Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Кафедра «Естественные и математические науки»

Седиментационный анализ

Энгельс 2025 г.

Цель работы: исследование кинетики седиментации. Получение кривой седиментации для низкомолекулярного порошка; построение интегральной и дифференциальной кривой распределения. Определение фракционного состава исследованной суспензии.

1. Теоретическая часть

Дисперсионный анализ суспензий и золей

В настоящее время зависимость ряда физико-химических свойств вещества от степени его дисперсности является очевидной. Имеется много общих закономерностей изменения свойств вещества в зависимости от размеров его частиц. Так, например, с уменьшением размера частиц ниже определенного предела растворимость вещества увеличивается. Скорость диффузии растворенных веществ также увеличивается с увеличением их дисперсности. Окраска многих коллоидных растворов изменяется в зависимости от размера частиц. Измерение величины частицы и получение данных о распределении частиц дисперсной системы по определенным размерам и является задачей дисперсионного анализа.

Различают качественный и количественный дисперсионный анализы. Качественный дисперсионный анализ устанавливает, является ли исследуемая система грубодисперсной, микрогетерогенной или ультрамикрогетерогенной.

К грубодисперсным системам относят системы с размером частиц больше 10 мкм (10000 нм). Размеры частиц от 0,1–10,0 мкм (100–10000 нм) лежат в области микрогетерогенных систем; частицы меньше 0,1 мкм (100 нм) относят к ультрамикрогетерогенным.

Количественный дисперсионный анализ заключается в разделении исследуемого вещества на отдельные фракции, содержащие частицы определенных размеров, и установлении процентного содержания отдельных фракций в исследуемой дисперсной системе.

Методики определения размеров частиц дисперсной фазы основаны на различных свойствах дисперсных систем: молекулярно-кинетических, осмотических, седиментационных, адсорбционных и др. Наиболее распространенным методом является седиментационный анализ. Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему системы называют *седиментационной*, или *кинетической устойчивостью* системы. Очевидно, о седиментационной устойчивости или неустойчивости имеет смысл говорить только при рассмотрении свободнодисперсных систем, где каждая частица свободна и находится в тепловом движении.

Седиментационный анализ применяется для определения размеров частиц суспензий, эмульсий и порошков с размерами частиц 10^{-2} – 10^{-5} см.

Седиментационный анализ дисперсных систем в гравитационном поле основан на зависимости скорости осаждения частиц под действием силы тяжести от их размеров. Применение этого метода возможно для дисперсных систем, содержащих частицы, кинетическая энергия которых недостаточна для противодействия силе тяжести. Кроме того, под действием земного притяжения мелкие частицы оседают очень медленно, что ограничивает применение данного метода к высокодисперсным системам.

Границы применения обычного седиментационного анализа для высокодисперсных систем зависят как от величины частиц, так и от разности плотностей между частицей и дисперсионной средой. Для тяжелых частиц, например металлических с плотностью порядка 9–10 г/см^3, практически нельзя определять частицы с радиусом меньше 500 нм, а для частиц с меньшей плотностью эта граница еще больше сдвигается в сторону крупных частиц. Поэтому большое внимание было уделено разработке методов седиментационного анализа, основанных на наблюдении за скоростью оседания частиц под действием центробежной силы (с помощью ультрацентрифуги). Ускорение, вызываемое центробежной силой, доходит при этом до $6 \cdot 10^6 \cdot g$, где g – ускорение силы тяжести. Поэтому таким методом можно исследовать коллоидные системы высокой степени дисперсности (например, с радиусом частиц до 2 нм). Размеры микрогетерогенных частиц могут быть определены с помощью ультрамикроскопа и электронного микроскопа, причем в последнем случае имеется возможность судить и о форме частиц.

Седиментационный анализ суспензий

Метод седиментационного анализа основывается на применении закона Стокса, согласно которому сила сопротивления (F) движению шарообразной частицы в жидкости выражается следующей зависимостью:

$$F = 6\pi\eta ru, \qquad (1)$$

где η – вязкость жидкости, r – радиус частицы, u – скорость движения частиц.

