погрешности составит 0,181% или округленно 0,2%.

Полученная средняя величина погрешности измерения времени может быть отнесена к вискозиметрам для непрозрачных жидкостей, на которых производят только одно измерение. На всех остальных приборах в целях снижения погрешностей измерения времени и погрешностей от колебания температуры производят несколько опытов. Если исходить из максимально допустимой погрешности измерения времени, равной 0,1% (в этом случае она невелика по сравнению с другими), то для различной продолжительности опыта необходимо принять различное число повторных измерений.

Погрешность среднего значения времени опыта не превышает 0,1%, если при τ , меньшем 300 сек, производить пять измерений, при τ от 300 до 600 сек — четыре измерения и при τ более 600 сек — три измерения.

Погрешность постоянной вискозиметра

В настоящее время завод-изготовитель вискозиметров «Дружная горка» определяет постоянные приборов с погрешностью порядка $\pm 0,25\%$. Введение ряда улучшений (замена пружинных секундомеров электрическими, замена образцовых вискозиметров более совершенными, улучшение термостатирования) может понизить погрешность определения постоянной до $\pm 0,15\%$. Вискозиметры для непрозрачных жидкостей ввиду большой трудоемкости поверки предполагается поверять в три раза меньшим числом опытов (пока эти приборы не изготавливают), поэтому допустимая погрешность определения постоянной должна быть увеличена до $0,15\sqrt{3} \approx \pm 0,3\%$.

Влияние вибрации

Капиллярные вискозиметры работают в жидкостных термостатах, где мешалки вызывают небольшие вибрации. Опыты по выяснению влияния вибраций на результаты измерения были произведены на образцовой вибрационной машине ВНИИМ, дающей вертикальные синусоидальные колебания. Прибор № 4927 с тремя расширениями находился в ванне с водой, установленной на вибрационной машине. Опыты заключались в последовательном измерении времени течения жидкости: первый раз без вибрации, второй — при вибрации, третий — снова без вибрации и т. д. Интенсивность вибраций была выбрана заведомо большей, чем она может быть на практике. Частоты вибрации — 28,5 и 40 гц — примерно соответствовали угловой скорости мешалок в термостатах. Результаты опытов даны в табл. 8.

Из табл. 8 следует, что вибрации не оказывают заметного влияния на результат измерения.

Таблица 8

	Время течения жидкости, сек				Разница для среднего значения, %
	№ опыта	без вибрации	№ опыта	с вибрацией	
Частота вибраций 28,5 гц, ускорение 5,1 м/сек ²	1	482,58	2	481,35	
	3	481,28	4	481,13	
	5	480,82	6	480,31	
	7	478,74	8	479,25	
	Среднее		480,85	—	480,51
Частота вибраций 40 гц, ускорение 12,9 м/сек ²	1	478,01	2	478,02	
	3	477,11	4	476,97	
	Среднее		477,56	—	477,50
	1	468,63	2	467,68	
	3	468,63	4	467,55	
	5	468,74	6	467,49	
	7	468,87	8	467,90	
	Среднее		468,72	—	467,66
	1	96,26	2	—	
	3	96,27	4	96,46	
	5	96,30	6	—	
	7	96,39	8	96,60	
	9	96,59	10	96,68	
	11	96,35	12	96,53	
	13	96,57	14	96,70	
	15	96,30	16	96,68	
	17	96,33	18	96,25	
Среднее		96,37	—	96,49	-0,12

Нормы допускаемых погрешностей измерения

Рассмотренные ранее погрешности измерения, вызываемые отдельными причинами, сведены в табл. 9. Суммарные погрешности и рекомендуемые допускаемые погрешности приведены в табл. 10. В числителе суммарные погрешности подсчитаны как корень квадратный из суммы квадратов отдельных погрешностей. При большом числе измерений возможны случаи, когда 3—4 наибольших погрешности сложатся арифметически. В знаменателе даны арифметические суммы трех наибольших погрешностей. При выборе рекомендаций норм точности величины, приведенные в этой таблице, были округлены.

Таблица 9

Тип вискозиметра	Влияние изменения температуры						Погрешность заполнения		Погрешность от наклона	Неполное опорожнение		Площадь поверхности	Кинетическая энергия, $v < 0,1 \text{ cm}$	Изменение атмосферного давления	Измерения при мену	Погрешность по метрам
	Изменение вязкости		Расширение жидкости		Расширение стекла		$v < 1 \text{ cm}$	$v > 1 \text{ cm}$		$v < 1 \text{ cm}$	$v > 1 \text{ cm}$					
	$v < 1 \text{ cm}$	$v > 1 \text{ cm}$	$f > 15^\circ \text{ C}$	$f < 15^\circ \text{ C}$	$f > 15^\circ \text{ C}$	$f < 15^\circ \text{ C}$										
	$f > 15^\circ \text{ C}$	$f < 15^\circ \text{ C}$	$f > 15^\circ \text{ C}$	$f < 15^\circ \text{ C}$	$f > 15^\circ \text{ C}$	$f < 15^\circ \text{ C}$										
С вискозным уровнем	0,12	0,4	0,3	1,0	0	0,07	0	0	0	0,05	0,1	0,01	0,25	0,03	0,1	0,15
Для непрозрачных жидкостей	0,12	0,4	0,3	1,0	0,10	0,07	0,02	0,04	0,14	0	0	0,06	0,25	0,03	0,2	0,30
С тремя расширениями	0,12	0,4	0,3	1,0	0,05	0,07	0,02	0,04	0,26	0,05	0,1	0,09	0,25	0,03	0,1	0,15
С четырьмя расширениями	0,12	0,4	0,3	1,0	0,06	0,07	0,01	0,02	0,10	0,05	0,1	0,03	0,25	0,03	0,1	0,15
ВНИИМ	0,12	0,4	0,3	1,0	0,02	0,07	0,01	0,01	0	0,05	0,1	0,07	0,25	0,03	0,1	0,15

Таблица 10

Тип вискозиметра	Суммарные (вычисленные) погрешности, %						Рекомендуемые (округленные) допусковые погрешности, %					
	$v < 1 \text{ cm}$			$v > 1 \text{ cm}$			$v < 1 \text{ cm}$			$v > 1 \text{ cm}$		
	$t > 15^\circ \text{ C}$	$t < 15^\circ \text{ C}$	$t > 15^\circ \text{ C}$	$t < 15^\circ \text{ C}$	$t > 15^\circ \text{ C}$	$t < 15^\circ \text{ C}$	$t > 15^\circ \text{ C}$	$t < 15^\circ \text{ C}$	$t > 15^\circ \text{ C}$	$t < 15^\circ \text{ C}$	$t > 15^\circ \text{ C}$	$t < 15^\circ \text{ C}$
С вискозным уровнем	0,34	0,52	0,37	1,03	0,35	0,5	0,35	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
	0,52	0,80	0,55	1,25	0,50	0,80	0,50	1,07	0,50	1,0	0,50	1,5
Для непрозрачных жидкостей	0,50	0,62	0,51	1,07	0,85	1,50	0,85	1,50	0,85	1,50	0,85	1,2
	0,75	0,90	0,85	1,50	0,47	1,06	0,47	1,41	0,50	0,8	0,8	1,2
С тремя расширениями	0,44	0,59	0,47	1,06	0,71	1,41	0,71	1,41	0,71	1,41	0,71	1,2*
	0,66	0,91	0,71	1,41	—	1,03	—	1,25	—	0,8*	—	1,2*
С четырьмя расширениями	—	0,53	—	1,03	—	1,25	—	1,25	—	0,5	—	1,0
	—	0,80	—	1,25	0,46	1,06	0,46	1,06	0,46	1,06	0,46	1,0
ВНИИМ	0,35	0,52	0,35	1,06	0,55	1,25	0,55	1,25	0,55	1,25	0,55	1,0
	0,52	0,80	0,55	1,25	—	—	—	—	—	—	—	—

* Погрешности даны при температуре 0° C .

При измерении вязкости обращают внимание на «размах» наблюдений, т. е. на максимальную разницу в измерениях вязкости, производимых одним и тем же наблюдателем при работе с одним и тем же прибором. Размах наблюдений зависит главным образом от колебаний температуры опыта и погрешности измерения времени.

Колебания температуры, как было подсчитано ранее, вызывают погрешность, достигающую 0,12÷1% в зависимости от вязкости нефтепродукта и температуры опыта. Относительная погрешность одного измерения продолжительности течения жидкости существенно зависит от времени опыта [см. формулу (18)]. Максимальная погрешность одного отсчета, обусловленная действием этих двух причин при разном времени опыта (подсчитана как корень квадратный из суммы квадратов двух погрешностей), приведена в табл. 11.

Таблица 11

Время опыта, сек	Погрешность измерения времени, %	Сумма двух погрешностей, %			
		$v < 1 \text{ см}$		$v > 1 \text{ см}$	
		$t > 15^\circ \text{C}$	$t < 15^\circ \text{C}$	$t > 15^\circ \text{C}$	$t < 15^\circ \text{C}$
200	0,256	0,28	0,48	0,40	1,03
300	0,190	0,22	0,44	0,36	1,02
400	0,156	0,20	0,43	0,34	1,01
600	0,123	0,17	0,42	0,32	1,01
800	0,106	0,16	0,41	0,32	1,01

Чтобы вычислить возможный размах результатов измерений при числе опытов от трех до пяти, будем считать, что приведенные в табл. 11 максимальные отклонения равны трем средним квадратичным погрешностям измерения. Математическое ожидание отношения размаха к средней квадратичной погрешности $M \left(\frac{R_H}{\sigma} \right)$ для трех опытов составляет 1,693; для четырех — 2,059 и для пяти опытов — 2,326. Расчетные величины размахов наблюдений приведены в табл. 12.

Таблица 12

Время опыта, сек	Размах результатов наблюдений			
	$v < 1 \text{ см}$		$v > 1 \text{ см}$	
	$t > 15^\circ \text{C}$	$t < 15^\circ \text{C}$	$t > 15^\circ \text{C}$	$t < 15^\circ \text{C}$
200	0,22	0,38	0,31	0,80
300	0,17 или 0,15	0,34 или 0,26	0,28 или 0,25	0,79 или 0,70
400	0,14	0,30	0,23	0,69
600	0,12 или 0,10	0,29 или 0,24	0,22 или 0,18	0,69 или 0,57
800	0,09	0,23	0,18	0,57

В табл. 12 для продолжительности опыта 300 и 600 сек даны две цифры размахов наблюдений, так как в этих случаях допускается различное число опытов. Рассматривая эту таблицу, можно сделать выводы о целесообразности установления допуска на «размах» измерений 0,3% и лишь для вязкостей более 1 см и температур ниже 15°С — 0,8%.

Выводы

1. Предлагаются для измерения вязкости нефтепродуктов капиллярные вискозиметры:

- а) с висячим уровнем;
 - б) для непрозрачных жидкостей;
 - в) с тремя расширениями;
 - г) с четырьмя расширениями для определения вязкости нефтепродуктов при температуре 0° С.
- д) ВНИИМ.

Вискозиметры ВНИИМ имеют меньшие погрешности измерения, чем приборы с тремя расширениями, и рекомендуются для замены последних.

2. Для всех вискозиметров необходимо ввести единый ряд номинальных значений постоянных, кратных 1 и 3.

3. Нормы погрешностей должны быть изменены. По сравнению с ГОСТ 33—53 их предлагается принять по табл. 10.

4. Методику измерения следует уточнить в отношении более строгого термостатирования по сравнению с ГОСТ 33—53.

5. Результаты измерений следует исправлять путем введения поправок: на кинетическую энергию, ускорение силы тяжести и изменение объема от нагревания жидкости (последняя поправка не относится к вискозиметрам с висячим уровнем).

ЛИТЕРАТУРА

1. B. S., 188: 1957, British Standard Methods for the Determination of the viscosity of Liquids in C. G. S. units.
2. IP 71/57, Viscosity Kinematic in C. G. S. units.
3. ASTM D445 — 53T, Tentative Method of Test for Kinematic viscosity, 1959.
4. DIN 51562, Messung der Viskosität mit dem Ubbelohde-Viscosimeter, April, 1955.
5. Фукс Г. И., Вязкость и пластичность нефтепродуктов, Гостотехиздат, 1951, стр. 179.
6. Jones G. and Stauffer R. F., Journ. Amer. Chem. Society, v. 59, 1937, p. 1630.
7. Квилянс С. С., Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел, Стандартгиз, 1959.
8. Wulfa R. G., Nature, № 4643, 1958, p. 1153—1154.

Поступила в редакцию
25/III 1961 г.

И. А. СТУЛЬГИНСКАЯ

ВНИИМ

КОНСТАНТЫ ВИСКОЗИМЕТРОВ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В статье экспериментально доказывается возможность определения постоянных вискозиметров не только при 20° С, но и при других температурах.

Калибровку капиллярных вискозиметров производят при 20° С для приборов, предназначенных измерять вязкость при положительных температурах, а для приборов, вязкость на которых измеряется при нуле и отрицательных температурах, постоянная определяется при нуле. Наиболее правильно определять постоянные при 20° С, так как вязкость воды (положенная в основу Поверочной схемы) при этой температуре исследована многими авторами различных стран мира и установлено наиболее точное ее значение. Вязкость воды при 20° С в США и некоторых других странах на основании работы Свиндельса, Кое и Годфрея [1] принята с 1952 г. равной 1,002 *сП* (прежняя цифра 1,005 *сП*). В СССР значение величины вязкости воды пока оставлено старым (1,005 *сП*), так как величина в 1,002 *сП* работой Г. А. Малярова [2] не подтверждена, а полученное им значение, равное 1,0035 *сП*, пока не утверждено Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов. Между тем, в областях и республиках с жарким климатом поддерживать температуру 20° С с необходимой точностью достаточно сложно, что отражается на качестве поверки и влечет за собой большое количество брака при выпуске новых приборов. Поэтому в этих случаях полезно было бы производить поверку вискозиметров при более высокой температуре, как например 25 или 30° С. Однако при большом диаметре капилляров удобнее определять постоянную при более низких температурах, во избежание слишком быстрого вытекания жидкости и снижения в связи с этим точности измерения.

Целью нашей работы является желание показать, что постоянные вискозиметров, определенные при разных температурах, будут одинаковы, при какой бы температуре они ни определялись.

Поверку приборов производят по двум жидкостям с допустимым расхождением в измерении между ними: для образцовых приборов 0,3%, а для рабочих по Инструкции 265—54 0,5%, поэтому погрешность, возникшая от налипания жидкости на стенках измерительного шарика, а также влияние расширения стекла прибора будут находиться за пределами точности наших измерений. В литературе очень мало данных по установлению постоянных вискозиметров при разных температурах; нам известна статья Ю. А. Пинкевича [3], который в своей работе приводит постоянные виско-

зиметров при температуре 20, 5, 3, 0 и -3°C . Автор считает, что сходимость постоянных в интервале температур $20-0^{\circ}\text{C}$ хорошая, но вычисленные нами в его работе отклонения от постоянной при 20°C составляют 2,62; 2,32; 3,71 и 8,4% в сторону увеличения. Указанные расхождения, конечно, слишком велики и происходят, вероятно, от недостаточно тщательно проведенного эксперимента. Для получения более надежных данных в этой работе использованы принятые в СССР капиллярные вискозиметры 1-го и 2-го разрядов. Описание работы на них и термостатирование приведены у Н. А. Чеснокова [4] и в Методических указаниях № 157 по проверке образцовых капиллярных вискозиметров. Для вычисления постоянных вискозиметров при разных температурах необходимо знать точное значение вязкости калибровочных жидкостей при этих температурах. Для выбора значения вязкости воды при разных температурах нами были использованы материалы из статьи Вебера [5], в которой он сопоставляет относительные значения вязкости воды, полученные разными авторами, и на основании тщательного их анализа и собственных опытов приводит наиболее точные значения вязкости воды в интервале температур от 0 до 40°C .

В табл. 1 даны приведенные Вебером значения наиболее достоверных исследований по вязкости воды, полученные с помощью эмпирических формул Харди и Коттингтона, Грагое, а также на основе собственных опытов, с интерполяцией по формуле Грагое по трем измеренным им точкам, которые в табл. 1 подчеркнуты жирной линией. Вебер считает, что уравнение Грагое дает оценку измерений с наименьшим рассеиванием. В последней графе таблицы приведены величины η_t/η_{20} , которые Вебер предлагает как наиболее вероятные значения для вязкости воды в интервале температур от 0 до 40°C . В этой графе вызывают сомнение первые две цифры: 1,7885 и 1,5170, особенно последняя, как не соответствующие данным остальных граф. Мы считаем более правильным принять для 5°C величину 1,5160 как среднее из данных Харди и Коттингтона и Вебера. Значение вязкости воды при 60°C , приведенное в работе Харди и Коттингтона [6], мы не смогли использовать,

Таблица 1

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Грагое (1933)	Харди и Коттингтон (1945)		Вебер (1954) по формуле Грагое		Наиболее вероятное значение η_t/η_{20} по Веберу
		по формуле Харди и Коттингтона	по формуле Грагое			
0	1,7829	1,7833	1,7857	<u>1,7897</u>	1,7894	1,7885
5	1,5140	<u>1,5154</u>	<u>1,5154</u>	1,5167	1,5166	1,5170
10	1,3035	1,3045	1,3041	1,3045	<u>1,3044</u>	1,3043
15	1,1358	1,1362	1,1360	<u>1,1360</u>	1,1360	1,1360
20	1,0000	<u>1,0000</u>	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
25	0,8885	0,8881	<u>0,8885</u>	0,8885	<u>0,8885</u>	0,8885
30	0,7959	0,7954	0,7959	0,7959	0,7959	0,7959
35	0,7179	0,7176	0,7179	0,7179	0,7179	0,7179
40	0,6518	<u>0,6518</u>	<u>0,6518</u>	<u>0,6517</u>	<u>0,6517</u>	0,6518
60	—	0,4656 *	—	—	—	—

* Значение вязкости при 60°C получено Харди и Коттингтоном экспериментально.

так как оно является сильно завышенным; об этом также упоминает в своей работе и Вебер [5].

Значения вязкости воды при $50 \div 60^\circ \text{C}$ нами взяты из таблицы Бингама и Джексона, приведенные у Э. Гатчека [7], которая до настоящего времени являлась стандартной для вязкости воды в пределах $0 \div 100^\circ \text{C}$.

В настоящей работе проведены опыты определения постоянных вискозиметров по воде и керосину. По воде проведены измерения при температуре $1; 3^\circ \text{C}$ и далее $5 \div 60^\circ \text{C}$ с интервалом 5 град . Измерения проводились, как уже указывалось выше, на вискозиметрах 1-го и 2-го разрядов, отличающихся друг от друга только длиной капилляра: у вискозиметров 1-го разряда длина капилляра равна 300 мм , у 2-го — 90 мм . Температура термостата во время измерения поддерживалась с точностью $\pm 0,01^\circ \text{C}$, цена деления термометра $0,01 \text{ град}$. Время истечения жидкости измеряли на электросекундомере с ценой деления $0,01 \text{ сек}$, работающего от частоты 1000 гц .

Для определения вязкости при нулевой температуре вискозиметры погружали в криостат с мелко натертым льдом.

В табл. 2 приведено время истечения воды в секундах. Для возможности сравнения полученных результатов с данными табл. 1 составлена табл. 3, в которой указано отношение η_t/η_{20} , вычисленное по формуле

$$\eta_t/\eta_{20} = \frac{\tau_t Q_t}{\tau_{20} Q_{20}},$$

где η_t и η_{20} — динамическая вязкость при любой температуре и при 20°C , $\text{гсм}^{-1} \text{сек}^{-1}$;

τ_t и τ_{20} — время истечения при любой температуре и при 20°C , сек ;

Q_t и Q_{20} — плотность при любой температуре и при 20°C , гсм^{-3} .

Таблица 2

Температура, $^\circ \text{C}$	Вискозиметр			
	№ 20	№ 35	№ 38	№ 34
	Время истечения, сек			
1	629,52	324,25	315,56	190,82
3	588,84	303,33	295,37	178,55
5	552,35	284,61	277,17	167,47
10	475,28	244,79	238,67	144,09
15	414,12	213,49	208,02	125,62
20	365,02	188,04	183,11	110,68
25	324,86	167,26	162,80	—
30	291,21	150,10	146,12	88,33
35	263,25	135,57	131,96	—
40	239,42	123,35	120,04	72,55
50	201,65	103,80	101,09	61,07
55	—	95,95	93,45	—
60	172,79	89,13	86,71	52,45

Последняя графа табл. 3 представляет среднее значение η_t/η_{20} из всех приборов для каждой температуры. Из этой графы видно, что результаты наших измерений хорошо сходятся с предложенной Вебером новой таблицей, за исключением точки 5°C . Средняя квадратичная погрешность результата измерений при наших опытах составляет максимально $0,02\%$.

