

Technical Note

Messungen am Pendant Drop

Technical note: TN316d
Industry section: all
Author: FT, TW
Date: 12/2010

Method:



Keywords:

Methods, surface tension, interfacial tension, pendant drop



Drop Shape Analyzer –
DSA100



Drop Shape Analyzer – DSA30

Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messungen am hängenden Tropfen

Einleitung

Unter den zahlreichen Messmethoden für die Ober- und Grenzflächenspannung zwischen Fluiden ist die optische Pendant-Drop-Messung – die Methode des hängenden Tropfens – besonders elegant: Sie kommt mit einem sehr kleinen Probenvolumen, einem geringen apparativen Aufwand und wenigen Randbedingungen aus und ist, richtig angewendet, eine sehr genaue Methode. Dieser Artikel soll heutige und künftige Anwender dieses Messverfahrens in die Lage versetzen, schnell zu verlässlichen Ergebnissen zu kommen. KRÜSS-Kunden mit den Geräten DSA100, DSA30 und den meisten EasyDrop-Ausführungen haben mit Hilfe eines Softwaremoduls und minimaler zusätzlicher Ausstattung schon jetzt Zugriff auf diese Methode.

Hintergrund

Die Methode des hängenden Tropfens – die Pendant Drop-Methode (PD) – ist ein optisches Verfahren zur Bestimmung der Ober- oder Grenzflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens anhand des Krümmungsverlaufs der Tropfenkontur.

Ein Vorteil gegenüber den häufiger verwendeten, auf Kraftmessung beruhenden Methoden wie die Du-Nöy-Ringmessung oder die Wilhelmy-Plattenmessung ist der sehr geringe Volumenbedarf (ca. 20-60 μL). Zudem sind Messungen über einen weiten Druck- und Temperaturbereich möglich (bis 690 bar und bis 400°C mit KRÜSS-Ausstattung). Nutzer der Labor-Kontaktwinkelmessgeräte von KRÜSS können die Methode verwenden, um mit geringem Aufwand die Güte der Testflüssigkeiten anhand des Oberflächenspannungswertes zu beurteilen.

Hauptanliegen dieses Artikels ist es, die Einflussgrößen auf die Genauigkeit einer PD-Messung aufzuzeigen, um den Anwender in die Lage zu versetzen, Fehler zu vermeiden und ein zuverlässiges Ergebnis zu erhalten..

Messprinzip

An der Spitze einer Kanüle wird ein nach unten hängender Tropfen einer spezifisch schwereren Flüssigkeit innerhalb einer spezifisch leichteren Phase erzeugt (Abb. 1A). Die leichtere Phase ist entweder Luft (Oberflächenspannungsmessung) oder eine andere Flüssigkeit (Grenzflächenspannungsmessung).

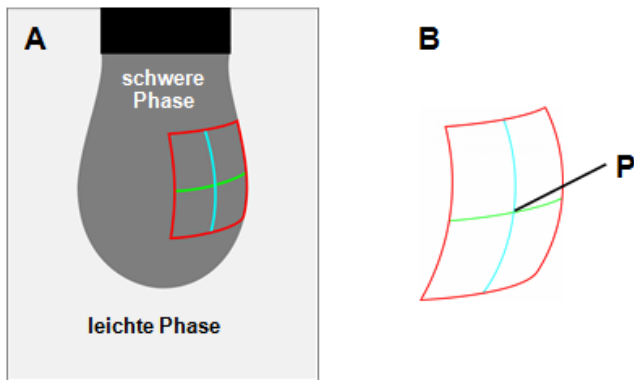


Abb. 1: Hängender Tropfen (A); gekrümmtes Flächensegment (B), die Radien des horizontalen (grün) und vertikalen (blau) Krümmungskreises definieren die Oberflächenkrümmung am Punkt P.

Die Grenzflächenspannung kann alternativ am aufsteigenden Tropfen gemessen werden, wobei die leichte Phase in die schwere dosiert wird.

Aus der Grenzflächenspannung zwischen innerer und äußerer Phase resultiert ein erhöhter Druck im Tropfeninneren. Der Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz Δp und der Grenzflächenspannung wird durch die Laplace-Gleichung (Gl. 1) beschrieben:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Gl. 1})$$

$\Delta p = p_{\text{innen}} - p_{\text{außen}} = \text{Laplace-Druck}$;
 $\sigma = \text{Grenzflächenspannung}$; $R_1, R_2 = \text{Radien der horizontalen und vertikalen Krümmungskreise}$.