Если частица оседает в поле земного тяготения, то силой, вызывающей ее движение, будет ее вес

$$p=mg=4/3\ \pi r^3 Dg,$$

где m – масса частицы, g – ускорение силы тяжести, D – плотность дисперсной фазы (плотность частицы).

Потеря в весе частицы, находящейся в жидкости, по закону Архимеда составляет

$$p = 4/3\ \pi r^3 dg,$$

где d – плотность дисперсионной среды (плотность жидкости). Следовательно, сила, под действием которой оседает частица в жидкой среде,

$$F_1 = p - p_1 = 4/3\ \pi r^3 (D - d)g. \qquad (2)$$

Вначале движение частицы происходит с ускорением. Однако при возрастании скорости движения частицы, согласно уравнению (1), увеличивается сопротивление среды, т.е. ускорение уменьшается и в некоторый момент времени становится равным нулю. В этот момент сила сопротивления становится равной силе, под действием которой происходит движение частицы, и далее частица движется с постоянной скоростью, которую легко найти из уравнений (1) и (2), так как $F=F_1$ или

$$6\pi\eta ru = 4/3\ \pi r^3 (D - d)g,$$

откуда

$$u = 2/9\ gr^2\ (D-d)/\ \eta$$

или

$$r = \sqrt{(9\eta u) / (2(D - d)g)}\ . \qquad (3)$$

Так как для данной системы все величины, кроме скорости, являются постоянными, можно записать следующее уравнение

$$r = K \sqrt{u},$$

где $K = \sqrt{(9\eta) / (2(D - d)g)}$.

Если частица движется в поле земного тяготения в среде с плотностью d, то движение будет направлено вниз или вверх в зависимости от плотности вещества частицы D и плотности среды d. Если плотность вещества больше плотности среды ($D > d$), то частица падает на дно сосуда. Если плотность среды больше плотности вещества ($D < d$), то частица всплывает вверх. Например, образование сливок в молоке или всплывание масла в воде. Обычно в суспензиях частицы седиментируют вниз.

Уравнение Стокса было выведено при соблюдении некоторых определенных условий, которым не всегда отвечают реальные системы. Рассмотрим эти условия более подробно.

1. *Частицы должны быть сферическими*. Это условие выполняется только в случае эмульсий с малой концентрацией эмульгированной фазы. Частицы суспензий имеют обычно различную форму, иногда сильно отличающуюся от сферической. Однако было показано, что в обычных

измельченных веществах получающиеся отклонения вследствие нешарообразной формы при оседании невелики, за исключением тех случаев, когда мы имеем вытянутые частицы (пластинчатые или палочкообразные), т.е. сильно отклоняющиеся от сферической формы.

Реально суспензии часто содержат частицы, сильно отличающиеся по форме от шарообразных частиц. При исследовании таких суспензий с помощью седиментационного анализа величина радиуса частиц, вычисленная из уравнения (3), представляет собой радиус воображаемых шарообразных частиц оседающих с такой же скоростью, что и частицы изучаемой суспензии. Вычисленный таким образом радиус называется *эквивалентным.*

2. *Отсутствие взаимодействия между частицами*. Взаимодействие между частицами и образование между ними агрегатов нарушает оседание отдельных частиц и не учитывается уравнением Стокса. Однако взаимное влияние частиц при малых концентрациях суспензии, когда расстояние между частицами превышает их размеры не меньше чем в 10 раз, очень мало и не отражается на получающихся результатах. Поэтому седиментационный анализ суспензий обычно проводят при небольших концентрациях (не выше 1– 2%).

3. *Движущиеся частицы должны быть твердыми и гладкими*. В случае анализа суспензий условие твердости частиц всегда соблюдается; что же касается условия гладкости частиц, т.е. отсутствия шероховатости на их поверхности, то это условие на практике далеко от выполнения.

