

УДК 681.2.083

В. М. Кутя

АНАЛІЗ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ ДИСПЕРСНОСТІ ЕМУЛЬСІЙНаціональний університет водного господарства та природокористування,
e-mail: kutyav@ukr.net

Проведено порівняльний аналіз найбільш поширених лабораторних і промислових методів контролю дисперсності емульсій. Особливу увагу приділено методам і засобам неперервного неруйнівного контролю розмірів краплинок дисперсної фази емульсій, що можуть застосовуватися в автоматизованих інформаційно-вимірвальних системах. Обґрунтовано доцільність поєднання контролю в'язкості і дисперсності.

Ключові слова: емульсія, дисперсна фаза, дисперсність, розподіл частинок за розмірами, стабільність, в'язкість, неперервний контроль, інформаційно-вимірвальна система.

Вступ

Для технологічних процесів приготування емульсій найважливішим завданням є оперативний контроль їх основних фізико-хімічних показників, що потребує застосування сучасних технічних засобів вимірювання, обробки, зберігання та відображення інформації. Емульсії представляють собою гетерогенні дисперсні системи, що складаються з двох нерозчинних або малорозчинних одна в одній рідин. При цьому одна рідина (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсне середовище) у вигляді дрібних краплинок. Властивості емульсій залежать від багатьох факторів та визначаються такими показниками, як: в'язкість, густина, концентрація і розміри краплинок дисперсної фази, поверхневий натяг, стабільність тощо.

У промисловості для отримання стабільних емульсій застосовують спеціальні поверхнево-активні речовини – емульгатори. Відсутність емульгатора призводить до того, що поверхня розділу фаз не може підтримувати дотичне напруження, внаслідок чого кожна рідина має тенденцію переміщатися окремо. Фізична стабільність емульсії означає постійність дисперсного стану, при цьому краплі не осідають, не з'єднуються, практично не змінюються за розмірами [1]. Мірою загальної стійкості емульсії може слугувати вимірювання її густини за певний проміжок часу у визначеному шарі або кількість виділеної дисперсної фази при відстоюванні.

Процес емульгування широко використовується в багатьох галузях промисловості, зокрема, у харчовій, косметичній, фармацевтичній, лакофарбовій, нафтовій та хімічній, у паливно-енергетичному комплексі. Головним принципом виробництва емульсії є забезпечення високої напруги зсуву в дисперсному середовищі для деформації і руйнування великих крапель дисперсної фази. Основними типами установок по приготуванню емульсій є диспергатори різних типів. Показником ефективності таких установок і важливим параметром будь-яких емульсій є їх дисперсність, оскільки вона впливає на в'язкісні характеристики та стабільність емульсій. Під дисперсністю розуміють ступінь роздробленості краплинок дисперсної фази в дисперсному середовищі. Дисперсність емульсій характеризується такими взаємозв'язаними величинами, як діаметр краплинок дисперсної фази, обернена величина діаметра краплинки, питома міжфазова поверхня – відношення сумарної площі поверхні краплинок до їх загального об'єму.

Аналіз попередніх досліджень

На даний час розроблено цілу низку методів і технічних засобів контролю дисперсності емульсій та суспензій, що дозволяють визначати розміри краплинок (або частинок дисперсної фази) та розподіл їх за розмірами. Ці методи з різним ступенем деталізації описані у працях і монографіях закордонних вчених [3-5]. Крім того, існують практичні рекомендації [5, 6] та міжнародні стандарти, що регламентують методіку дисперсійного аналізу. Найбільшого практичного застосування набули методи, що ґрунтуються на застосуванні розсіювання світлового потоку, традиційної та електронної мікроскопії, цифрової відеомікроскопії, ультразвукової та електроакустичної спектрометрії, ядерного магнітного резонансу тощо. Більшість із цих методів є лабораторними, потребують значних затрат часу та підготовки

пробного зразка емульсії для аналізу. Проте, у контексті оптимізації управління технологічними процесами емульгування і підвищення їх ефективності зростає інтерес до методів і технічних засобів, що дають можливість оперативного і неперервного контролю дисперсності безпосередньо у ході процесу.

