

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-

вильной формы и одинакового размера. Возможны различные способы усреднения в зависимости от того, какие параметры полидисперсной и заменяющей ее монодисперсной системы предполагаются одинаковыми. Обычно в качестве средних размеров частиц используют среднечисленные, среднемассовые (среднеобъемные) и среднеповерхностные значения их диаметра или радиуса [см. уравнения (II.1)—(II.3)]. При расчете среднего радиуса частиц в уравнениях (II.1)—(II.3) вместо d подставляют значения r .

Для удобства обработки результатов дисперсионного анализа частицы системы группируют по фракциям, которые соответствуют определенным интервалам размеров. При расчете по формулам (II.1)—(II.3) число частиц n_i в интервале радиусов Δr_i (от r_i до $r_i + \Delta r_i$) относят к среднему для этой фракции радиусу $r_i^{cp} = r_i + \Delta r_i/2$ (в дальнейшем изложении под r_i подразумевается r_i^{cp}).

Результаты микроскопического дисперсионного анализа чаще всего оформляют графически в виде гистограмм или интегральных и дифференциальных кривых численного распределения частиц по размерам. При построении гистограммы по оси ординат откладывают значения содержания частиц в принятых интервалах радиусов ΔQ_{ij} [см. уравнение (II.7)], а по оси абсцисс — радиус частиц r . Такая гистограмма дает наглядное представление о распределении частиц по размерам при условии, что интервалы радиусов во фракциях одинаковы ($\Delta r_1 = \Delta r_2 = \Delta r_3 = \dots$). При построении дифференциальной кривой распределения по оси ординат откладывают значения $\Delta Q_{ij}/\Delta r$ (рис. II.2), при этом интервалы Δr могут быть неодинаковыми.

При построении интегральной кривой распределения частиц по размерам для каждого значения r_i определяют величину $Q_{ni} = \sum_j \Delta Q_{nj}$,

где ΔQ_{nj} — число частиц во фракциях с радиусами $r_j \geq r_i$ (т. е. суммирование производится по всем фракциям с размерами частиц больше данного). Значения Q_{ni} (в % от общего числа учтенных частиц) откладывают по оси ординат, значения радиусов — по оси абсцисс. Такая интегральная кривая характеризует численное распределение частиц по размерам $Q_n = f(r)$.

По данным микроскопического анализа могут быть построены также интегральные кривые массового (объемного) и поверхностного распределения частиц по размерам $Q_w = f(r)$ и $Q_s = f(r)$ соответственно. Наиболее просто это сделать для систем с частицами правильной формы, знание радиуса которых позволяет рассчитать массу, объем и поверхность частиц. Для построения кривых распределения $Q_w = f(r)$ и $Q_s = f(r)$ рассчитывают ΔQ_{wi} и ΔQ_{si} по формулам (II.8) и (II.9). Отношения $\Delta Q_{wi}/\Delta r_i$ и $\Delta Q_{si}/\Delta r_i$ используют для построения дифференциальных кривых массового и поверхностного распределения частиц по размерам.

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- оптический микроскоп с микрометрической сеткой;
- предметные и покровные стекла;
- шпатель, ступка с пестиком, измерительный цилиндр;
- исследуемый порошок, например, кварц, корунд, сажа, и дисперсионная среда, например, парафиновое масло, глицерин, дистиллированная вода.

Приготовление препаратов. Для микроскопического анализа используют эмульсию (приготовление эмульсии см. в работе 27) или суспензию порошка.

При использовании масла или глицерина в качестве дисперсионной среды для приготовления суспензии небольшое количество порошка (на кончике шпателя) вносят в каплю жидкости, помещенную на предметное стекло, и смесь тщательно перемешивают, затем накрывают покровным стеклом. Стекла должны быть предварительно тщательно вымыты хромовой смесью.

Если в качестве дисперсионной среды используют воду, то навеску порошка перетирают в ступке с небольшим количеством воды, после чего смесь переносят в цилиндр и разбавляют водой из расчета получения ~0,5 %-й (мас.) суспензии. Для предотвращения агрегации частиц к суспензии добавляют несколько капель жидкого стекла или раствора дифосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Одну-две капли эмульсии или суспензии наносят на предметное стекло и накрывают покровным стеклом.

