STANOVENIE HUSTOTY MALÝCH ČASTÍC KONDENZOVANÝCH LÁTOK „METÓDOU VZNOSU" V STĹPCI KVAPALINY S NASTAVITEĽNÝM SPÁDOM HUSTOTY

IVO PROKS

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 3. 1. 1974

Princíp metódy: Vzorka (tuhá častica alebo kvapka o veľkosti 0,2 + + 1,0 mm) sa vhadzuje do stĺpca roztoku ľahkej a ťažkej kvapaliny s nastaviteľným spádom hustoty. Padajúca častica alebo kvapka sa zastaví vo vrstve roztoku, ktorý má rovnakú hustotu ako vzorka. Po stanovení indexu lomu (n) roztoku vo vrstve, v ktorej sa vzorka vznáša, sa odčíta hustota (ϱ) vzorky z nameranej grafickej závislosti indexu lomu roztoku obidvoch kvapalín od jeho hustoty. Cieľom bolo dosiahnutie správnosti výsledku merania ϱ s chybou $\pm 1.10^{-4}$ *g cm*$^{-3}$.

ÚVOD

Príprava a použitie stĺpca roztoku ľahkej a ťažkej kvapaliny s nastaviteľným spádom hustoty (ϱ) pre rôzne účely sa uvádzajú v prácach [1], [2]. Stanovenie ϱ malých častíc kondenzovaných fáz „metódou vznosu" v takomto stĺpci roztoku postupom uvedeným v tejto práci je založené na meraní indexu lomu (*n*) zmesí kvapalín v okolí vznášajúcej sa vzorky. V tomto prípade odpadá náročné experimentálne alebo výpočtové stanovenie priebehu hustoty v stĺpci roztoku, resp. príprava stĺpca roztoku s lineárnym spádom hustoty. V predbežných pokusoch sa vyskúšala tvorba tohto stĺpca vzájomnou difúziou obidvoch základných kvapalín. Vznikajúci spád však bol priveľký a jeho príprava trvala veľmi dlho (vyskúšali sa doby prípravy do 1 mesiaca). Pritom dochádzalo k rozkladu bromoformu, používaného ako ťažkej kvapaliny. Preto sa tento spôsob opustil a spád hustoty sa teraz dosahuje zmiešavaním dvoch kvapalín o rôznych hodnotách ϱ v kapiláre so sklenou fritou, do ktorej obidve kvapaliny pritekajú rýchlosťami, ktorých veľkosti sa vhodne časove programujú.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

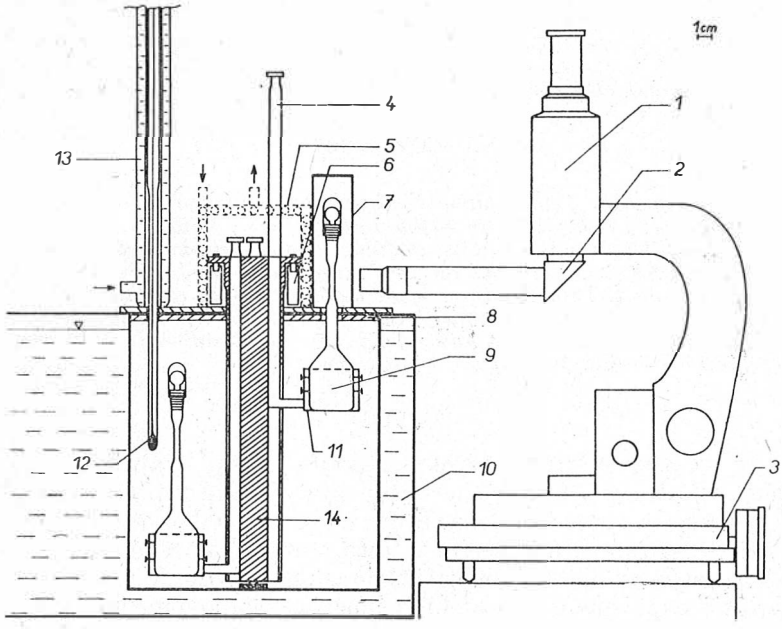
Metóda má dve hlavné etapy: 1. Nameranie grafickej závislosti ϱ od *n*.
2. Vlastné stanovenie ϱ vzorky.