Постановка завдання

Завданням цієї роботи є порівняльний аналіз існуючих методів контролю дисперсності емульсії та вивчення можливості створення автоматизованої інформаційно-вимірювальної системи для промислового неперервного контролю дисперсності емульсії у широкому діапазоні.

Основний матеріал статті

Застосування того чи іншого промислового методу контролю дисперсності визначається багатьма факторами. Перш за все, повинен бути відомий тип технологічного процесу (неперервний чи періодичний), визначений діапазон розмірів краплинок і концентрацій дисперсної фази для конкретного процесу та необхідна точність вимірювань. Також важливими параметрами, від яких залежить вибір засобів контролю дисперсності емульсії є: роздільна здатність, чутливість, необхідність підготовки зразка, тривалість аналізу, надійність, простота використання і обслуговування, вартість, тип і форма вихідного сигналу, можливість зберігання і передачі виміряних даних.

Розглянемо і порівняємо основні методи контролю дисперсності емульсії, оцінюючи їх переваги і недоліки та можливості промислового застосування.

На рис. 1 показано діапазони вимірювання діаметрів краплинок дисперсної фази за допомогою сучасних технічних засобів, що ґрунтуються на різних принципах вимірювання, оскільки саме розміри краплинок є визначальними при дисперсійному аналізі емульсії.

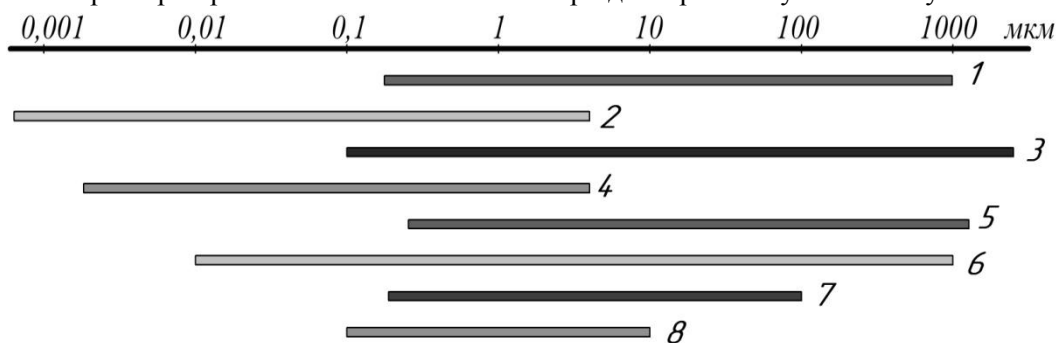


Рис. 1. Діапазони визначення розмірів краплинок різними методами:

1 – традиційна мікроскопія; 2 – електронна мікроскопія; 3 – лазерна дифракція; 4 – динамічне розсіювання світла; 5 – метод лічильника Коултера; 6 – ультразвукова спектроскопія; 7 – ядерний магнітний резонанс; 8 – електроакустичний метод

Традиційна оптична мікроскопія (або світлова мікроскопія) знайшла широке застосування для аналізу емульсії та частково для розподілу краплинок дисперсної фази в емульсіях за розмірами. Роздільна здатність оптичних мікроскопів, тобто найкоротша відстань між двома точками на зразку, які ще може розрізнити спостерігач або фотокамера як окремі об'єкти, залежить в основному від числової апертури. В оптимальних умовах роздільна здатність може знаходитися в межах від 200 до 500 нм. Хоча отримання зображень емульсії методом світлової мікроскопії не потребує ніякої підготовки зразка, поганий контраст між фазами в емульсії ускладнює надійне розрізнення фаз одна від одної. Контраст може бути покращений шляхом хімічного фарбування однієї з фаз емульсії або шляхом модифікації конструкції мікроскопа.

Однак, традиційна оптична мікроскопія дозволяє отримати цінну інформацію про розподіл краплинок за розмірами в емульсіях, що містять великі краплі і забезпечує візуалізацію явищ флокуляції та коалесценції [3], які можуть визначати стабільність емульсії. У даний час поєднання оптичних мікроскопів і високошвидкісних цифрових відеокамер дає можливість проводити експрес-моніторинг процесу емульгування.