4. *Отсутствие скольжения между оседающей частицей и средой*. В случае движения твердой частицы в жидкости, так же как и при движении жидкости вдоль неподвижной твердой стенки, на пограничной поверхности образуется гидродинамический слой, в котором существует некоторый градиент скорости относительно передвижения жидкости. В условиях смачивания молекулы жидкости, расположенные непосредственно на поверхности твердых частиц, движутся вместе с частицей. В случае же движения жидкости вдоль твердой стенки молекулы жидкости, расположенные на ее поверхности, остаются неподвижными. Таким образом, скольжение происходит между слоями жидкости, а не между жидкостью и твердой поверхностью. Одним из основных условий отсутствия скольжения между оседающей частицей и средой является полная смачиваемость оседающих частиц жидкости. Если частицы плохо смачиваются средой, то образуется неустойчивая суспензия, коагулирующая в процессе оседания. В случае проведения седиментационного анализа дисперсной системы, частицы которой плохо смачиваются средой, необходимы добавки стабилизирующих веществ, улучшающих смачивание.

5. *Постоянная скорость оседания частиц*. Как указывалось при выводе уравнения (3) частица в начале оседания движется с некоторым

ускорением и только после того, как движущаяся сила уравновешена силой сопротивления среды, частица оседает с постоянной скоростью. Время, в течение которого частица достигает постоянной скорости оседания, настолько мало, что не может оказать влияния на результаты седиментационного анализа.

Кроме рассмотренных условий применимости закона Стокса к реальным системам, связанных с допущениями при выводе этого закона, следует учитывать и другие особенности изучаемых объектов, а также влияние внешних факторов. Так, суспензия должна быть устойчивой, не коагулировать в процессе седиментации. Оседание частиц должно проходить в спокойной жидкости. Необходимо постоянство температуры в условиях опыта. Все частицы должны иметь одинаковую плотность и при малых размерах частиц следует учитывать наличие сольватных и стабилизирующих слоев (это вносит неточность в результаты определений). В дисперсной системе не должно быть пузырьков воздуха, направление движения которых противоположно оседающим частицам; поэтому необходима тщательная подготовка образца для опыта.

Методы седиментационного анализа можно подразделить на несколько групп. К первой группе относятся методы, в которых анализ производится путем разделения дисперсной фазы на отдельные фракции в спокойной жидкости или в текущей струе жидкости. Ко второй группе относятся методы, в которых не производится непосредственное разделение дисперсной системы на фракции, например, гравиметрический метод анализа.

Обычно седиментационный анализ низкодисперсных систем ведут в гравитационном поле, высокодисперсных – в центробежном.

Седиментационный анализ суспензий методом непрерывного взвешивания

Суспензии содержат частицы, значительно отличающиеся друг от друга по их размерам. На практике дисперсную систему характеризуют не только размерами самых крупных и самых мелких частиц, но и полным фракционным составом дисперсных систем, позволяющим установить процентное содержание в них отдельных фракций в заданных интервалах радиусов частиц. Эти характеристики можно получить, анализируя кривые осаждения. Кривые осаждения (седиментации) представляют собой зависимость массы осевшего вещества от времени осаждения $P = f(\tau)$.

Рассмотрим процесс оседания частиц монодисперсной системы, т.е. системы, в которой все частицы имеют одинаковый размер.

Для монодисперсных систем кривая седиментации представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат, $\boldsymbol{\tau_m}$ – время, в

течение которого осядут все частицы данного радиуса. Тангенс угла наклона ее характеризует скорость накопления осадка (рис 1.).

