

## MASTER

### De oscillerende-bellen-methode : verdere ontwikkeling en nadere beschouwingen

van Santvoort, Jan

*Award date:*  
1987

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

De oscillerende-bellen-methode:  
verdere ontwikkeling en nadere  
beschouwingen.

Jan van Santvoort

Technische Universiteit Eindhoven  
Faculteit der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Analyse van Fysische Meetmethoden  
Afstudeerbegeleider: Dr. Ir. P. Gieles  
Afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. J. Poulis  
November 1987

In dit afstudeerverslag wordt het werk aan de oscillerende-bellenmethode beschreven. Dit is een meetmethode om de dynamische eigenschappen van surfactants te meten. Surfactants zijn stoffen welke spontaan adsorberen aan, bijvoorbeeld, het grensvlak water-lucht. De oppervlaktespanning welke dan heerst is afhankelijk van de oppervlaktekonzentratie. Deze kan onder andere gevarieerd worden door de grootte van het oppervlak te veranderen.

In de oscillerende-bellenmethode wordt de oppervlaktespanning bepaald door de belstraal  $r$  en de Laplace-druk  $\Delta p_L$  te meten. De Laplace druk is bij een bolvormig oppervlak gelijk aan  $2\sigma/r$ , waarbij  $\sigma$  de oppervlaktespanning is.

Aan het bestaande systeem zijn enkele verbeteringen aangebracht. Met name de koppeling van de opstelling aan een computer en de verbetering van de terugkoppeling voor het konstant houden van de gemiddelde belgrootte hebben de opstelling veel bruikbaar gemaakt.

Hierna zijn een aantal metingen verricht die vergeleken zijn met overeenkomstige metingen in de zgn. Langmuir-Wilhelmy-methode. Er is gepoogd een verklaring te geven voor de gekonstateerde verschillen.

SAMENVATTING	i
INHOUDSOPGAVE	ii
1. INLEIDING	1
1.1. Oppervlaktespanning en de Wet van Laplace	1
1.2. Achtergrond van het onderzoek	3
1.3. Het waarom van de oscillerende-bellen-methode	6
2. DE OUDE OPSTELLING	8
2.1. Inleiding	8
2.2. Het meten van de belgrootte	9
2.3. Het meten van de druk	11
2.4. Het veranderen van het belvolume	13
2.5. De overige onderdelen	14
3. FOUTENBRONNEN EN VERBETERINGEN	16
3.1. Koppeling met de computer	16
3.2. De terugkoppeling	18
3.3. Eisen voor het materiaal van het capillair	21
3.4. Fouten ten gevolge van vervormingen van de bel	24
3.5. Optimalisering van de opstelling	29
4. METINGEN MET DE OSCILLERENDE-BELLEN-METHODE	34
4.1. Metingen aan vloeistoffen zonder monolaag	34
4.2. Metingen aan surfactants	36
4.3. Vergelijking met de Langmuir-Wilhelmy-methode	44
5. KONKLUSIES EN AANBEVELINGEN	49
REFERENTIES	52
APPENDIX 1: REALISATIE VAN DE TERUGKOPPELING	54
TOT SLOT	57

### 1.1 Oppervlaktespanning en de wet van Laplace

Bij de overgang tussen twee fasen (bv. vloeistof en gas) komen we een grensvlak tegen. Zo'n grensvlak heeft eigenschappen die typerend zijn voor deze overgang. Eén van de belangrijkste eigenschappen is de grensvlakspanning (in het geval van de overgang van vloeistof of vaste stof naar een gasfase ook wel oppervlaktespanning genoemd). De oppervlaktespanning  $\sigma$  is te beschouwen als de kracht (per lengte-eenheid) die het oppervlak zo klein mogelijk houdt. Een eenvoudige, en mede daardoor niet volledige, verklaring voor dit fenomeen volgt hieronder.

Het optreden van oppervlaktespanning kan verklaard worden met het feit dat een molecuul aan het oppervlak een ander aantal bindingen met zijn omgeving kan aangaan dan een molecuul onder het oppervlak (zie figuur 1.1).

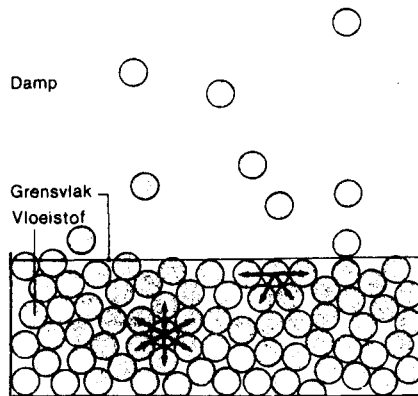


Fig. 1.1: Molekullen onder het oppervlak ondervinden een resulterende kracht nul als gevolg van aantrekking door buurmolekullen. Voor molekulen in het oppervlak resteert een resultante omlaag [Koo 80].

De molekulen aan het oppervlak ondervinden hierdoor een kracht omlaag, wat zich uit in een neiging om het oppervlak zo klein mogelijk te

houden. Deze kracht werkt daarom als een kontraktiekracht in het oppervlak.

Dit alles impliceert dat er arbeid verricht moet worden als we een oppervlak willen vergroten. Deze arbeid  $\Delta W$  is gelijk aan:

$$\Delta W = \sigma \cdot \Delta A \quad (1.1)$$

waarin  $\Delta A$  de oppervlakteverandering is.

Dit betekent dat de vrije energie van het oppervlak toeneemt door vergroting van het oppervlak. De oppervlaktespanning kan dus ook beschouwd worden als de vrije energie per oppervlakte-eenheid.

### *De wet van Laplace*

We beschouwen nu een luchtbelletje onder water. Door de oppervlaktespanning zal het belletje de neiging hebben om zijn oppervlak te verkleinen. Dit wordt in een evenwichtssituatie tegengegaan doordat de druk in het belletje groter is dan in de vloeistof. Er heerst dus een drukverschil  $\Delta p_L$  over de belwand.

Als we nu de belstraal  $r$  met een bedrag  $dr$  willen veranderen, spelen twee processen een rol. Ten eerste verandert de vrije energie van het oppervlak omdat de grootte van het oppervlak verandert. Hiervoor is arbeid nodig, gelijk aan:

$$dW_1 = \sigma \cdot dA = \sigma \cdot d(4\pi r^2) = 8\pi\sigma r dr \quad (1.2)$$

Deze arbeid wordt geleverd door de drukkrachten in het belletje. De druk in het afgesloten belletje verandert namelijk omdat het volume verandert. Dit levert arbeid volgens:

$$dW_2 = \Delta p_L \cdot dV = \Delta p_L \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 \Delta p_L dr \quad (1.3)$$

Als een nieuw evenwicht ontstaat, compenseren  $dW_1$  en  $dW_2$  elkaar zodat geldt:

$$4\pi r^2 \Delta p_L dr = 8\pi\sigma r dr \quad (1.4)$$

ofwel 
$$\Delta p_L = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (1.5)$$

Dit is de wet van Laplace voor een bolvormig oppervlak.

Als het oppervlak niet bolvormig is, kunnen we op ieder punt van het oppervlak twee kromtestralen  $r_1$  en  $r_2$  onderscheiden. Analooq is dan

af te leiden dat geldt [Har 77]:

$$\Delta p_L = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.6)$$

## 1.2 Achtergrond van het onderzoek

Bepaalde stoffen zullen, als ze in water gebracht worden, adsorberen aan het oppervlak. Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door de bouw van de molekulen waar deze stoffen uit bestaan. Deze hebben een hydrofiele kopgroep en één of meer hydrofobe staarten. Deze staarten zullen zich van de watermolekulen willen afkeren terwijl de kopgroepen er naar toe gericht zijn. Deze situatie kan zich uiteraard alleen aan het oppervlak voordoen. Omdat deze stoffen het oppervlak opzoeken worden ze wel surface-active-agents (surfactants) genoemd.

Omdat de interaktiekrachten tussen surfactantmolekulen kleiner zijn dan tussen watermolekulen zal de oppervlaktespanning door adsorptie van surfactantmolekulen dalen. Deze daling zal groter worden naarmate er meer surfactantmolekulen adsorberen en dus de oppervlaktekonzentratie toeneemt. Op gelijke wijze zal, als een vast aantal surfactantmolekulen aan het oppervlak aanwezig is, de oppervlaktespanning dalen wanneer het oppervlak verkleind wordt.

In gezonde longen komt ook surfactant voor. Dit zorgt ervoor dat bij uitademing (dus verkleining van het longoppervlak en van de straal van de longblaasjes) de oppervlaktespanning daalt.

Wanneer geen longsurfactant aanwezig is (bv. bij te vroeg geboren babies) zal de oppervlaktespanning niet dalen bij uitademing. Uit de wet van Laplace (1.5) volgt dan dat het drukverschil over de wand van het longblaasje relatief groot moet zijn. Aangezien deze druk in de praktijk niet zo groot is, kan de afwezigheid van goed longsurfactant leiden tot samenklappen van de longblaasjes. De exacte functie van

longsurfactant is gekompliceerder dan dit en nog niet geheel doorgrond, maar dit is in een notedop waar het op neer komt.

Eén van de mogelijkheden om deze (uiteindelijk soms fatale) verschijnselen tegen te gaan is het toedienen van (kunstmatig) longsurfactant. Er wordt daarom op verschillende plaatsen op de wereld onderzoek verricht om een goed kunstmatig surfactantpreparaat te ontwikkelen.

Het is dan noodzakelijk dat de eigenschappen van natuurlijke en kunstmatige surfactants en hun componenten goed bepaald kunnen worden. Veel informatie kan gehaald worden uit grafieken waarin de oppervlaktespanning  $\sigma$  uitgezet is tegen de grootte van het oppervlak  $A$  (de zgn.  $\sigma$ - $A$  krommen). Een voorbeeld hiervan is gegeven in figuur 1.2.

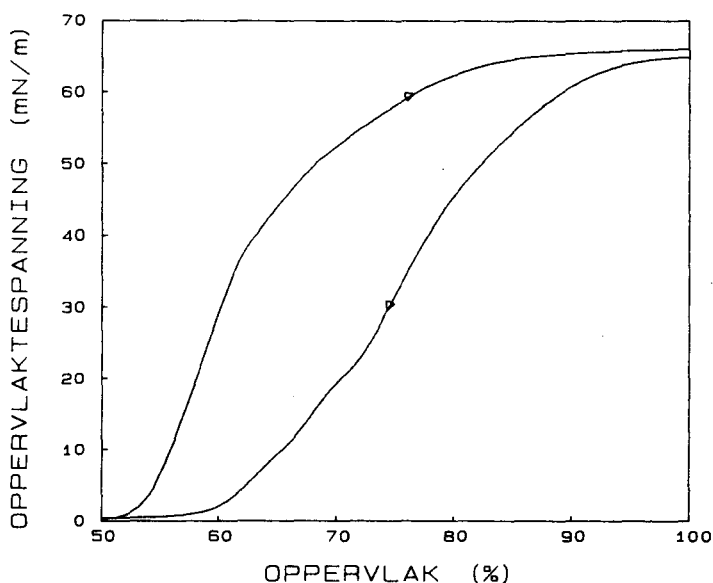


Fig. 1.2:  $\sigma$ - $A$  kromme voor DPPC (het belangrijkste bestanddeel van longsurfactant) bij een temperatuur van  $21^{\circ}\text{C}$  en een cyclusduur van 60 s, gemeten met de Langmuir-Wilhelmy-methode.

De methode die het meest gebruikt wordt om dit soort krommen te meten is de Langmuir-Wilhelmy-methode (zie figuur 1.3).



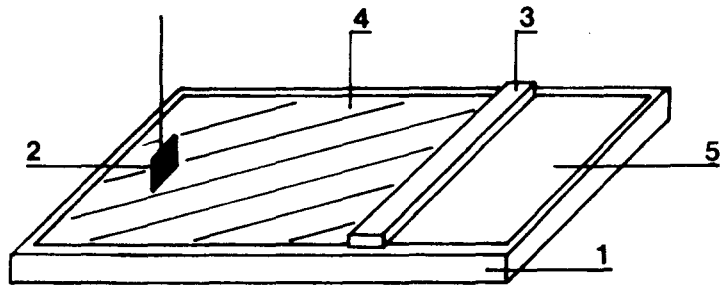


Fig. 1.3: Schematische weergave van de Langmuir-Willhelmy-methode. 1 = teflon trog, 2 = Willhelmy-plaatje, 3 = barrière, 4 = monolaag, 5 = water

De oppervlaktespanning wordt in deze methode gemeten met een Willhelmyplaatje. De onderkant van dit plaatje hangt in het oppervlak waardoor er een meniscus tegenop gaat staan. Afgezien van de zwaartekracht en dergelijke wordt er dan aan het plaatje getrokken met een kracht  $F_{\sigma}$  welke gelijk is aan:

$$F_{\sigma} = Q \cdot \sigma \cdot \cos\theta \quad (1.7)$$

Hierin is  $Q$  = de omtrek van de horizontale doorsnede van het plaatje en  $\theta$  = de kontakthoek tussen het plaatje en de meniscus. Het oppervlak wordt gevarieerd door de barrière te verplaatsen.

Een andere methode is de oscillerende-bellen-methode (zie figuur 1.4).

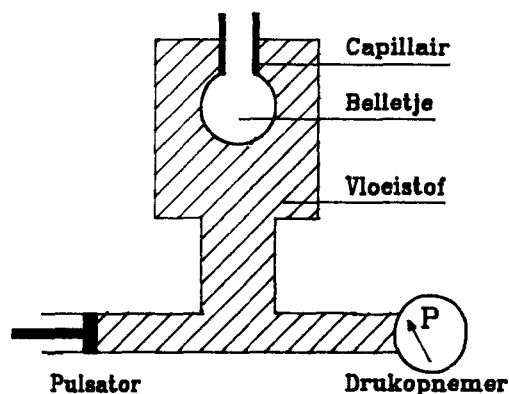


Fig. 1.4: Principe van de oscillerende-bellen-methode.

Bij deze methode wordt aan een capillair een luchtbelletje

getrokken. Als het belletje bolvormig is, geldt volgens de wet van Laplace dat  $\Delta p_L = 2\sigma/r$ . We kunnen dus de oppervlaktespanning bepalen door de belstraal en de druk over de belwand te meten. Met behulp van de pulsator kan de belgrootte gevarieerd worden.

### 1.3 Het waarom van de oscillerende-bellen-methode

De oscillerende-bellen-methode is voor het eerst gebruikt door Adams en Enhörning in 1966 [Ada 66]. Er zijn volgens hen een aantal redenen om deze methode te verkiezen boven de Langmuir-Wilhelmy-methode. Deze redenen zijn hieronder weergegeven, samen met een aantal andere die later toegevoegd zijn ([Sla 71], [Enh 77], [Ste 87]). In de loop van dit verslag zal nog teruggekomen worden op de juistheid van deze argumenten.

- De afmetingen van het systeem zijn kleiner. Hierdoor zijn maar kleine hoeveelheden surfactant nodig (het oppervlak in de Langmuir-Wilhelmy-methode is ongeveer 1000 maal zo groot als het oppervlak in de oscillerende-bellen-methode).

Een andere konsekwentie van deze kleine afmetingen is dat bij hogere frekwenties gemeten kan worden. Immers, bij de Langmuir-Wilhelmy-methode moet een barrière over een vrij grote afstand verplaatst worden. Aangezien deze verplaatsing aan een maximale snelheid gebonden is, bestaat er ook een vrij lage maximale frekwentie voor deze methode. Bij de oscillerende-bellen-methode zijn de noodzakelijke verplaatsingen veel kleiner zodat hogere frekwenties mogelijk zijn.

Tot slot is, door de kleine afmetingen van het geheel, de temperatuur beter in de hand te houden.

- Bij de Langmuir-Wilhelmy-methode is sprake van een bewegende barrière. In de praktijk blijkt dat vaak surfactant weglekt langs de barrière.

Verder verdeelt de barrière het oppervlak in twee delen. Het is dan mogelijk dat surfactantmolekulen die naar de bulk diffunderen terecht komen aan de andere kant van de barrière en hier aan het

oppervlak adsorberen. Dit is ook een vorm van lek van surfactant.

Deze twee verschijnselen kunnen zich bij de oscillerende-bellenmethode niet voordoen.