Таблица 3

Температура, °С	Вискозиметр				Среднее значение η/η_{20}
	№ 20	№ 35	№ 38	№ 34	
	Отношение η/η_{20}				
1	1,7275	1,7273	1,7263	1,7275	1,7272
3	1,6160	1,6160	1,6159	1,6161	1,6160
5	1,5159	1,5162	1,5163	1,5158	1,5160
10	1,3040	1,3038	1,3054	1,3038	1,3042
15	1,1355	1,1364	1,1360	1,1360	1,1360
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
25	0,8889	0,8885	0,8880	—	0,8885
30	0,7958	0,7962	0,7959	0,7960	0,7960
35	0,7182	0,7179	0,7176	—	0,7179
40	0,5620	0,6520	0,6517	0,6516	0,6518
50	0,5468	0,5464	0,5465	0,5462	0,5465
55	—	0,5039	0,5039	—	0,5039
60	0,4663	0,4669	0,4664	0,4668	0,4666

В табл. 4 даны постоянные приборов, вычисленные по значениям вязкости воды, взятым из работы Вебера, кроме точки 5° С, которую мы скорректировали. Значения для 1 и 3° С получены путем интерполяции между

Таблица 4

Температура, °С	Кинематическая вязкость воды, <i>сст</i>		Вискозиметр							
			№ 20		№ 34		№ 35		№ 38	
	Вебер	Бингам и Джексон	Постоянная, <i>сст/сек</i>	A, %	Постоянная, <i>сст/сек</i>	A, %	Постоянная, <i>сст/сек</i>	A, %	Постоянная, <i>сст/сек</i>	A, %
1	1,7359	—	0,002757	0,04	0,009097	0,01	0,005354	0,00	0,005501	0,05
3	1,6239	—	0,002758	0,00	0,009095	0,01	0,005354	0,00	0,005498	0,00
5	1,5236	—	0,002758	0,00	0,009098	0,02	0,005353	0,02	0,005497	0,02
10	1,3112	—	0,002759	0,04	0,009100	0,04	0,005356	0,04	0,005494	0,07
15	1,1427	—	0,002759	0,04	0,009096	0,00	0,005352	0,04	0,005493	0,09
20	1,0068	—	0,002758	—	0,009096	—	0,005354	—	0,005498	—
25	0,8955	—	0,002756	0,07	—	—	0,005354	0,00	0,005500	0,04
30	0,8033	—	0,002758	0,00	0,009094	0,02	0,005352	0,04	0,005498	0,00
35	0,7258	—	0,002757	0,04	—	—	0,005354	0,00	0,005500	0,04
40	0,6602	—	0,002757	0,04	0,009100	0,04	0,005352	0,04	0,005500	0,04
50	—	0,5560	0,002757	0,04	0,009104	0,08	0,005356	0,04	0,005500	0,04
55	—	0,5137	—	—	—	—	0,005354	0,00	0,005497	0,02
60	—	0,4768	0,002759	0,04	0,009090	0,06	0,005350	0,07	0,005499	0,02
Среднее значение постоянной			0,0027578	—	0,0090970	—	0,0053535	—	0,0054981	—

* A — отклонение постоянных, полученных при любой температуре, от постоянной при 20° С.

0 и 5° С, а значение вязкости воды при температурах 50, 55 и 60° С взяты из таблиц Бингама и Джексона. Полностью их таблицу мы не использовали, так как с нашей точки зрения более правильная таблица дана Вебером и только отсутствие у него температур выше 40° С заставила нас использовать более старые данные.

Как видно из табл. 4, колебания значения постоянных всех приборов невелики. Расхождение от постоянной при 20° С составляет в среднем 0,07%.

Средняя арифметическая постоянная, полученная из постоянных, измеренных при разных температурах, почти равна постоянной при 20° С, т. е. фактически можно считать, что постоянные не меняются, при какой бы температуре мы их ни определяли, лишь бы калибровочная жидкость была измерена при той же температуре.

Вторую часть работы по определению постоянных мы провели на керосине, вязкость которого при 20° С, примерно, в 2,4 раза больше, чем воды.

Вязкость керосина измерена на группе эталонных вискозиметров при температуре 0+60° С. Средняя квадратичная погрешность результата составляет максимально 0,04%.

В табл. 5 во второй графе дана кинематическая вязкость керосина, в последующих — постоянные вискозиметров, вычисленные по этим вязкостям. Расхождение от постоянной при 20° С составляет 0,1%.

Таблица 5

Температура, °С	Кинематическая вязкость керосина, <i>сст</i>	Вискозиметр					
		№ 3		№ 34		№ 1027	
		Постоянная, <i>сст/сек</i>	<i>А</i> , %	Постоянная, <i>сст/сек</i>	<i>А</i> , %	Постоянная, <i>сст/сек</i>	<i>А</i> , %
0	3,7282	0,005257	0,04	0,009099	0,02	0,002826	0,07
20	2,3827	0,005255	—	0,009097	—	0,002824	—
30	1,9794	0,005255	0,00	0,009095	0,02	0,002824	0,00
40	1,6796	0,005259	0,08	0,009093	0,04	0,002825	0,04
50	1,4479	—	—	0,009097	0,00	0,002825	0,07
60	1,2652	0,005256	0,02	0,009102	0,05	0,002825	0,04
Среднее значение постоянной		0,0052564	—	0,0090972	—	0,0028250	—

В результате проделанной работы считаем возможным предложить в случае необходимости определять постоянную вискозиметров при температурах, отличающихся от 20° С. В этом случае, конечно, и вязкость калибровочной жидкости должна быть измерена на образцовых вискозиметрах при той температуре, при которой предполагается определять постоянную вискозиметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swindell L. F., Coe L. R., Godfrey T. B., Absolute Viscosity of Water at 20° C, Journ. of Research of the National Bureau of Standards, v. 48, № 1, 1952.
2. М а л я р о в Г. А., Определение вязкости воды при температуре 20° С. Труды ВНИИМ, вып. 37 (97), 1959, стр. 125.
3. П и н к е в и ч Ю. А., Определение вязкости смазочных масел при низких температурах. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. АН СССР, 1941, стр. 181—189.
4. Ч е с н о к о в Н. А., Эталонный метод воспроизведения единицы кинематической вязкости, Эталонные и образцовые приборы, Труды ВНИИМ, вып. 19 (79), 1952, стр. 45.
5. W e b e r W., Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers zwischen 0° und 40° C, Zeitschrift für angewandte Physik, H. 2, Februar, 1955.
6. H a r d y R. C., C o t t i n g t o n R. L., Viscosity of Deuterium Oxide and Water in the Range 5° to 125° C, Journ. of Research of the National Bureau of Standards, v. 42, № 6, 1949.
7. Г а т ч е к Э., Вязкость жидкостей (перевод с английского), М.—Л., 1935.

Поступило в редакцию
14/II 1961 г.

Л. П. СТЕПАНОВ, И. А. СТУЛЬГИНСКАЯ,
Н. А. ЧЕСНОКОВ

ВНИИМ

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ОТ КОЛИЧЕСТВА ЖИДКОСТИ, ОСТАЮЩЕЙСЯ НА СТЕНКАХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СОСУДОВ ВИСКОЗИМЕТРОВ

В статье определяется погрешность, обусловленная несовременным опорожнением измерительных резервуаров капиллярных вискозиметров. Показано, что для резервуаров сферической формы емкостью 3,3 ± 15 см³ относительное количество жидкости, остающееся на стенках резервуара, не зависит от его объема.

Определение констант капиллярных вискозиметров основано на измерении времени истечения одной или двух жидкостей известной вязкости из измерительного резервуара вискозиметра. Часть жидкости при опорожнении резервуара вискозиметра остается на его стенках. При этом количество жидкости, остающееся на стенках резервуара, при определении константы вискозиметра и при измерении вязкости не равно друг другу, что вызывает некоторую погрешность измерения.

Влиянию остающейся на стенках измерительного резервуара жидкости на погрешность измерения вязкости был посвящен ряд работ, которые дали противоречивые результаты. Однако было замечено, что на стенках резервуара вискозиметра оставшееся количество жидкости приблизительно обратно пропорционально времени истечения и прямо пропорционально вязкости. Джонс и Штауфер [1] при исследовании раствора сахара в воде пришли к выводу, что на стенках резервуара объемом около 16 см³ количество оставшегося раствора приблизительно равно

$$\Delta V = K \frac{\nu}{\tau}, \quad (1)$$

где ΔV — объем жидкости, остающейся на стенках измерительного резервуара;

K — постоянный коэффициент, зависящий от свойств жидкости;

τ — время опорожнения резервуара;

ν — кинематическая вязкость жидкости.

В немецких нормах DIN 53012 * [2] для количества жидкости, остающейся на стенках измерительного резервуара, принимается зависимость

$$\Delta V = D - \frac{v}{\tau}, \quad (2)$$

где D — постоянная.

Для вискозиметров со свободным истечением жидкости отношение $\frac{v}{\tau}$ приблизительно постоянно. Тогда из формул (1) и (2) следует, что объем жидкости, остающейся на стенках, не зависит от ее вязкости.

Поскольку к настоящему времени рассматриваемый вопрос полностью не выяснен, погрешностью от «налипания» жидкости, как правило, пренебрегают. Она не принимается во внимание стандартами США [3], Англии [4], ФРГ [2]. Тем не менее известно, что изучению погрешности от «налипания» жидкости уделяется внимание в метрологических учреждениях СССР, Японии, Австралии и других стран. Из теоретических работ известна статья Кавата [5], в которой автор предлагает метод расчета количества остающейся жидкости в сосудах подобной формы. По его предположению количество остающейся на стенках жидкости складывается из двух величин: одна из них пропорциональна объему, а другая — площади поверхности резервуара.

Во ВНИИМ определение количества остающейся жидкости производили Б. К. Мартенс, Н. А. Чесноков [6]. Б. К. Мартенс производил опыты со стеклянными цилиндрами площадью 122 см^2 . В работе им были использованы нефтепродукты с вязкостью $0,114 \div 11,13 \text{ ст}$, в результате чего он пришел к выводу, что весовое количество жидкости на вертикальных стенках приблизительно соответствует уравнению

$$\rho = \frac{A \sqrt{v}}{\sqrt{\tau}} + B, \quad (3)$$

где ρ — вес жидкости, остающейся на пластинке;

A и B — постоянные, зависящие от поверхности вертикальной стенки.

При измерениях, выполненных Н. А. Чесноковым на колбочках, установлено, что разница в количестве жидкости, остающейся при определении постоянной вискозиметра и при измерении вязкости, может обуславливать погрешность в 0,02%.

Метод, предложенный Джонсом Штауфером, больше соответствует условиям течения жидкости в вискозиметре. В их опытах к резервуару была присоединена стеклянная трубка, через которую жидкость вытекала из резервуара. Ось трубки и центр резервуара находились на одной вертикали. Для регулирования скорости истечения жидкости ниже трубки находился кран. Резервуар заполняли исследуемой жидкостью и, открыв кран, давали ей стекать, пока мениск жидкости не опустится до определенного места в стеклянной трубке. После этого кран закрывали и с помощью катетометра измеряли повышение уровня жидкости в трубке. К найденному таким образом количеству жидкости после весьма продолжительного времени стекания ее прибавляли остаток, определенный взвешиванием.

Недостаток этого метода заключается в том, что его нельзя применить для жидкостей, вязкость которых больше 1 ст . В этом случае в момент перекрытия крана мениск жидкости сильно вытянут и существенно отличается от того мениска, который образуется после стекания основной массы жидкости со стенок.

* В DIN 53012 пропущен коэффициент перед членом $\frac{v}{\tau}$, это явная опечатка.

Кеннон и Фенске [7] определяли количество жидкости, остающейся на стенках, весовым способом. При своих исследованиях они применяли резервуары удлиненной формы, т. е. точно такие же, какие имеются у вискозиметров их системы. Они нашли, что поправки на «налипание» жидкости лежат в пределах $0,05 \div 0,36\%$. К сожалению, авторы не приводят детали этой работы, что делает невозможной оценку полученных результатов.

Нами проведены опыты по определению количества жидкости, остающейся на стенках резервуаров сферической формы. Для опытов по налипанию жидкости были изготовлены шарики пяти размеров в количестве нескольких сотен. Измерения выполняли так, чтобы условия течения жидкости в шариках полностью соответствовали условиям при измерении вязкости. К нижней трубочке шарика (см. рисунок) с помощью короткого резинового шланга присоединяли капилляр такой длины, чтобы время истечения жидкости из исследуемого шарика соответствовало заданному. Кроме применения различных капилляров, время истечения жидкости регулировалось также наклоном капилляра. Шарик заполняли жидкостью несколько выше верхней метки. При истечении жидкости, когда уровень ее достигал верхней метки, пускали в ход секундомер, при достижении нижней метки — останавливали; одновременно отделяли (отламывали) шарик от нижней трубки. Плоскость, по которой происходило отделение шарика от трубки, совпадала с нижней кольцевой меткой. Для облегчения этой операции трубка с одной стороны была надрезана. После отделения шарика от трубки его взвешивали, мыли, сушили и вновь взвешивали. Разница в весе давала количество жидкости, оставшейся на стенке шарика. Средние результаты измерения, проведенные на трех нефтепродуктах, представлены в табл. 1, в которой каждое число представляет средний результат из нескольких измерений в процентах от объема шарика. Вся таблица составлена по 360 опытам.

Рассматривая табл. 1, можно отметить, что относительное количество остающейся в шарике жидкости не зависит от его объема. Погрешности от несовершенного опорожнения резервуаров в вискозиметрах свободного истечения малы. Если в каком-либо вискозиметре жидкость с вязкостью $\nu = 0,11 \text{ ст}$ будет течь 100 сек, то на стенках шарика останется 0,29% жидкости от его объема (см. табл. 1). В том же вискозиметре, но при вязкости жидкости 1,07 ст вытекание будет, примерно, в десять раз медленнее,



На рисунке показан способ соединения испытуемого шарика с рабочим капилляром.

1 — рабочий шарик; 2 — кольцевые риски; 3 — соединительный шланг; 4 — капилляр.

Таблица 1

Время опорожнения, сек	$\nu = 0,11 \text{ ст}$						$\nu = 1,07 \text{ ст}$						$\nu = 13,2 \text{ ст}$					
	объем шарика, см ³					среднее	объем шарика, см ³					среднее	объем шарика, см ³					среднее
	3,3	5,7	7,7	10,5	15		3,3	5,7	7,7	10,5	15		3,3	5,7	7,7	10,5	15	
100	0,29	0,28	0,27	0,31	0,30	0,29	0,94	1,09	0,99	1,01	0,79	0,96	3,86	3,59	4,20	4,20	4,22	4,01
200	0,23	0,23	0,21	0,21	0,21	0,22	0,58	0,62	0,66	0,63	0,58	0,61	2,56	2,54	2,43	2,40	2,54	2,49
400	0,20	0,18	0,16	0,16	0,14	0,17	0,42	0,44	0,46	0,38	0,36	0,41	1,73	1,53	1,61	1,57	1,63	1,62
1000	0,11	0,10	0,10	0,11	0,12	0,11	0,28	0,27	0,26	0,23	0,21	0,25	0,91	0,80	1,01	0,91	0,97	0,92

т. е. около 1000 сек, и на стенках останется 0,25% жидкости, т. е. расхождение в обоих случаях в пределах сотых долей процента. Аналогичное явление наблюдается и при переходе от жидкости с вязкостью 1,07 ст к жидкости 13,2 ст.

Таблица 2

	Нефтепродукт с вязкостью, ст		
	0,11	1,07	13,2
A	0,0008	0,0021	0,007
B	0,23	0,77	3,4

Полученные экспериментальные данные могут быть представлены следующим приближенным уравнением

$$\frac{\Delta V}{V} = A + \frac{B}{\tau} \quad (4)$$

где V — объем резервуара.

Постоянные A и B имеют следующие значения для резервуаров сферической формы объемом $3,3 \div 15 \text{ см}^3$ при времени опорожнения $100 \div 1000 \text{ сек}$ (табл. 2).

Заключение

Опыты показали, что относительное количество жидкости, остающейся на стенках измерительных резервуаров сферической формы, не зависит от объема резервуара. Этот вывод справедлив для резервуаров емкостью $3,3 \div 15 \text{ см}^3$ и для нефтепродуктов с вязкостью $0,1 \div 13 \text{ ст}$.

Пренебрежение явлением «налипания» жидкости к стенкам измерительного резервуара для вискозиметров со свободным истечением обуславливает погрешность измерения вязкости не более 0,05% для жидкостей до 1 ст и приблизительно 0,1% для жидкостей 1–13 ст.

В вискозиметрах, где течение жидкости происходит под извне приложенным давлением, результаты измерения вязкости одной и той же жидкости, но при разной продолжительности опыта, могут, как следует из последнего столбца табл. 1, отличаться на 3,09% (4,01—0,92).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones G. and Stauffer R. F., Journ. Amer. Chem. Society, v. 59, 1937, p. 1630.
2. DIN 53012, Kapillarviskosimetrie Newtonscher Flüssigkeiten.
3. ASTM D445—53T, Tentative Method of Test for Kinematic Viscosity, 1959.
4. B. S., 188: 1957, British Standard Methods for the Determination of the Viscosity of Liquids in C. G. S. units.
5. Kawata Michio, Report of the Central Inspection Institute of Weights and Measures, v. 4, № 2, Tokyo, 1955, p. 24.
6. Чесников Н. А., Эталонный метод воспроизведения единицы кинематической вязкости, Эталонные и образцовые приборы, Труды ВНИИМ, вып. 19(79), Машгиз, 1952, стр. 45.
7. Cannon M. R. and Fenske M. R., Oil and Gas Journ., v. 33, 1935, p. 52.

Поступила в редакцию
16/II-1961 г.

Н. А. ЧЕШОКОВ

ВНИИМ

ПРЕДЕЛЫ КОНСТАНТ ВИСКОЗИМЕТРОВ С КАПИЛЛЯРАМИ РАЗНЫХ ДИАМЕТРОВ

В статье предлагаются способы снижения пределов постоянных вискозиметров с разными диаметрами капилляров. Это снижение может быть достигнуто уменьшением допусков на линейные размеры шарика и капилляров (диаметра и длины) или измерением рабочего объема шарика и, конечно, сокращением допусков на капилляр.

На стекольных заводах, изготавливающих капиллярные вискозиметры, имеются допуски на все размеры, в том числе и на наиболее ответственные части. В результате этих допусков постоянные вискозиметры с одним и тем же номинальным диаметром капилляра неодинаковы и имеют какие-то пределы. В ГОСТ 33—53 на метод определения кинематической вязкости нефтепродуктов вискозиметры характеризуются только по диаметру капилляров. Более правильно характеризовать их по постоянным, которые приведены в заводских технических условиях и где для каждого диаметра капилляра указаны пределы постоянных (минимальные и максимальные). На заводе-изготовителе приборы бракуют, если их постоянные выходят за эти пределы.

В связи с предполагаемым выпуском нового ГОСТ на изготовление капиллярных вискозиметров, а такой ГОСТ необходим, так как, помимо заводов, вискозиметры изготавливаются многими стеклодувными мастерскими, полезно подвергнуть некоторой критике существующие технические условия.

В табл. 1 приведены пределы постоянных по техническим условиям завода «Дружная горка». Недостатком их является то обстоятельство, что для диаметров капилляров 0,6+1,5 мм верхний предел постоянной предыдущего размера капилляра равен нижнему пределу постоянной следующего за ним большего диаметра капилляра. В результате указанных причин при выборе капилляра для данной жидкости можно впасть в ошибку. Взяв, например, вискозиметр с диаметром капилляра, указанным в таблице ГОСТ 33—53, но с максимальным значением постоянной, получим малое время истечения исследуемой жидкости, не соответствующее норме, приведенной в ГОСТ.