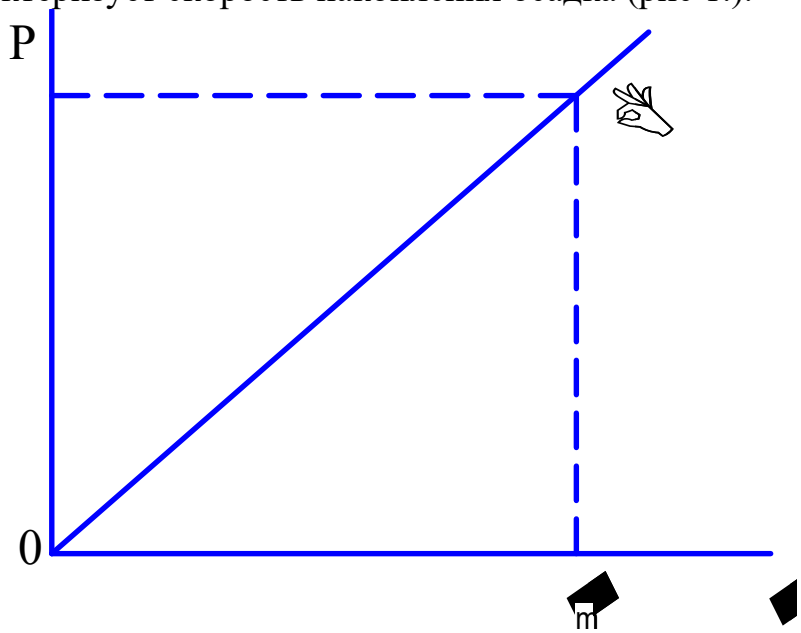

Рис.1. Седиментация монодисперсной суспензии

В бидисперсной системе, состоящей из двух монодисперсных фракций, частицы разного размера оседают одновременно.

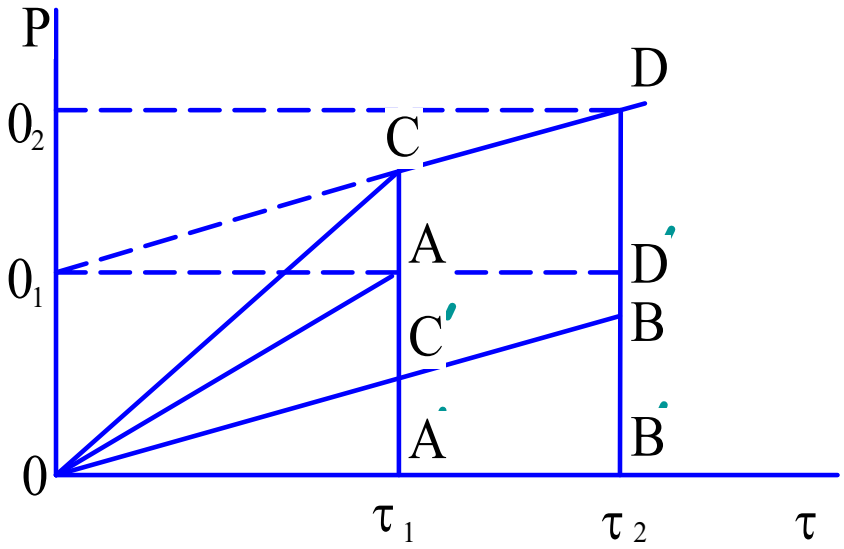

Рис.2. Седиментация бидисперсной суспензии

Оседание крупных частиц за время τ_1 будет происходить по прямой ОА, а мелких частиц за время τ_2 – по прямой ОВ.

За время τ_1 будут одновременно оседать крупные и мелкие частицы. Суммарное увеличение массы седиментационного осадка за это время будет происходить по прямой ОС, полученной путем сложения ординат линий ОА и ОВ (АС=А′С′). Дальнейшее увеличение массы седиментационного осадка происходит за счет оседания мелких частиц по

линии СД (линия СД параллельна ОВ, а ВВ′= ДД′). Таким образом, кривая осаждения бидисперсной системы описывается ломаной линией ОСД, состоящей из двух прямолинейных отрезков. При увеличении числа фракций будет увеличиваться и число изломов на седиментационной линии, и для реальной полидисперсной суспензии она превратиться в плавную кривую, близкую к параболе.