- Bij gebruik van een Wilhelmyplaatje hebben we te maken met een meniscus die met een bepaalde kontakthoek aansluit op het plaatje. Over het algemeen is deze kontakthoek niet bekend en verandert hij tijdens de meting (afhankelijk van de waarde van de oppervlaktespanning en de richting waarin de barrière beweegt). Dit geeft volgens (1.7) een onzekerheid in de waarde van de gemeten oppervlaktespanning [Kei 87]. Bij de oscillerende-bellenmethode wordt de meting niet beïnvloed door kontakthoekverschijnselen.
- Bij de oscillerende-bellenmethode staat het oppervlak alleen in contact met de buitenlucht via een dun capillair. De kans op vervuiling van het oppervlak is daardoor kleiner dan bij de Langmuir-Wilhelmy-methode.
- Het luchtbelletje van de oscillerende-bellenmethode lijkt meer op de longalveolen dan het platte vlak van de Langmuir-Wilhelmy-methode. De meetresultaten van de oscillerende-bellenmethode zullen dan ook relevanter zijn voor het longsurfactantonderzoek.
- De bel wordt momentaan over het gehele oppervlak gekomprimeerd en geëxpandeerd, anders dan bij de Langmuir-Wilhelmy-methode waarbij kompressie en expansie vanuit één zijde van het oppervlak plaatsvinden, wat aanleiding kan geven tot een inhomogene oppervlaktespanning.
- Het Wilhelmyplaatje wat bij de Langmuir-Wilhelmy-methode gebruikt wordt, verstoort het oppervlak en kan zodoende het proces wat gemeten moet worden beïnvloeden. Bij de oscillerende-bellenmethode is dit niet het geval.
- Het oppervlak bij de Langmuir-Wilhelmy-methode verandert van vorm als de barrière beweegt, immers, de verhouding tussen lengte en breedte verandert. Hierdoor ontstaan afschuivingskrachten in het oppervlak. Het oppervlak bij de oscillerende-bellenmethode verandert niet van vorm.

2.1 Inleiding

In de vakgroep Analyse van Fysische Meetmethoden van de TU Eindhoven is een opstelling gebouwd volgens de oscillerende-bellenmethode [Ste 87]. Aan deze opstelling is onderzoek verricht naar een

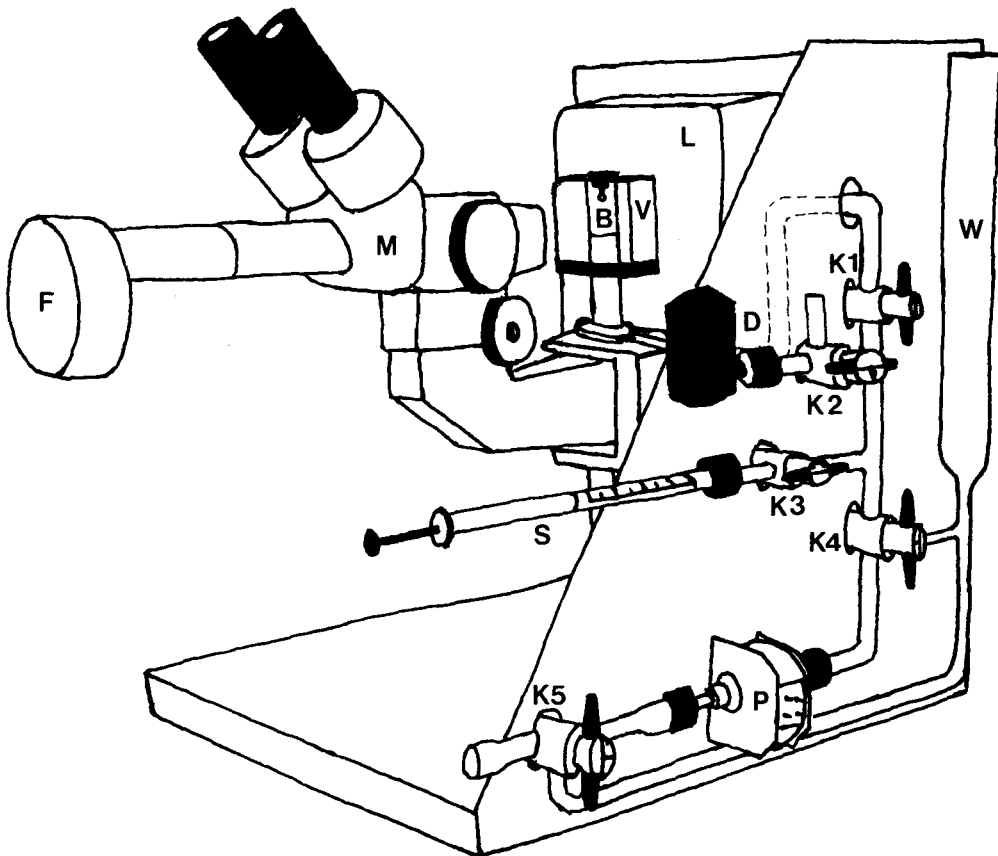


Fig. 2.1: Schematische tekening van de oude opstelling volgens de oscillerende-bellenmethode. M = mikroskoop, F = huis van de fotodiode, B = bellenkamertje, V = verwarmingsbadje, L = belichting, D = drukopnemer, S = mikrosput, K = kraan, W = waterkolom voor ijking en compensatie, P = pulsator.

aantal aspecten van deze methode. Deze opstelling moest daarom aan de volgende eisen voldoen:

- Het oppervlak moet gevarieerd kunnen worden met verschillende snelheden en kompressieverhoudingen;
- Grootheden als belstraal, beloppervlak, druk over de belwand en oppervlaktespanning moeten continu en momentaan uitgelezen kunnen worden om  $\sigma$ -A curves te kunnen meten;
- Er moet een terugkoppelsysteem zijn om de gemiddelde belgrootte konstant te kunnen houden;
- De vloeistof in het bellenkamertje moet op de gewenste temperatuur gebracht en gehouden kunnen worden.

De opstelling zoals die gerealiseerd is aan de hand van deze eisen is getekend in figuur 2.1. De verschillende onderdelen worden in de volgende paragrafen behandeld.

## 2.2 Het meten van de belgrootte

De bel bevindt zich in een bellenkamertje. Dit is een hol perspex cilindertje waar van bovenaf een dekseltje met capillair in geschroefd kan worden (figuur 2.2). Om optische vervorming van het belletje door het cilindrische kamertje tegen te gaan, is het kamertje omgeven door een rechthoekig badje dat gevuld is met water.

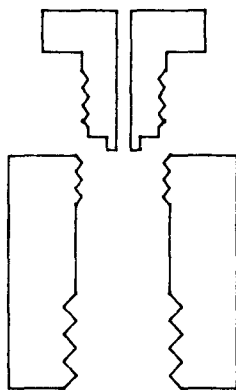


Fig. 2.2: Tekening van het bellenkamertje met capillair-dekseltje

Het kamertje wordt van achter belicht met behulp van de

mikroskoopbelichting (L in fig. 2.1). Hiervoor zijn twee mogelijkheden:  
1 Helderveldbelichting: dit houdt in dat de bel van achter belicht wordt met een evenwijdige bundel licht. Een deel van het licht kan ongehinderd langs de bel, een ander deel valt op de bel en zal hierdoor verstrooid worden. Het verstrooide deel komt voor het grootste deel niet op de mikroskoop terecht. De bel wordt daarom afgebeeld als een donkere vlek op een lichte achtergrond (figuur 2.3).

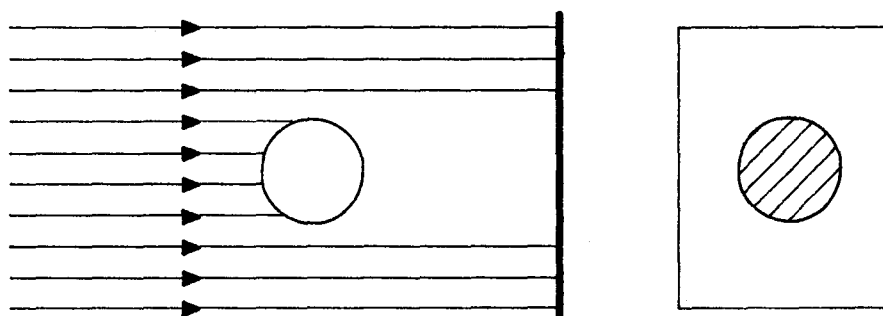


Fig. 2.3: Schematische weergave van de helderveldbelichting.

2 Donkerveldbelichting: de bel wordt nu belicht met een lichtkegel, dus alleen schuin van achter. De bel bevindt zich in de top van deze kegel. Er komt nu alleen licht in de mikroskoop dat verstrooid wordt door de bel. De bel wordt daarom afgebeeld als een lichte vlek op een donkere achtergrond (figuur 2.4).

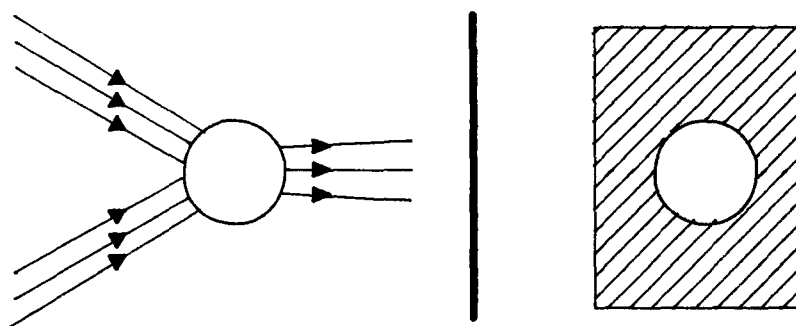


Fig. 2.4: Schematische weergave van de donkerveldbelichting.

In de praktijk bleek dat de helderveldbelichting betere resultaten opleverde qua lineairiteit en gevoeligheid. Er is verder dan ook gebruik gemaakt van deze manier van belichten.

### *Fotodiode*

Het licht dat wordt ingevangen in de derde buis van de stereomikroskoop (Olympus X-TR) valt op de fotodiode (United Detector Technology S100, oppervlak  $100 \text{ mm}^2$ ) die achter het oculair gemonteerd is. Als de helderveldbelichting gebruikt wordt, zal, zoals hierboven aangegeven is, minder licht op de fotodiode vallen naarmate de bel groter wordt. De spanning over de fotodiode zal dan dalen.

De spanning over de fotodiode wordt versterkt en voorzien van een offset. Als de helderveldbelichting wordt toegepast, wordt het teken van de spanning ook nog omgekeerd zodat een groter wordende bel correspondeert met een toenemende spanning.

Ijking van de fotodiode vindt plaats met behulp van één van de andere mikroskoopocularen waarin een schaalverdeling is aangebracht. Hierbij worden offset en versterking zo ingesteld dat de juiste belstraal en oppervlak van de beldoorsnede op twee displays weergegeven worden.

Het beloppervlak kan nu bepaald worden uit de gemeten belstraal. Dit oppervlak is niet gelijk aan  $4\pi r^2$ , omdat de bel niet volledig is ter plaatse van het capillair. Er moet dus gecorrigeerd worden voor het ontbrekende poolkapje. Het werkelijke oppervlak is [Gie 87]:

$$A = 2\pi r^2 \left(1 + \sqrt{1 - r_c^2/r^2}\right) \quad (2.1)$$

Hierin is  $r_c$  de straal van het capillair.

### 2.3 Het meten van de druk

De druk wordt gemeten met een halfgeleider drukopnemer (Honeywell Microswitch 142 PC-01-D). De kompliantie ( $\partial V/\partial p$ ) van deze drukopnemer is verwaarloosbaar (ongeveer  $5 \cdot 10^{-8} \text{ ml/Pa}$ ). Aangezien de drukopnemer op een andere hoogte is aangebracht dan het capillair meten we ook een

drukcomponent, veroorzaakt door de hydrostatische druk. Deze component is ook nog ten dele afhankelijk van de grootte van de bel omdat het middelpunt van de bel zakt als de bel groter wordt (zie figuur 2.5).

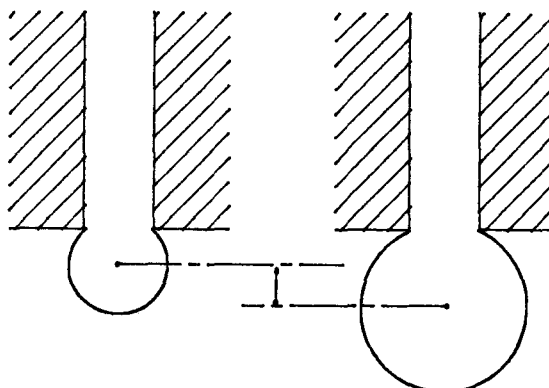


Fig. 2.5: Omdat de hoogte van het middelpunt van de bel verandert als de belgrootte verandert, wordt ook de hydrostatische druk anders.

De druk is dus in feite opgebouwd uit drie componenten:

- 1 De Laplacedruk  $\Delta p_L = 2 \cdot \sigma / r$ ;
- 2 De statische component van de hydrostatische druk, gelijk aan  $\rho \cdot g \cdot h$ , waarbij  $h$  de verticale afstand is tussen de drukopnemer en de onderkant van het capillair;
- 3 De component van de hydrostatische druk die afhankelijk is van de belgrootte. Deze is volgens Steeghs [Ste 87] gelijk aan  $\rho \cdot g \cdot r \cdot \cos(\arcsin(r_c / r))$ .

Het ijken van de gevoeligheid van de drukopnemer gebeurt met behulp van de waterkolom W (figuur 2.1). Deze wordt via kraan K4 in contact gebracht met de drukopnemer. Door nu het waternivo in de kolom te variëren en daarbij de uitgangsspanning van de drukopnemer te meten kunnen we de gevoeligheid bepalen.

Er zijn twee manieren om de offset te ijken, waarbij voor de statische component van de hydrostatische druk ( $\rho gh$ ) gecorrigeerd wordt. Ten eerste kan met behulp van het mikroskoopoculair met schaalverdeling de hoogte van de onderkant van het capillair bepaald worden. Als dan het bellenkamertje verwijderd wordt en het verwarmingsbadje tot dit nivo gevuld, dan kunnen we het nulnivo voor de



druk vastleggen.

Ten tweede kunnen we bij een bel zonder monolaag voor verschillende waarden van de straal de druk meten. Deze bestaat dan uit de bovengenoemde drie componenten:

$$\Delta p_m = 2\sigma/r + \rho g(h - r \cdot \cos(\arcsin(r_c/r))) \quad (2.2)$$

Hierin is  $\Delta p_m$  de gemeten druk. Dit is ook te schrijven als:

$$\Delta p_m + r \cdot \cos(\arcsin(r_c/r)) = \sigma \cdot 2/r + \rho g h \quad (2.3)$$

Als we dan op de meetpunten lineaire regressie toepassen op  $\Delta p_m$  tegen  $2/r$ , vinden we voor de richtings-coëfficiënt de waarde van  $\sigma$  en voor de offset  $\rho g h$ . Dit is tevens een methode om de oppervlaktespanning van vloeistoffen zonder monolaag te meten. Deze methode zullen we verder de statische methode noemen.

Beide methodes om de offset te ijken gaan voorbij aan de variërende komponent van de hydrostatische druk. Hiervoor zal bij de meting van  $\sigma$ -A krommen apart gekorrigeerd moeten worden.

#### 2.4 Het veranderen van het belvolume

Voor het meten van  $\sigma$ -A krommen is het noodzakelijk dat de belgrootte gevarieerd kan worden. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van een membraandrukopnemer (Validyne MP 45, membraan nr. 24). Om hiermee volumevariaties te bewerkstelligen, wordt deze andersom gebruikt: er wordt een stroom gestuurd door één van de spoelen die oorspronkelijk bedoeld waren om inductieveranderingen mee te meten. Dit veroorzaakt een inductiekracht die het membraan verplaatst uit zijn evenwichtsstand. Door deze verplaatsing verandert het volume van het gehele systeem waardoor de bel een gedwongen volumevariatie ondergaat.

We kunnen de bel nu sinusvormig laten pulseren met behulp van een toongenerator. Door de pulsatorunit van de elektronika wordt de spanning uit de generator omgezet in een sinusvormige stroom die kontinu boven nul ligt, dit omdat de pulsator geen onderscheid maakt tussen positieve en negatieve stromen.

De pulsator kan ook gebruikt worden om ongewenste volumevariaties ten gevolge van lek of temperatuursveranderingen te compenseren.

Hiertoe wordt het uitgangssignaal van de fotodiode elektronisch geïntegreerd over een aantal periodes. Als er sprake is van lek zal dit geïntegreerde signaal gaan afwijken van een vooraf ingesteld nivo. Het verschil van deze twee signalen wordt naar de pulsator gestuurd waardoor de ongewenste volumevariatie tegengegaan wordt.

Omdat de volumeverplaatsing van de pulsator maar in een beperkt drukgebied lineair is, wordt met behulp van de waterkolom W (figuur 2.1) aan de andere zijde van het membraan dezelfde druk aangelegd als aan de zijde die in contact staat met de bel.