Необходимо сузить пределы постоянных с таким расчетом, чтобы их разрыв у вискозиметров с разными диаметрами капилляров был более значительным. Кроме того, необходимо дополнить таблицу постоянных недостающими размерами диаметров капилляров: 0,4 и 4 мм.

Таблица 1

Диаметры капилляров, мм	Пределы постоянных вискозиметров, см/сек (см ² сек ⁻²)		Среднее арифметическое значение постоянной, вычисленное по формуле (2)
	от	до	
0,6	0,00004	0,00015	0,000095
0,8	0,00015	0,0004	0,000275
1,0	0,0004	0,0010	0,00070
1,2	0,0010	0,0025	0,00175
1,5	0,0025	0,0044	0,00345
2,0	0,0065	0,0120	0,00925
2,5	0,0210	0,0350	0,0280
3,0	0,0400	0,0650	0,0525
3,5	0,0700	0,1250	0,0975

Величина постоянной зависит от длины и диаметра капилляра и от объема измерительного шарика, поэтому для сокращения пределов постоянных следует уменьшить допуски на эти размеры.

При вычислении постоянных вискозиметров применяли формулу Пуазейля для определения вязкости абсолютным методом

$$v = \frac{\pi g h d^4}{128 L Q} \tau, \quad (1)$$

где v — кинематическая вязкость жидкости, см²сек⁻¹;

g — ускорение силы тяжести, см сек⁻²;

h — высота столба вытекающей жидкости, см (принято среднее арифметическое значение высоты столба жидкости в начале и конце истечения, равное 9,5 см);

d — диаметр капилляра, см (или мм);

L — длина капилляра, см (или мм);

Q — объем жидкости, вытекающей из шарика, см³;

τ — время истечения определенного объема жидкости, сек.

Из формулы (1) находим постоянную вискозиметра C (см²сек⁻²)

$$C = \frac{\pi g h d^4}{128 L Q}, \quad (2)$$

Тогда вязкость можно представить в виде

$$v = C \tau. \quad (3)$$

Формула (3) служит для измерения вязкости относительным методом.

Постоянная C для каждого данного вискозиметра определяется путем измерения времени истечения τ жидкости известной вязкости v .

Обозначив в формуле (2) все неизменяемые величины через K

$$K = \frac{\pi g h d^4}{128 L Q},$$

получим формулу (4) для постоянной вискозиметра в следующем виде:

$$C = K \frac{d^4}{L Q}. \quad (4)$$

Для определения объема вытекающей жидкости исходим из чертежа вискозиметра типа Пинкевича (ГОСТ 33—53) и экспериментальных данных.

Расширение между круговыми метками считаем шаром правильной формы с внутренним диаметром D , равным 1,88 см. Тогда объем вытекающей жидкости (номинальный объем шарика), определяемый по формуле

$$Q = \frac{1}{6} \pi D^3, \quad (5)$$

будет равен $3,48 \approx 3,5 \text{ см}^3$. Примем допуск на внутренний диаметр D шарика $\pm 0,1 \text{ см}$ (это допуск на шарик по горизонтали, по вертикали он больше). Тогда возможные диаметры шариков будут лежать в пределах от $D_1 = 1,78$ до $D_2 = 1,98 \text{ см}$, а объемы в пределах от $Q_1 = 2,95$ до $Q_2 = 4,05 \text{ см}^3$. Отсюда получим допуск на объем шарика, равный $\pm 0,55 \text{ см}^3$, что, примерно, совпадает с экспериментальными данными. По техническим условиям допуск на диаметры капилляров до размера 1,2 мм включительно предусмотрен $\pm 0,05 \text{ мм}$, а свыше 1,2 мм предусмотрен $\pm 0,1 \text{ мм}$. Допуск на рабочую длину капилляра нами взят $\pm 2 \text{ мм}$ при длине капилляра 90 мм.

Выясним, как влияет на постоянную вискозиметра, имеющего, например, диаметр капилляра 0,6 мм, изменение одного из размеров (диаметра капилляра, объема шарика и длины капилляра) в плюсовую или минусовую сторону в пределах допуска. Результаты вычислений, сведенные в табл. 2, показывают, что наиболее сильно меняется постоянная с изменением диаметра капилляра, менее — с изменением шарика и незначительно — при изменении длины капилляра.

Таблица 2

		Постоянная, см/сек	Отклонение от постоянной при номинальных размерах, %
При номинальных размерах $d = 0,6 \text{ мм}$; $Q = 3,5 \text{ см}^3$; $L = 90 \text{ мм}$		0,00009419	—
При изменении d	$\left\{ \begin{array}{l} +0,05 \text{ мм} \\ -0,05 \text{ »} \end{array} \right.$	 0,00012970 0,00006650	 37,7 29,4
	$\left\{ \begin{array}{l} +0,55 \text{ см}^3 \\ -0,55 \text{ »} \end{array} \right.$	 0,00008140 0,00011180	 13,6 18,6
» » L	$\left\{ \begin{array}{l} +2 \text{ мм} \\ -2 \text{ »} \end{array} \right.$	 0,00009215 0,00009634	 2,2 2,3

Перейдем к расчету номинальных, минимальных и максимальных значений постоянных для всех типов размеров вискозиметров, исходя из существующих технических условий.

Минимальные значения постоянных C_1 будут в том случае, если диаметры капилляров d_2 взяты с отрицательными допусками, а объемы шариков Q_1 и длины капилляров L_1 — с положительными. Максимальные постоянные C_2 получим при положительных допусках на диаметры капилляров d_1 и отрицательных — на объемы шариков Q_2 и длины капилляров L_2 .

Для вычисления крайних значений постоянных служат следующие формулы:

$$C_1 = K \frac{d_2^4}{Q_1 L_1}, \quad (6)$$

$$C_2 = K \frac{d_1^4}{Q_2 L_2}. \quad (7)$$

При номинальных размерах указанных параметров, обозначенных d , Q , L , постоянную C вычисляем по формуле (4).

В табл. 3 приведены результаты вычислений с допусками по техническим условиям. Постоянные с номинальными размерами, конечно, не являются средними арифметическими величинами крайних значений постоянных. Наибольший разрыв в постоянных наблюдается при переходе от диаметра капилляра 0,4 к 0,6 и далее от 0,6 к 0,8; от 1,5 к 2,0 и от 2,0 к 2,5 мм. В предпоследней графе таблицы для наглядности приведены величины, указывающие, во сколько раз максимальная постоянная больше минимальной ($\Delta C_{2,1}$), а в последней графе — во сколько раз минимальная постоянная последующего капилляра больше максимальной предыдущего ($\Delta C'_{1,2}$).

Таблица 3

d , мм	C	C_1	C_2	$\Delta C_{2,1}$	$\Delta C'_{1,2}$
0,4	0,00001860	0,000009220	0,00003616	3,93	1,55
0,6	0,00009419	0,00005623	0,0001574	2,80	1,24
0,8	0,0002977	0,0001944	0,0004604	2,37	1,08
1,0	0,0007268	0,0005005	0,001072	2,14	1,003
1,2	0,001507	0,001075	0,002153	2,00	1,09
1,5	0,003680	0,002360	0,005780	2,45	1,38
2,0	0,01163	0,008008	0,01715	2,14	1,18
2,5	0,02839	0,02039	0,04030	1,98	1,08
3,0	0,05887	0,04346	0,08145	1,88	1,01
3,5	0,1090	0,08211	0,1481	1,80	0,96
4,0	0,1860	0,1422	0,2492	1,75	

Примечание. Постоянные вычислены по допускам технических условий: $d = 0,4 \pm 1,2 \pm \pm 0,05$ мм; $d = 1,5 \pm 4,0 \pm 0,1$ мм; $Q = 3,5 \pm 0,55$ см³; $L = 90 \pm 2$ мм.

Теперь произведем расчет постоянных при уменьшении допусков на диаметры капилляров 0,4 ÷ 1,2 мм до $\pm 0,03$ мм и на капилляры большего диаметра — до $\pm 0,05$ мм. На объем шарика допуск снижен до $\pm 0,3$ см³. Допуск на длину капилляра оставлен тот же. Данные расчета, представленные в табл. 4, указывают на появление значительного разрыва в постоянных вискозиметров с разными диаметрами. Следовательно, здесь каждый диаметр капилляра имеет уже свою характеристику.

Вторым способом сужения пределов постоянных является измерение объема рабочего шарика при производстве вискозиметров (вместо изготовления его по линейным размерам), при этом повысится и точность измерения вязкости, так как, зная объем протекающей через капилляр жидкости, можно будет вводить поправку на кинетическую энергию, а поправка эта большая. Так, например, при диаметре капилляра 0,6 мм, постоянной 0,01 *сст/сек*, объеме шарика 3,5 см³, вязкости жидкости 1,6 *сст* и времени

Таблица 4

$d, \text{ мм}$	C_1	C_2	$\Delta C_{2,1}$	$\Delta C'_{1,2}$
0,4	0,00001227	0,00002780	2,27	2,45
0,6	0,00006913	0,0001281	1,85	1,84
0,8	0,0002302	0,0003854	1,67	1,50
1,0	0,0005797	0,0009150	1,60	1,34
1,2	0,001227	0,001861	1,52	1,55
1,5	0,002895	0,004693	1,62	2,05
2,0	0,009469	0,01436	1,52	1,64
2,5	0,02360	0,03438	1,46	1,44
3,0	0,04960	0,07036	1,42	1,32
3,5	0,09278	0,1201	1,39	1,24
4,0	0,1594	0,2188	1,37	

Примечание. Постоянные вычислены по уменьшенным допускам: $d = 0,4 \pm 1,2 \pm \pm 0,03 \text{ мм}$; $d = 1,5 \pm 4,0 \pm 0,05 \text{ мм}$; $Q = 3,5 \pm 0,3 \text{ см}^3$; $L = 90 \pm 2 \text{ мм}$.

истечения 160 сек погрешность от пренебрежения поправкой на кинетическую энергию составляет 0,35% от измеряемой величины.

Для удобства измерения объема шарика, а также и для того, чтобы шарик имел, примерно, один и тот же объем, необходимо несколько изменить конструкцию вискозиметра. Жидкость из шарика должна поступать не непосредственно в капилляр, а через трубку, диаметр которой всегда должен быть больше диаметра капилляра. Полезно также удлинить шейку вискозиметра (соединение между двумя шариками), изготовив ее в виде трубки, тогда уменьшится и погрешность от поверхностного натяжения жидкости. Трубку можно взять с внутренним диаметром до 4 мм при диаметрах капилляров до 3,5 мм включительно и 4,5 мм при диаметре капилляра 4 мм. Переносом круговых меток на этих трубках можно получить одинаковые объемы рабочих шариков в вискозиметрах с разными диаметрами капилляров. Измеренный объем гравировается на шарике. Допуск на объем может быть установлен $\pm 0,1 \text{ см}^3$ за счет некоторой неточности нанесения меток.

На заводе «Дружная горка» диаметры капилляров измеряют микроскопическим методом, который довольно точен, поэтому за счет более тщательной отбраковки капилляров допуск на диаметры капилляров может быть снижен.

Сокращение пределов постоянных необходимо для всех систем вискозиметров, применяемых при измерении вязкости жидкостей.

Поступила в редакцию
14/II 1961 г.

Н. А. ЧЕСНОВ

ВНИИМ

ПИПЕТОЧНЫЕ ВИСКОЗИМЕТРЫ И ИХ ПОВЕРКА

В статье рассматриваются недостатки существующего способа определения вязкости растворов целлюлозы и рекомендуется более совершенная методика ее определения.

Пипеточные вискозиметры относятся к приборам капиллярного типа и применяются в целлюлозной промышленности для определения вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы и раствора ксантогената целлюлозы (ГОСТ 6844—54). До 1960 г. институты и контрольные лаборатории Комитета стандартов, мер и измерительных приборов не производили поверку пипеточных вискозиметров. Однако вследствие расхождений больших, чем предусмотрено по ГОСТ 6844—54 при определении вязкости растворов целлюлозы, Институт целлюлозно-бумажной промышленности обратился во ВНИИМ с просьбой организовать поверку этого типа вискозиметров.

Действительно, следуя методике работы, указанной в ГОСТ 6844—54, возможно появление в отдельных случаях погрешностей, которые, суммируясь, могут заметно повлиять на точность определения вязкости и постоянной вискозиметра.

В настоящей работе предлагается метод поверки пипеточных вискозиметров, устраняющий указанные неточности.

Пипеточный вискозиметр изображен на рис. 1. Принцип определения вязкости растворов целлюлозы состоит в том, что вискозиметр устанавливают в термостат, в котором поддерживается температура $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$, при этом трубка, находящаяся ниже рабочего капилляра, должна быть вне термостата и погружаться в специальный сосуд с испытуемым раствором до метки m_1 (см. рис. 1).

Раствор из сосуда засасывается в вискозиметр при помощи вакуума, создаваемого в приборе водоструйным насосом или резиновой грушей, до середины шарика А. Раствор выдерживают в термостате в течение 5 мин для принятия им температуры термостатирующей жидкости.

Определение вязкости заключается в изменении времени истечения жидкости между метками m_1 и m_2 .

Вязкость вычисляют по формулам, приведенным ниже.

Для измерения вязкости растворов целлюлозы пользуются вискозиметрами с диаметрами капилляров 1,0; 1,2 и 1,5 мм, причем приборы с диаметрами капилляров 1,2 мм применяют для измерения вязкости обоих растворов целлюлозы: медноаммиачного и ксантогената, но сосуды, в которые эти растворы вытекают через капилляр вискозиметра, имеют разную форму.

Для определения вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы пользуются сосудом, в котором изготавливают этот раствор, т. е. цилиндром с шаровым расширением. Верхняя часть его изображена на рис. 2. При начале истечения раствора из вискозиметра диаметр расширения равен 33 мм, в конце — 26 мм.

Для измерения вязкости ксантогената целлюлозы применяют химический стакан цилиндрической формы емкостью 100 мл; диаметр его 45 мм. Разная форма сосудов создает и разную высоту столба жидкости, под давлением которого происходит ее истечение. Ошибка будет происходить дважды: при определении постоянной и при измерении вязкости. Для устранения этих погрешностей необходимо применять для измерений сосуд одной и той же формы. Так как сосуд с расширением служит для изготовления и измерения вяз-

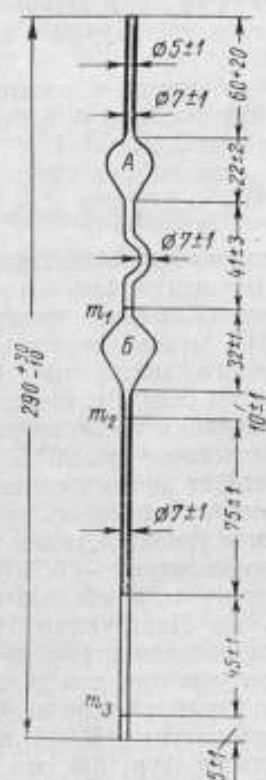


Рис. 1. Схема пипеточного вискозиметра ГОСТ 6844—54.

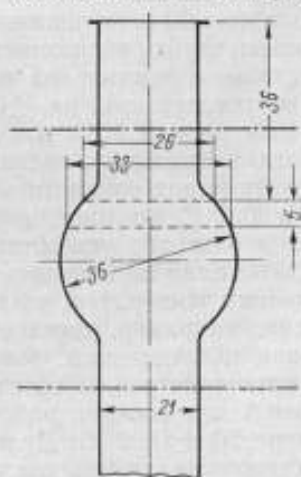


Рис. 2. Верхняя часть цилиндра с шаровым расширением, применяемого для определения вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы по ГОСТ 6844—54.

кости медноаммиачного раствора, следовательно, такой же сосуд должен применяться и для измерения вязкости раствора ксантогената целлюлозы. Нижнюю цилиндрическую часть, следующую за расширением, а также и верхнюю можно отбросить, тогда получится сосуд меньшей емкости и более удобный для определения постоянной и измерения вязкости (на рис. 2 отбрасываемые части показаны штрих-пунктиром). Можно также рекомендовать цилиндрический стакан высотой 50 мм и диаметром 30 мм, равным среднему диаметру рабочей части шарового расширения упомянутого выше сосуда.

В ГОСТ 6844—54 имеется указание на то, что для заполнения вискозиметра конец его должен быть погружен в раствор на 5 мм (до метки m_2 , см. рис. 1). Вряд ли это правильно. Если жидкости не хватит, то под конец заполнения вискозиметра будет засасываться воздух, который перебросит испытуемый раствор через верхнюю трубку в грушу и опыт будет испорчен. Для выяснения этого вопроса приводим расчет объема жидкости, необходимого для заполнения вискозиметра, и объема жидкости, заключенного на высоте 5 мм, при сосудах разной формы. Объем жидкости, необходимый

для заполнения нижнего расширения *B* (по ГОСТ его объем между метками 2,5 + 3 мл) и половины верхнего расширения *A*, при максимальном диаметре капилляра 1,5 мм равен $3 + 1,5 = 4,5 \text{ см}^3$. Для заполнения изогнутой трубки между расширениями *A* и *B* и нижней трубки от капилляра до конца вискозиметра при общей длине трубки $60 + 50 = 110 \text{ мм}$ и диаметре 6 мм (допуски взяты в сторону увеличения) потребуется объем жидкости $3,39 \text{ см}^3$. Наконец, для наполнения капилляра длиной 76 мм и диаметром (1,5 + 0,1) мм (допуск на диаметр капилляра взят из технических условий завода «Дружная горка») потребуется жидкости $0,15 \text{ см}^3$. Всего для заполнения вискозиметра потребуется $8,04 \text{ см}^3$ жидкости.

При засасывании жидкости в вискозиметр из сосуда с расширением объем жидкости, заключенный в шаровом поясе при высоте $h = 5 \text{ мм}$ и диаметре оснований пояса d_1 и d_2 в 26 и 33 мм, равен $3,53 \text{ см}^3$.

При засасывании раствора из химического стакана емкостью 100 мл объем жидкости, заключенный в цилиндре при $h = 5 \text{ мм}$ и $d = 45 \text{ мм}$, будет равен $7,95 \text{ см}^3$.

Произведенный расчет показывает, что в обоих случаях не хватает жидкости, поэтому конец трубки вискозиметра должен быть опущен глубже чем на 5 мм.

Существенное влияние на вязкость жидкостей оказывает температура. Изменение температуры на $\pm 0,2 \text{ град}$ (от 20°C) меняет вязкость воды на $\pm 0,48\%$ ($\nu = 1,0068 \text{ ссм}$), трансформаторного масла на $\pm 1,12\%$ ($\nu = 31 \text{ ссм}$) и машинного масла на $\pm 1,68\%$ ($\nu = 351 \text{ ссм}$). Если постоянные двух вискозиметров определить при крайних значениях температуры, т. е. при $19,8$ и $20,2^\circ \text{C}$, а затем измерить на них вязкость точно при 20°C , то расхождение в вязкости указанных жидкостей составит соответственно 0,96; 2,24 и 3,36%. Если же измерить на этих вискозиметрах и вязкость при крайних значениях температур, расхождение в вязкости удвоится, и для машинного масла, например, составит очень большую величину — 6,72%. Для уменьшения погрешностей, зависящих от температуры, постоянные пипеточных вискозиметров необходимо определять по Инструкции 265—54, применяемой для поверки рабочих рабочих капиллярных вискозиметров, т. е. при температуре $20 \pm 0,02^\circ \text{C}$. Далее допуск температуры при измерении вязкости растворов целлюлозы должен быть снижен по крайней мере до $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Кроме того, следует пояснить, что допуск на температуру $\pm 0,2^\circ \text{C}$ не означает, что можно применять крайние значения температур, как это многие полагают, а указывает на то, что в продолжение всего опыта она должна проходить весь диапазон $19,8 - 20,2 \text{ град}$. При определении вязкости необходимо учитывать поправку на неправильность показания термометра (по свидетельству или другому документу) и вводить поправку на выступающий из жидкости столбик ртути.