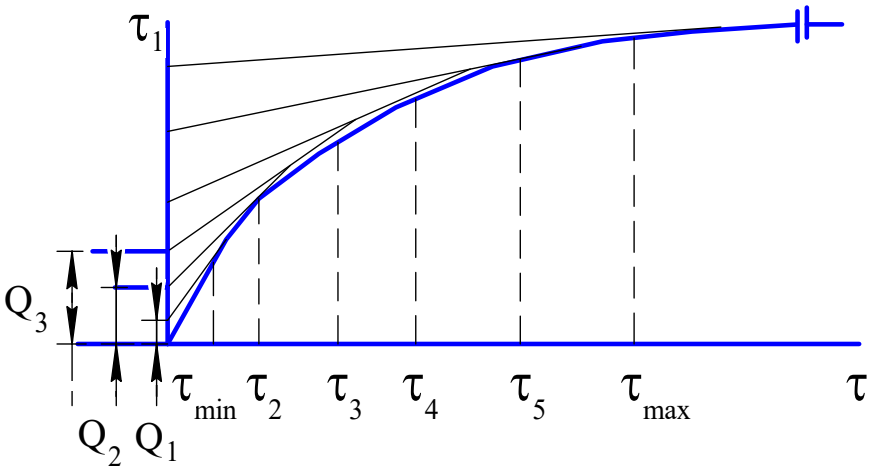

Рис.3. Кривая седиментации полидисперсной суспензии

Из рисунка 2 видно, что ордината OO_1 соответствует P_1 массе первой фракции, а отрезок O_1O_2 – P_2 – массе второй фракции (OO_1=АА′; O_1O_2 =В′В=Д′Д).

Если к нескольким точкам на седиментационной кривой (рис. 3) соответствующим разному времени оседания частиц (τ_1, τ_2, … $\tau_{мах}$), провести касательные, они отсекут на оси ординат отрезки, равные массе частиц во фракциях, выпавших к моменту времени τ_n: Q_1 за время τ_1; Q_2 за время τ_2 и т.д.

Так как радиус частиц, прошедших за время τ_1 всю высоту суспензии

$r_1 = K\sqrt{H / \tau_1}$, то Q_1 – это масса частицы системы $r \geq r_1$. Аналогично, Q_2 есть

количество порошка с $r \geq r_2 = K\sqrt{H / \tau_1}$, и т.д.

Обычно определяют относительную массу осевшего порошка, то есть процентное содержание каждой фракции в системе. В этом случае $P_{макс.}$=100%, а величины Q_1, Q_2, Q_3 … представляют собой процентное содержание фракций с радиусом соответственно $r \geq r_1$, $r \geq r_2$, $r \geq r_3$. $Q_1 + Q_2 + Q_3 + \ldots Q_n = 100\%$.

Величину Q% вычисляют по уравнению: $Q\% = - Q / P_{макс.} \cdot 100\%$, где

Q – масса фракций, мг; $P_{макс.}$ – общая масса седиментационного осадка, мг.

На основании сказанного, можно графически построить интегральную кривую распределения частиц по размерам, выражающую зависимость процентного содержания фракций Q_1, Q_2, … от радиуса. Она строится в координатах Q% = f (r).

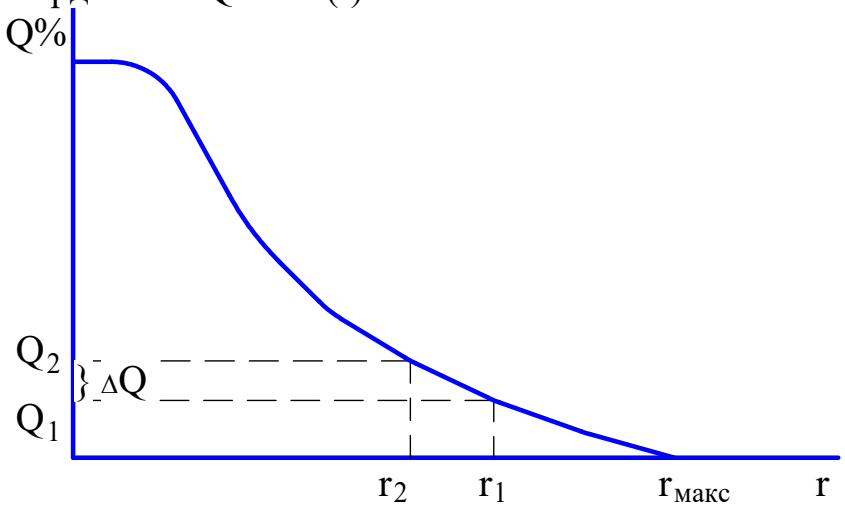

Рис.4. Интегральная кривая распределения

Для построения интегральной кривой данные представляют в виде таблицы.

