

Zamiast pomiarów światła rozproszonego możemy mierzyć intensywność światła przepuszczonego I_p (rys. 11.4), która zależy w analogiczny sposób od I_0 i długości drogi, przez którą światło przechodzi:

$$I_p = I_0 e^{-\varepsilon l} \quad (11.20)$$

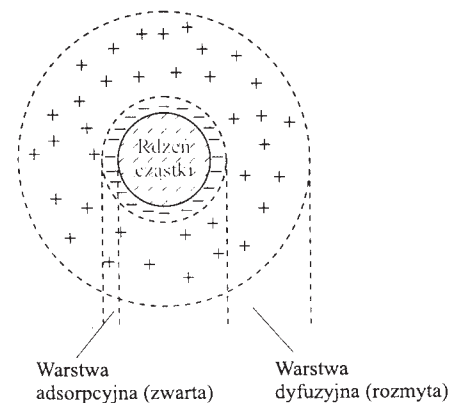
gdzie ε jest współczynnikiem przepuszczalności. Na badaniu zależności I_p od I_0 polega metoda zwana *turbidymetrią*.

Jeżeli rozpraszaniu towarzyszy jednocześnie pochłanianie światła, to wówczas intensywność światła przechodzącego określa wzór $I_p = I_0 e^{-(\varepsilon + \tau)l}$, w którym wykładnik potęgowy zawiera współczynnik absorpcji ε i współczynnik zmętnienia τ .

Wiele reakcji strąceniowych może prowadzić do otrzymania trwałych zawiesin nadających się do pomiarów nefelometrycznych lub turbidymetrycznych. Metodą turbidymetryczną oznaczono fosfor, wytrącając go odczynnikiem strychnino-molibdenianowym, amoniak, wytrącając odczynnikiem Nesslera, siarczany – wytrącając siarczan baru, który tworzy zawiesinę koloidalną. Metodę nefelometryczną i turbidymetryczną można stosować do bardzo małych stężeń, rzędu kilku części na milion.

12. Zjawiska elektrokinetyczne w układach koloidalnych

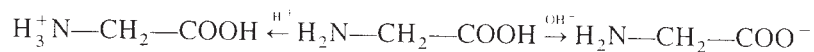
Omawiając strukturę i stabilność układów koloidalnych zwrócono uwagę, że cechą charakterystyczną cząstki koloidalnej – szczególnie koloidu fazowego – jest zaadsorbowany w postaci jonów ładunek powierzchniowy, równoważony elektrostatycznie przez warstwę przeciwjonów, znajdującą się w ośrodku dyspersyjnym. Cząstka koloidalna i warstwa przeciwjonów tworzą tzw. *micelę*. Ładunki powierzchniowe cząstki znajdujące się w warstwie adsorpcyjnej i ładunki znajdujące się w warstwie przeciwjonów w ośrodku dyspersyjnym tworzą tzw. *podwójną warstwę elektryczną* (rozd. 3.2). Podwójna warstwa elektryczna (rys. 12.1) jest zbudowana z jonowej warstwy wewnętrznej mocno związanej z rdzeniem cząstki oraz z drugiej warstwy zwanej dyfuzyjną, przenikającej do ośrodka dyspersyjnego. Rodzaj ładunku cząstki koloidalnej zależy od właściwości rdzenia cząstki i właściwości fazy rozpraszającej. Hydrozole metali ładują się ujemnie, a wodorotlenki metali dodatnio. Nie jest to jednak regułą. Wpływ środo-