Stanovenie závislosti hustoty roztokov od ich indexu lomu
Určenie vodnej hodnoty pyknometrov

Používané pyknometre (*9* na obr. 1) majú objem cca 25 cm³. Ich hrdlo je v dĺžke asi 2 cm zúžené do kapiláry o svetlosti asi 1 mm. Na hrdle sú vyryté diamantom *2* značky (krížiky) na tej istej zvislici vo vzdialenosti asi 1 mm. Sklená zátka pyknometra je do

konca jeho hrdla presne zabrúsená. Aby však napriek tomu nedochádzalo k odparovaniu kvapalín počas dlhého temperovania, je na koniec hrdla pyknometra nasadený tesný uzáver z tygonovej hadice.

Termostat, v ktorom sú pyknometre termostatované, sa upravil podľa schémy na obr. 1. Dvojitým vekom *(8)* s izolačnou medzivrstvou je do temperačnej nádoby *(10)* zapustený otočný nosič *(14)* troch pyknometrov. Na jeho obvode sú vysunovateľné vodiace tyče *(4)*, s miskami *(11)*, v ktorých sú pyknometre uchytené skrutkami umožňujúcimi ich centrovanie. Vodiace tyče prechádzajú hlavicou nosiča, na ktorej sú umiestnené skrutky pre aretáciu tyčí a otočné nosiče zvislých zrkadielok *(6)*. Počas temperovania pyknometrov je hlavica prikrytá temperovaným vekom *(5)*.



Obr. 1. Schéma zariadenia pre temperovanie pyknometrov.

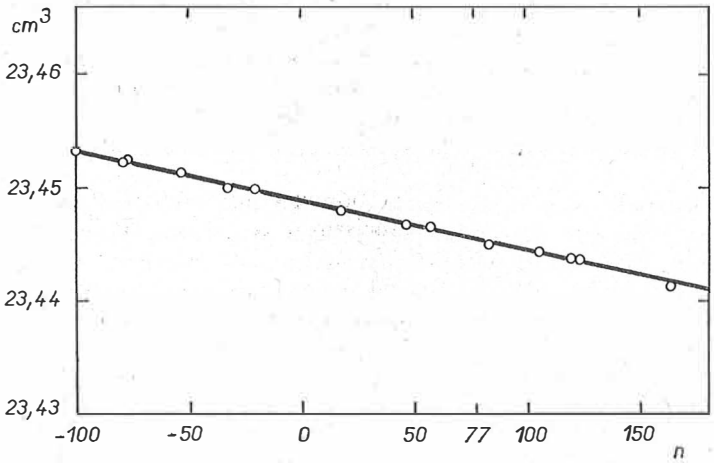
Pomocou vodiacich tyčí sa pri meraní vysúvajú z temperačnej nádoby otvorom vo veku zúžené hrdlá pyknometrov do kyvety *(7)* s planparalelnými sklenými stenami. Meniskus vody alebo roztoku v hrdle vysunutého pyknometra musí byť vo výške osi objektívu mikroskopu *(1)*, ktorý sa používa namiesto katetometra. V jeho optickom intervale je umiestený pravouhlý hranol *(2)*, takže ním možno merať okulárovým merítkom vzdialenosti medzi najnižším bodom menisku a vyrytou značkou na hrdle pyknometra. Obraz menisku a značky je asi 24 × zväčšený a zaostruje sa posúvaním hornej dosky podstavca *(3)*, na ktorom mikroskop stojí. Meniskus vo vysunutom pyknometri je osvetľovaný pomocou zrkadielka *(6)* osvetľovacou lampou s vhodným filtrom. Vo výške spodnej časti pyknometrov je v temperačnej nádobe umiestená nádržka ortuti absolútneho teplomeru *(12)* s delením na 0,01°, ktorého celé ortuťové vlákno je takisto temperované *(13)*. Vzduch v temperačnej nádobe možno miešať vrtuľkovým miešadlom (na obr. 1 nie je zakreslené).

Pyknometre, naplnené vodou o teplote 25 °C, redestilovanou v kremennej aparatúre, sú temperované pri 25 °C tak dlho, pokiaľ sa neustáli poloha miním meniskov v ich hrdle v intervale medzi obidvomi značkami v konštantnej výške. Väčšinou trvá temperovanie pri kolísaní teploty temperujúcej vody a temperačnej nádoby v rozmedzí ±0,01 K asi 24 hod. Chladiaca voda hlavného termostatu je temperovaná v pomocnom termostate.