Електронна мікроскопія. Електронна мікроскопія включає трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) та растрову електронну мікроскопію (РЕМ). Електронні мікроскопи

формують зображення, використовуючи фокусовані пучки електронів за допомогою магнітних лінз. Теоретично, найменший розмір об'єкта, який може бути розрізнений за допомогою електронного мікроскопа, становить 0,1 – 0,2 нм, але на практиці – зазвичай до 1 нм через обмеження у стабільності та продуктивності магнітних лінз. РЕМ та ТЕМ значно відрізняються за способом формування зображення. У РЕМ для дослідження зразків емульсій використовуються 3-вимірні топографічні зображення, а в ТЕМ внутрішня структура зразка відображається за допомогою 2-вимірних зображень тонкого шару цього зразка [3]. Обидва методи потребують значних зусиль при підготовці зразка, оскільки дослідження проводяться в умовах вакууму. Тому зразки емульсій з високим вмістом води попередньо підсушують або заморожують. Отже, методи електронної мікроскопії можна застосовувати лише в лабораторних умовах та є непридатними для неперервного контролю дисперсності емульсій.

Метод статичного розсіювання світла (лазерної дифракції). В аналізаторах розмірів частинок, що використовують статичне розсіювання світла, зразок емульсії просвічується лазерним променем. Краплинки в паралельному лазерному пучку розсіюють світло на постійний кут, величина якого залежить від діаметра краплинки. Лінза збирає розсіяне світло на фотодетектор, що встановлений у фокальній площині. Нерозсіяне світло завжди сходиться у фокальній точці на оптичній осі. Через розсіювання лазерного променя позаду проби виникає характерний, кільцеподібний розподіл інтенсивності світла, який сприймається детектором. По відстані між цими кільцями (або відповідному куту розсіювання) розраховується розмір краплинок: великі краплинки створюють тісно розташовані кільця (малі кути розсіювання), маленькі краплинки – кільця, що розташовані ширше (великі кути розсіювання). Для розрахунку розміру краплинок та розподілу їх за розмірами застосовується теорія Фраунгофера або теорія Мі.

Більшість комерційних лазерних дифракційних аналізаторів дозволяють вимірювати розміри краплинок у діапазоні від 0,1 мкм до 3 мм і більше [3, 5]. Перевагою методу статичного розсіювання світла є можливість неперервного контролю емульсій у потоці та повної автоматизації вимірювань. Однак, цей метод має істотне обмеження у застосуванні: частка дисперсної фази повинна бути відносно невеликою (до 0,5 %) для уникнення ефектів багатократного розсіювання. Тому більшість емульсій потребують значного розбавлення перед аналізом, що може вносити суттєві похибки в розподіл краплинок за розмірами.

Метод електрочутливої зони (або метод лічильника Коултера) ґрунтується на вимірюванні змін електричного опору, спричинених краплями, що мають набагато меншу електропровідність, ніж неперервна електролітна фаза. У зоні сприйняття кожна частинка витісняє певний об'єм електроліту. Об'єм, що витіснився, вимірюється як імпульс напруги, величина якого є пропорційною до об'єму частинки. Цей метод дозволяє визначати розподіл за розмірами краплинок діаметром від 0,4 до 1200 мкм.

Для проведення вимірювань зразок емульсії повинен бути розміщений між двома електродами. Один з електродів знаходиться у скляній трубці з невеликим отвором, через який всмоктується емульсія. Визначається і реєструється величина електричного імпульсу, що створюється кожною краплинкою завдяки нижчій електропровідності, ніж у неперервної фази. Як правило, краплинки в межах від 2 до 60% діаметра отвору можуть бути надійно проаналізовані [5]. Якщо емульсія містить широкий діапазон розмірів краплинок, то може виникнути необхідність використання кількох скляних трубок з різними отворами для визначення повного розподілу краплинок за розмірами. Обладнання, що базується на цьому принципі, комерційно доступне впродовж багатьох років і широко застосовується в промисловості. Цей метод має певні обмеження, які слід урахувати, залежно від параметрів аналізованих емульсій. Лічильники електричних імпульсів зазвичай потребують відносно низької концентрації краплинок (<0,1% мас.), щоб одночасно через отвір проходила тільки одна частинка. Отже, емульсії з вищою концентрацією необхідно розбавляти перед аналізом, а це може змінити мікроструктуру зразка. Крім того, краплі емульсії мають перебувати у розчині електроліту для отримання точних вимірювань.