Da Flüssigkeiten aufgrund der Grenzflächenspannung die kleinstmögliche Oberfläche ausbilden, sind Tropfen ohne weitere Krafteinwirkung kugelförmig. Unter Schwerkrafteinfluss wird der Tropfen deformiert, weil aufgrund der Gewichtskraft ein hydrostatischer Druck im Inneren des Tropfens erzeugt wird (Gl. 2), der einen Beitrag zum Innendruck liefert und damit nach Gl. 1 Einfluss auf die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 nimmt.

$$\Delta p_{\text{Hyd}} = \Delta \rho \cdot g \cdot l \quad (\text{Gl. 2})$$

$\Delta p_{\text{Hyd}} = \text{hydrostatischer Druck}$; $\Delta \rho = \text{Dichtedifferenz zwischen schwerer und leichter Phase}$;
 $g = \text{Erdbeschleunigung}$; $l = \text{vertikaler Abstand zwischen Messpunkt und Kanülenöffnung}$.

Da der hydrostatische Druck höhenabhängig ist – er ist direkt unter der Kanülenöffnung minimal und nimmt in vertikaler Richtung mit steigendem Abstand zur Kanüle zu – ändert sich auch die Krümmung der Tropfengrenzfläche in vertikaler Richtung. Dadurch entsteht die charakteristische „Birnenform“ eines hängenden Tropfens.

Der Grad der Abweichung von der Kugelform gibt das Verhältnis zwischen der Gewichtskraft des Tropfens und dessen Oberflächenspannung wieder. Bei bekannter Dichtedifferenz zwischen den Phasen kann die Oberflächenspannung aus der Tropfenform berechnet werden [1]. Die Form ist dabei nicht frei skalierbar; vielmehr gehen die realen Abmessungen des Tropfens in die Berechnung ein.

Bei einer Messung wird zunächst der Abbildungsmaßstab des Videobildes erfasst, um die realen Tropfendimensionen zugänglich zu machen. Die Tropfenkontur wird dann aus dem Videobild des dosierten Tropfens per Graustufenanalyse ermittelt. Anschließend wird in einem numerischen Verfahren ein mit B bezeichneter Formparameter variiert, bis die berechnete Tropfenkontur mit der tatsächlichen übereinstimmt. Aus der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ und dem angepassten B-Parameter wird die Grenzflächenspannung σ berechnet.

Durchführung einer Messung

Eine Pendant-Drop-Messung ist einfach und schnell durchführbar. Der folgende Abschnitt schildert die Vorgehensweise und benennt einige leicht zu umschiffende Klippen auf dem Weg zum zuverlässigen Ergebnis.

1. Vorbereitung der Messung

1.1 Gerätestandort

Helles, einstrahlendes Licht und Vibrationen, die den hängenden Tropfen zum Schwingen bringen können, erschweren die Konturanalyse bzw. können zu unerwünschtem Tropfenabriss von der Kanüle führen. Daher sollte auf einen möglichst erschütterungsfreien Stellplatz und auf Abschirmung vor Sonnenlicht oder hellem Raumlicht geachtet werden.

1.2 Wahl des Kanüledurchmessers

Eine für die Messung ausreichende Deformation des Tropfens wird erst bei genügender Tropfengröße erreicht. Aus diesem Grund sollte ein großer Kanüledurchmesser gewählt werden, um entsprechend große Tropfen bilden zu können. Die KRÜSS-Standardkanülen für Pendant Drop mit einem Durchmesser von etwa 1,8 mm sind für die meisten Fluide geeignet. Engere Kanülen sollten nur dann verwendet werden, wenn es aufgrund geringer Oberflächenspannung und/oder hoher Dichtedifferenz der Flüssigkeiten an der Standardkanüle schnell zum Tropfenabriss kommt.

1.3 Bestimmung des Abbildungsmaßstabs

Da das tatsächliche Eigengewicht des Tropfens für die Berechnung eine wesentliche Rolle spielt, muss neben der Dichte und der Erdbeschleunigung (s.u.) auch die absolute Größe des Tropfens bekannt sein. Diese wird anhand des Bildes bestimmt, und daher muss vor der eigentlichen Messung der Abbildungsmaßstab des Bildes anhand eines Objektes mit bekannten Abmessungen bestimmt werden. Der Maßstab ist eine sensible Einflussgröße, die Bestimmung sollte daher mit äußerster Sorgfalt durchgeführt werden.