Objem pyknometrov sa vypočítava z hmotnosti ich vodnej náplne. Na pomocných ciachovacích grafoch je pre každý pyknometer vynesená závislosť objemu od vzdialenosti

minima menisku kvapaliny od jednej zo značiek, odčítanej v dieloch okulárovej stupnice. Tieto závislosti sú prakticky lineárne (obr. 2).

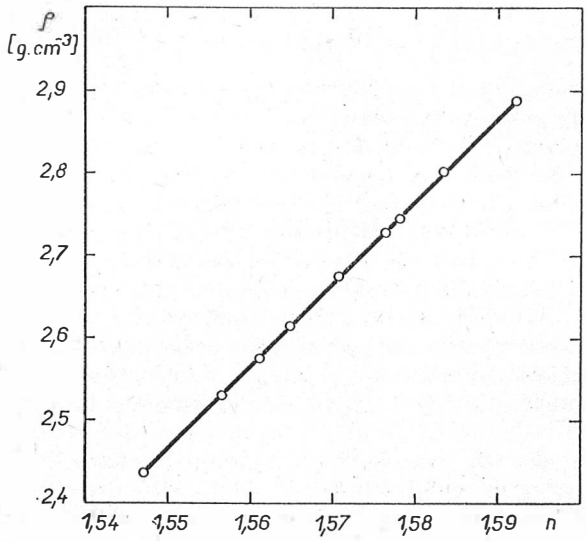
Pri meraní ϱ s takto naciachovanými pyknometrami odpadá zdĺhavé doplňovanie kvapalín presne po značku, pri ktorom by sa mohla odparovať prchavejšia zložka z roztoku.



Obr. 2. Závislosť objemu vodnej náplne pyknometra od výšky menisku v jeho zúženom hrdle

Stanovenie hustoty zmesí kvapalín.

Voľba základných kvapalných zložiek vyplynula z princípu uvádzanej metódy. Obidve zložky musia tvoriť pravý roztok, musia byť chemicky inaktívne voči meraným látkam, bezfarebné, nie príliš prchavé a stále, musia mať rozdielnu hustotu a rozdielny index lomu. Zvolil sa heptán ($\varrho \doteq 0{,}684$ gcm^{-3},



Obr. 3. Závislosť hustoty ϱ roztokov heptánu a bromoformu od ich indexu lomu n.

$n \doteq 1{,}387$) a bromoform ($\varrho \doteq 2{,}890$ gcm^{-3}, $n \doteq 1{,}598$). Bromoform však nespĺňa celkom podmienku stálosti, lebo sa za prítomnosti kyslíka na svetle rozkladá (vzniká značne reaktívny HBr). Preto sa podľa možnosti všetky prípravné operácie so zmesami kvapalín a príprava stĺpca roztoku so spádom hustoty musia uskutočňovať v atmosfére dusíka za neprístupu svetla alebo v svetle, prechádzajúcom vhodným filtrom.

Heptán (Lachema p. a.) sa najprv vákuove predestiloval a zatavil sa v atmosfére dusíka v zásobných bankách. Bromoform (československej, sovietskej a švajčiarskej výroby) sa v prípade potreby najprv destiloval s hliníkovým práškom za zníženého tlaku v prúde dusíka a potom sa zatavil do fliaš z hnedého skla.

Obidve kvapaliny sa v zvolenom pomere miešali vrtuľkovým miešadlom 1 hodinu v atmosfére dusíka za neprístupu svetla (miešanie ultrazvukom je málo účinné). Dokonalosť premiešania sa kontroluje stanovením indexu lomu vzoriek zmesí, odobraných z rôznych miest zásobného roztoku.

Po stanovení hustoty zmesí kvapalín pyknometrickou metódou sa zmeria ich index lomu v temperovaných hranoloch (25 °C) Zeissovho ponorného refraktometra. Stredná kvadratická odchýlka aritmetického priemeru (δ) 10 meraní n bromoformu je cca $\pm 1 \,.\, 10^{-5}$, odpovedajúca chybe stanovenia jeho hustoty $\pm 3 \,.\, 10^{-5}$ g cm^{-3}; δ rovnakého počtu meraní n kvapalinových zmesí je, vzhľadom k nie celkom dokonalej miešateľnosti obidvoch zložiek, asi $2 \times$ väčšia.

