

Т. А. Савицкая
М. Б. Черепенников
М. П. Шевелева

Коллоидная ХИМИЯ

Лабораторный практикум
для студентов, обучающихся
по специальности 1-31 05 01
«Химия (по направлениям)»

В двух частях

Часть 2

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

МИНСК
БГУ
2012

УДК 544.77(076.5)(075.8)

ББК 24.6я73-5

С13

Рекомендовано
советом химического факультета
6 сентября 2012 г., протокол № 1

Рецензенты:
доктор химических наук *Л. П. Круль*;
кандидат химических наук *Т. Л. Юркитович*

Савицкая, Т. А.

С13 Коллоидная химия : лаб. практикум для студентов, обучающихся по спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)». В 2 ч. Ч. 2. Дисперсные системы / Т. А. Савицкая, М. Б. Черепенников, М. П. Шевелева. – Минск : БГУ, 2012. – 200 с.

ISBN 978-985-518-795-1.

Во вторую часть лабораторного практикума по курсу «Коллоидная химия» включены работы по изучению дисперсных систем.

Для студентов химического факультета.

УДК 544.77(076.5)(075.8)

ББК 24.6я73-5

ISBN 978-985-518-795-1 (ч. 2)

ISBN 985-485-097-8

© Савицкая Т. А., Черепенников М. Б.,
Шевелева М. П., 2012

© БГУ, 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Коллоидная химия имеет большое значение в современном научно-техническом прогрессе. Это крупная самостоятельная область химической науки, изучающая дисперсное состояние вещества и поверхностные явления в дисперсных системах. За последние 15–20 лет возникли и развились новые направления, среди которых коллоидная химия нанодисперсных систем, а также открылись перспективы в применении коллоидной химии в области создания новых материалов, защиты окружающей среды и многих других сферах.

Основная цель второй части лабораторного практикума заключается в том, чтобы не только помочь студентам закрепить знания законов, которым подчиняются дисперсные системы, но и получить конкретные навыки по изучению этих систем и умению количественно характеризовать и описывать их свойства. Практикум также направлен на иллюстрирование уникальных возможностей, которые открывает современная коллоидная химия при получении и использовании таких объектов, как нанодисперсные системы, множественные эмульсии, динамические мембраны, антипузыри и т. п.

В ходе выполнения лабораторных работ студенты должны:

- освоить классические методы коллоидной химии (седиментационный анализ, нефелометрия, турбидиметрия, электрофорез), необходимые для определения критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активных веществ (ПАВ), числа гидратации мицелл, количественной оценки порога электролитной коагуляции зелей, дисперсного состава порошков;

- научиться получать дисперсные системы (золи, пены, антипузыри, нанодисперсные системы, эмульсионные и динамические мембраны), оценивать размеры частиц золей на основании их оптических свойств, определять такие характеристики пен, как давление в каналах Плато – Гиббса и кратность пены, находить изoeлектрическую точку полиамфолитов, ζ -потенциал золей и их устойчивость к коагуляции, а также проводить очистку воды адсорбционно-флокуляционным методом и с помощью жидких эмульсионных мембран.

Приобретение этих навыков необходимо химику независимо от его специализации, поскольку большинство реальных тел в производственных процессах и объектов научных исследований находятся в дисперсном состоянии, а сложные биологические системы с многообразными поверхностями раздела играют важную роль в эволюции и функционировании живых организмов.

Настоящий практикум посвящен изучению свойств разнообразных дисперсных систем, как лиофильных, так и лиофобных, и направлен на формирование у студентов устойчивых знаний в области коллоидной химии как физикохимии реальных тел.

Во второй части практикума сохранены логика и структура первой части. В начале каждой главы содержатся теоретические сведения и контрольные вопросы, которые помогут студентам лучше усвоить материал, выделить в нем логическую последовательность изложения и проверить эффективность своих знаний. При этом студентам предоставляется возможность изучения (по желанию) дополнительного материала, содержащегося в приложениях.

Практикум включает 15 лабораторных работ, которые прошли успешную апробацию и охватывают все аспекты раздела «Дисперсные системы». Так, работы 1–2 посвящены изучению оптических свойств дисперсных систем. Электрические свойства дисперсных систем представлены в работах 3 и 4. Выполнение вышеперечисленных работ позволяет студентам сформировать четкие представления об электрокинетическом потенциале, методах оценки частиц в золях. Работа 5 направлена на изучение свойств мицелл, формирующихся в растворах ПАВ. В ходе

выполнения этой работы студенты не только знакомятся со структурой агрегатов дифильных молекул ПАВ, но и получают представление о гидратации мицелл ПАВ в водных растворах.

Работы 6–8 иллюстрируют влияние различных факторов на устойчивость дисперсных систем. На примере этих работ студенты учатся не только готовить золи, но и осуществлять их коагуляцию и определять ее параметры. Особый интерес представляет работа 8, в которой студентам предлагается провести седиментационный анализ суспензий, в том числе подвергавшихся коагуляции. Работа имеет три варианта выполнения на выбор преподавателя, включая седиментацию исходной суспензии (уголь, глина, неорганические соли) и суспензии после действия на нее коагулянта и флокулянта, причем наряду с традиционными реагентами для этой цели возможно использовать интерполиэлектродлитные комплексы природных полимеров, которые предложены белорусскими исследователями. Этот вариант работы иллюстрирует принцип *новое в науке – новое в образовании*. Последние разработки белорусских ученых, которые относятся к решению коллоидно-химическими методами проблемы очистки поверхностных и сточных вод, использованы в работах 9, 10 и 11. При этом работы 10 и 11 организованы по кооперативному принципу, направленному не только на формирование профессиональных знаний, но и на обучение навыкам работы в команде, публичного представления полученных данных в виде мультимедийной презентации.

Работы 10–15 являются оригинальными, подготовлены с участием студентов химического факультета Д. Валуева, М. Ничик, Д. Шклярука, Т. Кисляковой, А. Гайдука.

Количество работ, включенных в практикум, превышает возможность их выполнения одним студентом в учебное время, что позволяет исключить повторяемость работ у студентов в группе.

Задания к лабораторным работам составлены таким образом, чтобы можно было осуществить дифференцированный подход к оценке знаний студентов. Так, помимо основных вопросов, студентам, заинтересованным в более глубоком понимании предмета, предлагается по желанию ответить и на дополнительные

вопросы, изучив для этого материал, содержащийся в приложениях. Кроме того, студенты могут приложить к работе резюме на английском (немецком) языке. Преподаватель оценивает выполнение основных и дополнительных заданий в соответствии с рейтинговой системой оценки знаний по курсу «Коллоидная химия».

Требования к оформлению отчета по лабораторным работам и рекомендации по графическому представлению экспериментальных данных содержатся в первой части лабораторного практикума.

Глава 1

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Основные теоретические представления

Взаимодействие дисперсных систем с падающим потоком излучения обусловлено наличием в таких системах межфазной поверхности и фаз с различным коэффициентом поглощения. Лучи, попадая на поверхность частиц, отражаются и преломляются под разными углами и выходят из системы в различных направлениях, не совпадающих с первоначальным. Степень снижения интенсивности проходящего через систему света тем выше, чем больше неоднородность и объем системы, выше дисперсность и концентрация дисперсной фазы.

При падении луча света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие световые явления:

- 1) прохождение света через систему;
- 2) преломление света частицами дисперсной фазы;
- 3) отражение света частицами дисперсной фазы;
- 4) рассеяние света;
- 5) абсорбция (поглощение) света дисперсной фазой.

Первое явление характерно для систем молекулярной или ионной степени дисперсности (газы, индивидуальные жидкости, истинные растворы, аморфные и кристаллические тела). Второе и третье наблюдаются всегда в микрогетерогенных и грубодисперсных системах. Для высокодисперсных (истинно коллоидных) систем наиболее характерны рассеяние и абсорбция света.

Закономерности распространения излучения в дисперсных системах в значительной степени определяются соотношением длины волны излучения и размера частиц.

Отражение света поверхностью частиц возможно, когда размеры частиц превышают длину волны. Для видимой части спектра (400–760 нм) это условие соблюдается для средне- и грубодисперсных систем.

В высокодисперсных системах, например в золях, размеры частиц меньше длины волны видимого света. Поэтому световые лучи не отражаются от таких частиц (это основная причина того, что коллоидные частицы не видны в оптические микроскопы), а рассеиваются на них.

Светорассеяние вызвано превращением части падающего света во вторичное излучение, которое распространяется в направлениях, отличных от направления распространения первичной световой волны, иначе говоря, *дифракцией*.

Следствием светорассеяния в коллоидных системах является *опалесценция*. На это явление обратил внимание М. Фарадей, а более подробно его исследовал Дж. Тиндаль. Он обнаружил, что при освещении сбоку на темном фоне в золях наблюдается опалесценция – характерное переливчатое (обычно голубоватых оттенков) свечение. При этом, если этот же золь рассматривать в прямом проходящем свете, он может иметь красновато-желтую окраску. Термин «опалесценция» происходит от названия минерала опала, камня-самцвета с молочно-голубым отливом, и означает переливчатость, радужную игру цветов. Это физическое явление рассеяния света мутной средой, обусловленное оптическими неоднородностями.

Окраска драгоценных камней, вызванная рассеянием света на микро-неоднородностях (т. е. опалесценция), называется *псевдохроматической* в отличие от *хроматической*, вызванной присутствием в камне окрашенных веществ, например оксидов металлов. Кроме опала, еще одним примером драгоценного камня с псевдохроматической окраской является *хризоберилл* («кошачий глаз») – драгоценный камень, одна из разновидностей которого проявляет специфический световой эффект бегающего по поверхности блика, напоминающего кошачий глаз. Состав хризоберилла описывается формулой BeAl_2O_4 . Если хризоберилл по составу точно соответствует своей химической формуле, он является чистым и бесцветным. В некоторых случаях кристаллы хризоберилла содержат многочисленные микроскопические каналцы или волокнистые включения, которые располагаются параллельно кристаллографической оси. Поскольку каналцы в хризоберилле обычно полые, возникает опалесценция. Эффект также возникает за счет микроскопических тонковолокнистых включений (например, актинолита или асбеста).

Наряду с изменением цвета вследствие опалесценции многие золи имеют дисперсную фазу, окрашенную в собственный цвет. Особенно это характерно для золь металлов, часто имеющих очень интенсивную

собственную окраску вследствие истинной абсорбции определенных длин волн металлическими частицами. Например, золи меди имеют красный цвет в рассеянном свете. Избирательность поглощения, характерная для зольей металлов, является функцией дисперсности: с увеличением последней максимум поглощения сдвигается в сторону более коротких волн. Поэтому высокодисперсные золи золота ($r = 20$ нм), поглощающие преимущественно зеленую часть спектра, имеют интенсивно красную окраску; с увеличением размеров до 50 нм золи золота приобретают синюю окраску в проходящем свете и буро-лиловую при боковом освещении. Интересно отметить, что по наблюдениям Т. Сведберга золи золота чрезвычайно высокой дисперсности обладают желтой окраской, сходной с окраской ионов Au^{3+} в растворах AuCl_3 . Золи серебра в зависимости от степени дисперсности имеют буро-красную или черную окраску. Многие драгоценные минералы – аметисты, рубины, топазы и др. – имеют окрашенную дисперсную фазу. Например, синий цвет сапфира обусловлен присутствием Ti в Al_2O_3 . Таким образом, для объяснения окраски коллоидных растворов следует учитывать два явления – рассеяние света частицами и поглощение света.

Абсорбция света. В 1976 г. И. Ламберт, а еще ранее П. Бугер, изучая рассеяние света, установили следующую зависимость между интенсивностью прошедшего света и толщиной среды, через которую прошел свет:

$$I = I_0 e^{-kd},$$

где I – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; k – коэффициент поглощения; d – толщина поглощающего слоя.

Коэффициенты поглощения растворов с абсолютно бесцветными и прозрачными растворителями, как показал А. Бер, пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества C :

$$k = \epsilon C.$$

Введение значения молярного коэффициента поглощения ϵ в уравнение Бугера – Ламберта приводит к закону, устанавливающему зависимость интенсивности прошедшего света от толщины слоя и концентрации растворенного вещества (закон Бугера – Ламберта – Бера):

$$I = I_0 e^{-\epsilon C d}.$$

Для удобства расчетов это выражение логарифмируют и получают выражение

$$\ln(I_0 / I) = \epsilon C d.$$

Обозначают $\ln(I_0 / I)$ буквой D и называют оптической плотностью раствора или экстинкцией, ϵ – молярный коэффициент поглощения вещества или коэффициент экстинкции, C – концентрация вещества, d – толщина слоя раствора, через который проходит луч.

Отношение I / I_0 называют светопропусканием раствора или относительной прозрачностью раствора.

Иногда закон Бугера – Ламберта – Бера выражают в следующей форме:

$$(I_0 - I) / I_0 = 1 - e^{-\epsilon C d},$$

где левую часть выражения $(I_0 - I) / I_0$ принято называть относительным поглощением раствора.

Молярный коэффициент поглощения является постоянной, характерной для данного вещества величиной. Его легко определить, если взять единичные значения концентрации и толщины слоя ($C = 1$, $d = 1$). В этом случае по закону Бугера – Ламберта – Бера ϵ равен логарифму отношения интенсивности падающего света к интенсивности проходящего света $\epsilon = \ln(I_0 - I)$.

Молярный коэффициент поглощения не зависит от длины волны адсорбируемого света, температуры, природы растворенного вещества и растворителя и, как правило, от концентрации раствора.

Закон Бугера – Ламберта – Бера был выведен для гомогенных систем. Но впоследствии удалось установить, что он вполне применим для коллоидных растворов высокой дисперсности в области достаточно низкой концентрации дисперсной фазы.

Высокодисперсную фазу непосредственно обнаруживают при помощи эффекта Тиндаля, который отличается от опалесценции только способом наблюдения. Этот эффект заключается в появлении светящегося конуса (или светящейся полосы, узкой со стороны входа света и более широкой на выходе) при прохождении пучка света через жидкие или газообразные золи при наблюдении сбоку на темном фоне. М. Фарадей наблюдал его впервые в 1857 г. в золях золота. Позднее, в 1868 г., Дж. Тиндаль исследовал это явление более подробно не только для жидких, но и для газовых систем. Поэтому в названии эффекта часто упоминают имена обоих ученых.

В истинных растворах, молекулярных смесях и чистых жидкостях эффект Фарадея – Тиндаля не наблюдается (за исключением растворов некоторых флюоресцирующих красителей). Следовательно, он позволяет определить, является ли данная система коллоидной.

Светорассеяние наблюдается как в высокодисперсных, так и в средне- и грубодисперсных системах. Однако механизм его различен для этих систем и зависит от размера частиц дисперсной фазы.

В грубодисперсных системах, частицы которых больше длины волны падающего на них света, светорассеяние вызывается тремя причинами: 1) отражением света от наружных поверхностей частиц; 2) преломлением света; 3) полным внутренним отражением. (Последние две причины имеют место в случае прозрачности вещества дисперсной фазы.)

Вследствие хаотичности расположения частиц в таких системах свет рассеивается тоже хаотично и в общем итоге равномерно по всем направлениям. При этом лучи разной длины волны рассеиваются одинаково: если падавший свет белый, то и рассеянный свет белый. Такой вид рассеяния обуславливает мутность суспензий и эмульсий как в проходящем, так и в отраженном (боковом) свете.

Оптические свойства дисперсных систем находят свое максимальное выражение в области коллоидной степени дисперсности. Чем это можно объяснить?

В о - п е р в ы х, это связано с тем, что длина световых волн в видимой части спектра (760–400 нм) превышает размеры коллоидных частиц ($\approx 200\text{--}2$ нм).

В о - в т о р ы х, интенсивность оптических свойств зависит от разности плотностей и показателей преломления веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды. Разность же эта особенно ярко выражена именно в золях.

§ 2. Закон Рэлея, его анализ, границы применимости

При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются вторичными источниками излучения света. Таким образом, если в системе есть неоднородности, такие как коллоидные частицы, то диполи излучают во всех направлениях рассеянный свет. Интенсивность рассеянного света в различных направлениях неодинакова. При этом происходит частичная поляризация рассеянных колебаний. Особо следует подчеркнуть, что длина волны рассеянного света в отличие от люминесценции и комбинационного рассеяния такая же, как и у падающего, и такое рассеяние называется *упругим*. Однако если показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды одинаковы, то светорассеяние будет отсутствовать, даже в неоднородной среде. В однородных газах и жидкостях могут наблюдаться флуктуации плотности, которые приводят к неоднородной оптической плотности системы, вследствие чего в таких системах также имеет место

светорассеяние, называемое *молекулярным*. Молекулярное рассеяние проявляется очень слабо и составляет около 10^{-6} – 10^{-7} части от интенсивности падающего света. Зависимость интенсивности света, рассеянного в результате дифракции, от свойств рассеивающих частиц и дисперсионной среды выражается формулой Рэлея (1871) для систем, удовлетворяющих следующим условиям:

1) рассеивающие частицы малы, их форма близка к изометричной. Предпосылки, лежащие в основе теории, ограничивают область строгой ее применимости условием $2\pi r / \lambda < 0,3$;

2) частицы не окрашены, не проводят электрический ток и оптически изотропны.

Рэлей получил следующее выражение для интенсивности неполяризованного света, рассеянного во всех направлениях:

$$I = 24\pi^3 I_0 \frac{v v^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \sin^2 \alpha, \quad (1.1)$$

где I – интенсивность рассеянного света; I_0 – интенсивность падающего света; v – число частиц в единице объема; v – объем каждой частицы; λ – длина волны падающего света; α – угол между направлениями падающего/рассеянного света; x – расстояние от частицы до наблюдателя; n – показатель преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсионной среды.

При постоянных x и α из уравнения (1.1) вытекает, что интенсивность рассеянного света: 1) прямо пропорциональна интенсивности падающего света, концентрации золя и квадрату объема отдельных частиц; 2) обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света; 3) находится в прямой зависимости от разности между показателями преломления дисперсной и дисперсионной фаз.

Уравнение (1.1) можно упростить, если принять, что $x = \text{const}$, $\alpha = 90^\circ$, $\sin 90^\circ = 1$. Тогда

$$I = K I_0 \frac{v v^2}{\lambda^4}. \quad (1.2)$$

Формула (1.2) имеет большое значение, так как она лежит в основе оптических методов исследования дисперсных систем.

Проанализируем формулу Рэлея.

1. Допустим, имеется два золя с одинаковой дисперсной фазой и дисперсионной средой, с одной и той же весовой концентрацией, но с разной

степенью дисперсности частиц. Примем постоянными I_0 и λ . Тогда согласно уравнению (1.2) можно записать:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{v_1 v_1^2}{v_2 v_2^2} = \frac{r_2^3 (4/3\pi r_1^3)^2}{r_1^3 (4/3\pi r_2^3)^2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{D_2^3}{D_1^3},$$

так как $\frac{v_1}{v_2} = \frac{c}{4/3\pi r_1^3 d} \cdot \left(\frac{c}{4/3\pi r_2^3 d} \right)^{-1} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$, где c – весовая концентрация.

Интенсивность рассеяния прямо пропорциональна кубу радиуса частицы или обратно пропорциональна кубу степени дисперсности D . Таким образом, степень дисперсности играет решающую роль в светорассеянии. Например, повышение D в 10 раз должно понизить светорассеяние в 1000 раз.

2. Допустим, имеется два золя с одинаковой дисперсной фазой и дисперсионной средой, с одной и той же степенью дисперсности:

$$vv^2 = \text{const}, \quad I_0 = \text{const}.$$

Тогда

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2^4}{\lambda_1^4}. \quad (1.3)$$

Обратно пропорциональная зависимость I от длины волны говорит о том, что наибольшее рассеяние будет давать свет с наиболее короткими волнами. Например, интенсивность рассеяния синего света ($D = 440$ нм) больше интенсивности рассеяния красного света ($D = 660$ нм) примерно в 5 раз:

$$\frac{I_{\text{синего}}}{I_{\text{красного}}} = \frac{660 \text{ нм}}{440 \text{ нм}} \approx \left(\frac{3}{2} \right)^4 \approx 5.$$

Вот почему небо кажется нам синим – солнечный свет рассеивается во всем спектральном диапазоне, но в синей части спектра почти на порядок сильнее, чем в красной. Становится также понятным, почему при падающем белом свете золь опалесцирует синим цветом, а при монохроматическом свете – только данным цветом.

3. Примем величины I_0 , r и λ постоянными, а значения показателей преломления n и n_0 пусть будут различными. В этом случае решающим фактором при рассеянии является разность $n - n_0$. Чем больше эта разность, тем больше светорассеяние.

Опалесценция истинных растворов, индивидуальных газов и жидкостей. Опалесценция истинных растворов весьма незначительна, так как частицы имеют малый объем, следовательно, множитель v^2 в уравнении (1.1) имеет очень малое значение. Однако светорассеяние в этих случаях может наблюдаться при применении лучей с малой длиной волны, например рентгеновских ($\lambda = 0,04\text{--}0,6$ нм).

Индивидуальные жидкости и газы, являющиеся гомогенными системами, казалось бы, не должны рассеивать свет. Однако это явление все же наблюдается из-за флуктуаций плотности вещества, которые обуславливают различие в показателях преломления разных микрообъемов вещества. Те же рассуждения справедливы и для истинных растворов, в которых присутствует явление флуктуаций концентрации. Отметим, что именно флуктуациями плотности газов атмосферы обусловлено рассеяние солнечного света и голубая окраска неба.

Границы применимости закона Рэлея:

1. Формула Рэлея не применима к металлическим золям, так как кроме рассеяния в них решающую роль играет поглощение (абсорбция) света. Кроме того, в металлических золях может протекать и ряд других физико-химических процессов. (Световые волны в металлической частице индуцируют электродвижущую силу, вследствие чего возникает переменный электрический ток; далее наблюдается переход электрической энергии в тепловую и т. д.) Это делает уравнение Рэлея неприменимым для рассеяния света металлическими золями.

2. При рассмотрении рассеяния лучей видимой области спектра уравнение (1.1) применяется для зольей с определенной степенью дисперсности, а именно с размерами частиц от 6 до 100 нм. Если размер частиц больше 100 нм, то зависимость светорассеяния от длины волны описывается другим уравнением. Например, для частиц размером от 100 до 150 нм

вместо уравнения (1.3) берется соотношение $\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2^3}{\lambda_1^3}$, а для частиц размером 150–250 нм – отношение $\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2}$. Если брать частицы еще более

крупные, то интенсивность светорассеяния совсем перестанет зависеть от длины волны, формула Рэлея перестанет быть применимой. Это понятно, так как природа рассеяния станет иной, обусловленной не дифракцией, а простым отражением света.

Зависимость показателя степени при λ от размера частиц была детально исследована Геллером. Он предложил уравнения

$$D = K\lambda^{-\alpha} \text{ и } \tau = K'\lambda^{-\alpha}, \quad (1.4)$$

где D – оптическая плотность; τ – мутность (величина, характеризующая способность системы рассеивать свет, она является обратной расстоянию, на котором интенсивность падающего света уменьшается в e раз); λ – длина волны падающего света; α – коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в соответствии с диаметром частиц; K и K' – константы, не зависящие от длины волны.

На основании этой зависимости по экспериментально определенным величинам D (или τ) при нескольких значениях λ можно определить размеры частиц золя. Для этого достаточно построить прямую в координатах $Y(X)$, где $Y = \lg D$, а $X = -\lg \lambda$ или $Y = \lg \tau$, а $X = -\lg \lambda$; тангенс угла наклона прямых равен коэффициенту α . Прямую строят по экспериментальным значениям D (или τ), измеренным при различных значениях длины волны падающего света. Уравнения 1.4 относятся к тому случаю, когда все измерения выполнены при постоянной толщине l рассеивающего слоя. В то же время при увеличении длины волны падающего света оптическая плотность резко падает, поэтому удобно выбирать толщину слоя так, чтобы оптическая плотность при изменении длины волны лежала в интервале от 0,1 до 0,3. При этом результаты измерений нужно привести к некоторой фиксированной толщине слоя. Далее рассчитывают коэффициент α и по табл. 1.1 находят значения параметра Z .

Величина Z – параметр, часто использующийся для белых зольей (коллоидных систем, которые не поглощают свет):

$$Z = 8\pi r / \lambda_{\text{ср}},$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ – среднее значение длин волн света, использованных для определения оптической плотности системы. Этот параметр зависит от показателя степени при длине волны использованного света α . Как следует из данных табл. 1.1, Z лежит в пределах от 2 до 8. Если $Z < 2$, то можно использовать уравнение Рэлея, а при $Z > 8$ частицы уже видны в оптический микроскоп.

Таблица 1.1

**Показатель степени α в уравнении Геллера
в зависимости от параметра Z**

α	Z	α	Z	α	Z
3,812	2,0	3,121	4,5	2,533	6,5
3,868	2,5	3,060	5,0	2,457	7,0
3,573	3,0	2,807	5,5	2,379	7,5
3,436	3,5	2,659	6,0	2,329	8,0
3,284	4,0				

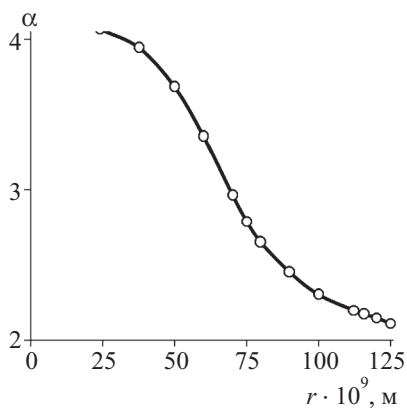


Рис. 1.1. Зависимость показателя степени при длине волны света в уравнениях (1.4) от размера (радиуса) частиц в белых золях (кривая Геллера)

Величина α обычно изменяется от 4 (рэлеевское рассеяние света) до 2 при $r \gg 1/20$ (при $r < 1/20$ соблюдается закон Рэля).

Размер частиц можно определить пользуясь калибровочной кривой, экспериментально полученной Геллером для белых золей (рис. 1.1).

Однако светорассеяние может наблюдаться и при применении лучей с малой длиной волны, например рентгеновских (длина волны рентгеновских лучей равна 0,04–0,6 нм). В этом случае размер частиц, рассеивающих такие лучи, должен быть порядка одного атомного диаметра 10^{-11} м. Рассеяние лучей ближнего ИК-диапазона (0,74–2,5 мкм) возможно на частицах диаметром 0,01–0,05 мм.

3. Не очень сильно отличаться друг от друга должны n и n_0 .

4. Закон Рэля пригоден только для сферических частиц.

