

Основная идея метода заключается в том, что величины интенсивности света, рассеянного одной и той же частицей в моменты времени  $t$  и  $t + \tau$ , разделенные короткой задержкой  $\tau$  (доли секунды), должны быть скоррелированы и тогда значение  $G(\tau)$ , равное произведению этих интенсивностей, должно быть большим. Если временная задержка  $\tau$  большая, то частица, участвующая в хаотическом броуновском движении, успеет поменять место и направление движения, т. е. успеет «забыть» свое предыдущее положение. В этом случае величина  $G(\tau)$  становится равной квадрату средней интенсивности рассеянного света  $I_0^2$ , измеряемой в методе статического светорассеяния, т. е. величина  $G(\tau)$  становится меньше. Из вышеизложенного следует, что  $G(\tau)$  является спадающей функцией времени задержки  $\tau$ .

После деления значений функции  $G(\tau)$  на  $I_0^2$  получаемые результаты описываются экспоненциальным уравнением вида

$$\frac{G(\tau)}{I_0^2} = A + B \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_c}\right), \quad (\text{II.42})$$

где  $A$  и  $B$  — константы, определяемые в основном конструкцией прибора;  $\tau_c$  — время корреляции, которое определяет крутизну спада функции с ростом  $\tau$ . В свою очередь время корреляции связано с коэффициентом диффузии частиц  $D$  и величиной вектора рассеяния  $q$ :

$$\tau_c = 1/(Dq^2). \quad (\text{II.43})$$

Таким образом, обработка автокорреляционной функции позволяет определить коэффициент диффузии рассеивающих частиц. Дальнейший расчет размера частиц осуществляется по уравнению Эйнштейна (II.19). Следует отметить, что результатом такого определения является радиус (или диаметр) частиц, называемый гидродинамическим, в силу того, что частицы движутся в жидкой среде и не могут не вовлекать в движение поверхностный (сольватный, адсорбционный) слой жидкости. Ясно, что этот эффект ведет к завышению определяемого размера.

Если исследуемая система является полидисперсной, получаемая автокорреляционная функция представляет собой сумму автокорреляционных функций частиц разного размера. В этом случае автокорреляционная функция позволяет рассчитать средний размер частиц, который близок к среднеповерхностному, если влияние поверхностных слоев частиц не велико. Специальные методы обработки этой функции дают возможность определить распределение частиц по размерам.

Для измерения автокорреляционной функции используются быстродействующие цифровые корреляторы и специальное программное обеспечение, позволяющее проводить обработку автокорреляционной функции разными методами. Рассматриваемый метод, получивший название *фотон-корреляционной спектроскопии*, привлекателен своим быстродействием, а также тем, что измерения проводятся без сложного препарирования исследуемой системы. Тем не менее, обязательным является выбор подходящей концентрации частиц и удаление из системы посторонних включений (частиц пыли).

Другая недавняя разработка в области определения размеров частиц — это *гидродинамическая хроматография*. В этом методе жидкую дисперсную систему (золь) пропускают под давлением (~20 атм) через длинную колонку, заполненную непористыми шариками с радиусом ~10 мкм. Частицы разного размера проходят через колонку с разной скоростью (более мелкие частицы — быстрее); выходящий поток может быть отобран в форме фракций как при хроматографии и в каждой фракции может быть определена концентрация частиц. Таким образом получают фракции, содержащие частицы с узким интервалом размеров, и последующее определение размеров становится более надежным по сравнению с анализом исходного полидисперсного образца. Этот метод, в некоторой степени, аналогичен гелепроникающей хроматографии (см. лабораторную работу 10).

В заключение отметим, что среднеповерхностный размер частиц порошков может быть найден на основе адсорбционных измерений (см. гл. I). В этом случае измеряемой величиной является удельная поверхность порошка, которая связана со среднеповерхностным диаметром частиц  $\bar{d}_s$  (полагая их сферическими) очевидным соотношением

$$\bar{d}_s = 6/(\rho s_{уд}), \quad (\text{II.44})$$

где  $\rho$  — плотность частиц;  $s_{уд} = s/m$  — удельная поверхность исследуемого образца;  $s$  — площадь поверхности частиц образца;  $m$  — масса частиц.