## 2.5 De overige onderdelen

### *Het verwarmingsbadje*

Het bellenkamertje wordt omgeven door een verwarmingsbadje (zie ook § 2.2). Dit is een rechthoekig perspex badje waarin zich links en rechts van het bellenkamertje twee verwarmingselementen bevinden. De stroom door deze elementen wordt geregeld door een terugkoppelsysteem. De temperatuur wordt hiertoe vlakbij het bellenkamertje gemeten met een temperatuursensor (LM 350). Dit terugkoppelsysteem houdt de temperatuur konstant binnen ca.  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

Het blijkt dat het voor de nauwkeurigheid waarmee de belgrootte gemeten kan worden van groot belang is dat het waternivo in het badje konstant is. Kennelijk reflekteert er een hoeveelheid licht tegen het wateroppervlak die sterk afhankelijk is van de hoogte van dit oppervlak. Het nivo wordt daarom konstant gehouden door middel van een overloop. Onder in het badje wordt continu een kleine hoeveelheid water toegevoerd. Aan de bovenkant kan dit weer weglopen. Om er zeker van te zijn dat dit ook gebeurt, wordt aan de bovenkant voortdurend afgezogen.

### *Leidingenstelsel en kranen*

De leidingen zijn overwegend gemaakt van glas en hebben een diameter van ca. 6 mm. Deze diameter is ruim gekozen om geen last te

hebben van drukval over de leidingen ten gevolge van de stromingen. Glas heeft het voordeel dat het gemakkelijk schoon te houden is. Om dezelfde reden zijn teflon kranen gebruikt.

Op het stelsel is ook een mikrosput met een capaciteit van 50  $\mu$ l aangesloten om de bel mee te trekken en om het beginoppervlak in te stellen.

Verder zijn er nog twee aansluitingen met behulp waarvan het leidingenstelsel ontlucht en doorgespoeld kan worden.

#### 3.1 Koppeling met de computer

De elektronika die voor de oscillerende-bellen-methode gebouwd is, is voorzien van een viertal displays waarop de druk, belstraal, oppervlak van de doorsnede van de bel en de oppervlaktespanning afgelezen kunnen worden. In de praktijk blijkt echter dat een goede ijking van deze displays zeer moeilijk is. Verder is het niet mogelijk om op deze manier de korrektes die nodig zijn ten gevolge van het niet volledig zijn van de bel ter plaatse van het capillair toe te passen.

De opstelling is daarom gekoppeld aan een computer (Microgiant M68000) via een Eurobus interfacingstelsel. Er zijn programma's geschreven die zorgdragen voor de ijking van de verschillende onderdelen van het meetsysteem en voor het inlezen van de meetsignalen.

Nadat de metingen gedaan zijn, worden de meetsignalen door de computer verwerkt en via de plotter gepresenteerd. Er zijn hiervoor een aantal reken- en plotprocedures geschreven en procedures die zorgen voor het opslaan en opzoeken van files.

De opbouw van de programma's is analoog aan die van bijvoorbeeld de Langmuir-Wilhelmy-methode [Kei 87] en schematisch weergegeven in figuur 3.1.

In de ijkprogramma's worden optisch afgelezen waarden gekoppeld aan de uitgangsspanningen van de fotocel en de drukopnemer. Voor de belstraalmeting worden dan gain en offset bepaald met behulp van een lineaire regressie procedure. Op dezelfde manier wordt de gain van de drukopnemer bepaald.

De offset van de drukopnemer kan op twee manieren bepaald worden (zie § 2.3). Beide manieren zijn in de programmatuur ingebouwd. In de praktijk bleek dat de methode waarbij de Laplace-druk uitgezet wordt tegen  $1/r$  de betrouwbaarste resultaten geeft en daarnaast het eenvoudigst uit te voeren is. Tevens geeft de waarde voor de oppervlaktespanning van zuiver water die deze methode oplevert een

goede indruk van de mate van verontreiniging van de opstelling.

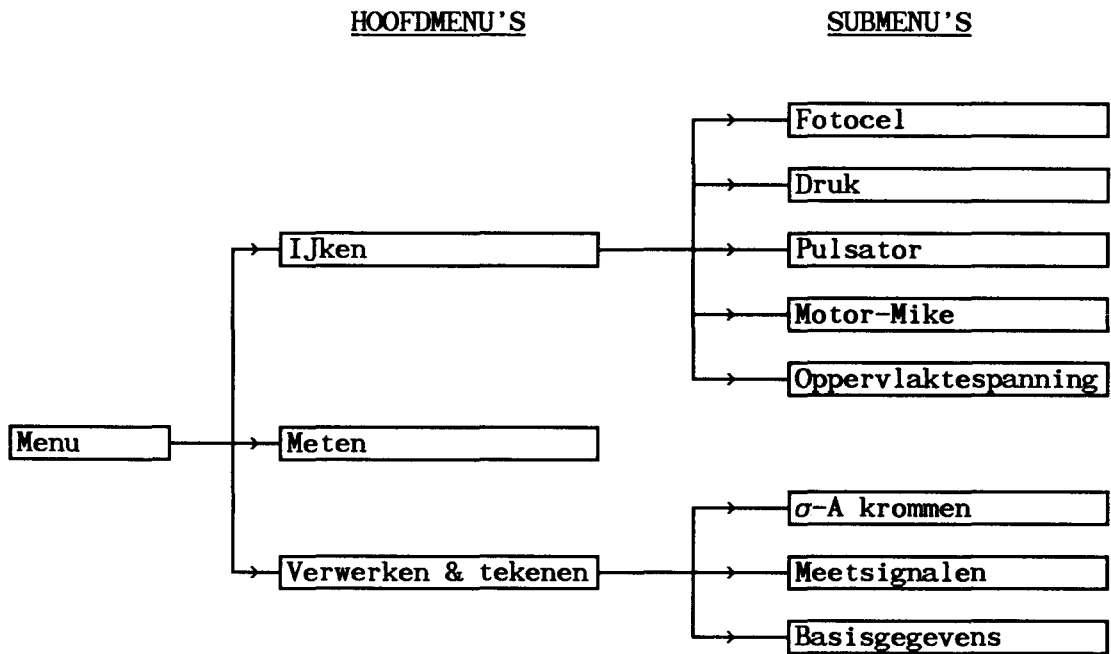


Fig. 3.1: Schematische weergave van de opbouw van de programmatuur voor de oscillerende-bellen-methode.

De pulsator en Motor-Mike (zie § 3.2) worden geijkt door er een bepaalde spanning op te zetten en te meten wat voor volumevariatie dit veroorzaakt. Het "ijken" van de oppervlaktespanning houdt in dat met behulp van de statische methode de oppervlaktespanning van water gemeten wordt ter controle van de voorafgaande ijkingen. Tevens kan met deze methode, zoals reeds vermeld is, de offset van de druk bepaald worden. De oppervlaktespanning kan ook dynamisch geijkt worden: hierbij wordt door de pulsator de bel één maal kleiner en groter gemaakt waarbij Laplace-druk en belstraal bepaald worden waaruit dan de oppervlaktespanning berekend wordt.

Voorafgaande aan de eigenlijke meting kunnen een aantal gegevens ingevoerd worden (aard van het surfactant, frekwentie, kompressieverhouding e.d.) waarna de meting gestart kan worden.

Tijdens de meting gebeuren er drie dingen:

1. De pulsator wordt aangestuurd met een sinus die door de computer gegenereerd wordt. Dit heeft als voordeel o.a. dat de frekwentie goed te regelen is terwijl bij gebruikmaking van een toongenerator de laagste frekwentie bepaald wordt door het bereik van de toongenerator, welke bij lage frekwenties bovendien vrij onnauwkeurig werd. Dit beperkte frekwentiebereik maakt een goede vergelijking met de Langmuir-Wilhelmy-methode (waarbij alleen bij lage frekwenties gemeten kan worden) onmogelijk. Ook is op deze manier in principe de kompressieverhouding beter te bepalen. Verder kan de meting nu gestart worden op het moment dat het oppervlak maximaal is, zoals dat ook bij de Langmuir-Wilhelmy-methode gebruikelijk is.

Een nadeel is dat het aan de pulsator toegevoerde signaal niet continu is, maar aangezien één periode uit 800 verschillende punten bestaat zal dit geen merkbare invloed hebben op de pulsatoroutput.

2. Via de DAS (Data Acquisition System) worden de uitgangssignalen van de fotocel en drukopnemer ingelezen en opgeslagen in het computergeheugen. Dit gebeurt 200 keer per periode.
3. Het konstant houden van de belgrootte wordt geregeld door middel van de computer. Dit is in detail beschreven in § 3.2.

Deze drie functies zijn gekombineerd in één meetprocedure welke is afgedrukt in Appendix 1.

Bij het verwerken worden uit de meetdata belstraal, beloppervlak, Laplace-druk en oppervlaktespanning bepaald. Deze worden dan met behulp van de plotter omgezet in  $\sigma$ -A-krommen of tekeningen van de Laplace-druk en beloppervlak als functie van de tijd. Bij de berekeningen worden de correcties toegepast die nodig zijn vanwege het feit dat de bel vastzit aan het capillair.

### 3.2 Terugkoppeling

Ten gevolge van lek en volumeveranderingen van het systeem door schommelingen in de temperatuur zal de gemiddelde belgrootte variëren.

Om dit soort ongewenste variaties tegen te gaan is een terugkoppeling nodig die de per periode gemiddelde belgrootte meet en zorgt dat deze konstant blijft.

In eerste instantie was dit gerealiseerd door het signaal, afkomstig uit de fotodiode, elektronisch te integreren over een aantal periodes. Als dit geïntegreerde signaal afwijkt van de ingestelde waarde, is dat een teken dat de gemiddelde belstraal varieert. Het geïntegreerde signaal wordt dan na enige bewerking teruggevoerd naar de pulsator om de afwijking te corrigeren.

Dit systeem kende een aantal nadelen. Ten eerste is het bereik van de pulsator te beperkt om de veranderingen die zich in de praktijk tijdens lange metingen voordoen op te vangen en ten tweede had de manier waarop de afwijking teruggekoppeld was (met de integrator) enkele nadelen.

Omdat de integratie zich over een groot aantal periodes moet uitstrekken kan het systeem ook altijd pas na enige tijd reageren door het volume te corrigeren. De terugkoppeling was dus te traag. Bovendien is het op deze manier niet mogelijk om bij zeer lage frekwenties ( $\leq 50$  mHz) te meten omdat een integratietijd van meer dan 100 seconden moeilijk te realiseren is.

Daarom is besloten over te gaan op een andere manier van terugkoppelen. Er wordt daarvoor nu een Motor-Mike gebruikt. Dit is in feite een schroefmikrometer met een elektromotortje. Deze Motor-Mike is omgebouwd tot een elektrisch bedienbare spuit.

De Motor-Mike wordt ook op een andere manier aangestuurd dan de pulsator. De sturing wordt nu geheel uitgevoerd door de computer. Aan het begin van de meting meet de computer het fotodiodesignaal. Na elke periode wordt gekeken of het signaal dan weer gelijk is aan het signaal in het begin. Is dit niet het geval dan wordt de Motor-Mike gestart en wordt berekend hoe lang deze moet lopen om de volumeverandering van de afgelopen periode te corrigeren.

Het tijdstip waarop de Motor-Mike gestart wordt is afhankelijk van de richting van de correctie. Als de bel groter moet worden, wordt de Motor-Mike gestart op het moment dat de pulsator ook bezig is om de bel groter te maken. Dit is gedaan om de golfvorm van de pulsatie zo weinig

mogelijk te verstoren. In Appendix 1 is meer te vinden over de praktische realisatie.

Uiteraard is ook dit systeem niet ideaal. Nog steeds is het noodzakelijk dat de ongewenste volumeveranderingen van de bel niet te groot zijn. Ten eerste omdat de Motor-Mike anders meer tijd nodig heeft om te korrigeren dan de duur van één periode en ten tweede omdat de golfvorm bij langdurige correctie te veel verstoord wordt.

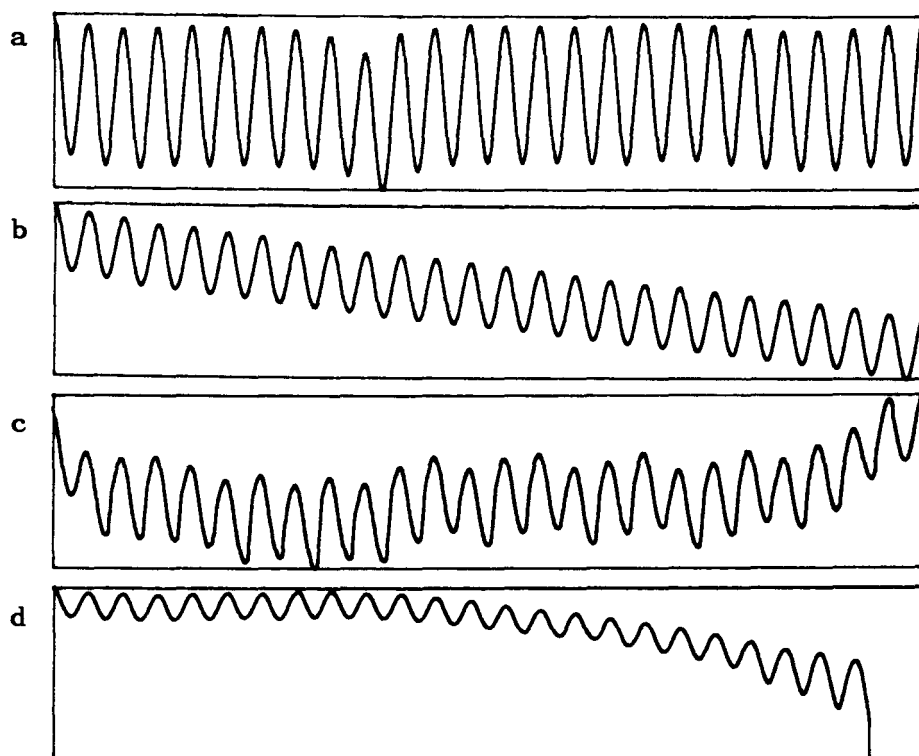


Fig. 3.2: Metingen van telkens 25 periodes. Horizontaal staat de tijd uit, vertikaal het beloppervlak. Meting a en b zijn gedaan met een frequentie van 100 mHz en resp. met en zonder terugkoppeling, meting c en d zijn gedaan met een frequentie van 10 mHz (de horizontale schaal is aangepast!), ook weer met en zonder terugkoppeling. De amplitude van het beloppervlak is bij elke meting ca. 40 %. De verticale schaal is steeds zo gekozen dat de maximale en minimale gemeten waarden net binnen het kader vallen. Deze schaal is dus voor ieder plaatje anders.



Ondanks deze bezwaren blijkt de nieuwe manier van terugkoppelen beter en handiger te zijn dan de oude. Ter illustratie van de werking van de nieuwe terugkoppeling zijn in figuur 3.2 een aantal metingen met en zonder terugkoppeling weergegeven.

Het is helaas niet mogelijk om ook de sinusvormige variaties door de Motor-Mike te laten uitvoeren omdat deze niet kan werken bij de lage snelheden die daarvoor nodig zijn.

### 3.3 Eisen voor het materiaal van het capillair

Aan het materiaal waarvan het capillair gemaakt is, worden enige eisen gesteld. Dit houdt verband met de volgende drie aspecten:

1. De aanhechting van de bel aan het capillair;
2. Lek van surfactant via het capillair;
3. Het opbrengen van surfactant met behulp van een extra capillair.

Ad 1: Bij het trekken van een bel gebeurt het volgende [Bec 82]: het vloeistofnivo in het capillair daalt, daarbij zal de kontakthoek  $\theta$  in principe konstant en gelijk aan  $\theta_0$  blijven (zie figuur 3.3).

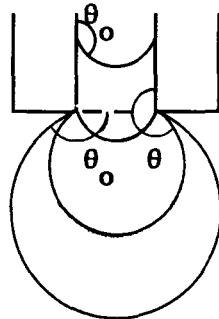


Fig. 3.3: Verschillende stadia bij het trekken van een bel.

De hoek  $\theta_0$  wordt bepaald door de vergelijking van Young:

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cdot \cos\theta_0 \quad (3.1)$$

De kontakthoek blijft konstant totdat de contactlijn (de lijn waar de drie fasen gas-vloeistof-vast bij elkaar komen) samenvalt met de onderste rand van de binnenkant van het capillair. Vanaf

dat moment geldt de ongelijkheid van Gibbs [Oli 77]:

$$\theta_0 \leq \theta \leq 90^\circ + \theta_0 \quad (3.2)$$

Zoals hieruit te zien is, geldt dit tot  $\theta = 90^\circ + \theta_0$ . In feite geldt vanaf dat punt de gelijkheid van Young voor het andere grensvlak (de onderkant van het capillair). Als deze waarde bereikt is kan  $\theta$  niet meer groter worden. Dit heeft dan tot gevolg dat de contactlijn over de onderkant van het capillair gaat lopen als de bel nog groter gemaakt wordt (figuur 3.4).