Флюоресценция. С явлением опалесценции по внешним признакам сходно явление флюоресценции. Как и в случае опалесценции, флюоресценция заключается в том, что раствор при наблюдении в отраженном свете имеет иную окраску, чем в проходящем. Однако флюоресценция – явление внутримолекулярное и не зависит от степени дисперсности. Причиной его является то, что молекулы вещества сначала селективно (избирательно) поглощают часть падающего светового луча, а затем испускают (рассеивают) его, но уже с иной длиной волны, обычно большей. Опалесценция же возникает в результате рассеяния света; при этом длина волны рассеянного света та же, что и падающего.

Опалесценцию возбуждает любой свет, а флюоресценцию – только свет определенной длины волны (чаще более короткой).

Флюоресценция характерна для истинных растворов некоторых красителей, например флюоресцеина, эозина и др. Причем в отраженном свете в них можно видеть такой же конус Тиндала, что и в типичных коллоидных системах.

Флюоресценцию можно отличить от опалесценции одним из следующих способов:

1) путем освещения растворов монохроматическим светом. Тогда опалесценция проявится при любой волне спектра с рассеянием той же самой

волны. Флюоресценция же или будет отсутствовать (если длина волны не соответствует избирательной способности вещества), или объект будет флюоресцировать иной волной (обычно более длинной);

2) путем предварительного пропускания падающего света через светофильтры. В этом случае опалесценция проявится при любом светофильтре. Флюоресценция же при правильно подобранном светофильтре совсем не проявится;

3) свет опалесценции полностью или в значительной мере поляризован, а свет флюоресценции не поляризован.

Нефелометрия. Определение размеров частиц по уравнению Рэлея может быть реализовано в двух вариантах. Первым вариантом является нефелометрия. В соответствии с ним измеряют интенсивность рассеянного света I (а точнее отношение I / I_0). С помощью нефелометрии можно определить как концентрацию коллоидных систем, так и средний размер коллоидных частиц. Приборы, применяемые для этого, называются нефелометрами. Действие нефелометров основано на сравнении интенсивности света, рассеянного исследуемым золем, с интенсивностью света, рассеянного эталонным рассеивателем прибора.

При измерениях световые потоки уравниваются с помощью диафрагмы с переменной площадью. При измерениях с окрашенными коллоидными растворами перед окуляром прибора устанавливают светофильтр, причем подбирают такой светофильтр, цвет которого близок к окраске исследуемого раствора в проходящем свете. Для бесцветных систем применяют зеленый светофильтр.

Для определения *размера частиц* (или степени дисперсности) используются уравнения:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{D_2^3}{D_1^3} = \frac{r_1^3}{r_2^3}; r_1 = r_2^3 \sqrt[3]{\frac{I_1}{I_2}}.$$

Но для этого надо иметь стандартный раствор с монодисперсными частицами известного радиуса r_2 , что связано с определенными трудностями и накладывает ограничения на данный метод.

Для определения *концентрации золя* нефелометрическим методом используются уравнения:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{c_1}{c_2}; c_1 = c_2 \frac{I_1}{I_2},$$

где c – весовая концентрация.

Для определения неизвестной концентрации золя требуется только иметь стандартный раствор того же вещества с известной концентрацией. Это сделать нетрудно.

Нефелометры делятся на два типа – визуальные и фотоэлектрические. Схема простейшего визуального нефелометра показана на рис. 1.2.

Свет от лампы накаливания 1 проходит через стеклянную пластинку 2, конденсатор 3 и попадает в кювету 4, помещенную в камеру с дистиллированной водой. Камеру с водой применяют для того, чтобы уменьшить рассеяние света стенками кюветы. Световой поток, прошедший через кювету, гасится в светоловушке 5, а части светового потока, рассеянного частицами суспензии в кювете 4 и стеклянным рассеивателем 17, собираются насадочными линзами 6 и 16. Два образовавшихся пучка проходят через диафрагмы 7 и 15, связанные с отсчетными барабанами и объективами 8 и 14, направляются на ромбические призмы 9 и 13. Бипризма 10 дает возможность наблюдать в поле зрения окуляра 12 интенсивность двух пучков света. При нефелометрических измерениях на пути пучков света вводят светофильтры 11, которые нивелируют разницу в оттенках двух световых потоков.

Если размер частиц золя одинаков, а концентрация различна, то интенсивность светорассеяния будет неодинакова. В окуляре будут видны два различно освещенных полукруга. Освещенность полукругов будет одинаковой, если падающие лучи будут рассеяны одинаковым числом частиц. Тогда для золя с меньшей концентрацией высота освещенного столба h должна быть больше, чем для золя с большей концентрацией. Высота столбов

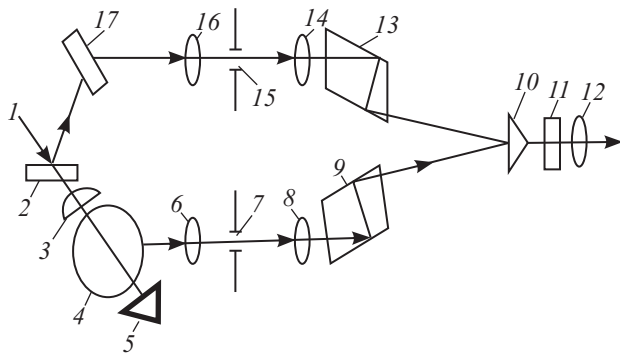


Рис. 1.2. Принципиальная схема нефелометра:

- 1 – лампа накаливания; 2 – стеклянная пластинка; 3 – конденсатор; 4 – кювета; 5 – светоловушка; 6 – насадочная линза; 7 – диафрагма; 8 – отсчетный барабан и объектив; 9 – ромбическая призма; 10 – бипризма; 11 – светофильтр; 12 – окуляр; 13 – ромбическая призма; 14 – отсчетный барабан и объектив; 15 – диафрагма; 16 – насадочная линза; 17 – стеклянный рассеиватель

регулируется. Когда $I_1 = I_2$, то $\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1}$; $c_2 = c_1 \frac{h_1}{h_2}$. Зная концентрацию c_1 стандартного золя, можно найти концентрацию c_2 неизвестного золя.

На измерительных барабанах нанесены две шкалы. Одна шкала (цифры окрашены в черный цвет) называется шкалой светопропускания. На ней в процентах нанесено отношение площади диафрагмы при данном раскрытии к площади максимального ее раскрытия. На второй шкале цифры окрашены в красный цвет и нанесена оптическая плотность D , под которой понимают отрицательный логарифм светопропускания, взятый при основании 10.

В настоящее время широко используется нефелометр, у которого вместо стандартного золя применяется эталонный твердый рассеиватель в виде специально обработанного мутного стекла.

В фотоэлектрических нефелометрах реализуется условие

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{i_1}{i_2}, \text{ и тогда } c_1 = c_2 \frac{i_1}{i_2},$$

где i_1, i_2 – величины потоков, которые возбуждаются рассеянным светом в фотоэлементе от исследуемой и стандартной коллоидных систем и регистрируются высокочувствительными гальванометрами.

В настоящее время нефелометры используются для мониторинга загрязненности воздуха и определения видимости (т. е. определения наличия в воздухе частиц, снижающих видимость, например дыма или пыли).

Турбидиметрия. Второй вариант определения размера частиц базируется на измерении оптической плотности системы. В отличие от нефелометрии, определяющей относительную интенсивность рассеянного света, методом турбидиметрии устанавливают ослабление светового потока, проходящего через золь, вследствие светорассеяния. Если считать рассеянный свет условно поглощенным, то для белых золь интенсивность прошедшего света можно рассчитать по закону, аналогичному закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 e^{-\tau l}, \quad (1.5)$$

где I – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; τ – мутность; l – длина кюветы. Мутность – частный случай коэффициента k , входящего в закон Бугера – Ламберта – Бера. Физический смысл τ заключается в следующем: это величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность света снижается в e раз. Из уравнения (1.5) очевидно, что $\ln \frac{I_0}{I} = \tau l$, а так как по определению $D = \lg I_0 / I$, $\tau = 2,3 D / l$.

Измерение мутности разбавленного белого золя проводят на нефелометре, а оптической плотности – на фотоколориметре.

По результатам определения оптической плотности может быть рассчитана мутность системы, а затем и размер частиц по уравнению Рэлея, а в случае дисперсных систем, не подчиняющихся уравнению Рэлея, для определения размера частиц можно воспользоваться методом Геллера (см. уравнения (1.4)).

Турбидиметрия является широко распространенным методом анализа мутных сред и используется в аналитической химии для определения малых количеств нерастворимых солей, например сульфата бария при анализе на сульфат-ионы.

Для турбидиметрических измерений можно использовать практически любой фотоэлектроколориметр (ФЭК) или спектрофотометр. Обычно ФЭК имеет набор из 10–15 светофильтров и представляет собой двухлучевой прибор, в котором пучок света от источника излучения проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму). В призме световой пучок делится на два – один направляется через кювету с исследуемым раствором, а второй – с раствором сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору. Достоинства таких приборов – простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле.

Ультрамикроскопия. В отличие от обычной микроскопии (световой), где объект наблюдают в проходящем либо в отраженном свете, в ультрамикроскопе исследуемая дисперсная система освещается сбоку мощным потоком света. Наблюдают на темном фоне свет, рассеянный частицами, взвешенными в дисперсионной среде с иным показателем преломления, т. е. конус Тиндаля. В простейшем варианте для получения информации о размере частиц используется свет, рассеянный под углом 90° по отношению к направлению падающего луча. Частицы, с размерами меньше длины волны, видны в ультрамикроскоп в форме светящихся точек и могут быть подсчитаны (в некоторых приборах это делается автоматически). Если известна общая концентрация частиц в исследуемой системе, то по этим данным можно рассчитать среднечисленный диаметр частиц (в предположении, что они являются сферическими).

Минимальный размер частиц, которые возможно наблюдать в оптический микроскоп, 0,2 мкм. При использовании ультрафиолетовых волн и специальной фотосъемки можно наблюдать частицы размером 0,1 мкм. Однако это все еще больше, чем размеры коллоидных частиц в золях.

Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать частицы диаметром 2–3 нм.

Чувствительность ультрамикроскопии очень сильно зависит от интенсивности падающего света, в связи с чем освещению исследуемой системы уделяется особое внимание. Наиболее простым является щелевой микроскоп (рис. 1.3), однако он недостаточно использует источник света и направляет его лучи на объект только с одной стороны (из-за чего искажается форма частиц). В настоящее время широко используются конденсаторы темного поля, которые устанавливаются в простом микроскопе для создания бокового освещения (рис. 1.4). Наиболее перспективным является применение лазерных источников света.

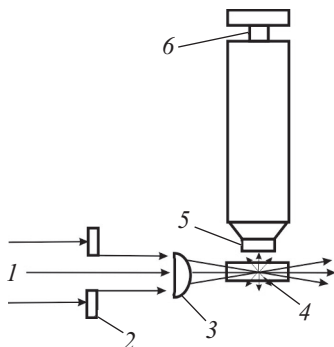


Рис. 1.3. Схема щелевого поля ультрамикроскопа:

1 – световой поток; 2 – щелевая диафрагма; 3 – фокусирующая линза; 4 – кювета с исследуемым золем; 5 – объектив; 6 – окуляр

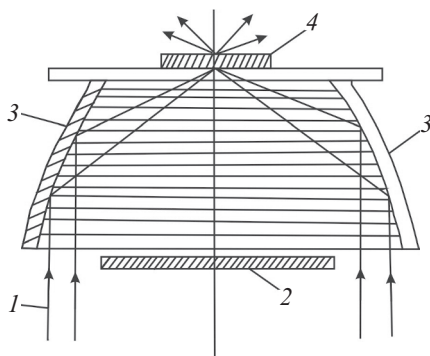


Рис. 1.4. Схема конденсатора темного поля:

1 – световой поток; 2 – центральная диафрагма; 3 – плоско-выпуклые линзы; 4 – кювета с исследуемым золем

На рис. 1.4 центральная диафрагма 2 препятствует прямому падению света на объект 4. Проходящие боковые лучи 1 отражаются от поверхностей плоско-выпуклых линз 3. Лучи фокусируются на поверхности предметного стекла. При такой конструкции не только увеличивается интенсивность освещения частицы, но и площадь ее освещенной поверхности.

Контрольные вопросы

1. Какие оптические явления возможны при падении света на дисперсную систему?
2. Каковы особенности распространения света в грубодисперсных, молекулярных и коллоидных системах?

3. Какие оптические явления характерны для коллоидных систем?
4. В чем отличие явлений опалесценции и флюоресценции?
5. Сформулируйте условия применимости закона Рэлея. От каких параметров зависит интенсивность рассеянного света?
6. Какие характеристики дисперсных систем можно изучать с использованием закона Рэлея? Приведите полную и краткую форму уравнения Рэлея.
7. Какие вы знаете оптические методы изучения высокодисперсных систем?
8. Опишите принцип работы нефелометра.
9. Опишите принцип работы ультрамикроскопа.
10. Сформулируйте принципы, на которых базируется работа просвечивающего электронного микроскопа и сканирующего электронного микроскопа.

Литература

- Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. М., 1976.
- Путилова, И. Н.* Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии / И. Н. Путилова. М., 1961.
- Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. М., 2004.
- Фридрихсберг, Д. А.* Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. СПб., 2010.
- Щукин, Е. Д.* Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Лабораторная работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЯ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Задачи работы

1. Получить серию разбавлений золя канифоли с известными концентрациями.
2. Измерить светорассеяние калибровочных растворов с помощью нефелометра.
3. Определить концентрацию золя неизвестной концентрации.

Оборудование и реактивы: колбы вместимостью 50 см³; золь канифоли 1%- или 2%-ный.

Выполнение работы

Приготовление золя канифоли. Вследствие очень высокой чувствительности нефелометра (НФМ) нефелометрические измерения производятся

с весьма разбавленными коллоидными системами (неметаллическими золями).

Для работы используют 1%- или 2%-ный высокодисперсный золь ка-нифоли, приготовленный методом замены растворителя. Золь фильтруют через бумажный фильтр. Затем из этого раствора готовят в чистых колбах путем последовательных разбавлений водой по 20 см³ 6–7 зольей постепенно убывающей концентрации.

Серии разбавлений указаны в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Серии разбавлений

Исходный золь 2%-ный	1,9	1,6	1,3	1,0	0,7	0,4
	1,8	1,6	1,2	1,0	0,8	0,6
	1,75	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5
	2,0	1,6	1,2	0,8	0,4	0,1
	в 1,5 раза	в 2 раза	в 3 раза	в 4 раза	в 6 раз	в 8 и 12 раз
Исходный золь 1%-ный	0,5	0,4	0,3	0,1	0,05	
	0,8	0,6	0,4	0,20	0,08	0,06
	0,75	0,5	0,25	0,075	0,05	
	в 1,5 раза	в 2 раза	в 3 раза	в 4 раза	в 6 раз	в 8 и 12 раз

Подготовка нефелометра к измерениям. Сняв верхнюю круглую крышку, световую камеру прибора наполняют дистиллированной водой (предварительно закрыв нижний кран) примерно на 10 мм, не доливая до верхнего края. Тщательно промывают стеклянную измерительную пробирку. Вытирать ее не следует, а перед наполнением золем обязательно дважды споласкивают золем той же концентрации. Брать пробирку руками только за нижний конец, чтобы на ее рабочей части не осталось следов пальцев.

Пробирку наполняют исходным (или наиболее концентрированным) золем на 5–6 мм, не доливая до верха, следя за тем, чтобы на стенках пробирки не оставалось пузырьков воздуха. Пробирку устанавливают в пружинный держатель на крышке световой камеры; затем крышку устанавливают на место, поворачивая ее так, чтобы фиксатор – шпилька на корпусе прибора – вошел в отверстие крышки. Пробирка в держателе должна закрепляться вертикально и при погружении в камеру своим дном упираться в специальный центратор, расположенный на дне световой камеры. Это

можно проверить, открыв люк – задвижку на крышке. При измерениях люк должен быть закрыт.

Схема нефелометра представлена на рис. 1.2. Яркость осветительной лампы нефелометра можно регулировать с помощью рукоятки реостата; работать целесообразно не на предельной яркости, а на несколько уменьшенной. Лампу осветителя включают только на время отсчетов, после чего ее необходимо выключить во избежание нагрева камеры.

Правый и левый измерительные барабаны, осторожно поворачивая, устанавливают на делении 100 по черной шкале. Поворачивая малое никелированное кольцо на окуляре, наводят на резкость поля зрения; при этом граница раздела между правой и левой половинами должна быть отчетливо видна. Поворотом кольца перед лампой осветителя устанавливают в правом световом пучке рассеиватель № 4. Теперь, оставив правый измерительный барабан в прежнем положении, на делении 100, вращают левый барабан до уравнивания яркостей правой и левой половины поля зрения и делают отсчет по черной шкале. Повторяют три раза, из трех отсчетов берут среднее, записывают его и на это деление черной шкалы устанавливают левый барабан. Все дальнейшие измерения производятся при неизменном положении левого барабана.

Затем ту же пробирку наполняют следующим золем меньшей концентрации, устанавливают в камеру и уравнивают яркости полей зрения вращением правого барабана. Так определяют интенсивность светорассеяния для золей всех концентраций.

По окончании работы надо выключить трансформатор, вымыть пробирку и полностью спустить воду из световой камеры.

Составляют таблицу и строят на миллиметровой бумаге график зависимости интенсивности светорассеяния от концентрации золя.

По полученному графику определяют неизвестную концентрацию золя (контрольного), выдаваемого преподавателем.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Опишите подробнее, чем приведено в работе, метод приготовления золя канифоли.

2. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 1, если вы претендуете на наивысший балл, и на вопросы 1–9 там же, если не претендуете на наивысший балл.

3. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Лабораторная работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ЗОЛЯ СЕРЫ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Задачи работы

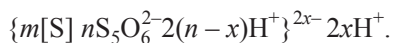
1. Получить золь серы.
2. Определить его светорассеяние с помощью колориметра-нефелометра.
3. Вычислить средний размер частиц золя.

Оборудование и реактивы: гипосульфит натрия (10 г); дистиллированная вода; концентрированная серная кислота (7,6 см³); насыщенный раствор хлорида натрия; химические стаканы объемом 100–150 мл; мерный цилиндр; складчатый бумажный фильтр; колориметр-нефелометр ФЭК-56М.

Выполнение работы

Получение золя серы. Устойчивые высокодисперсные золи серы получают методом окисления. К образованию коллоидной серы могут привести реакции окисления сероводорода кислородом воздуха и сернистым газом. При взаимодействии сероводорода с окислителями наряду с серой обычно образуются полиотионовые кислоты (главным образом пентатионовая кислота (H₂S₅O₆)).

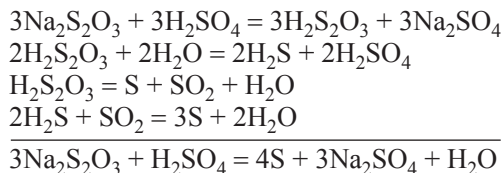
Золи серы стабилизированы пентатионовой кислотой. Предполагаемая формула мицеллы может быть написана следующим образом:



Такие золи серы отличаются высокой устойчивостью по сравнению с золями, полученными по методу замены растворителя; осадки, образующиеся при их коагуляции солями, содержащими одновалентные катионы, самопроизвольно пептизируются при удалении коагулянтов.

Наиболее удобно получать гидрозоль серы из гипосульфита, действуя на него серной кислотой. В этом случае серу получают разложением серноватистой кислоты и окислением сероводорода сернистым газом.

Происходящие реакции можно схематически изобразить так:



Тиосерная кислота частично превращается в более устойчивую пентатионовую кислоту, которая является стабилизатором коллоидных частиц серы:



Реакцию ведут при охлаждении льдом и обязательно под тягой.

Ход выполнения работы следующий: отвешивают 10 г кристаллического гипосульфита ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и растворяют при нагревании и перемешивании в 6 мл воды. В стакан емкостью 100–150 см³ отмеривают с помощью мерного цилиндра или бюретки 7,6 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Стакан с кислотой погружают в снег или мелко измельченный лед. При непрерывном помешивании стеклянной палочкой к кислоте медленно приливают из капельной воронки приготовленный раствор гипосульфита. В результате реакции образуется густая желтая масса; к ней прибавляют 20 см³ воды и нагревают, изредка перемешивая, в течение 30 мин на кипящей водяной бане; затем охлаждают. Полученный молочно-белый золь серы содержит значительный избыток электролитов (серную кислоту, сернокислый натрий и др.).

Для удаления электролитов золь серы после охлаждения коагулируют, добавляя к нему 2 см³ насыщенного раствора хлористого натрия.

Скоагулированный золь взбалтывают и наполняют им две пробирки центрифуги. Пробирки устанавливают в два диаметрально противоположных гнезда центрифуги и в течение 2 мин центрифугируют при небольшом числе оборотов ротора (не более 1000 об/мин).

Затем пробирки извлекают, сливают жидкость и осторожно с помощью шпателя или стеклянной палочки выбирают осадок и переносят его на складчатый фильтр. Осадок промывают 100–150 см³ дистиллированной воды. При этом осадок пептизируется, и через фильтр проходит молочно-белый гидрозоль серы.

Часть этого золя разбавляют в другой колбе водой в 200 раз (можно для упрощения 1–2 капли золя добавить в кювету с водой) и проводят нефелометрические измерения, определяя с помощью фотоэлектрического нефелометра интенсивность светорассеяния золем серы в различных участках спектра.

Нефелометрические измерения. Закон светорассеяния в неметаллических бесцветных золях описывается законом Рэлея (1.1).

Для золь, содержащих частицы, которые поглощают свет или поглощают незначительно, затухание светового потока при его прохождении через золь обусловлено лишь рассеянием света по закону Бугера – Ламерта – Бера

$$I = I_0 e^{-\tau l},$$

где τ – мутность; l – толщина кюветы; $\tau = \frac{2,3D}{l}$; D – оптическая плотность. С увеличением длины волны оптическая плотность уменьшается в соответствии с уравнением Геллера (1.4). Показатель степени α зависит от размера частиц, но не зависит в узком интервале спектра от длины волны. Величину α можно определить, прологарифмировав уравнение (1.4)

$$\alpha = -\frac{d \lg D}{d \lg \lambda}.$$

Обычно зависимость оптической плотности или пропускания от длины волны измеряют в интервале длин волн 400–600 нм, т. е. в достаточно узком интервале, чтобы пренебречь дисперсией (зависимость от длины волны) α и константы K , входящей в уравнение (1.4). Если экспериментальные точки при построении зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ укладываются на прямую, то по углу наклона находят α . Для определения радиуса частицы пользуются калибровочной кривой Геллера $\alpha(r)$. На рис. 1.1 приведена такая зависимость для неметаллических бесцветных зольей. С помощью рис. 1.1 по экспериментально найденной величине α определяют средний размер частиц в исследуемой дисперсной системе.

Для окрашенных металлических зольей и других поглощающих свет систем рассмотренный метод не пригоден.

В данной работе определяется интенсивность прошедшего через коллоидную систему света в различных участках видимой области спектра с помощью колориметра-нефелометра ФЭК-56М.

Фотоэлектрические колориметры-нефелометры типа ФЭК предназначены для определения концентрации жидких окрашенных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через эталонную и испытуемую жидкости. Приборы относятся к типу объективных приборов, в основу которых положен принцип уравнивания двух световых потоков – измерительного и компенсационного – при помощи переменной щелевой диафрагмы.

На рис. 1.5 приведена принципиальная схема большинства приборов типа ФЭК. Световые пучки от лампы 1, отразившись от зеркал 2 и 3, проходят через светофильтры 4 и 5, кюветы 6 (с исследуемым раствором) и 7 (с растворителем) и попадают на фотоэлементы 8 и 9. Фототок фотоэлементов 8 и 9 усиливается усилителем постоянного тока (на схеме не изображен), работающим по дифференциальной мостовой схеме. Щелевая диафрагма 10 при вращении связанного с нею барабана меняет свою ширину и тем самым меняет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент 9.

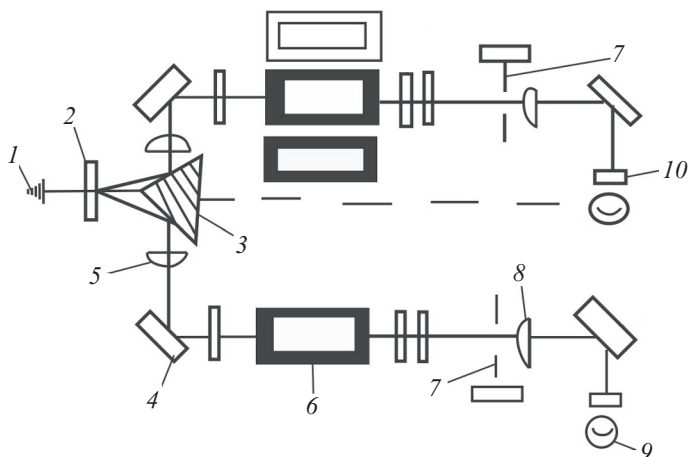


Рис. 1.5. Принципиальная схема колориметра-нефелометра ФЭК:
 1 – лампа; 2, 3 – зеркала; 4, 5 – светофильтры; 6, 7 – кюветы;
 8, 9 – фотоэлементы; 10 – щелевая диафрагма

Схема работы прибора следующая: в правый световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором, в левый – кювету с растворителем. Щелевая диафрагма при этом полностью открыта (левый барабан устанавливается на 100 делений светопропускания). Так как на барабане деления 100, когда диафрагма открыта, и 0, когда диафрагма полностью закрыта, совпадают (на приборе ФЭК-56М деления 0 и 100 разведены), то, чтобы правильно установить барабан на 100, а не на 0, сначала устанавливают его на любом делении меньше 100 (например, на 70 или 80) и, поворачивая барабан в сторону возрастания делений, останавливают его на 100.

Вследствие поглощения света раствором на фотоэлемент 9 будет падать поток света меньшей интенсивности, чем на фотоэлемент 8, и стрелка гальванометра будет отклоняться.

Ослабление светового потока производится уменьшением ширины щелевой диафрагмы 10; величину ослабления показывает связанный с ней отсчетный барабан. По отсчету на барабане определяют величину светопропускания K (черные цифры шкалы барабана) или оптическую плотность раствора (красные цифры). Интенсивность рассеянного света на этом приборе определяется по разности между величинами интенсивности падающего и прошедшего через систему светового потока.