Als Referenzgröße wird in der Regel der Außendurchmesser der im Bild befindlichen Kanüle verwendet, an deren Spitze der hängende Tropfen gebildet wird. Dieser Durchmesser sollte mit einer Genauigkeit von mindestens 10 µm im unteren, für die Maßstabsbestimmung verwendeten Kanülenbereich gemessen werden, um mögliche höhenabhängige Änderungen des Durchmessers zu eliminieren. Das Messmittel, zum Beispiel eine Bügelmessschraube, sollte so angesetzt werden, dass der Durchmesser quer zur optischen Achse gemessen wird. Auf diese Weise werden Fehler durch eventuelle Abweichungen des Kanülenprofils von der Kreisform ausgeschlossen.

Die Kapillarspitze muss sich vertikal im Bild befinden und darf nicht verkippt sein. Abb. 2 zeigt deutlich, dass eine schräg im Bild befindliche Kanüle zu einem erheblichen Fehler des Vergrößerungsfaktors führt und somit eine signifikante Fehlerquelle für das Ergebnis darstellt.

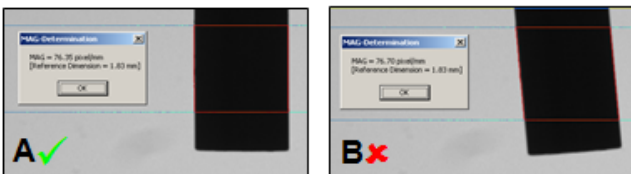


Abb. 2: Einfluss der Nadelverkipfung auf den Vergrößerungsfaktor. Bei (A) wird ein korrekter Faktor gemessen; bei (B) weicht das Ergebnis um 0,5% ab.

Die Kontur der Kanüle sollte gut sichtbar sein und scharf abgebildet werden. Für die Abbildungsgröße kann als Daumenregel gelten, dass die Breite der Kanülenkontur mindestens 10% der Bildgesamtbreite betragen sollte. Andernfalls wird der Maßstab zu klein, und die Größenauflösung für die Messung verschlechtert sich.

Die maximale Breite der Kanülenabbildung wird dadurch limitiert, dass auch der dosierte Tropfen noch ganz im Bild sein muss.

Die beiden Messlinien zur Maßstabsbestimmung sollten in einem Abstand von mindestens 20 Pixeln voneinander gesetzt werden (Abb. 3), und zwar auf der Höhe, an welcher der Durchmesser bestimmt wurde.

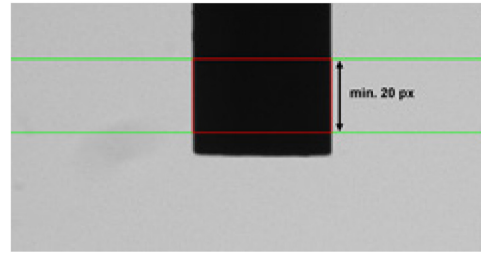


Abb. 3: Geeigneter Abstand zwischen den beiden Messlinien für die Maßstabsbestimmung

Da die optimale Kanülenbreite im Bild und die geeigneten Bildeinstellungen oft erst nach der Tropfendosierung bekannt sind, wird auch die Maßstabsbestimmung häufig nach der Dosierung und Bildeinstellung und unmittelbar vor der eigentlichen Messung durchgeführt. Auf jeden Fall ist nach jeder Änderung der im Folgenden beschriebenen Bildeinstellung eine Neubestimmung des Abbildungsmaßstabs zwingend erforderlich.

1.4 Erzeugung des hängenden Tropfens und Optimierung des Tropfenbildes

Der Tropfen muss für die PD-Analyse signifikant durch die Schwerkraft deformiert sein; die Tropfenform muss deutlich von der einer Kugel abweichen. Wenn sich der Tropfen kurz vor dem Abriss von der Kanülenspitze befindet, weist er im Regelfall die günstigste Deformation auf. Um einen vorzeitigen Tropfenabriss zu vermeiden, sollte der Tropfen möglichst langsam und erschütterungsarm dosiert werden. Abb. 4 zeigt jeweils einen Tropfen mit geeigneter und einen mit zu geringer Deformation.