Постоянную пипеточного вискозиметра ГОСТ рекомендует определять при 20°C по химически чистой серной кислоте известной концентрации. Допускается также устанавливать постоянную по калибровочным жидкостям, т. е. тем методом, которым обычно пользуются для установления постоянных капиллярных вискозиметров. В ГОСТ приведена концентрация серной кислоты и соответствующая ей вязкость. Хотя растворы серной кислоты определенной концентрации и можно изготовить довольно точно, однако не рекомендуется пользоваться приведенными в ГОСТ значениями вязкости этих растворов, а после их изготовления для надежности определения постоянных необходимо измерить их вязкость на образцовых приборах. Кроме того, концентрированные растворы серной кислоты способны поглощать влагу из воздуха, а следовательно, вязкость их может меняться. Более надежными в этом отношении являются калибровочные жидкости, изготовленные из нефтяных продуктов, вязкость которых всегда измеряется на образцовых вискозиметрах по методике, изложенной в Методических указаниях № 157, 1957 г.

ГОСТ рекомендует для измерения вязкости растворов целлюлозы применять вискозиметр, предназначенный для определения кинематической вязкости, но с последующим пересчетом ее в динамическую. Это может вызвать дополнительную погрешность за счет неточного значения приведенных в ГОСТ плотностей. Не было бы большой ошибкой, если бы плотность растворов целлюлозы при каждом их изготовлении измерялась вновь. В ГОСТ указаны вполне определенные плотности (удельные веса): для медноаммиачного раствора целлюлозы — 0,97 и для ксантогената целлюлозы — 1,057. Едва ли при каждом изготовлении этих растворов их плотность точно совпадет со значениями, указанными в ГОСТ. Если же плотность медноаммиачного раствора целлюлозы ρ (г/см³) будет отличаться на единицу во втором десятичном знаке в большую или меньшую сторону от величины, указанной в ГОСТ, то динамическая вязкость, вычисленная по формуле $\eta = C\tau\rho$, при константе C вискозиметра 0,002072 см²сек⁻² и времени истечения τ 150 сек даст расхождение на $\pm 1\%$.

В ГОСТ приведены две формулы для вычисления вязкости, определяемые соответственно в пузах или стоках

$$\eta = C\tau\rho;$$

$$\nu = C\tau.$$

Погрешность измерения вязкости может произойти и от неправильно установленного вискозиметра. Эта погрешность может быть устранена, если капилляр вискозиметра установлен вертикально. Вертикальность проверяют отвесом в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Дополнительная погрешность возникает также за счет погрешности самого секундомера и несоответствия момента прохождения мениска жидкости через метки с пуском секундомера поверителем, а также от налипания жидкости к стенкам сосуда и отсутствием поправки на кинетическую энергию.

Для проведения испытания было изготовлено три пары вискозиметров, соответствующих ГОСТ 6844—54. Диаметр капилляра d и размер измерительных шариков Q приведены в таблице.

Калибровочные жидкости	Ж. вискозиметра	d , мм	Q , см ²	ν , см ²	ρ , г/см ³	$\tau_{\text{ср.}} \cdot \text{сек}$	$\Delta\tau$, %	C , см ² /сек	$C_{\text{ср.}} \cdot \text{см}^2/\text{сек}$	ΔC , %
Растворы серной кислоты	1	1,0	2,80	14,662 8,583	1,7701 1,6565	71,33 42,12	0,76 1,57	0,20555 0,20377	0,2047	0,87
	2	1,0	2,65	14,662 8,583	1,7701 1,6565	69,77 40,32	0,67 1,47	0,21015 0,21287	0,2115	1,28
Калибровочные жидкости	1	1,0	2,80	50,267 107,96	0,8766 0,8891	247,38 531,75	0,18 0,20	0,20320 0,20303	0,2031	0,084
	2	1,0	2,65	50,267 107,96	0,8766 0,8891	242,22 519,23	0,16 0,16	0,20752 0,20792	0,2077	0,19
	3	1,2	2,65	107,96 148,93	0,8891 0,8950	262,30 361,25	0,31 0,26	0,41158 0,41227	0,4119	0,17
	4	1,2	2,70	107,96 199,02	0,8891 0,8992	266,92 493,31	0,30 0,10	0,40447 0,40344	0,4040	0,25
	5	1,5	2,70	199,02 293,23	0,8992 0,9016	201,68 297,72	0,25 0,26	0,98681 0,98492	0,9858	0,19
	6	1,5	2,70	199,02 293,23	0,8992 0,9016	192,42 283,37	0,24 0,20	1,0343 1,0348	1,0345	0,048

С целью проверки постоянных вискозиметров по растворам серной кислоты нами изготовлены два наиболее концентрированных раствора. Вязкость их измерена на образцовых приборах. Расхождение во времени истечения при десяти измерениях не превышало 0,07%. Постоянные вискозиметры с наименьшими диаметрами капилляров (1 мм) определены по двум растворам серной кислоты разной концентрации. Кроме того, постоянные всех вискозиметров определены по калибровочным жидкостям, применяемым во ВНИИМ.

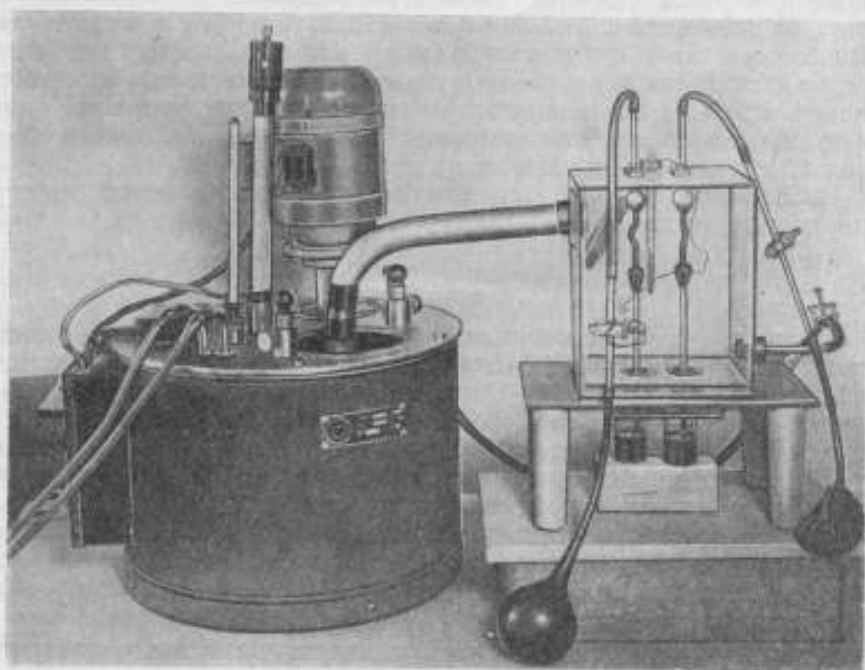


Рис. 3. Установка пипеточных вискозиметров в рабочем термостате.

Все опыты проведены на установке, изображенной на рис. 3, при 20°C , с отклонением температуры, не превышающим $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Результаты измерений помещены в таблице, где расхождения между минимальными и максимальными значениями времени истечения в ряде измерений обозначены через $\Delta\tau$, а расхождения между постоянными, измеренными по двум жидкостям, — через ΔC (по отношению к средним значениям $\tau_{\text{ср}}$ и $C_{\text{ср}}$). Из таблицы следует, что при определении постоянных вискозиметров по растворам серной кислоты получен большой разброс во времени истечения, увеличивающийся с уменьшением времени истечения. Следствием этого явилось и большое расхождение в постоянных, определенных по двум растворам серной кислоты разной концентрации. Постоянные, измеренные по растворам серной кислоты, значительно отличаются от постоянных, определенных по калибровочным жидкостям ВНИИМ (смесь минеральных масел).

Совсем другая картина наблюдается при определении постоянных вискозиметров по калибровочным жидкостям. Здесь разброс во времени истечения получается в несколько раз меньше, а также и значительно меньше расхождение постоянных, определенных по двум жидкостям.

Проделанные опыты безусловно доказывают, что растворы серной кислоты не пригодны для определения постоянных вискозиметров вследствие их малой вязкости, а следовательно, и малого времени истечения. Для калибрования вискозиметров следует применять жидкости с минимальным временем истечения — 200 сек.

Аналогично и определение вязкости растворов целлюлозы необходимо производить при времени истечения через капилляр не менее 150 сек.

Наконец, для выяснения вопроса, в каких условиях лучше производить опыт при вытекании жидкости из вискозиметра в приемный сосуд, были проведены следующие эксперименты: 1) при соприкосновении конца трубки вискозиметра с жидкостью при ее истечении (т. е. по ГОСТ); 2) при вытекании жидкости в воздушное пространство (конец трубки не соприкасается с жидкостью) и 3) в случае, когда конец трубки на 5 мм погружен в жидкость. Разница в вязкости при опытах, когда трубка соприкасается с жидкостью и когда она не соприкасается, при жидкостях с разной вязкостью составила $0,11 \pm 0,32\%$, а между опытами при соприкосновении конца трубки с жидкостью и когда конец трубки опущен в жидкость на 5 мм она колебалась от 3,63 до 3,84%. Так как мениск жидкости затрудняет правильную установку вискозиметра, при которой конец трубки только соприкасается с жидкостью, то более рационально проводить опыты при истечении жидкости в воздушное пространство.

Выводы

1. Проанализирован ГОСТ 6844—54 на метод определения вязкости растворов целлюлозы; обнаружены неправильности в методе измерения вязкости и определения постоянных пипеточных вискозиметров.

2. Рекомендуется при измерении вязкости растворов целлюлозы — медно-аммиачного и ксантогената: а) пользоваться сосудами одной и той же формы или не допускать в продолжение всего опыта прикосновения конца трубки вискозиметра к поверхности жидкости; б) при заполнении вискозиметров погружать конец трубки прибора не на 5 мм, а глубже; в) при изготовлении растворов каждый раз определять их плотность; г) уменьшить допуск на температуру до $\pm 0,1^\circ \text{C}$; д) установить время истечения при измерении вязкости не менее 150 сек.

3. Установлен метод поверки пипеточных вискозиметров. Постоянные вискозиметров необходимо определять по калибровочным жидкостям, вязкости которых измерены на образцовых приборах. Растворы серной кислоты вследствие их малой вязкости не пригодны для этой цели.

Поступила в редакцию
20/V 1961 г.

Н. А. ЧЕСНОВ

ВНИИМ

ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

В статье определены вязкости ряда водных растворов различных минеральных солей в широком диапазоне концентраций.

Исследования вязкости водных растворов минеральных солей проводили многие авторы, однако большинство работ относится к изучению вязкости либо отдельных солей, либо небольшой их группы. В своих исследованиях авторы пользовались приборами разных систем, поэтому часто затруднительно сопоставить результаты одного автора с другим. Кроме того, во многих работах не указано, с какой погрешностью произведены измерения.

Наибольшее количество работ по описанию водных растворов солей относится к ранним годам — 1890—1930, из них особенно ценна работа Вагнера [1], который впервые обнаружил, что некоторые соли калия, рубидия, цезия и аммония понижают вязкость воды. Симон [2] исследовал хлористые соли натрия, калия, рубидия и аммония при трех различных концентрациях и температурах $5\text{--}30^\circ\text{C}$. Гетман [3] определил вязкость водных растворов хлористых, бромистых и азотнокислых солей натрия и калия и йодистого калия при концентрациях $10\text{--}100\text{ г}$ в 100 г воды и температурах $10, 18, 30$ и 50°C , и в другой работе [4] — хлористых, бромистых, йодистых и азотнокислых солей аммония при температуре 25°C и разных концентрациях — до 5 г-жв/л . Герц и Мартин [5] исследовали хлористый и сернокислый натрий и сернокислый калий при одной концентрации и йодистый калий при двух концентрациях и температурах $20\text{--}90^\circ\text{C}$. Мютцель [6] определял вязкость хлористых и азотнокислых солей натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария при различных концентрациях и температуре 20°C .

Более поздние работы относятся к изучению вязкости большей частью одной-двух солей и вывода для этих солей формулы зависимости вязкости от концентрации или температуры. К числу этих работ относятся исследования Сурьянараяна и Ванкатесана [7] растворов хлористого натрия и растворов хлористого калия [8] при концентрациях от 1 мл до насыщения при температурах $30\text{--}55^\circ\text{C}$ и исследования Аламелу и Сурьянараяна [9, 10], изучавших вязкости водных растворов двухвалентной хлористой ртути при температурах $25\text{--}60^\circ\text{C}$ и сернокислого никеля при $30\text{--}60^\circ\text{C}$ и разных концентрациях до насыщения. Последние работы подтвердили выведенное ранее уравнение зависимости вязкости растворов от концентрации. Демихович-Пигонова [11] определяла вязкость растворов сернокислого

кадмия при концентрациях 0–5 н. и температуре 25° С. Она пришла к выводу, что полученные ею коэффициенты вязкости превышают данные Вагнера менее чем на 0,01 *сп.* Бренландом [12] измерены вязкости водных растворов углекислого натрия (концентрация 0–2,1 М) и сернистого натрия (концентрация 0–2,3 М) при 20 и 50° С. Полученные автором величины вязкости совпадают с литературными данными. Л. Л. Эрохи [13] изучала на приборе Оствальда вязкости водных растворов хлоридов и сульфатов натрия, калия и магния при различных концентрациях и температурах 25, 40 и 60° С. Температура во время измерений поддерживалась в опытах при 40 и 60° С с точностью $\pm 0,1$ град, при 25° С — с точностью $\pm 0,2$ град. Расхождение между параллельными определениями составляло 1–2%. В результате исследований установлена зависимость вязкости от концентрации.

А. П. Рудков, М. И. Акимова, Н. Ф. Поленова и Л. Ф. Рягина [14] определяли относительную вязкость водных растворов хлористого лития и хлористого кальция при различных концентрациях в интервале температур 15–80 град. Они пришли к выводу, что с повышением температуры вязкость понижается для растворов хлористого лития при всех исследованных концентрациях. Для растворов хлористого кальция было установлено, что при концентрации 2% вязкость не меняется, при концентрации 5–10% — повышается, при концентрации 20% — вначале немного увеличивается, а затем уменьшается, и при концентрации 40% — значительно уменьшается.

Характеристика вязкости водных растворов минеральных солей, которую дал Гатчек [15] еще в 1928 г., сохраняет свою силу и по настоящее время. Обобщая, он сделал следующие выводы: 1) все электролиты, за исключением некоторых солей калия, рубидия, цезия и аммония, увеличивают вязкость воды; 2) вязкость водных растворов повышается с увеличением концентрации соли (кроме солей, указанных в п. 1); 3) с повышением температуры вязкость водных растворов солей уменьшается, но в меньшей степени, чем это наблюдается для воды. Поэтому относительная вязкость, т. е. вязкость, отнесенная к воде при той же температуре, увеличивается с повышением температуры (в растворах неэлектролитов эта зависимость обратная).

Настоящая работа преследовала цель изучить одним и тем же методом вязкость водных растворов возможно большего количества минеральных солей в широком диапазоне концентраций при нормальной температуре (20° С).

Для исследований взяты чистые соли, которые для изготовления молярных растворов были дважды перекристаллизованы. Вязкость измеряли на образцовых капиллярных вискозиметрах. Устройство приборов, работа на них, термостатирование и формула для вычислений вязкости описаны нами ранее [16]. Для измерения вязкости применяли три прибора с диаметрами капилляров около 0,5 мм, несколько отличающиеся по константам. Для проверки правильности измерений неоднократно измеряли вязкость солей одной и той же концентрации на разных вискозиметрах. Сходимость определения вязкости была хорошая и не превышала 0,05%. Время истечения измеряли с каждой концентрацией соли не менее десяти раз. Отсчет времени истечения производили электросекундомером, работающим от частоты 1000 *гц.* Точность отсчета по секундомеру составляла 0,01 *сек.* Температура при проведении опытов поддерживалась с точностью 0,01° С. Средняя квадратичная погрешность измерения вязкости водных растворов минеральных солей не превышала 0,025%. Величина кинематической вязкости воды при 20° С принята равной 1,0068 *сст* ($\text{мм}^2 \text{сек}^{-1}$).

Результаты измерения вязкости водных растворов минеральных солей (в *сст*) приведены в табл. 1–10. Рассмотрим вначале соли натрия, калия и аммония. В табл. 1 включены их хлористые, бромистые и йодистые соли. Вязкость этих солей, за исключением хлористого натрия, понижается с уве-

Таблица 1

Концентрация, М	Соль					
	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NH ₄ Br	KBr	KJ
0,5	1,0396	0,9772	0,9970	0,9551	0,9411	0,9086
1	1,0550	0,9548	0,9747	0,9084	0,8876	0,8310
2	1,1347	0,9338	0,9512	0,8387	0,8104	0,7254
3	1,2500	0,9078	0,9480	0,7891	0,7652	0,6629
3,5	—	0,8992	—	—	—	—
4	1,3805	—	0,9411	0,7585	0,7403	0,6291
4,5	—	—	0,9428	—	—	—
5	1,5732	—	0,9444	0,7469	—	0,6151
5,5	—	—	0,9484	—	—	0,6308

Таблица 2

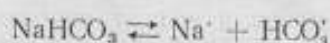
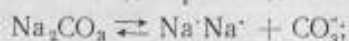
Концентрация, М	Соль		
	NaNO ₂	KNO ₂	NH ₄ NO ₂
0,5	1,0056	0,9561	0,9703
1	1,0120	0,9178	0,9384
2	1,0556	0,8822	0,8914
2,5	1,0972	0,8721	0,8800
3	1,1351	—	0,8724
4	1,2641	—	0,8760
5	1,4473	—	0,8991
6	1,6737	—	0,9377
7	1,9518	—	0,9962
8	—	—	1,0875
9	—	—	1,1832

личением концентрации, причем при всех концентрациях солей их вязкость меньше вязкости воды. В литературе о таких солях говорят, как о солях, имеющих «отрицательную вязкость». У солей NH₄Cl и KJ при некоторой концентрации образуется перелом и вязкость начинает увеличиваться. На величину вязкости оказывают влияние катионы. Так, хлористые соли по уменьшению вязкости располагаются в следующем порядке: Na⁺, NH₄⁺, K⁺; бромистые — NH₄⁺, K⁺. В обоих случаях аммониевая соль имеет большую вязкость, чем калиевая. О влиянии аниона можно судить по калиевым солям. По уменьшению величины вязкости соли располагаются в таком порядке: Cl⁻, Br⁻, J⁻; наименьшую вязкость имеет йодистая соль.

Расположение азотнокислых солей (табл. 2) в отношении вязкости имеет тот же порядок (Na⁺, NH₄⁺, K⁺), что и у галлоидных солей, но вязкость при всех концентрациях у них меньше, чем у хлористых солей. Эффект «отрицательной вязкости» и здесь проявляется с солями калия и аммония. Перелом в вязкости (увеличение) с азотнокислым аммонием наблюдается с концентрации 5 М. С азотнокислотой солью натрия при концентрации 0,5 М нами получено значение вязкости несколько меньшее, чем у воды. Повторное изменение подтвердило этот результат.

Порядок расположения по вязкости углекислых (табл. 3) и сернокислых (табл. 4) солей в отношении их катионов тот же, что и у рассмотренных ранее, но вязкость их выше. Углекислые соли имеют большую вязкость, чем сернокислые. Кислая соль натрия угольной кислоты обладает меньшей вязкостью, чем средняя. Ион натрия увеличивает вязкость, поэтому вполне естественно предположить, что уменьшение этих ионов приведет и к понижению вязкости.

Диссоциация этих солей в воде происходит по уравнениям



и как вторая ступень:

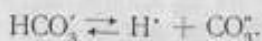


Таблица 3

Концентрация, М	Соль		
	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	K ₂ CO ₃
0,5	1,2236	1,1227	1,0966
1	1,5222	1,2706	1,2021
1,5	1,9575	—	—
2	2,5833	—	1,5160
3	—	—	1,9942

Таблица 4

Концентрация, М	Соль		
	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
0,25	1,0804	1,0230	1,0337
0,5	1,1643	1,0459	1,0673
1	1,4015	—	1,1422
2	—	—	1,3674
3	—	—	1,6769
3,5	—	—	1,9756
4	—	—	2,2878

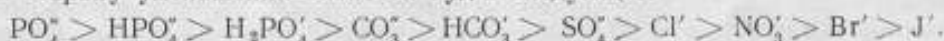
Уменьшение вязкости кислой соли может быть объяснено также и кислотным остатком HCO₃⁻, т. е. соль с анионом HCO₃⁻ имеет меньшую вязкость, чем соль с анионом CO₃²⁻.