Такие измерения будут достаточно точны только при отсутствии избирательного поглощения света данной системой (т. е. для неокрашенных коллоидных растворов) и при малых концентрациях дисперсной фазы.

Внешний вид прибора ФЭК-56М приведен на рис. 1.6. Подняв крышку прибора, вынимают из кюветодержателей три стеклянные кюветы, тщательно промывают водой (нельзя касаться пальцами рабочих граней). Одна кювета заполняется дистиллированной водой и устанавливается в левый держатель; вторая заполняется дистиллированной водой, третья – с синей стрелкой – заполняется землей, и обе устанавливаются в гнезда правого держателя. Кюветы надо устанавливать так, чтобы красная или синяя стрелки, нанесенные сверху, были обращены к наблюдателю и параллельны световым пучкам.

Устанавливают «электрический нуль» прибора. Для этого с помощью рукоятки на верхней части прибора световые пучки прикрывают шторкой. Рукояткой 5 устанавливают стрелку микроамперметра на 0. Отключать гальванометр необходимо каждый раз при смене кювет, смене светофильтров и т. д.

Поворачивая рукоятку 3, вводят в световые пучки светофильтр № 3 (фиолетовый). В левый световой пучок на все время измерения устанавливается кювета с растворителем. В правый пучок света помещается кювета с исследуемым землей. Индекс правого барабана устанавливается на отсчет 100 по шкале светопропускания (черная шкала), т. е. правая диафрагма полностью открыта. При этом диафрагма левого плеча должна быть тоже открыта.

Вращением левого измерительного барабана добиваются установки стрелки микроамперметра на 0. Поворотом рукоятки 6 в правом пучке света кювета с землей заменяется кюветой с растворителем.

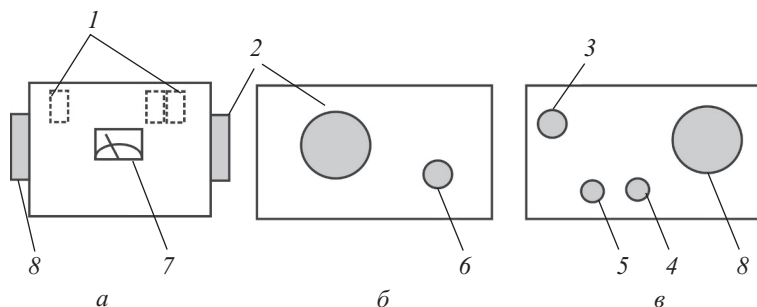


Рис. 1.6. Внешний вид фотоэлектрического колориметра-нефелометра ФЭК-56М:

а – вид спереди; б – вид справа; в – вид слева; 1 – кюветы; 2 – рукоятка правого барабана; 3 – рукоятка переключения светофильтров; 4 – регулировка чувствительности; 5 – выставление «нуля»; 6 – рукоятка перевода кювет; 7 – шкала микроамперметра; 8 – рукоятка левого барабана

Вращением правого измерительного барабана добиваются первоначально нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана величину светопропускания по черной шкале.

Так как нефелометрические определения достаточно точны только при малых концентрациях дисперсной фазы, то концентрация исследуемого золя должна быть такой, чтобы в области наименьшего светопропускания (в коротковолновой части спектра), при измерениях со светофильтром № 3, светопропускание составляло не менее 60–70 % по черной шкале правого барабана.

Если светопропускание золя для светофильтра № 3 меньше 60 %, то золь необходимо еще раз разбавить; если больше 80 %, то следует взять более концентрированный золь. Такие же измерения выполняются с данным золем со следующими светофильтрами: 4 (синий), 5 (голубой), 6 (зеленый), 7 (желтый), 8 (оранжевый) и 9 (красный). В табл. 1.3 приведены длины волн λ , соответствующие максимуму коэффициента пропускания для этих светофильтров.

Таблица 1.3

Длины волн λ , соответствующие максимуму коэффициента пропускания для светофильтров

Номер светофильтра	Светофильтр	λ , нм
3	фиолетовый	415
4	синий	455
5	голубой	500
6	зеленый	540
7	желтый	580
8	оранжевый	610
9	красный	660

Результаты измерений записывают в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Результаты определения светорассеяния в золе канифоли

Длина волны, нм	Светопропускание K , %	Светорассеяние R , 100 – K (%)

Принимая, что в бесцветном золе ослабление прошедшего светового потока обусловлено только светорассеянием, вычисляют величину светорассеяния $R = 100 - K$ (%), заносят в табл. 1.4, вычерчивают графики $R = f(\lambda)$ и $\lg R = f(\lg \lambda)$ и по углу наклона полученной прямой определяют α , а затем по рис. 1.1 – средний размер частиц r . Также α можно вычислить, беря два крайних значения R_λ для фиолетовой области спектра $\lambda = 415$ нм, для красной – $\lambda = 660$ нм.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Охарактеризуйте метод пептизации и его разновидности, которые используются для получения коллоидных систем.
2. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 1 или на вопросы 1–9, если вы не претендуете на получение наивысшего балла.
3. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Глава 2

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Образование и строение двойного электрического слоя

При контакте двух фаз, из которых хотя бы одна является жидкостью, как правило, возникает *двойной электрический слой* (ДЭС), который формируется на межфазной границе. Возникновение ДЭС возможно в таких свободнодисперсных системах, как золи, суспензии, эмульсии, аэрозоли, а также в растворах коллоидных поверхностно-активных веществ и полиэлектролитов.

Наличие ДЭС на границе *частица дисперсной фазы – дисперсионная среда* определяет протекание таких важных для теории и практики процессов, как стабилизация и коагуляция, массоперенос через межфазную поверхность, электрокинетические явления. К *электрокинетическим явлениям* первого рода относят *электрофорез* (перемещение коллоидных частиц во внешнем электрическом поле) и *электроосмос* (перемещение дисперсионной среды). Обратные им явления – *потенциал седиментации* (возникновение потенциалов на электродах, расположенных на разной

высоте в сосуде, в котором происходит седиментация) при оседании частиц дисперсной фазы и *потенциал протекания* (возникновение потенциала на электродах, расположенных по обеим сторонам капиллярно-пористой перегородки при продавливании через нее жидкости) при движении дисперсионной среды – называют явлениями второго рода.

С точки зрения термодинамики образование ДЭС обусловлено стремлением дисперсной системы понизить поверхностную энергию. Если контактирующие фазы содержат заряженные частицы (ионы, полярные молекулы), то уменьшение поверхностной энергии происходит за счет их ориентирования, в результате которого фазы приобретают заряд разного знака, но равной величины. ДЭС можно определить как тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, образующийся на границе раздела двух фаз. Поскольку пространственное разделение зарядов всегда сопровождается возникновением электрической разности потенциалов, ДЭС можно рассматривать как своеобразный микроконденсатор, расстояние, между обкладками которого близко к молекулярным размерам или размерам гидратированных ионов. Именно по аналогии с плоским конденсатором возникло и название, которое означает «существование двух параллельных слоев заряженных частиц». Рассмотрение ДЭС как плоского конденсатора является упрощением, которое допустимо, когда толщина ДЭС мала по сравнению с радиусом кривизны поверхности коллоидных частиц или капилляров.

Различают несколько механизмов формирования ДЭС на межфазных поверхностях.

1. *Избирательная (преимущественная) адсорбция* – переход ионов одного знака заряда из объема жидкой фазы в поверхностный слой на границу с твердой фазой. Здесь возможно два случая:

а) *Избирательная адсорбция ионов, способных достраивать кристаллическую решетку* частиц дисперсной фазы в соответствии с *правилом Панета – Фаянса*.

В 1914 г. Ф. Панет показал, что кристаллы некоторых нерастворимых в воде солей особенно энергично адсорбируют из окружающего раствора ионы, образующие с противоположно заряженными ионами кристаллической поверхности малорастворимые соединения. Причина этого явления заключается в том, что при образовании малорастворимой соли энергия гидратации всегда меньше энергии кристаллической решетки. К. Фаянс развил эту концепцию и применил ее для объяснения образования коллоидных систем. В частности, он считал, что коллоидные частицы являются ультрамикроскопическими кристаллами и, до тех пор пока не заполнены все вакантные места на поверхности кристалла, достраивать его могут

только те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки. При этом основной причиной достройки является не столько способность этих ионов образовывать малорастворимое соединение, сколько их идентичность по размерам и свойствам ионам, образующим кристаллическую решетку. Правильность такой точки зрения была подтверждена тем фактом, что достраивать решетку способны не только ионы, общие с ионами кристалла, но и изоморфные им.

Например, если в дисперсную систему, содержащую частицы (кристаллики) AgI , добавить электролит, содержащий ионы серебра (например, AgNO_3) или иода (например, KI), то на межфазной границе, в соответствии с правилом Панета – Фаянса, начнут адсорбироваться ионы, способные достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы, занимая в ней вакантные места. В первом случае это ионы Ag^+ , а во втором – ионы I^- (либо изоморфные им, т. е. одинаковые по заряду и свойствам, например ионы Cl^- , Br^-). Кроме того, могут адсорбироваться также ионы, способные образовывать с ионами решетки малорастворимые соединения.

В рассмотренном примере адсорбция ионов Ag^+ или I^- происходит за счет химических сил, приводящих к прочному присоединению их к кристаллу. Поверхность кристалла заряжается соответствующим образом: положительно – в случае Ag^+ и отрицательно – в случае I^- . Оставшиеся в растворе ионы противоположного знака притягиваются к поверхности и на межфазной границе образуется ДЭС. Ионы, определяющие знак и величину заряда поверхности, называются *потенциалопределяющими*, а ионы противоположного знака – *противоионами*.

б) *Избирательная адсорбция без достройки кристаллической решетки.* Такой механизм формирования ДЭС имеет место, когда в растворе есть ионы, обладающие большой адсорбционной способностью, в частности ионы H^+ и OH^- . Примером служит возникновение ДЭС на границе *частица парафина – водный раствор щелочи*. В данном случае ДЭС образуется в результате избирательной адсорбции ионов OH^- . В качестве аналогичного примера можно привести адсорбцию ионогенных (диссоциирующих на ионы) ПАВ из водных растворов на поверхности металлических частиц. В этом случае на поверхности металла адсорбируются органические ионы ПАВ, а неорганические ионы противоположного знака формируют двойной слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют.

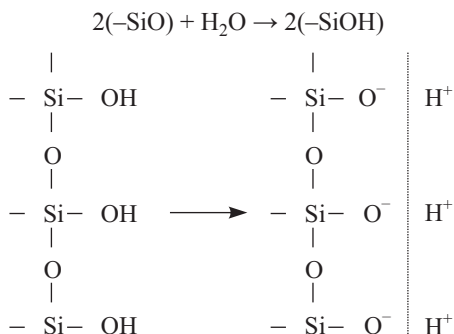
2. *Ионизация поверхностных молекул (диссоциация поверхностных функциональных групп)*, принадлежащих одной из фаз (твердой фазе, как правило). Этот процесс может сочетаться с адсорбцией растворителя, взаимодействующего с ионогенными группами.

а) Рассмотрим в качестве примера возникновение ДЭС на частице иодида серебра, помещенной в воду. Поскольку концентрация ионов Ag^+ и I^- в воде в первый момент времени равна 0, на поверхности начнет протекать процесс десорбции этих ионов. При этом, поскольку ионы Ag^+ меньше ионов I^- , обладают большей подвижностью и сильнее гидратируются, они переходят в раствор в большем количестве. Процесс совместной десорбции ионов будет происходить до тех пор, пока активность их в растворе не станет равна $\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-} = 10^{-16}$. В состоянии равновесия на поверхности частицы наблюдается избыток ионов I^- , и поверхность приобретает отрицательный заряд. Этот заряд будет скомпенсирован повышенной по сравнению с объемом раствора концентрацией ионов Ag^+ у поверхности частицы, распределенных более или менее диффузно, т. е. будет сформирован ДЭС.

б) Примером ДЭС, образованного в результате поверхностной диссоциации, может служить также двойной электрический слой, возникающий на поверхности стекла, контактирующего с водой за счет перехода в раствор катионов (Na^+ , K^+ и др.). Поверхность стекла при этом заряжается отрицательно. Переход в раствор катионов металлов имеет место и при помещении в воду зольей металлов. В результате твердая поверхность приобретает отрицательный заряд, а дисперсионная среда – положительный.

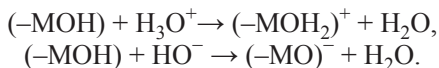
в) В случае некоторых оксидов и заряженных макромолекул (полиэлектролитов), в частности белков, ионизацию вызывают ионы H^+ и OH^- , которые в данном случае выступают в роли потенциалоопределяющих. При этом знак заряда поверхности зависит от кислотности среды, а для оксидов еще и от их кислотно-основных свойств.

Например, частицы гидрозоля оксида кремния заряжены отрицательно за счет того, что молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности частиц, гидратируются и образуют кремниевую кислоту, которая способна ионизоваться за счет диссоциации силанольных групп:



При этом, несмотря на то что, возможно, не все молекулы H_2SiO_3 , находящиеся на поверхности, ионизируются и в некоторых случаях происходит одноступенчатая, а не двухступенчатая диссоциация, процесс завершается образованием ДЭС.

Частицы гидрозолей оксидов металлов за счет способности поверхностных $-\text{OH}$ -групп к сорбции-десорбции протонов при низких рН заряжаются положительно, а при высоких – отрицательно:



Ионизация поверхностных групп является основным механизмом формирования заряда, а затем и ДЭС макромолекул глобулярных белков. В кислых средах они несут положительный заряд, обусловленный диссоциацией аминогрупп по типу $\text{R}-\text{NH}_3^+:\text{OH}^-$, с выходом OH^- во внешнюю обкладку. В щелочных средах этот процесс подавляется и диссоциируют в основном карбоксильные группы $\text{R}-\text{COO}^-:\text{H}^+$. При этом отделяется H^+ и поверхность заряжается отрицательно.

Для большинства белков константа диссоциации $-\text{COOH}$ -групп превышает таковую для $-\text{NH}_3\text{OH}$ -групп, и изоэлектрическая точка (ИЭТ), т. е. значение рН, при котором макромолекула содержит одинаковые количества зарядов разного знака, для них сдвигается в кислую область.

Следует отметить, что во всех рассмотренных случаях движущей силой перераспределения заряженных частиц является разность электрохимических потенциалов частицы в различных фазах $\Delta\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^2 - \tilde{\mu}_i^1$. Электрохимический потенциал определяется выражением

$$\tilde{\mu}_i^1 \equiv \mu_i^1 + z_i F \varphi,$$

где $\tilde{\mu}_i^1$ – электрохимический потенциал иона i в фазе 1; μ_i^1 – химический потенциал иона i в фазе 1; φ – электрический потенциал; z_i – валентность иона i (включая знак заряда); F – постоянная Фарадея.

Если $\Delta\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^2 - \tilde{\mu}_i^1 > 0$, то ионы i будут переходить из фазы 1 в фазу 2 до тех пор, пока разность $\Delta\tilde{\mu}_i$ не станет равна 0. Если $\Delta\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^2 - \tilde{\mu}_i^1 < 0$, ионы, наоборот, будут переходить из фазы 2 в фазу 1.

3. *Ориентирование полярных молекул на межфазной границе.* Если вещества, составляющие фазы системы, не способны обмениваться зарядами, то ДЭС может образоваться благодаря ориентированию полярных молекул, входящих в состав сопряженных фаз. Поскольку положительные и отрицательные концы диполей притягиваются к поверхности с неодинаковой силой, адсорбированные диполи ориентируются

перпендикулярно границе раздела и образуют ДЭС. Примером формирования двойного электрического слоя на границе *жидкость – жидкость* в системе «масло в воде» может служить адсорбция и ориентация молекул ПАВ на капельках масла. При этом гидрофобные «хвосты» оказываются направленными в слой масла, а ионогенные группы ориентируются в воду. Ионогенные ПАВ также могут адсорбироваться на поверхности твердых гидрофобных частиц, например на поверхности частиц угля в его суспензиях в воде. Сама дисперсионная среда, если она состоит из диполей, также способна образовывать ДЭС вследствие самопроизвольной ориентации ее молекул. Полярные молекулы среды ориентируются у границы раздела, если разные концы диполя по-разному притягиваются к поверхностным группам частиц дисперсной фазы. В отдельных случаях возможна ориентация полярных групп самого вещества частиц дисперсной фазы. Так, дипольная структура обнаружена у частиц пятиокиси ванадия, суспензий глины, некоторых бактерий и вирусов.

ДЭС могут образовывать и неполярные молекулы, способные поляризоваться в силовом поле поверхности раздела (заряжение поверхности ртути в растворах электролитов). Если в формировании ДЭС не принимают участия электролиты, для определения знака заряда поверхности можно воспользоваться *правилом Кена*, в соответствии с которым из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

В реальных системах часто встречается смешанный механизм образования заряда на поверхности.

Наличие заряда у частиц можно обнаружить, помещая коллоидную частицу в постоянное электрическое поле, где заряженные частицы перемещаются к одному из электродов. Знак заряда легко определить по тому, к какому из электродов они направляются.

Впервые экспериментальное свидетельство наличия заряда у коллоидных частиц было получено Ф. Рейссом в XIX в. Он провел два эксперимента, в одном из которых демонстрировал явление *электроосмоса* – движение жидкой дисперсионной среды в пористом теле под действием приложенного электрического поля, во втором – *электрофореза* – движение частиц дисперсной фазы под влиянием электрического поля. В результате этих экспериментов сформировалось представление о возможности электризации жидкости в результате контакта с поверхностью твердого тела в граничном с ним слое. Начало исследованию количественных закономерностей электроосмоса положил Г. Видеман. Г. Квинке первым показал, что

должно существовать явление, обратное электроосмосу. Если электроосмос – движение жидкости, возникающее в пористой среде при наложении внешнего электрического поля, то обратный ему эффект – возникновение разности потенциалов под влиянием течения жидкости сквозь пористую диафрагму. Он же экспериментально подтвердил свое предположение, наблюдая возникновение разности потенциалов при течении дистиллированной воды через пористую перегородку из различных материалов.

Подобно тому как электроосмосу соответствует обратный эффект – *потенциал течения*, должен существовать и эффект, обратный электрофорезу, – возникновение электрического поля при механическом движении частиц через жидкость. Впервые это явление наблюдал Э. Дорн, он назвал его *седиментационным потенциалом*.

Следующее представление об электрическом строении межфазной границы, ответственной за электрокинетические явления, предложил Г. Квинке. Поскольку в результате контакта двух фаз заряды не исчезают и не возникают, а только перераспределяются между фазами, граничащие области фаз должны приобрести заряды противоположного знака, но равной величины. Образуется система зарядов, названная двойным электрическим слоем, и возникает разность потенциалов между поверхностью твердого тела и жидкостью (в случае когда рассматривается межфазная граница *твердое тело – жидкость*). Знак и величина заряда, а также межфазная разность потенциалов зависят от природы контактирующих фаз.

Вскоре было установлено, что возникновение ДЭС и электрокинетические явления носят универсальный характер и являются важнейшей составляющей химии поверхностей, поэтому уже в конце XIX в. Г. Гельмгольцем была разработана первая теория, описывающая эти явления применительно к межфазной поверхности *твердое тело – жидкость*. Он опирался на следующие допущения:

1. ДЭС можно представить в виде плоскопараллельного конденсатора, внутреннюю обкладку которого составляют заряды на поверхности твердого тела, а внешнюю – заряды, локализованные в жидкости. Толщина этого конденсатора такова, что ДЭС включает лишь несколько молекулярных слоев (сам термин «молекулярный конденсатор» был впервые введен Ж. Б. Перреном, поэтому теория часто называется теорией Гельмгольца – Перрена).

2. Слой молекул жидкости, непосредственно прилегающий к твердой поверхности, при электрокинетических явлениях остается неподвижным, тогда как следующие слои подвижны. Течение жидкости в двойном слое происходит ламинарно.

3. Поверхность частицы является изолятором, а жидкость обладает свойством электролитической проводимости.

4. Задаваемая извне разность потенциалов суммируется как аддитивная величина с перепадом потенциала в двойном слое. Внешнее поле не вызывает деформацию двойного слоя и нарушение его равновесного строения, несмотря на то что оно обеспечивает непрерывное перемещение заряженного слоя жидкости вдоль поверхности. Физически это означает, что, хотя внешнее поле и перемещает непрерывно двойной слой, равновесие в нем успевает восстановиться.

На рис. 2.1, *а* представлена схема строения такого двойного электрического слоя. Заштрихованная часть представляет твердую фазу, а незаштрихованная – раствор. Если изобразить графически скачок потенциала в таком двойном слое, откладывая на оси ординат величину электрического потенциала, а на оси абсцисс расстояние от поверхности агрегата частицы, то получится прямая (рис. 2.1, *б*).

Теория Гельмгольца носила формальный характер и не рассматривала пространственное распределение зарядов в двойном слое. По мере накопления экспериментального материала были обнаружены и другие недостатки этой теории:

1. По теории Гельмгольца – Перрена толщина двойного слоя очень мала и приближается к молекулярным размерам, в то время как в исследованиях по гидродинамике было показано, что плоскость скольжения при перемещении твердой и жидкой фазы друг относительно друга находится на большем расстоянии, чем толщина двойного электрического слоя, предсказанная Г. Гельмгольцем.

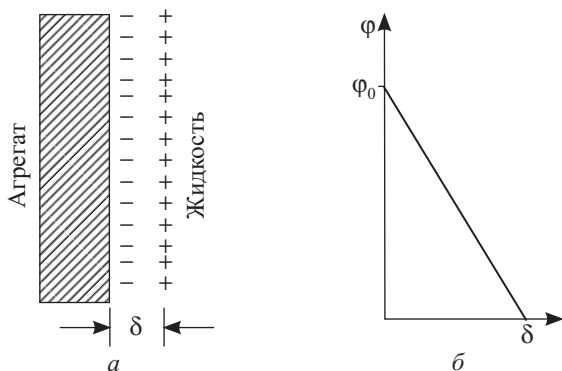


Рис. 2.1. Схема двойного электрического слоя по теории Гельмгольца – Перрена:

а – расположение зарядов; *б* – кривая падения потенциала (ϕ – потенциал; ϕ_0 – термодинамический потенциал; δ – расстояние от поверхности частицы до границы скольжения)

2. Противоречие с экспериментом наблюдалось в том, что потенциал, обнаруживаемый при электрофорезе или электроосмосе, должен был соответствовать разности между всеми потенциалопределяющими ионами и всеми противоионами, т. е. найденный потенциал должен равняться термодинамическому потенциалу. На практике же электрокинетический потенциал всегда меньше термодинамического.

3. Существенным недостатком изложенной теории является то, что она предсказывает полную компенсацию заряда поверхности агрегата противоионами уже на расстоянии, равном двум ионным радиусам.

Стараясь усовершенствовать теорию Гельмгольца – Перрена, независимо друг от друга Л. Гуи и Д. Чепмен предположили, что взаимодействие компенсирующего слоя ионов с заряженной поверхностью носит чисто электростатический характер, и представили пространственное распределение противоионов как результат взаимодействия двух факторов: электростатического взаимодействия с поверхностным зарядом и теплового движения (диффузии).

В отличие от потенциалопределяющих ионов, для которых характерно сильное специфическое взаимодействие с поверхностью, противоионы не связаны с ней жестко, а поэтому участвуют в тепловом движении и образуют не плоский, а размытый слой. Концентрация зарядов в этом слое, который называется диффузным, убывает с увеличением расстояния от поверхности. Термин «диффузный слой» показывает, что причина пространственной размытости слоя – диффузия. Устанавливаемое равновесное распределение ионов, аналогичное распределению газов в атмосфере или седиментационному равновесию, приводит к образованию вблизи поверхности «облака» зарядов с убывающей плотностью. В этом заключается существенное отличие теории Гуи – Чепмена от теории Гельмгольца. Напомним, что согласно последней ДЭС подобен плоскому конденсатору, причем не только внутренняя, но и внешняя обкладка его представлена монослоем ионов.

Строение двойного электрического слоя по Б. Гуи, Д. Чепмену и падение потенциала изображено на рис. 2.2. Потенциал падает по кривой (рис. 2.2, б), так как концентрация компенсирующих зарядов твердой поверхности противоионов постепенно убывает при удалении от заряженной поверхности. Толщина диффузного слоя зависит от поверхностной плотности потенциалопределяющих ионов. В соответствии с моделью Гуи – Чепмена возникновение электрокинетического потенциала объясняется тем, что при относительном перемещении фаз слой жидкости определенной толщины прочно удерживается на твердой поверхности. Потенциал в плоскости разрыва такого пограничного слоя жидкости соответствует

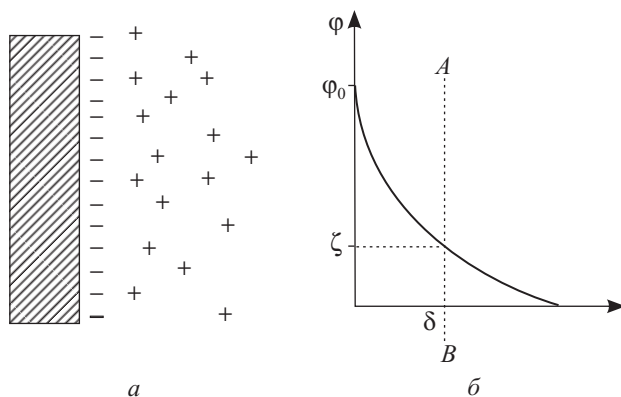


Рис. 2.2. Схема двойного электрического слоя по Б. Гуи и Д. Чепмену:

a – расположение зарядов; b – кривая падения потенциала (AB – граница скольжения; ϕ – потенциал; ϕ_0 – термодинамический потенциал; ζ – потенциал на границе скольжения; δ – расстояние от поверхности частицы до границы скольжения)

ζ -потенциалу. Плоскость разрыва, проходящая на границе между слоем покоящейся жидкости и остальным ее объемом, называется также плоскостью скольжения. Поскольку с ростом ионной силы раствора увеличивается по абсолютной величине градиент потенциала в диффузном слое, то в плоскости скольжения должно происходить падение потенциала.

В реальных системах действие ионов крайне разнообразно. Некоторые из них не только снижают абсолютную величину ζ -потенциала, но и меняют знак. Изменение знака ζ -потенциала под действием вводимого в среду электролита называется перезарядкой. Модель Гуи – Чепмена оказалась недостаточной для объяснения явления перезарядки.

В то же время теория Гуи – Чепмена показала, что потенциал, соответствующий границе скольжения (AB), т. е. ζ -потенциал, является частью потенциала поверхности (ϕ_0).