Rys. 12.1. Struktura elektryczna cząstki koloidalnej naładowanej ujemnie

wiska na rodzaj ładunku można zaobserwować na przykładzie preparatyki hydrozolu jodku (lub chlorku) srebra. O rodzaju ładunku decyduje kolejność dodawania składników. Jeżeli roztwór KI dodajemy do roztworu AgNO_3 wówczas jony Ag^+ znajdujące się w nadmiarze adsorbują się na powierzchniowych jonach I^- rdzenia, nadając cząstce ładunek dodatni. Odwrotnie, jeżeli roztwór AgNO_3 jest dodawany do roztworu KI, wprowadzone jony Ag^+ ulegają natychmiast reakcji z jonami jodu tworząc AgI i rdzeń cząstki. Nieprzereagowane jony I^- adsorbują się na powierzchniowych jonach Ag^+ , tworząc silnie przylegającą jonową warstwę adsorpcyjną, nadającą cząstce ujemny ładunek elektryczny. Asymetryczny rozkład ładunków w miceli powoduje, że obszar warstwy wewnętrznej i dyfuzyjnej jest obszarem spadku potencjału, który można wyznaczyć wykorzystując zjawiska elektrokinetyczne. W zjawiskach tych mierzymy potencjał elektrokinetyczny ζ , występujący podczas ruchu fazy rozproszonej względem fazy rozpraszającej, czyli podczas ruchu cząstki w ośrodku dyspersyjnym. Z pewnym przybliżeniem można przyrównać potencjał elektrokinetyczny do spadku potencjału ψ_δ (patrz wzory: (3.65), (3.66) i (3.67)). Właściwości elektryczne układów koloidalnych odgrywają podstawową rolę w oddziaływaniach między cząstkami koloidalnymi. Właściwości elektryczne określają m.in. trwałość układów koloidalnych. Wykorzystywane są w ochronie środowiska do oczyszczania ścieków, gazów przemysłowych itp. Pełniejsze zrozumienie właściwości elektrycznych daje zapoznanie się ze strukturą podwójnej warstwy elektrycznej (rozdz. 3).

Podwójna warstwa elektryczna może także powstać w wyniku dysocjacji jonowej polielektrolitów syntetycznych lub naturalnych, np. cząsteczek białek w wodzie. Cząsteczki białka składają się z aminokwasów, a więc posiadają grupy aminowe $-\text{NH}-$ i grupy kwasowe $-\text{COOH}$. W zależności od pH wodnego roztworu cząstka może naładować się dodatnio ($\text{pH} < 7$) lub ujemnie ($\text{pH} > 7$). Rozpatrzmy zachowanie się prostego aminokwasu, np. kwasu aminooctowego, podstawowego składnika białka



Również odpowiednio zorientowane dipole grup funkcyjnych lub zaadsorbowane polarne cząsteczki ośrodka dyspersyjnego nadają cząsteczkom ładunek elektryczny. Warstwa jonowa cząstki koloidalnej i warstwa

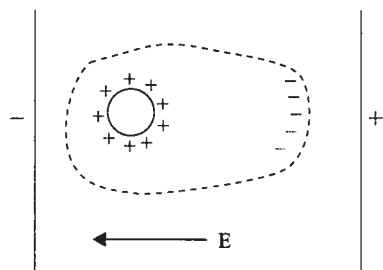
przeciwjonów tworzą mikrocondensator o kształcie zależnym od kształtu cząstki. Podwójna warstwa elektryczna powstaje więc na granicy między cząstką koloidalną a ośrodkiem dyspersyjnym.