Hustota kvapalinovej zmesi v okolí vznášajúcej sa vzorky sa stanovuje z 2—3 meraní; δ tohto stanovenia je v konečnej etape tejto metódy asi $\pm 1.10^{-4}$ g cm^3.

Závislosť ϱ od n v používanom koncentračnom rozsahu je na obr. 3. Na stanovenie n postačí asi 50—100 mm^3 roztoku.

Meranie hustoty kondenzovaných vzoriek

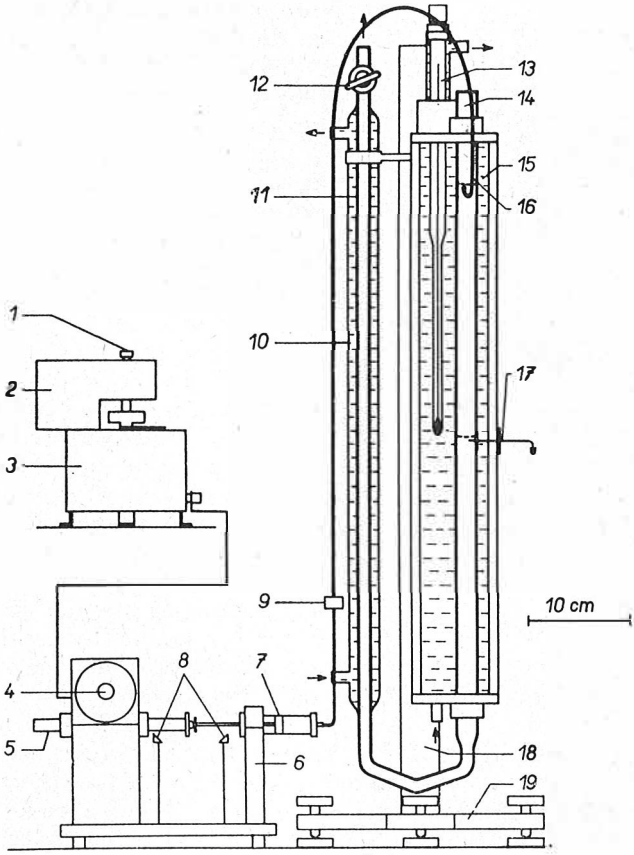
Príprava stĺpca roztoku so spádom hustoty

Zvolenými kvapalinami (čistými zložkami alebo ich roztokmi s rozdielnou hodnotou ϱ) sa naplnia — podobne ako v práci [2] — dve injekčné striekačky (7) (v náryse na obr. 4 je vidieť len prednú z nich) o obsahu 20 cm^3, ktorých piesty sú posúvané pomocou prevodových skríň (*5*). Injekčné striekačky sú upevnené v objímkach stojanov (*6*). Na rozdiel od [2] je rýchlosť posunu piestov striekačiek odvodená od plynule riaditeľnej rýchlosti otáčania hriadeľov príslušných motorov (*4*). Spočiatku sa vytláča po dobu asi 1 min do plniacej kapiláry len ťažšia kvapalina a nakoniec — počas rovnakej doby len ľahšia kvapalina. Tvorenie celého stĺpca musí trvať aspoň 10 min. Kvapaliny pretekajú dvomi osobitnými kapilárami do ústia plniacej kapiláry (*9*). Zmiešavanie a rozpúšťanie obidvoch kvapalín je urýchľované ich miešaním pri priechode sklenou fritou v ústí (*9*) a počas prúdenia v plniacej kapiláre (dĺžka asi 1 m).

Koncové vypínače (8) zabraňujú poškodeniu prístroja po skončení plnenia hlavnej byrety, resp. pri zpiatočnom pohybe piestov do východiskovej polohy. Riadiace napätie na vinutí motorov je plynule menené autotrafom (3), ktorého bežec je posunovaný motorom s prevodovou skriňou (2) a spojkou (1).

Zmes kvapalín sa prevrstvuje na stĺpec bromoformu v hlavnej byrete (14).

Jeho hladina sa pred prípravou stĺpca nastaví tlakom dusíka v pomocnej byrete (11) kohútom (12) na úroveň dýzy, zakončujúcej plniacu kapiláru (16). Na tejto úrovni sa udržiava hladina kvapalinovej zmesi počas celého plnenia hlavnej byrety. Po vytvorení pracovného stĺpca sa plniaca kapilára z byrety (14) vyjme.