Несмотря на прогрессивность по отношению к предыдущей теории Гельмгольца – Перрена, предложенная теория содержала ряд недостатков:

1. Не принимала во внимание объем ионов, рассматривала их как точечные заряды.

2. Не объясняла явления перезарядки, перемены знака ζ -потенциала при введении электролита с многовалентным ионом, противоположного знака заряду дисперсной фазы.

3. Не объясняла различного действия противоионов одной и той же валентности на двойной электрический слой.

4. Была применима только в случае разбавленных растворов и неприменима для концентрированных.

Основы современной теории строения двойного электрического слоя были сформулированы О. Штерном. Если строение ДЭС в рамках теории Гуи – Чепмена определялось только электрическим взаимодействием ионов между собой и поверхностным зарядом, соответственно чему в теории и фигурирует единственная характеристика ионов – их валентность, то О. Штерн попытался учесть также роль специфической адсорбции ионов и их размеров.

Он считал, что противоионы имеют конечные размеры и, следовательно, не могут подходить к твердой поверхности ближе, чем на расстояние их ионного радиуса. Слой противоионов, компенсирующих заряд твердой поверхности, имеет сложное строение и состоит из двух частей: плотного слоя (адсорбционного слоя, слоя Гельмгольца или слоя Штерна) и диффузного слоя (слоя Гуи). Адсорбционный слой противоионов примыкает к заряженной поверхности частицы и имеет толщину порядка диаметра гидратированного противоиона. Эти ионы связаны с заряженной поверхностью двумя видами сил – адсорбционными и электростатическими. Связь является настолько прочной, что противоионы адсорбционного слоя перемещаются вместе с твердой частицей, образуя с ней единое кинетическое целое. Противоионы адсорбционного слоя образуют плоскость наибольшего приближения. Они равномерно распределены в слое, поэтому падение потенциала в нем происходит линейно. Специфически адсорбированные ионы связаны с поверхностью достаточно сильно, чтобы преодолеть тепловое движение.

Для учета взаимодействия ионов этого слоя с заряженной поверхностью О. Штерн ввел понятие «специфический адсорбционный потенциал». Как показывают исследования, силы взаимодействия могут быть столь значительными, что способны вызвать, например, сверхэквивалентную по отношению к потенциалопределяющим ионам адсорбцию поливалентных противоионов. Термин «специфическая адсорбция» не имеет четкого определения, но чаще всего полагают, что к специфической адсорбции следует относить такую, в процессе которой количество адсорбированного заряженного вещества различно для ионов одинакового заряда в результате наложения на электростатическое взаимодействие взаимодействия адсорбционного. В соответствии с этим неспецифической следует называть адсорбцию, одинаковую для ионов по величине и знаку заряда, независимо от их размеров. Именно такая адсорбция ионов в диффузной

части двойного электрического слоя описывается уравнением статистики Пуассона – Больцмана:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2ze n_0}{\varepsilon} \sinh \frac{ze\varphi}{kT},$$

где n_0 – концентрация иона в объеме раствора; φ – потенциал на расстоянии x ; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ze – заряд иона.

Адсорбция ионов в недиффузионной части двойного слоя должна рассматриваться как специфическая, не подчиняющаяся закону распределения Больцмана. Такая адсорбция зависит от размера гидратированного иона и приводит к лиотропным рядам. Согласно такой формулировке потенциалопределяющие ионы, расположенные непосредственно на границе раздела фаз, тоже следует рассматривать как специфически адсорбированные. По предположению О. Штерна, радиус действия сил, обуславливающих специфическую адсорбцию, в отличие от электростатических сил, столь мал, что их учет важен в основном на расстоянии от поверхности порядка размера ионов. Это дало основание О. Штерну учитывать влияние адсорбционных сил и конечность размера ионов лишь для ионов, находящихся на минимально возможном расстоянии от поверхности. Специфическая адсорбционная способность ионов определяется их поляризуемостью и гидратацией, которые зависят от положения соответствующих элементов в таблице Д. И. Менделеева.

Главным в модели Штерна является расчленение ДЭС на две части: внутреннюю и внешнюю. Во внешнем слое адсорбционные силы и конечный размер ионов игнорируются, что позволяет воспользоваться теорией Гуи. Внутренний слой – это адсорбированный мономолекулярный слой ионов, который О. Штерн описывает на основе появившейся незадолго до этого теории Ленгмюра о молекулярной адсорбции на активных центрах, обобщенной Штерном на случай ионов. Согласно Штерну, к внутреннему слою *потенциалопределяющих* ионов плотно примыкает некоторая часть противоположно заряженных ионов (рис. 2.3, а). Эта часть противоионов передвигается вместе с частицей (граница между частицей и средой показана на рис. 2.3 пунктиром) и образует слой толщиной δ , называемый адсорбционным слоем. Его толщина определяется размерами ионов, которые его составляют, обычно она незначительна и не превышает 1–2 Å. В этом слое помимо электростатического взаимодействия ионы связаны с заряженной поверхностью силами специфической адсорбции, потенциал в нем резко падает (рис. 2.3, б); остальные противоионы образуют диффузную часть двойного слоя. В этой части ДЭС потенциал падает

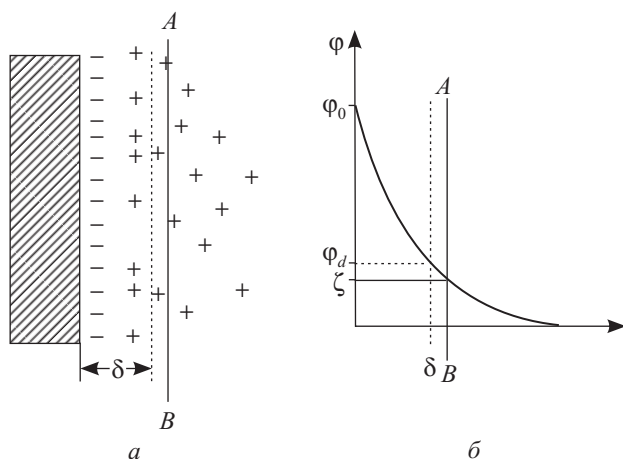


Рис. 2.3. Схема двойного электрического слоя по Штерну: *а* – расположение зарядов; *б* – кривая падения потенциала (δ – толщина адсорбционного слоя; AB – граница скольжения; ζ – потенциал; φ_0 – термодинамический потенциал; φ_d – штерновский потенциал)

постепенно. Толщина диффузного слоя зависит от концентрации ионов и может составлять 1–10 000 Å. Падение потенциала в диффузном слое не линейно, а подчиняется экспоненциальному закону: $c_{xi} = c_{0i} e^{-zF\varphi_x/RT}$, где c_{0i} – концентрация иона в объеме раствора (за пределами диффузного слоя); $zF\varphi_x$ соответствует работе по переносу 1 моля заряженных частиц из объема раствора на расстояние x от границы раздела фаз; z – заряд иона; F – постоянная Фарадея; φ_x – потенциал на расстоянии x .

По теории Штерна полное падение потенциала в пределах ДЭС складывается из падения потенциала в диффузной части (равного φ_d) и в плотной части, равного разности потенциалов между обкладками плоского конденсатора ($\varphi_0 - \varphi_d$), где φ_0 – скачок потенциала между серединой твердой частицы и объемом раствора. Этот потенциал называют *термодинамическим* или *потенциалом поверхности* ψ_0 . Скачок потенциала между плоскостью, проходящей через центры противоионов слоя Штерна, и объемом раствора называют штерновским потенциалом и обозначают φ_d . При сверхэквивалентной адсорбции потенциалы φ_0 и φ_d имеют разные знаки.

Поскольку абсолютное значение потенциалов определить невозможно, на практике пользуются разностями потенциалов, при этом решающее значение имеет положение плоскостей, между которыми определяется разность потенциалов. Положение одной из плоскостей в середине

твердой фазы объясняется тем, что так называемый поверхностный заряд расположен на самом деле не в бесконечно тонком слое, а в слое конечной толщины, установить которую с достаточной точностью невозможно. Положение второй плоскости можно определить как область раствора, где распределение ионов подчинено только тепловому движению. Есть и еще одна причина, по которой потенциал поверхности не отсчитывают от поверхности: если в случае адсорбции на частицах AgI потенциалопределяющих ионов (Γ^- или Ag^+) последние принадлежат твердой фазе, то в других случаях (например, при адсорбции ПАВ или других молекул и ионов, не входящих в состав твердой фазы) оба слоя зарядов ДЭС будут располагаться в жидкой фазе.

В рамках теории Штерна место границы скольжения остается неясным. Некоторые авторы считают, что оно совпадает с границей между слоем Штерна и слоем Гуи, т. е. $\phi_d = \zeta$, однако в общем случае ее можно представить себе проходящей в слое Гуи (линия AB на рис. 2.3).

Скачок потенциала между этой плоскостью и объемом раствора называется ζ -потенциалом или *электрокинетическим потенциалом*. Второе название подчеркивает связь этого потенциала с электрокинетическими явлениями.

Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше величина ζ -потенциала, заряда частиц и сил отталкивания между этими частицами. Поэтому электрокинетический потенциал может рассматриваться как мера устойчивости коллоидной системы, как мера сопротивляемости ее коагуляции.

Чем выше валентность противоионов, тем тоньше диффузный слой и ниже ζ -потенциал. При одинаковой валентности двух возможных противоионов определять толщину диффузного слоя ДЭС будут поляризуемость и гидратация этих противоионов. Чем выше поляризуемость иона, тем больше он сжимает ДЭС вследствие возникновения дополнительного взаимодействия между индуцированным диполем и твердой фазой. Поляризуемость ионов возрастает с увеличением радиуса, поэтому при увеличении атомного номера в группе (например, от F^- к Γ^-) способность ионов сжимать диффузный слой ДЭС будет усиливаться. Поскольку радиусы анионов обычно больше радиусов катионов, поляризуемость и, следовательно, способность сжимать диффузный слой ДЭС будет больше для анионов.

Состояние коллоидной системы, при которой электрокинетический потенциал частиц равен нулю ($\zeta = 0$), называется *изоэлектрическим состоянием*. При приближении к изоэлектрическому состоянию золи становятся все менее и менее устойчивыми.

Измерение величины электрокинетического потенциала имеет большое значение для решения вопроса об устойчивости коллоидных систем.

ζ -Потенциал можно измерить при наблюдении электрокинетических явлений, которые заключаются в возникновении электродвижущей силы в процессе относительного движения фаз коллоидной системы или же в передвижении этих фаз под влиянием электродвижущей силы, приложенной извне.

С некоторыми уточнениями и модификациями теория Штерна сегодня является общепринятой при описании электрокинетических явлений.

§ 2. Влияние различных факторов на потенциалы двойного электрического слоя

Рассмотрим влияние на ζ -потенциал таких факторов, как природа противоионов, температура, концентрация раствора и его pH, а также добавление электролитов.

Влияние индифферентных электролитов. Индифферентными называют электролиты, которые не содержат ионов, способных дестраивать кристаллическую решетку коллоидной частицы (т. е. не изменяют ее термодинамический потенциал). Добавление таких электролитов чаще всего используется на практике для коагуляции золя. При увеличении концентрации электролитов в системе диффузный слой будет сжиматься, при этом все большее число противоионов будет попадать в адсорбционный слой, а ζ -потенциал будет уменьшаться, стремясь к нулю. При уменьшении количества электролита в растворе (например, разбавлении) диффузный слой ДЭС, а вместе с ним и ζ -потенциал, напротив, увеличивается.

Индифферентный электролит может содержать ион, общий с противоионом. При увеличении концентрации такого электролита толщина ДЭС будет уменьшаться до тех пор, пока не станет равной толщине адсорбционного слоя, а ζ -потенциал станет равным нулю, т. е. будет достигнуто изоэлектрическое состояние системы.

Если же вводимый электролит не содержит ионов, общих с противоионом, то помимо сжатия ДЭС будет иметь место обмен противоионов на ионы того же знака из введенного электролита (на эквивалентное количество зарядов). При этом чем выше валентность иона, вводимого с электролитом, тем активнее он будет участвовать в обмене.

Способность иона к обмену также связана с его радиусом и степенью гидратации. Известно, что чем меньше радиус иона, тем более он гидратирован (т. е. тем больше экранирован его заряд) и тем меньше его способность к поляризации. По способности переходить в ДЭС ионы одинаковой валентности располагаются в *лиотропные ряды*: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$; $\text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

При очень большом адсорбционном потенциале ионы (многозарядные ионы, например Al^{3+}), заряд которых противоположен заряду дисперсной фазы, могут вызывать перезарядку коллоидных частиц.

Влияние неиндифферентных электролитов. Если один из ионов вводимого электролита способен достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы, то такой электролит называется неиндифферентным. Если это тот же электролит, который образовал ДЭС, то в золе одновременно возрастает концентрация как потенциалопределяющих ионов, так и противоионов. Это приводит к появлению двух тенденций: с одной стороны, увеличение концентрации потенциалопределяющих ионов повышает φ_0 , а следовательно, и ζ -потенциал; с другой – увеличение концентрации противоионов приводит к сжатию ДЭС и уменьшению ζ -потенциала. При малых концентрациях неиндифферентного электролита преобладает первый фактор и ζ -потенциал по абсолютной величине растет, при больших концентрациях ζ -потенциал уменьшается.

В случае если вводится неиндифферентный электролит, имеющий потенциалопределяющие ионы противоположного знака, произойдет образование малорастворимого соединения и уменьшение по абсолютной величине φ_0 , а следовательно, и ζ -потенциала. Дальнейшее увеличение концентрации электролита приведет к тому, что произойдет перезарядка частицы. Формула мицеллы в этом случае изменится.

§ 3. Строение коллоидных частиц в лиофобных золях

В течение первой четверти XX в. на основе теории двойного электрического слоя была создана мицеллярная теория, стремящаяся объяснить все особенности строения и поведения коллоидных систем.

Согласно этой теории лиофобная коллоидная система состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицеллы – отдельные коллоидные частицы, в совокупности составляющие дисперсную фазу.

Интермицеллярная жидкость – дисперсионная фаза, включающая в себя помимо среды-растворителя также растворенные в ней электролиты и неэлектролиты, не входящие в состав мицелл.

В мицелле различают две основные части: внутреннюю, обычно называемую агрегатом, и внешнюю, состоящую из двух слоев ионов (адсорбционного и диффузного).

Агрегат составляет основную массу мицеллы и представляет собой совокупность структурных единиц (это может быть кристаллическая части-

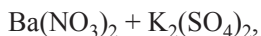
ца молекулярного или ионного строения, жидкость и др.), не растворимых в дисперсионной среде. Агрегат испытывает тенденцию к росту. Однако увеличению размеров агрегата препятствует наличие в мицелле ионогенной части, стабилизирующей золь в целом. Стабилизирующая роль ионной среды агрегата мицеллы заключается в том, что она: 1) сообщает одноименный заряд коллоидным частицам; 2) препятствует дальнейшему росту агрегата; 3) придает агрегату сольватную оболочку.

Строение мицеллы можно рассмотреть на примере гидрозоля сульфата бария, который получается добавлением раствора нитрата бария к разбавленному раствору сульфата калия. При этом одно из веществ должно быть в избытке.

Если к раствору $K_2(SO_4)_2$ прибавлять по каплям раствор $Ba(NO_3)_2$, то на поверхности агрегата коллоидной частицы, состоящей из m молекул $BaSO_4$, будут адсорбироваться избирательно только ионы SO_4^{2-} , и частица получит отрицательный заряд.

Если же к раствору $Ba(NO_3)_2$ прибавлять по каплям раствор $K_2(SO_4)_2$ (т. е. $Ba(NO_3)_2$ будет в избытке), то коллоидная частица благодаря адсорбции иона Ba^{2+} на поверхности агрегата получит положительный заряд.

Достройка кристаллика $BaSO_4$ ионами SO_4^{2-} или Ba^{2+} происходит в соответствии с правилом Панета – Фаянса (на поверхности кристаллика преимущественно будут адсорбироваться ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку (или изоморфную с ней)). Поэтому на осадке сульфата бария, полученном в реакции



будут преимущественно адсорбироваться либо ионы Ba^{2+} , либо ионы SO_4^{2-} , но не ионы K^+ или NO_3^- .

Представим теперь строение мицеллы схематично (рис. 2.4). Внутри мицеллы находится *агрегат*, состоящий из m молекул $BaSO_4$. На поверхности агрегата находятся достраивающие его ионы, которые придают электрический заряд. Эти ионы называются *потенциалопределяющими*. Агрегат с потенциалопределяющим ионом называется *ядром*.

В непосредственной близости от ядра находится часть противоионов. Они прочно связаны с ядром электростатическими и адсорбционными силами и перемещаются вместе

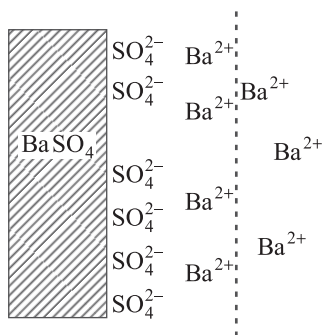
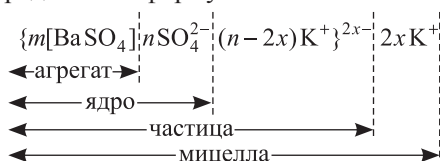


Рис. 2.4. Схема строения мицеллы золя сульфата бария

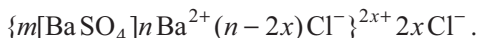
с ядром в электрическом поле (в данном случае к аноду). Ядро с частью противоионов называется *коллоидной частицей*. Частица всегда имеет заряд.

Остальные противоионы образуют диффузный слой, который не имеет в дисперсионной среде резко очерченной границы. Ионы диффузного слоя, благодаря ослаблению с расстоянием кулоновских и адсорбционных сил, относительно свободны и в электрическом поле будут двигаться к противоположному электроду (в данном случае к катоду). Граница между диффузным слоем и коллоидной частицей, по которой мицелла разрывается в электрическом поле, называется *границей скольжения*. Строение мицеллы можно представить формулой



где m – количество единиц BaSO_4 в агрегате; n – количество потенциалопределяющих ионов; $(n - 2x)$ – количество противоионов в непосредственной близости к ядру мицеллы; x – количество противоионов в диффузном слое.

Пример мицеллы с положительно заряженной частицей:



§ 4. Электрокинетические явления

Изучать количественно электрофорез можно двумя путями:

1. Макроскопическим, наблюдая в микроскоп скорость передвижения границы *коллоидный раствор – боковая жидкость*. (Чтобы избежать поляризации электродов, перезарядки и коагуляции коллоидных частиц у электродов и других побочных процессов при количественных измерениях, электроды, проводящие ток, погружают не в золь, а в жидкость, непосредственно граничащую с золей, эта жидкость носит название боковой жидкости.)

2. Микроскопическим, наблюдая за движением частиц в ультрамикроскоп или в микроскоп, в зависимости от того, какие частицы входят в состав дисперсной системы.

Подвижность коллоидных частиц, так же как и подвижность ионов, сильно зависит от выбора боковой жидкости. Даже если электропроводность боковой жидкости равна электропроводности золя, подвижность

частиц также может сильно варьировать в зависимости от ионного состава боковой жидкости.

Выбор боковой жидкости имеет очень большое значение для получения точных результатов. При употреблении в качестве боковой жидкости чистой дистиллированной воды градиент потенциала не имеет постоянного значения, так как электропроводность золя больше, чем чистой воды, и следовательно, падение потенциала на единицу длины в боковой жидкости будет больше, чем в золе. Однако это затруднение можно обойти, измеряя электропроводность боковой жидкости и золя. Гораздо существеннее то, что при употреблении воды граница *золь – вода* очень часто получается недостаточно резкая, размытая и скорость опускания границы в одном колоне не одинакова со скоростью падения ее в другом.

Однако так как подбор боковой жидкости представляет достаточно трудную задачу, то в условиях студенческого практикума в качестве боковой жидкости можно применять ультрафильтрат или дистиллированную воду с той оговоркой, что получаемые значения подвижности коллоидных частиц при электрофорезе и полученные из них значения потенциала могут иметь лишь сравнительную ценность.

Теория Штерна распространяется не только на твердые частицы с четко выраженной границей раздела, но и на системы, в которых граница раздела фаз размыта, например на набухшие в водных растворах волокна, или даже при отсутствии поверхности раздела, что характерно для растворов полиэлектролитов (правда, в последнем случае уместнее вести речь об ионной атмосфере).

Типичными представителями класса полиэлектролитов являются белки. Растворы глобулярных белков, т. е. белков, макромолекулы которых в растворе принимают свернутую конформацию, называемую глобулой, можно отнести к коллоидным системам. Глобула представляет собой внутримолекулярную конденсированную фазу. С локальной точки зрения она может быть аналогична любой из известных конденсированных систем – жидкости, жидкому кристаллу, однородному или расслоенному раствору, стеклу и т. д.

Глобулярную конформацию в растворах могут иметь не только белки, но и некоторые синтетические полимеры. В плохих растворителях макромолекулы могут сворачиваться в компактный клубок с явно выраженной межфазной поверхностью. В концентрированных растворах полимеров возможно образование агрегатов макромолекул – надмолекулярных структур с достаточно большим временем жизни. Такие частицы можно также рассматривать как вторую фазу или, по крайней мере, зародыши этой фазы.

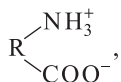
Белки являются полиамфолитами. В них в качестве анионогенных содержатся карбоксильные группы, а в качестве катионогенных – амидные группы. Баланс этих групп в значительной мере определяет третичную структуру (расположение полипептидной цепи в пространстве) белков.

На конформацию макромолекул полиэлектролитов существенное влияние оказывает pH среды. При наличии в цепи полиэлектролита одноименно заряженных звеньев между ними возникают значительные силы электростатического отталкивания, что приводит к изменению конформации макромолекулы, а следовательно, ее размера: она разворачивается. Это явление называется *эффектом полиэлектролитного набухания*. Напротив, силы притяжения, возникающие между разноименно заряженными группами в цепи макромолекулы, вызывают ее свертывание.

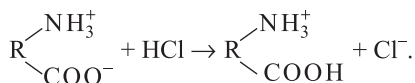
Типичным представителем белков является желатин – водорастворимый продукт разложения, деструкции или расщепления нерастворимых в воде коллагеновых волокон. Переход коллагена в желатин – это процесс, при котором высокоорганизованное квазикристаллическое волокно превращается в водорастворимую систему, содержащую молекулы и их агрегаты с гораздо более низкой степенью внутренней упорядоченности. Коллаген богат как кислотными, так и основными функциональными группами; в желатине эти группы сохраняются и к ним добавляется некоторое количество концевых α-амино- и карбоксильных групп. Многочисленные исследования показали, что при изменении pH среды мутность растворов желатина изменяется экстремально: в изоэлектрической точке (при равенстве положительных и отрицательных зарядов) она достигает максимального значения.

Это объясняется следующим образом: молекула белка (желатина) содержит ионогенные группы (COOH) и (NH₂), которые в водной среде находятся в ионизованном состоянии (COO⁻) и (NH₃⁺).

В общем виде молекулу желатина можно схематически представить как

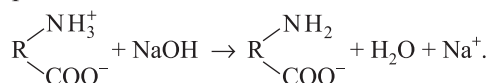


где R – сложный органический радикал. В кислой среде, например слабом растворе HCl, в результате избытка H⁺-ионов диссоциация групп –COOH подавлена, а группы –NH₂, наоборот, в этих условиях ионизованы. Вследствие этого макромолекула белка приобретает положительный заряд:



Наличие в цепи макромолекулы одноименных электрических зарядов ведет к ее разветвлению, вызывающему, в свою очередь, уменьшение мутности (светорассеяния) раствора.

В щелочной среде, например в слабом растворе NaOH, в результате избытка гидроксильных ионов подавлена диссоциация NH_2 -групп, а карбоксильные группы переходят в диссоциированную форму COO^- . В результате заряд ионогенных групп макромолекулы белка становится отрицательным. Это, как и в предыдущем случае, приводит к уменьшению мутности раствора:



Исходя из того, что увеличение одноименных зарядов способствует уменьшению мутности, максимальное ее значение у амфотерного высокомолекулярного электролита – желатина – должно отвечать его изоэлектрическому состоянию, при котором макромолекулы имеют одинаковые количества положительных и отрицательных зарядов в цепи, что способствует сворачиванию макромолекулы в плотный клубок и увеличению мутности.

Состояние системы, при котором частицы в целом электрически нейтральны вследствие наличия равного количества зарядов противоположного знака, называется *изоэлектрическим*. Водородный показатель, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется *изоэлектрической точкой*. *Изоэлектрическая точка* (ИЭТ) для большинства белков лежит не при $\text{pH} = 7$, а при $\text{pH} = 4,7$. Последнее обстоятельство объясняется тем, что белок как амфотерное соединение является более сильной кислотой, чем основанием. В связи с этим для достижения изоэлектрической точки в растворе желатина должно содержаться некоторое количество кислоты, подавляющее избыточную ионизацию кислотных групп.

Ряд свойств белковых систем – набухание, осмотическое давление, электропроводность, растворимость, вязкость и др. – имеет в изоэлектрической точке минимальное значение, так как частица нейтральна и наименее гидратирована.

Контрольные вопросы

1. Назовите движущую силу, вызывающую образование ДЭС.
2. Опишите механизмы образования ДЭС.
3. Какие явления, характерные для коллоидных систем, возможны благодаря наличию ДЭС?

4. Сформулируйте теории строения ДЭС Гельмгольца – Перрена и Гуи – Чепмена и укажите их недостатки. Изобразите графически распределение зарядов и изменение потенциала системы вблизи границы раздела фаз.

5. Опишите строение ДЭС в рамках теории Штерна.

6. Что такое электрокинетический потенциал? Перечислите, какие факторы влияют на его величину.

7. Как связан заряд коллоидных частиц с устойчивостью коллоидной системы в целом? Что такое изоэлектрическое состояние?

8. В чем особенности изоэлектрического состояния белков? Какие свойства растворов полиэлектролитов изменяются в ИЭТ?

9. Перечислите и поясните причины, сближающие растворы высокомолекулярных соединений с коллоидными системами.

10. Как происходит ионный обмен и где он применяется?

Литература

- Воюцкий, С. С.* Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. М., 1976.
Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. М., 2004.
Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. СПб., 2010.

Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Задачи работы

1. Ознакомиться с работой прибора для изучения электрофореза.
2. Определить электрокинетический потенциал и заряд частиц дисперсной системы.