Ультразвукова спектроскопія полягає у вимірюванні частотної залежності швидкості ультразвуку або коефіцієнта його затухання в емульсії для отримання інформації про концентрацію та розподіл краплинок дисперсної фази за розмірами. Швидкість, при якій ультразвукова хвиля поширюється в емульсії і ступінь її затухання, залежить від характеру

взаємодії ультразвукових хвиль з частинками дисперсної фази, наприклад, пропускання, відбивання, поглинання і розсіювання.

Ультразвукова спектроскопія має переваги перед багатьма існуючими технологіями визначення розмірів частинок, оскільки вона є неруйнівною і неінвазивною, придатною для швидких вимірювань без порушення технологічного процесу і може бути використана для характеристики середовищ, які є концентрованими й оптично непрозорими. Максимальна концентрація дисперсної фази в аналізованій емульсії коливається приблизно між 10 і 50 % мас. в залежності від характеру системи [7]. Інші основні обмеження цього методу полягають у тому, що бульбашки повітря можуть створювати перешкоди для вимірювань, а також необхідна велика кількість інформації про теплофізичні властивості компонентів емульсії для інтерпретації ультразвукових спектрів.

При визначенні розміру частинок за допомогою ультразвукової спектроскопії необхідно виконати 2 етапи: 1) вимірювання швидкості ультразвуку або спектрів його затухання в емульсії; 2) інтерпретація отриманих спектрів за допомогою відповідної теорії.

Для того, щоб охопити широкий діапазон розмірів частинок, необхідно вимірювати ультразвукові властивості колоїдної дисперсії в широкому діапазоні частот. Комерційні ультразвукові прилади для визначення розмірів частинок зазвичай здійснюють вимірювання в діапазоні від 1 до 200 МГц, що дає їм можливість проаналізувати частинки радіусом від близько 10 нм і 1000 мкм [4, 7]. Цей діапазон може бути розширений за допомогою вимірювання при більш високих або більш низьких частотах.

Метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) використовує вимірювання самодифузії для визначення розподілу частинок за розмірами. Вимірювання самодифузії молекул у рідині методом ЯМР полягає у використанні імпульсних градієнтів магнітного поля. Метод ЯМР переважно використовує взаємодію між радіохвилями та ядрами атомів гідрогену (протонів) або деяких інших атомів. Зразок для аналізу поміщається у градієнт статичного магнітного поля, до якого подається послідовність радіочастотних імпульсів. Ці імпульси спричиняють збудження ядер атомів гідрогену до вищих енергетичних рівнів, які генерують вимірюваний ЯМР сигнал. Затухання цього сигналу залежить від переміщення ядер у зразку і може бути використане для вивчення молекулярного руху [4].

В об'ємі рідини відстань, яку молекула може проходити за певний час визначається її коефіцієнтом поступальної дифузії. Коли рідина міститься у краплинках емульсії, її дифузія обмежена поверхнею краплинки. Якщо рух молекули в краплі спостерігається впродовж тривалого часу, дифузія обмежується, оскільки молекула не може рухатися на відстань, що перевищує діаметр краплинки. Зважаючи на це, можна визначити, коли дифузія стає обмеженою за допомогою вимірювання затухання сигналу ЯМР у різний період часу. З цього сигналу може бути визначений розподіл краплинок за розмірами і структурна організація краплинок в емульсії.