При анализе высокодисперсных частиц в водной среде следует увеличить вязкость дисперсионной среды, для чего 1—2 капли приготовленной водной эмульсии (суспензии) вносят при перемешивании в 1 мл нагретого раствора желатины (3 г желатины на 1 л воды).

Методика микроскопического анализа. Для анализа используют оптический микроскоп любого типа, предназначенный для лабораторных исследований, в окуляр которого вставляют микрометрическую сетку. Шкала микрометрической сетки разбивает поле зрения микроскопа на 100 квадратов, сторона каждого из которых составляет 5 делений сетки (рис. II.12). Цена деления сетки зависит от кратности увеличения окуляра и объектива и определяется с

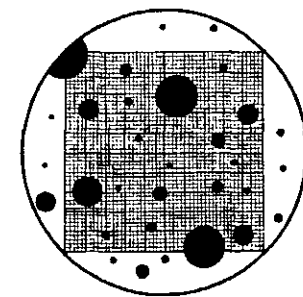


Рис. II.12. Препарат эмульсии в поле зрения окуляра микроскопа с микрометрической сеткой

помощью окуляр-микрометра. Предметное стекло с образцом эмульсии или порошка помещают под объектив микроскопа и, перемещая тубус микроскопа по вертикали, добиваются наилучшей резкости изображения частиц.

Чтобы получить наилучшее для подсчета частиц увеличение, рассматривают образец с разными окулярами и выбирают такой, чтобы в пределах микрометрической сетки находилось не более 30—40 и не менее 15 частиц.

Для суспензий в качестве статистического диаметра частиц принимают наибольший размер проекции частицы на плоскость наблюдения вдоль одной из сторон микрометрической сетки. В одну фракцию включают все частицы, диаметр которых содержит одно и то же целое число делений сетки. Если число малых частиц в пределах микрометрической сетки значительно превышает число крупных частиц, целесообразно мелкие частицы считать не по всей сетке, а только в какой-то ее части, пересчитывая затем содержание таких частиц на всю сетку. Например, частицы диаметром < 1 деления (первая фракция) считают в 16 центральных квадратах, 1—2 и 2—3 деления (вторая и третья фракции) — в 36 центральных квадратах. Для определения числа частиц, приходящихся на всю сетку, число частиц первой фракции умножают на 100/16, а второй и третьей — на 100/36.

Для получения достоверных результатов подсчет частиц по фракциям следует проводить не менее 6 раз в разных местах данного препарата.

Выбор нового поля зрения осуществляют произвольным перемещением образца под микроскопом с помощью микрометрических винтов предметного столика. Результаты подсчета частиц записывают в таблицу (табл. II.10).

Таблица II.10. Результаты подсчета частиц (капель) микроскопическим анализом

Номер фракции	Подсчитанное число частиц (капель)						всего n_i
	поле 1	поле 2	поле 3	поле 4	поле 5	поле 6	
1 ($d < 1$ дел.)							
2 ($1 < d < 2$ дел.)							
3 ($2 < d < 3$ дел.)							
4 ($3 < d < 4$ дел.)							
							$\sum n_i$

Для каждой фракции по данным табл. II.10 рассчитывают средний радиус частиц по формуле

$$r_i = \frac{a}{2} \left(b + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{II.66})$$

где a — цена деления микрометрической сетки; b — целое число делений, укладываемых в диаметре d частиц данной фракции.

Дальнейшую обработку данных проводят в соответствии с табл. II.11.

Таблица II.11. Результаты дисперсионного анализа

Средний радиус частиц фракции r_i , мкм	Число частиц фракции, n_i	$n_i r_i$	$n_i r_i^2$	$n_i r_i^3$	$n_i r_i^4$
r_1	n_1				
r_2	n_2				
r_3	n_3				
...	...				
	$\sum n_i$	$\sum n_i r_i$	$\sum n_i r_i^2$	$\sum n_i r_i^3$	$\sum n_i r_i^4$

По данным этой таблицы и по уравнениям (II.1)—(II.3) рассчитывают средние радиусы частиц r_n , r_s , r_w и коэффициент полидисперсности системы П.

Затем рассчитывают интегральные $Q_n = f(r)$, $Q_w = f(r)$ и дифференциальные $\Delta Q_n / \Delta r = f(r)$, $\Delta Q_w / \Delta r = f(r)$ кривые распределения частиц по числу и по массе. Исходные данные записывают в таблицы (табл. II.12 и табл. II.13). При расчетах принимают, что интервал радиусов для каждой фракции одинаков и составляет половину цены деления сетки ($\Delta r = a/2$).