Оборудование и реактивы: 1) прибор для электрофореза; секундомер; гибкая проволока; линейка; плитка; стакан емкостью 200 см³; дистиллированная вода; 2%-ный раствор FeCl₃; прибор для диализа; 2) стакан емкостью не менее 300 см³; дистиллированная вода; 47%-ный раствор FeCl₃ (0,1 см³); 20%-ный раствор K₄[Fe(CN)₆] (1 капля); 3) стакан емкостью 50 см³; 0,01 н. раствор KI (20 см³); 0,01 н. раствор AgNO₃ (20 см³).

Выполнение работы

Приготовление зольей. 1. Золь гидроксида железа(III): к 85 см³ кипящей дистиллированной воды прибавляют по каплям 15 см³ 2%-ного раствора FeCl₃. После нескольких минут кипячения хлорида железа(III) гидроли-

зуется и получается красно-коричневый золь гидроксида железа. Еще горячим его подвергают диализу в течение 2–4 ч.

2. Золь берлинской лазури: 0,1 см³ насыщенного на холоде (47%-ного) раствора FeCl₃ разбавляют 300 см³ воды и в полученный раствор при перемешивании добавляют 1 каплю 20%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Образуется золь берлинской лазури синего цвета Fe₄[Fe(CN)₆]₃ – гексациано(II) феррата железа(III).

3. Золь иодида серебра: к 20 см³ 0,01 н. раствора KI прибавляют по каплям 14–16 см³ 0,01 н. раствора AgNO₃. Или наоборот, к 20 см³ 0,01 н. раствора AgNO₃ прибавляют по каплям 14–16 см³ 0,01 н. раствора KI.

Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза проводится с помощью прибора Бэртон (рис. 2.5).

З а м е ч а н и е. Прибор тщательно промывают дистиллированной водой. При промывке прибора необходимо очень осторожно с ним обращаться и следить за тем, чтобы не выпал кран. Если кран выпал, его нужно аккуратно смазать, чтобы жир не соприкасался с золем и не мог загрязнить его и вызвать коагуляцию.

Работу с прибором начинают с того, что в узкую трубку через воронку 3 при закрытом кране 2 наливают немного золя (золь указывает преподаватель). Слегка открыв кран, его просвет заполняют золем, чтобы в просвете не оставалось пузырьков воздуха и чтобы золь не попал в нижнюю часть U-образной трубки 1. Кран закрывают и наполняют узкую трубку золем, а U-образную трубку на 1/3 – боковой жидкостью: дистиллированной водой при работе с золем иодида серебра и берлинской лазури; 0,001 н. раствором KCl для золя гидроксида железа(III). Прибор укрепляют в штатив. Очень осторожно открывают кран, чтобы золь поднимался в U-образной трубке с небольшой скоростью. Это предотвратит перемешивание золя с боковой жидкостью и обеспечит резкую границу золь – боковая жидкость. Золь поднимают до середины U-образной трубки. Затем кран закрывают. В оба колена U-образной трубки в боковую жидкость вводят электроды 4 на расстоянии не менее 3 см от границы раздела золь – боковая жидкость. Измеряют гибкой проволокой расстояние (3–5 раз, взяв среднее)

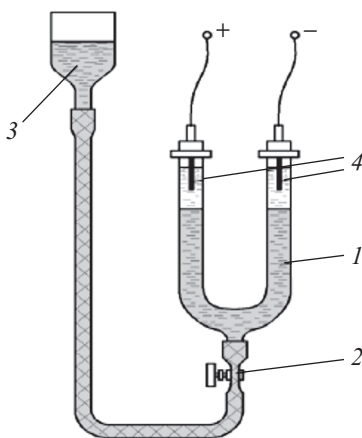


Рис. 2.5. Схема прибора для проведения электрофореза:
1 – U-образная трубка; 2 – кран;
3 – воронка; 4 – электроды

между электродами. Включают постоянный ток и измеряют электрофоретическую скорость частиц методом подвижной границы. Для этого определяют время, в течение которого граница золя проходит каждые 3 мм шкалы. Сдвиг определяют в том колоне, где граница раздела более четкая. Во время опыта необходимо следить за постоянством напряжения по вольтметру.

Под влиянием разности потенциалов коллоидные частицы перемещаются в направлении электрода, заряженного противоположно этим частицам. Уже через короткое время около электрода, заряженного одинаково с коллоидными частицами, появляется светлая полоса.

У электрода, имеющего знак, обратный знаку заряда коллоидных частиц, наблюдается помутнение золя, вызванное коагуляцией.

Результаты наблюдений заносят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты наблюдений

Время τ , с	Средний сдвиг h , м	Напряженность электрического поля E , В	Электрофоретическая скорость u , м/с	ζ -Потенциал, В	Знак заряда частицы

Расстояние между электродами $l_{\text{ср}} = \dots$ (м).

Разность потенциалов на электродах $U = 50$ (В).

Электрокинетический потенциал рассчитывают по уравнению

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{E \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon}, \quad (2.1)$$

где ζ – электрокинетический потенциал, В; η – вязкость дисперсионной среды, Па · с (для воды $\eta = 0,001$ Па · с); u – линейная скорость, м/с; E – напряженность электрического поля, В/м; ϵ – диэлектрическая проницаемость воды при 20 °С, $\epsilon = 81,0$; электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Напряженность электрического поля равна $E = U / l$, где U – разность потенциалов на электродах, В; l – расстояние между электродами, м.

Линейная скорость (м/с) движения частицы (или границы раздела золь – боковая жидкость)

$$u = h / \tau,$$

где h – смещение, м; τ – время, в течение которого происходит смещение, с.

Подставив в уравнение (2.1) E и u , получают конечную формулу и рассчитывают электрокинетический потенциал.

Оформляют отчет по работе.

Задания к работе

1. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 2, если вы претендуете на наивысший балл, и на вопросы 1–9 там же, если не претендуете на наивысший балл.
2. Определите знак электрокинетического потенциала и по его абсолютной величине оцените реальность полученного вами значения.
3. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКОВ

Задачи работы

1. Определить изоэлектрическую точку желатина путем измерения мутности в зависимости от pH среды.
2. Определить изоэлектрическую точку казеина визуально в зависимости от pH среды.

Оборудование и реактивы: мерные колбы вместимостью 50 см³; пипетка на 25 см³; пипетки на 5 см³; фотоэлектрический колориметр ФЭК-56М; ванна для охлаждения колб; желатин 2,2 г; дистиллированная вода; 0,1 моль-экв/дм³ раствор HCl; 0,1 моль-экв/дм³ раствор NaOH; казеин 0,2 г; 1 моль-экв/дм³ раствор CH₃COONa.

Выполнение работы

Определение изоэлектрической точки желатина. Готовят 1%-ный раствор желатина (2,2 г на 220 см³ дистиллированной воды) и в горячем виде фильтруют его через складчатый фильтр. После охлаждения до комнатной температуры в 8 пронумерованных мерных колбах емкостью 50 см³ отбирают пипеткой по 25 см³ отфильтрованного раствора желатина. Затем добавлением кислоты и щелочи из микропипетки доводят растворы в колбочках до нужных значений pH, пользуясь табл. 2.2.

Таблица 2.2

Приготовление растворов желатина с различными значениями pH

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3,0	3,5	4,0	4,5	5,1	7,0	9,0	11,0
Объем NaOH, см ³	—	—	—	—	—	0,15	0,38	1,99
Объем HCl, см ³	2,35	1,69	1,12	0,59	0,32	—	—	—
Светопропускание, %								

После перемешивания растворов (без взбалтывания) колбочки устанавливают в гнезда металлической ванны и охлаждают проточной водой 10–15 мин, после чего производят измерения мутности растворов на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56М. Из каждой колбочки наливают растворы в кювету колориметра. При измерениях пользуются правым барабаном колориметра, при этом отсчитывают по черной шкале, цифры которой дают величину светопропускания раствора в процентах.

Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-56М предназначен для определения концентрации растворов путем измерения коэффициента пропускания или оптической плотности. Прибор позволяет также производить измерение светорассеяния взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Внешний вид прибора изображен на рис. 2.6.

Измерение светопропускания состоит в том, что на фотоэлементы направляются поочередно полный и пропущенный через исследуемую среду световые потоки и определяется отношение этих потоков.

Обозначив полный световой поток как I_0 , а пропущенный через среду – I , получим значение коэффициента светопропускания τ (%):

$$\tau = \frac{I}{I_0} \cdot 100.$$

Вращением правого измерительного барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана величину светопропускания (показания черной шкалы) или оптической плотности (показания красной шкалы) раствора. На барабанах нанесены две шкалы: одна шкала – черная – называется шкалой свето-

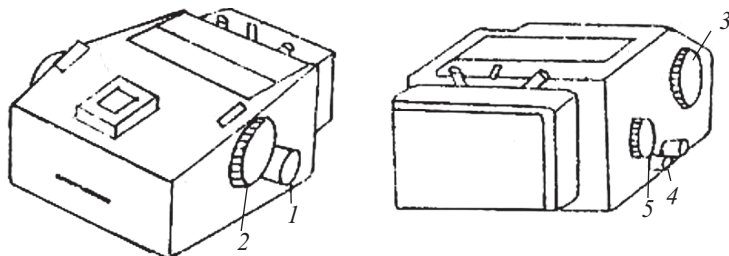


Рис. 2.6. Внешний вид фотоэлектрического колориметра-нефелометра ФЭК-56М:

- 1 – рукоятка кюветодержателя; 2 – рукоятка правого барабана;
- 3 – рукоятка левого барабана; 4 – рукоятка для установки стрелки микроамперметра на 0; 5 – рукоятка для смены светофильтров

пропускания, другая – красная – соответствует оптической плотности D образца, над которой понимают десятичный логарифм величины, обратной коэффициенту пропускания. Таким образом, если при данной установке барабана отсчет по шкале светопропускания равен τ , то по шкале оптической плотности $D = -\lg \tau$.

З а м е ч а н и е. При измерениях барабан измерительной диафрагмы подводят к индексу с одной стороны для исключения люфта в механизме и достижения вариации показаний не более 0,3 %.

Предварительный выбор кювет производится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной (1–3 мм). В случае слабоокрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большей рабочей длиной (30–50 мм).

В предварительно подобранную кювету наливают раствор средней концентрации и измеряют его оптическую плотность. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3–0,5, кювету выбирают для работы с этим раствором. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5–0,6, берут кювету меньшей рабочей длины, а если величина оптической плотности меньше 0,3–0,2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

З а м е ч а н и е. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхности (ниже уровня жидкости в кювете).

Результаты заносят в таблицу и представляют в виде кривой, откладывая по оси абсцисс pH , по оси ординат – величину светопропускания в процентах в крупном масштабе. Длина волны $\lambda = 540$ нм. Минимум светопропускания соответствует изоэлектрической точке желатина.

Определение изоэлектрической точки казеина. Раствор казеина устойчив только в определенной области pH . При приближении к изоэлектрической точке раствор становится все менее и менее устойчивым, и казеин выпадает в осадок. На этом основан визуальный метод определения изоэлектрической точки казеина.

Для приготовления раствора казеин в количестве 0,2 г растворяют при нагревании на водяной бане (40–50 °С) в 5 см³ 1 моль-экв/дм³ раствора ацетата натрия. При необходимости добавляют еще немного воды. Полученный слегка опалесцирующий раствор выливают в мерную колбу емкостью 50 см³ и, доводя дистиллированной водой до метки, получают раствор казеина в 0,1 моль-экв/дм³ растворе ацетата натрия.

Затем готовят девять пробирок, в которые наливают воду и уксусную кислоту в количествах, указанных в табл. 2.3. Полученные растворы перемешивают, доводят водой объем до метки и снова перемешивают. При этом ацетат натрия, содержащийся в исходном растворе казеина, и уксусная кислота составляют буферную смесь, обеспечивающую в каждом растворе определенный уровень pH.

Таблица 2.3

Приготовление растворов уксусной кислоты

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Дистиллированная вода	8,38	7,75	8,75	8,5	8	7	5	1	7,4
0,01 н. CH_3COOH , см^3	0,62	1,25	—	—	—	—	—	—	—
0,1 н. CH_3COOH , см^3	—	—	0,25	0,5	1	2	4	8	—
1 н. CH_3COOH , см^3	—	—	—	—	—	—	—	—	1,6
pH раствора	5,9	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,5
Результат наблюдений									

К приготовленным растворам добавляют по 1 см^3 раствора казеина и в последнюю строчку табл. 2.3 записывают результат наблюдений: помутнение обозначают плюсом, причем чем больше степень помутнения, тем больше плюсов; хлопьеобразование обозначают крестиками. Наибольшее хлопьеобразование наблюдается в изоэлектрической точке.

Оформляют отчет по работе.

Задания к работе

1. Поясните, почему значения изоэлектрической точки исследованных белков смещены в область кислых значений pH?
2. Какими еще методами можно определить изоэлектрическую точку белков?
3. Охарактеризуйте химический состав желатина и казеина и методы их получения.
4. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 2, если вы претендуете на наивысший балл, и на вопросы 1–9 там же, если не претендуете на наивысший балл.
5. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Литература

Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Глава 3

ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. Мицеллообразование как процесс самоорганизации поверхностно-активных веществ

Самоорганизация поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворе приводит к возникновению различных структур: сферических мицелл, цилиндрических мицелл, бислоев, образующих ламеллярные жидкокристаллические фазы, биконтинуальных структур, в которых молекулы ПАВ агрегированы в сплошные пленки с двумя значениями кривизны противоположного знака, везикул и т. п. В настоящее время самоорганизующиеся системы на основе ПАВ востребованы во всех областях жизни и деятельности человека, а интерес к ним имеет как фундаментальный, так и практический характер. Он основан на уникальной способности таких термодинамически устойчивых структур к включению в свой состав различных веществ (ферментов и других катализаторов, лекарств, биологически активных веществ, загрязняющих веществ и т. д.), приводящему к формированию сложных физико-химических систем.

Молекулярное строение ПАВ характеризуется одновременным присутствием в них гидрофобной и гидрофильной частей. Гидрофобная часть – углеводородный радикал (например, алкильная цепь), а гидрофильная – полярная группа, которая может быть ионизована (например, гидроксильная, карбоксильная, аминогруппа и т. п.). Один из первых исследователей мицеллярных растворов ПАВ Г. Гартли образно сравнил дифильность строения молекул ПАВ с раздвоением личности. Вследствие дифильности строения молекулы ПАВ способны самопроизвольно накапливаться (адсорбироваться) на границе раздела фаз, где каждая из частей может взаимодействовать со средой, к которой имеет наибольшее сродство. Согласно И. Ленгмюру в водных растворах ПАВ на границе *раствор – воздух* при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе, втягивается в воду, а углеводородный неполярный радикал выталкивается наружу. Происходящее при этом уменьшение энергии Гиббса ограничивает размеры поверхностного слоя толщиной в одну молекулу, т. е. образуется так называемый мономолекулярный слой, плотность которого возрастает по мере увеличения концентрации ПАВ в растворе. Выход ПАВ из раствора на поверхность раздела фаз начинается после того, как концентрация превысит истинную растворимость ПАВ в воде. ПАВ способны образовывать истинные растворы лишь при очень малых концентрациях.

Максимально возможная концентрация, при которой ПАВ еще находится в растворе в молекулярной (ионной) форме, для большинства ПАВ лежит в пределах 10^{-5} – 10^{-3} моль/дм³. В том случае, если длина углеводородного радикала составляет более 8 атомов углерода в алкильной цепи, при увеличении концентрации происходит их самоассоциация и переход от истинного раствора к гетерогенной системе. Дисперсная фаза такой системы представлена частицами, которые являются агрегатами из нескольких десятков молекул ПАВ. Эти агрегаты, подобно структурным единицам дисперсной фазы гидрозолей, называются *мицеллами*.

Термин «мицелла» (от лат. *mīsa* – крошечка) был введен немецким ботаником К. Негели в 1858 г. при описании процессов набухания целлюлозы в воде. Однако смысл, который вкладывал К. Негели в этот термин, существенно отличался от современного. В привычном значении понятие «мицелла» употребил английский ученый Дж. Мак-Бен в дискуссии, опубликованной в 1913 г., в «Трудах Фарадеевского общества». Под мицеллами Мак-Бен понимал частицы, возникшие в результате ассоциации в водной среде дифильных ионов мыл (ПАВ), что позволило ему интерпретировать данные об аномальной электропроводности водных растворов пальмитата натрия.

Вплоть до 1930-х гг. концепция мицелл Мак-Бена воспринималась с большим трудом. Ее всеобщему признанию во многом послужили труды Г. Гартли, где впервые была предложена конкретная модель мицеллы ионогенного ПАВ.

Устойчивость мицелл характеризуется средним временем пребывания молекулы в мицелле. Как и процесс адсорбции (самопроизвольное концентрирование ПАВ на межфазной поверхности), процесс мицеллообразования приводит к минимизации энергии Гиббса системы. В результате мицеллообразования углеводородные радикалы переходят из воды в неполярную фазу: слипаясь за счет вандерваальсовых сил, они образуют внутреннюю часть (ядро) возникающих мицелл, а полярные группы обращаются в водную фазу. Таким образом, каждая мицелла – это как бы ультрамикрокапелька углеводорода, заключенная в оболочку из гидратированных полярных групп, связанных с углеводородными цепями ядра химическими силами. Согласно современным представлениям по рекомендации ИЮПАК мицеллами называют агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующиеся самопроизвольно в их растворах при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы, и особенно от длины цепи молекулы. Число молекул в мицелле называют *числом агрегации*. Сумма молекулярных масс молекул, образующих мицеллу, называется *мицеллярной массой*. Для того чтобы молекулы ПАВ могли самопроизвольно объединяться в мицеллы,

необходимо, чтобы не только углеводородный радикал, снижающий растворимость в воде, был достаточно большим ($C > 8$), но и полярная группа была достаточно сильной, т. е. способствовала растворимости. Концентрация, при которой в растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с индивидуальными молекулами (ионами) ПАВ, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Образование мицелл начинается после того, как поверхность раздела фаз *водный раствор ПАВ – воздух* полностью заполнена вертикально ориентированными молекулами ПАВ, образующими при таком плотном заполнении так называемый частокол Лэнгмюра. Необходимо понимать, что мицелла образуется не путем последовательного присоединения молекул (step-by-step), а путем одновременного объединения молекул, т. е. по коллективному принципу. Основной причиной возникновения в водных растворах агрегатов из углеводородных цепей являются когезионные силы между молекулами воды, которые больше, чем взаимное притяжение молекул воды и углеводородных цепей. Молекулы воды как бы «вытесняют» углеводородные цепи из раствора, и между ними возникают гидрофобные взаимодействия, что сопровождается уменьшением энтальпии системы. *Гидрофобными взаимодействиями* называют взаимное притяжение гидрофобных частиц в полярной среде. Образованию мицелл препятствуют силы взаимного отталкивания гидрофильных частей молекул ПАВ. Для ионогенных ПАВ это отталкивание обусловлено электростатическим взаимодействием одноименно заряженных групп, для неионогенных ПАВ – осмотическими силами, которые возникают из-за повышения концентрации оксиэтиленовых цепей в периферической части мицеллы. Кроме того, образованию мицелл препятствует падение энтропии, которое является следствием возрастания упорядоченности системы в результате агрегации молекул ПАВ. Возрастание энергии отталкивания полярных групп и падение энтропии компенсируют убыль энергии системы при агрегации углеводородных цепей и приводят к установлению равновесных значений ККМ и размера мицелл.

При более глубоком анализе причин мицеллообразования выясняется, что причиной гидрофобных взаимодействий является изменение структуры растворителя, т. е. воды, при введении в него гидрофобных частиц. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии было показано, что при растворении углеводородов увеличивается относительное количество водородных связей в воде, что ведет к уменьшению энтропии воды. Однако, когда в результате мицеллообразования площадь контакта углеводородных радикалов с водой уменьшается, происходит уменьшение степени структурированности воды, что ведет к увеличению энтропии. Таким образом, процесс мицеллообразования имеет энтропийную природу.

§ 2. Общая характеристика явления

Образование мицелл означает фазовое разделение раствора на микроуровне с образованием наноразмерной псевдофазы. Действительно, числа агрегации не настолько велики (30–100 для большинства мицелл), чтобы рассматривать мицеллу как фазу, но достаточны для того, чтобы считать совокупность мицелл псевдофазой. Хотя мицеллярные растворы ПАВ и двухфазны, мицеллы могут рассматриваться лишь как зародыши новой фазы. Они не способны к безграничному росту с образованием макрофазы. Рост мицелл и установление равновесия в мицеллярном растворе регулируется тремя основными факторами.

Вандерваальсовы силы сцепления углеводородных цепей и обусловленный ими выигрыш в энергии при агрегации способствуют образованию и росту мицелл; лимитируют рост мицелл, электростатическое отталкивание ионизированных полярных групп в поверхностном слое мицелл и уменьшение энтропии системы вследствие возрастания степени упорядоченности при упаковке отдельных молекул (ионов) в мицеллярные агрегаты. Возрастание энергии электростатического отталкивания мицеллообразующих ионов и энтропийный фактор компенсируют убыль энергии при агрегации цепей. В растворе устанавливаются равновесные размеры мицелл. Этот момент, в конечном счете, зависит от соотношения всех трех указанных факторов.

При мицеллообразовании резко изменяются объемные свойства растворов ПАВ: плотность, электропроводность, коэффициент преломления, осмотические эффекты, оптические свойства (мутность) и др., а также поверхностное натяжение. На изотермах *свойство – концентрация ПАВ* наблюдается изменение наклона в очень узкой области концентраций, практически в точке, соответствующей ККМ. Изменение вышеперечисленных характеристик растворов лежит в основе разнообразных методов определения ККМ.

Уместно еще раз повторить, что мицеллообразование, подобно адсорбции, протекает самопроизвольно, так как уменьшает свободную энергию системы. Действительно, силы когезии между полярными молекулами воды значительно выше, чем силы взаимодействия между углеводородными цепями и водой. Поэтому любой процесс, связанный с переходом углеводородных радикалов молекул ПАВ в близкую по полярности фазу, энергетически выгоден. В очень разбавленных растворах до ККМ стремление системы к убыли свободной энергии компенсируется за счет накопления избытка растворенного вещества в поверхностном слое и выталкивания углеводородных цепей из воды в неполярную фазу. Как только

образуется насыщенный адсорбционный слой, такая возможность исчерпывается. С дальнейшим повышением концентрации ПАВ в растворе минимальная свободная энергия может быть реализована лишь за счет структурных изменений в объеме раствора путем образования мицелл. При этом гидрофобные цепи выталкиваются из воды в углеводородные ядра мицелл, подобно тому как они вытесняются из объема на поверхность во время образования адсорбционного слоя.

Благодаря гидратированным полярным группам поверхность мицелл имеет гидрофильные свойства и очень малую межфазную свободную энергию. Это создает сродство мицелл к дисперсионной среде и сообщает системе свойства лиофильных коллоидов. Указанные особенности состояния растворов мицеллообразующих ПАВ, выше ККМ, позволяют считать их двухфазными ультрадисперсными системами, которые являют собой пример термодинамически устойчивых лиофильных коллоидных систем. В таких растворах коллоидно-растворимое (мицеллярное) ПАВ находится в термодинамическом равновесии с истинно растворенной частью, т. е. существует равновесие: мицеллы разного размера $\leftrightarrow$ молекулы (ионы) ПАВ.

Кроме того, молекулы ПАВ, содержащиеся в растворе или входящие в состав мицелл, находятся в динамическом равновесии с молекулами, образующими на поверхности раздела *раствор – воздух* мономолекулярный слой.

Сами же мицеллы – термодинамически стабильные обратимые образования, которые возникают при ККМ и распадаются при разбавлении раствора. Данное обстоятельство отличает растворы ПАВ от других коллоидных систем и в свое время послужило основанием рассматривать их как полукolloиды (семиколлоиды). Это название в настоящее время считается устаревшим и для обозначения растворов мицеллообразующих ПАВ используются термины «самоассоциативные коллоиды», «мицеллярные дисперсии ПАВ».

Способность ПАВ к мицеллообразованию возникает при определенном соотношении (сбалансированности) гидрофильных свойств молекул, обусловленных природой и количеством полярных групп, и гидрофобных (олео- или липофильных) свойств, связанных с наличием углеводородного радикала. Оптимальный баланс этих свойств (гидрофильно-липофильный баланс, ГЛБ) характерен для ПАВ, в молекулах которых резко гидрофильные, чаще всего ионизированные, полярные группы связаны с развитым углеводородным радикалом. Нарушение баланса гидрофильно-олеофильных свойств делает мицеллообразование невозможным. Так, щелочные соли низших жирных кислот не способны к мицеллообразованию вследствие того, что у них превалируют гидрофильные свойства, обусловленные

ионизированной полярной группой при короткой углеводородной цепи. Энергии агрегации коротких цепей за счет вандерваальсовых сил сцепления оказывается недостаточно, чтобы компенсировать дезагрегирующее действие теплового движения. Мицеллообразование становится возможным лишь при достаточной длине углеводородного радикала (как было упомянуто выше, начиная с C_8), т. е. при усилении гидрофобных свойств молекулы. Согласно классификации П. Ребиндера с точки зрения способности к мицеллообразованию различают истинно растворимые и коллоидные ПАВ.

Оптимальный ГЛБ в ряду солей жирных кислот достигается, если в цепи 15–18 углеродных атомов. Он проявляется в высокой поверхностной активности и мицеллообразующей способности соответствующих гомологов, в резком усилении их моющих, стабилизирующих и других свойств.

Термин «гидрофильно-липофильный баланс» (ГЛБ) впервые был предложен В. Клейтоном и относился к соотношению гидрофильной и липофильной частей молекулы ПАВ. Число гидрофильно-липофильного баланса было позднее введено У. Гриффином для полуколичественного описания эффективности ПАВ по отношению к эмульсиям *вода – масло*. Методика его определения первоначально предназначалась для характеристики неионогенных ПАВ, имеющих в качестве гидрофильных групп олигомеры оксида этилена. Теперь концепция Гриффина не ограничена лишь данной группой ПАВ и применяется к катионным и анионным ПАВ. Существует множество опубликованных данных по ГЛБ ПАВ. Величина ГЛБ молекул ПАВ является существенной характеристикой их структуры. Недостатком показателя (числа) ГЛБ является условность его единиц.