Właściwości elektryczne układów koloidalnych ujawniają się w tzw. *zjawiskach elektrokinetycznych*, do których zaliczamy elektroforezę, elektroosmozę, potencjał sedymentacji i potencjał przepływu. Zjawiska elektrokinetyczne spełniają tzw. *zasadę przemienności Onsagera*, który założył istnienie liniowej zależności pomiędzy siłami termodynamicznymi i przepływami. Na ogół jeden przepływ wzbudza siłę termodynamiczną wywołującą przepływ przeciwnie skierowany do pierwszego. Są to tzw. *efekty krzyżowe*. Jeżeli układ koloidalny umieścimy w polu elektrycznym, to wystąpi ruch fazy rozproszonej (cząstek koloidalnych) względem fazy dyspersyjnej. To zjawisko elektrokinetyczne nazywamy *elektroforezą*. Ruch cząstek koloidalnych względem ośrodka dyspersyjnego, np. w procesie sedymentacji, powoduje powstanie różnicy potencjałów. Jest to tzw. *efekt Dorna* (potencjał sedymentacji). Wędrówkę (ruch) cieczy (ośrodka dyspersyjnego) w kapilarach pod wpływem pola elektrycznego nazywamy *elektroosmozą*. Wędrówka cieczy w polu jest możliwa dzięki podwójnej warstwie elektrycznej tworzącej się między ścianką kapilary a cieczą (rys. 12.6a). Wymuszając ciśnieniem przepływ cieczy przez membranę (membrana jest zbiorem kapilar) zaobserwujemy pojawienie się różnicy potencjałów między elektrodami znajdującymi się po obu stronach membrany, która to różnica zwana jest *potencjałem przepływu*.

Poniżej omówimy bardziej szczegółowo zjawiska elektrokinetyczne.

12.1. Elektroforeza

Na rysunku 12.2 przedstawiono zjawisko elektroforezy. Pole elektryczne o natężeniu E wytworzone pomiędzy elektrodami powoduje ruch cząstek koloidalnych. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego cząstki koloidalne poruszają się ze stałą szybkością u . Kierunek poruszania się cząstek zależy od znaku ładunku elektrycznego i dlatego wyróżniamy *anforezę*, jeśli cząstki wędrują do anody lub *kataforezę*, jeśli cząstki wędrują do katody. Elektroforeza umożliwia w łatwy sposób określenie znaku ładunku cząstki koloidalnej.



Rys. 12.2. Zjawisko elektroforezy – ruch cząstki koloidalnej w polu elektrycznym

Szybkość poruszania się cząstki w polu elektrycznym nazywamy ruchliwością elektroforetyczną i jest ona określona wzorem

$$u_c = \frac{u}{E} \quad (12.1)$$

Jeżeli prędkość i natężenie pola elektrycznego mają wartości jednostkowe, czyli $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ i $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$, to ruchliwość elektroforetyczna ma wymiar: $[\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$. Ruch cząstki w polu elektrycznym określają następujące siły:

– siła f_1 wywierana przez pole E wyrażona wzorem

$$f_1 = qE \quad (12.2)$$

gdzie q oznacza ładunek cząstek,

– siła tarcia f_2 – zgodnie z prawem Stokesa

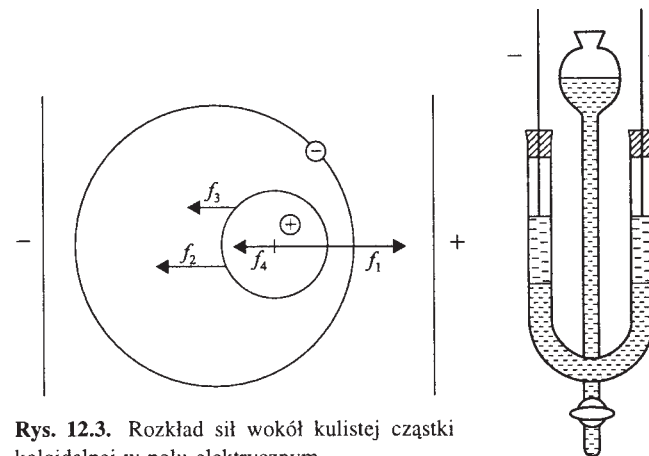
$$f_2 = 6\pi\eta r_c u \quad (12.3)$$

gdzie: r_c jest efektywnym promieniem cząstki z warstwą solwatacyjną, η – lepkością ośrodka otaczającego cząstkę.