На ЯМР вимірювання не впливають оптичні та діелектричні властивості середовища. Тому за допомогою цього методу можна аналізувати як прозорі, так і світлонепроникні емульсії. Для аналізу емульсій найбільш поширеними є низькочастотні ЯМР-спектрометри, що працюють на частотах 2 – 20 МГц. Діапазон розмірів частинок, що може бути точно визначений цим методом, лежить у межах від 0,2 до 100 мкм [3]. Перевагами методу ЯМР-спектроскопії є його неінвазивність та невеликі розміри досліджуваного зразка, що не вимагає додаткової підготовки проби. Цей метод адаптований для світлонепроникних та дуже в'язких емульсій, наприклад, водно-нафтових і харчових емульсій, які не придатні для дослідження альтернативними методами. Крім того, існують модифікації цього методу для неперервного аналізу емульсій в умовах динамічного потоку.

Електроакустичний метод. Електроакустика дає унікальну можливість оцінювати як розмір крапель емульсії, так і стан поверхневий (кінетичний) заряд в одному вимірюванні. В електроакустичній спектроскопії існує два основні підходи на основі вимірювання спектрів відповідних параметрів: 1) колоїдного вібраційного потенціалу або струму (КВП або КВС) і 2) електрокінетичної звукової амплітуди (ЕЗА). Обидва ці спектри містять інформацію про розподіл крапель за розміром і дзета-потенціал, який пов'язаний з електричним зарядом краплі. Існує ряд приладів, заснованих на електроакустичному принципі, що можуть застосовуватися для аналізу крапель з розмірами від 0,1 до 10 мкм. Об'єднавши електроакустичну

спектроскопію з ультразвуковою, діапазон розмірів крапель може бути розширений від 10 нм до 1 мм [3, 4].

Основною перевагою електроакустичних методів є можливість неперервного контролю, а також те, що вони можуть бути застосовані до концентрованих емульсій (до 60% об. дисперсної фази) без необхідності будь-якого розбавлення зразка. Проте ці методи можуть використовуватися лише для аналізу заряджених краплинок дисперсної фази, що значно відрізняються по густині з дисперсним середовищем, в'язкість якого повинна бути відомою на частоті вимірювань.

Деякі характеристики розглянутих методів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Порівняльні характеристики методів контролю дисперсності емульсій

Назва методу	Діапазон вимірювань	Переваги і недоліки
Оптична мікроскопія	Роздільна здатність: 200 – 500 нм	Не потребує спеціальної підготовки зразка. Можливість поєднання з цифровою відеокамерою для неперервного контролю.
Трансмійсна електронна мікроскопія	Роздільна здатність: 0,2 – 1 нм	Складне приготування зразка. Зразок має бути дуже тонким (0,05 – 0,1 нм).
Растрова електронна мікроскопія	Роздільна здатність: 3 – 6 нм	Складне приготування зразка.
Статичне розсіювання світла (лазерна дифракція)	Діаметри краплинок 0,1 – 3000 мкм	Частка дисперсної фази <0,5 % мас. Часто необхідне розбавлення зразка. Придатний для неперервного контролю.
Динамічне розсіювання світла	Діаметри краплинок 3 нм – 5 мкм	Частка дисперсної фази <0,1 % мас. у режимі розповсюдження. Частка дисперсної фази <10 % мас. у режимі зворотного розсіювання.
Метод електрочутливої зони (лічильник Коултера)	Діаметри краплинок 0,4 – 1200 мкм	Частка дисперсної фази <0,1 % мас. Часто необхідне розбавлення зразка. Дисперсне середовище повинне бути електролітом для більш точних вимірювань.
Ультразвукова спектроскопія	Діаметри краплинок 0,01 – 1000 мкм	Метод придатний для високо- і низькоконцентрованих емульсій. Ультразвук є неруйнівним та проникним для більшості матеріалів, метод придатний для неперервного контролю.
Ядерний магнітний резонанс	Діаметри краплинок 0,2 – 100 мкм	Невеликий зразок (близько 0,5 г). Можливість аналізу оптично непрозорих емульсій. Можливість вимірювань по місцю, без порушення технологічного процесу.
Електроакустичний	Діаметри краплинок 0,1 – 10 мкм	Придатний для концентрованих емульсій (до 60% об. дисперсної фази). Краплинки повинні мати електричний заряд та значно відрізнятися по густині від дисперсного середовища. Можливість неперервного контролю.