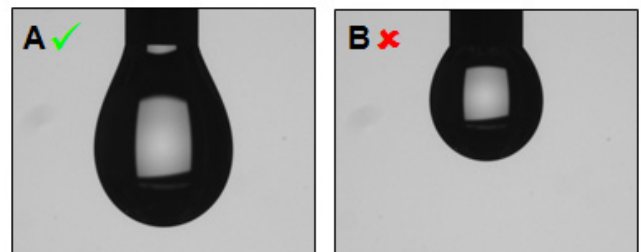


Abb. 4: Ausreichend (A) und zu wenig (B) deformierter hängender Tropfen.

In Analogie zur Kanülenbreite im Bild wird für genaue Messungen ein genügend groß abgebildeter Tropfen benötigt, denn mit steigender Vergrößerung der Tropfenkontur steigt die Anzahl der Bildpunkte, die für die Analyse zur Verfügung stehen. Daher sollten Tropfen und Kanüle zusammen das Bild in vertikaler Richtung möglichst vollständig ausfüllen (Abb. 5).

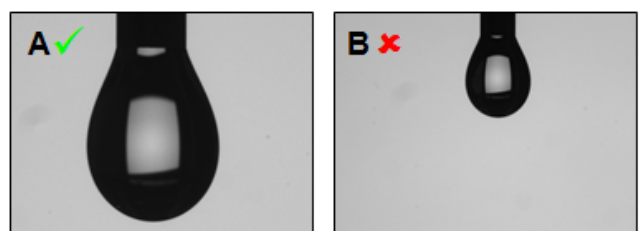


Abb. 5: Tropfen in richtiger (A) und zu geringer (B) Vergrößerung.

Nach der Vergrößerung sollte die Schärfe des Bildes optimiert werden, da Unschärfe zu einer weniger genauen Konturerkennung durch die Software führt. Abb. 6 zeigt jeweils ein hinreichend scharfes und ein unscharfes Bild.

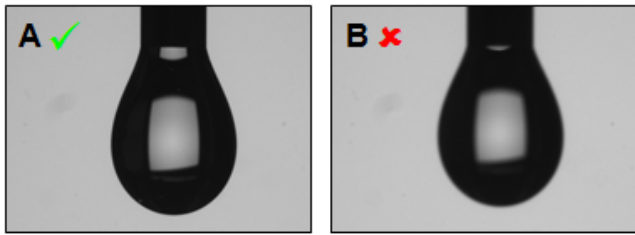


Abb. 6: Richtige (A) und falsche (B) Fokus-Einstellung.

Auch die Stärke der Hintergrundbeleuchtung sollte optimiert werden. Bei zu geringer Lichtintensität wird der Kontrast zwischen Hintergrund und Tropfen zu schwach, wodurch die Konturerkennung durch die Software fehlerhaft oder sogar unmöglich wird. Eine zu starke Hintergrundbeleuchtung kann hingegen zu einer Überstrahlung des Tropfens führen. Der Tropfen erscheint dann schmaler, als er eigentlich ist. Abb. 7 zeigt den Einfluss der Beleuchtung auf den Kontrast zwischen Tropfen und Hintergrund.



Abb. 7: Tropfenbild mit geeigneter (A), zu dunkler (B) und zu heller (C) Hintergrundbeleuchtung.

Als Richtwert für die Beleuchtungsstärke gilt, dass der Graustufenwert des dunklen Teils des Tropfens maximal 40 und der der umgebenden Phase 170-200 beträgt (Abb. 8).

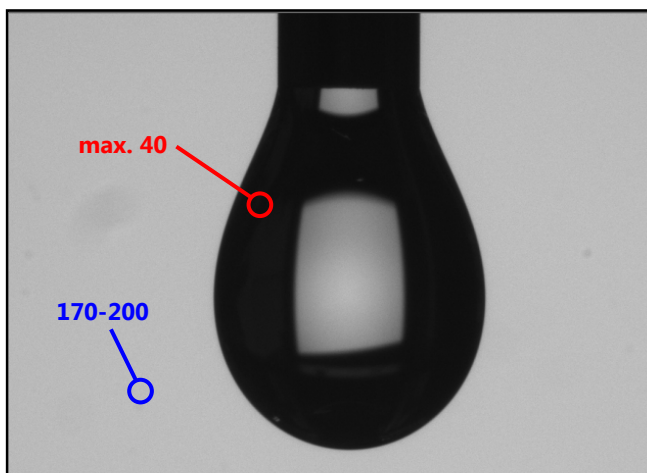


Abb. 8: Grauwerte des Tropfens und der umgebenden Phase bei optimierter Beleuchtung.