Таблица 1

τ (время), мин	r (радиусы)	Q	%
$\tau_{мин.}$	$r_{макс.}$	Q_1	Q_1
τ_1	r_1	Q^2	Q^2
…	…	…	…
$\tau_{макс.}$	$r_{мин.}$	…	100%

Интегральная кривая позволяет определить процентное содержание любой фракции в данной суспензии. Например, для фракции с размером частиц от r_1 до r_2 .

Более наглядное представление о фракционном составе суспензий дает дифференциальная кривая распределения, представляющая собой зависимость массовой функции распределения f (r)=ΔQ%/Δr от радиуса частиц (r). Из дифференциальной кривой можно найти эквивалентный радиус, соответствующий максимальному числу частиц определенного размера в данной суспензии. Дифференциальную кривую строят в координатах p(r) – r, где p(r) = (ΔQ% / Δr)

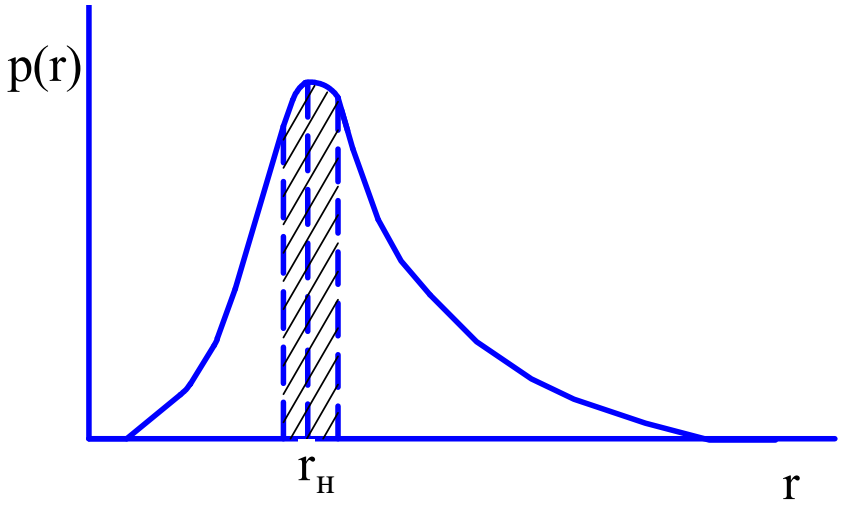

Рис.5. Дифференциальная кривая распределения.

Значения $\Delta Q\%$ можно определить следующим образом:

1. Из интегральной кривой определяют $\Delta Q_1\% = Q_2\% - Q_1\%$, $\Delta Q\%_2 = Q_3\% - Q_2\%$ и т.д., а также $\Delta r_1 = r_1 - r_2$, $\Delta r_2 = r_2 - r_3$ и т.д. Затем рассчитывают $(\Delta Q\% / \Delta r)_1 = (Q_2\% - Q_1\%)/(r_1 - r_2)$. Приращение ΔQ определяют для серии фракций Δr.

2. Непосредственно из кривой седиментации, определяя ΔQ как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат. Например, $\Delta Q = Q_2 - Q_1$, $\Delta Q\% = \Delta Q / P_{макс.})\cdot 100\%$.

Для нахождения $\Delta r = r_1 - r_2$ необходимо определить радиусы частиц, осевших в момент τ_1 и τ_2.

Процентное содержание фракций с размерами частиц от r_1 до r_2 характеризуется площадью участка под кривой, а площадь под всей кривой равна массе всех частиц системы (100%). На кривой можно выделить три наиболее характерные для системы размера частиц: минимальный – $r_{мин.}$, наиболее вероятный – $r_н$, отвечающий максимальному значению функций, и максимальный – $r_{макс.}$ Описанный выше способ построения кривых распределения называется «методом касательных».

Для удобства построения дифференциальной кривой следует составить таблицу 2.

Таблица 2

r	Δr	Q	ΔQ%	ΔQ%/Δr

2. Экспериментальная часть

2.1. Приборы, реактивы, оборудование: торсионные весы с чашечкой, стакан химический емкостью 1 л.; мешалка; секундомер; исследуемое вещество в виде порошка.

2.2. Порядок выполнения работы.