При исследовании одно-, двух- и трехзамещенных солей аммония фосфорной кислоты и двухзамещенной соли натрия (табл. 5) также наблюдалось, что вязкость соответствующей соли натрия больше вязкости соли аммония. Аммонийные соли, вопреки ожиданию, располагаются в обратном порядке, т. е. с уменьшением содержания в соли ионов аммония вязкость понижается. Казалось бы, раз ионы аммония понижают вязкость, то с увеличением их числа вязкость должна быть меньшей. По-видимому, на вязкость этих солей оказывают разное действие кислотные остатки: PO₄³⁻, HPO₄²⁻ и H₂PO₄⁻; с увеличением в кислотном остатке водорода вязкость становится меньшей.

При исследовании вязкости водных растворов солей натрия, калия и аммония с различными кислотными остатками обнаружено, что в отношении уменьшения вязкости соли располагаются по катионам в следующем порядке:



Расположение солей по кислотным остаткам при одном и том же катионе в сторону уменьшения вязкости будет следующее:



Аномалия вязкости (т. е. величина вязкости меньшая, чем у воды) наблюдается у хлористых, бромистых, йодистых и азотнокислых солей калия и аммония.

Рассмотрим теперь хлористые и азотнокислые соли магния, кальция, стронция и бария (табл. 6 и 7). У всех этих солей, за исключением азотнокислого бария, при концентрации 0,25 М вязкость больше, чем у воды;

Таблица 5

Концентрация, М	Соль			
	(NH ₄) ₃ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	(NH ₄)H ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
0,25	1,1308	1,0859	1,0586	1,1402
0,5	1,2757	1,1786	1,1172	1,2971
1	1,7094	1,4073	1,2580	—
2	4,2760	2,1608	1,6574	—
2,5	5,4356	—	1,9198	—
3	—	3,5985	—	—
3,5	—	4,8674	—	—

Таблица 6

Концентрация, М	Соль			
	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
0,5	1,1851	1,1224	1,0888	1,0356
1	1,3823	1,2358	1,1649	1,0961
1,5	—	—	—	1,1824
2	2,0187	1,6176	1,4735	—
2,5	—	—	1,7120	—
3	3,1190	2,2307	—	—
4	5,4630	3,5540	—	—
4,5	—	4,4150	—	—
5	—	5,8877	—	—

Таблица 7

Концентрация, М	Соль		
	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
0,25	1,0332	1,0158	0,9995
0,5	1,0636	1,0385	—
1	1,1569	1,1122	—
2	1,5406	1,4781	—
3	2,2847	2,3029	—
4	4,0205	—	—
5	8,2330	—	—

с увеличением концентрации вязкость повышается. Вязкость азотнокислой соли кальция меньше хлористой соли только до концентрации 3 М, а стронциевой — только до концентрации 2 М.

По величине уменьшения вязкости (до концентрации 2 М) соли щелочно-земельных металлов можно расположить в следующем порядке:

Таблица 8

Концентрация, М	Соль				
	CoCl ₂	Co(NO ₃) ₂	NiCl ₂	Ni(NO ₃) ₂	MnCl ₂
0,5	1,1506	1,0993	1,1542	1,1000	1,1728
1	1,3028	1,2279	1,3314	1,2328	1,3274
2	1,7814	1,6435	1,8418	1,7160	1,8031
3	2,5388	2,5021	2,7103	2,6771	2,5121
3,5	—	—	3,3761	—	—
4	—	4,3663	—	4,8340	3,0666

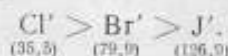


Соль имеет тем меньшую вязкость, чем больше атомный вес элемента (в скобках — округленные атомные веса).

Это же наблюдается и у солей щелочных металлов



и у элементов галлоидной группы



Соли кобальта и никеля (табл. 8) ведут себя так же, как и рассмотренные соли, т. е.

растворы азотнокислых солей имеют меньшую вязкость, чем хлористые. Атомный вес кобальта и никеля близок (59,0; 58,7); вязкость примерно одинакова при концентрации 0,5 М, но при более высоких концентрациях вязкость солей никеля несколько больше, чем солей кобальта. В эту же таблицу помещена вязкость хлористого марганца. При концентрации 0,5 М вязкость хлористой соли марганца больше солей кобальта и никеля, но при других концентрациях занимает среднее положение между солями кобальта и никеля.

Соли меди (табл. 9) по кислотным остаткам, до концентрации 1 М, аналогичны солям щелочных металлов, т. е. вязкость сернокислой соли больше

Таблица 9

Концентрация, М	Соль		
	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuSO_4
0,25	—	—	1,1308
0,5	1,1421	1,0975	1,2774
1	1,2804	1,2299	1,6425
2	1,6026	1,7012	—
3	2,0676	2,6652	—
4	2,7022	4,3425	—

Таблица 10

Концентрация, М	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
0,25	0,9809
0,5	0,9724
1	0,9915
1,25	1,0166

вязкости хлорной, а последней больше, чем азотнокислой. При концентрации свыше 1 М вязкость азотнокислой соли больше хлорной меди.

В табл. 10 приведена вязкость водного раствора азотнокислого свинца. Эта соль образует аномальную вязкость; при концентрации 0,25–1 М ее вязкость меньше, чем у воды.

В настоящей работе исследованы вязкости водных растворов минеральных солей, причем растворы некоторых солей обладают свойством нормальных жидкостей, другие обнаруживают аномалию вязкости. Объяснение увеличения вязкости водных растворов с повышением концентрации в тех случаях, когда вязкость раствора выше вязкости воды, можно найти у О. Я. Самойлова [17]. Рассматривая вопрос структуры воды и водных растворов электролитов, он указывает, что аномалия воды связана не с ассоциацией молекул, как, в частности, указано у Э. Гатчека [15], а со структурными особенностями воды, заключающимися в большей ажурности структуры и в том, что упорядоченность в расположении молекул воды выражена сильнее, чем у других жидкостей, а также обусловлена относительной прочностью водородных связей воды. Структура разбавленных водных растворов электролитов в ряде случаев определяется структурой воды, а концентрированных, если соль образует кристаллогидраты, — структурой соответствующих кристаллогидратов. В переходной области в растворе одновременно присутствует ближняя упорядоченность воды и ближняя упорядоченность кристаллогидрата.

Исследования вязкости водных растворов солей были проведены при 20° С на вискозиметрах, в которых истечение жидкости происходит под давлением собственного веса. Поэтому уменьшение вязкости растворов солей не зависело от аномалии вязкости воды, которая проявляется при 0–30° С под давлением 400–1000 кг/см², а зависело только от солей, их катионов и анионов.

Э. Гатчек [15] дает подробное описание работ нескольких авторов, объясняющих явления аномалии с солями калия, цезия, рубидия и аммония. Так, Джонс и Визей связывают уменьшение вязкости с объемом катиона. Катионы указанных солей имеют наибольшие объемы, и если к этим объемам прилипают несколько малых молекул воды, «поверхность трения» уменьшается и вязкость становится меньше. Э. Гатчек опровергает их теорию, ссылаясь на работы Л. Гаузера и П. В. Бриджмена, в которых эффект аномалии вязкости под давлением связан с деполимеризацией. Он также ссылается на работы Тейлора и Мура по определению вязкости тетрааммониевых солей; согласно исследованиям авторов, объемы ионов этих солей должны быть больше, чем у иона аммония, но, несмотря на это, все соли увеличивают вязкость воды. Гетман объясняет уменьшение вязкости растворов йодистого калия степенью ионизации растворителя; вязкость уменьшается

в том растворителе, в котором ионизация наибольшая. Гаппарт объясняет уменьшение вязкости сжатием при растворении соли: большее сжатие происходит у растворов с хлористым натрием, меньшее — с хлористым калием.

А. З. Голик [18] исследовал вязкость растворов йодистого калия в спиртах, гликоле, глицерине и водных растворах азотнокислых солей калия и цезия в широком интервале температур и концентраций. Он считает, что эффект «отрицательной вязкости» связан не только со свойствами ионов, но и со свойствами молекул растворителя, отражая специфическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя.

На величину вязкости водных растворов минеральных солей оказывают влияние как катионы, так и анионы. Среди солей имеются такие, у которых вязкость раствора меньше вязкости растворителя. В данном случае подавляющее влияние оказывают катионы. Соль в водном растворе ионизирована, но так как процесс обратимый, то в растворе вместе с ионами может находиться и неразложившаяся соль. При невысокой концентрации, когда катионов NH_4^+ (например, с NH_4Cl) в растворе будет немного, вязкость мало отличается от вязкости воды. При увеличении концентрации соли до какой-то определенной величины количество катионов NH_4^+ увеличивается. Несмотря на то, что количество анионов Cl^- также увеличивается, действие катионов в большей мере сказывается на уменьшении вязкости, чем действие анионов на увеличение вязкости, в результате чего вязкость будет уменьшаться. С увеличением концентрации наступает момент, когда количество анионов Cl^- , а одновременно, ввиду обратимости реакции, и NH_4Cl , при их совместном воздействии будут превышать действие катионов, понижающих вязкость, и вязкость раствора увеличится. У хлористой соли аммония это повышение вязкости наступает при концентрации 4,5 М.

Заключение

В результате проделанной работы выяснено, что на вязкость водных растворов минеральных солей оказывают влияние как катионы, так и анионы. По величине вязкости соли располагаются по группам периодической системы элементов (во всяком случае для I, II, VII групп); с увеличением атомного веса элемента вязкость уменьшается.

Подтверждены результаты других исследователей в отношении понижения вязкости воды при растворении в ней хлористых, бромистых и азотнокислых солей калия и аммония и йодистого калия.

Найдено, что азотнокислые соли бария и свинца также понижают вязкость воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner I., Zeit. physik. Chem., Bd. 5, № 1, 1890, S. 31.
2. Simon L. I., Comptes Rendus des séances de l'Académie des sciences, t. 176, 1923, p. 437.
3. Getman F. H., Journ. de Chem. phys., v. 5, 1907, p. 344.
4. Getman F. H., Journ. Amer. Chem. Soc., v. 30, 1908, p. 721.
5. Herz W., Martin E., Zeit. anorg. Chem., Bd. 132, 1924, S. 41.
6. Mützel K., Annalen der Physik und Chemie, Bd. 43, 1891, S. 15.
7. Suryanarayana C. V., Venkatesan V. R., Trans. Faraday Soc., v. 54, № 1, 1958, p. 1709.
8. Suryanarayana C. V., Venkatesan V. R., Bull. Chem. Soc. Japan., v. 31, № 4, 1958, p. 442.
9. Alamefu S., Suryanarayana C. V., Acta Chim. Acad. scient. hung., v. 20, № 3, 1959, p. 339.

10. Alamelu S., Suryanarayana C. V., *Monatsh. Chem.*, Bd. 90, № 1, 1959, S. 36.
11. Demichowicz-Pigoniowa J., *Roczn. Chem.*, t. 33, № 1, 1959, s. 203.
12. Bräunland R., *Osterr. Chem.-Ztg.*, Bd. 59, № 7—8, 1958, S. 104.
13. Эзрохи Л. Л., Вязкость водных растворов отдельных солей морской системы, «Журн. прикл. химии», т. XXV, № 8, 1952, стр. 838—849.
14. Рукнов А. П., Акимова М. И., Поленова Н. Ф. и Рянгина Л. Ф., Влияние температуры на вязкость водных растворов некоторых электролитов, Сборник студенческих научно-исследовательских работ, Архангельский лесотехнический институт, вып. 1, 1957, стр. 63—67.
15. Гатчек Э., Вязкость жидкостей, ОНТИ, 1935.
16. Чесноков Н. А. и Тарасов Б. Г., Приборы для определения физико-химических величин нефтепродуктов и состава газов, Машгиз, 1951.
17. Самойлов О. Я., Структура некоторых жидкостей, «Журн. физической химии», т. XXVI, вып. 3, 1957, стр. 537—553.
18. Голик А. З., Вязкость и строение растворов электролитов, Сборн. «Термодинамика и строение растворов», АН СССР, 1959, стр. 219—224.

Поступила в редакцию

16/II 1961 г.

М. Д. ИППИЦ

ВНИИМ

ЯВЛЕНИЯ КАПИЛЛЯРНОСТИ ПРИ АРЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ И ВЫБОР ПОВЕРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Работа посвящена вопросам учета поправок на поверхностное натяжение при поверке ареометров. Показано, что теоретически рассчитанные поправки на поверхностное натяжение совпадают с действительными лишь при определенной методике проведения поверок.

При поверке ареометров в жидкостях, отличных от тех жидкостей, для которых они предназначены, а также при применении ареометров в жидкостях, отличных от тех, для которых они поверялись, к показаниям ареометров вводится поправка на капиллярность. Эта поправка должна учитывать разницу в погружениях одного и того же ареометра в различных жидкостях, вызываемую неодинаковым действием сил поверхностного натяжения.

Для жидкостей с малым поверхностным натяжением учет данной поправки вполне возможно производить теоретическим путем. В жидкостях же с большим поверхностным натяжением, как, например, вода и водные растворы, дело обстоит сложнее. Практикой установлено, что разные ареометры, поверенные по одному и тому же ареометру в одной жидкости, могут давать разные значения плотности другой жидкости, несмотря на учет этой поправки. Такое расхождение оказывается особенно заметным в тех случаях, когда жидкости, служащие для поверки ареометров, по своим капиллярным свойствам значительно отличаются от жидкостей, в которых ареометр будет применяться. Это обстоятельство явилось причиной того, что поверка ареометров была переведена на растворы, которые по своим капиллярным свойствам близки к многим жидкостям, имеющим широкое применение. С этой целью, например, для поверки и эталонирования ареометров на участке шкалы плотностей $1,0 \div 1,84 \text{ г/см}^3$, взамен ранее применяемых растворов спирта с серной кислотой, были введены в поверочную практику водные растворы серной кислоты, что в некоторых случаях устранило необходимость учета влияния сил поверхностного натяжения. В то же время это внесло значительные осложнения в поверочную работу, так как в водных растворах серной кислоты, содержащих большой процент воды, обнаружилось непостоянство показаний ареометров в процессе поверки. Оказалось, что показания образцового ареометра во время поверки в этих растворах изменяются под влиянием условий, не связанных с изменением плотности или темпера-

туры жидкости. Это изменение приводит к расхождению результатов поверки и к невозможности однозначного измерения плотности, т. е. к снижению точности измерений.

Настоящая статья и посвящена выяснению причин появления указанных расхождений, отысканию способа их устранения и уточнению значений поправок на капиллярность с целью упорядочения передачи значений плотности.

Изменение поверхностного натяжения жидкостей

При учете поправки на капиллярность предполагается, что для поверки ареометров применяются чистые жидкости, т. е. жидкости, не содержащие растворенных посторонних веществ или веществ, загрязняющих поверхность жидкости. Известно, что поверхностное натяжение чистых жидкостей, особенно воды и водных растворов, чрезвычайно чувствительно ко всякого рода примесям. Эти примеси, присутствуя в растворе даже в незначительных количествах, заметно изменяют поверхностное натяжение жидкости и этим нарушают правильность показаний ареометров и затрудняют учет капиллярности. Посторонние вещества могут быть внесены в жидкость ареометром и другими приборами, которые недостаточно тщательно подготовлены к поверке. Поэтому чистота приборов и жидкости является основным требованием при ареометрических измерениях. Приборы и жидкости перед погружением требуют специальной подготовки, что особо отмечается инструкцией по поверке ареометров. Тем не менее существующий способ поверки ареометров даже при строгом соблюдении указанных требований не всегда дает удовлетворительные результаты. Так, например, в инструкции по поверке ареометров приведена таблица капиллярных постоянных наиболее употребительных жидкостей, применяемых в ареометрии. Эти величины служат для определения поправок на капиллярность по формуле

$$\Delta_k = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \rho g^2 d}{m}$$

где α_1 и α_2 — капиллярные постоянные жидкостей;
 ρ — плотность жидкости;
 d — диаметр стержня ареометра;
 m — масса ареометра.

Однако найденные по этой формуле значения поправок на капиллярность с применением указанных таблиц для некоторых жидкостей (как, например, водные растворы серной кислоты) расходятся с поправками, полученными экспериментальным путем. Так, при исследовании различных ареометров в водных растворах серной кислоты и параллельно в растворах 85%-ного спирта с серной кислотой было установлено, что поправки к ареометрам, найденные в результате определения плотности весовым способом, оказываются различными для одного и того же ареометра на данной точке шкалы, несмотря на то, что при выводе этих поправок учитывалось влияние сил поверхностного натяжения.

В табл. 1 приведены результаты исследования различных ареометров в указанных выше растворах одинаковой плотности и температуры для участка шкалы плотностей $1,0 \div 1,6$ г/см³.

В третьем столбце справа табл. 1 приведены, выраженные в единицах плотности, разности поправок, данных в предыдущих двух столбцах таблицы. Эти разности представляют собой поправку на капиллярность для данной точки шкалы, определенную экспериментальным путем. Вычисляя же эту поправку по приведенной формуле, получим числа значительно большие (см. предпоследний столбец таблицы).

Таблица 1

Ареометр		Плотность растворов, g/cm^3	Поправки к ареометру		Поправки на капиллярность, g/cm^3		Разности в долях делений шкалы между наблюдаемыми и вычисленными поправками
№	характеристика		для водных растворов серной кислоты	для растворов спирта с серной кислотой	экспериментальные	вычисленные	
1514	Сахаромер, класс 0,1	1,0	+0,34%	+0,17%	0,00066	0,00110	1,1
1061	Денсиметр для морской воды, класс 0,01	1,0	-0,00163 g/cm^3	-0,00190 g/cm^3	0,00027	0,00047	2,0
5668	Денсиметр, класс 0,05	1,0	+0,00110 »	-0,00018 »	0,00128	0,00166	0,8
12898	Сахаромер, класс 0,1	1,0	+0,23%	+0,02%	0,00082	0,00104	0,6
2	То же	1,0	-0,06%	-0,18%	0,00047	0,00073	0,6
12860	»	1,2	+0,16%	+0,08%	0,00043	0,00096	1,0
1514	»	1,2	+0,27%	+0,15%	0,00064	0,00099	0,7
2053	Денсиметр, класс 0,05	1,2	+0,00040 g/cm^3	+0,00005 g/cm^3	0,00035	0,00068	0,7
5646	То же	1,2	-0,00063 »	-0,00145 »	0,00082	0,00124	0,8
12911	Сахаромер, класс 0,1	1,4	+0,18%	+0,08%	0,00066	0,00091	0,4
1514	То же	1,4	+0,37%	+0,25%	0,00079	0,00086	0,1
2082	Денсиметр, класс 0,05	1,4	+0,00038 g/cm^3	-0,00009 g/cm^3	0,00047	0,00053	0,1
5625	То же	1,4	-0,00012 »	-0,00104 »	0,00092	0,00100	0,2
2105	»	1,6	-0,00002 »	-0,00038 »	0,00036	0,00044	0,2
2605	»	1,6	+0,00001 »	-0,00058 »	0,00059	0,00075	0,3

Разности между вычисленными и экспериментальными поправками на капиллярность, выраженные в долях делений, приведены в последнем столбце табл. 1. Из этой таблицы видно, что с возрастанием плотности жидкости расхождение в поправках на капиллярность уменьшается иногда до величины одного порядка с погрешностью отсчета.

Помимо указанного расхождения в поправках к ареометрам, которое может быть вызвано несоответствием табличных значений капиллярных постоянных их действительным значениям, при проверке ареометров иногда наблюдается еще и изменение показаний образцового ареометра при погружении или удалении поверяемого: образцовый ареометр несколько всплывает и показывает большую плотность после погружения поверяемого ареометра и, наоборот, погружается после удаления поверяемого ареометра из жидкости. Это обстоятельство свидетельствует уже о непостоянстве поверхностного натяжения некоторых жидкостей в процессе испытания, о котором упоминалось ранее. Последний вывод не противоречит имеющимся литературным данным. Так, например, в Циркуляре Национального бюро стандартов США по проверке ареометров от 1949 г., а также в Британском стандарте на ареометры от 1953 г. имеются указания на то, что некоторые

жидкости, обладающие высоким поверхностным натяжением, могут изменять величину последнего.

Естественно, что это непостоянство поверхностного натяжения приводит к несогласованности результатов измерений, к невозможности правильного учета влияния капиллярности и, следовательно, к зависимости показаний ареометров не только от плотности и температуры жидкости, но и от других условий.