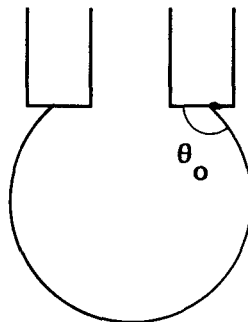


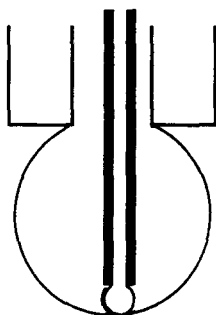
Fig. 3.4: Als de bel 'te groot' wordt, gaat de contactlijn over de onderkant van het capillair lopen omdat anders niet voldaan kan worden aan de vergelijking van Young.

Vanaf dat moment zijn het oppervlak en volume van de bel niet meer precies bepaald. Het is dan ook belangrijk dat voor het capillair een materiaal gebruikt wordt waarvoor  $\theta_0$  aan water groot is, zodat de contactlijn minder snel over de onderkant van het capillair gaat lopen.

Ad 2: Als  $\theta_0$  groot is, heeft dat als consequentie dat het materiaal beter bevochtigt. Daarom zal ook de binnenkant van het capillair vochtig zijn. Dit is onwenselijk omdat dan surfactant dat aanwezig is op het beloppervlak weg kan lekken naar de binnenkant van het capillair. Als de binnenkant van het capillair droog is zal dit minder snel gebeuren.

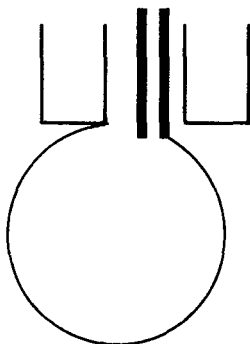
Ad 3: Als we aan onoplosbare monolagen willen meten, is het noodzakelijk dat we deze kunnen opbrengen op het beloppervlak. Hiertoe laten we een extra capillair (het opbrengcapillair) zakken door het capillair waar de bel aan vastzit (het

belcapillair) en brengen daarmee een minuscule druppel van de oplossing met het surfactant aan op het beloppervlak (figuur 3.5).



*Fig. 3.5: Het opbrengen van onoplosbare surfactants m.b.v. een extra opbrengcapillair.*

Bij experimenteren met deze methode bleek dat steeds wanneer het opbrengcapillair de onderkant van het belcapillair bereikt had en daarna nog verder doorgeschoven werd, de bel weggedrukt werd van het belcapillair. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het feit dat de binnenkant van het belcapillair vochtig is. Als dan het opbrengcapillair ergens de binnenkant van het belcapillair raakt (wat onvermijdelijk is), ontstaat er een waterlaagje tussen de bel en het belcapillair (zie figuur 3.6) zodat de bel hier niet meer aan het belcapillair vast zit.



*Fig. 3.6: Als er een waterlaagje zit tussen de bel en het belcapillair, zal de bel loslaten.*

Het is dus belangrijk dat de binnenkant van het belcapillair en de buitenkant van het opbrengcapillair hydrofoob zijn. Dit komt neer op een kleine waarde voor  $\theta_0$ .

We willen dus enerzijds een capillair met een grote waarde voor  $\theta_0$  aan de onderkant en een kleine waarde voor  $\theta_0$  aan de binnenkant. De grote waarde voor  $\theta_0$  aan de onderkant kan verkregen worden door een glazen capillair te gebruiken in plaats van het tot nu toe gebruikte perspex. De kontakthoek van water aan perspex is namelijk slechts circa  $160^\circ$  terwijl die aan glas ongeveer  $175^\circ$  is. Een grote  $\theta_0$  aan de onderkant kan gerealiseerd worden door eerst het gehele capillair te siliconiseren en daarna de onderkant opnieuw te polijsten of de capillairen pas na het siliconiseren af te breken.

Het siliconiseren kan als volgt [Mys 86]: we maken het capillair eerst goed schoon m.b.v. respectievelijk chroomzuur, tridest, methanol en aceton. Dan wordt door het capillair een damp van dichlorodimethylsilaan gezogen. Hierna wordt het capillair gedurende 20 minuten verwarmd op  $300^\circ\text{C}$ .

De tot nu toe gebruikte capillairen zijn niet gesiliconiseerd omdat de tijd daarvoor ontbrak. Het zal duidelijk zijn dat het aanbevelenswaardig is dat dit in de toekomst alsnog gebeurt.

### 3.4 Fouten ten gevolge van vervormingen van de bel

Als de opwaartse kracht op de bel van gelijke orde wordt als de kracht, veroorzaakt door de oppervlaktespanning, zal de vorm van de bel significant gaan afwijken van die van een bol. Om uit te rekenen wat dit voor consequenties heeft voor het meten van de oppervlaktespanning, moeten we bepalen hoe het belprofiel er dan uit zal zien. Dit doen we op ongeveer dezelfde manier als Hartland en Hartley gedaan hebben [Har 76]. Er zijn echter een paar verschillen. Hartland c.s. bepalen alleen het profiel, oppervlak en volume van de bel terwijl wij ook geïnteresseerd zijn in de druk over de belwand en het oppervlak van de beldoorsnede. Verder normeren we op een andere manier, nl. op dezelfde manier als Chesters gedaan heeft [Che 77]. Deze normering heeft als voordeel dat uit de uitkomsten makkelijker af te lezen is wat de

afwijkingen zijn ten opzichte van de zuivere bolvorm.

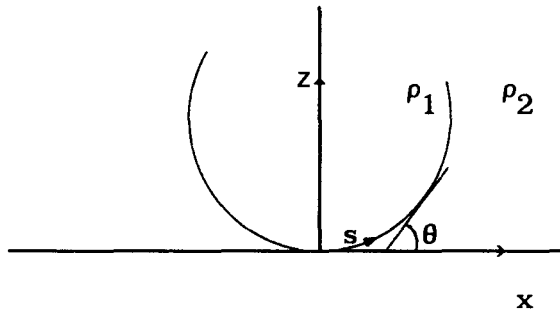


Fig. 3.7: Het gebruikte coördinatenstelsel.  $\rho_1$  en  $\rho_2$  zijn de soortelijke massa's van resp. lucht en water,  $s$  is de booglengte over het beloppervlak.

De uitdrukking voor de lokale Laplace-druk  $\Delta p_L$  luidt:

$$\sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \Delta p_L \quad (3.3)$$

Hierin zijn  $r_1$  en  $r_2$  de lokale kromtestralen van het beloppervlak.

Substitutie van  $\frac{1}{r_1} = \frac{d\theta}{ds}$  en  $\frac{1}{r_2} = \frac{\sin\theta}{x}$  [Har 76] geeft:

$$\sigma \left( \frac{d\theta}{ds} + \frac{\sin\theta}{x} \right) = \Delta p_L \quad (3.4)$$

Met  $dx/ds = \cos\theta$  en  $dz/ds = \sin\theta$  wordt dit:

$$\cos\theta \cdot \frac{d\theta}{dx} + \frac{\sin\theta}{x} = \frac{\Delta p_L}{\sigma} \quad (3.5)$$

of

$$\frac{1}{x} \cdot \frac{d}{dx}(x \cdot \sin\theta) = \frac{\Delta p_L}{\sigma} \quad (3.6)$$

Voor  $z=0$  geldt dat  $r_1$  en  $r_2$  aan elkaar gelijk zijn vanwege de rotatiesymmetrie. Voor dit punt geldt dus dat  $\Delta p_L = 2\sigma/r_0$ , waarbij  $r_0$  de kromtestraal ter plaatse  $z=0$  is. Op een hoogte  $z$  geldt dan:

$$\Delta p_L = 2\sigma/r_0 + \rho g z \quad (\rho = \rho_2 - \rho_1) \quad (3.7)$$

Kombineren van (3.7) met (3.3) geeft:

$$\left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma = 2\sigma/r_0 + \rho g z \quad (3.8)$$

We maken nu de van belang zijnde grootheden dimensieloos volgens:

$$R_1 = r_1/r_0, \quad R_2 = r_2/r_0, \quad X = x/r_0, \quad Z = z/r_0, \quad \beta = \rho g r_0^2 / \sigma, \quad S = s/r_0 \quad (3.9)$$

Verder introduceren we het oppervlak van de (vertikale) beldoorsnede  $d$ ,

dit is het oppervlak van de beldoorsnede tot hoogte  $s$ . Deze grootheid maken we dimensieloos volgens  $D = d/r_0^2$ .

Door substitutie van  $1/r_1 = d\theta/ds$  en  $1/r_2 = \sin\theta/x$  in (3.8) en toepassen van de juiste differentiaaluitdrukkingen voor  $X$ ,  $Z$ ,  $D$  en  $S$  krijgen we:

$$d\theta/dS = 2 + \beta Z - \sin\theta/X \quad (3.10)$$

$$dX/dS = \cos\theta \quad (3.11)$$

$$dZ/dS = \sin\theta \quad (3.12)$$

$$dD/dS = 2X\sin\theta \quad (3.13)$$

Tot nu toe is bij het berekenen van de oppervlaktespanning uit de gemeten grootheden uitgegaan van een bolvormige bel. De druk werd hierbij gemeten op het nivo "halverwege" de bel (zie § 2.3). Hier is  $1/R_1 + 1/R_2$  niet gelijk aan  $2\sqrt{d/\pi}$ , zoals aangenomen wordt bij het berekenen van  $\sigma$ , maar geldt:

$$1/R_1 + 1/R_2 = 2 + \beta Z \quad (3.14)$$

Op het meetpunt geldt dat  $Z \simeq 1$ , dus  $1/R_1 + 1/R_2 \simeq 2 + \beta$ . De relatieve fout ten opzichte van  $2/r_0$  is dan ongeveer gelijk aan  $\beta/2$ . Als we dan nog stellen:

$$r_0 = \sqrt{d/\pi} \cdot (1 + f(\beta)) \quad (3.15)$$

geldt dat de relatieve fout in de berekende oppervlaktespanning ongeveer gelijk is aan:

$$\beta/2 - f(\beta) \quad (3.16)$$

Dus als we  $f(\beta)$  bepalen, kunnen we een afschatting geven van deze fout.

Om nu het profiel en het oppervlak van de beldoorsnede (waaruit we  $f(\beta)$  moeten halen) te bepalen, integreren we vergelijkingen (3.10) t/m (3.13) over  $S$ . Dit doen we numeriek volgens de Runge-Kutta methode met  $\beta$  als parameter (zie ook [Har 76]). De integratie begint bij  $S = 0$ . De gebruikte stapgrootte is 0,01 en de integratie is gestopt zodra  $\theta \geq 180^\circ$  was. De uitkomsten van deze integratie zijn weergegeven in figuur 3.8. Hierin staan de belprofielen getekend voor verschillende waarden van  $\beta$ . In figuur 3.9 zijn de waarden voor het genormeerde oppervlak  $D$  en  $f(\beta)$  als functie van  $\beta$  weergegeven.

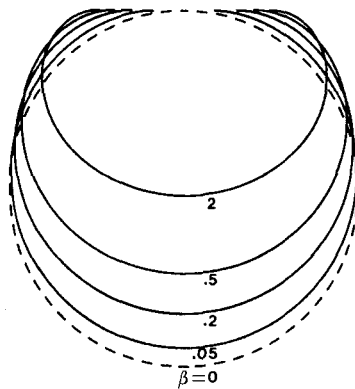


Fig. 3.8: Belprofielen als functie van  $\beta$ . De stippellijn is een cirkel ( $\beta = 0$ ).

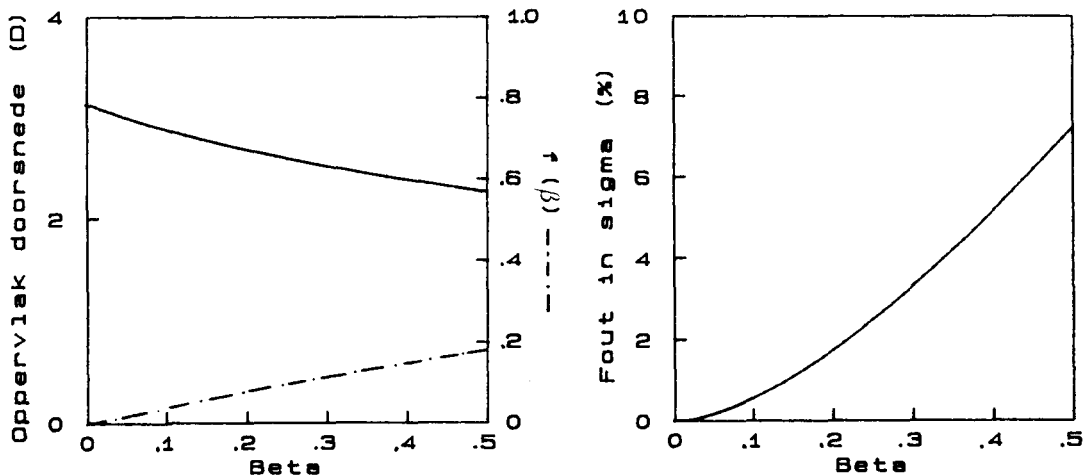


Fig. 3.9: Oppervlak  $D$ ,  $f(\beta)$  en de benaderde fout in  $\sigma$  als functie van  $\beta$ .

We zien in figuur 3.8 dat de bel bij toenemende  $\beta$  sterk afgeplat wordt. In overeenstemming hiermee neemt de grootte van het genormeerde oppervlak van de doorsnede  $D$  af.

In figuur 3.9 is ook uitgezet wat de fout in  $\sigma$  is volgens vgl. (3.16).

#### Korrektie voor afwijkingen van de bolvorm

Een betere waarde voor  $\sigma$  kunnen we op de volgende manier bepalen: We meten het drukverschil over de belwand aan de onderkant van de bel. Van het totale gemeten drukverschil  $\Delta p_m$  trekken we daartoe  $\rho \cdot g \cdot h_0$  af.

Hierbij is  $h_0$  het hoogteverschil tussen de drukopnemer en de onderkant van de bel. We vinden dan:

$$\sigma = (\Delta p_m - \rho \cdot g \cdot h_0) \cdot r_0 / 2 \quad (3.17)$$

De hoogte  $h_0$  bepalen we als het verschil tussen  $h$  (dit is de afstand tussen de drukopnemer en de onderkant van het capillair) en de hoogte  $h_b$  van de bel. De genormeerde hoogte  $H_b$  (welke gelijk is aan  $h_b/r_0$ ) is ook bepaald in de numerieke integratie en is afhankelijk van  $\beta$ ,  $H_b = H_b(\beta)$ . Voor  $h$  wordt al gecorrigeerd bij de ijking. Daarom beschouwen we verder alles vanuit de onderkant van het capillair.

We vinden dan voor  $\sigma$ :

$$\sigma = \{\Delta p_m + \rho g h_b(\beta)\} \cdot r_0 / 2 \quad (3.18)$$

Om  $\sigma$  te berekenen hebben we dus de grootheden  $\Delta p_m$ ,  $r_0$  en  $\beta$  nodig. Hiervan kunnen we  $\Delta p_m$  rechtstreeks meten,  $r_0$  volgt uit het oppervlak van de doorsnede volgens (3.15):

$$r_0 = \sqrt{d/\pi} \cdot (1 + f(\beta)) \quad (3.19)$$

en is dus via  $\beta = \rho g r_0^2 / \sigma$  afhankelijk van  $\sigma$ .

Dus  $\sigma$  is niet direkt uit de te meten grootheden af te leiden en daarom moeten we iteratief te werk gaan.

We beginnen met de aanname dat de bel wel bolvormig is. Deze aanname komt overeen met  $\beta = 0$ . We krijgen dan:

$$r_0 = \sqrt{d/\pi} \quad (3.20)$$

$$\text{en} \quad \sigma = (\Delta p_m + \rho g r_0 \cdot 2) \cdot r_0 / 2 \quad (3.21)$$

Hieruit volgt dan met (3.9) een waarde voor  $\beta$ . Substitutie van deze  $\beta$  in (3.19) en (3.18) geeft dan een betere waarde voor  $r_0$  en  $\sigma$ , waaruit weer een betere waarde voor  $\beta$  volgt. Deze procedure kunnen we herhalen tot twee opeenvolgende waarden voor  $\sigma$  niet meer significant verschillen.

### Korrektie voor het capillair

We hebben hierbij nog geen rekening gehouden met het capillair waar de bel aan vastzit. Voor de berekening van het effect hiervan gaan we gemakshalve uit van een bolvormige bel, dus  $r = \sqrt{d/\pi}$ . De belhoogte moet dan verminderd worden met:

$$r \cdot (1 - \sqrt{1 - r_c^2/r^2}) \quad (3.22)$$



Vergelijking (3.18) wordt daarmee:

$$\sigma = \{p_0 + \rho g h_b(\beta) - \rho g \sqrt{d/\pi} (1 - \sqrt{1 - r_c^2/r^2})\} \cdot \frac{r_0}{2} \quad (3.23)$$

Een betere maar moeilijker aanpak zou zijn om de betrekking  $h_b(\beta)$  te vervangen door  $h_b(\beta, r_c/r_0)$  en  $f(\beta)$  door  $f(\beta, r_c/r_0)$ .