1.5 Ausschließen von Verdunstungseffekten

Bei flüchtigen Flüssigkeiten oder Probenkomponenten sollten Vorkehrungen gegen Verdunstung getroffen werden. Ansonsten verliert der Tropfen an Volumen und damit möglicherweise seine optimal deformierte Form. Bei Lösungen oberflächenaktiver Substanzen kann sich außerdem deren Oberflächenkonzentration und damit die Oberflächenspannung ändern, so dass kein konstanter Messwert erhalten wird.

Abhilfe schafft die Messung in einer abgedeckten Glas-
küvette, auf deren Boden sich einige Tropfen der zu analysierenden Flüssigkeit befinden. Da der Dampfdruck in der gefüllten Küvette annähernd dem der Tropfen-
umgebung entspricht, wird die Verdunstung zurück-
gedrängt. Die Messung in der Küvette schützt außerdem den Tropfen vor Erschütterungen durch Luftströmungen und kann daher auch für nicht flüchtige Proben sinnvoll sein.

1.6 Erfassen des stationären Wertes

Die oben angesprochene zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung kann auch ohne Verdunstung bei Tensiden auftreten, die nur langsam an die Grenzfläche migrieren. Bei hochviskosen Flüssigkeiten kann aufgrund der langsamen Fließgeschwindigkeit die Ausbildung der endgültigen Tropfenform einige Zeit in Anspruch nehmen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, die Grenz- oder Oberflächenspannung zeitabhängig zu messen und den stationären Wert als Ergebnis zu werten.

2. Durchführung der Tropfenkonturanalyse

Ungenauigkeiten bei der Messung können auch aus falschen Einstellungen in der Software resultieren oder bei der Durchführung der Konturanalyse entstehen. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt werden, wo die Fehlerquellen bei der Durchführung einer Messung liegen.

2.1 Erforderliche Systemparameter

Um eine PD-Messung durchführen zu können, müssen die Dichten der schweren und leichten Phase sowie der Wert für die Erdbeschleunigung in der Software hinterlegt werden. Für die Dichten der beteiligten Phasen müssen die Werte bei der jeweiligen Messtemperatur verwendet werden. Bei Oberflächenspannungsmessungen sollte auch die zwar geringe, aber doch das Ergebnis beeinflussende Dichte der umgebenden Luft eingetragen werden.

Für die Erdbeschleunigung ist in der Software zunächst der internationale Standardwert von $9,80665 \text{ m/s}^2$ eingetragen. Dieser sollte durch den lokalen Wert des Aufstellortes ersetzt werden, der in der Regel bei nationalen physikalischen Instituten in Erfahrung gebracht werden kann.

2.2 Empfindlichkeit der Konturerkennung in der Analyse-Software

Die Empfindlichkeit der Konturerkennung drückt sich in der ermittelten Graustufendifferenz aus, die als Übergang zwischen Tropfen und umgebender Phase bewertet wird. Bei scharfen Tropfenbildern mit gutem Kontrast wird ein Wert um 30 empfohlen – die Standardeinstellung für „Profile Detection“ in der KRÜSS-Software. Bei schlecht erkennbaren Phasenübergängen kann der Wert herabgesetzt werden. Bei Fehleinstellungen der Empfindlichkeit kann die Software das Tropfenprofil nicht oder nicht korrekt ermitteln (Abb. 9). Ist dies der Fall, muss der Wert in der Software angepasst werden, bis die Tropfenkontur korrekt erkannt wird.

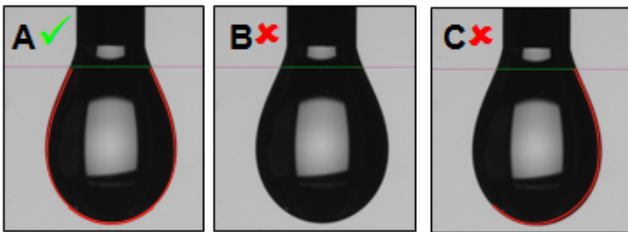


Abb. 9: Einfluss des Werts für „Profile Detection“ auf die Konturerkennung; (A) Wert richtig, Kontur komplett gefunden; (B) Wert zu niedrig, keine Kontur gefunden; (C) Wert zu hoch, Kontur nur teilweise gefunden.