В указанном Циркуляре Национального бюро стандартов изменение поверхностного натяжения объясняется внесением посторонних веществ в поверхностный слой жидкости ареометрами или другими приборами, однако при каких условиях это происходит и является ли оно случайным при существующих методах измерения, об этом сведений не имеется. Есть лишь указание на то, что в Национальном бюро стандартов при проверке ареометров применяется специальная аппаратура, обеспечивающая удаление поверхностного слоя жидкости. Британский стандарт на ареометры рекомендует применение специальных сосудов со сливной трубкой при определении плотности жидкости, имеющей высокое поверхностное натяжение. Это позволяет заключить, что наблюдаемое явление носит не случайный характер и что обычными способами подготовки аппаратуры оно трудно устранимо.

Изучение этого вопроса показывает, что поверхностное натяжение может изменяться по двум причинам. Одна из этих причин — растворение посторонних примесей в жидкости, при котором поверхностное натяжение уже не восстанавливается. Для его сохранения необходима чистота поверхности приборов и сосудов, что до сих пор и предусматривалось при ареометрических измерениях. Однако это изменение поверхностного натяжения незначительно, потому что количество растворимых примесей, вносимых чистым ареометром в относительно большой объем жидкости, ничтожно. Более важной является другая причина — образование на поверхности жидкости пленки нерастворимых или малорастворимых веществ, насыщение которыми поверхности жидкости приводит к изменению (обычно уменьшению) поверхностного натяжения. Избежать внесения этих веществ при существующих способах подготовки приборов почти невозможно, потому что на поверхности прибора всегда могут оставаться неиспарившиеся следы промывной жидкости, а также загрязнения, адсорбированные поверхностью ареометра вместе с воздухом, и особенно загрязнения в результате обтирания ареометра даже чистым полотенцем. Однако в этом случае можно обеспечить постоянство поверхностного натяжения жидкости путем сливания ее поверхностного слоя после погружения ареометра.

При проверке в водных растворах серной кислоты можно обеспечить постоянство поверхностного натяжения путем удаления из раствора некоторого тела, например поверенного ареометра, после погружения следующего ареометра, подлежащего проверке. При удалении ареометра или другого тела из раствора поверхностная пленка жидкости с внесенными в нее поверяемым ареометром посторонними веществами частично удаляется вместе с ареометром, частично оседает на стенках сосуда в результате понижающегося уровня жидкости. После удаления ареометра или другого тела из жидкости плавающий в ней ареометр под влиянием восстанавливающегося поверхностного натяжения погружается несколько глубже, и при том настолько, насколько он погрузился бы при сливании поверхностного слоя жидкости.

Этот способ обеспечения постоянства поверхностного натяжения жидкости также был применен при настоящем исследовании, однако он пригоден не для всех жидкостей.

Поправки на капиллярность

Если обеспечить постоянство поверхностного натяжения, то экспериментальное определение поправок на капиллярность для тех же жидкостей методом гидростатического взвешивания дает достаточно согласованные результаты с теоретически вычисленными поправками.

Результаты этих определений для различных типов ареометров приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ ареометра	Цена деления	Плотность жидкости, г/см ³	Поправки на капиллярность	
			экспериментальные	вычисленные
11676	0,0005 г/см ³	1,04	0,00091 г/см ³	0,00086 г/см ³
2034	0,0005 »	1,04	0,00086 »	0,00085 »
1232	0,0005 »	1,04	0,00107 »	0,00107 »
1208	0,0005 »	1,04	0,00110 »	0,00107 »
14079	0,0001 »	1,04	0,00055 »	0,00053 »
14199	0,0001 »	1,04	0,00054 »	0,00050 »
750	0,001 »	1,04	0,0016 »	0,0017 »
4728	0,001 »	1,04	0,0015 »	0,0017 »
93	0,001 »	1,04	0,0022 »	0,0022 »
3	0,05%	1,04	0,091%	0,084%
1502	0,1%	1,04	0,26%	0,27%
1514	0,1%	1,04	0,27%	0,26%
11426	0,1%	1,04	0,33%	0,33%
11569	0,1%	1,04	0,29%	0,31%
1	0,1%	1,04	0,22%	0,22%
4	0,1%	1,04	0,21%	0,23%
11775	0,1%	1,04	0,18%	0,17%
117254	0,1%	1,04	0,17%	0,18%
9042	0,5%	1,04	0,65%	0,73%
8860	0,5%	1,04	0,66%	0,70%
2034	0,0005 г/см ³	1,02	0,00083 г/см ³	0,00086 г/см ³
1208	0,0005 »	1,02	0,00105 »	0,00107 »
3791	0,0001 »	1,02	0,00050 »	0,00053 »
23	0,001 »	1,02	0,0020 »	0,0022 »
750	0,001 »	1,02	0,0016 »	0,0017 »
3	0,05%	1,02	0,093%	0,084%
2049	0,0005 г/см ³	1,14	0,00066 г/см ³	0,00076 г/см ³
1210	0,0005 »	1,14	0,00080 »	0,00090 »
1	0,001 »	1,14	0,0018 »	0,0020 »

Табл. 2 показывает, что поправки на капиллярность, полученные при постоянном поверхностном натяжении, очень близки к значениям вычисленных поправок. Разности между ними, выраженные в долях делений шкалы ареометра, приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ ареометра	Плотность жидкости, г/см ³	Отклонение наблюдаемых поправок на капиллярность от вычисленных (доли делений)	№ ареометра	Плотность жидкости, г/см ³	Отклонение наблюдаемых поправок на капиллярность от вычисленных (доли делений)
11676	1,04	-0,1	1	1,04	0
2034	1,04	0	4	1,04	+0,2
1232	1,04	0	17175	1,04	-0,1
1208	1,04	-0,1	17254	1,04	+0,1
14079	1,04	-0,2	9042	1,04	+0,1
14199	1,04	-0,4	8860	1,04	+0,1
750	1,04	+0,1	2034	1,02	+0,1
4728	1,04	+0,2	1208	1,02	0
93	1,04	+0,2	3791	1,02	+0,3
23	1,04	+0,2	23	1,02	+0,2
3	1,04	-0,1	750	1,02	+0,1
1502	1,04	+0,1	3	1,02	-0,2
1514	1,04	-0,1	2049	1,14	+0,2
11426	1,04	+0,1	1210	1,14	+0,2
11569	1,04	+0,2	1	1,14	+0,2

Из табл. 3 видно, что при измерениях по способу, обеспечивающему постоянство поверхностного натяжения жидкости, можно при введении поправок на капиллярность пользоваться значениями капиллярных постоянных, приведенными в инструкции, так как отклонение экспериментальных поправок на капиллярность от вычисленных находится в пределах погрешности отсчета по ареометрам или в пределах отклонений краевых углов смачивания. Наоборот, старая методика измерений не только приводит к несогласованным результатам из-за изменения поверхностного натяжения некоторых жидкостей, но по этой же причине не дает права применять значения капиллярных постоянных, приведенных в справочниках или в инструкции по поверке ареометров.

Выбор поверочной жидкости

Если для поверки ареометров можно рекомендовать способ поддержания постоянства поверхностного натяжения путем сливания поверхностного слоя жидкости, а следовательно, и применять жидкости с неустойчивым поверхностным натяжением, то для эталонирования ареометров этот способ неудобен. Действительно, если ареометры поверяются при температуре, имеющейся в помещении, то добавление жидкости в раствор для восстановления его уровня не будет заметно изменять температуру раствора. При эталонировании же ареометров требуется точное поддержание установившейся температуры раствора, и любое добавление жидкости вызовет непостоянство температуры, а следовательно, и плотности жидкости. Поэтому эталонирование ареометров в растворах с высоким поверхностным натяжением (таких, как например водные растворы серной кислоты, поверхностное натяжение которых легко подвергается изменениям) нерационально. К тому же эти растворы для плотностей, близких к воде, обладают недостаточно

хорошим смачиванием и этим увеличивают погрешность поверяемых приборов. Целесообразно эти жидкости заменить жидкостями с малым поверхностным натяжением, тем более, что жидкости с малым поверхностным натяжением в значительно меньшей степени, чем водные растворы, снижают чувствительность весов при гидростатических взвешиваниях, что имеет большое значение при эталонировании.

Для обеспечения большей точности передачи значений плотности целесообразно и соответствующие образцовые приборы поверять в этих же растворах.

Что же касается рабочих ареометров, то, ввиду больших затруднений с учетом капиллярности при массовой поверке, удобнее сохранить существующие поверочные жидкости при условии обеспечения постоянства поверхностного натяжения, учет же капиллярности производить лишь при поверке образцовых ареометров соответствующих разрядов.

Поступила в редакцию
17/1 1961 г.

М. Д. ИППИЦ
ВНИИМ

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ АТТЕСТАЦИИ АРЕОМЕТРОВ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

В статье рассмотрен вопрос о возможности поверки ареометров методом гидростатического взвешивания при любой температуре жидкости. Приводится методика поверки, обеспечивающая получение поправок для нормальной температуры ареометра.

Аттестация ареометров методом гидростатического взвешивания состоит в определении поправок к показаниям ареометра путем сопоставления его показаний в жидкости, в которую он погружается до исследуемой точки шкалы, с плотностью этой жидкости, найденной из результатов взвешивания в ней стеклянного тела — поплавка, — масса и объем которого предварительно определены [1, 2].

Поправки к ареометрам определяются для нормальной температуры (20°C), а на участке шкалы плотностей денсиметра для морской воды — для температуры $17,5^{\circ}\text{C}$.

При этом как при погружении ареометра, так и при определении плотности жидкости гидростатическим взвешиванием температура жидкости, в которой производится испытание ареометров, должна быть равна нормальной температуре ареометра.

Для этой цели жидкость помещают в термостатную ванну, наполненную водой, температура которой с требуемой точностью устанавливается и регулируется с помощью термостата ТС-15. Регулирование температуры осуществляется путем автоматического включения и выключения нагревателя термостата при непрерывной циркуляции в змеевике термостата водопроводной воды для охлаждения. В летнее время года, когда температура водопроводной воды близка к нормальной температуре ареометра, а температура помещения значительно повышается, процесс испытания ареометров чрезвычайно замедляется и даже приходится его прекращать вследствие осложнений в поддержании требуемой температуры жидкости, а иногда и невозможности ее установления. Поэтому задача разработки методики, позволяющей производить работу при любой температуре жидкости, имеет важное практическое значение. Даже при обычных, нормальных, условиях точное поддержание температуры жидкости, значительно отличающейся от температуры помещения, замедляет работу, так как, с одной стороны, требуется некоторое время для достижения температурного равновесия внутри раствора, а с другой — для поддержания этого равновесия в процессе погру-

жения ареометров необходимо ареометры выдерживать при указанной температуре. Очевидно, что работа при любой установившейся температуре жидкости, близкой к температуре окружающего воздуха, способствовала бы значительному ускорению процесса испытания. Конечно, при этом результаты испытания должны быть отнесены к определенной температуре, а именно — к нормальной температуре ареометра. Изучение этого вопроса показало, что осуществление такого способа возможно, если ареометры и стеклянное тело, с помощью которого производится определение плотности жидкости весовым путем, имеют одинаковый коэффициент расширения, т. е. если они изготовлены из одного и того же стекла.

В практике предусмотрено изготовление различного рода ареометров из одного и того же стекла (ГОСТ 1224—41). Благодаря этому поверка ареометров методом сличения производится при любой температуре, без учета поправок на температуру. Объясняется это тем, что поправки на температуру, вычисляемые по формуле

$$\Delta_t = -\beta(t_n - t) \rho_t, \quad (1)$$

одинаковы для каждого из сличаемых ареометров в данной точке шкалы, потому что они зависят от величин, соответственно одинаковых для каждого ареометра [3, 4]. Действительно, коэффициент объемного расширения β ареометра, нормальная температура t_n ареометров, температура t и плотность ρ_t жидкости, в которую они погружены одновременно, одни и те же для каждого из сличаемых ареометров при условии, что ареометры изготовлены из одинакового стекла и имеют одну и ту же нормальную температуру. Поэтому при определении поправок к поверяемому ареометру величины формулы (1) не учитываются.

При исследовании ареометров методом гидростатического взвешивания, например при эталонировании ареометров, плотность жидкости определяется из результатов гидростатического взвешивания поплавка и вычисляется по формуле [5, 6]

$$\rho_t = \frac{m - (M - ve)}{V_t}, \quad (2)$$

где m — масса поплавка;

M — масса гирь, уравновешивающих поплавок при взвешивании в жидкости;

e — плотность воздуха в витрине весов;

v — объем гирь;

t — температура жидкости при погружении ареометра и при взвешивании в ней поплавка;

V_t — объем поплавка при температуре t .

Если взвешивание производится при нормальной температуре t_n ареометра (20 или 17,5° С), то $t = t_n$.

Поправка к ареометру для данной точки шкалы при нормальной температуре t_n определяется из равенства

$$a_{t_n} = \rho_{t_n} - A_{t_n}, \quad (3)$$

где A_{t_n} — показание ареометра.

Задача состоит в том, чтобы найти способ определения поправки (3) к ареометру для нормальной температуры t_n по результатам гидростатического взвешивания при любой температуре t .

Пусть плотность некоторой жидкости при температуре t будет такая, что ареометр в этой жидкости погрузится до того же деления A_{t_n} (см. фор-

муду (3)!. * Конечно, плотность этой жидкости не будет равна ρ_{t_n} , так как объем погруженной части ареометра будет иной, чем при нормальной температуре ареометра. В этом случае плотность жидкости определяется следующим образом [3, 4]:

$$\rho_t = \frac{A_{t_n} + a_{t_n}}{1 + \beta(t - t_n)}, \quad (4)$$

откуда искомая поправка

$$a_{t_n} = \rho_t [1 + \beta(t - t_n)] - A_{t_n}. \quad (5)$$

В то же время плотность жидкости ρ_t определяется из гидростатического взвешивания при температуре t , отличной от температуры t_n , для которой определен объем поплавка. Плотность жидкости в этом случае вычисляется по формуле

$$\rho_t = \frac{m - (M' - v'e')}{V_{t_n} [1 + \beta_1(t - t_n)]}, \quad (6)$$

где M' и v' — масса и объем гирь, уравнивающих поплавок при температуре взвешивания;

β_1 — коэффициент объемного расширения поплавка;

e' — плотность воздуха.

Принимая во внимание формулу (2), можно написать выражение (6) в виде

$$\rho_t = \frac{\rho'_{t_n}}{1 + \beta_1(t - t_n)}, \quad (7)$$

где ρ'_{t_n} — плотность такой жидкости, в которой поплавок при температуре t_n уравнивался бы гирями с массой M' .

Если коэффициент объемного расширения поплавка одинаков с коэффициентом объемного расширения ареометра, то $\beta_1 = \beta$; тогда после подстановки в формулу (5) вместо ρ_t выражения из равенства (7) получим

$$a_{t_n} = \rho'_{t_n} - A_{t_n}. \quad (8)$$

Из равенства (8) видно, что при выбранном коэффициенте объемного расширения β поправка к ареометру для его нормальной температуры t_n может быть получена из наблюдений при любой температуре t жидкости; лишь бы эта температура была одинакова как при взвешивании поплавка в жидкости, так и при погружении ареометра. В этом случае мы при гидростатическом взвешивании определяем не действительную, а кажущуюся, или условную, плотность жидкости.

Условная плотность жидкости ρ'_{t_n} определяется как отношение массы жидкости, вытесняемой поплавком при данных условиях опыта, к объему поплавка при нормальной температуре, т. е. определение плотности производится таким же путем, как и в случае работы при нормальной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов И. И., Установление эталонных наборов ареометров для определения плотностей, меньших единицы, «Временник Главной палаты мер и весов», вып. 3(15), 1929.
2. Кузнецов И. И., Установление эталонных наборов стеклянных спиртомеров, Труды ВИМС, вып. 6(22), 1934.
3. Михельсон Н. С., Теоретические основы ареометрии, Изд. «Стандартизация и рационализация», 1932.
4. Турубинер И. К., Ареометрия, ОНТИ, НКТП, 1936.
5. Турубинер И. К. и Иппиц М. Д., Техника измерения плотности, Машгиз, 1949.
6. Кивилас С. С., Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел, Стандартиз, 1959.

Поступила в редакцию *
16/1 1961 г.

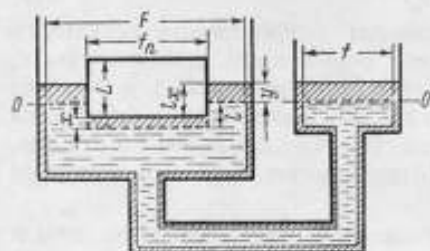
* Предполагается, что ареометр погружается в ту жидкость, для которой он градуирован, так что поправка на капиллярность исключается.

П. П. КРЕМЛЕВСКИЙ
ВНИИМ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОКАЗАНИЯ ПОПЛАВКОВЫХ ДИФМАНОМЕТРОВ

В статье проанализировано влияние температуры на смещение поплавка и стрелки с нулевой отметки при отсутствии перепада давления, а также на величину погрешности показаний поплавковых дифманометров.

Основные соображения о влиянии температуры на работу поплавковых дифманометров были даны нами ранее* в весьма сжатом изложении. Последнее, возможно, являлось причиной в некоторых случаях недостаточно правильного понимания приведенных выводов. Поэтому в настоящей статье рассматривается более подробно вопрос о влиянии температуры на показания поплавковых дифманометров.



Отклонение окружающей температуры от температуры градуировки $t_{гр}$ дифманометра вызывает при отсутствии перепада давления смещение поплавка и стрелки с нулевой отметки, а при появлении перепада давления — возникновение погрешности показаний, отличной от величины нулевого смещения стрелки прибора.

Сначала определим при отсутствии перепада давления величину нулевого смещения x поплавка дифманометра в зависимости от величины изменения температуры $\Delta t = t - t_{гр}$ (см. рисунок: косая штриховка — объемы, заполняемые манометрической жидкостью при нагреве дифманометра на Δt). Если $\Delta t > 0$, то происходит увеличение объема V манометрической жидкости (ртути) и повышение ее уровня, стремящееся вызвать соответствующий подъем поплавка. Однако уменьшение удельного веса γ_1 манометрической жидкости будет вызывать увеличение глубины погружения поплавка. Примем, что результирующее перемещение x поплавка будет направлено вверх.

Введем следующие обозначения:

F — площадь поперечного сечения поплавкового сосуда при $t_{гр}$;

f — площадь поперечного сечения сменного сосуда при $t_{гр}$;

* Кремлевский П. П., Расходомеры, Машгиз, 1955, стр. 188—189.

- f_n — площадь поперечного сечения поплавка при t_{rp} ;
 V — объем манометрической жидкости при t_{rp} ;
 G — вес манометрической жидкости;
 G_p — вес поплавка;
 L — высота цилиндрического поплавка, имеющего вес G при t_{rp} ;
 l — глубина погружения цилиндрического поплавка при t_{rp} ;
 l_x — глубина погружения цилиндрического поплавка при $t = t_{rp} + \Delta t$;
 y — подъем уровня манометрической жидкости при увеличении температуры на Δt ;
 V_x — объем внутренней полости дифманометра до верхнего уровня ртути при t_{rp} ;
 γ_1 — удельный вес манометрической жидкости при t_{rp} ;
 γ_2 — удельный вес среды (обычно воздух или вода), находящейся над манометрической жидкостью при t_{rp} ;
 γ_n — удельный вес поплавка при t_{rp} ;
 β_1 — коэффициент объемного расширения манометрической жидкости;
 β_2 — коэффициент объемного расширения среды (обычно воды или воздуха), находящейся над манометрической жидкостью;
 α — коэффициент линейного расширения материала стенок дифманометра;
 α_n — коэффициент линейного расширения материала поплавка.

Имеем уравнение объемов

$$V\beta_1\Delta t = l(F + f)(1 + 2\alpha\Delta t) - f_n(1 + 2\alpha_n\Delta t)y + f_n(1 + 2\alpha_n\Delta t)x + 3V_x\alpha\Delta t. \quad (1)$$

Последний член в правой части уравнения (1) представляет собой приращение объема внутренней полости дифманометра, считаемое до уровня ртути при t_{rp} .

