

В микроскоп устанавливают объектив с увеличением $\times 90$ и окуляр $\times 8$. На столик микроскопа помещают кювету с золей и включают осветитель. На поверхность покровного стекла кюветы наносят каплю иммерсионной жидкости, в которую погружают линзу объектива. Осторожно фокусируют до появления в поле зрения микроскопа частиц золя. Заменяют окуляр на $\times 15$ и наблюдают броуновское движение частиц.

Устанавливают рабочий окуляр $\times 20$, в котором имеется непрозрачная диафрагма из тонкой фольги. В центре диафрагмы сделано отверстие небольшого диаметра (прокол тонкой иглой для уменьшения поля зрения).

При постоянной высоте h_1' , которую фиксируют по делениям на барабане микрометрического винта, подсчитывают число частиц, находящихся в поле зрения микроскопа в данный момент времени наблюдения через каждые 5 с. Интервал времени между подсчетами фиксируется по секундомеру. Такие подсчеты при данной высоте проводят не менее 150 раз. Затем с помощью микрометрического винта изменяют наблюдаемую высоту на 40–60 мкм. При новой высоте h_2' проводят такое же число подсчетов частиц через выбранный ранее интервал времени. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. II.6).

Таблица II.6. Результаты определения числа частиц в дисперсной системе

Высота, мкм	Число частиц в поле зрения	Суммарное число частиц
h_1'	2, 1, 4, 1, 0, 2, 3, 0 ...	
h_2'	4, 3, 1, 6, 4, 3, 1, 5 ...	

Для каждой высоты рассчитывают суммарное число частиц, зарегистрированных во всех подсчетах.

Расстояние ($h_1 - h_2$) в дисперсной системе определяют с учетом поправки на иммерсионный слой:

$$h_1 - h_2 = \frac{n_1}{n_2} (h_1' - h_2'), \quad (\text{II.61})$$

где n_1 — показатель преломления дисперсионной среды; n_2 — показатель преломления иммерсионной жидкости; $(h_1' - h_2')$ — разность высот в делениях по барабану микроскопа.

Для определения среднего размера частиц используют окуляр с измерительной шкалой. На предметное стекло наносят каплю золя и дают ей подсохнуть на воздухе, при этом на поверхности стекла образуются участки, плотно прикрытые частицами. Полученный

препарат накрывают покровным стеклом и с помощью микроскопа подсчитывают число частиц, имеющих на отрезке между двумя соседними делениями шкалы окуляра. Такие измерения проводят 10 раз в разных участках препарата.

Зная плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, температуру, по формуле (II.60) рассчитывают средний радиус частиц.

Работа 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы:

экспериментальное определение размеров частиц высокодисперсных систем.

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц сферической формы, если они не электропроводны, имеют сферическую форму и их диаметр не превышает $1/20$ длины волны λ падающего света. При использовании неполяризованного света, согласно уравнению (II.36), радиус таких частиц равен

$$r = \left(\frac{\tau \lambda^4}{32 \pi^4 c F} \right)^{1/3}. \quad (\text{II.62})$$

Необходимым условием использования уравнений (II.36) и (II.62) является отсутствие поглощения света, а также вторичного светорассеяния. Поэтому уравнение Рэлея применимо только для так называемых «белых золь», т. е. не поглощающих свет дисперсных систем, и при очень малых концентрациях дисперсной фазы c . Для нахождения размеров частиц проводят измерения мутности τ при нескольких небольших концентрациях c и значение τ/c экстраполируют к $c = 0$.

С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться, и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны в степени меньшей, чем четвертая. В этом случае пользуются либо уравнениями, вытекающими из общей теории светорассеяния, либо эмпирическими соотношениями. В частности, если размер частиц составляет от $1/20$ до $1/3$ длины световой волны, и показатели преломления частиц и среды не сильно различаются, для описания светорассеяния в системе можно воспользоваться следующими эмпирическими уравнениями, предложенными Геллером:

$$D = k \lambda^{-m} \text{ и } \tau = k' \lambda^{-m}, \quad (\text{II.63})$$

где k и k' — константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости $\lg D$ (или $\lg \tau$) от $\lg \lambda$, в соответствии с уравнениями (II.63), являются линейными. Тангенс угла наклона прямых на графиках $\lg D = f(\lg \lambda)$ и $\lg \tau = f(\lg \lambda)$ равен показателю степени m со знаком минус. Значение показателя степени m в уравнениях (II.63) зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризующего параметром Z :

$$Z = 8\pi r/\lambda. \quad (\text{II.64})$$

С увеличением Z значение m уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях Z соблюдается уравнение Рэлея и $m = 4$. Значения m для Z от 2 до 8 приведены в табл. II.7.