Таблица II.12. Исходные данные для построения кривых численного распределения частиц по размерам

r_i , мкм	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$	Содержание частиц с $r \geq r_i$, Q_n , %	$\frac{\Delta Q_n}{\Delta r}$, %/мкм
r_1	ΔQ_{n1}	$\Delta Q_{n1} + \Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk} = 100\%$	$\Delta Q_{n1} / \Delta r$
r_2	ΔQ_{n2}	$\Delta Q_{n2} + \Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n2} / \Delta r$
r_3	ΔQ_{n3}	$\Delta Q_{n3} + \dots + \Delta Q_{nk}$	$\Delta Q_{n3} / \Delta r$
...
r_k	ΔQ_{nk}	ΔQ_{nk}	$\Delta Q_{nk} / \Delta r$

Таблица II.13. Исходные данные для построения кривых массового распределения частиц по размерам

r_n мкм	$\Delta Q_n = \frac{n_i r_i^3}{\sum n_i r_i^3} \cdot 100 \%$	Содержание частиц с $r \geq r_i$ $Q_n, \%$	$\frac{\Delta Q_n}{\Delta r}, \%$ мкм
r_1	ΔQ_{w1}	$\Delta Q_{w1} + \Delta Q_{w2} + \Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk} = 100 \%$	$\Delta Q_{w1}/\Delta r$
r_2	ΔQ_{w2}	$\Delta Q_{w2} + \Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk}$	$\Delta Q_{w2}/\Delta r$
r_3	ΔQ_{w3}	$\Delta Q_{w3} + \dots + \Delta Q_{wk}$	$\Delta Q_{w3}/\Delta r$
...
r_k	ΔQ_{wk}	ΔQ_{wk}	$\Delta Q_{wk}/\Delta r$

По результатам проведенных расчетов строят интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлено броуновское движение частиц дисперсных систем? В каких системах возможно броуновское движение? Приведите примеры.
2. Каким параметром характеризуют интенсивность броуновского движения? Какова взаимосвязь этого параметра с размерами частиц?
3. Какие выводы можно сделать из теории броуновского движения, обобщающей свойства истинных растворов и золь?
4. Как определить размеры дисперсных частиц или их концентрацию в лиозолях по осмотическому давлению?
5. Какие основные методы используются для определения размеров частиц и для каких дисперсных систем они применяются?
6. Напишите уравнение для скорости седиментации в гравитационном поле. Каков физический смысл входящих в него величин? Изменением каких параметров системы можно изменять скорость осаждения частиц?
7. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации? Какие отклонения наблюдаются при несоблюдении этих условий?
8. Что такое константа седиментации и что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферических частиц, если осаждение их подчиняется закону Стокса.
9. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными? Какими параметрами характеризуют полидисперсность?

10. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам? Как изменяется вид кривых распределения по мере приближения полидисперсной системы к монодисперсной?

11. Как определить содержание частиц для данного интервала размеров по интегральной и дифференциальной кривым распределения?

12. Для каких систем применяется седиментационный анализ в центробежном поле? Как изменяется скорость оседания частиц в центробежном поле в процессе седиментации? Напишите выражение для константы седиментации в центробежном поле.

13. Что такое седиментационно-диффузионное равновесие? Чем характеризуются кинетическая и термодинамическая седиментационная устойчивость системы? Как определяют размеры частиц в условиях седиментационно-диффузионного равновесия?

14. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему? Какие методы исследования дисперсных систем основаны на этих явлениях?

15. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости (по дисперсности) этих методов.

16. Как рассчитать по данным микроскопического анализа среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый диаметры частиц?

17. Каковы преимущества и недостатки электронной микроскопии, применяемой для определения размеров частиц дисперсных систем?

18. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуют рассеяние света в системе?

19. Какие золи называют «белыми»? Какова взаимосвязь между оптической плотностью и мутностью белых золь? Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?

20. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности белых золь от длины волны падающего света?

21. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии? Какие параметры дисперсных систем определяют этими методами?

22. В чем заключаются особенности метода ультрамикроскопии? Для каких дисперсных систем применим этот метод? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этим методом?

23. Чем отличаются методы определения размеров частиц, базирующиеся на статическом и динамическом светорассеянии?