

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

член-корреспондент АН СССР Б. ДЕРЯГИН и Г. ВЛАСЕНКО

**ПОТОЧНЫЙ МЕТОД УЛЬТРАМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ
ЧАСТИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЭРОЗОЛЕЙ И ДРУГИХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Существующие ультрамикроскопические методы счета частиц аэрозолей и вообще дисперсных систем страдают существенными недостатками, обуславливающими значительные, в том числе систематические, ошибки измерения и большую затрату времени на наблюдения, особенно при измерении малых частичных концентраций.

Идея разработанного нами метода поточной ультрамикроскопии* заключается в счете частиц в непрерывном потоке, пересекающих за определенное время освещенную зону в направлении луча зрения**. Деля общее число „вспышек“, наблюдающихся в поле зрения каждый раз, когда соответствующая частица пересекает освещенную зону, на объем аэрозоля, протекший через поле, мы получаем частичную концентрацию.

Схема прибора, сконструированного нами для данной цели, приведена на рис. 1. Основной поток аэрозоля проходит по более широкому каналу *aa*, минуя кювету *K*. Для предварительной „промывки“ кюветы исследуемым аэрозолем кран *I* запирается и с помощью трехходового крана *2* поток аэрозоля направляется через кювету *K* и трубку *l*. Перед измерениями поток аэрозоля после кюветы в результате поворота крана *2* направляется через микрокран *4* и капилляр реометра *R*. Микрокран и реометр позволяют регулировать и измерять объемную скорость потока аэрозоля через кювету. В кювете аэрозоль протекает сначала по ее внутреннему каналу *b* и затем в зазоре *c* между внутренним каналом и наружной цилиндрической стеной кюветы. Кювета делается из стекла, причем внутренняя трубка зачерняется с оставлением окошка для освещения. Для темнопольного освещения служит автомобильная лампочка накаливания, питаемая с некоторым перекалом от аккумуляторов, свет которой, проходя через линзу *P*, фокусируется на центральную часть кюветы. Частицы аэро-

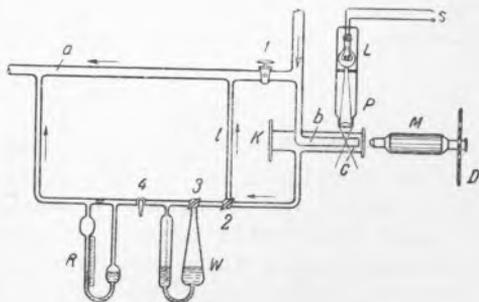


Рис. 1

* Настоящий метод является предметом авторского свидетельства, выданного нам за № 325565 на основании нашей заявки, сделанной 19 VI 1944 г.

** Счет частиц в поперечном потоке оказался значительно менее удобным.

золя в момент прохождения освещенной зоны наблюдаются с помощью микроскопа M . Его окуляр снабжен револьверной диафрагмой D с набором круглых вырезов, с диаметрами от 0,1 до 10 мм.

Сама процедура измерения заключается в следующем. Поток аэрозоля после „промывки“ кюветы направляется поворотом трехходового крана \mathcal{E} в объемный счетчик и одновременно начинался счет вспышек, наблюдаемых в поле зрения микроскопа. Счет заканчивался или после регистрации должного числа вспышек (например 100) или после того, как получался сигнал о прохождении определенного объема. Одновременно с окончанием счега объемный счетчик запирался краном \mathcal{E} и отсчитывался протекший объем по поднятию жидкости, наполняющей объемный счетчик в его правом градуированном колене W .

Частичная концентрация вычислялась по формуле:

$$n = \frac{N}{V} = a \frac{N}{W}, \quad (1)$$

где N — общее число наблюдаемых вспышек; V — объем, протекший через счетное поле, вырезанное диафрагмой в поле зрения микроскопа; W — протекший через канал кюветы объем, связанный с V коэффициентом пропорциональности a . Для случая ламинарного потока аэрозоля в канале кюветы b (что всегда имело место при измерениях) учет параболического профиля скоростей в сечении канала приводит к формуле:

$$a = \frac{D^2}{d^2 [2 - (d^2 / D^2)]}, \quad (2)$$

где D — диаметр внутреннего канала кюветы, d — диаметр счетного поля.

Рассмотрим теперь вопрос о точности, воспроизводимости, чувствительности и производительности прибора. Основной источник ошибок метода связан с флуктуациями числа частиц в заданном объеме и является общим, принципиально неустранимым для всех ультрамикроскопических методов. Вытекающая отсюда среднеарифметическая относительная ошибка измерения концентрации равна

$$\Delta \bar{n} / n \cong 0,8 / \sqrt{N}, \quad (3)$$

где N — число сосчитанных „вспышек“.

Для получения $\Delta \bar{n} / n = 5\%$ достаточно взять $N = 400$, что при темпе счета около 100 вспышек в минуту требует затраты 4 мин. Желательный темп счета можно получить, меняя микрокраном M скорость потока аэрозоля и варьируя посредством окулярной диафрагмы и изменения увеличения объектива площадь счетного поля. При определении частичных концентраций порядка 10^7 см⁻³ необходимо пользоваться окулярной диафрагмой с диаметром около 0,1 мм и объективом 10× или 20× и брать скорость погога аэрозоля по оси кюветы не больше 1 мм/сек. Одновременно нужно сужать освещенную зону посредством промежуточной диафрагмы настолько, чтобы толщина освещенной зоны была меньше глубины фокуса микроскопа, равняясь нескольким сотым миллиметра. При этом одновременное нахождение в счетном объеме больше одной частицы будет практически исключено, „вспышки“ будут разделены паузами и будут наблюдаться на темном фоне. Так как ошибки подсчета числа вспышек N легко исключить, а измерение счетного объема, мало точное при старых ультрамикроскопических методах, отпадает и заменяется измерением протекшего объема, которое легко производить с большой точностью, то, по сравнению с ошибкой флуктуационного происхождения, другие

источники ошибок не имеют практического значения. Это подтверждают многочисленные измерения.