Показатель степени m в уравнении (II.63) находят на основе турбидиметрических данных. Для этого экспериментально измеряют оптическую плотность системы при различных длинах волн (в достаточно узком интервале λ) и строят график в координатах $\lg D - \lg \lambda$. Показатель m определяют по тангенсу угла наклона полученной прямой. По значению m находят соответствующее значение параметра Z (см. табл. II.7), а затем по формуле (II.64) рассчитывают радиус частиц в исследуемой системе. В случае полидисперсных систем данный метод дает средний радиус частиц, близкий к среднемассовому \bar{r}_w .

Таблица II.7. Показатель степени m в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

m	Z	m	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
2,960	5,0	—	—

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- фотозлектроколориметр;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- пипетки емкостью 1 и 10 мл;
- высокодисперсные золи, например, гидрозоль диоксида кремния, полистирольный латекс;
- 0,5M раствор NaCl.

Вариант 1. Определение размеров частиц дисперсных систем, подчиняющихся уравнению Рэлея

В работе в качестве исходного используют золь SiO_2 с массовой концентрацией $c_0 = 0,3$ г/см³. Из него путем разбавления приготавливают четыре образца с концентрацией дисперсной фазы: $c_1 = c_0/30$, $c_2 = c_0/55$, $c_3 = c_0/75$ и $c_4 = c_0/150$.

В исследуемой системе на поверхности частиц формируется двойной электрический слой (ДЭС), строение и толщина которого зависят от ионной силы дисперсионной среды. От структуры ДЭС существенно зависит и интенсивность рассеянного света золей SiO_2 . При его разбавлении ионная сила среды изменяется, соответственно, изменяется и толщина ДЭС. Для исключения влияния ДЭС на рассеяние света разбавление исходного золя SiO_2 осуществляют таким образом, чтобы ионная сила дисперсионной среды оставалась постоянной (проводят так называемое изоионное разбавление). Это достигается за счет введения в золь при его разбавлении определенного количества индифферентного электролита (NaCl).

Для приготовления первого образца к 1,5 мл исходного золя SiO_2 добавляют 30 мл дистиллированной воды и 13,5 мл 0,5M раствора NaCl. Остальные образцы получают путем разбавления первого образца золя SiO_2 в соответствии с нижеприведенными указаниями

№ образца	Объем образца 1, мл	Объем дистиллированной воды, мл	Объем 0,5M раствора NaCl, мл
2	6,0	3,5	1,5
3	6,0	6,3	2,7
4	3,0	8,4	3,6

Ионная сила всех четырех образцов золя SiO_2 составляет 0,15 моль/л. Оптическую плотность D золей измеряют с помощью фотозлектроколориметра при длине волны падающего света $\lambda_{\text{век}} \approx 540$ нм. Для каждого образца измерения проводят три раза и находят среднее значение оптической плотности $D_{\text{ср}}$. По формуле (II.38) рассчитывают мутность τ золей. Полученные экспериментальные данные записывают в таблицу (табл. II.8). В эту таблицу также записывают значения объемной концентрации образцов золей, которые рассчитывают на основе данных о плотности дисперсной фазы (плотность частиц диоксида кремния можно принять примерно равной 2,2 г/см³).