Далее из рисунка следует:

$$y = x + l_x - l. \quad (2)$$

Решая совместно уравнения (1) и (2), получим

$$x = \frac{V(\beta_1 - 3k\alpha)\Delta t}{(F + f)(1 + 2\alpha\Delta t)} - \left(1 - \frac{f_n}{F + f} \cdot \frac{1 + 2\alpha_n\Delta t}{1 + 2\alpha\Delta t}\right)(l_x - l), \quad (3)$$

где введено обозначение $k = \frac{V_x}{V}$.

Напишем уравнения равновесия поплавка при t_{rp} и t :

$$\left. \begin{aligned} f_n L \gamma_n &= f_n l \gamma_1 + f_n (L - l) \gamma_2 \\ f_n L \gamma_n &= f_n \frac{(1 + 2\alpha_n \Delta t) l_x \gamma_1}{1 + \beta_1 \Delta t} + f_n (1 + 2\alpha_n \Delta t) [L(1 + \alpha_1 \Delta t) - l_x] \frac{\gamma_2}{1 + \beta_2 \Delta t} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Решая совместно систему (4), найдем:

$$l_x - l = L \left[(1 - 2\alpha_n \Delta t) \frac{\gamma_n - \gamma_2 + \gamma_2 (\beta_2 - 3\alpha_n) \Delta t}{(\gamma_1 - \gamma_2) (1 - \beta_1 \Delta t) + \gamma_2 (\beta_2 - \beta_1) \Delta t} - \frac{\gamma_n - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right]. \quad (5)$$

Уравнения (3) и (5) решают поставленную задачу о величине нулевого положения поплавка x в зависимости от величины изменения температуры Δt .

В подавляющем большинстве случаев, в частности, когда манометрической жидкостью является ртуть

$$(\gamma_1 - \gamma_2) (1 - \beta_1 \Delta t) + \gamma_2 (\beta_2 - \beta_1) \Delta t = (\gamma_1 - \gamma_2) (1 + \beta_1 \Delta t)^{-1}$$

с весьма большой степенью точности, тогда уравнение (5) упрощается и принимает вид:

$$l_x - l = L \left[\frac{\gamma_n (\beta_1 - 2\alpha_n) - \gamma_2 \alpha_n}{\gamma_1 - \gamma_2} \right] \Delta t.$$

Далее $\gamma_n (\beta_1 - 2\alpha_n) - \gamma_2 \alpha_n = \gamma_n (\beta_1 - 2\alpha_n)$ с погрешностью не более 1%. В этом случае предыдущее уравнение еще более упростится и примет вид:

$$l_x - l = L \frac{\gamma_n (\beta_1 - 2\alpha_n)}{\gamma_1 - \gamma_2} \Delta t. \quad (6)$$

Подставляя это значение $l_x - l$ в уравнение (3) и учитывая, что $L = \frac{G_n}{f_n \gamma_n}$, $V = G/\gamma_1$; $\alpha_n \simeq \alpha$; $1 + 2\alpha \Delta t \simeq 1$, получим

$$x = \frac{G (\beta_1 - 3k\alpha) \Delta t}{\gamma_1 (F + f)} + \left(1 - \frac{f_n}{F + f} \right) \frac{G_n (\beta_1 - 2\alpha)}{f_n (\gamma_1 - \gamma_2)} \Delta t. \quad (7)$$

Если в дифманометре над ртутью находится воздух, то величиной γ_2 можно пренебречь, в результате чего выражение для x примет вид, к которому легко приводится соответствующее уравнение для x , данное ранее автором (см. сноску на стр. 62), если положить $k = 1$.

Детальный подсчет показывает, что

$$k = 1 + \frac{f_n (1 + 2\alpha \Delta t) l_x \gamma_1}{G}.$$

Для стандартных поплавковых дифманометров типа ДП, ДЭМП и ДПЭС последнее выражение дает $k = 1,22$ при $\Delta t < 30^\circ \text{C}$.

Уравнение (7) может быть написано в следующем виде:

$$x = H_0 \Delta t, \quad (8)$$

где H_0 — смещение поплавка при $\Delta t = 1$.

Очевидно

$$H_0 = \left[G (\beta_1 - 3k\alpha) - G_n \left(\frac{F + f}{f_n} - 1 \right) (\beta_1 - 2\alpha) \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} \right] \frac{1}{\gamma_1 (F + f)}. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что $x = 0$, если

$$f = f_n \left(\frac{G}{G_n} \cdot \frac{\beta_1 - 3k\alpha}{\beta_1 - 2\alpha} \cdot \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1} + 1 \right) - F \quad (10)$$

при

$$f < f_n \left(\frac{G}{G_n} \cdot \frac{\beta_1 - 3k\alpha}{\beta_1 - 2\alpha} \cdot \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1} + 1 \right) - F \quad \text{имеем:} \quad \begin{array}{l} x > 0 \text{ (при } \Delta t > 0); \\ x < 0 \text{ (при } \Delta t < 0); \end{array}$$

при

$$f > f_n \left(\frac{G}{G_n} \cdot \frac{\beta_1 - 3k\alpha}{\beta_1 - 2\alpha} \cdot \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1} + 1 \right) - F \quad \text{имеем:} \quad \begin{array}{l} x < 0 \text{ (при } \Delta t > 0); \\ x > 0 \text{ (при } \Delta t < 0). \end{array}$$

Заметим, что нулевое смещение поплавка направлено вверх при $x > 0$ и вниз при $x < 0$.

Стандартные поплавковые дифманометры типа ДП, ДЭМП и ДПЭС имеют $G_n = 610 \text{ г}$, $F = \frac{\pi}{4} 7,8^2 = 47,6 \text{ см}^2$ и $f_n = \frac{\pi}{4} 6,8^2 = 36,3 \text{ см}^2$. Вес ртути G , несколько колеблясь у отдельных приборов, возрастает от 2300 до 3200 г с уменьшением предельного перепада от 1000 до 40 мм рт. ст.

Возьмем для расчета среднее значение $G = 2800$ г, тогда из уравнения (10) найдем $f = 122 \text{ см}^2$, что соответствует диаметру сменного сосуда $d = 12,4 \text{ см}$.

Так как диаметры всех сменных сосудов для максимальных перепадов $63 \div 1000$ мм рт. ст. значительно меньше этой величины, то для всех этих дифманометров нулевое смещение поплавка направлено вверх при $\Delta t > 0$. Однако сменный сосуд у дифманометра на максимальный перепад в 40 мм рт. ст. имеет диаметр $d = 13,97 \text{ см}$. Следовательно, у этого прибора нулевое смещение поплавка при $\Delta t > 0$ и $G = 2800$ г направлено вниз. Однако надо учесть, что в данный прибор обычно заливают около 3100—3200 г ртути. Тогда в случае, если над ртутью находится вода, поплавок при $\Delta t > 0$ еще будет опускаться, хотя и очень незначительно. При этом величина $H_0 = (3 \div 5) 10^{-4}$ мм, что при $\Delta t = 30$ град дает $x = (1 \div 1,5) 10^{-2}$ мм. При полном ходе поплавка $H_{\max} = 30,5$ мм соответствующая цифра относительной погрешности (в % от полной шкалы прибора) будет равна $0,03 \div 0,05$ %. Если же над ртутью находится воздух, то нулевое смещение поплавка для сменного сосуда $d = 13,97 \text{ см}$ и $G = 3100 \div 3200$ г практически будет равно нулю. При всех остальных сменных сосудах погрешность от нулевого смещения поплавка δ_0 будет отрицательной, так как в наших стандартных приборах поплавок при подаче перепада давления движется вниз.

Наибольшей величины эта погрешность достигает у дифманометра на максимальный перепад $h_{\max} = 1000$ мм рт. ст., имеющего самый малый диаметр сменного сосуда $d = 1,385 \text{ см}$. У него (при $G = 2500$ г) подъем поплавка на 1 град $H_0 = 4,7 \cdot 10^{-3}$ мм, что при $\Delta t = 30$ град дает $x = 1,4 \cdot 10^{-1}$ мм и погрешность $\delta_0 = -0,46$ %, практически одинаковую, независимо от того, находится ли над ртутью вода или воздух, так как при малой площади f величина x почти не зависит от γ_2 .

С увеличением диаметра сменного сосуда отрицательная погрешность δ_0 уменьшается по абсолютной величине, но незначительно, так как с увеличением f возрастает, как правило, и вес ртути G .

Для дифманометра, имеющего $h_{\max} = 63$ мм рт. ст., при $G = 3000$ г погрешность $\delta_0 = -(0,38 \div 0,4)$ %.

Перейдем к рассмотрению температурной погрешности, возникающей в дифманометре при измерении перепада давления.

Имеем равенства:

$$\Delta p = h(\gamma_1 - \gamma_2) = H \frac{F+f}{f} (\gamma_1 - \gamma_2),$$

$$\Delta p = h_t[\gamma_1(1 - \beta_1 \Delta t) - \gamma_2(1 - \beta_2 \Delta t)] = H_t \frac{F+f}{f} [\gamma_1(1 - \beta_1 \Delta t) - \gamma_2(1 - \beta_2 \Delta t)],$$

где h — разность высот столбов манометрической жидкости в сосудах дифманометра, уравновешивающая перепад давления Δp при температуре градуировки $t_{гр}$;

h_t — то же при температуре $t = t_{гр} + \Delta t$;

H и H_t — ходы поплавка, соответствующие разности высот h и h_t . Тогда погрешность измерения δ_h за счет разности ходов поплавка ($H_t - H$) будет

$$\delta_h = \frac{H_t - H}{H} = \frac{(\gamma_1 \beta_1 - \gamma_2 \beta_2) \Delta t}{\gamma_1(1 - \beta_1 \Delta t) - \gamma_2(1 - \beta_2 \Delta t)}. \quad (11)$$

При $\Delta t \leq 30$ град $\gamma_1(1 - \beta_1 \Delta t) - \gamma_2(1 - \beta_2 \Delta t) = \gamma_1 - \gamma_2$ с погрешностью менее 0,5%. Тогда

$$\delta_h = \beta_2 \Delta t - \frac{\gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} (\beta_2 - \beta_1) \Delta t.$$

Если пренебречь последним членом в этом уравнении, что дает дополнительную погрешность обычно не более 1%, то получим следующие очень простые выражения для температурной погрешности дифманометра, возникающей из-за разности ходов поплавка

$$\delta_h = \beta_1 \Delta t 100\% \quad (12)$$

и для соответствующего температурного коэффициента прибора

$$\alpha_{t_h} = \beta_1 100\%. \quad (13)$$

При $\Delta t = 30$ град и ртутном заполнении получим

$$\delta_h = 0,181 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 100 = 0,543\% \text{ и } \alpha_{t_h} = 0,0181.$$

До сих пор температурное смещение нуля при $\Delta p = 0$ и температурная погрешность, возникающая из-за разности хода поплавка при Δp не равно нулю, рассматривались отдельно.

В сумме оба эти обстоятельства обуславливают общую температурную погрешность дифманометра $\delta_t = \delta_h + \delta_0$. Эта погрешность у прибора, у которого не производится регулировка нулевого положения стрелки для компенсации температурного смещения нуля, выражается формулами

$$\delta_t = \frac{H_t - H}{H} \pm \frac{x}{H}$$

или с учетом уравнения (12)

$$\delta_t = \frac{\beta_1 H \pm H_0}{H} \Delta t 100\%.$$

Напомним, что здесь x — температурное смещение поплавка при $\Delta p = 0$, направленное вверх.

В приведенных формулах знак плюс дан в том случае, когда поплавок является минусовым, а знак минус, — когда этот сосуд будет плюсовым.

Общая температурная погрешность дифманометра, отнесенная к пределу измерения для данного прибора

$$\delta_{t_{\text{пр}}} = \frac{H_t - H}{H} \cdot \frac{H}{H_{\text{max}}} \pm \frac{x}{H_{\text{max}}}$$

или

$$\delta_{t_{\text{пр}}} = \frac{\beta_1 H \pm H_0}{H_{\text{max}}} \Delta t 100\%.$$

В этих формулах ход поплавка H можно выразить через измеряемый перепад Δp и максимальный перепад Δp_{max} , соответствующий пределу измерения прибора, следующим образом:

$$H = H_{\text{max}} \frac{\Delta p}{\Delta p_{\text{max}}},$$

где H_{max} — полный ход поплавка при Δp_{max} .

У дифманометров типа ДП, ДЭМП и ДПЭС $H_{\text{max}} = 30,5$ мм, а поплавок является плюсовым. Поэтому для них во всех приведенных формулах должен приниматься знак минус. Далее для них почти во всех случаях, кроме $h_{\text{max}} = 40$ мм рт. ст., $x > 0$. Это обстоятельство благоприятно, так как способствует некоторой взаимной компенсации обоих (δ_0 и δ_h) составляющих частей температурной погрешности δ_t , и в некоторой точке шкалы,

где $H_1 - H = x$, эта компенсация становится полной: $\delta_0 = -\delta_h$ и $\delta_r = 0$. Для дифманометров, имеющих $h_{\max} = 63 \div 1000$ мм рт. ст., это имеет место обычно в области $\Delta p / \Delta p_{\max} = 0,7 \div 0,85$. В случае применения дифманометров для измерения расхода это соответствует области $Q / Q_{\max} = 0,83 \div 0,92$.

Получить полную температурную компенсацию в какой-либо другой точке шкалы можно путем соответствующей регулировки нуля прибора.

Для дифманометров с h_{\max} от 63 до 1000 мм рт. ст. в зоне перепадов $\frac{\Delta p}{\Delta p_{\max}}$ от 9 до 100%, что соответствует зоне расходов $\frac{Q}{Q_{\max}}$ от 30 до 100%, наибольшая температурная погрешность $\delta_{t_{\text{пр}}}$ при $\Delta t = 30$ град будет находиться в пределах $\pm 0,4\%$; для дифманометров с $h_{\max} = 40$ мм рт. ст. соответствующая цифра $\delta_{t_{\text{пр}}} = \pm 0,54\%$.

Поступила в редакцию
13/VII 1961 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОГИБА КОРОМЫСЛА ВЕСОВ

В статье предложен метод определения прогиба коромысла и осадки призм весов под нагрузкой. Проведены опыты по определению прогиба коромысел весов различной грузоподъемности.

При прогибе коромысла весов под нагрузкой происходит опускание грузоприемных призм и центра тяжести коромысла, сопровождаемое уменьшением длины его плеча. Как первое, так и второе уменьшает чувствительность весов. Кроме того, прогиб коромысла весов вреден из-за упругих последствий, вызывающих непостоянство показаний весов. Поэтому в настоящее время при конструировании весов делают расчет коромысла на жесткость и придают ему такую конфигурацию, чтобы имеющийся при максимальной нагрузке прогиб не влиял на метрологические характеристики весов.

Вследствие сложной конфигурации и неточности расчетных формул теоретический расчет коромысла на жесткость не дает полной уверенности в отсутствии прогиба у коромысла весов. Поэтому желательно иметь точный метод определения последнего у готовых весов.

Цена деления шкалы весов определяется формулой

$$\eta = K \frac{M_1 C + 2M_2 C_1}{l}, \quad (1)$$

где η — цена деления шкалы весов;

M_1 — масса коромысла;

$2M_2$ — общая масса грузов на правом и левом плечах коромысла;

C — расстояние между центром тяжести коромысла и линией опоры;

C_1 — «просвет» между призмами;

l — длина плеча коромысла;

K — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от отсчетного приспособления.

Возьмем частную производную от η по $2M_2$:

$$\frac{\partial \eta}{\partial 2M_2} = \frac{C_1}{l}. \quad (2)$$

Если нет прогиба коромысла и осадки призм, то величины C_1 и l остаются постоянными при увеличении нагрузки, т. е.

$$\frac{\partial \eta}{\partial 2M_2} = \text{const}. \quad (3)$$

Следовательно, если нет прогиба коромысла весов, то цена деления шкалы весов с изменением нагрузки либо будет оставаться постоянной при $C_1 = 0$, либо изменяться таким образом, что между ценой деления шкалы и нагрузкой будет прямая пропорциональность. В случае прогиба коромысла величины C , C_1 и l не остаются постоянными. Изменением l по сравнению с изменениями C и C_1 можно пренебречь.

Обозначим через C_0 и C_{10} значения C и C_1 при нулевой нагрузке на весы и через ΔC и ΔC_1 изменения, которые испытывают величины C и C_1 под действием груза, равного единице. Так как прогиб коромысла очень мал, то можно принять прямую зависимость между изменениями C и C_1 и нагрузкой. Тогда под действием груза в $2M_2$ величина C_0 изменится на $\Delta C 2M_2$, а C_{10} — на $\Delta C_1 2M_2$. Отсюда новое значение C при нагрузке $2M_2$ будет равно

$$C' = C_0 + \Delta C 2M_2, \quad (4)$$

и новое значение C_1 при нагрузке $2M_2$ будет равно

$$C'_1 = C_{10} + \Delta C_1 2M_2. \quad (5)$$

Подставив в формулу (1) вместо величин C и C_1 их значения, определяемые формулами (4) и (5), получим

$$\eta = K \frac{M_1(C_0 + \Delta C 2M_2) + 2M_2(C_{10} + \Delta C_1 2M_2)}{l}. \quad (6)$$

Формула (6) дает зависимость цены деления шкалы весов от нагрузки с учетом прогиба коромысла весов под этой нагрузкой.

Преобразуем формулу (6) таким образом, чтобы члены в правой части равенства располагались по возрастающим степеням $2M_2$.

$$\eta = K \frac{M_1 C_0}{l} + \frac{(M_1 \Delta C + C_{10})}{l} K 2M_2 + \frac{\Delta C_1 K}{l} (2M_2)^2. \quad (7)$$

Обозначим в формуле (7) величины, не зависящие от нагрузки, через A , B , C , а именно:

$$K \frac{M_1 C_0}{l} = A; \quad \frac{(M_1 \Delta C + C_{10})}{l} K = B; \quad \frac{\Delta C_1 K}{l} = C. \quad (8)$$

Тогда формула (7) примет вид:

$$\eta = A + B 2M_2 + C (2M_2)^2. \quad (9)$$

Отсюда следует, что при прогибе коромысла цена деления шкалы весов с изменением нагрузки будет изменяться по параболе. Это позволяет предложить следующий метод определения прогиба коромысла весов.

Опытным путем находится цена деления шкалы весов при нескольких нагрузках — от нулевой до предельной. Затем строится график зависимости цены деления шкалы весов от нагрузки. Если этот график представляет собой прямую линию, то прогиба нет или он настолько незначителен, что не влияет на цену деления шкалы весов. Если получится зависимость, близкая к параболической, то коромысло весов прогибается под нагрузкой значительно. Величину прогиба коромысла можно легко рассчитать методом наименьших квадратов по формулам (8) и (9).

Следует указать, что предложенным методом определяется не чистый прогиб коромысла весов, а суммарный эффект — прогиб коромысла и осадка призм под нагрузкой. Однако это не снижает его ценности. Действительно, если исследования показали, что цена деления шкалы весов с нагрузкой изменяется по прямой, то вывод отсюда один — как прогиб коромысла, так

и осадка призм настолько незначительны, что ими можно пренебречь. Если же исследования показали, что цена деления шкалы весов с нагрузкой изменяется по параболе, то можно рассчитать по формулам (8) и (9) изменения, которые претерпевают величины C и C_1 под нагрузкой. Причиной этих изменений может быть как прогиб коромысла, так и осадка призм под нагрузкой. На основании анализа конкретных данных всегда можно установить, какая из причин имеет преобладающее значение.

На прогиб коромысла испытывались весы различной грузоподъемности. Кроме того, были взяты и обработаны данные из опытов Д. И. Менделеева* и А. Н. Доброхотова для весов грузоподъемностью 32, 40 и 75 кг.

На рис. 1—9 даны графики зависимости цены деления испытанных весов от нагрузки.

На рис. 1—4 изменение цены деления с нагрузкой, полученное при опыте, изображено прерывистой линией. Отклонения экспериментальных значений цены деления относительно сплошной прямой (см. эти рисунки) являются случайными погрешностями.



Рис. 1. Грузоподъемность 2 г. Весы фирмы «Эрлинг».

Таким образом, опыты показали, что у всех исследованных весов грузоподъемностью до 1 кг включительно прогиб коромысла и осадка призм под нагрузкой настолько незначительны, что практически они не влияют на чувствительность весов и ими можно пренебречь. Это говорит о достаточной жесткости призм и коромысел весов грузоподъемностью до 1 кг включительно.