2.3 Setzen der Basislinie für die Analyse

Mit der Basislinie wird festgelegt, welcher Teil der Tropfenkontur für die Konturanalyse verwendet wird. Ein zuverlässiges Ergebnis kann daher nur erhalten werden, wenn diese Linie auf die richtige Höhe über die Tropfenkontur gelegt wird. Generell gilt, dass die Basislinie so nah wie möglich an die Kanülenspitze gelegt werden sollte, jedoch weit genug von ihr entfernt sein muss, um den Teil der Tropfenkontur auszuschließen, dessen Form durch den Kontakt mit der Kanüle beeinflusst wird.

Ob die Basislinie richtig gelegt wurde, kann danach beurteilt werden, ob die durch die Software generierte Fitlinie die Kontur des gesamten Tropfens korrekt abbildet (Abb. 10A). Ist dies der Fall, kann davon ausgegangen werden, dass die Konturanalyse zuverlässig ist.

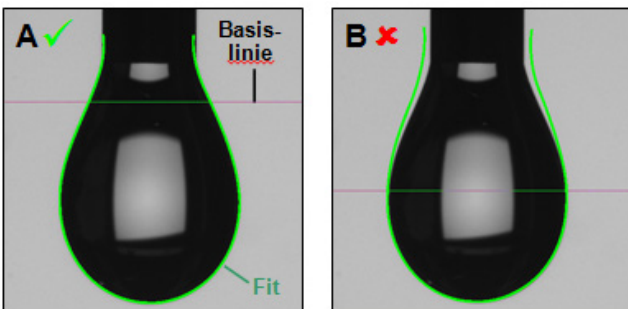


Abb. 10: (A) Fit bildet Tropfenkontur korrekt ab und liefert genaues Ergebnis; (B) Fit weicht deutlich von Tropfenkontur ab und liefert ein fehlerbehaftetes Ergebnis.

Kommt es zu signifikanten Abweichungen zwischen Fit und Tropfenkontur (Abb. 10B), sollte die Basislinie in ihrer Position verändert werden, bis diese Abweichung verschwindet.

Um die Vergleichbarkeit von Messergebnissen zu gewährleisten, empfiehlt es sich, alle in die Berechnung eingehenden Größen in das Messprotokoll aufzunehmen: die Erdbeschleunigung, die Dichtewerte der Phasen, den Nadeldurchmesser und den Abbildungsmaßstab.

Zusammenfassung

Die Pendant-Drop-Messung ist als optisches Verfahren eine genaue und mit geringem Aufwand durchführbare Messmethode. Sie beruht auf der Analyse der Kontur eines unter Schwerkrafteinfluss deformierten, hängenden Tropfens, bei der mit Hilfe einer numerischen Anpassung des Formparameters B die Grenz- oder Oberflächenspannung aus der Tropfenform berechnet wird.

Zur Bestimmung der realen Tropfendimensionen aus dem Tropfenbild wird die Dosierkanüle als Referenzobjekt verwendet. Deren genaue Durchmesserbestimmung, abgebildete Größe und vertikale Lage haben ebenso Einfluss auf die Genauigkeit wie die Größe, Schärfe und Helligkeit des Tropfenbildes.

Von zentraler Bedeutung ist auch die reale Größe des Tropfens, da nur durch ein genügend großes Eigen-gewicht die für die Messung nötige Deformation, die Abweichung von der Kugelform, vorliegt.

Physikalische Randbedingungen wie die Dichte der Tropfenflüssigkeit und der umgebenden Phase sowie der lokale Wert der Erdbeschleunigung müssen genau ermittelt werden. Die Messung verfälschende Einflüsse wie Erschütterungen, störendes Außenlicht oder Probenverdunstung können durch geeignete Aufstellbedingungen und die Dosierung innerhalb einer Küvette vermieden werden.

Für die Konturanalyse selbst muss zunächst eine geeignete Empfindlichkeit für die Suche des Phasenübergangs eingestellt werden. Für die Basislinie, die den durch Kanülenkontakt deformierten Teil des Tropfens von dem zu analysierenden Bereich trennt, muss eine gute Höhenlage gefunden werden. Das wichtigste Kriterium hierfür ist der Grad der Übereinstimmung zwischen optischer und berechneter Konturlinie

Literatur

[1] Song B, Springer J.: J Colloid Interface Sci. 1996 Dec 1;184 (1):77-91.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>