De kleinste waarde voor  $\beta$  zal in de praktijk bereikt worden bij kleine bellen met een grote oppervlaktespanning. Dit is bij zuiver water bv. een straal van 0.3 mm en een oppervlaktespanning van 72 mN/m. Dan is  $\beta = 0.0125$ . De grootste waarde voor  $\beta$  wordt bereikt bij grote bellen met een lage oppervlaktespanning. We nemen hiervoor  $r = 0.7$  mm en  $\sigma = 10$  mN/m. Dit resulteert in een  $\beta = 0.5$ .

De fouten in de gemeten oppervlaktespanning zijn dan respectievelijk bijna 0 % en 7 %. Er wordt door de belvorming nauwelijks een extra fout geïntroduceerd in het beloppervlak omdat dit oppervlak (op een faktor 4 en de correctie voor het ontbrekende poolkapje na) direkt gemeten wordt.

De correctieprocedure zoals die hier gepresenteerd is, is toegepast op een aantal metingen. De verschillen die dit opleverde in vergelijking met de ongekorrigeerde metingen waren in overeenstemming met de volgens vergelijking (3.16) geschatte fout.

### 3.5 Mogelijke verbeteringen aan de opstelling

Aan de opstelling zoals die nu bestaat, kleven nog steeds een aantal nadelen van min of meer praktische aard. In deze paragraaf wordt aangegeven voor welke onderdelen dit geldt en welke verbeteringen op dit gebied mogelijk zijn.

#### **Capillair**

In § 3.3 is reeds beschreven aan welke eisen het materiaal voor het capillair bij voorkeur zou moeten voldoen. Daarnaast geldt ook een optimale capillairstraal. Deze houdt verband met een aantal aspecten

welke ten dele betrekking hebben op de belgrootte.

De bel mag niet te groot worden omdat de vorm dan te veel gaat afwijken van de bolvorm (zie § 3.4). Bellen met een straal groter dan ca. 600  $\mu\text{m}$  zijn daarom ongewenst. Verder wordt bij grote bellen de Laplace-druk relatief laag (zie (1.5)) hetgeen de signaal-ruis-verhouding niet ten goede komt. Dit alles legt uiteraard beperkingen op aan de maximale capillairstraal.

De capillairstraal mag echter ook niet te klein worden aangezien dan de drukval ten gevolge van de luchtstroming over het capillair te groot wordt. Als we een Poiseuille-stroming aannemen kunnen we voor deze drukval  $\Delta p_c$  schrijven:

$$\Delta p_c = \frac{8 \cdot \eta \cdot \ell \cdot \dot{V}}{\pi \cdot r_c^4} \quad (3.24)$$

Hierin zijn:  $\eta$  = viscositeit van lucht ( $1.8 \cdot 10^{-5}$  Pa·s)

$\dot{V}$  = volumestroom

De waarde voor  $\dot{V}$  schatten we, aannemende dat de maximale frekwentie 1 Hz is en de maximale volumeverandering 5  $\mu\text{l}$ , op  $10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ .

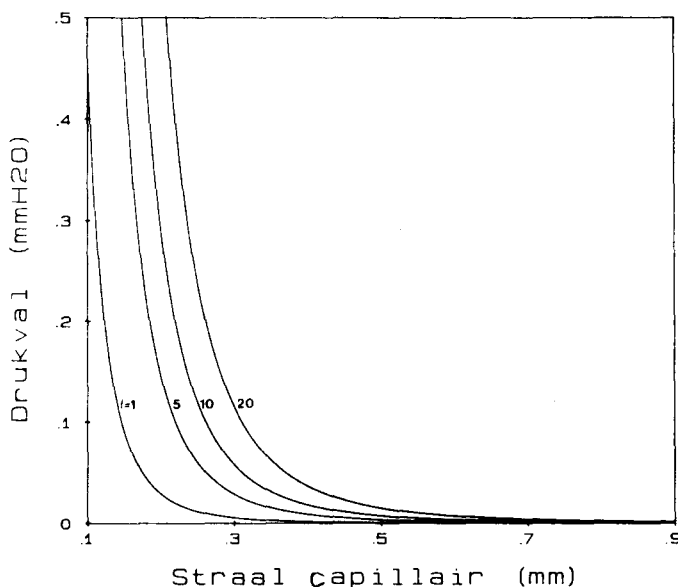


Fig. 3.10: Drukval over het capillair als functie van de capillairstraal en voor verschillende waarden van de capillairlengte  $\ell$  (in mm). 1 mm  $\text{H}_2\text{O}$  = 9,8 Pa.

Voor verschillende waarden van  $r_c$  en  $\ell$  is  $\Delta p_c$  weergegeven in figuur 3.10. In werkelijkheid zal de drukval nog groter zijn omdat de stroming waarschijnlijk niet de tijd krijgt om zich te ontwikkelen tot een Poiseuille-stroming. Het lijkt niet verstandig om, bij een lengte van 10 mm, de capillairstraal kleiner dan 250  $\mu\text{m}$  te kiezen. De straal van het huidige capillair is 160  $\mu\text{m}$  bij een lengte van 10 mm.

Een ander probleem dat zich voordoet bij een te kleine capillairstraal heeft te maken met de parasitaire kompliantie van het systeem. Hiermee wordt bedoeld de grootte  $\partial V/\partial p$ , veroorzaakt door andere factoren dan de bel. Deze kompliantie wordt voornamelijk veroorzaakt door luchtbellens in het systeem en door de pulsator. Door de kompliantie is het moeilijk om bellens te trekken als de capillairstraal te klein is.

Bij het trekken van een bel passeren we namelijk het punt waarbij  $\frac{dr}{dV} < 0$  overgaat in  $\frac{dr}{dV} > 0$ , zodat er sprake is van een instabiele overgang. Naarmate de capillairstraal kleiner is, zal de maximale Laplace-druk groter zijn en daardoor de instabiliteit ook. Daarom speelt dit verschijnsel een grotere rol bij kleine capillairstralen.

### *Leidingen*

Met betrekking tot de leidingen geldt dat ze niet te lang of te dun mogen zijn om een te grote drukval te voorkomen [Gie 87].

Om de kans op lekken te beperken, verdient het aanbeveling om zo weinig mogelijk overgangen in het leidingstelsel te introduceren. Tevens is bij het gebruik van de huidige opstelling de indruk ontstaan dat de gebruikte T-kranen meer lek vertonen dan de (eenvoudigere) afsluitkranen. Ook zou het gebruikersgemak ermee gebaat zijn als alle accessoires aangesloten zijn op aparte leidingen die onafhankelijk van elkaar afgesloten kunnen worden. Het gebruik van bovengenoemde afsluitkranen wordt dan ook noodzakelijk.

In de huidige opstelling zitten een aantal plaatsen waar gemakkelijk luchtbellens achterblijven wanneer het systeem gevuld wordt. Aangezien hierdoor de kompliantie van het systeem vergroot wordt, dient

dit voorkomen te worden. Dit zou gerealiseerd kunnen worden door zo weinig mogelijk leidingen horizontaal te laten lopen.

Deze overwegingen in acht nemend zou het systeem er uit kunnen zien als weergegeven in figuur 3.11.

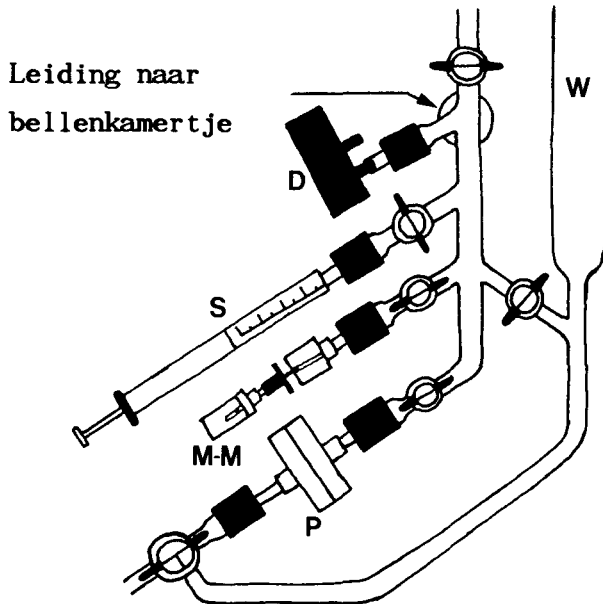


Fig. 3.11: Ontwerp voor een verbeterd leidingstelsel. W = waterkolom, D = drukopnemer, S = mikrospiet, P = pulsator, M-M = motor-mike.

### **Pulsator**

De tot nu toe gebruikte pulsator (Validyne MP45) is niet erg lineair: voor wat grotere volumeveranderingen is het verplaatste volume niet meer recht evenredig met de toegevoerde stroom. Dit maakt het moeilijk de amplitude van de oppervlaktevariatie goed te regelen.

Ernstiger dan dat is echter de kompliantie van de pulsator. Deze is dusdanig groot dat niet met kleine belstralen gemeten kan worden omdat de bel dan in het capillair verdwijnt. De opstelling zou dan ook aanzienlijk waardevoller worden als een pulsator gevonden kon worden die deze nadelen niet heeft.

### **Bellenkamertje**

Als het bestaande bellenkamertje gebruikt wordt, is circa 400  $\mu$ l surfactantoplossing nodig voor een meting. Bij metingen aan natuurlijke

surfactants is dit een relatief grote hoeveelheid. Het zou dan ook aanbeveling verdienen om een kamertje te gaan gebruiken waarbij minder oplossing nodig is.

Het zou ook handig zijn als dit kamertje zodanig is dat de belletjes niet naast het capillair kunnen schieten. Als dit gebeurt, moet namelijk in de huidige opstelling opnieuw surfactant aangebracht worden.

Ook is bij het huidige kamertje vrij veel surfactant nodig omdat het kamertje tot bovenaan gevuld moet worden terwijl de oplossing welke bovenin zit bij het opschroeven van het dekseltje toch weer weggedrukt wordt. Aanbrengen van minder surfactant is echter niet mogelijk omdat dan luchtballen in het kamertje kunnen achterblijven.

Tenslotte zou de geometrie van het kamertje zodanig moeten zijn dat de in suspensie aanwezige stoffen in de oplossing niet te snel kunnen wegzakken naar de rest van de opstelling.

In figuur 3.12 is een kamertje getekend dat beter aan deze eisen voldoet dan het bestaande kamertje.

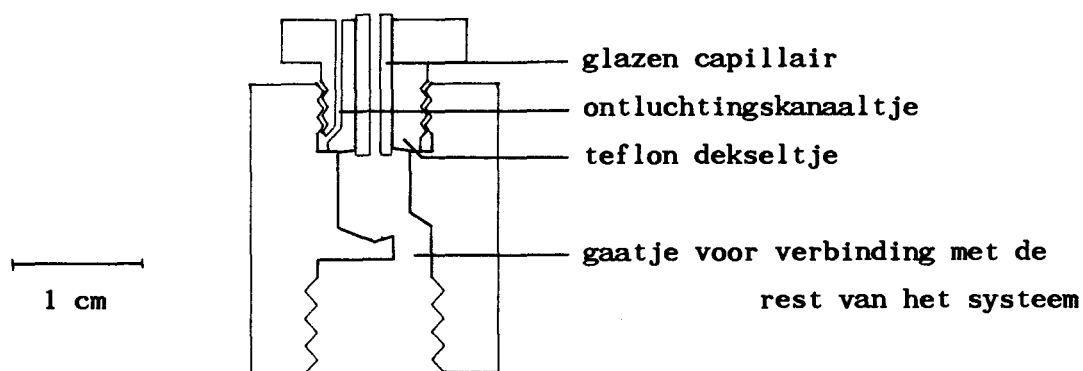


Fig. 3.12: Ontwerp voor een nieuw kamertje.

Voor metingen waarbij de bovenstaande bezwaren niet zo tellen, kan het bestaande kamertje gebruikt worden.

#### 4.1 Metingen aan vloeistoffen zonder monolaag

Alvorens metingen te verrichten aan surfactants zijn, om een indruk te krijgen van de betrouwbaarheid van de methode, een aantal metingen gedaan aan vloeistoffen zonder monolaag met uiteenlopende (konstante) oppervlaktespanningen. Er is hierbij op drie manieren de oppervlaktespanning bepaald, namelijk volgens de statische en de dynamische methode en, ter controle, met behulp van een Wilhelmybalans met een plaatje van filtreerpapier.

De vloeistoffen waaraan gemeten is, zijn driemaal gedestilleerd water (tridest) met een oppervlaktespanning (literatuurwaarde) van 72,3 mN/m, een mengsel van tridest met 25 volume % methanol (chemisch zuiver, 46,4 mN/m), een mengsel van tridest met 50 volume % methanol (35,3 mN/m) en zuiver methanol (22,7 mN/m) [Han 79].

De opstelling is eerst doorgespoeld met een fysiologische zoutoplossing en daarna met tridest. Hierna is de te onderzoeken vloeistof in het bellenkamertje aangebracht en het dekseltje met capillair er opgeschroefd. Alle metingen zijn in duplo uitgevoerd.

#### Resultaten

De resultaten van de metingen zijn samengevat in figuur 4.1. Hierin zijn de gemeten waarden uitgezet tegen de literatuurwaarden volgens [Han 79].

De fout in de gemeten waarden is niet aangegeven omdat deze ongeveer even groot is als de hoogte van de symbolen. Voor de getrokken lijn zijn de gemeten waarden en de literatuurwaarden gelijk aan elkaar. We zien dat in alle gevallen de oppervlaktespanningen, gemeten volgens de drie methoden, redelijk tot goed overeenkomen met de literatuurwaarden.

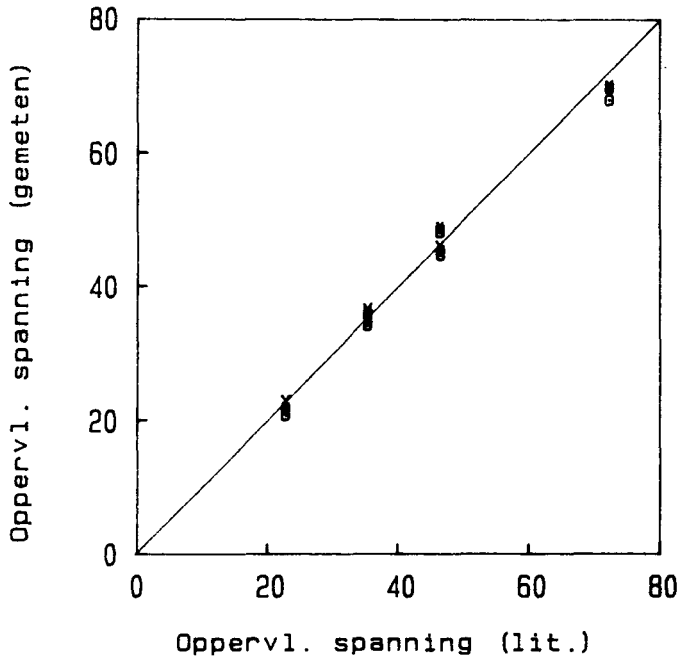


Fig. 4.1: Gemeten oppervlaktespanningen (in mN/m) van tridest, methanol en mengsels hiervan uitgezet tegen de literatuurwaarden. o = statische metingen, \* = dynamische metingen, x = Wilhelmybalans metingen.

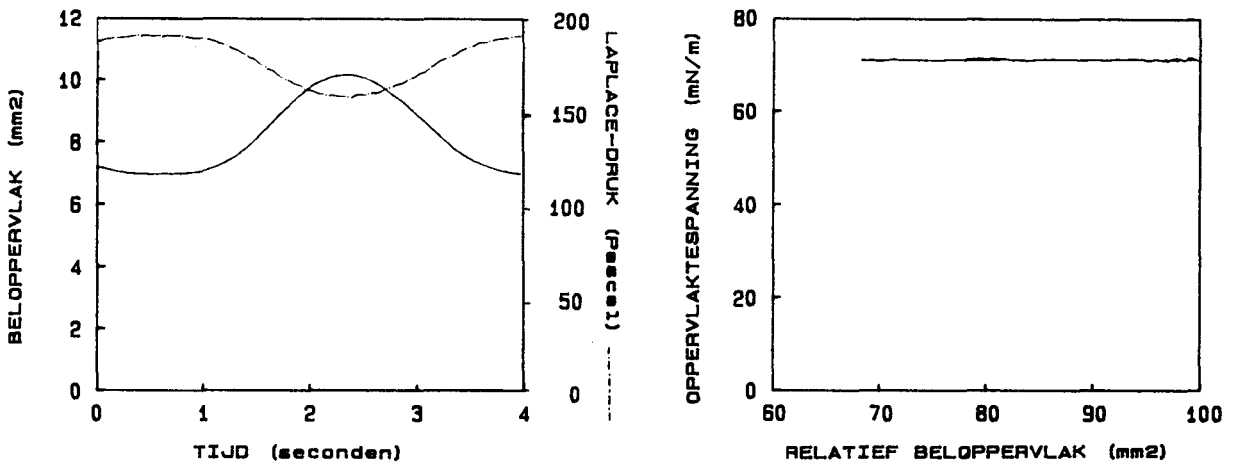


Fig. 4.2: Laplace-druk (---) en beloppervlak (—) gedurende 1 cyclus (links) en  $\sigma$ -A kromme van tridest (rechts).