## Работа 11

### ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ СЕДИМЕНТАЦИИ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

#### Цель работы:

получение кривой седиментации частиц в суспензии; построение интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

В основе седиментационного метода анализа дисперсных систем в гравитационном поле лежит зависимость линейной скорости осаждения частиц дисперсной фазы от их размеров [уравнение (II.23)]. Это уравнение справедливо только для условий, при которых выполняется закон Стокса, т. е. частицы имеют сферическую форму, движутся с постоянной скоростью и независимо друг от друга, трение является внутренним для дисперсионной среды, (т. е. определяется сопротивлением при смещении слоев жидкости относительно друг друга), движение жидкости вблизи частицы является ламинарным.

Описываемый метод дисперсионного анализа применяется для суспензий, эмульсий, порошков с размерами частиц 1–100 мкм, для которых соблюдаются указанные условия. При высокой скорости оседания для частиц большего размера развивается турбулентный режим, а если сила тяжести превышает силу внутреннего трения, движение становится равноускоренным. Неприменимость уравнения (II.23) к очень малым частицам обусловлена их участием в молекулярно-кинетическом движении и, как следствие, появлением диффузионного потока частиц, направленного противоположно седиментационному потоку. На движение таких частиц сильно влияют конвекционные тепловые потоки в дисперсионной среде.

Для седиментационного анализа следует применять разбавленные системы, в которых оседающие частицы не влияют друг на друга. Поскольку большинство реальных систем (суспензии, порошки) имеют частицы неправильной формы, по уравнению (II.23) рассчитывают диаметр эквивалентной сферы, т. е. диаметр частиц сферической формы, оседающих с такой же скоростью.

На практике дисперсную систему характеризуют распределением частиц по размерам и фракционным составом системы (содержанием дисперсной фазы в заданных интервалах размеров частиц). Эти характеристики получают, анализируя кинетические кривые осаждения (кривые седиментации), обычно представляющие собой зависимость массы осевшего порошка  $m$  от времени осаждения  $\tau$ .

Кинетика седиментации частиц монодисперсной системы описывается уравнением (II.24); зависимость массы осевших частиц  $m$  от времени седиментации  $\tau$  в этом случае представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой к оси времени характеризует массовую скорость осаждения частиц:

$$\operatorname{tg} \varphi = dm_{\Sigma} / d\tau = um_{\max} / h = k = \text{const.} \quad (\text{II.45})$$

По достижении конечного времени  $\tau_k = h/u$  весь порошок переходит в осадок ( $m_{\Sigma} = m_{\max}$ ).

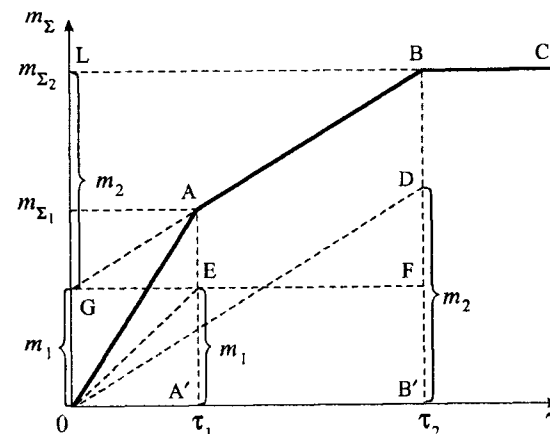


Рис. II.8. Кривая седиментации бидисперсной системы

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно. Суммарная кривая седиментации OABC (рис. II.8) является суперпозицией кривых седиментации OE и OD отдельных фракций 1 и 2. Она представляет собой ломаную линию, состоящую из трех участков. Участок OA соответствует совместному осаждению обеих фракций с массовой скоростью  $dm_{\Sigma} / d\tau = \operatorname{tg} \angle AOA' = k$ , равной сумме массовых скоростей осаждения фракций 1 и 2:  $k = k_1 + k_2 = \operatorname{tg} \angle A'OE + \operatorname{tg} \angle B'OD$ .

К моменту времени  $\tau_1 = h/u_1$  более крупная фракция полностью осела. Ее масса  $m_1$  соответствует отрезку A'E. В то же время общая масса частиц, осевших к моменту времени  $\tau_1$ , есть  $m_{\Sigma_1} = AA'$ . Разность  $m_{\Sigma_1} - m_1 = AE$  приходится на осевшие частицы фракции 2.