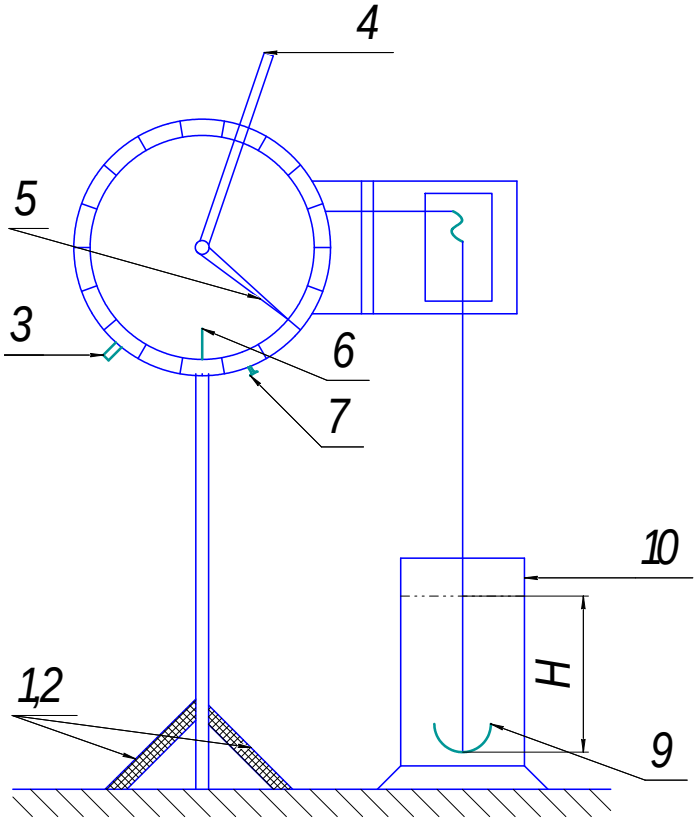

Рис.6. Схема торсионных весов

1. Установить весы посредством опорных весов 1 и 2 по уровню.
2. Открыв арретир 3, установить стрелку 5 на нуле с помощью рычага 4. При правильно установленных весах стрелка-указатель равновесия 6 находится на нулевом делении шкалы. Если равновесие смещено, его выравнивают при помощи винта 7.
3. Закрыть арретир весов.
4. Наполнить стакан 10 дистиллированной водой до уровня на 1–2 см. ниже края стакана.
5. Опустить в стакан чашечку, подвесив ее на крючок коромысла 9. Чашечка должна находиться в центре стакана, выше дна стакана на 2–3 см.
6. Открыть арретир 3 и движением рычага 4 установить указатель равновесия 6 в нулевое положение, стрелка весов 5 покажет на шкале массу чашечки в воде P_0, мг.
7. Замерить линейкой глубину погружения чашечки H, см.

8. Закрыть арретир и вынуть чашечку из стакана.

9. Внести в стакан с водой порошок (концентрация порошка в суспензии ≈ 1%) и перемешать суспензию мешалкой 1–2 минуты.

10. Быстро опустить в стакан чашечку 9 и включить секундомер. (Внимание! На чашечке не должно быть пузырьков воздуха).

11. Через определенные промежутки времени, указанные в таблице 3, находить вес чашечки, открыв арретир 3 и перемещая рычаг 4 до установления равновесия. Результаты взвешивания занести в таблицу 3.

12. Когда масса чашечки не изменится в течение 6–8 минут, закрыть арретир, рычаг 3 передвинуть влево, установить стрелку-указатель 5 на нулевую отметку.

13. Опыт повторить 4–5 раз с той же суспензией, каждый раз хорошо перемешивая ее.

14. Заполнить таблицу 3.

Таблица 3

№	Интервал времени, сек.	Масса чашечки с осадком, P мг	Масса чашечки с осадком, P мг	Масса чашечки с осадком, P мг	Масса чашечки с осадком, P мг	P мг (средн.)
	20					
	20					
	20					
	30					
	30					
	30					
	30					
	60					
	60					
	120					
	180					
	240					
	300					

2.3.Обработка результатов эксперимента

1. Определить эквивалентные радиусы частиц для 8 – 9 значений τ по формуле:

$r_i = K\sqrt{H / \tau_i}$, где $K = \sqrt{(9\eta) / (2(D - d)g)}$.