In figuur 4.2 is bij wijze van voorbeeld een dynamische meting aan tridest weergegeven. In het linker plaatje staan het beloppervlak

(getrokken kromme) en de Laplace-druk (gestippelde kromme) uit tegen de tijd. Het rechter plaatje geeft de oppervlaktespanning als functie van het oppervlak. De resultaten van deze metingen geven een indruk van de betrouwbaarheid van de methode.

Bij deze metingen aan vloeistoffen zonder monolaag is tevens gekeken naar eventuele faseverschillen tussen oppervlak- en druksignaal. Het optreden van faseverschillen zou het konstrueren van  $\sigma$ -A krommen bemoeilijken. Gelukkig bleek dat bij de metingen absoluut geen faseverschillen geconstateerd konden worden.

#### 4.2 Metingen aan oplosbare surfactants

Na deze inleidende metingen zijn metingen verricht aan het oplosbare surfactant natrium-dodecyl-sulfaat (SDS) wat min of meer een standaard oplosbaar surfactant is. Het gebruikte SDS is van Merck. De metingen zijn gedaan aan een oplossing van 1,0 g SDS per liter tridest.

Er zijn metingen gedaan bij frekwenties van 10, 25, 50, 100, 250 en 500 mHz. Alle metingen zijn in duplo uitgevoerd. Voor elke meting is het kamertje opnieuw gereinigd en gevuld met 400  $\mu$ l van de surfactant-oplossing. De metingen zijn uitgevoerd bij kamertemperatuur. De kompressieverhouding was 25 % bij een beginoppervlak van ca. 7 mm<sup>2</sup>.

Twee representatieve metingen zijn weergegeven in figuur 4.3.

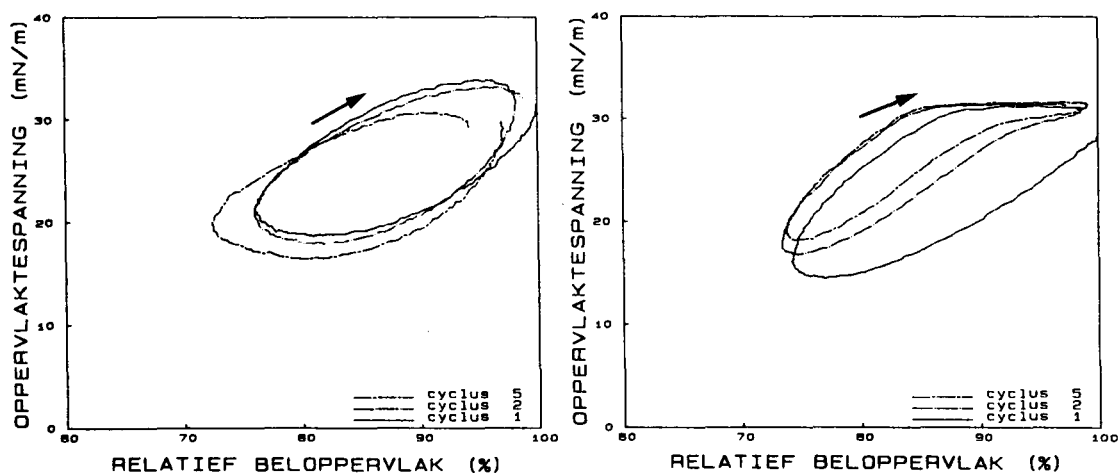


Fig. 4.3:  $\sigma$ -A krommen van SDS. Links bij 25 mHz en rechts bij 250 mHz. De maximum beloppervlakken waren resp. 8.38 mm<sup>2</sup> en 6.79 mm<sup>2</sup>.



We zien uit deze en andere metingen dat de vorm meer gaat afwijken van die van een ellips naarmate de frekwentie groter wordt.

### *Oppervlaktetensionshysterese van oplosbare surfactants*

Bij oplosbare surfactants wordt de oppervlaktetensionshysterese voor een belangrijk deel bepaald door diffusie van surfactant van het oppervlak naar de bulk en omgekeerd. Door dit diffusieprobleem op te lossen kunnen we dus berekenen hoe het hysterese gedrag zal zijn. Horn [Hor 75] heeft in het verleden ook al een oplossing voor dit probleem gevonden, maar omdat zijn aanpak en resultaten nogal ondoorzichtig zijn, is een eenvoudiger model opgesteld. De resultaten hiervan lijken in overeenstemming met die van Horn.

Voor de berekening gaan we uit van een vlakke configuratie met een vloeistoflaag met een dikte  $\delta$ . Het aannemen van een vlakke configuratie is toegestaan als de indringdiepte van de diffusie veel kleiner is dan de kromtestraal van de bel. Deze indringdiepte is van gelijke grootteorde als  $\sqrt{D/\omega}$  waarin  $D$  de diffusieconstante en  $\omega$  de hoekfrekwentie van de kompressie-expansie-cyclus zijn. De grootte  $D$  is ca.  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [Hor 78] en  $\omega = 0,5 \text{ s}^{-1}$ . De indringdiepte van de diffusie is dus ongeveer  $50 \mu\text{m}$  hetgeen een orde kleiner is dan de belstraal. De evenwichtskoncentratie in de bulk noemen we  $C_0$ . De  $z$ -coördinaat is gedefinieerd vanaf het oppervlak ( $z = 0$ ) in de richting van de bulk.

Als we nu de grootte van het oppervlak veranderen, zal de oppervlakteconcentratie veranderen. Om het evenwicht te herstellen, zullen dan deeltjes in de bulk verdwijnen. In geval van behoud van deeltjes geldt:

$$\frac{d(\Gamma \cdot A)}{dt} = D \cdot A \cdot \left[ \frac{\partial C}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (4.1)$$

met  $A$  = oppervlak,

$C$  = surfactantconcentratie in de bulk.

Dit kunnen we ook schrijven als:

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \frac{\Gamma}{A} \frac{dA}{dt} = D \cdot \left[ \frac{\partial C}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (4.2)$$

Tevens geldt, vanzelfsprekend, de diffusievergelijking:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

We gaan nu de grootte van het oppervlak harmonisch variëren:

$$A(t) = A_0 + A_1 e^{j\omega t} \quad (4.4)$$

In dat geval zullen ook  $\Gamma$  en  $C$  harmonisch variëren, zij het met een faseverschil van resp.  $\varphi_\Gamma$  en  $\varphi_C$  ten opzichte van  $A(t)$ :

$$\Gamma(t) = \Gamma_0 + \Gamma_1 e^{j(\omega t + \varphi_\Gamma)} \quad (4.5)$$

$$C(z, t) = C_0 + C_1(z) \cdot e^{j(\omega t + \varphi_C)} \quad (4.6)$$

Hierin kan  $C_1(z)$  complex zijn.

Substitutie van (4.6) in (4.3) geeft nu:

$$j\omega C_1(z) \cdot e^{j(\omega t + \varphi_C)} = D \cdot e^{j(\omega t + \varphi_C)} \cdot \frac{\partial^2 C_1(z)}{\partial z^2} \quad (4.7)$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking is:

$$C_1(z) = a_1 e^{-(1+j)\sqrt{D/2\omega} \cdot z} + a_2 e^{(1+j)\sqrt{D/2\omega} \cdot z} \quad (4.8)$$

waarin  $a_1$  en  $a_2$  complexe getallen zijn.

We stellen nu als randvoorwaarde  $\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=\delta} = 0$

Dit geeft, met vgl. (4.8):

$$a_2 = a_1 e^{-(1+j)\sqrt{D/2\omega} \cdot \delta} \quad (4.9)$$

Substitutie van (4.8), (4.9) en (4.5) in (4.2) geeft nu, onder de aanname dat  $A_1$  en  $\Gamma_1$  klein zijn ten opzichte van  $A_0$  en  $\Gamma_0$ :

$$j\omega \Gamma_1 e^{j(\omega t + \varphi_\Gamma)} = D \cdot a_1 (1+j) \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \{ e^{-(1+j)\sqrt{2\omega/D} \cdot \delta} - 1 \} e^{j(\omega t + \varphi_C)} - \frac{\Gamma_0}{A_0} A_1 \cdot j\omega \cdot e^{j\omega t} \quad (4.10)$$

Voor het verband tussen de oppervlakteconcentratie en de bulkkoncentratie op  $z = 0$  gaan we in eerste instantie uit van de zogenaamde Langmuir-isotherm [Hor 75]:

$$\Gamma(t) = \frac{b_1 C(0, t)}{1 + b_2 C(0, t)} \quad (4.11)$$

Hierin zijn  $b_1$  en  $b_2$  konstanten.

In eerste orde vinden we dan met (4.10) en (4.11):

$$\Gamma_1 e^{j(\varphi_\Gamma)} \cdot (1 + b_2 C_0) = -\Gamma_0 e^{j(\varphi_C)} \cdot b_2 C_1(0) + b_1 C_1(0) \cdot e^{j(\varphi_C)} \quad (4.12)$$

$$\text{met } C_1(0) = a_1 \left[ e^{-(1+j)\sqrt{2\omega/D} \cdot \delta} + 1 \right] \quad (4.13)$$

Vergelijkingen (4.12) en (4.13) geven:

$$a_1 = \frac{\Gamma_1 e^{j(\varphi_\Gamma - \varphi_C)} \cdot K_0}{1 + e^{-(1+j)\Omega}} \quad (4.14)$$

$$\text{met } K_0 = \frac{1 + b_2 C_0}{b_1 - b_2 \Gamma_0} \quad \text{en } \Omega = \sqrt{\frac{2\omega}{D}} \cdot \delta.$$

Substitutie hiervan in (4.10) geeft:

$$\Gamma_1 e^{j(\varphi_\Gamma)} = -A_1 \cdot \frac{\Gamma_0}{A_0} \cdot \left[ 1 - \sqrt{D/2\omega} \cdot (1-j) K_0 \cdot \frac{e^{-(1+j)\Omega} - 1}{e^{-(1+j)\Omega} + 1} \right]^{-1} \quad (4.15)$$

We stellen nu:

$$\frac{e^{-(1+j)\Omega} - 1}{e^{-(1+j)\Omega} + 1} = \text{Re} + j \cdot \text{Im} \quad (4.16)$$

Dan is:

$$\text{Re} = \frac{e^{-2\Omega} - 1}{e^{-2\Omega} + 2e^{-\Omega} \cdot \cos(\Omega) + 1}$$

en

$$\text{Im} = \frac{-2 \cdot e^{-\Omega} \cdot \sin(\Omega)}{e^{-2\Omega} + 2e^{-\Omega} \cdot \cos(\Omega) + 1}$$

Dit geeft uiteindelijk:

$$\varphi_\Gamma = \pi + \arctan \left[ \frac{-\sqrt{D/2\omega} \cdot K_0 \cdot (\text{Re} - \text{Im})}{1 - \sqrt{D/2\omega} \cdot K_0 \cdot (\text{Re} + \text{Im})} \right] \quad (4.17)$$

$$\text{en } \Gamma_1 = A_1 \cdot \frac{\Gamma_0}{A_0} \cdot \left[ 1 - 2\sqrt{D/2\omega} \cdot K_0 (\text{Re} + \text{Im}) + \frac{D}{\omega} \cdot K_0^2 \cdot (\text{Re}^2 + \text{Im}^2) \right]^{-1/2} \quad (4.18)$$

In de oscillerende-bellen-methode geldt dat de waterlaagdikte veel groter is dan de indringdiepte van de diffusie. Dan geldt dus  $\Omega \gg 1$  zodat  $\text{Re} \simeq -1$  en  $\text{Im} \simeq 0$ . Vergelijkingen (4.17) en (4.18) reduceren dan tot:

$$\varphi_{\Gamma} = \pi + \arctan \left[ \frac{\sqrt{D/2\omega} \cdot K_0}{1 + \sqrt{D/2\omega} \cdot K_0} \right] \quad (4.19)$$

$$\Gamma_1 = A_1 \cdot \frac{\Gamma_0}{A_0} \left[ 1 + 2\sqrt{D/2\omega} \cdot K_0 + \frac{D}{\omega} \cdot K_0^2 \right]^{-1/2} \quad (4.20)$$

We zien hieruit dat het verband tussen  $\Gamma$  en  $A$  gegeven wordt door een ellips (zie figuur 4.4). Voor één bepaalde stof (dus konstante  $K_0$  en  $D$ ) zal het hysteresis-oppervlak afhankelijk zijn van  $\omega$ .

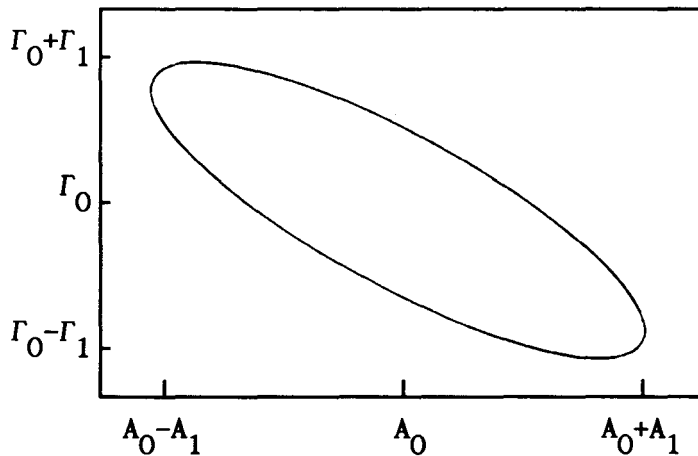


Fig. 4.4: Theoretisch verband tussen  $\Gamma$  en  $A$

Het oppervlak  $H_{\Gamma}$  van deze ellips wordt gegeven door:

$$H_{\Gamma} = \int_{A_0 - A_1}^{A_0 + A_1} (\Gamma(\pi/\omega - t) - \Gamma(t)) dA \quad (4.21)$$

Of, met (4.4):

$$\begin{aligned} H_{\Gamma} &= - \int_{t=0}^{\pi/\omega} \Gamma_1 \cdot A_1 \cdot \omega \cdot \{ \cos(\omega t + \pi + \varphi_{\Gamma}) - \cos(\omega t + \varphi_{\Gamma}) \} \sin \omega t \cdot dt = \\ &= 2 \cdot \Gamma_1 \cdot A_1 \cdot \omega \cdot \int_0^{\pi/\omega} \cos(\omega t + \varphi_{\Gamma}) \cdot \sin \omega t \cdot dt \quad (4.22) \end{aligned}$$

Uitvoeren van deze integratie geeft tenslotte:

$$H_{\Gamma} = \Gamma_1 \cdot A_1 \cdot \pi \cdot \sin \varphi_{\Gamma} \quad (4.23)$$

waarin  $\Gamma_1$  en  $\varphi_{\Gamma}$  gegeven worden door (4.19) en (4.20).

In figuur 4.5 is het verband tussen  $H_{\Gamma}$  en  $\omega$  weergegeven.

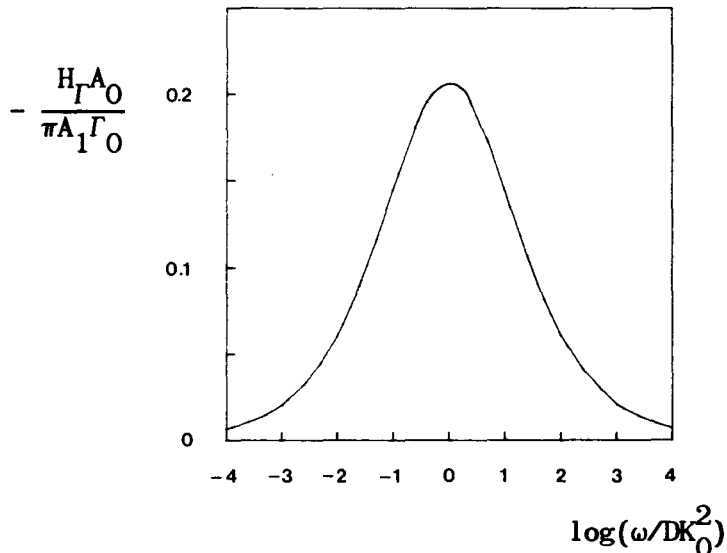


Fig. 4.5: Verband tussen de hysteresis  $H_{\Gamma}$  en de hoekfrequentie  $\omega$ .