Участок AB соответствует осаждению частиц только второй фракции. Все частицы этой фракции с массой  $m_2$ , соответствующей отрезку B'D, оседают к моменту времени  $\tau_2 = h/u_2$ . При  $\tau > \tau_2$  масса осевших частиц не меняется, что характеризуется горизонтальным участком BC. Суммарная масса частиц, осевших ко времени  $\tau_2$ , представляет собой массу всех частиц системы:  $m_{\Sigma_2} = m_1 + m_2 = m_{\max}$  и характеризуется отрезком BB'. Если продолжить участки AB и BC до пересечения с осью ординат (точки G и L), то из равенства прямоугольных треугольников  $\triangle EA'O = \triangle EGO$  и  $\triangle OB'D = \triangle GFB = \triangle GLB$  следует, что  $OG = A'E = m_1$ ,  $GL = FB = B'D = m_2$ , а  $OL = m_1 + m_2$ . Таким образом, продолжение участка AB отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий массе частиц фракции 1, а продолжение участка BC — отрезок, соответствующий сумме масс частиц первой и второй фракций.

Размеры частиц этих фракций могут быть вычислены по временам их полного осаждения  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , если известна высота столба суспензии  $h$ . Поскольку линейная скорость осаждения  $u = h/\tau$ , то из уравнения (II.23) следует, что диаметр частиц равен:

$$d = \sqrt{Kh/\tau}, \quad (\text{II.46})$$

где  $K = 18\eta/2g(\rho - \rho_0)$  — постоянная, зависящая от свойств вещества частиц и дисперсионной среды.

В полидисперсной системе частицы различных размеров оседают одновременно, но с разными скоростями. Кривая седиментации такой системы представлена на рис. II.9. Предполагая независимость осаждения частиц, можно представить эту кривую как результат наложения бесконечного числа кривых седиментации монодисперсных систем и применить к ней те же рассуждения, что и к бидисперсной системе. В качестве прямолинейных участков при этом можно рассматривать бесконечно малые отрезки касательных, проведенных к кривой седиментации в той или иной точке. Общее количество порошка, осевшего к произвольному моменту времени  $\tau_1$ , в соответствии с уравнением Одена (II.25) равно:

$$m_{\Sigma_1} = m_1 + \left( \frac{dm_{\Sigma}}{d\tau} \right)_{\tau_1} \tau_1. \quad (\text{II.47})$$

Величина  $m_1$  определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат продолжением касательной к кривой в точке  $\tau_1$ , и характеризует массу частиц во фракциях, нацело выпавших к моменту времени  $\tau_1$ . Поскольку диаметр частиц, прошедших за время  $\tau_1$  всю высоту су-

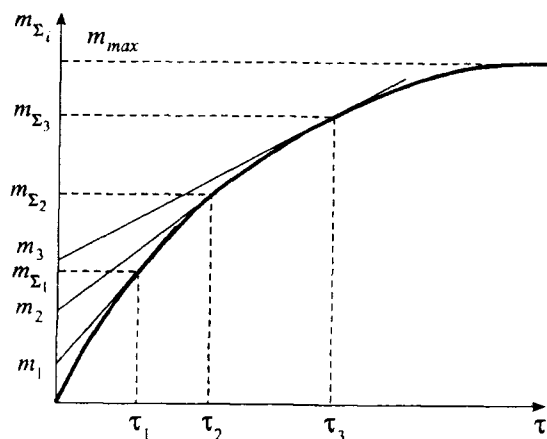


Рис. II.9. Кривая седиментации полидисперсной системы

пензии  $d_1 = \sqrt{Kh/\tau_1}$  [см. уравнение (II.46)], то  $m_1$  — это масса частиц системы с  $d \geq d_1$ . Член  $\left( \frac{dm_{\Sigma}}{d\tau} \right)_{\tau_1} \tau_1$  характеризует массу частиц с  $d < d_1$ , осевших к моменту  $\tau_1$ .

Аналогично,  $m_2$  есть количество порошка с  $d \geq d_2 = \sqrt{Kh/\tau_2}$ , и т. д. Как правило, определяют относительную массу осевшего порошка, выраженную в % от общего содержания дисперсной фазы в системе. В этом случае  $m_{\max} = 100\%$ , а величины  $Q_1 = \frac{m_1}{m_{\max}} 100\%$ ,

$Q_2 = \frac{m_2}{m_{\max}} 100\%$ ,  $Q_3 = \frac{m_3}{m_{\max}} 100\%$ , ... представляют собой процентное содержание фракций с диаметрами  $d \geq d_1$ ,  $d \geq d_2$ ,  $d \geq d_3$  соответственно.