Розподіл краплинок дисперсної фази за розмірами є основним параметром процесу емульгування та значною мірою залежить від в'язкості дисперсної фази та дисперсного

середовища. У свою чергу дисперсність емульсій значною мірою впливає на їх реологічні характеристики [4].

В'язкість емульсій не є адитивною властивістю, а залежить від таких основних факторів: в'язкості дисперсного середовища і дисперсної фази; температури, при якій формується емульсія; концентрації дисперсної фази; дисперсності емульсії. Вплив дисперсності на в'язкість емульсії є досить складним питанням. Встановлено, що зменшення розмірів краплинок до певної величини (за умови незмінності інших параметрів) не впливає на в'язкість, але при досягненні деякого порогового значення (що залежить від об'ємної концентрації дисперсної фази) подальше зменшення розміру краплинок призводить до появи і різкого посилення залежності в'язкості від дисперсності. При цьому в'язкість підвищується при зменшенні розмірів краплинок дисперсної фази.

Тому в системах автоматизованого контролю і керування процесами емульгування доцільно поєднувати вимірювання дисперсності та в'язкості емульсій. Приклад структури такої системи наведено в [2]. Одним із основних факторів, що впливають на вибір технічних засобів визначення дисперсності в таких системах є форма вихідного сигналу (бажана наявність уніфікованого електричного сигналу) та можливість встановлення чутливих елементів безпосередньо у технологічному потоці. У зв'язку з цим найбільш перспективними є методи ультразвукової, електроакустичної спектроскопії та ЯМР.

Висновки

При визначенні дисперсності емульсій технічні засоби на основі найпоширеніших методів потребують або оптичного доступу до зразка, або його розведення для зменшення концентрації дисперсної фази. Одними з найбільш розповсюджених експериментальних методів, які не вимагають трудомісткої підготовки зразка, є методи на основі мікроскопії. Технічні засоби на основі цих методів дозволяють отримувати інформацію про структуру емульсії з певним ступенем достовірності, однак, існують певні труднощі при їх інтеграції в автоматизовані системи контролю.

Методи ультразвукової, електроакустичної спектроскопії та ЯМР є досить перспективними для неперервного контролю дисперсності емульсій, оскільки вони дозволяють вимірювання по місцю та не потребують спеціальної підготовки зразка й оптичного доступу до контрольованого середовища. Методи лазерної дифракції також можуть бути адаптовані для неперервного дисперсійного аналізу.

Поряд із дисперсністю, важливими параметрами, що характеризують якість процесів емульгування, є реологічні характеристики емульсій. Тому доцільним є поєднання засобів вимірювання в'язкості і дисперсності в інформаційно-вимірювальних системах контролю якості емульсій.

Спектр методів і засобів для контролю якості емульсій і суспензій постійно розширюється, створюючи нові можливості для їх впровадження у виробничі процеси.

Список літературних джерел

1. Аття А.М.А. Особенности подготовки водо-топливных эмульсий на основе легких топлив // *Фундаментальные исследования*. – 2011. – № 8 (часть 3). – С. 706–709.
2. Кутя В. М. Автоматизована система контролю якості водно-мазутних емульсій / В. М. Кутя, С. П. Воробюк, В. В. Древецький // *Вісник Інженерної академії України*. – 2012. – №3-4. – С. 261–263.
3. Aubin J. Current methods for characterising mixing and flow in microchannels / J.Aubin, M. Ferrando, V. Jiricny // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – Vol. 65 (No 6). – P. 2065–2093.
4. Sjoblom J. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* / J. Sjoblom. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 760 p.
5. Merkus H.G. *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality* / H.G. Merkus. – Springer, 2009. – 533 p.
6. Jillavenkatesa A. *Particle Size Characterization: NIST Recommended Practice Guide* / A. Jillavenkatesa, S. J. Dapkunas, L.-S. H. Lum. – Washington: NIST, 2001. – 164 p.
7. McClements D. J. *Ultrasonic Characterization of a Food Emulsion* / D. J. McClements, M. J. W. Povey, M. Jury, E. Betsanis // *Ultrasonics*. – 1990. – No.28. – P. 266–272.