Так, измеряя n последовательно 10 раз для масляного тумана (при $N=50$ для каждого измерения), мы получили следующие значения n (табл. 1).

Таблица 1

Измерения частичной концентрации масляного тумана

Замеры		$a \times 10^{-4}$	$n \text{ см}^{-3} \times 10^{-3}$	Отклонен. от средн. знач. Δn	% отклонен. от средн. $\Delta n / n_{\text{ср}}$
N	$W, \text{ см}^3$				
50	0,50	2,67	2,67	+0,26	10,8
50	0,50	2,67	2,67	+0,26	10,8
50	0,70	2,67	1,91	-0,50	20,7
50	0,60	2,67	2,22	-0,19	7,9
47	0,50	2,67	2,67	+0,10	4,1
50	0,50	2,67	2,67	+0,26	10,8
50	0,50	2,67	2,67	+0,26	10,8
50	0,50	2,67	2,67	+0,26	10,8
50	0,60	2,67	2,23	-0,18	7,5
50	0,70	2,67	1,91	-0,50	20,7
			2,41		11,5

Отсюда $\Delta \bar{n} / n_{\text{ср}} \text{ экспер.} = 1,5$ что весьма близко к теоретическому $\Delta = 0,8 \sqrt{1/N} \cdot 100 \sim 11,3\%$.

Особенно важным преимуществом поточного метода является большое сокращение времени измерения малых частичных концентраций по сравнению с обычными ультрамикроскопическими методами, что ясно из следующего расчета.

Пусть счетные объемы (площадь S счетного объема, помноженная на толщину освещенной зоны h) будут одинаковы в обоих сравниваемых методах. При старых методах содержимое счетного объема меняется примерно раз в секунду, при поточном же методе смена происходит через время τ , затрачиваемое частицами аэрозоля на пролетание освещенной зоны, т. е. время, равное продолжительности «вспышек». Беря $\tau = 0,01$ сек., мы заметно не ухудшаем, как показывает опыт, видимость вспышек, что согласуется с данными физиологии зрения по чувствительности глаза к кратковременным освещениям. При этом поточный метод ускоряет счет частиц по меньшей мере в 100 раз или позволяет при той же флуктуационной ошибке измерять за одинаковое время по меньшей мере в 100 раз меньшие частичные концентрации. Так, концентрация порядка 1 см^{-3} легко может быть измерена за время порядка 1 мин. со средней ошибкой порядка 20%.

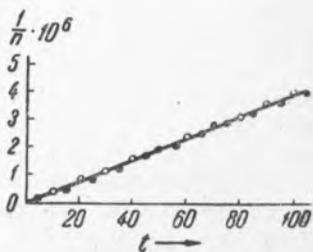


Рис. 2

Перечислим вкратце следующие основные преимущества поточного метода измерения частичных концентраций.

1. Меньшая (в 100 и более раз) затрата времени при измерении малых частичных концентраций, что позволяет при той же затрате времени измерять концентрации в 100 и более раз меньшие.

2. Измерение протекшего объема аэрозоля с помощью отдельного объемного счетчика позволяет избежать трудностей и ошибок,

связанных с необходимостью четкого ограничения и точного измерения счетного объема, в частности, полностью исключает неопределенность счетного объема, вызываемую вторичным рассеянием.

3. Отсутствие необходимости вести запись и суммирование отдельных отсчетов.

4. По сравнению с методом счета частиц в механически ограниченном объеме, поточный метод имеет преимущество большей простоты счетной кюветы, отсутствия рассеяния света ограничивающими счетный объем поверхностями и отсутствия ошибок из-за осаждения на последних частиц аэрозоля.

5. Малая емкость кюветы и устранение периодических остановок потока (неизбежных при старых методах) исключают ошибки из-за осаждения, коагуляции, конденсации и испарения частиц аэрозоля.

6. Поточный метод устраняет все ошибки, связанные с седиментацией и броуновским движением, могущими, при обычных методах, при измерении высоких начальных концентраций высокодисперсных систем вызывать весьма значительные ошибки.

7. При поточном методе отсутствует необходимость в сильных увеличениях даже при измерении высоких концентраций, что понижает требования к четкости изображения, а следовательно, и к оптике микроскопа.

8. Поточный метод открывает принципиальную возможность к введению в дальнейшем на его базе автоматического счета аэрозольных частиц.

9. Гибкость поточного метода позволяет легко переходить от измерения концентраций $3 \cdot 10^7$ — $4 \cdot 10^7$ до 1 — 2 см⁻³, лежащих в огромном диапазоне концентраций.

10. Являясь портативным, сконструированный нами прибор может применяться также и не в лабораторных условиях.

Вообще поточный метод должен найти многообразные применения в ряде научных вопросов, в особенности для исследования быстро текущих процессов в аэрозолях, так как позволяет измерять частичные концентрации в быстром потоке сразу после образования аэрозоля или того или иного воздействия на него (например электростатической зарядки). В частности, поточный метод был применен в нашей лаборатории И. С. Артемовым¹⁾ к исследованию влияния посторонних паров на коагуляцию аэрозолей. Приводим в качестве примера на рис. 2 график коагуляции (частичные объемы в функции времени), демонстрирующий независимость скорости коагуляции масляного тумана от присутствия паров олеиновой кислоты (зачерненные кружки).

Лаборатория поверхностных сил
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹⁾ И. С. Артемов, ЖФХ, 20, 553 (1946).