– siła hamowania f_3 cząstki w polu elektrycznym na skutek polaryzacji miceli jest związana z efektem elektroforetycznym, który polega na tym, że na przeciwnym w warstwie podwójnej działa pole elektryczne w kierunku przeciwnym, a siła ta przenosi się także na cząsteczki rozpuszczalnika i w rezultacie na cząstkę działa siła hydrodynamiczna (f_3) zmniejszając jej ruchliwość,

– siła f_4 związana z efektem relaksacyjnym dążącym do powrotu do stanu bez wpływu pola.

Działanie poszczególnych sił na cząstkę w polu elektrycznym przedstawiono na rys. 12.3.



Rys. 12.3. Rozkład sił wokół kulistej cząstki koloidalnej w polu elektrycznym

Rys. 12.4. Schemat przyrządu do pomiaru ruchliwości cząstek koloidalnych

Uwzględnienie efektu elektroforetycznego oraz efektu relaksacyjnego jest skomplikowane i często pomija się ich udział, stosując równania uproszczone

$$u_c = \frac{Eq}{6\pi\eta r} \quad (12.4)$$

Do wzoru 12.4 można wprowadzić potencjał elektrokinetyczny, korzystając ze związku $\zeta = q/\varepsilon_0 \varepsilon r_c$ i wówczas otrzymujemy

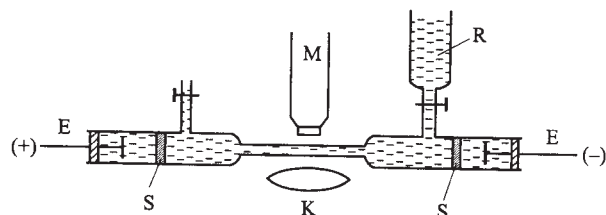
$$u_c = \frac{\zeta E \varepsilon_0 \varepsilon}{6\pi\eta} \quad (12.5)$$

Za pomocą tego równania można wyznaczyć potencjał ζ . Niekiedy wystarczy pomiar ruchliwości elektroforetycznej $u_c = u/E$ (wzór 12.1), która jest wielkością fizyczną także charakteryzującą właściwości elektryczne układów koloidalnych.

Wzór (12.4) jest słuszny dla $\kappa r \leq 1$, gdzie κ jest odwrotnością grubości rozmytej warstwy dyfuzyjnej wzór (3.64).

Do pomiarów ruchliwości stosuje się przyrząd przedstawiony schematycznie na rysunku 12.4. Naczynie do elektroforezy w kształcie litery U, zwane przyrządem Cohena, wypełniamy roztworem badanego koloidu. Elektrody powinny być zanurzone w roztworze o właściwościach zbliżonych do ośrodka dyspersyjnego (ultrafiltrat). Po przyłożeniu napięcia do elektrod następuje przesuwanie się powierzchni granicznej; szybkość

przesuwania śledzimy w czasie. Znając napięcie V i odległość między elektrodami wyliczamy natężenie pola elektrycznego, a stąd ruchliwość elektroforetyczną u_e . Opisana metoda jest możliwa do zastosowania, jeżeli koloid jest barwny; możemy wówczas makroskopowo śledzić przesuwanie się powierzchni granicznej. Oprócz metody makroskopowej znana jest metoda, w której pomiar polega na bezpośredniej obserwacji wędrówki pojedynczych cząsteczek koloidalnych w polu elektrycznym. Obserwację taką można także przeprowadzić wykorzystując zasadę ultramikroskopu. Aparat do mikroelektroforezy przedstawiono na rys. 12.5. Przyrząd składa się z kapilary, na końcu której znajdują się przestrzenie elektrodowe (elektrody Ag/AgCl) oddzielone od siebie przeponą ze spięku szklanego. Za pomocą odpowiednich kranów napełnia się przyrząd badanym roztworem. Ruch cząstek obserwuje się za pomocą mikroskopu, mierząc stoperem czas przejścia cząstki między kreskami widocznymi w okularze. Światło oświetlające kapilarę wypełnioną roztworem koloidalnym jest skierowane prostopadle do osi optycznej mikroskopu (patrz opis ultramikroskopu).