На основании сказанного выше можно графически построить интегральную кривую распределения частиц по размерам — зависимость величины  $Q$  (процентного содержания фракции частиц с диаметрами большими  $d$ ) от  $d$ . Общий вид такой кривой для полидисперсной системы представлен на рис. II.10, а. Интегральная кривая позволяет определить процентное содержание порошка в различных фракциях. Например, для фракции, содержащей частицы размерами от  $d_1$  до  $d_2$ , оно равно  $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$ .

Более наглядное представление о распределении частиц по размерам в системе дает дифференциальная кривая распределения, представляющая собой зависимость массовой функции распределения  $F = |dQ/d\ln d|$ , в пределе  $dQ/dd$ , от диаметра частиц (рис. II.10, б).

Для построения графика функции  $F(d)$  можно использовать интегральную кривую, разбив ее на интервалы  $\Delta d$  и определив соответ-

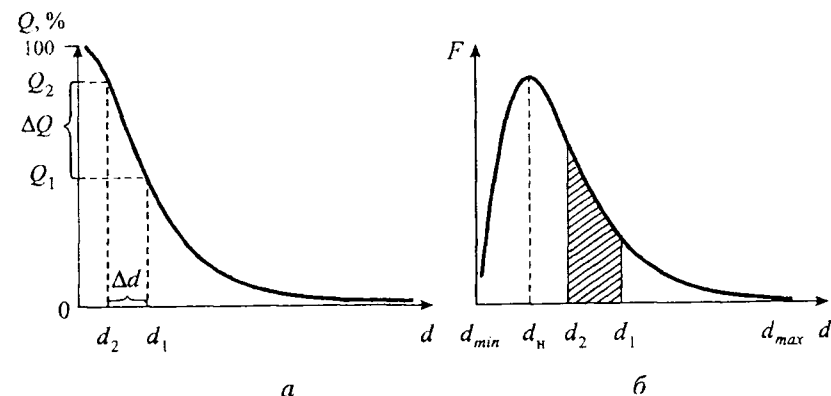


Рис. II.10. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по размерам

ствующие приращения  $\Delta Q$ . При этом полученные значения  $F(d)$  относят к среднему для каждого интервала диаметру. Дифференциальную кривую можно построить и непосредственно из кривой седиментации (см. рис. II.9), определяя  $\Delta Q$  как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат, например:  $\Delta Q_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_{\max}} \cdot 100\%$ . Для

нахождения  $\Delta d_1 = d_2 - d_1$  необходимо определить диаметры частиц, осевших к моментам времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  по уравнению (II.46).

Очевидно, что на рис. II.10, б процентное содержание фракции частиц с размерами от  $d_1$  до  $d_2$  характеризуется площадью участка под кривой, а площадь под всей кривой равна массе всех частиц системы (100%, если массы выражены в %). На кривой можно выделить три наиболее характерных для данного распределения размера частиц: минимальный (наименьший)  $d_{\min}$ , наивероятнейший  $d_n$ , отвечающий максимальному значению функции, и максимальный  $d_{\max}$ . Чем больше полидисперсность системы, тем шире дифференциальная кривая распределения частиц и тем сильнее различаются  $d_{\min}$  и  $d_{\max}$ . Разность или отношение этих величин могут характеризовать степень полидисперсности порошка.

Описанный выше способ построения кривых распределения называется *методом касательных*. Хорошие результаты этим методом можно получить лишь при наличии большого числа точек на кривой седиментации. Метод требует очень тщательных графических построений. Более удобными с практической точки зрения являются аналитические методы.

Одним из наиболее простых аналитических методов является метод, предложенный Н.Н. Цюрупой для суспензий, распределение частиц по размерам в которых близко к логарифмически нормальному. Согласно этому методу кривая седиментации описывается уравнением

$$Q_{\Sigma} = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha, \quad (\text{II.48})$$

где  $Q_m$  и  $\tau_0$  — некоторые постоянные, имеющие размерность  $Q_{\Sigma}$  и  $\tau$  соответственно.