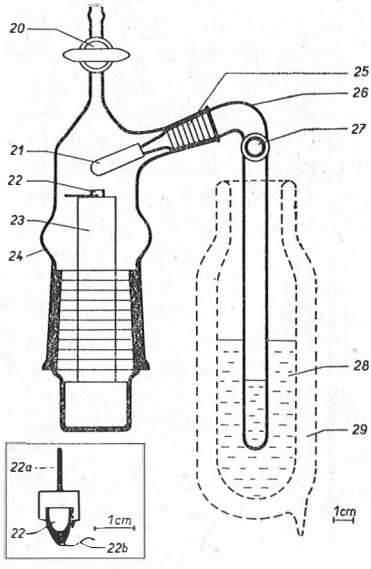
Obr. 4. Schéma zariadenia na stanovenie hustoty častic kondenzovaných látok „metódou vznosu" v stĺpci kvapaliny s nastaviteľným spádom hustoty.

Hlavná i pomocná byreta (obsah 100 cm³) musí mať zvislú polohu. Obidve byrety sú temperované na 25 °C v termostatoch (15) a (10), upevnených na stojane (18) s podstavcom (19). Teplota sa meria teplomerom (13) s delením na 0,01 ° s temperovaným vláknom ortuti, nádržka ktorej je v úrovni ústia odbernej kapiláry (17) zo zliatiny Pt_{90}, Rh_{10} (vnútorný priemer ≐ 0,5 mm). Táto kapilára, prispájkovaná zlatom na Pt-fólii, pritmelenej k hlavnej byrete prechádza vŕtaním v hlavnej byrete (⌀ ≐ 0,5 mm) a tesnením z plastickej gumy v otvore termostatu (15). Jej ústie je uzavreté polyetylénovým uzáverom.

Dĺžka stĺpca so spádom hustoty, ktorého obidva menisky sú na obr. 4 čiarkovane naznačené, je asi 20 cm. Stĺpec sa pripravuje vždy 1 deň pred vlastným meraním.

Stanovenie hustoty tuhých látok

Vzorka tuhej látky (veľkosť asi 0,2—1,0 mm) sa vloží do nádobky (22) (obr. 5), zasunutej do teflónového podstavca (23) v dvojdielnej sklenej nádobke (24) s kohútom (20). Pravé rameno (26) sa otvorom s uzáverom (27) naplní do výšky asi 5 cm heptánom a zasunie sa do termosky (29) s kvapalným dusíkom (28). Kohútom (24) sa napojí nádobka (20) na vákuový agregát a vzorka sa odplynuje asi 1/2 hod. pri tlaku $< 10^{-4}$ Torr (tlak pár schladeného tuhého heptánu je oveľa nižší). Po uzavretí kohúta (20) sa heptán opatrným ohriatím roztopí a otočením pravého ramena s teflónovou dýzou (21) v zábruse (25) sa ním vzorka zaleje. Nádobka (22) sa so vzorkou a heptánom pomocou držiaka (22*a*) vyberie, ponorí do vrchnej vrstvy stĺpca roztoku a vláknom (22*b*) sa vzorka vyklopí — pokiaľ možno v strede prierezu hlavnej byrety — do stĺpca kvapaliny. Po ustálení polohy vzorky sa posunie celý stĺpec zmesi kvapalín do polohy, v ktorej je vzorka v úrovni ústia odbernej kapiláry. Tepelne izolovanou pipetou sa odoberie malé množstvo kvapaliny (50—100 mm³) z bezprostredného okolia vzorky a niekoľkokrát sa stanoví jeho index lomu; prvý podiel kvapaliny (asi dvojnásobok objemu kapiláry) sa nepoužíva. Po refraktometrickom stanovení hodnoty n sa odčíta z ciachovacieho grafu hodnota ϱ vzorky.



Obr. 5.
Nádobka na odplyňovanie vzorky.

Pri použití čistých kvapalných zložiek na vytvorenie stĺpca so spádom hustoty možno merať ϱ s chybou asi $\pm 5.10^{-3}$ g cm^{-3} (podľa veľkosti vzorky). Maximálna citlivosť (1.10^{-4} g cm^{-3}) sa dosiahne, ak sa zmiešajú kvapaliny, ktorých hustoty sú rozdielne o asi 0,01 g cm^{-3}. Hustota sa v tomto prípade stanovuje v niekoľkých etapách.