В зависимости от химического строения полярной группы различают ионогенные и неионогенные ПАВ. Ионогенные способны к диссоциации в воде с образованием поверхностно-активных ионов. Выделяют:

- анионные ПАВ – это ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона. Примерами анионных ПАВ являются мыла – натриевые и калиевые соли высших жирных карбоновых кислот, алкилсульфаты и алкилсульфонаты;
- катионные ПАВ – это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона. К катионным ПАВ относятся соли первичных, третичных и четвертичных алифатических и ароматических аминов;
- амфолитные ПАВ – это ПАВ, содержащие одновременно как кислотные, так и основные функциональные группы и в зависимости от среды проявляющие свойства как кислотных, так и основных ПАВ. Типичный пример таких ПАВ – аминокислоты;

- цвиттер-ионные ПАВ – это ПАВ, которые содержат в молекуле две противоположно заряженные группы. Такие ПАВ нередко относят к амфотерным, но они не идентичны. Заряды амфотерного ПАВ меняются в зависимости от pH, при этом при переходе от кислых к щелочным pH изменяется тип ПАВ от катионного через цвиттер-ионное до анионного. Ни кислотные, ни основные группы такого ПАВ не несут постоянного заряда, и цвиттер-ионное такое ПАВ становится только в определенном интервале pH. Типичными представителями цвиттер-ионных ПАВ являются N-алкилпроизводные простых аминокислот, например глицина, бетаина, а также имидазолины;

- неионогенные ПАВ – это ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы, а в качестве полярных групп содержат либо полиэфирные, либо полигидроксильные фрагменты. В подавляющем большинстве неионогенных ПАВ содержатся оксиэтиленовые группы.

Многие ПАВ с большими углеводородными радикалами из-за плохой растворимости не образуют мицеллярных растворов. Однако при изменении температуры растворимость ПАВ может увеличиваться и обнаруживается мицеллообразование. Температуру, при которой резко увеличивается растворимость ПАВ вследствие образования мицелл, называют *точкой Крафта* или *температурой Крафта*. Немецкий химик Ф. Крафт в 1895 г. установил, что нижний температурный предел мицеллообразования ионогенных ПАВ обычно составляет 283–293 К. При температурах ниже точки Крафта растворимость ПАВ недостаточна для образования мицелл. Однако рост растворимости с ростом температуры для ионогенных ПАВ не безграничен. При высоких температурах (388–503 К) мицеллы распадаются на более мелкие ассоциаты – димеры и тримеры (так называемая демиллеллизация).

Растворимость неионогенных ПАВ, наоборот, с ростом температуры уменьшается. Верхний температурный предел мицеллообразования неионогенных ПАВ называется точкой помутнения. Обычные ее значения 323–333 К; при более высоких температурах система *ПАВ – растворитель* теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы.

§ 3. Строение мицелл

Относительно вида и формы мицелл до настоящего времени не существует единой точки зрения. Общепринятыми являются представления, согласно которым в растворах ПАВ вблизи ККМ возникают мицеллы сферической формы, описанные Г. Гартли, а при концентрациях значительно выше ККМ (в десятки и сотни раз) в растворе существуют более сложные цилиндрические и пластинчатые мицеллы, предсказанные Дж. Мак-Беном.

Согласно Г. Гартли, ионогенные коллоидные ПАВ полностью диссоциированы и не агрегированы вплоть до ККМ. В очень узкой области концентраций вблизи ККМ образуются сферические мицеллы, размер и форма которых не изменяется при концентрациях не намного превышающих ККМ. Мицеллы Гартли – частицы с предельно высокой степенью дисперсности. Диаметр их примерно равен удвоенной длине молекул ПАВ. Тем не менее это вовсе не означает, что все молекулы ПАВ в мицелле вытянуты. Достаточно, чтобы хотя бы одна молекула была вытянутой.

Мицелла Гартли изображена на рис. 3.1. Внутреннюю ее часть образуют переплетающиеся углеводородные радикалы, полярные группы обращены в водную фазу. Детали состояния алкильных цепей в мицелле исследованы спектральными методами. Установлено, что состояние алкильных цепей в мицелле близко к состоянию в жидком алкане. Жидкоподобное состояние отчетливо проявляется и в молекулярной динамике. Так, изомеризация цепей происходит за несколько десятков пикосекунд, что лишь немногим медленнее, чем для жидких алканов. Тем не менее необходимо принимать во внимание, что хотя жидким углеводородам вообще свойственна некоторая упорядоченность, жидкое состояние углеводородных радикалов в мицелле отличается от состояния объемной жидкой фазы, характерного, например, для капли эмульсии. Благодаря ориентации полярных групп углеводородные «хвосты» частично фиксированы и вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобно жидким пленкам.

В случае ионогенных ПАВ на поверхности мицеллы находятся ассоциированные с ней противоионы в количестве 50–80 % от ионов ПАВ, и их количество мало зависит от условий. Простые неорганические ионы очень слабо взаимодействуют с мицеллой. Из-за их мобильности специфический комплекс с определенным расстоянием между полярной группой и противоионом не образуется. Противоионы ассоциируются с мицеллой за счет дальнodelствующих электростатических сил. Противоионы

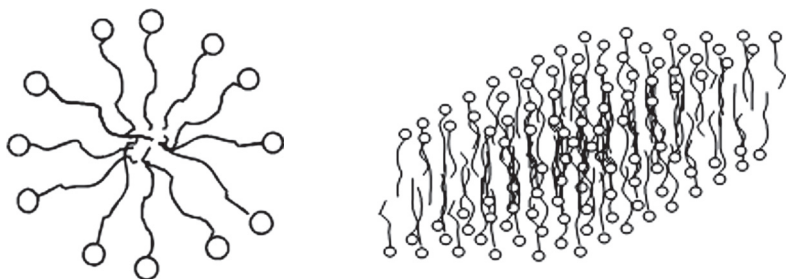


Рис. 3.1. Сферическая и пластинчатая мицеллы

остаются в значительной степени гидратированными, причем особенно сильно склонность к сохранению ионных оболочек выражена у катионов.

Ассоциированными противоионами обеспечивается только некоторая доля гидратационной воды. Кроме того, полярные группы всегда сильно гидратированы. В то же время молекулы воды эффективно исключаются из мицеллярного ядра. Вследствие геометрических ограничений некоторая часть углеводородных цепей неизбежно находится на поверхности мицеллы, но даже на небольшом расстоянии от этой поверхности вероятность нахождения молекул воды очень мала. Количество связанной воды на поверхности мицелл может быть определено на основании гидродинамических данных: по вязкости, скорости диффузии, скорости ультрацентрифугирования. В последнее время распространение получил ультразвуковой метод, основанный на измерении скорости распространения ультразвука в растворах ПАВ.

При определении гидратации мицелл по вискозиметрическим данным используется уравнение Эйнштейна, устанавливающее зависимость вязкости моодисперсного золя со сферическими частицами от объемной доли дисперсной фазы:

$$\eta_s = \eta_0 \cdot (1 + v \cdot \varphi), \quad (3.1)$$

где η_s и η_0 – вязкость золя и дисперсионной среды соответственно; v – коэффициент, зависящий от формы частиц (фактор формы); φ – объемная доля дисперсной фазы, численно равная суммарному объему частиц, содержащихся в единице объема золя. Для сферических частиц $v = 2,5$.

При наличии гидратной оболочки, окружающей частицы, величина φ , рассчитанная по уравнению Эйнштейна из экспериментально найденных значений вязкости, представляет собой эффективную объемную долю дисперсной фазы, так как включает в себя объем гидратно связанной жидкости. Этот объем можно найти как разность объемов гидратированной (V_h) и негидратированной (V) мицелл. Величины V_h и V могут быть рассчитаны по величине $[\eta]$ и парциального удельного объема ПАВ в растворе. Действительно, из уравнения (3.1) следует

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = v \cdot \varphi = v \cdot \frac{c}{\rho} \quad \text{или} \quad \frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{v}{\rho},$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; c – массовая концентрация ПАВ; ρ – плотность дисперсной фазы. Таким образом, величина приведенной вязкости $\eta_{уд} / c$ не зависит от концентрации. Между тем, как известно, приведенная вязкость в общем случае является функцией концентрации (рис. 3.2), что обусловлено взаимодействием частиц растворенного вещества (макромолекул, мицелл).

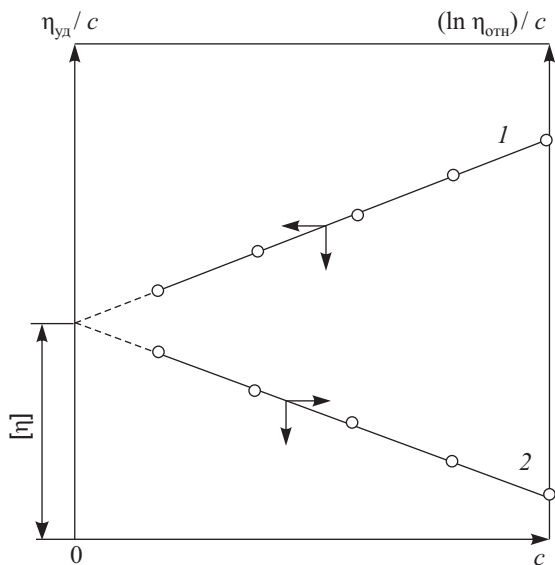


Рис. 3.2. Зависимость приведенной вязкости (1) и логарифма относительной вязкости (2) от концентрации раствора

Выражение $\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{v}{\rho}$ может быть справедливо лишь при условии $c \rightarrow 0$, когда величина $\eta_{уд}/c$ принимает значение характеристической вязкости:

$$[\eta] = \lim \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right).$$

Следовательно,
$$[\eta] = \frac{v}{\rho}. \quad (3.2)$$

Плотность мицелл можно представить как отношение массы мицеллы M / N_A к ее объему: $\rho = \frac{M / N_A}{V \cdot h}$, где N_A – число Авогадро.

Тогда
$$[\eta] = \frac{v \cdot N_A \cdot V_h}{M}.$$

Отсюда объем гидратированной мицеллы
$$V = \frac{M \cdot [\eta]}{v \cdot N_A}.$$

С другой стороны, объем негидратированной мицеллы

$$V = \frac{M\bar{v}}{N_A},$$

где $\bar{v}$ – парциальный удельный объем ПАВ.

Количество гидратной воды W , выраженное в кг H_2O /кг ПАВ (удельная гидратация), можно представить формулой

$$W = \frac{\rho_0 \cdot (V_h - V)}{M / N_A},$$

где ρ_0 – плотность растворителя.

Подставив в (3.2) значения V_h и V , получим формулу для расчета удельной гидратации мицелл:

$$W = \bar{v} \cdot \rho_0 \cdot \left(\frac{[\eta]}{v \cdot \bar{v}} - 1 \right). \quad (3.3)$$

Величину $[\eta]$ определяют путем экстраполяции на нулевую концентрацию значений приведенной вязкости и логарифмического числа вязкости: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\eta_{уд} / c \right)$ или $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\eta_{отн} / c \right)$.

Для разбавленных растворов $\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}$ (где t и t_0 – время истечения раствора и чистого растворителя), $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$.

Парциальный удельный объем $\bar{v}$ ПАВ определяют, вычислив зависимость плотности раствора ρ от концентрации:

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho} \cdot \left(1 - \frac{d\rho}{dc} \right). \quad (3.4)$$

Величину производной $d\rho / dc$ находят по наклону кривой зависимости ρ от c ($\bar{v}$ мало отличается от единицы).

Контрольные вопросы

1. На какие группы по классификации П. Ребиндера можно разделить ПАВ?
2. Какие процессы предшествуют образованию мицелл?
3. Что такое гидрофобные взаимодействия?
4. Опишите строение мицелл ПАВ.
5. Что такое критическая концентрация мицеллообразования?
6. Что такое температура Крафта и точка помутнения?
7. Являются ли мицеллярные растворы ПАВ двухфазными системами?

8. Как вы понимаете термин «гидратация мицелл»?
9. Какие методы можно использовать для определения гидратации мицелл?
10. Почему для определения характеристической вязкости рекомендуют использовать вискозиметр с висющим уровнем (вискозиметр Уббелодде)? Нарисуйте схему этого прибора и опишите процедуру определения времени истечения раствора. Чем этот вискозиметр отличается от вискозиметра Оствальда?

Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ МИЦЕЛЛ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Задачи работы

1. Приготовить серию растворов ПАВ (олеата калия или другого ПАВ по указанию преподавателя) различной концентрации.
2. Определить парциальный объем и характеристическую вязкость ПАВ в растворе.
3. Рассчитать удельную гидратацию мицелл ПАВ.

Оборудование и реактивы: мерная колба на 100 см³; колбы вместимостью 50 см³; вискозиметр Уббелодде (Оствальда); пипетки на 10 см³; пикнометр; термостат; олеат калия; дистиллированная вода.

Выполнение работы

При определении характеристической вязкости первоначально измеряют время истечения растворителя. Для этого в чистый и сухой вискозиметр Оствальда (рис. 3.3) через трубку 2 наливают 10 см³ растворителя, устанавливают вискозиметр вертикально по отвесу в термостате так, чтобы измерительный шарик был погружен в термостатирующую жидкость и термостатируют 10–15 мин, поддерживая температуру с точностью не менее $\pm 0,1$ °С.

На отводную трубку 3 вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку 2, передавливают растворитель в измерительный шарик 5, а затем – выше измерительного шарика в резервуар. Операцию повторяют 2–3 раза и вновь заполняют растворителем измерительный шарик 5 выше отметки А. Затем при открытой трубке 2 определяют время истечения растворителя. По секундомеру фиксируют

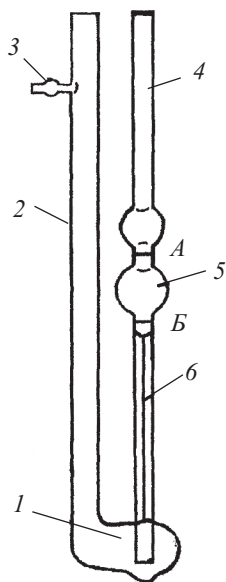


Рис. 3.3. Вискозиметр Оствальда:
1 – резервуар;
2, 3, 4 – трубки;
5 – измерительный шарик;
6 – капилляр;
А, Б – метки

время прохождения мениска растворителя от верхней метки *А* до нижней *Б* измерительного шарика. Время истечения растворителя определяют не менее 5 раз и находят среднее значение. Разброс не должен отличаться более чем на 0,2–0,4 с. Время истечения растворителя должно составлять примерно 80–100 с.

Для приготовления раствора взвешивают на аналитических весах 5 г ПАВ и растворяют в мерной колбе емкостью 100 см³ в 80 см³ растворителя. После полного растворения вещества растворитель доливают до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтр.

Приготавливают серию растворов ПАВ с различной концентрацией (табл. 3.1) и определяют время истечения начиная с раствора меньшей концентрации. В вискозиметр, установленный в термостате, через трубку 2 наливают 10 см³ раствора. После термостатирования в течение 10–15 мин на отводную трубку 3 вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку 2, передавливают раствор в измерительный шарик 5 выше отметки *А*. Затем при открытой трубке 2 определяют время истечения раствора. После измерений вискозиметр промывают 2–3 раза следующим по порядку раствором. После окончания измерений вискозиметр вынимают из термостата и через трубку 2 выливают раствор полимера. Вискозиметр несколько раз промывают растворителем и вновь проверяют время истечения растворителя. Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью до 0,2–0,3 с.

З а м е ч а н и е. Объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным!

Таблица 3.1

Приготовление серии разбавлений

№ раствора	Объем исходного раствора, см ³	Объем добавляемой воды, см ³	Концентрация полученного раствора, г/100 см ³
1	10	0	5,00
2	10	1,5	4,34
3	10	3,5	3,69
4	10	6,0	3,20
5	10	10,0	2,50
6	10	18,0	1,79

Рассчитывают относительную и удельную вязкость по уравнениям

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{где } t \text{ и } t_0 - \text{ время истечения раствора и чистого растворителя})$$

и $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$. Результаты измерений и расчетов вносят в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Результаты измерений и расчетные значения вязкости

№ раствора	С раствора, г/100 см ³	Время истечения t , с	Среднее время истечения t , с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}} / c$, 100 см ³ /г

Величину $[\eta]$ определяют путем экстраполяции на нулевую концентрацию значений приведенной вязкости и логарифмического числа вязкости: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{уд}} / c)$ или $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{отн}} / c)$.

Характеристическую вязкость также можно определить по одной точке, используя уравнение Соломона – Сьюита $[\eta] = \frac{2}{c} \cdot \sqrt{\eta_{\text{уд}} - \ln \eta_{\text{отн}}}$.

З а м е ч а н и е. При работе с растворами ПАВ необходимо проявлять особую осторожность, чтобы не допустить вспенивания раствора и попадания пены в капилляр и шарик 5, что затрудняет измерения. Вводить раствор и растворитель в резервуар 1 необходимо, касаясь кончиком пипетки стенки трубки 3, чтобы жидкость стекала по ней тонкой пленкой. Засасывание раствора в капилляр 6 производят медленно и осторожно. Закончив работу, вискозиметр трижды промывают растворителем, засасывая его выше верхней метки.



Рис. 3.4. Пикнометр

Определяют плотность растворов с помощью пикнометра (рис. 3.4). Чистый сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах. При помощи воронки с оттянутым кончиком или пипетки заполняют его бидистиллятом до метки (по нижней части мениска). Термостатируют пикнометр 15–20 мин при температуре $20 \pm 0,1$ °С, погрузив его выше метки в ультратермостат. Если уровень жидкости после термостатирования не совпадает с меткой, добавляют раствор пипеткой с оттянутым концом или удаляют его избыток с помощью жгутика из фильтровальной бумаги (не следует оставлять даже малых количеств жидкости на стенках в верхней части сосуда, их удаляют

фильтровальной бумагой). Закрыв пикнометр пробкой, его вынимают из термостата, вытирают насухо и взвешивают на аналитических весах до четвертого знака.

Таким же методом заполняют, термостатируют и взвешивают пикнометр с раствором ПАВ в порядке увеличения концентрации.

Для каждого раствора ПАВ рассчитывают его плотность по формуле

$$\rho = d_t' \cdot \rho_0 = \frac{m}{m_0} \cdot \rho_0,$$

где d_t' – относительная плотность раствора по воде при температуре опыта (20 °С); ρ_0 – плотность воды при этой температуре в кг/м³ (находят в справочнике); m_0 и m – масса воды и масса раствора в объеме пикнометра. Результаты определения ρ вносят в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Результаты измерений

Концентрация раствора, кг/м ³	Масса пустого пикнометра, г	Масса пикнометра с жидкостью, г	Масса жидкости, г	Плотность, кг/м ³

Строят график зависимости ρ от c . Находят величину производной $d\rho/dc$ как тангенс угла наклона прямой $\rho = f(c)$. Рассчитывают величину парциального удельного объема по уравнению (3.4).

Рассчитывают удельную гидратацию по формуле (3.3).

В случае неионогенного ПАВ, зная его среднюю молекулярную массу и среднюю степень оксиэтилирования, рассчитывают среднее число молекул воды, связанных с одним эфирным атомом кислорода в полиоксиэтиленовой цепочке.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Поясните, каков физический смысл характеристической вязкости? В каких единицах она измеряется? Одинакова ли гидратация мицелл у различных ПАВ? Будет ли изменяться удельная гидратация мицелл при увеличении концентрации раствора? Чем это обусловлено?

2. Изобразите строение мицеллы, принимая во внимание гидратацию.

3. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 3 или на вопросы 1–9, если не претендуете на получение наивысшего балла.

4. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Литература

Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества / А. А. Амбразон. Л., 1981.
Вережников, В. Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников. Воронеж, 2009.

Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. В. Н. Измайловой. М., 1980.

Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. М., 2004.

Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Глава 4

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Классификация дисперсных систем

Единая классификация дисперсных систем, несмотря на многочисленные попытки ее установить, в настоящее время отсутствует. Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз. Взяв за основу три агрегатных состояния дисперсионной среды – газовое (Г), жидкое (Ж) и твердое (Т), В. Оствальд впервые предложил классифицировать дисперсные системы на три основных типа с подразделением каждого типа на классы по трем агрегатным состояниям дисперсной фазы (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Символ системы	Наименование системы
Газовая	Жидкая	Ж/Г	Туманы
	Твердая	Т/Г	Дымы, пыли
Жидкая	Газовая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии
	Твердая	Т/Ж	Золи, суспензии
Твердая	Газовая	Г/Т	Твердые пены, пористые тела
	Жидкая	Ж/Т	Твердые эмульсии, капиллярные системы
	Твердая	Т/Т	Твердые золи, сплавы

Поскольку необходимым условием образования дисперсной системы является ограниченная растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде, то системы Г/Г обычно не фигурируют в классификации вследствие неограниченной взаимной растворимости газов. При одинаковых агрегатных состояниях фаз наименование систем зависит от размеров частиц дисперсной фазы. Так, грубодисперсные системы (размер частиц 10^{-4} – 10^{-7} м) типа Т/Ж носят название суспензий, типа Ж/Ж – эмульсий, к типу Т/Г относят порошки и пыли различного происхождения. Общее название высокодисперсных систем (размер частиц 10^{-7} – 10^{-9} м) – золи. Высокодисперсные системы с газовой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой относят к аэрозолям и называют дымами. В случае жидкой дисперсной фазы аэрозоли называют туманами. Высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой – это лиозоли. Лиозоли или коллоидные растворы, в зависимости от химического состава их дисперсионной среды, принято разделять на гидрозоли, если дисперсионной средой является вода, и органозоли, если дисперсионной средой является какая-либо органическая жидкость.

Здесь следует отметить, что термин «коллоидные растворы» хотя и является устоявшимся и часто используемым, нельзя признать абсолютно правильным, поскольку раствор – это гомогенная система, а так как лиозоли гетерогенны, то по отношению к ним корректнее употреблять термин «коллоидные системы». Среди объектов коллоидной химии термин «коллоидные системы» применяется, как правило, для обозначения дисперсных систем с размером частиц от 1 нм до 1 мкм. При этом часто, как дань исторической традиции, а также для краткости, употребляют предложенный Т. Грэмом вариант «коллоиды». Термин «коллоид» относится к любому веществу независимо от его химического состава, структуры, геометрической формы, агрегатного состояния, если, по крайней мере, один из его размеров менее 1 мкм, но более 1 нм.

Для систем с жидкой дисперсионной средой пригодна классификация по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Г. Фрейндлих предложил называть системы, в которых сильно выражено взаимодействие фаз, лиофильными (гидрофильными в случае воды), а системы со слабым взаимодействием – лиофобными (гидрофобными). Под взаимодействием фаз дисперсной системы он понимал процессы сольватации (гидратации), т. е. образование сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы.

Кроме того, все дисперсные системы можно разделить на два класса – свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы кинетически

самостоятельны, поскольку не связаны между собой (суспензии, эмульсии, золи), и связнодисперсные, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно (капиллярно-пористые тела или капиллярные системы, гели, пены).

§ 2. Виды устойчивости коллоидных систем

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равновесного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Проблема устойчивости дисперсных систем является едва ли не самой важной и сложной в коллоидной химии, поскольку именно устойчивость и факторы, на нее влияющие, определяют возможность существования коллоидной системы как таковой. Кроме того, существует резкое различие в отношении устойчивости между двумя основными классами коллоидных систем: лиофильными и лиофобными коллоидами.

Структурные единицы дисперсной фазы как лиофобных, так и лиофильных коллоидов называются *мицеллами*. Однако между ними существует принципиальное различие. Мицеллы типичных лиофобных зольей состоят из нерастворимых в данной среде микрокристаллов вещества дисперсной фазы (агрегатов), окруженных двойным электрическим слоем ионов. На поверхности агрегата избирательно адсорбируются потенциалопределяющие ионы. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами является частицей твердой фазы, и его называют ядром. Под действием электростатических сил к ядру притягиваются ионы противоположного знака – противоионы. Они компенсируют заряд ядра. Часть противоионов, наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающей его поверхность. Эти ионы образуют адсорбционный слой и прочно удерживаются у поверхности ядра не только за счет электростатических, но еще и вандерваальсовых сил. Остальные противоионы слабее связаны с ядром и располагаются в жидкой фазе диффузно, а поэтому носят название диффузного слоя. В водных растворах мицеллы обычно окружены ориентированными молекулами воды – гидратной оболочкой.

Мицеллы лиофильных коллоидов представляют собой ассоциированный комплекс молекул (или ионов) ряда веществ (например, мыл), имеющих ярко выраженную асимметрию строения. Молекулы этих веществ обычно состоят из двух частей – длинного углеродного радикала и полярной группы. В водных растворах такие дифильные молекулы вследствие межмолекулярных взаимодействий ориентированы так, что углеводородные цепи

образуют внутреннее жидкообразное гидрофобное ядро мицеллы, а наружная поверхность ее состоит из гидратированных полярных групп. В случае если полярная часть представлена ионами, то на поверхности ядра формируется двойной электрический слой. Гидратация ионов также имеет место.

Наиболее распространенный класс коллоидных систем – лиофобные коллоиды – отличается термодинамической нестабильностью и склонностью к коагуляции, в то время как лиофильные коллоиды характеризуются термодинамической устойчивостью. Коагуляция представляет собой процесс слипания частиц дисперсной фазы. В более широком смысле под коагуляцией понимают потерю дисперсной системой устойчивости. Н. Песков предложил различать агрегативную устойчивость как способность системы противостоять агрегации частиц и седиментационную (кинетическую) устойчивость как способность противостоять седиментации (оседанию) частиц, т. е. устойчивость по отношению к силе тяжести. Б. Дерягин дополнил представление о различных видах устойчивости коллоидных систем понятием фазовой устойчивости. Потеря агрегативной устойчивости в результате объединения частиц может завершиться потерей системой седиментационной устойчивости или привести к образованию сплошной структурированной системы, обладающей фазовой устойчивостью.

Факторы агрегативной устойчивости подразделяются на термодинамические и кинетические. К термодинамическим относятся электростатический (обусловлен действием электростатических сил отталкивания), адсорбционно-сольватный (обусловлен снижением поверхностного натяжения) и энтропийный (обусловлен участием частиц в броуновском движении). К кинетическим факторам, снижающим скорость агрегации частиц, относятся структурно-механический (образование на поверхности частиц защитных пленок за счет сольватных слоев или адсорбированных молекул стабилизатора) и гидродинамический (изменение вязкости дисперсионной среды).

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обусловлена действием совокупности факторов, основными из которых являются электростатический и структурно-механический.

§ 3. Получение лиозолей

Для их получения и длительного существования требуются следующие неперенные условия:

1) наличие двух взаимно нерастворимых компонентов как условие образования двух фаз – дисперсной фазы и дисперсионной среды;

2) достижение коллоидной степени дисперсности (дисперсность – величина, обратная размеру частиц) вещества дисперсной фазы;

3) наличие стабилизатора в виде небольшой добавки чаще всего электролита для сообщения коллоидным частицам одноименных зарядов как условия устойчивости золя.