Физический смысл константы  $Q_m$  становится ясным, если предположить, что  $\tau \rightarrow \infty$ . При этом  $\tau/(\tau + \tau_0) \rightarrow 1$  и  $Q_{\Sigma} \rightarrow Q_m$ . Таким образом,  $Q_m$  характеризует количество порошка, которое оседает за бесконечно большое время. Если масса измеряется в %, и за 100 % принято количество порошка, осевшее за любой конечный промежуток времени, то  $Q_m$  будет больше 100 %.

Если принять  $\tau = \tau_0$ , то  $Q_{\Sigma} = Q_m/2$ , поэтому  $\tau_0$  называют *половинным временем седиментации*.

Согласно уравнению (II.26) общее количество частиц, седиментация которых завершилась к любому моменту времени  $\tau_i$ :

$$Q_i = Q_{\Sigma_i} - \left( \frac{dQ_{\Sigma_i}}{d\tau} \right) \tau_i. \quad (\text{II.49})$$

Подставляя в формулу (II.49)  $Q_{\Sigma_i}$  и  $dQ_{\Sigma_i}/d\tau$  в соответствии с уравнением (II.48), получим:

$$Q_i = Q_m \left( \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} \right)^2 = Q_m \alpha_i^2. \quad (\text{II.50})$$

Величина  $\alpha_i$  может быть выражена через размеры частиц, определяемые из уравнения (II.46):

$$\alpha_i = \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_0} = \frac{d_0^2}{d_0^2 + d_i^2}, \quad (\text{II.51})$$

где  $d_0 = \sqrt{Kh/\tau_0}$ .

Таким образом,

$$Q_i = Q_m \alpha_i^2 = Q_m \left( \frac{d_0^2}{d_0^2 + d_i^2} \right)^2. \quad (\text{II.52})$$

Уравнение (II.52) представляет собой аналитическое выражение интегральной (кумулятивной) функции распределения. Уравнение дифференциальной кривой распределения может быть получено дифференцированием уравнения (II.52) по  $d$ :

$$F_i = \frac{dQ_i}{dd} = 8Q_m \frac{d_i d_0^4}{(d_0^2 + d_i^2)^3} = \frac{8Q_m}{d_0} \sqrt{\alpha_i (1 - \alpha_i)} \alpha_i^2 = \frac{8Q_m}{d_0} \epsilon_i. \quad (\text{II.53})$$

Значения  $\alpha_i^2$  и  $\epsilon_i$  в зависимости от  $d_i/d_0$  приведены в табл. II.2.

Таблица II.2. Параметры  $\alpha_i^2$  и  $\epsilon_i$  при разных соотношениях  $d_i/d_0$

$d_i/d_0$	$\alpha_i^2$	$\epsilon_i$	$d_i/d_0$	$\alpha_i^2$	$\epsilon_i$	$d_i/d_0$	$\alpha_i^2$	$\epsilon_i$
0,1	0,980	0,097	0,6	0,541	0,239	1,4	0,114	0,054
0,2	0,925	0,177	0,7	0,451	0,209	1,6	0,079	0,036
0,3	0,842	0,232	0,8	0,372	0,182	1,8	0,056	0,023
0,4	0,743	0,255	0,9	0,305	0,155	2,0	0,040	0,016
0,45	0,692	0,260	1,0	0,250	0,125	2,5	0,019	0,007
0,5	0,640	0,256	1,2	0,168	0,083	3,0	0,010	0,003

По уравнениям для интегральной и дифференциальной функций распределения можно определить значения трех основных диаметров, характеризующих полидисперсную систему. Минимальный диаметр можно получить из уравнения (II.52) при  $Q_i = 100\%$ :

$$d_{\min} = d_0 (0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}. \quad (\text{II.54})$$

Дифференцируя уравнение (II.53) по  $d$  и приравнявая производную нулю (для максимального значения функции), можно получить значение наивероятнейшего диаметра:

$$d_n = d_0 / 2,24. \quad (\text{II.55})$$

За максимальный диаметр принимают

$$d_{\max} = 3d_0, \quad (\text{II.56})$$

при котором функция  $Q_i = 0,01 Q_m$ .

Если степень полидисперсности системы СП характеризовать отношением максимального радиуса к минимальному, то в соответствии с (II.56) и (II.54):

$$\text{СП} = \frac{d_{\max}}{d_{\min}} = \frac{3}{(0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}}. \quad (\text{II.57})$$

Таким образом, степень полидисперсности зависит только от  $Q_m$ , а значение наивероятнейшего диаметра, характеризующего дисперсность порошка, — только от  $d_0$ . Это позволяет рассматривать  $d_0$  как величину, характеризующую дисперсность, а  $Q_m$  — как величину, определяющую полидисперсность.