#### Toetsing van de meetresultaten

Voor de metingen aan SDS (zie o.a. figuur 4.3) is het hysteresisoppervlak van de  $\sigma$ - $A$  krommen uitgerekend. Door de hiermee verkregen meetpunten zullen we het verband (4.23) fitten, gebruikmakend van een algemene kleinste kwadraten methode. Hierbij nemen we aan dat de oppervlakte-spanning  $\sigma$  samenhangt met de oppervlakteconcentratie  $\Gamma$  volgens:

$$\sigma = -g_1 \Gamma + \sigma_2 \quad (4.24)$$

met  $g_1$  en  $\sigma_2 > 0$  en konstant.

Verder is het hysteresisoppervlak genormeerd op de absolute oppervlakte-variatie [Gie 87]. We noemen deze grootte de gemiddelde hysteresis  $\sigma_{Hx}$ :

$$\sigma_{Hx} = \frac{\oint \sigma \cdot dA}{A_{100} - A_x} \quad (4.25)$$

waarbij  $A_{100}$  = maximale oppervlak

$A_x$  = minimale oppervlak

Passen we deze normering en (4.24) toe op vergelijking (4.23) dan vinden we:

$$\sigma_{Hx} = \frac{-g_1 \pi A_1 \Gamma_0}{2A_0} \left[ 1 + 2\sqrt{D/2\omega} \cdot K_0 + DK_0^2/\omega \right]^{-1/2} \cdot \sin \left[ \pi + \arctan \left( \frac{\sqrt{D/2\omega} \cdot K_0}{1 + \sqrt{D/2\omega} \cdot K_0} \right) \right] \quad (4.26)$$

Als we de fitprocedure uitvoeren op deze betrekking vinden we voor  $g_1 \pi A_1 \Gamma_0 / 2A_0 = 35,8$  mN/m en  $\sqrt{D/2} \cdot K_0 = 0,25$ . In figuur 4.6 zijn zowel de meetpunten als het gefitte verband tussen  $\sigma_{H25}$  en de frekwentie getekend.

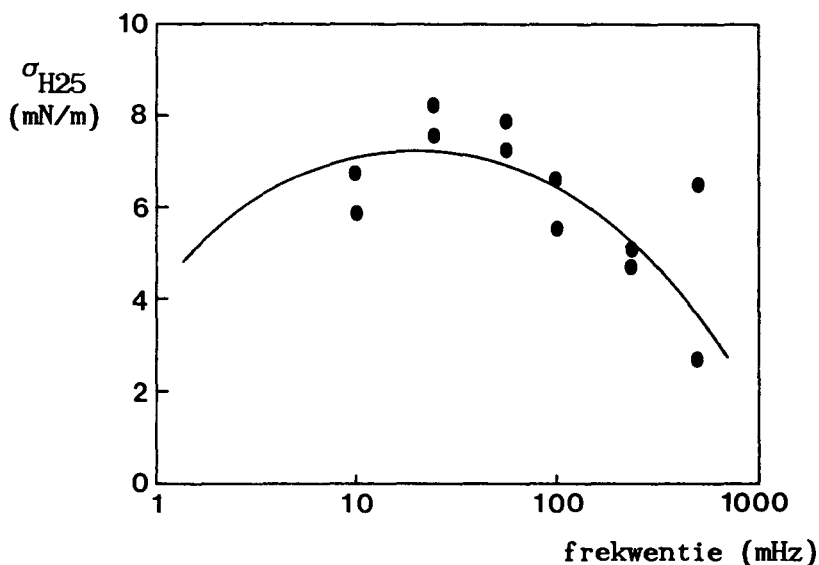


Fig. 4.6: Gemiddelde hysteresis  $\sigma_{H25}$  van SDS als functie van de frekwentie. De getrokken lijn geeft het met vgl. (4.26) gefitte verband. De stippen zijn de meetresultaten.

We zien hieruit dat de overeenstemming tussen het model en de metingen binnen de meetnauwkeurigheid goed is. Hierbij dient wel vermeld te worden dat er bij de modelberekeningen enkele aannames gedaan zijn welke misschien niet geheel terecht zijn. Zo is het de vraag of diffusie het enige proces is dat de hysteresis bepaalt en ook het aangenomen Langmuir-verband is misschien niet het juiste. Verder is

het de vraag of het verband (4.24) wel geldt. Zeker bij hogere oppervlakte-koncentraties zal het werkelijke verband hier van gaan afwijken.

Resteert de vraag waarom bij hogere frekventies de vorm van de krommen gaat afwijken van een ellips. Ook dit verschijnsel kan het verwachte verband tussen de frekventie en de gemiddelde hysteresis verstoren.

### Natuurlijk surfactant

Er zijn ook enkele metingen gedaan aan natuurlijk (schapen-) surfactant. Een bijkomend probleem bij deze metingen is, dat niet alle stoffen die in dit surfactant aanwezig zijn oplossen in water en daarom als kleine deeltjes in de vloeistof zweven. Hierdoor is het materiaal erg troebel. Als het dan in het bellenkamertje gebracht wordt, zal een deel ervan naar beneden zakken. Dit houdt in dat we na het aanbrengen enige tijd moeten wachten totdat de helderheid van de vloeistof niet meer verandert, aangezien anders de ijking van de belstraal verloopt. Tevens kan bij deze stoffen pas na de meting goed geijkt worden.

Een voorbeeld van een meting aan het schaapsurfactant is te vinden in figuur 4.7.

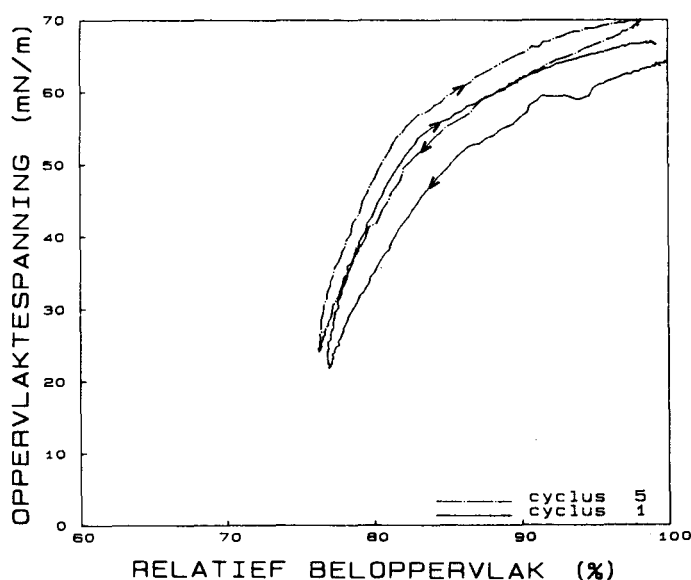


Fig. 4.7: Meting aan schaapsurfactant bij 23°C en een frekventie van 100 mHz. Het beginoppervlak was 10,6 mm<sup>2</sup>.

### 4.3 Vergelijking met de Langmuir-Wilhelmy-methode

De metingen aan SDS zijn ook gedaan in een opstelling volgens de Langmuir-Wilhelmy-methode [Kei 87]. Er is hierbij slechts één barrière gebruikt omdat bij gebruik van twee barrières de maximaal haalbare snelheden te laag zijn. Het gebruik van slechts één barrière zal niet zo bezwaarlijk zijn omdat de oppervlaktedrukverschillen tussen de twee oppervlakken zo klein zijn dat geen lek van betekenis zal optreden.

De trog is steeds gevuld met ca. 650 ml SDS-oplossing met een concentratie van 1,0 g/l. De gebruikte frekwenties zijn 2,5, 5, 10, 25, 50, 100, 160 en 250 mHz. Alle metingen zijn in duplo uitgevoerd bij kamertemperatuur. Het gebruikte beginoppervlak is  $200 \text{ cm}^2$  en de kompressieverhouding 25 %. In figuur 4.8 zijn de twee metingen weergegeven welke ekwivalent zijn met de metingen met de oscillerende-bellen-methode uit figuur 4.3.

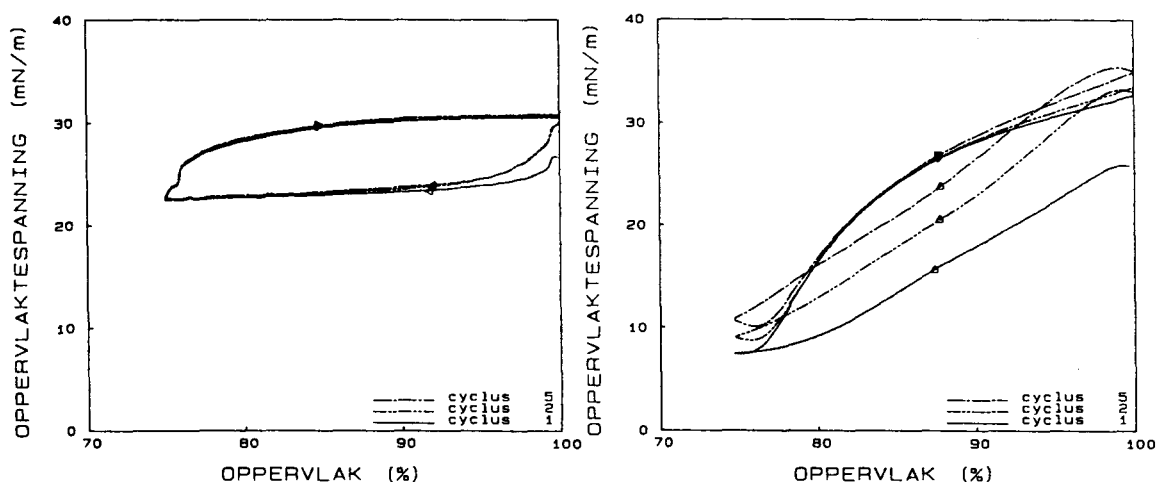


Fig. 4.8:  $\sigma$ -A krommen van SDS. Links bij 25 mHz en rechts bij 250 mHz.

Enige gelijkenis tussen de figuren 4.3 en 4.8 lijkt ver te zoeken. De gemiddelde oppervlaktespanning komt nog vrij goed overeen maar de vorm van de krommen en de waarden voor de minimale en maximale oppervlaktespanningen wijken vrij sterk af. Bij de Langmuir-Wilhelmy-



methode treedt bij hoge frekwenties zelfs omkering van de  $\sigma$ -A loops op. Dit betekent dat het hysteresis-oppervlak negatief wordt. Aangezien het diffusiemodel uit § 4.2 dit niet voorspelt, is het tamelijk zinloos om door de verkregen hysteresis-oppervlakken het theoretisch verband te fitten.

Er treden dus grote verschillen op tussen de resultaten verkregen met de twee methodes. Een aantal aspecten kunnen hiervoor verantwoordelijk zijn. Deze zullen hieronder behandeld worden.

- De absolute kompressiesnelheid: hiermee bedoelen we  $dA/dt$ . Voor de Langmuir-Wilhelmy-methode is deze veel groter omdat bij dezelfde frekwentie in gelijke tijd de absolute oppervlakteverandering veel groter is (ongeveer  $10^4$  keer zo groot als bij de oscillerende-bellenmethode). Dit kan tot gevolg hebben dat eventuele effecten die van  $dA/dt$  afhankelijk zijn (bv. het optreden van inhomogeniteiten), bij de Langmuir-Wilhelmy-methode een grotere rol spelen dan bij de oscillerende-bellenmethode of al bij lagere frekwenties manifest worden. Dit zou dan ook een rol kunnen spelen bij de verklaring van de afwijkende vorm van de  $\sigma$ -A krommen van de oscillerende-bellenmethode bij hogere frekwenties.

- De vorm van de kromme die de grootte van het oppervlak als functie van de tijd weergeeft, is bij de twee methodes verschillend: bij de oscillerende-bellenmethode gaat men uit van een sinusvormige variatie van het belvolume en bij de Langmuir-Wilhelmy-methode van een konstante barrièresnelheid. Hierdoor zijn de momentane relatieve oppervlakteveranderingen niet gelijk, ook al wordt bij gelijke frekwentie en kompressieverhouding gemeten. Uiteraard heeft dit invloed op de diffusie en ad- en desorptie-verschijnselen welke voor een belangrijk deel verantwoordelijk zijn voor de hysteresis. Om het effect hiervan vast te stellen, zouden er metingen verricht moeten worden met de twee methodes, waarbij de oppervlakken op dezelfde wijze gevarieerd worden.

- Inhomogeniteiten: bij de Langmuir-Wilhelmy-methode wordt het oppervlak vanuit één richting gekomprimeerd. Dit kan tot gevolg hebben dat de oppervlaktespanning niet homogeen is over het oppervlak [Gie 87]. Dit verschijnsel wordt belangrijk als de golflengte van de door de barrière geïnduceerde golven niet meer veel groter is dan de

lengte van de trog. Deze golflengte  $\lambda$  schatten we op 50 cm bij een frekwentie van 250 mHz [Gie 87], dit terwijl de lengte van de trog circa 20 cm is. Deze verhouding tussen golflengte en troglengte zal aanleiding geven tot inhomogeniteiten. Het faseverschil tussen oppervlak en oppervlaktespanning kan dan negatief worden [Gie 87] zodat omkering van  $\sigma$ -A loops kan optreden. Voor de hogere harmonischen van de driehoeksgolf die in de Langmuir-Wilhelmy-methode gebruikt wordt, is dit verschijnsel nog meer van belang. Dit is waarschijnlijk de oorzaak van de kleine lusjes in de  $\sigma$ -A loops die al bij lagere frekwenties optreden.

Om vast te stellen of dit effect inderdaad verantwoordelijk is voor de omkering van de loops, moeten aanvullende experimenten gedaan worden. Als dit namelijk het geval is, zal het effect afhankelijk zijn van de plaats van het Wilhelmy-plaatje, de troglengte en de oppervlakte elasticiteit, hetgeen experimenteel geverifieerd kan worden.

Het is dan in principe mogelijk om voor deze inhomogeniteiten te corrigeren [Gie 87]. Deze correctie zal echter wel veel moeilijker zijn dan bij de asymmetrische methode omdat de oppervlaktevariaties niet klein zijn en omdat de oppervlakte-elasticiteit niet bekend is.

• Afschuiving: in de Langmuir-Wilhelmy-methode kunnen twee vormen van afschuiving optreden. Ten eerste hebben we te maken met afschuiving aan de stilstaande zijwanden. Dit kan inhomogeniteiten in de oppervlaktespanning tot gevolg hebben doordat de kompressie van de monolaag achterblijft bij de barrière.

De tweede vorm van afschuiving is het Marangoni-effect: doordat de monolaag met behulp van de barrière slechts vanuit één zijde gekomprimeerd wordt, kan er een oppervlaktespanningsgradiënt ontstaan. Dit induceert dan een vloeistofstroming net onder het oppervlak. Dit kan de beoogde regelmatige kompressie en expansie verstoren.

Het lijkt voor de hand te liggen dat bij een radieel oscillerende bel dit effect niet optreedt omdat er alleen sprake is van een radiële snelheidskomponent. Witze c.s. [Wit 68] hebben echter aangetoond dat er ook een tangentiële komponent is. Weliswaar hebben zij gerekend aan een bel in contact met een vlakke wand in een half-oneindig medium die groeit volgens  $r = k \cdot \sqrt{t}$ , maar kwalitatief zullen de resultaten ook

geldig zijn voor de oscillerende-bellen-methode. De grootte van de tangentiële snelheid volgens Witze is weergegeven in figuur 4.9.

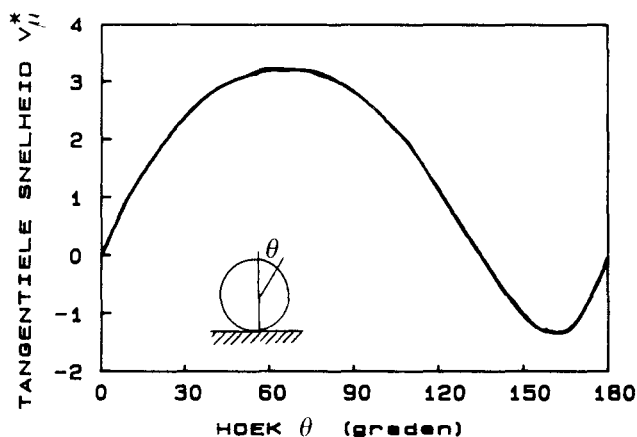


Fig. 4.9: Tangentiële snelheid bij een bel die groeit volgens  $r = k \cdot \sqrt{t}$ .  $V_{\mu}^*$  is de dimensieloze tangentiële snelheid.