Literatúra

[1] Oster G., Yamamoto M.: Chem. Rev. *63*, 257 (1963).
[2] Anderson N. G.: Rev. Sci. Instr. *26*, 891 (1955).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПОДЪЕМА В СТОЛБЦЕ ЖИДКОСТИ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПАДЕНИЕМ ПЛОТНОСТИ

Иво Прокс

Институт неорганической химии САН, Братислава

Принцип метода заключается в следующем: Пробу (твердую частицу или каплю размером 0,2—1,0 мм) помещают в столбец раствора легкой или тяжелой жидкости с регулируемым падением плотности (ϱ). Падающая частица задерживается слоем раствора с одинаковой плотностью. После установления положения пробы смещают столбец смеси жидкостей в положение, при котором проба находится на уровне устья капилляра *17* (рис. 4). После определения показателя преломления (n) раствора в слое, в котором проба поднимается, вычитывают величину ϱ пробы из измеряемой зависимости ϱ до n (рис. 3). Погрешность измерения составляет проблизительно $\pm 10^{-4}$ г/см$^{-3}$.

Падение плотности в бурете 14 (рис. 4) получается смешиванием гептана и бромоформа, или их смесей с разной величиной ϱ. Плотность основных капельных компонентов определяют пикнометрически (рис.1) на основании положения мениска жидкости в суженном горле пикнометров (рис. 2). Обе жидкости притекают в капилляр 16 (рис. 4) со стеклянную фриттой *9*, состоящей из двух шприцов *7* со скоростями, величины которых выводятся из плавно регулируемого числа поворотов двигателей *4*.

Проба до определения ее плотности дегазируется (10^4 торр), в сосуднике *22* (рис. 5), правый отросток которого, наполненный гептаном, охлаждается жидким азотом. Пробу, погруженную в гептан по эвакуировании вынимают из посудинки 22 и помещают в приготовленный столбец жидкости.

Рис. 1. Схема установки для темперирования пикнометров.
Рис. 2. Зависимость объема водного наполнения пикнометра от уровня мениска в его суженчом горле.
Рис. 3. Зависимость плостности ϱ растворов гептана и бромоформа от их показателя преломления n.
Рис. 4. Схема установки для определения плотности частиц конденсированных веществ „методом подъема" в столбце жидкости с регулируемым падением плотности.
Рис. 5. Сосудинка для дегазирования пробы.

DETERMINING THE DENSITY OF SMALL PARTICLES OF CONDENSED SUBSTANCES USING THE SUSPENSION METHOD OF LIQUID COLUMN WITH ADJUSTABLE DENSITY GRADIENT

Ivo Proks

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The principle of the method is as follows: The sample (a solid particle or a droplet 0.2 mm to 1.0 mm in size) is introduced into a column of liquid containing a mixture of a heavy and a light liquid the density gradient of which can be adjusted. The falling particle will stop in the solution layer which has the same density as the sample. After equalizing the sample position the liquid mixture column is placed in a position where the sample is at the level of capillary orifice *17* (Fig. 4). After determining the refraction index (n) of solution in the respective layer the density value ρ is read from the ρ vs. n relationship measured in advance. The measuring error is about $\pm 1 \times 10^{-4}$ gcm^{-3}.

The density gradient in burette *14* (Fig. 14) is produced by mixing heptane and bromoform, or their mixtures having different densities. The density of the basic liquid compo-

nents is determined pycnometrically (Fig. 1) on the principle of determining the meniscus in the narrowed pycnometer neck (Fig. 2). Both liquids are passed into capillary *16* (Fig. 4) from two syringes *7* at rates which have been derived from steplessly controllable speeds of motors *4*.

Before determining its density, the sample is degased at 10^{-4} Torr in vessel *22* (Fig. 5); the right-hand arm, filled with heptane, is cooled with liquid nitrogen. The sample is evacuated, poured over by heptane, and then introduced from vessel *22* into the prepared liquid column.

Fig. 1. Diagram of the device for the tempering of pycnometers.
Fig. 2. Volume of pycnometer water content vs. meniscus height in its narrowed neck.
Fig. 3. Density ϱ of heptane-bromoform solutions vs. their refraction index n.
Fig. 4. Diagram of apparatus for determinuing the density of particles in a liquid column with adjustable density gradient.
Fig. 5. Vessel for sample degasing.