Из выражения (II.52) следует, что процентное содержание любой заданной фракции равно

$$\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1 = Q_m \alpha_2^2 - Q_m \alpha_1^2 = Q_m (\alpha_2^2 - \alpha_1^2), \quad (\text{II.58})$$

где индексы 1 и 2 относятся к частицам с диаметрами  $d_1$  и  $d_2$ .

Таким образом, в методе Н.Н. Цюрупы седиментационный анализ сводится к определению двух коэффициентов:  $d_0$  и  $Q_m$ .

Для нахождения этих величин уравнение седиментации (II.48) можно линеаризовать:

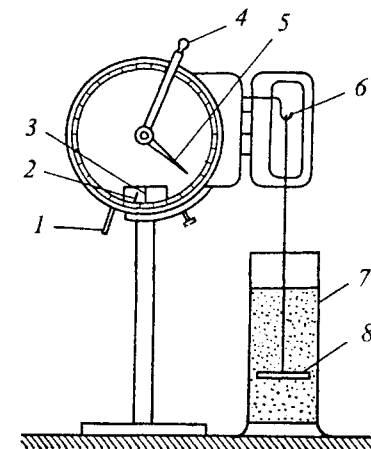
$$\tau/Q_\Sigma = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m. \quad (\text{II.59})$$

Тангенс угла наклона прямой  $\tau/Q_\Sigma = f(\tau)$  к абсциссе равен  $1/Q_m$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\tau_0/Q_m$ , откуда можно найти  $\tau_0$ .

Постоянная  $d_0$  определяется с помощью уравнения (II.46) при  $\tau = \tau_0$ . Для вычисления постоянной  $K$  необходимы данные о вязкости  $\eta$  и плотности  $\rho_0$  жидкой фазы и плотности вещества порошка  $\rho$ .

Рис. II.11. Схема торсионных весов:

1 — арретир; 2 — стрелка весов; 3 — риска; 4 — рычаг уравновешивания; 5 — стрелка циферблата; 6 — крючок для чашки; 7 — стеклянный цилиндр; 8 — чашка



Получив численные значения констант  $Q_m$  и  $d_0$  и задавшись рядом значений диаметров, с помощью уравнений (II.52), (II.53) и табл. II.2 строят интегральную и дифференциальную кривые распределения.

Для получения кривой седиментации с помощью торсионных весов (рис. II.11) определяют изменение массы частиц, оседающих на легкую чашечку 8, помещенную в стеклянный цилиндр 7 с суспензией исследуемого порошка.

Диаметр цилиндра должен быть подобран таким образом, чтобы расстояние между его стенками и краями чашечки составляло не менее 3 мм. При меньших зазорах на осаждении частиц будут сказываться пристеночные эффекты. Расстояние от чашечки до дна цилиндра должно составлять не более 2—3 см (при больших расстояниях могут быть не учтены самые крупные частицы), от дна чашечки до поверхности суспензии (высота  $h$ )  $\approx 15$ —20 см.

Чашечка подвешивается на крючок 6, которым заканчивается коромысло весов. При этом необходимо проследить, чтобы ось чашечки совпадала с осью цилиндра.

Для проведения измерений арретир весов 1 перемещают в крайнее правое положение (при этом стрелка циферблата 5 должна находиться против нуля шкалы). Стрелка весов 2 при этом отклоняется влево от риски 3. Осторожным поворотом рычага 4 против часовой стрелки совмещают стрелку 2 с риской 3. Отсчитывают показания (в мг) по положению стрелки 5.

Торсионные весы, как правило, рассчитаны на измерение навесок в пределах 0—500 мг. Учитывая, что масса чашечки в дисперсионной среде может быть больше верхнего предела шкалы, торсионные весы тарируют с помощью груза, установленного на рычаге про-

тивовеса внутри весов. Массу груза подбирают такой, чтобы показания весов, отвечающие массе пустой чашечки в дисперсионной среде, находились в интервале 0—100 мг. Оставшаяся до 500 мг часть шкалы определяет максимальную массу порошка, которая может быть измерена при осаждении его на чашечке.

### Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- торсионные весы или микровесы другого типа;
- чашечка для взвешивания;
- стеклянный цилиндр емкостью 500–700 мл;
- мешалка (диск с отверстиями, закрепленный на стержне);
- секундомер;
- анализируемый порошок (например, порошок молотого кварца, сульфата бария, оксида алюминия).

Сначала определяют показание торсионных весов  $m_0$ , отвечающее массе пустой чашечки в чистой дисперсионной среде (дистиллированной воде). Воду наливают в цилиндр до метки, соответствующей уровню исследуемой суспензии. Чашечку опускают в цилиндр, несколько раз резко поворачивают вокруг оси, чтобы избавиться от образовавшихся на ней пузырьков воздуха, и подвешивают к коромыслу весов. Чтобы зафиксировать положение цилиндра, при котором подвешенная чашечка располагается вдоль его оси, под цилиндром можно закрепить лист бумаги и обвести на ней дно цилиндра. После этого проводят взвешивание.

Приготавливают суспензию, для чего навеску 1,0—1,5 г исследуемого порошка (из расчета получения  $\approx 0,5\%$ -й суспензии) вносят в цилиндр с дистиллированной водой, погружают в жидкость мешалку и плавными движениями вверх и вниз перемешивают суспензию. Перемешивают до тех пор, пока весь порошок не распределится равномерно по всему объему воды. Затем цилиндр быстро устанавливают в нужное положение, сразу же вносят в суспензию измерительную чашечку, прокручивают ее для удаления пузырьков воздуха и подвешивают к коромыслу весов. Одновременно включают секундомер и начинают измерение массы осевшего порошка.

В начальный период времени оседают самые большие частицы и масса чашечки изменяется быстро. Учитывая, что торсионные весы инерционны и измерение веса может занимать довольно много времени, для получения начального участка кривой седиментации мы рекомендуем следующий прием. Включив секундомер, сразу начинают добиваться равновесия весов, совмещая стрелку 2 с риской 3 (см. рис. II.11). Совместив, записывают первый отсчет массы ча-

шечки  $m_{\text{изм}}$  и времени  $\tau$ . Далее, по мере отклонения стрелки 2 влево, возвращают ее в положение равновесия, стараясь как можно чаще производить отсчеты массы и времени. По мере уменьшения скорости оседания интервалы времени между измерениями увеличивают. Желательно, чтобы изменение массы между соседними точками не превышало 5—10 мг. Заканчивают измерения, когда изменение массы будет составлять не более 1—2 мг за 10 мин.

Для каждого измерения определяют массу осадка  $m_{\Sigma} = m_{\text{изм}} - m_0$  и процентное содержание частиц в осадке  $Q_{\Sigma} = (m_{\Sigma}/m_{\text{макс}}) \cdot 100\%$ , где  $m_{\text{макс}}$  — максимальное значение массы осадка. Результаты записывают в таблицу (табл. II.3) и строят кривую седиментации  $Q_{\Sigma}(\%) = f(\tau)$ .

Таблица II.3. Экспериментальные результаты седиментационного анализа

Время $\tau$ , с	Показания весов $m_{\text{изм}}$ , мг	$m_{\Sigma} = m_{\text{изм}} - m_0$ , мг	$Q_{\Sigma}$ , %	$\frac{\tau}{Q_{\Sigma}}$ , $\frac{с}{\%}$

Для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения используют метод касательных или аналитический метод Н.Н. Цюрупы (по указанию преподавателя).

Результаты обработки кривой седиментации по методу касательных записывают в таблицу (табл. II.4).

Таблица II.4. Результаты обработки данных седиментационного анализа по методу касательных

Время $\tau$ , с	Диаметр частиц $d_n$ , мкм	$Q_n$ , %	$\Delta d_i = d_i - d_{i+1}$ , мкм	$\Delta Q_i$ , %	$F_i$	$d_{\text{ср. } i} = \frac{d_i + d_{i+1}}{2}$ , мкм

При обработке данных по методу Н.Н. Цюрупы строят кривую седиментации в координатах  $\tau/Q_{\Sigma} = f(\tau)$ , определяют константы  $Q_m$  и  $d_0$ , вычисляют  $d_{\text{мин}}$ ,  $d_{\text{макс}}$  и  $d_n$  по уравнениям (II.54)—(II.56). Затем задаются значениями диаметров в пределах  $d_{\text{мин}} < d_i < d_{\text{макс}}$  и рассчитывают величины  $Q_i$  и  $F_i$ . Результаты расчетов записывают в таблицу (табл. II.5).