***Примечание**:* Плотность кварца D_1=2,7 г/см^3, плотность карбоната кальция D_2=2,7 г/см^3, плотность сульфата бария D_3=4,5 г/см^3, плотность карбоната бария D_4=4,3 г/см^3.

2. По результатам эксперимента построить кривую седиментации в координатах $P = f(\tau)$.

3. Построить интегральную кривую. Для построения интегральной кривой распределения частиц по размерам использовать «метод касательных»:

а) провести 7–8 (или максимально возможных) касательных к экспериментальной кривой седиментации в точках τ_1, τ_2, τ_3, …;

б) найти на графике значения отрезков Q_1, Q_2, Q_3, …, отсекаемых касательными на оси ординат. Значения Q_1, Q_2, Q_3, … Q_n показывают массу выпавшего осадка за время оседания τ_1, τ_2, τ_3, … τ_n.

в) вычислить процентное содержание каждой фракции по формуле: $\Delta Q\% = (\Delta Q / P_{макс.}) \cdot 100\%$. На основании сделанных расчетов заполнить таблицу 1 и построить интегральную кривую в координатах: $Q\% = f(r)$.

4. Построить дифференциальную кривую. Для построения дифференциальной кривой: $(\Delta Q\% / \Delta r) = f(r)$ надо заполнить таблицу 2. Значения ΔQ для серии фракций Δr следует определять, используя интегральную кривую. При этом полученное значение $\Delta Q\% / \Delta r$ относят к среднему для данной фракции радиусу.

Дифференциальную кривую можно также построить и непосредственно из кривой седиментации. Для этого определяют значения ΔQ как отрезки, отсекаемые соседними касательными на оси ординат, например, $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$, для нахождения $\Delta r_1 = r_1 - r_2$ необходимо определить радиусы частиц, осевших к моментам времени τ_1 и τ_2 .

5. На основании полученных графиков и расчетов сделать вывод о характере распределения частиц по размерам в исследуемой суспензии.

Примечание: все графики должны быть выполнены только на миллиметровой бумаге и карандашом. Каждый график должен быть озаглавлен и вклеен в тетрадь.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ОТЧЕТА ПО ТЕМЕ «МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ»

1. Чем обусловлено броуновское движение частиц дисперсных систем? В каких системах возможно броуновское движение? Приведите примеры.

2. Как можно характеризовать движение частиц в дисперсных системах?

3. Диффузия. Для каких систем характерна диффузия? Как можно характеризовать скорость диффузии?

4. Приведите уравнение, устанавливающее связь между сдвигом и коэффициентом диффузии.

5. Как можно определить размеры частиц из уравнения Эйнштейна?

6. Как можно определить размеры дисперсных частиц или концентрацию их в лиозолях по осмотическому давлению?

7. Какие дисперсные системы относятся к суспензиям?

8. На чем основывается седиментационный анализ? В чем заключается седиментационная устойчивость? Агрегативная?

9. Напишите уравнение Стокса для скорости седиментации в гравитационном поле. Каков физический смысл входящих в него величин? Изменением каких параметров системы можно изменять скорость осаждения частиц?

10. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации?

11. Что такое константа седиментации и что она характеризует? Напишите выражение для константы седиментации сферической частицы, если осаждение ее подчиняется закону Стокса.

12. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными?

13. Каково назначение интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам?

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

ЛИТЕРАТУРА

1.Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы/ Ю.Г. Фролов – М.: Альянс, 2004.

2. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия/В.В.Белик, К.И. Киенская – М.: Академия, 2005

3. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия/ П.М. Кругляков, Хаскова Т.Н.− М.: Высшая школа, 2007.

Седиментационный анализ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по дисциплинам
«Поверхностные явления, дисперсные системы», «Коллоидная химия»

Составили: ОКИШЕВА Наталья Анатольевна
РЯБУХОВА Татьяна Олеговна

Рецензент В.В.Чадина

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77
Научно-техническая библиотека СГТУ
Тел. 52-63-81, 52-56-01
http://lib.sstu.ru