Rys. 12.5. Schemat przyrządu do pomiaru mikroelektroforezy: E – elektrody AgCl/Ag, S – płytki ze szkła spiekanego, K – kondensator, M – mikroskop, R – roztwór koloidalny⁶⁾

Pomiary elektroforezy są powszechnie stosowane w badaniu układów koloidalnych; przede wszystkim dzięki tym pomiarom można wyznaczyć potencjał elektrokinetyczny ζ . Potencjał ten charakteryzuje trwałość układów koloidalnych. W przypadku, w którym $\zeta = 0$ zanika elektroforeza; jest to tzw. *punkt izoelektryczny*. Wartość potencjału ζ może ulec zmianie pod wpływem elektrolitów, substancji powierzchniowo czynnych bądź dodanego innego rozpuszczalnika.

Elektroforeza bibułowa jest inną wersją metody wędrującej warstwy granicznej. Na pasek bibuły nanosi się badany koloid: końce tego paska są zanurzone w roztworze elektrolitu (buforu) i połączone do źródła napięcia. W przypadku, gdy układ jest polidispersyjny cząstki przesuwają się z różną

prędkością i dzięki temu można ten układ rozdzielić na poszczególne frakcje i określić skład ilościowy fazy rozproszonej. Metoda elektroforezy bibułowej znalazła zastosowanie w diagnostyce lekarskiej i dzięki niej można wyróżniać różne frakcje białka, odpowiadające różnym stanom patologicznym.

Elektroforetyczne badanie układów koloidalnych przeprowadza się w tzw. aparacie Tiseliusa (1937). W zasadzie pomiar jest podobny, jak w przypadku stosowania przyrządu Cohena (rys. 12.4) z tym, że przesuwanie się płaszczyzny granicznej między roztworem koloidalnym a roztworem elektrolitu, najczęściej roztworem buforowym, obserwuje się za pomocą odpowiednich układów optycznych. Przyrząd ten umożliwi precyzyjny rozdział białek lub koloidów polidispersyjnych na żądane frakcje. Rozdział podczas elektroforezy jest możliwy, ponieważ każdy składnik roztworu koloidalnego tworzy własną, poruszającą się niezależnie, granicę rozdziału. Elektroforeza jest powszechnie stosowana w badaniach podstawowych, poznawczych, w praktyce laboratoryjnej analitycznej, a także na skalę przemysłową (umacnianie podmokłych gruntów).

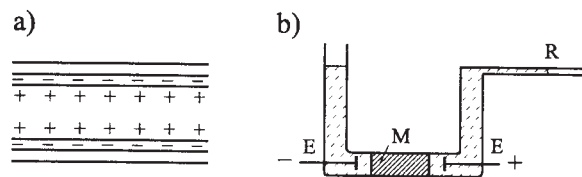
12.2. Elektroosmoza

Elektroosmoza jest przesuwaniem się ośrodka dyspersyjnego (cieczy) w kapilarach membrany pod wpływem pola elektrycznego. W stanie stacjonarnym, gdy siła elektroosmozy zrównoważy siłę tarcia między warstwą cieczy a ściankami kapilar, ośrodek dyspersyjny przesuwa się ze stałą prędkością osmotyczną u_0 , a wzór wyrażający ruchliwość elektroosmotyczną jest identyczny ze wzorem (12.5) wyrażającym ruchliwość elektroforetyczną, a zatem

$$u_0 = \frac{\zeta E \epsilon_0 \epsilon}{6 \pi \eta} \quad (12.6)$$

Przyrząd do obserwacji zjawiska elektroosmozy i pomiaru ruchliwości elektroosmotycznej przedstawiono na rys. 12.6b. Elektrody E umiejscowione na zewnątrz membrany M i połączone ze źródłem napięcia wytwarzają pole elektryczne. Jako membranę można stosować spiek ze szkła porowatego. Woda w kapilarze szklanej łąduje się dodatnio względem

ściany kapilary i dlatego będzie przesuwać się w polu elektrycznym w kierunku anody. Przesuwanie się cieczy pod wpływem pola elektrycznego obserwujemy w kapilarze R.