De genormeerde en niet-genormeerde tangentiële snelheden  $V_{\mu}^*$  en  $V_{\mu}$  hangen samen volgens  $V_{\mu} = V_{\mu}^* \cdot dr/dt$ . Bij een frekwentie van 100 mHz, een gemiddelde belstraal van 0,7 mm en een amplitude van 0,1 mm geldt:

$$\frac{dr}{dt} = 2\pi \cdot 10^{-5} \cdot \sin(2\pi \cdot 0,1 \cdot t) \text{ (in m/s)}$$

Met  $V_{\mu, \max}^* \simeq 0,3$  (uit figuur 4.9) vinden we  $V_{\mu, \max} \simeq 2 \cdot 10^{-5}$  m/s. Voor de Langmuir-Wilhelmy-methode is  $V_{\mu}$  typisch 100 á 1000 keer zo groot. Dus bij de Langmuir-Wilhelmy-methode zal het Marangoni-effekt een veel grotere invloed hebben dan bij de oscillerende-bellen-methode.

- Bij de Langmuir-Wilhelmy-methode vindt de kompressie (en expansie) plaats in de richting van het oppervlak terwijl bij de oscillerende-bellen-methode het oppervlak groter en kleiner wordt in de richting loodrecht op het oppervlak. Mogelijkerwijs gaat dit gepaard met verschillende processen in de monolaag waardoor de grootte en tijdschaal van veranderingen in de oppervlaktespanning voor de twee methoden verschillen. Het is echter de vraag in hoeverre dit aspect een rol speelt aangezien de schaal waarop deze verschijnselen zich afspelen veel kleiner is dan de belstraal.

- Bij de Langmuir-Wilhelmy-methode wordt de oppervlaktespanning gemeten met behulp van een Wilhelmy-plaatje. Er kan zich hierbij kontakthoek-hysterese voordoen welke dan abusievelijk toegeschreven kan worden aan het surfactant. Het gebruik van filtreerpapier zal deze fout echter praktisch elimineren [Kei 87].

Bij de oscillerende-bellen-methode wordt de oppervlaktespanning berekend uit de gemeten druk en belstraal. In § 3.4 is al beschreven dat dit fouten kan opleveren als de bel gaat vervormen maar gelukkig kan hiervoor gecorrigeerd worden.

Wat dan resteert is het feit dat bij de Langmuir-Wilhelmy-methode het Wilhelmy-plaatje het systeem waaraan gemeten wordt (de monolaag) verstoort. Bij de oscillerende-bellen-methode is dit niet het geval.

*De opstelling*

Zoals in § 4.1 al duidelijk geworden is, is het met de bestaande opstelling goed mogelijk om de oppervlaktespanning van vloeistoffen zonder monolaag te meten. Ook de metingen aan SDS zijn goed verlopen. De reproduceerbaarheid was vrij goed. Vanwege de vervelende optische eigenschappen van longsurfactant-oplossingen (zie § 4.2) zijn metingen hieraan nog wat lastiger maar wel goed mogelijk.

De bestaande opstelling is dus veelbelovend, zeker als de aanpassingen, vermeld in § 3.5, uitgevoerd worden. Met name in vergelijking met de opstelling volgens Enhörning [Enh 77] kan de beschreven opstelling een betrouwbaar instrument voor het meten van  $\sigma$ -A krommen genoemd worden. Deze opstelling levert namelijk geen  $\sigma$ -A krommen op, maar alleen de Laplace-druk als functie van de tijd, terwijl een gedegen ijking niet goed mogelijk is.

Als het in de toekomst ook mogelijk zou worden om (onoplosbare) monolagen op te brengen, zoals beschreven in § 3.3, wordt de opstelling nog veel waardevoller.

*De methode*

In § 1.3 zijn een aantal aspecten genoemd die als voordeel voor de oscillerende-bellen-methode ten opzichte van de Langmuir-Wilhelmy-methode zouden gelden. Eén van de voordelen is ongetwijfeld de kleine afmetingen van het systeem. Mede hierdoor spelen in de oscillerende-bellen-methode inhomogeniteiten nauwelijks een rol van betekenis, terwijl ook de praktisch realiseerbare frekwentie hoger ligt. Verder is bij metingen aan SDS in de oscillerende-bellen-methode slechts 400  $\mu$ l oplossing nodig terwijl in de trog van de Langmuir-Wilhelmy-methode 650 ml gebruikt moet worden. Het is weliswaar mogelijk om ook in de Langmuir-Wilhelmy-methode een kleinere hoeveelheid te gebruiken door deze te spreiden op het oppervlak, zeker aangezien de diffusie in korte tijd niet diep indringt, maar bij langere metingen zal de concentratie

van oplosbare surfactants dalen, terwijl er bij opbrengen altijd een aanzienlijke concentratiegradiënt in verticale richting zal zijn.

Verder werd als voordeel genoemd dat in de oscillerende-bellen-methode geen lek kan optreden. Maar in § 3.3 is al gesteld dat via een vochtig capillair wel degelijk surfactant weg kan lekken. Een nadeel van de oscillerende-bellen-methode is dat dit dan niet gecontroleerd kan worden.

Een geheel andere vorm van lek is het verdwijnen van vloeistof of het toestromen van lucht via overgangen in het systeem. Dit maakt het moeilijk om de belgrootte goed in de hand te houden. Aangezien het om kleine bellen gaat tegenover een relatief grote hoeveelheid vloeistof, zal het waarschijnlijk altijd moeilijk blijven dit probleem goed onder de knie te krijgen.

Het feit dat de bel klein is ten opzichte van de hoeveelheid bulkvloeistof ontkracht ook enigzins een ander argument wat in § 1.3 genoemd is, namelijk de kleine kans op vervuiling van het oppervlak. Voor vervuiling van buitenaf geldt natuurlijk wel dat de kans hierop klein is, maar de bulkvloeistof hoeft slechts weinig oppervlakte-actieve verontreinigingen te bevatten om toch het kleine beloppervlak flink te vervuilen. Het is dan ook van het grootste belang dat de opstelling goed schoon gehouden wordt [Ste 87].

#### ***Vergelijking met de Langmuir-Wilhelmy-methode***

Uit § 4.2 en § 4.3 is duidelijk geworden dat de Langmuir-Wilhelmy-methode en de oscillerende-bellen-methode niet goed met elkaar te vergelijken zijn. Ook Slama en Schoedel ([Sla 71] en [Sch 71]) vonden al verschillen bij metingen aan DPPC en longsurfactant. Weliswaar zijn metingen gedaan onder vergelijkbare omstandigheden, maar naar het zich laat aanzien zijn de resultaten van deze metingen in de Langmuir-Wilhelmy-methode (waarschijnlijk vanwege inhomogeniteiten) niet betrouwbaar. Het is dus in ieder geval niet zo dat de oscillerende-bellen-methode gezien kan worden als alternatief voor de Langmuir-Wilhelmy-methode, zoals wel eens beweerd wordt ([Ada 66], [Sch 71]). Integendeel, aangezien het optreden van inhomogeniteiten een artefact is van de Langmuir-Wilhelmy-methode, lijkt de oscillerende-bellen-

methode wat dit betreft te verkiezen boven de Langmuir-Wilhelmy-methode.

Ook het feit dat dit optreedt bij frekwenties zoals die ook in-vivo bij de ademhaling voorkomen, pleit voor het gebruik van de oscillerende bellen-methode boven de Langmuir-Wilhelmy-methode.

Tot slot dient opgemerkt te worden dat het een hachelijke zaak lijkt om op basis van metingen met de oscillerende-bellen-methode of de Langmuir-Wilhelmy-methode konklusies te trekken over de exacte werking en functie van het surfactant in de longen. Immers, als de eigenschappen hiervan in relatief eenvoudige systemen als een luchtbelletje of een met water gevulde trog al niet eenduidig te bepalen zijn, is het al helemaal de vraag wat de stoffen doen in een complexe structuur als de long, waarvan geometrie en verdeling van het surfactant nog onduidelijk zijn ([Rei 75], [Gie 87]).

- Ada 66: F. H. Adams, G. Enhörning: "Surface properties of lung extracts", part I-III, *Acta Physiol.*, 68, pp. 23-42 ('66);
- Bec 82: J. Becht, K. Lunkenheimer: "Über eine Möglichkeit zur Herstellung geeigneter Kapillarspitzen zur Erzeugung von Blasenprofilen", *Colloid & Polymer Sci.*, 260, pp. 234-236 ('82);
- Che 77: A. K. Chesters: 'An analytical solution for the profile and volume of a small drop or bubble symmetrical about a vertical axis.', *J. Fluid Mech.*, 81, pp. 609-624, ('77);
- Enh 77: G. Enhörning: "Pulsating bubble technique for evaluating pulmonary surfactant.", *J. Appl. Physiol.*, 43(2), pp. 198-203 ('77);
- Gie 87: P. Gieles: "Methods of measurement for the evaluation of monolayer properties, development and applications", dissertatie TUE ('87);
- Har 76: S. Hartland, R.W. Hartley: 'Axisymmetric fluid-liquid interfaces.', Elsevier ('76);
- Hor 75: L. W. Horn: "Apparent Surface Tension Hysteresis of a Dynamical System.", *J. Colloid Int. Sci.*, 51, pp. 459-476 ('75);
- Hor 78: L. W. Horn: "Evaluation of some alternative mechanisms for interface-related stress relaxation in the lung.", *Resp. Physiol.*, 34, pp. 345-357 ('78);
- Kei 87: T. Keij: "De Langmuir-Wilhelmy-methode: Foutenbronnen en de invloed van systeemp parameters op het dynamisch gedrag van surfactants.", afstudeerverslag TUE ('87);
- Koo 80: L. K. Koopal, G. J. Fleer: "Op het grensvlak van de chemie.", *Natuur en Techniek*, 48(4), pp. 306-325 ('80);
- Mys 86: K.J. Mysels: "Improvements in the Maximum Bubble Pressure Method of Measuring Surface Tension", *Langmuir*, 2, pp 428-432 ('86)



- Neu 74: A. W. Neumann: "Contact angles and their temperature dependence: thermodynamic status, measurement, interpretation and application", Adv. Colloid Int. Sci., 4, pp. 105-191 ('74).
- Oli 77: J. F. Oliver, C. Huh, S. G. Mason: "Resistance to spreading of liquids by sharp edges", J. Colloid Int. Sci., 59, pp. 568-581 ('77);
- Rei 75: R. Reifenrath: "The significance of alveolar geometry and surface tension in the respiratory mechanics of the lung.", Resp. Physiol., 24, pp. 115-137 ('75);
- Sch 71: W. Schoedel, H. Slama, E. Hansen: "Zeitabhängiges Verhalten von Filmen von oberflächenaktivem Material aus Lungalveolen.", Pflügers Arch., 322, pp. 336-346 ('71);
- Sla 71: H. Slama, W. Schoedel, E. Hansen: "Bestimmung der Oberflächeneigenschaften von Stoffen aus der Lungalveolen mit einer Blasenmethode.", Pflügers Arch., 32, pp. 355-363 ('71);
- Ste 87: A. Steeghs: "Bouw en ontwikkeling van een oscillerende bellemethode ten behoeve van het monolagenonderzoek.", afstudeerverslag TUE ('87);
- Wit 68: C. P. Witze, V. E. Schrock, P. L. Chambré: "Flow about a growing sphere in contact with a plane surface", Int. J. Heat Mass Transfer, 11, pp 1637-1651 ('68);

De terugkoppeling is gebaseerd op de meting van de belstraal op het moment dat deze maximaal is en vergelijking van deze waarde met de beginwaarde. Als de gemeten waarde afwijkt van de beginwaarde, zal de computer een spanning op de Motor-Mike zetten, zodanig dat deze de ongewenste verandering bijregelt. Tevens wordt uitgerekend hoe lang de Motor-Mike moet lopen om weer op de uitgangspositie uit te komen.

De spanning die uit de DAC van de computer komt is niet direct bruikbaar voor de Motor-Mike. Het vermogen is daarvoor te klein en de DAC kan alleen positieve spanningen afgeven. Daarom wordt, als de Motor-Mike stil moet staan, een spanning van 5 V aan een schakeling op de terugkoppelkaart van de meetelektronika toegevoerd. Hier wordt dan weer 5 V vanaf getrokken zodat er 0 V op de Motor-Mike komt te staan. Als er een spanning van  $\pm 1$  V op de Motor-Mike gezet moet worden, levert de DAC resp. 6 of 4 V. De elektronika zorgt tevens voor het vereiste vermogen.

Hieronder is de PEP procedure weergegeven die zorgt voor het inlezen van het fotodiode- en druksignaal (200 maal per periode), het genereren van de sinus voor de pulsator (800 maal per periode) en de terugkoppeling (1 maal per periode). Om de snelheid te vergroten is deze procedure gecompileerd.

FILE: DACDA2.HPC

```
1000 PROCEDURE put_sinus_read_das(a, b, sinus: ARRAY 0 OF nat2, lang,
1010     start_chan, delta_t, dasadr, prstadr, dacadr, dac_chan,
1020     mike_vol, puls_frekw: nat2)
1030 DECLARE j, k, max_vol: integer
1040 PROCEDURE wacht(adres: nat2)
1050 BEGIN
1060     WHILE NOT bit_eb(adres,7) DO OD % testen of interface al klaar
1070     END % is (7 = done-bit)
```

```

1080 BEGIN
1090  put_eb(dacadr+dac_chan+1, 2045) % 5V op DAC om M-M te stoppen
1100  put_eb(dasadr, 2*start_chan+81) % fotodiodesignaal inlezen en
1110  wacht(dasadr) % toekennen aan max_vol
1120  max_vol := get_eb(dasadr+1) % (beginvolume)
1130  put_eb(prstadr+1, delta_t) % tijdinterval naar prst-scaler
1140  FOR i IN 0..lang-1 DO % lang = aantal cycli * 200 (=samples)
1150    put_eb(prstadr, 65) % prst-scaler starten
1160    put_eb(dacadr+dac_chan, sinus[4*j]) % sinus naar pulsator
1170    put_eb(dasadr, 2*start_chan+81)
1180    wacht(dasadr)
1190    a[i] := get_eb(dasadr+1) % fotodiodesignaal inlezen
1200    put_eb(dasadr, 2*start_chan+2+81)
1210    wacht(dasadr)
1220    b[i] := get_eb(dasadr+1) % druksignaal inlezen
1230    wacht(prstadr) % wachten tot tijdinterval afgelopen is
1240    put_eb(prstadr, 65) % nieuw tijdinterval
1250    put_eb(dacadr+dac_chan, sinus[4*j+1])
1260    IF j = 199 THEN % aan het eind van een periode
1270      k := ((a[i]-max_vol)*puls_frek) DIV (delta_t*mike_vol*4)
1280    FI % uitrekenen hoe lang M-M moet lopen (k/200-ste periode)
1290    wacht(prstadr)
1300    put_eb(prstadr, 65)
1310    put_eb(dacadr+dac_chan, sinus[4*j+2])
1320    IF j = 25 THEN % als sinus al redelijk steil is
1330      IF k > 0 THEN put_eb(dacadr+dac_chan+1, 1636) FI % bel
1333    FI % kleiner maken terwijl ook sinus daalt
1340    IF j = 125 THEN % als sinus al redelijk steil is
1350      IF k < 0 THEN k := -k put_eb(dacadr+dac_chan+1, 2454) FI
1360    FI % bel groter maken terwijl ook sinus stijgt
1370    wacht(prstadr)
1380    put_eb(prstadr, 65)
1390    put_eb(dacadr+dac_chan, sinus[4*j+3])
1400    j := j+1 % volgende meetpunt

```

```
1410     IF j = 200 THEN j := 0 FI  % volgende periode
1420     IF j=k+25 OR j=k+125 THEN put_eb(dacadr+dac_chan+1, 2045) FI
1430     wacht(prstadr)  % ↑ Motor-Mike op tijd stoppen
1440 OD
1450 END
```

Zo, het zit er op. Na 7 jaar en ruim 2 maanden kan ik dan een punt zetten achter m'n natuurkunde studie.

Het bovenstaande klinkt nogal opgelucht en dat is ook de bedoeling. Dat wil echter niet zeggen dat ik een vervelende tijd achter de rug heb. Integendeel, al met al is het me goed bevallen.

Met name de slotperiode, doorgebracht in de vakgroep AFM, is me goed bevallen, hetgeen natuurlijk niet het geval had kunnen zijn zonder een prettige sfeer in de groep. Mijn dank hiervoor. Dit geldt dan met name voor Paul, met wie het goed samenwerken was.

Ook de werkplaats, onder aanvoering van Marius Bogers, was een onmisbaar element tijdens de afstudeerperiode. Ook dank dus.

En last but not least, dank voor de steun van Elly, die zelfs vaak geïnteresseerder was dan ik me kon voorstellen.

Hopend op voortzetting van het projekt door deze of gene, verblijf ik,

Jan van Santvoort.