Следует отметить, что среди исследованных весов были весы как длинноплечие, так и короткоплечие. Опыты показали, что ни длинноплечие, ни короткоплечие весы грузоподъемностью до 1 кг включительно не прогибаются под нагрузкой. Однако длинноплечие весы для этих нагрузок благоприятнее короткоплечих.

При арретировании и изолировании весов происходят сотрясения коромысла, под действием которых могут перемещаться опорная и грузоприемные призмы на очень малую величину. Перемещения призм могут происходить также под действием нагрузки, а в случае крепления призм винтами — под

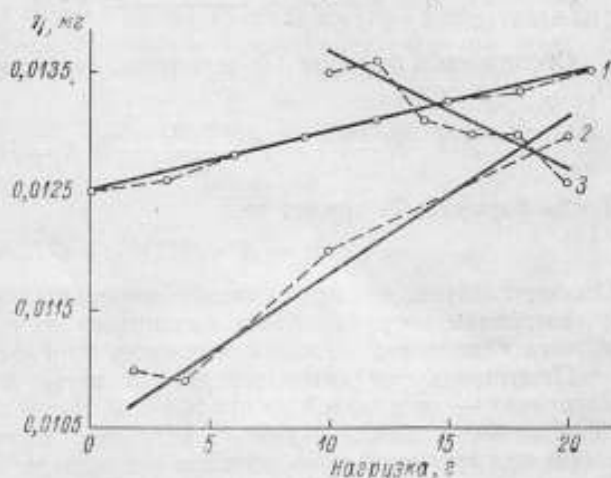


Рис. 2. Грузоподъемность 20 г.

1 — весы ВМ-20 завода «Госметр»; 2 — весы фирмы «Рупрехт»; 3 — весы ВИС.

* Менделеев Д. И., Опытное исследование колебания весов, Сочинения, т. XXII, АН СССР, 1950.

Рис. 3. Грузоподъемность 200 г. Весы АДВ-200 завода «Госметр».

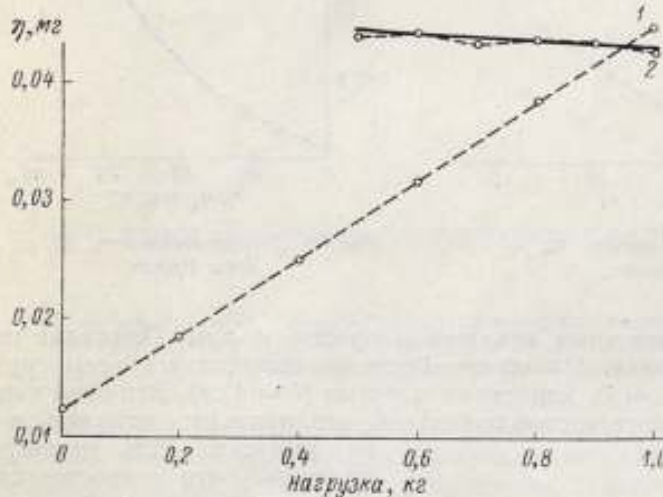


Рис. 4. Грузоподъемность 1 кг.

1 — весы фирмы «Неметц»; 2 — весы фирмы «Рупрехт».

Рис. 5. Грузоподъемность 5 кг. Весы фирмы «Эртлинг».

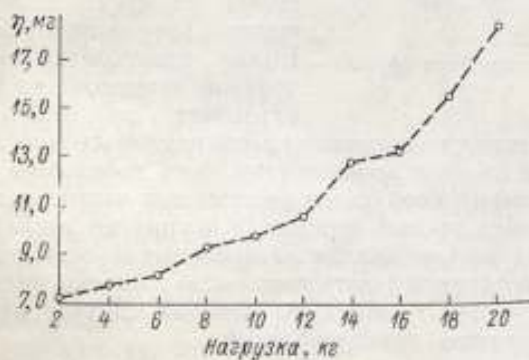


Рис. 6. Грузоподъемность 20 кг. Весы завода «Эталон» в Риге.

действием внутренних напряжений. Эта неопределенность положения призм вызывает непостоянство показаний весов и тем большее, чем короче плечо коромысла. Следовательно, для уменьшения влияния неопределенности положения призм на точность взвешивания целесообразно коромысло весов малой грузоподъемности делать длинноплечим,

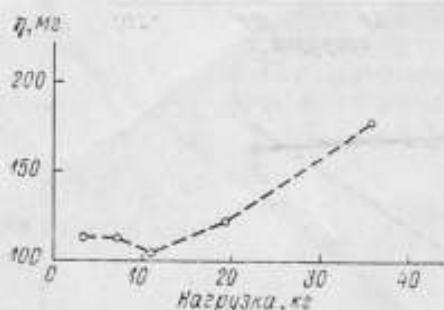


Рис. 7. Грузоподъемность 32 кг. Весы Горячева.

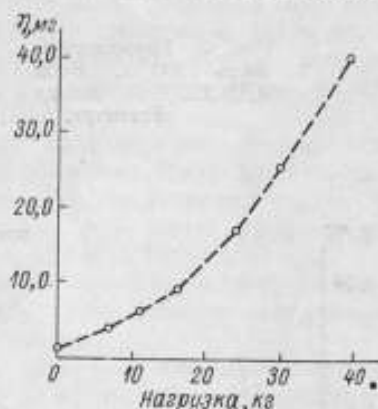


Рис. 8. Грузоподъемность 40 кг. Весы Колло.

легким, с малым поперечным сечением и простой формы. Практика подтверждает это положение. На заводе «Госметр» выпускались весы грузоподъемностью 20 г с очень короткими плечами ($l = 4$ см). Эти весы имели настолько большое непостоянство показаний, что пришлось отказаться от их выпуска. Есть основания полагать, что непостоянство показаний этих весов было вызвано большим влиянием непостоянства положения призм.

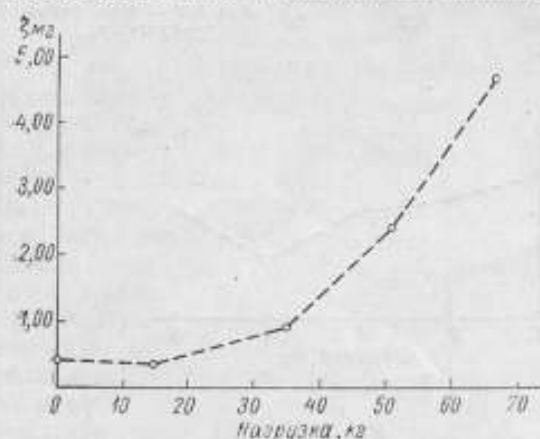


Рис. 9. Грузоподъемность 75 кг. Весы фирмы «Рупрехт».

Опыты показали, что у весов грузоподъемностью 5 кг (рис. 5) наблюдается незначительный прогиб коромысла под нагрузкой, близкой к предельной, а у весов грузоподъемностью свыше 5 кг (рис. 6—9) — значительный прогиб коромысла под нагрузкой. Например, расчет по формуле (8) и (9) показал, что коромысло весов Колло прогибается под предельной нагрузкой на 11%. Это указывает на необходимость

дальнейшего повышения жесткости коромысел весов грузоподъемностью свыше 1 кг. Длина плеч коромысел этих весов должна быть небольшой и выбирать ее следует из соображений свободного размещения чашек весов.

Для того чтобы имеющийся прогиб коромысла и упругие последствия в призме и коромысле весов меньше влияли на чувствительность и постоянство показаний весов, целесообразно делать коромысло с низким положением центра тяжести. Для получения малой цены деления следует применять высокочувствительные отсчетные приспособления.

Поступила в редакцию

17/1 1961 г.

М. И. ТЮТКОВА

ВНИИМ

ГИРИ ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА В 1 г

В статье приводится обоснование целесообразности применения гирь из кристаллического кварца в качестве рабочих эталонов единицы массы и сообщаются характерные особенности их изготовления.

При калибровании миллиграммовых наборов гирь в качестве исходных образцовых мер до недавнего времени применялись гири в 1 г из бронзы или нержавеющей стали. При этом для получения правильного значения массы поверяемых гирь необходимо было вводить поправки на действие аэростатической силы из-за разности объемов образцовой и поверяемой гирь. Эта поправка рассчитывается, исходя из средней плотности воздуха, равной $0,0012 \text{ г/см}^3$. Объем алюминиевых гирь общей массой в 1 г равен $0,377 \text{ см}^3$ (плотность алюминиевых гирь, согласно инструкции Комитета стандартов, мер и измерительных приборов № 66—56, принимается равной $2,65 \text{ г/см}^3$), объем гири в 1 г из бронзы равен $0,12 \text{ см}^3$; разность объемов составляет $0,257 \text{ см}^3$. Наибольшее возможное отклонение плотности воздуха от среднего значения достигает величины $0,00005 \text{ г/см}^3$, следовательно, неисключенная погрешность при определении поправки на действие аэростатической силы из-за неточного знания плотности воздуха будет равна $0,00005 \cdot 0,257 = 0,000013 \text{ г} = 0,013 \text{ мг}$, т. е. оказывается больше допустимой погрешности определения массы образцовых миллиграммовых гирь, равной $\pm 0,01 \text{ мг}$. Этот вопрос приобретает особенно важное значение теперь, когда требования к точности определения массы гирь значительно повышены. Согласно новому ГОСТ на гири (ГОСТ вступил в силу с 1961 г.) допустимые погрешности (отклонение массы гирь от их номинального значения) на гири класса I массой от 100 мг и менее равны $\pm 0,005 \text{ мг}$. Погрешность определения массы этих гирь должна быть по крайней мере раза в три меньше, т. е. не свыше $\pm 0,002 \text{ мг}$. При этих условиях ограничиваться указанным введением поправки на действие аэростатической силы при калибровании миллиграммовых гирь по средней плотности воздуха недопустимо. Определение же действительной плотности воздуха значительно усложнит и удлинит поверку, что крайне нежелательно.

Выходом из создавшегося положения явилось изготовление специальных гирь массой в 1 г, предназначенных только для калибрования точных (образцовых и аналитических) алюминиевых миллиграммовых гирь. Материал

для таких гирь должен обладать определенными свойствами: плотность его должна быть близка к средней плотности алюминия, он должен быть стойким в отношении износа, антимагнитным и антикоррозийным. Этим качествам отвечает кристаллический кварц. Материал этот, кроме того, хорошо обрабатывается, имеет блестящую поверхность, которая легко очищается, что также важно для сохранения постоянства массы гирь.

Использование кристаллического кварца для изготовления гирь не является новым. Известны отдельные наборы граммовых и миллиграммовых гирь из кристаллического кварца, которые имеются, главным образом, в метрологических учреждениях и в лабораториях некоторых научно-исследовательских институтов. Однако эти гири не нашли широкого применения главным образом в силу значительной величины поправки на действие аэростатической силы из-за большого объема этих гирь. Это неудобство отпадает, если гири из кристаллического кварца будут применяться лишь для калибрования по ним алюминиевых гирь.

Исходя из сказанного выше, было решено изготовить гири в 1 г из кристаллического кварца, используя для этой цели имеющуюся в лаборатории мер массы ВНИИМ гирю в 1 фунт из горного хрусталя. Плотность материала этой гири оказалась равной $2,65 \text{ г/см}^3$, т. е. как раз равной средней плотности алюминия.

При изготовлении гирь из кварца необходимо считаться с его высокой гигроскопичностью. С этой целью гиря в 1 фунт была помещена на длительное время в дистиллированную воду (гиря находилась в воде в течение 17 ч). Предварительно со всей тщательностью была определена масса гири путем сличения ее с рабочим эталоном. Масса гири оказалась равной 409,51186 г. После извлечения гири из воды поверхность ее была насухо вытерта и через 2 ч была вновь определена масса гири, которая оказалась равной 409,51189 г. Изменение массы гири после пребывания ее в воде равно 0,03 мг, что находится в пределах точности измерения. Таким образом, можно считать, что масса гири после пребывания ее в воде не изменилась. Материал гири плотен (поры отсутствуют) и пригоден для изготовления гирь в 1 г, предназначенных для калибрования миллиграммовых наборов гирь из алюминия.

В течение 1958 г. гири в 1 г из кристаллического кварца были изготовлены на заводе «Эталон» в Ленинграде. Гириам придана форма прямого цилиндра, диаметр которого равен высоте ($a = h = 8 \text{ мм}$). На верхнем основании гири нанесен ее порядковый номер.

Аттестация гирь произведена в лаборатории мер массы ВНИИМ. В качестве образцовых мер при аттестации вновь изготовленных гирь были использованы три граммовые гири из набора № 8177, принадлежащего лаборатории мер массы ВНИИМ и изготовленного также из кристаллического кварца. Массы этих гирь были определены из многократного калибрования набора с погрешностью не свыше $\pm 0,002 \text{ мг}$. Массы вновь изготовленных гирь в 1 г были определены методом непосредственного сличения поверяемой гири с каждой из граммовых гирь набора № 8177, причем для каждой поверяемой гири было произведено девять независимых между собой серий взвешиваний. Погрешность измерения массы гирь в 1 г из кристаллического кварца с учетом погрешности образцовой гири оказалась не более $\pm 0,003 \text{ мг}$.

Как указывалось выше, эти гири были изготовлены и аттестованы в 1958 г. В этом же году гири были разосланы для практического использования в различные метрологические учреждения: в институты Комитета, на завод «Госметр», выпускающий миллиграммовые наборы гирь из алюминия, в Китайскую Народную Республику и др. В течение последующих лет гири поступали во ВНИИМ для очередных проверок. Результаты этих проверок приведены в таблице.

Номер гири	Кому принадлежит	Результаты поверки (мг) по годам			
		1958	1959	1960	1961
1	ВНИИМ	-0,005	—	0,000	-0,005
2	Государственная контрольная лаборатория при Совете Министров Латвийской ССР	-0,045	-0,042	—	-0,045
4	НГИМИП	+0,014	+0,020	+0,019	+0,013
6	Поверочная лаборатория ВНИИМ	-0,022	-0,020	-0,020	—
9	Свердловский филиал ВНИИМ	+0,026	+0,026	+0,022	—
11	Китайская Народная Республика	+0,015	—	—	—
12	Завод «Госметр»	+0,046	—	—	—
17	Китайская Народная Республика	+0,034	—	—	—
18	То же	-0,030	—	—	—
20	ВНИИМ	-0,001	—	+0,003	-0,001
27	ВНИИК	+0,030	+0,036	+0,034	—
29	ХГИМИП	+0,038	—	+0,042	—

Как видно из таблицы, масса гирь за время их эксплуатации фактически не изменилась. Изменения массы гирь лежат в пределах точности измерения.

Дальнейшие наблюдения за этими гирями позволят сделать более определенные выводы в отношении стабильности массы гирь. Однако и теперь уже можно сказать, что эти гири достаточно стойки в отношении износа, хорошо сохраняют свою массу, удобны в эксплуатации и позволяют уменьшить погрешности при определении массы миллиграммовых гирь.

Поступила в редакцию
17/1 1961 г.

СОДЕРЖАНИЕ

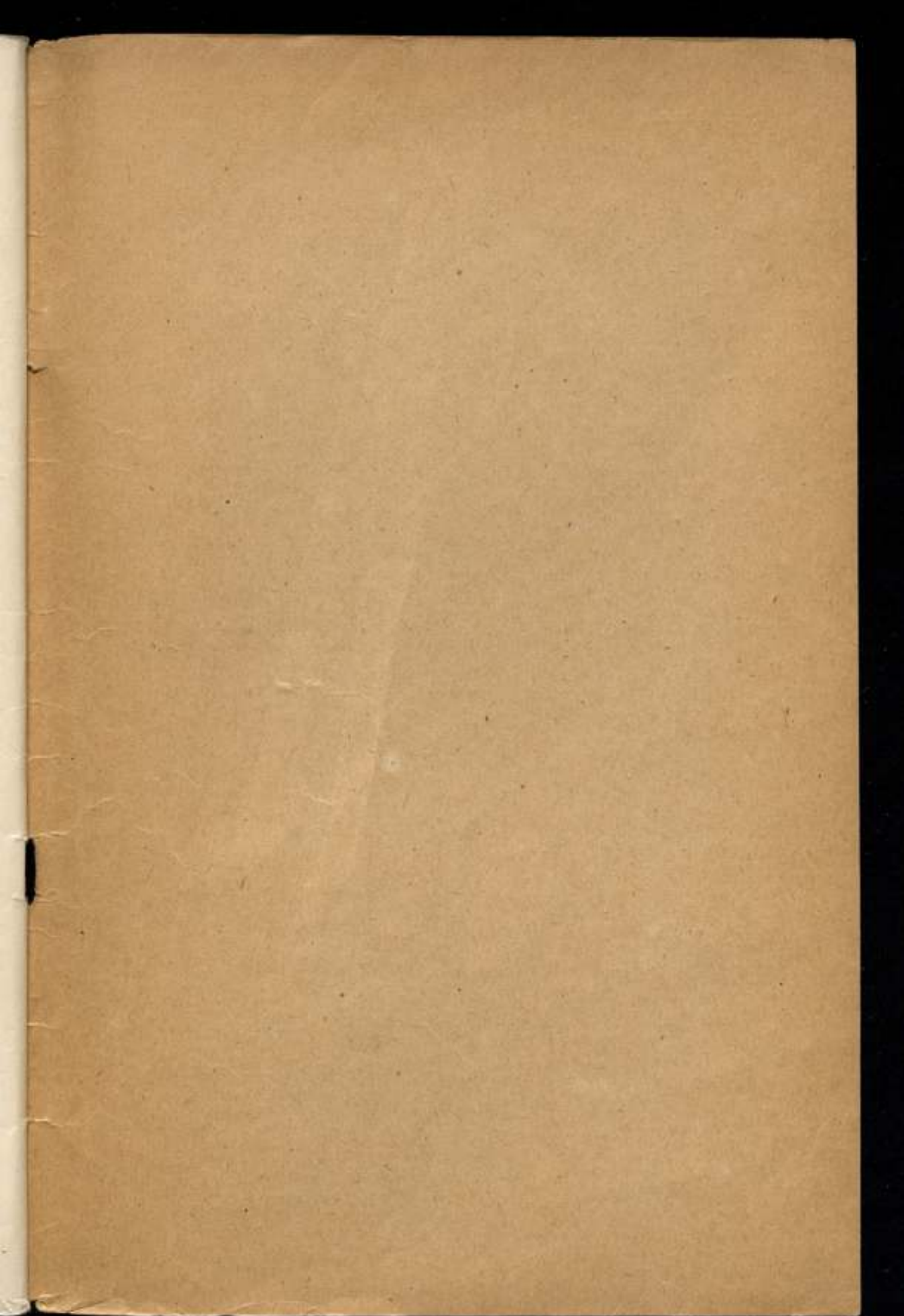
	Стр.
Предисловие	3
Л. П. Степанов, И. А. Студьгинская. Измерение вязкости нефтепродуктов	5
И. А. Студьгинская. Константы вискозиметров при разных температурах . . .	24
Л. П. Степанов, И. А. Студьгинская, Н. А. Чесноков. Зависимость точности измерения от количества жидкости, остающейся на стенках измерительных сосудов вискозиметров	29
Н. А. Чесноков. Пределы констант вискозиметров с капиллярами разных диаметров	33
Н. А. Чесноков. Пищеточные вискозиметры и их поверка	38
Н. А. Чесноков. Вязкость водных растворов минеральных солей	44
М. Д. Иппиц. Явления капиллярности при ареометрических измерениях и выбор поверочной жидкости	52
М. Д. Иппиц. О влиянии температуры при аттестации ареометров весовым методом	59
П. П. Кремлевский. Влияние температуры на показания поплавковых дифманометров	62
Н. А. Смирнова. Исследование прогиба коромысла весов	68
М. И. Гютикова. Гири из кристаллического кварца в 1 г	73

Редактор издательства *Н. Н. Александрова*

Тех. ред. *Р. Г. Польская* Корректоры *М. А. Беллева, Л. Н. Кири*

Подписано к печати 1/III 1962 г. Уч.-изд. л. 6,5. Формат бумаги 70×108 /₁₁
Печ. л. 4,75. М 39085. Тираж 2000. Заказ 788.

Типография № 6 УПП Ленсовнархоза, Ленинград, ул. Монсеенко, 10



Цена 46 коп.