Rys. 12.6. Schemat podwójnej warstwy elektrycznej w kapilarze (a), przyrząd do obserwacji elektroosmozy i pomiaru ruchliwości elektroosmotycznej (b)

Smoluchowski wyprowadził zbliżone równanie na ruchliwość elektroosmotyczną

$$u_0 = \frac{\zeta E \varepsilon_0 \varepsilon}{4\pi\eta} \quad (12.7)$$

które przedstawione w innej wersji przyjmuje postać

$$V_{os} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon i \zeta}{4\pi\eta\lambda} \quad (12.8)$$

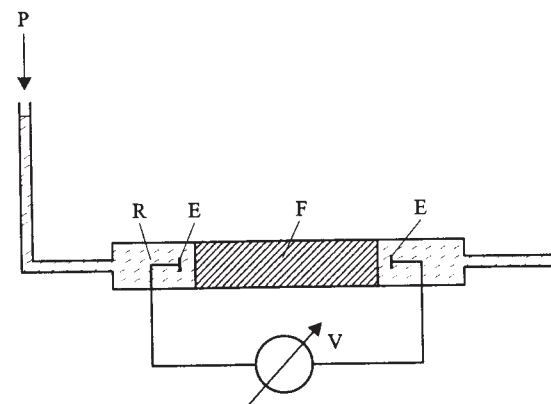
gdzie: V_{os} oznacza objętość cieczy przeniesioną w jednostce czasu, i – natężenie prądu, λ – przewodnictwo właściwe; pozostałe oznaczenia, jak we wzorach poprzednich. Metodą tą można wyznaczyć potencjał elektrokinetyczny z objętości przeniesionej cieczy. Elektroosmoza jest wykorzystywana w różnych gałęziach przemysłu (garbarstwie, przemyśle spożywczym, oczyszczaniu wody, odwadnianiu żeli wodnych).

12.3. Potencjał przepływu

Wymuszając w sposób mechaniczny przepływ cieczy w aparacie do elektroosmozy (układ kapilar, membrana ze spieku ceramicznego) zaobserwujemy na elektrodach różnicę potencjałów zwaną *potencjałem przepływu*. Występowanie potencjału przepływu jest zjawiskiem odwrotnym do zjawiska elektroosmozy (efekt krzyżowy). Wzór określający potencjał przepływu E_p przedstawia zależność

$$E_p = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon P}{\eta \lambda} \quad (12.9)$$

We wzorze tym P oznacza ciśnienie hydrostatyczne, pod którym przepływa ciecz, a λ oznacza przewodnictwo właściwe w głębi roztworu. Przyrząd do pomiaru potencjału przepływu przedstawiono na rys. 12.7.



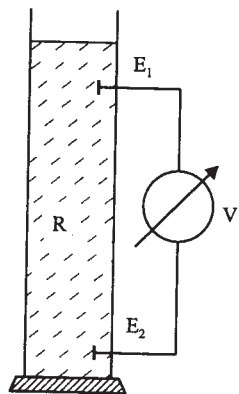
Rys. 12.7. Schemat przyrządu do pomiaru potencjału przepływu: R – roztwór elektrolitu, E – elektrody, F – spiek porowaty, V – miernik napięcia elektrycznej różnicy potencjałów, P – ciśnienie wymuszające przepływ cieczy