В зависимости от того, какими путями достигается коллоидная степень дисперсности вещества дисперсной фазы, методы получения зольей могут быть подразделены на две группы:

1. Методы диспергирования (раздробления), если коллоидная степень дисперсности достигается путем раздробления грубодисперсного вещества. В этом случае происходит диспергирование макрофазы вещества с увеличением площади ее поверхности.

2. Методы конденсации, если коллоидная степень дисперсности достигается, наоборот, за счет соединения атомов, ионов и молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров, т. е. порядка 1 нм – 1 мкм. В этом случае происходит образование новой фазы в пересыщенных системах.

Методы диспергирования, в свою очередь, делятся:

1) на механические, которые заключаются в энергичном и продолжительном растирании, размалывании, распылении и прочих чисто механических приемах раздробления вещества дисперсной фазы и в последующем (одновременном) смешивании его с жидкостью, служащей дисперсионной средой, и добавлении стабилизатора;

2) электрические, которые предполагают распыление металла, служащего электродом (катодом) в вольтовой дуге, образуемой при сближении электродов внутри дисперсионной жидкости. Так получают гидрозолы благородных металлов (золота, платины, серебра);

3) физические, которые заключаются в дроблении вещества, находящегося в дисперсионной среде, под действием ультразвуковых волн (с частотой 10^5 – 10^6 Гц).

4) химические, к которым можно отнести метод пептизации. Его сущность заключается в том, что прибавление к свежеполученному в результате химической реакции рыхлому осадку диспергируемого вещества небольших количеств пептизатора (чаще всего электролита) уменьшает взаимодействие между частицами осадка (например, путем сообщения им зарядов или повышения их сольватации) и облегчает их отделение друг от друга и перевод во взвешенное состояние (состояние золя).

Методы конденсации весьма разнообразны и наиболее употребительны на практике. Среди них можно выделить:

1) физико-химический метод замены растворителя заключается в замене одной дисперсионной среды, с которой вещество дисперсной фазы

образует молекулярный раствор, другой, в которой это вещество не растворимо. Так, например, при вливании спиртового раствора канифоли в большое количество воды, в которой канифоль не растворима, образуется опалесцирующий золь;

2) физический метод конденсации паров, разработанный С. Рогинским и А. Шальниковым, состоит в том, что при испарении в вакууме вещества, образующие две фазы, совместно конденсируются на охлажденной поверхности. Таким образом, могут быть получены золи высокой чистоты, например органозоли Na, K, Hg, гидрозоли Hg, Cd, P, S;

3) химические методы заключаются в образовании труднорастворимого вещества в результате химической реакции, протекающей в жидкой фазе, которая в дальнейшем служит дисперсионной средой. Стабилизатором обычно является одно из вступающих в реакцию веществ, которое взято в избытке.

§ 4. Диализ коллоидных систем

Как правило, золи, полученные путем химической конденсации, содержат электролиты, которые могут дестабилизировать золь. Для очистки коллоидного раствора от примесей электролитов применяется метод, называемый *диализом*. Сущность диализа заключается в том, что коллоидный раствор с содержащимися в нем примесями электролитов отделяется от чистого растворителя (вода) полупроницаемой перегородкой (мембраной). Движущей силой диализа является градиент концентраций. Молекулы и ионы, обладающие способностью к проницаемости через такую перегородку, переходят в растворитель, пока не установится равновесие между концентрацией молекул и ионов по обе стороны перегородки. Обновляя все время растворитель, добиваются очистки золя от примесей.

Для диализа обычно применяют полупроницаемые перегородки, в качестве которых используют коллоидные, ацетилцеллюлозные пленки, целлофан и др. Простой диализатор (рис. 4.1) для очистки коллоидного раствора представляет сосуд, у которого вместо дна прикреплена мембрана.

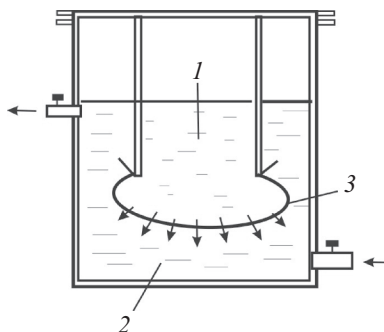


Рис. 4.1. Диализатор:
1 – очищаемая жидкость; 2 – дистиллированная вода; 3 – мембрана

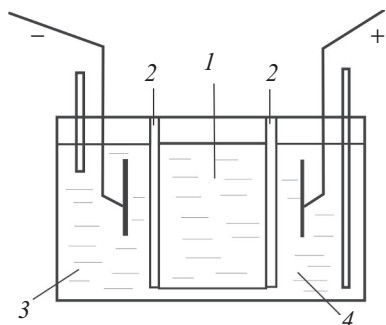


Рис. 4.2. Схема электродиализатора:
1 – очищенная жидкость; 2 – мембраны; 3 – катодное пространство; 4 – анодное пространство

В сосуд примерно до половины наливают коллоидный раствор, подлежащий очистке, после чего сосуд с золей погружают в сосуд, наполненный чистой водой или той же жидкостью, в которой приготовлен золь. Чтобы содержимое диализатора сообщалось с чистым растворителем только через поры мембраны, необходимо, чтобы мембрана плотно прилегала к краям сосуда. Следует иметь в виду, что в результате диализа происходит разбавление золя за счет осмотического переноса воды через мембрану.

В целях ускорения диализа иногда применяют *электродиализ*. В электродиализаторах диализ проводится под воздействием постоянного электрического тока. Устройство электродиализатора показано на рис. 4.2.

Еще одним методом очистки золей от примесей электролитов является ультрафильтрация – баромембранный процесс, движущей силой которого является градиент давления. Ультрафильтрация осуществляется в специальных устройствах – ячейках, снабженных мембраной с размером пор от 1 нм до 0,05 мкм. В результате ультрафильтрации происходит очистка золя от ионов электролита и его концентрирование, за счет того что мембрана проницаема не только для ионов, но и молекул воды.

§ 5. Коагуляция и ее факторы

Коагуляция представляет собой процесс укрупнения коллоидных частиц в золях путем их слипания, происходящий под влиянием внешних воздействий. Потеря агрегативной устойчивости может осуществляться и за счет изотермической перегонки (переноса вещества от мелких частиц к крупным), однако коагуляция является более распространенным случаем.

В процессе коагуляции различают две стадии:

а) скрытую, когда непосредственно невооруженным взглядом еще нельзя наблюдать каких-либо внешних признаков происходящих изменений в золе, а можно лишь констатировать начавшийся процесс укрупнения частиц, например, при помощи ультрамикроскопа;

б) явную коагуляцию можно видеть уже и невооруженным глазом: по изменению цвета, помутнению, усилению опалесценции и выпадению осадка или образованию геля.

Факторы, вызывающие коагуляцию золей весьма разнообразны. Коагуляция лиофобных коллоидных растворов наступает под влиянием повышения температуры или замораживания, действия света, высокочастотных колебаний в ультразвуковом поле, встряхивания, перемешивания, при добавлении электролитов и т. п. Наиболее важным фактором коагуляции таких систем является действие электролитов. Электролиты, добавляемые к зоям, чрезвычайно быстро и резко влияют на толщину двойного электрического слоя и на электрокинетический потенциал, который является одним из факторов устойчивости гидрофобных коллоидных систем.

§ 6. Коагуляция лиофобных золей электролитами

Различают два типа электролитной коагуляции коллоидных систем:

1) нейтрализационную, происходящую в результате снижения поверхностного потенциала частиц;

2) концентрационную, протекающую вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя (потенциал поверхности в этом случае не изменяется).

Нейтрализационная электролитная коагуляция характерна для коллоидных систем, содержащих слабо заряженные частицы. Концентрационная коагуляция обычно наблюдается в сильно заряженных дисперсных системах.

В соответствии с теорией ДЛФО зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между частицами имеет два минимума; разделяющий их максимум соответствует потенциальному барьеру коагуляции. Введение электролита снижает высоту потенциального барьера (рис. 4.3), но при небольших концентрациях электролита энергетический барьер остается достаточно велик и коагуляция частиц не происходит. Снижение высоты барьера соответствует началу медленной коагуляции (когда не все соударения частиц эффективны, т. е. завершаются их слипанием). При снижении барьера до нуля начинается быстрая коагуляция (все соударения частиц эффективны).

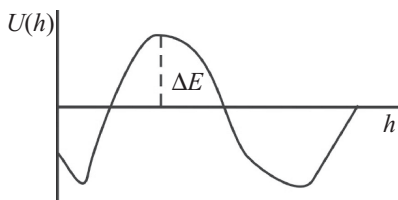


Рис. 4.3. Зависимость энергии взаимодействия U двух частиц от расстояния между ними h

Это явление наступает при введении определенного для данной системы количества электролита, соответствующего порогу коагуляции.

В 1882 г. Г. Шульце показал, что коагулирующей способностью обладает один из ионов добавляемого электролита (ион-коагулятор). Коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает с увеличением его заряда (правило Шульце). Несколько позже М. Гарди нашел, что заряд коагулирующего иона всегда противоположен заряду коллоидной частицы (правило Гарди).

Эти закономерности впоследствии были подтверждены другими исследователями и сегодня известны как правило Шульце – Гарди: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора. Критическое значение концентрации, при котором данный электролит вызывает коагуляцию, называют порогом коагуляции. Его выражают в ммоль/дм³ или моль/дм³. Величину, обратную порогу коагуляции, называют коагулирующей способностью. Необходимо иметь в виду, что величина порога коагуляции зависит от ряда условий: момента его фиксирования после внесения электролита, метода наблюдения, концентрации исследуемого золь и т. д. У ионов одинаковой валентности порог коагуляции снижается с увеличением радиуса иона. Например, в соответствии с величинами порогов коагуляции ионы щелочных металлов располагают в следующий ряд:



Этот ряд известен как лиотропный, поскольку положение ионов в нем определяется степенью их гидратации, т. е. способностью связывать жидкость. Чем больше гидратация катиона, тем слабее его коагулирующее действие, т. е. больше порог коагуляции. При этом предполагается, что электролиты, использованные для определения порогов коагуляции, имеют одинаковый анион. Анионы также можно расположить в лиотропный ряд, но разница в их коагулирующей способности незначительна.

Ионы трех- и четырехвалентных металлов, например Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} при добавлении их к золю во всевозрастающих концентрациях ведут себя совершенно особым образом: сначала по достижении порога коагуляции они, как и все ионы, вызывают коагуляцию золь (первая зона коагуляции), но при дальнейшем увеличении концентрации, наоборот, возрастает устойчивость золь и коагуляция отсутствует (зона устойчивости); наконец, при еще более высоких концентрациях вновь наступает коагуляция (вторая зона коагуляции). Такое чередование коагуляции с ее отсутствием и получило название явления неправильных рядов или чередования зон коагуляции. Это явление, связанное с перезарядкой коллоидных частиц, вызываемой ионами, имеющими высокий заряд и небольшие размеры, хорошо иллюстрирует рис. 4.4.

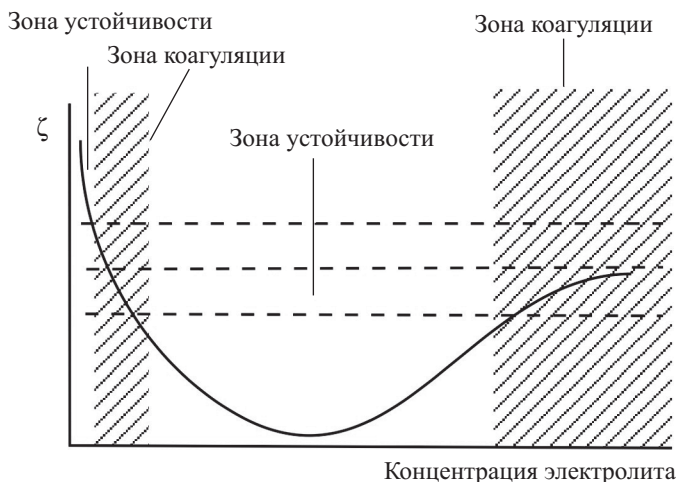


Рис. 4.4. Изменение ζ -потенциала в случае явления неправильных рядов

Процесс коагуляции осложняется, если применять смесь электролитов. Коагулирующая способность смесей электролитов, из которых каждый вызывает коагуляцию золь при определенной концентрации, не всегда аддитивна. В сравнительно редких случаях каждый электролит действует согласно своей коагулирующей способности и их действия суммируются, т. е. наблюдается *аддитивность* коагулирующего действия.

Чаще же наблюдается снижение коагулирующей способности активности одного электролита другим. Подобное взаимодействие называют *антагонизмом ионов*. *Сенсибилизация* – явление, обратное антагонизму, когда коагулирующее действие каждого из ионов-коагуляторов в присутствии другого иона-коагулятора в смеси повышается.

Для предотвращения агрегации частиц и защиты гидрозолей от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения и коллоидные ПАВ, растворимые в воде, например белки, мыла, крахмал, декстрин. Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных пленок и связано как с уменьшением межфазного натяжения, так и со структурно-механическими свойствами поверхностных слоев.

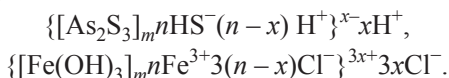
Защитная способность полимеров или ПАВ относительно выбранного золь характеризуется защитным числом – количеством вещества,

требуемого для стабилизации единицы объема золя. Защитное число S (г/л золя) вычисляют по формуле

$$S = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{защ}}}{V},$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация раствора стабилизатора, г/дм³; $V_{\text{защ}}$ – объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, см³; V – общий объем системы, см³.

При сливании золь с противоположно заряженными частицами происходит их электростатическое притяжение и, как следствие, агрегация частиц. Это явление получило название *взаимной коагуляции*. Например, для коагуляции золь сульфида мышьяка (частицы имеют отрицательный заряд) необходимо прибавить золь гидроксида железа (положительный заряд частиц):



Полная коагуляция происходит при определенном соотношении между зольями. Электростатическое притяжение – не единственная причина взаимной коагуляции. Вероятно, между частицами возникает адсорбционное и химическое взаимодействие, поскольку известны случаи коагуляции одноименно заряженных золь, различающихся природой дисперсной фазы и составом ионной атмосферы.

Контрольные вопросы

1. Что такое устойчивость коллоидной системы? Какие виды устойчивости вам известны?
2. Какие существуют методы получения коллоидных систем?
3. Что такое мицелла в случае лиофильных и лиофобных коллоидных систем? Приведите конкретные примеры.
4. Что такое коагуляция? Какие факторы, вызывающие коагуляцию, вам известны?
5. С потерей системой какого типа устойчивости связано явление коагуляции?
6. Какую из стадий коагуляции можно наблюдать невооруженным глазом?
7. Как называется явление повышения коагулирующего действия иона-коагулятора в присутствии другого иона-коагулятора?
8. Чем определяется коагулирующая способность ионов по отношению к некоторому золю?

9. Что такое порог коагуляции?
10. Что такое взаимная коагуляция?
11. На чем основано стабилизирующее действие полимеров?
12. Что такое защитное число? Как его определяют?
13. Поясните смысл терминов «золотое число», «рубиновое число», «сенсibilизация».

Литература

Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. М., 1990.

Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. СПб., 2010.

Лабораторная работа 6. ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ И ВЗАИМНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

Задачи работы

1. Приготовить золь гидроксида железа методом химической конденсации и провести его диализ.
2. Определить пороги коагуляции приготовленного золя электролитами.
3. Провести взаимную коагуляцию золью гидроксида железа и берлинской лазури и описать наблюдаемые явления.

Оборудование и реактивы: коническая колба на 250 см³; мерный цилиндр на 100 см³; конические колбы на 100 см³; пипетки на 10 см³; бюретки на 25 см³; пробирки химические, штатив для пробирок; плитка электрическая; 2%-ный водный раствор хлорида железа(III); 0,01 моль-экв/дм³ раствор K₄[Fe(CN)₆]; 0,05 моль-экв/дм³ раствор K₂SO₄; 0,1 моль-экв/дм³ KCl; золь берлинской лазури Fe₄[Fe(CN)₆]₃; дистиллированная вода.

Выполнение работы

Приготовление золя гидроксида железа. В конической колбе нагревают до кипения 85 см³ дистиллированной воды. Не снимая колбы с плитки, в кипящую воду приливают по каплям 15 мл 2%-ного раствора хлорида железа(III). После нескольких минут кипячения в результате гидролиза получается красно-коричневый золь гидроксида железа(III).

При охлаждении реакция идет в обратную сторону. Поэтому полученный гидрозоль рекомендуется еще горячим подвергнуть диализу.

В диализатор наливают коллоидный раствор гидроксида железа и опускают в дистиллированную воду. Через каждые 15–20 мин определяют наличие ионов хлора в воде, находящейся во внешнем сосуде.

Эту воду время от времени заменяют новой, достигая таким образом наиболее полного удаления ионов хлора. По понятным причинам менять наружную воду в начале диализа следует чаще, чем в конце. Диализ заканчивают, когда качественная реакция на ион хлора дает отрицательный результат.

Определение порога коагуляции золя гидроксида железа растворами электролитов, выбранными по указанию преподавателя. Работа проводится с золем гидроксида железа, полученным вышеописанным методом. Рассмотрим определение порога коагуляции при добавлении к золю раствора K_2SO_4 с концентрацией $0,05$ моль-экв/дм³. В пять чистых пробирок наливают из бюретки по 4 см^3 испытуемого золя, раствор соли K_2SO_4 разбавляют дистиллированной водой в отношении 1:5; 1:10; 1:15; 1:20; 1:25 и в каждую из пробирок с золем добавляют по 1 см^3 раствора различной концентрации.

После прибавления раствора соли K_2SO_4 пробирки несколько раз встряхивают; группируют по концентрации добавленной соли, располагая их в штативе в ряд от низкой концентрации к высокой. Отмечают пробирки, в которых наступила коагуляция.

Затем готовят вторую серию из пяти разбавлений соли так, чтобы концентрация растворов находилась между двумя значениями концентраций, где произошла коагуляция и где она не наступила. Вторично замечают пробирку с наименьшим количеством соли, где наступила явная коагуляция.

Результаты наблюдения коагуляции записывают в табл. 4.2. Наличие коагуляции отмечают знаком «+», отсутствие коагуляции знаком «-».

Таблица 4.2

Результаты наблюдения коагуляции

Соль	Первая серия разбавлений				
	1:25	1:20	1:15	1:10	1:5
K_2SO_4	—	—	+	+	+
Соль	Вторая серия разбавлений				
	1:14	1:13	1:12	1:1	
K_2SO_4	—	+	+	+	

Вычисление порога коагуляции производится исходя из значения начальной концентрации раствора соли при смешении его с золем. Так, например, если начальная концентрация раствора составляет $0,05$ моль-экв/дм³, порог

коагуляции отвечает разбавлению 1:18 и при смешении с золем раствор соли разбавляется в отношении 1:4, то порог коагуляции равен

$$\frac{0,05}{(1+18)(1+4)} = 0,0005 \text{ моль-экв/дм}^3.$$

Проведение взаимной коагуляции. Готовят одиннадцать пронумерованных пробирок. В каждую из них из бюретки в соответствии с табл. 4.3 наливают золь гидроксида железа, частицы которого заряжены положительно. В качестве золя с отрицательно заряженными частицами используют золь берлинской лазури, который перед применением фильтруют через бумажный фильтр. Собранный фильтрат золя берлинской лазури разбавляют дистиллированной водой в 10–12 раз, наливают в бюретку. Затем этот золь вливают во все пробирки в количестве, указанном в табл. 4.3, т. е. столько, чтобы общий объем жидкости в каждой пробирке равнялся 10 см^3 , и тщательно взбалтывают.

Через 30 мин после сливания растворов в табл. 4.3 отмечают коагуляцию (полная, неполная) и цвет жидкости над осадком. Как видно из табл. 4.3, десятая и одиннадцатая пробирки – контрольные, в остальных девяти будет происходить коагуляция.

Таблица 4.3

Степень коагуляции и цвет жидкости под осадком

Используемые золи, см^3	Номер пробирки										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Золь оксигидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	10
Золь берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	0
Степень коагуляции											
Окраска жидкости над осадком											

Если в большинстве (или во всех) пробирок жидкость окрашена в цвет одного из золей, это указывает на относительно большую концентрацию этого золя. Разбавив золь при повторном опыте, получают полную взаимную коагуляцию.

Задания к работе

1. Поясните, для чего необходим диализ. Что происходит при этом с золем?
2. Изобразите строение мицеллы золя гидроксида железа, принимая во внимание реакцию его получения.

3. Изобразите строение мицеллы золя берлинской лазури. Поясните, можно ли по окраске этого золя определить, какой ион является потенциалоопределяющим.

4. Поясните, как происходит взаимная коагуляция зольей гидроксида железа и берлинской лазури.

5. Ответьте на вопросы 1–13 в конце гл. 4 или на вопросы 1–12, если вы не претендуете на получение наивысшего балла.

6. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Лабораторная работа 7. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛЕЙ

Задачи работы

1. Приготовить золь гидроксида железа методом химической конденсации.

2. Определить порог коагуляции приготовленного золя электролитами Na_2SO_4 и AcONa .

3. Стабилизировать золь гидроксида железа желатином и определить защитное число желатина.

Оборудование и реактивы: коническая колба на 250 см^3 ; мерный цилиндр на 100 см^3 ; пипетки Мора на 5 см^3 и 10 см^3 ; пробирки химические; штатив для пробирок; плитка электрическая; фотоэлектроколориметр; секундомер; 2%-ный водный раствор хлорида железа(III); 0,0125 моль-экв/ дм^3 раствор Na_2SO_4 ; 1 моль-экв/ дм^3 раствор AcONa ; 0,01%-ный раствор желатина; дистиллированная вода.

Выполнение работы

Приготовление золя гидроксида железа. В конической колбе нагревают до кипения 85 см^3 дистиллированной воды. Не снимая колбы с плитки, в кипящую воду приливают по каплям 15 мл 2%-ного раствора хлорида железа(III). После нескольких минут кипячения в результате гидролиза получается красно-коричневый золь гидроксида железа(III). Охлаждают золь до комнатной температуры.

Определение порога коагуляции золя гидроксида железа растворами электролитов Na_2SO_4 и AcONa . В десять пробирок наливают определенные количества золя, дистиллированной воды и электролита таким образом, чтобы общий объем содержимого пробирок составил 20 см^3 (объемы компонентов V представлены в табл. 4.4). Добавление электролита осуществляют в каждом случае за 2 мин перед измерением оптической плотности растворов. Затем измеряют оптическую плотность золя при длине волны 610 нм (оранжевый светофильтр) и вносят полученные данные в табл. 4.4.

Таблица 4.4

**Оптическая плотность золя гидроксида железа
с добавками электролита**

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V золя, см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V воды, см ³	10	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
V раствора электролита, см ³	0,0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,6	5,0
Оптическая плотность										

Строят зависимости оптической плотности золя от концентрации обоих электролитов. Порог электролитной коагуляции устанавливают для двух электролитов по точке начала выхода кривой зависимости оптической плотности золя от концентрации электролита на плато. Рассчитывают порог коагуляции по формуле $C_k = C_{эл} \cdot V_{эл} / V_{золя}$.

Определение защитного числа желатина. Как и при исследовании коагуляции, общий объем проб должен быть одинаковым и составлять 20 см³. В пробирках смешивают золь, дистиллированную воду, раствор желатина. Электролит-коагулятор Na₂SO₄ добавляют через 10–15 мин после введения желатина (для адсорбции желатина на частицах золя). Измерение оптической плотности проводят через 2 мин после добавления электролита. Полученные данные вносят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

**Оптическая плотность золя гидроксида железа,
стабилизированного желатином, после добавления электролита**

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V золя, см ³	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V воды, см ³	0,5	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
V раствора желатина, см ³	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
V раствора электролита, см ³	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Оптическая плотность										

Строят график зависимости оптической плотности раствора золя от объема добавленного раствора стабилизатора. Находят значение объема добавленного раствора желатина, после которого оптическая плотность

золя перестает уменьшаться. Защитное число желатина в г/дм³ находят по формуле $S = C_{\text{ж}} \cdot V_{\text{ж}} / V_{\text{золя}}$.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Поясните, как происходит стабилизация золя гидроксида железа при добавлении раствора желатина? Укажите химический состав желатина?

2. Сравните пороги коагуляции для двух исследованных электролитов. Объясните наблюдаемые различия.

3. Ответьте на вопросы 1–13 в конце гл. 4 или на вопросы 1–12, если вы не претендуете на получение наивысшего балла.

4. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Лабораторная работа 8. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Задачи работы

1. Освоить методику проведения седиментационного анализа суспензий с помощью седиментометра Фигуровского.

2. Провести анализ суспензии указанного преподавателем вещества и представить экспериментальные данные в виде интегрального и дифференциального распределения частиц по размерам.

3. Изучить влияние ПАВ на седиментационную устойчивость суспензий: а) концентрации ПАВ для гидрофильной или гидрофобной суспензии; б) времени, проходящего от момента добавления ПАВ до начала седиментационного анализа; в) вида полимера для гидрофобной суспензии.

4. Провести седиментационный анализ суспензии до и после добавления в нее коагулянта и (или) флокулянта.

Теоретическая часть

Седиментационный анализ дисперсности. Анализ дисперсности веществ и материалов люди проводили с давних времен. Еще в далеком прошлом было известно влияние дисперсности на кроющую способность и яркость красок, на вкусовые качества муки, на качество мелкозернистого кирпича и картона. В настоящее время дисперсность служит одним из основных технологических параметров веществ и материалов во многих производствах. Разработаны различные методы дисперсионного анализа (методы изучения дисперсного состава системы), из которых наиболее простым и распространенным является *седиментационный*.

Принцип седиментационного метода анализа дисперсности состоит в измерении скорости осаждения (седиментации) частиц в жидкой среде.

По скорости осаждения на основании соответствующих уравнений рассчитывают размер частиц. Метод позволяет определить распределение частиц по размерам. Седиментационный метод анализа дисперсности в гравитационном поле применяют для анализа микрогетерогенных и некоторых грубодисперсных систем. Метод позволяет определить размер частиц, радиусы которых лежат в пределах от 1 до 100 мкм. Такой размер имеют частицы в суспензиях, эмульсиях, порошках, т. е. в дисперсных системах наиболее распространенных в различных отраслях промышленности.