Таблица II.5. Результаты обработки данных седиментационного анализа аналитическим методом

$d_n$ , мкм	$d_i/d_0$	$\alpha_i^2$	$Q_i$ , %	$\epsilon_i$	$F_i$

В обоих случаях строят графики кривых распределения частиц порошка по размерам. В случае метода касательных  $d_{\min}$ ,  $d_{\max}$  и  $d_n$  определяют из дифференциальной кривой распределения.

По уравнению (II.57) находят степень полидисперсности СП.

## Работа 12

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПО СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИФфуЗИОННОМУ РАВНОВЕСИЮ

#### Цель работы:

исследование распределения частиц дисперсной фазы по высоте при седиментационно-диффузионном равновесии; определение радиуса частиц.

Участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении может отражаться на седиментации. При оседании частиц в гравитационном поле увеличивается их концентрация в нижних слоях, в результате чего возникает диффузионный поток, направленный противоположно потоку седиментации. Через определенное время может наступить седиментационно-диффузионное равновесие. Распределение частиц при равновесии в монодисперсной системе описывается гипсометрическим законом (II.27), который для частиц сферической формы радиусом  $r$  имеет вид

$$v_{h_1} = v_{h_2} \exp \left[ -\frac{4\pi r^3 g (\rho - \rho_0) N_A}{3RT} (h_1 - h_2) \right], \quad (\text{II.60})$$

где  $v_{h_1}$  и  $v_{h_2}$  — частичная концентрация соответственно на высоте  $h_1$  и  $h_2$ ,  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Таким образом, определив концентрацию частиц на высоте  $h_1$  и  $h_2$  и зная плотность их и дисперсионной среды, можно рассчитать радиус частиц  $r$ .

Для исследования броуновского движения в ультрамикрорегетерогенных системах применяют ультрамикроскоп или микроскоп с сильным увеличением ( $\times 1200$ — $1800$ ), позволяющим наблюдать частицы размером  $0,3$ — $1$  мкм.

Концентрацию частиц, находящихся на определенной высоте в дисперсной системе после установления седиментационно-диффузионного равновесия, можно найти методом фотографирования с короткой экспозицией через микроскоп. На фотографии подсчи-

тывают число частиц (число зафиксированных частиц должно быть достаточно большим).

Фотографирование можно заменить визуальными наблюдениями. Для этого следует уменьшить поле зрения микроскопа с помощью диафрагмы так, чтобы видно было лишь несколько появляющихся и затем исчезающих частиц, которые можно быстро сосчитать. Если сделать такие подсчеты много раз (через определенные промежутки времени) и суммировать найденные значения, то получается такой же результат, как и при фотографировании.

При больших увеличениях глубина резкости микроскопа очень мала, поэтому найденные суммарные значения чисел частиц пропорциональны концентрации их на соответствующих высотах в золе.

#### Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- микроскоп с осветителем;
- стеклянная кювета (предметное стекло с выемкой глубиной  $\sim 0,17$  мм);
- предметные и покровные стекла;
- пипетки емкостью 1 и 5 мл;
- колба емкостью 50 мл;
- воронка для фильтрования;
- бумажный фильтр;
- секундомер;
- 2 %-й раствор канифоли в этиловом спирте или синтетический латекс;
- парафин.

В работе могут быть использованы различные системы, близкие к монодисперсным, например, синтетические латексы или золи канифоли в воде. Гидрозоль канифоли получают методом физической конденсации при замене растворителя. Для этого приливают 5 мл раствора канифоли в спирте по каплям к 25 мл воды при энергичном перемешивании. Образуется полидисперсный опалесцирующий золь с отрицательно заряженными частицами, имеющими сферическую форму. Грубодисперсные частицы отделяют, пропуская золь через бумажный фильтр, смоченный водой.

В работе можно использовать также золи канифоли, близкие к монодисперсным, которые получают фракционированием с помощью последовательного центрифугирования.

В кювету вносят пипеткой емкостью 1 мл несколько капель исследуемой дисперсной системы и закрывают сверху покровным стеклом. Необходимо следить за тем, чтобы в кювете не было пузырьков воздуха. Для предотвращения высыхания золя на края покровного стекла наносят тонкий слой теплого парафина, предварительно удалив выдавленные капли золя фильтровальной бумагой.