Таблица II.8. Экспериментальные данные для расчета размеров частиц по уравнению Рэлея

Объемная концентрация латекса, см ³ /см ³	Оптическая плотность D			$D_{\text{ср}}$	Мутность τ , м ⁻¹	τ/c , м ⁻¹
	D_1	D_2	D_3			

Строят график в координатах $\tau/c - c$. По этому графику экстраполяцией находят величину τ/c при $c = 0$. Полученные значения τ/c при $c = 0$ используют для расчета радиуса r частиц SiO_2 по формуле (II.62). При расчете функции F принимают, что показатель преломления дисперсионной среды (воды) $n_0 = 1,333$, а частиц диоксида кремния $n_1 = 1,563$. Длину волны в данной среде находят как $\lambda = \lambda_{\text{вак}}/n_0$.

Вариант 2. Определение размеров частиц дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея

Вначале измеряют оптическую плотность золя (полистирольного латекса) с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны $\lambda_{\text{вак}} = 400$ нм. Значение оптической плотности латекса D должно находиться в пределах 0,70—0,95. Если значение D образца меньше или больше указанных значений, следует, соответственно, увеличить или уменьшить концентрацию дисперсной фазы в латексе. Затем определяют оптическую плотность образца латекса при различных длинах волн падающего света (при 7—8 значениях $\lambda_{\text{вак}}$ в интервале от 400 до 630 нм). При каждой длине волны оптическую плотность измеряют три раза и рассчитывают среднее значение D . Полученные данные записывают в таблицу (табл. II.9).

Далее находят значения $\lg \lambda_{\text{вак}}$ и $\lg D_{\text{ср}}$, строят график в координатах $\lg D_{\text{ср}} - \lg \lambda_{\text{вак}}$ и определяют показатель степени m в уравнении (II.63). По данным табл. II.7 строят график в координатах $Z - m$ и по нему определяют значение параметра Z , соответствующее найденному значению m .

Таблица II.9. Экспериментальные данные для расчета размеров частиц дисперсной системы, не подчиняющейся уравнению Рэлея

Длина волны падающего света $\lambda_{\text{вак}}, \text{ нм}$	$\lg \lambda_{\text{вак}}$	Оптическая плотность золя D			$D_{\text{ср}}$	$\lg D_{\text{ср}}$
		D_1	D_2	D_3		

По уравнению (II.64) рассчитывают радиус частиц латекса. Следует учесть, что при расчете r в уравнение (II.64) нужно подставить среднее значение длин волн $\lambda_{\text{ср}}$ в том интервале, в котором определялся показатель степени m . Величину $\lambda_{\text{ср}}$ находят по соотношению

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{\lambda_{\text{вак. max}} + \lambda_{\text{вак. min}}}{2n_0}, \quad (\text{II.65})$$

где n_0 — показатель преломления дисперсионной среды (для воды $n_0 = 1,333$).

Найденное значение r соответствует среднему радиусу частиц латекса.

**Работа 14
ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ**

Цель работы:

определение среднего размера частиц в микрогетерогенной системе с помощью микроскопа, построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

Изучение дисперсного состава микрогетерогенной системы с помощью оптического микроскопа заключается в визуальном определении размеров, числа и формы частиц непосредственно в поле зрения микроскопа или по микрофотографиям.

При дисперсионном анализе, выполняемом с помощью микроскопа, чаще всего определяют линейный размер частицы, причем однозначно линейный размер можно измерить только у частиц правильной формы, например, сферических частиц эмульсии. Частицы порошка, суспензии обычно не имеют правильной геометрической формы, и их характеризуют эквивалентным размером — диаметром или ее радиусом.

Эквивалентный размер можно определить по результатам измерения размеров частицы по разным направлениям (длина, ширина, высота), с учетом ее формы. Однако определение даже двух размеров всех частиц систем по их проекции на плоскость — очень трудоемкая задача. Поэтому чаще всего методом микроскопии определяют статистический диаметр d или радиус r , характеризующий один линейный размер частицы.

Есть несколько видов статистического диаметра, например, длина проекции частицы на произвольно выбранное направление (диаметр Фере), длины различным образом заданных хорд проекции частицы на плоскость вдоль заданного направления. Статистическими размерами можно охарактеризовать систему только при исследовании большого числа частиц, случайным образом ориентированных в препарате. Реальные системы, являющиеся, как правило, полидисперсными, характеризуют средним диаметром или радиусом, условно заменяя реальную полидисперсную смесь системой частиц пра-