12.4. Potencjał sedymentacji

Potencjał sedymentacji powstaje, gdy naładowane cząstki koloidalne poruszają się względem ośrodka dyspersyjnego np. pod wpływem siły ciężkości. Jest to tzw. *efekt Dorna*. Zjawisko pojawienia się potencjału sedymentacji jest zjawiskiem odwrotnym do zjawiska elektroforezy (zasada przemienności Onsagera, efekt krzyżowy). Urządzenie, za pomocą którego można zmierzyć potencjał sedymentacji, przedstawiono na rys. 12.8. Różnicę potencjałów, czyli potencjał sedymentacyjny E_s , między elektrodami (mierzoną odpowiednim woltomierzem o dużym oporze wewnętrznym) w zależności od właściwości układu określa wzór

$$E_s = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon}{3\eta\lambda} r^3 (\rho - \rho_0) n g \quad (12.10)$$

gdzie: r – oznacza promień cząstki, ρ i ρ_0 – gęstość cząstek koloidalnych i gęstość ośrodka dyspersyjnego, n – liczbę cząstek w 1 cm^3 , g – jest przyspieszeniem ziemskim. Ze wzorów (12.5), (12.6), (12.7) i (12.9)



Rys. 12.8. Schemat przyrządu do pomiaru potencjału sedymentacyjnego: R – roztwór koloidalny, E_1 , E_2 – elektrody, V – miernik napięcia elektrycznej różnicy potencjałów

wynika, że potencjał ζ jest związany z omawianymi zjawiskami elektrokinetycznymi. Potencjał ζ , jak już wspomniano, odgrywa ważną rolę w stabilności układów koloidalnych. Oprócz potencjału ζ stabilność układów koloidalnych zależy od geometrii cząstek i od energii oddziaływania między cząstkami wyrażonej stałą Hamakera. Zagadnienie stabilności układów koloidalnych omówimy w następnym rozdziale.

13. Flokulacja

13.1. Mechanizm flokulacji

Stan elektryczny cząstek koloidalnych – micel w sposób zasadniczy wpływa na stabilność układów dyspersyjnych. Stabilność układów koloidalnych można obniżyć działaniem różnych czynników fizykochemicznych; występuje wówczas zjawisko zmiany stopnia dyspersji. Cząstki koloidalne łączą się w większe zbiory cząstek ulegające następnie sedymentacji. Proces ten nazywamy *flokulacją*²⁹⁾. Wystąpienie zjawiska flokulacji zależy od wysokości bariery energetycznej decydującej o trwałości układu koloidalnego (rys. 3.4b). Trwałość układów koloidalnych zależy od gęstości ładunku powierzchniowego cząstki koloidalnej, energii solwatacji cząstek koloidalnych lub obu tych czynników jednocześnie. Wymienione czynniki warunkują tzw. *stabilność agregacyjną*, przeciwstawiając się flokulacji. Flokulację można więc wywołać przez zmniejszenie ładunku elektrycznego, dodając elektrolitu, a z tym związana jest zmiana potencjału elektrokinetycznego ζ . Flokulacja nastąpi po przekroczeniu określonej wartości potencjału ζ ; jest to tzw. *wartość krytyczna potencjału* ζ_{kr} . Z tego względu potencjał ζ jest wielkością elektryczną odzwierciedlającą stabilność układów koloidalnych. Ilość elektrolitu potrzebną do wywołania procesu flokulacji nazywamy stężeniem progowym flokulacji lub krócej progiem flokulacji. Wartość progowa stężenia elektrolitu zależy od rodzaju i wartościowości jonów elektrolitu. Flokulację można wywołać niszcząc otoczkę hydratacyjną (solwatacyjną) przez dodanie substancji odwadniającej (np. alkoholu, acetonu, $MgSO_4$, Na_2SO_4). Innym czynnikiem

²⁹⁾ Pojęcie flokulacji jest często utożsamiane z pojęciem koagulacji; w starszych podręcznikach częściej stosowane jest pojęcie koagulacji, odpowiadającej agregacji nieodwracalnej.