Оседание частиц сферической формы в гравитационном поле в жидкости происходит под действием силы тяжести, величина которой с учетом гидростатической поправки равна

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0),$$

где r – радиус частицы; ρ – плотность вещества частицы; ρ_0 – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения.

Оседанию частиц противодействует сила вязкого сопротивления среды (сила трения), определяемая законом Стокса:

$$F_{тр} = 6\pi r \eta U_{сед},$$

где η – вязкость жидкости; $U_{сед}$ – скорость движения частицы (скорость седиментации).

Вначале под действием постоянной силы F_g частица движется равноускоренно, так как F_g больше $F_{тр}$, по мере увеличения скорости растет сила вязкого сопротивления среды $F_{тр}$, к некоторому моменту времени эти силы уравниваются и частица начинает двигаться с постоянной скоростью $U_{сед}$. Из равенства $F_g = F_{тр}$:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) = 6\pi r \eta U_{сед}$$

можно установить зависимость между скоростью оседания частицы и ее радиусом:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U_{сед}}{2(\rho - \rho_0)g}} \text{ или } r = K\sqrt{U_{сед}},$$

где $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$ – величина, постоянная для данных условий опыта.

Как уже упоминалось выше, седиментационный анализ применим для систем, содержащих частицы с радиусами в пределах 1–100 мкм.

При оседании более крупных частиц в маловязких средах, например в воде, необходимо учитывать отклонения от уравнения Стокса, связанные с турбулентным обтеканием частиц средой, а также вводить поправку на ускорение движения частиц в начале седиментации. На оседание же частиц с размерами в доли микрометра и менее существенно влияют диффузионные явления.

Принцип седиментационного анализа удобно рассмотреть на примере монодисперсных систем, которые служат хорошей простейшей моделью для изучения седиментации. В монодисперсной системе все частицы имеют одинаковые размеры и оседают с одинаковой скоростью. При этом масса осевших частиц увеличивается с постоянной скоростью. Если $m_{\text{общ}}$ – общая масса дисперсной фазы, H – первоначальная высота столба суспензии, например в цилиндре, то $m_{\text{общ}} / H$ – масса дисперсной фазы в объеме, приходящаяся на единицу высоты столба суспензии. При скорости осаждения частиц $U_{\text{сед}}$ в течение времени τ вещество осядет из столба с высотой $U_{\text{сед}} \cdot \tau$, и масса осевшего вещества составит

$$m = \frac{m_{\text{общ}}}{H} U_{\text{сед}} \tau.$$

Это уравнение описывает кинетику седиментации монодисперсных систем. Графически зависимость представлена на рис. 4.5. Точке B соответствует окончание процесса седиментации, и в последующие моменты времени масса осевших частиц не изменяется. Тангенс угла наклона прямой характеризует скорость оседания частиц дисперсной фазы.

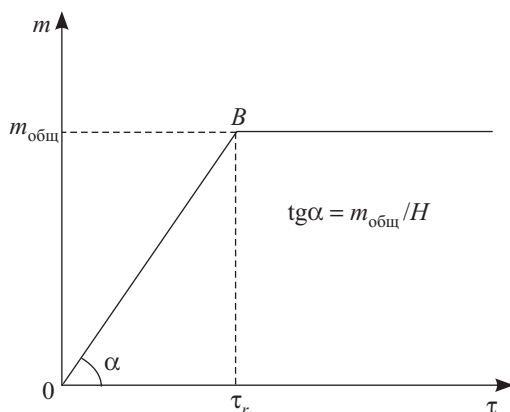


Рис. 4.5. Кривая накопления осадка для монодисперсной системы

Радиус частиц определяется по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H m}{2g(\rho - \rho_0)m_{\text{общ}}\tau}}.$$

При $\tau = \tau_r$ и $m = m_{\text{общ}}$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)\tau}} = K \sqrt{\frac{H}{\tau_r}}. \quad (4.1)$$

Определяя экспериментально зависимость массы осевшего осадка от времени, можно рассчитать размер частиц.

Оседание частиц бидисперсной системы (суспензии), имеющей две фракции частиц – мелкие и крупные, можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных суспензий (рис. 4.6).

Если кинетика оседания крупных частиц выражается прямой OB , а мелких – прямой OC , то для бидисперсной суспензии эта зависимость имеет вид ломаной линии OB_1C_1 , которая получается суммированием ординат этих прямых. Линия OB_1C_1 имеет точки перегиба B_1 и C_1 , абсциссы которых τ_1 и τ_2 соответствуют временам полного оседания крупных и мелких частиц, по которым на основании уравнения (4.1) и находят их радиусы r_1 и r_2 .

По графику кинетики оседания (накопления осадка) можно найти также и относительное содержание крупных и мелких частиц в данной бидисперсной системе. Отрезки ординат OO_1 и O_1O_2 равны массе крупных (m_1) и мелких (m_2) частиц соответственно.

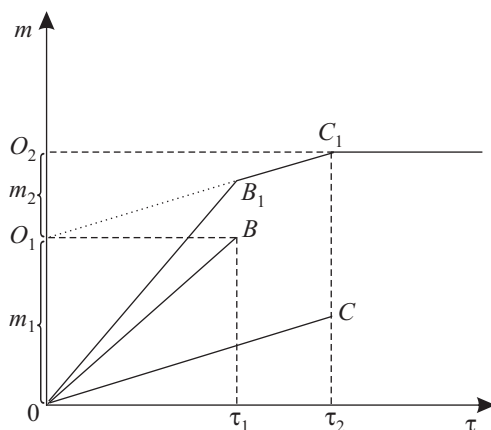


Рис. 4.6. Кривая накопления осадка для бидисперсной системы

Аналогичный график можно построить и для тридисперсной системы (рис. 4.7). График будет иметь три точки перегиба, соответствующие временам τ_1 , τ_2 и τ_3 окончания оседания частиц с радиусами r_1 , r_2 и r_3 . Их массы также определяются длинами отрезков $OO_1 = m_1$, $O_1O_2 = m_2$ и $O_2O_3 = m_3$.

В случае полидисперсной системы, содержащей частицы различных размеров, которые оседают независимо друг от друга и движутся с разными скоростями, график кинетики оседания имеет большое число изломов и выражается кривой, представляющей собой предел ломаной линии с бесконечно малыми отрезками (рис. 4.8). Такая кривая называется *седиментационной*, получается опытным путем и выражает зависимость массы осевших частиц от времени $m = f(\tau)$.

Для полидисперсной системы (рис. 4.8) в начале кривой $OBDCEFGK$ имеется прямолинейный участок OB , так как в начальный период времени частицы всех размеров оседают равномерно (но с различными скоростями) до тех пор, пока не осядут самые крупные частицы (точка B). С этого момента времени $\tau_{\min}$ скорость накопления осадка уменьшается, а прямая переходит в кривую.

По времени $\tau_{\min}$ рассчитывается радиус самых крупных частиц $r_{\max}$, которые оседают полностью, пройдя путь H – полную высоту столба суспензии.

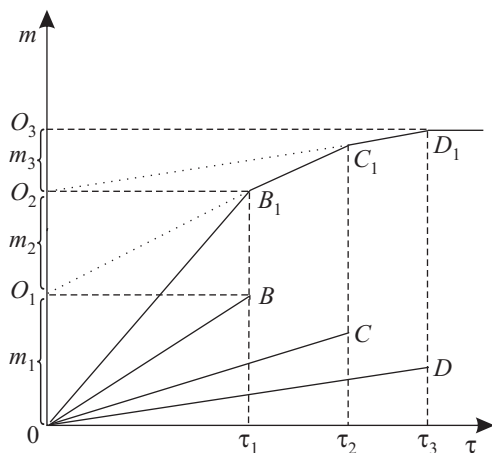


Рис. 4.7. Кривая накопления осадка для тридисперсной системы

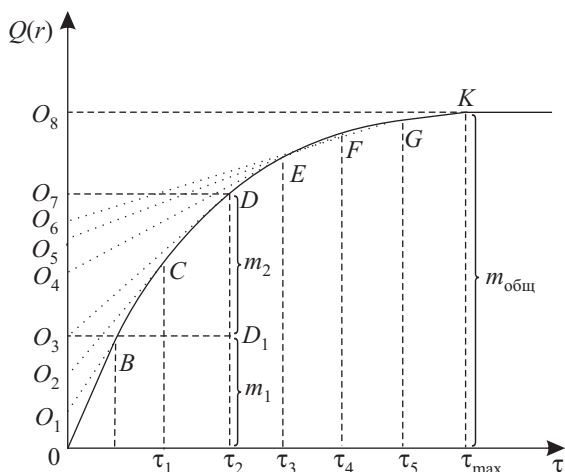


Рис. 4.8. Кривая накопления осадка для полидисперсной системы

Время $\tau_{\min}$ определяется по графику путем проведения касательной к седиментационной кривой, проходящей через начало координат. Касательная должна совпадать с начальным прямолинейным участком кривой. Из точки отрыва касательной от седиментационной кривой (точка B) опускается перпендикуляр на ось абсцисс и находится время $\tau_{\min}$. При временах $\tau > \tau_{\max}$ кривая оседания полидисперсной системы также переходит в прямую, точка перехода K соответствует окончанию процесса оседания всех частиц суспензии. Проводя касательную к седиментационной кривой, параллельную оси абсцисс, из точки K (точки отрыва касательной от кривой) опускают перпендикуляр и находят на оси абсцисс время $\tau_{\max}$, по которому рассчитывается радиус самых мелких частиц ($r_{\min}$). Ордината этой касательной соответствует массе всех выпавших частиц ($m_{\text{общ}}$).

Рассмотрим произвольную точку на кривой накопления осадка, например D , соответствующую времени τ_2 . Всю массу вещества m_3 , успевшую осесть к этому времени (отрезок $D\tau_2$) можно условно разбить на две фракции:

m_1 с частицами, радиус которых больше или равен r_2 $\left(r_2 = K \sqrt{\frac{H}{\tau_2}} \right)$

и которые за время τ_2 успевают выпасть в осадок; m_2 с частицами, радиус которых меньше r_2 и которые за время τ_2 успевают лишь частично выпасть в осадок.

Скорость накопления вещества в осадке ко времени τ_2 , равная $\frac{dm}{d\tau}$, определяется теми частицами, которые не успели полностью осесть, т. е. с радиусами меньшими r_2 . Скорость накопления осадка для частиц одной фракции ($r < r_2$) была постоянна в течение всего опыта. Это означает, что масса частиц данной фракции, выпавших в осадок ко времени τ_2 , определяется произведением постоянной скорости их накопления в осадке на время, в течение которого они выпадали с этой скоростью, т. е. $m_2 = \frac{dm}{d\tau} \tau_2$.

Как видно из рис. 4.8 (треугольник DO_3D_1), $\frac{dm}{d\tau} \tau_2 = DD_1$, так как $\frac{dm}{d\tau} = \operatorname{tg}(\angle DO_3D_1)$, а $\tau_2 = D_1O_3$. Следовательно, масса частиц с радиусами $r \geq r_2$ равна $m_1 = m_3 - m_2 = m_3 - \frac{dm}{d\tau} \tau_2 = D_1\tau_2 = 0O_3$, т. е. касательная, проведенная к кривой накопления в точке D , отсекает на оси ординат отрезок $0O_3$, который показывает массу частиц с $r \geq r_2$. Отношение $\frac{0O_3}{0O_8}$ соответствует массовому содержанию в суспензии частиц, размеры которых лежат между $r_{\max}$ и r_2 .

Рассмотренный способ обработки данных седиментационного анализа основан на уравнении Сведберга – Одена:

$$m_\tau = m'_\tau + m''_\tau = m'_\tau + \tau \frac{dm}{d\tau},$$

в котором m'_τ – масса частиц с размером большим либо равным $r_\tau = r(\tau)$, заканчивающих оседание к моменту времени τ , а m''_τ – масса частиц с размером меньшим r_τ . Это уравнение имеет простой физический смысл: скорость увеличения массы осадка $\frac{dm}{d\tau}$ в любой момент времени τ обусловлена оседанием частиц с размером меньшим r_τ . Поскольку до этого момента накопление таких частиц шло с постоянной скоростью, то произведение $\frac{dm}{d\tau} \tau$ представляет собой массу частиц размером $r < r_\tau$, осевших к моменту времени τ , а остаток $m'_\tau = m_\tau - \tau \frac{dm}{d\tau}$ – массу более крупных частиц, уже завершивших оседание ($r \geq r_\tau$). Величина m'_τ графически представляет собой отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной к кривой $m(\tau)$ (рис. 4.8). Проведя касательные к разным точкам этой кривой (обычно

берется не менее пяти точек на участке, где изгиб кривой наибольший) и определяя для каждой из них соответствующие значения $m(r_\tau)$, получают данные для построения интегральной кривой распределения $\frac{m(r_\tau)}{m_{\text{общ}}}$ или $Q(r)$. В свою очередь, дифференцированием этой кривой получают дифференциальную кривую распределения $F(r) = \frac{dQ(r)}{dr}$, причем величина $F(r)$ отлична от 0 при $r_{\min} < r < r_{\max}$.

Интегральная или *суммарная кривая* распределения $Q(r)$ показывает зависимость от радиуса суммарного количества частиц с размерами, превышающими радиус r_τ . Для построения интегральной кривой распределения на оси абсцисс откладывают значения радиусов в интервале $r_{\min} - r_{\max}$, а на оси ординат относительное массовое содержание частиц с радиусом от $r_{\max}$ до данного радиуса r_τ (рис. 4.9). Для этого к седиментационной кривой в отдельных точках проводят касательные до их пересечения с осью ординат (рис. 4.8), отмечают значения соответствующих абсцисс и заполняют табл. 4.6.

Таблица 4.6

Данные для построения интегральной кривой
распределения $Q = f(r)$

τ	r	$Q, \%$
$\tau_{\min}$	$r_{\max}$	0
τ_1	r_1	$\frac{0O_1}{0O_8} \cdot 100$
τ_2	r_2	$\frac{0O_2}{0O_8} \cdot 100$
τ_3	r_3	$\frac{0O_3}{0O_8} \cdot 100$
τ_4	r_4	$\frac{0O_4}{0O_8} \cdot 100$
τ_5	r_5	$\frac{0O_5}{0O_8} \cdot 100$
$\tau_{\max}$	$r_{\min}$	100

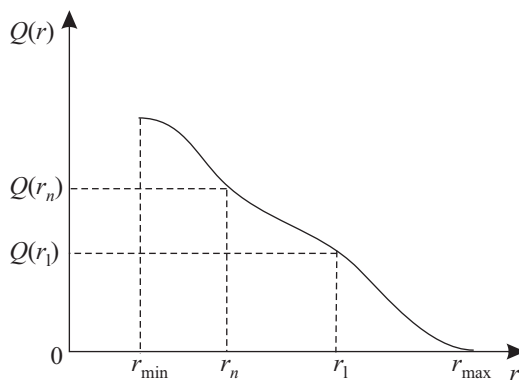


Рис. 4.9. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

Важным с практической точки зрения свойством интегральной кривой является возможность быстрого определения содержания в данной суспензии любой фракции частиц. Если нужно, например, найти количество частиц, имеющих размеры в пределах от r_n до r_l , то на интегральной кривой отмечают две точки с абсциссами r_n и r_l . Разность ординат этих точек прямо дает процентное содержание данной фракции. Интегральная функция $Q = f(r)$ представляет собой долю общей массы частиц, приходящуюся на частицы с размерами большими либо равными r .

Интегральная кривая обычно имеет S-образную форму с характерной точкой перегиба, соответствующей наиболее вероятному размеру частиц, содержащихся в данной дисперсной системе.

Дифференциальная кривая распределения показывает изменение массы частиц при изменении радиуса на единицу вблизи данного значения

радиуса $F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$. Величина $F(r)$ представляет долю общей массы ча-

стиц, приходящуюся на частицы в рассматриваемом интервале радиусов. В зависимости от возможностей метода дисперсионного анализа можно получать либо непрерывную функцию распределения ($\Delta r \rightarrow 0$), либо гистограммы, в которых высота столбцов отражает количество вещества в заданном интервале радиусов, а ширина – величины Δr (не всегда одинаковые в разных областях размеров частиц). Так, например, если содержание частиц в интервале радиусов от r_n до r_l составляет $\Delta Q = Q(r_n) - Q(r_l)$, то дифференциальная функция распределения для среднего радиуса

$r_{\text{ср}} = (r_n + r_l) / 2$ составляет $F(r, m) = \frac{\Delta Q}{r_n - r_l} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$.

Для построения дифференциальной кривой распределения используется построенная ранее интегральная кривая, по которой и находят $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ для различных интервалов радиусов. Для этого через равные интервалы радиусов Δr , которые выбираются произвольно, строят ординаты до пересечения с интегральной кривой, сносят эти точки на ось ординат и находят значения ΔD – разности между двумя соседними ординатами (табл. 4.7). Число отрезков Δr должно быть не менее 8–10.

Таблица 4.7

**Данные для построения
дифференциальной кривой распределения**

r	Δr	$r_{\text{ср}}$	ΔQ	$F(r) = \Delta Q / \Delta r$
r_{min}				
r_1				
r_2				
r_3				
r_4				
r_5				
r_{max}				

На графике откладываются значения $F(r) = \Delta Q / \Delta r$ в зависимости от $r_{\text{ср}}$. Кривая распределения должна быть ограничена r_{max} и r_{min} (рис. 4.10).

Дифференциальная кривая распределения обычно имеет один максимум, соответствующий наибольшей по весу фракции и наиболее вероятному размеру частиц в данной суспензии (рис. 4.10). Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, дает общее количество частиц всех размеров (100 %), а площадь, ограниченная двумя значениями радиусов r_n и r_l , – процентное содержание в суспензии частиц в интервале радиусов от r_n до r_l .

Суспензии и эмульсии, дисперсность которых можно оценивать с помощью седиментационного анализа, являются лиофобными системами. Они обладают избытком поверхностной энергии и, если последняя не скомпенсирована введением стабилизаторов, в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц, т. е. происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. На процесс укрупнения частиц могут влиять специальные добавки, например коагулянты

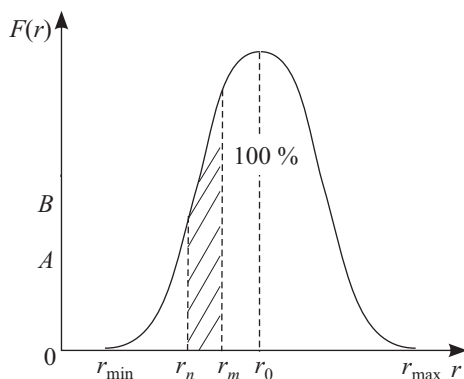


Рис. 4.10. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

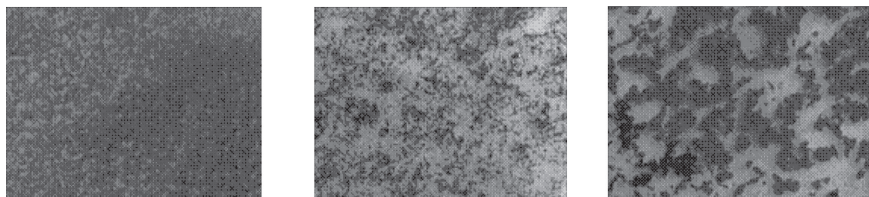


Рис. 4.11. Стадии процесса седиментации активированного угля в воде

и флокулянты. На рис. 4.11 представлены стадии процесса седиментации суспензии активированного угля в воде, который начинается с потери системой агрегативной устойчивости.

Литература

Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. М., 2004.

Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Базовый вариант. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Оборудование и реактивы: стеклянный цилиндр диаметром 78 мм; дисковая мешалка; стеклянный шпиг; штатив; чашечка из фольги; проволока; микроскоп МБИ-2; прокипяченная вода (дистиллированная или

водопроводная); косметическая или природная глина; активированный уголь; крахмал и т. п.; карбонат кальция; сульфат бария или другие соли.

Выполнение работы

В стеклянный цилиндр с нанесенной на его боковой стенке миллиметровой шкалой наливают 1 л прокипяченной воды (для удаления растворенного воздуха).

Наполненный водой цилиндр устанавливают на столе так, чтобы конец шпика (коромысла) находился над цилиндром приблизительно на его оси. На конец шпика на тонкой проволоке подвешивают чашечку из фольги. Перемещая шпик вверх и вниз по стойке штатива, погружают чашечку на такую глубину, чтобы она была возможно большей, но при этом чашечка находилась бы в 2–3 см от дна цилиндра. В некоторых случаях глубина погружения чашечки изменяется по указанию лаборанта. Например, в случае высокодисперсной суспензии чашечку следует погружать на глубину 10–12 см. Еще раз проверяют и окончательно устанавливают наполненный водой цилиндр в такое положение, чтобы проволока, на которой подвешена чашечка, располагалась приблизительно по оси цилиндра и края чашечки были на равных расстояниях от стенок цилиндра. Затем производят установку микроскопа. Передвигая штатив, в котором закреплен микроскоп, и изменяя высоту его установки, наводят трубу микроскопа на нижнюю часть микрошкалы так, чтобы в поле зрения микроскопа на фоне делений микрошкалы было четко видно место соприкосновения проволоки и шпика. Отсчет делают по горизонтальной нити окуляра, которая также должна быть хорошо видна. Не следует добиваться установки микроскопа на нулевое деление микрошкалы, отсчет можно начинать с любого ее деления, приняв его за начальное, и в дальнейшем брать разность отсчетов.

В течение всего опыта надо тщательно следить за тем, чтобы не нарушить эту установку, так как чашечка может коснуться стенок цилиндра, может измениться глубина ее погружения, сместиться микроскоп и т. д., что приведет к необходимости повторения опыта.

Затем берут навеску вещества (по указанию преподавателя) для приготовления 0,5%-ной суспензии.

Предварительно сняв со штатива чашечку, в цилиндр с водой (не сдвигая его с места) всыпают взятую навеску вещества и тщательно перемешивают в течение 2–5 мин с помощью дисковой мешалки, добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему (мешалка при этом совершает движения вверх ↔ вниз).

Вынув мешалку, в суспензию быстро погружают чашечку, подвешивая ее к концу коромысла, и одновременно с погружением чашечки пускают в ход секундомер. Через 15 с, когда прекратятся колебания коромысла

и затухнут конвекционные токи в жидкости, вызванные погружением чашечки, секундомер останавливают, сбрасывают на нуль и запускают снова; одновременно с пуском секундомера делают первый отсчет по микроскопальной шкале с помощью отсчетного микроскопа. Этот отсчет соответствует начальному моменту счета времени.

Скорость седиментации полидисперсной суспензии наибольшая в начале опыта, поэтому сначала показания снимают через 0,5 мин, а затем промежутки между отсчетами увеличивают до 1 мин, потом до 5 мин, чтобы момент отсчета соответствовал хорошему совпадению деления шкалы с окулярной нитью. В конце опыта отсчеты делают через 10–15 мин.

Опыт ведут в течение 1–1,5 ч, до тех пор пока не закончится процесс оседания и два последних отсчета, сделанных через 10–15 мин, не дадут одинаковых или очень близких значений. Определяют и записывают высоту H столба суспензии, из которого происходило оседание частиц на чашечку, по миллиметровым делениям на стенке цилиндра. Она равна расстоянию от верхнего уровня жидкости до уровня осадка на чашечке.

В тетрадь записывают время от начала опыта и соответствующие ему показания шкалы n . Вычисляют разности Δn между отсчетом по шкале n и начальным отсчетом n_0 .

Эти разности пропорциональны массе осадка m на чашечке седиментометра (рис. 4.12). На миллиметровой бумаге (размер листа не менее 20×40 см) в крупном масштабе вычерчивают кривую седиментации частиц суспензии. Откладывают по оси абсцисс время от начала опыта, а по оси ординат – разности отсчетов по шкале микроскопа. Затем по номограмме определяют r частиц, осевших за определенные промежутки времени.

Помимо $r_{\min}$ и $r_{\max}$ рекомендуется брать между ними не менее 5 точек. Обработывают кривую методом касательных (см. рис. 4.9) и полученные данные заносят в табл. 4.5. На основании полученных данных строят интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам. Оформляют отчет.

Плотность веществ:

- кварца $2,7 \text{ г/см}^3$;
- глины $2,7 \text{ г/см}^3$;
- активированного угля $1,5 \text{ г/см}^3$;
- углекислого кальция $2,4 \text{ г/см}^3$;
- сульфата бария $4,5 \text{ г/см}^3$.

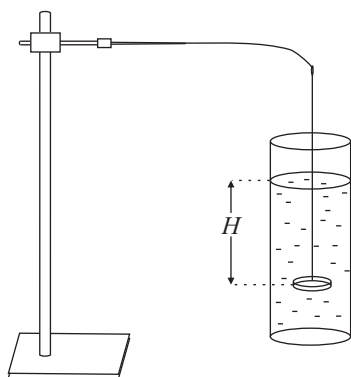


Рис. 4.12. Седиментометр Фигуровского

Задания к работе

1. Ответьте на вопросы а) – р) или на вопросы а) – н), если вы не претендуете на получение наивысшего балла.

а) Что такое дисперсность коллоидных систем? Перечислите ее количественные характеристики.

б) Что такое седиментация? Для каких коллоидных систем она характерна? Действие каких сил может вызывать седиментацию? Что такое агрегативная и седиментационная устойчивость?

в) Какие силы действуют на частицы в процессе седиментации? Выведите уравнение для скорости седиментации в гравитационном поле.

г) Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации дисперсных систем?

д) В чем состоит принцип седиментационного метода анализа дисперсности?

е) Для каких систем и почему применим метод седиментационного анализа?

ж) Что такое эффективный радиус частицы?

з) Как происходит седиментация частиц в монодисперсной системе? Как в этом случае определяется радиус частиц?

и) Как выглядят кривые накопления осадка в бидисперсной и тридисперсной системах?

к) Какие величины связывает уравнение Сведберга – Одена и для чего оно используется в седиментационном анализе?

л) Как представляют и обрабатывают результаты седиментационного анализа полидисперсных систем?

м) Какие виды кривых распределения частиц по размерам вам известны? Как их получают на основании результатов седиментационного анализа и что они характеризуют?

н) Что такое гистограмма?

о) Какие еще методы и приемы седиментационного анализа вам известны?

п) В каких случаях используют седиментационный анализ в поле центробежных сил? Как в этом случае определяют радиус частиц?

р) Как с помощью метода седиментационного анализа определяют молекулярную массу полимеров?

2. Представьте резюме работы на английском (немецком) языке, если вы хотите получить дополнительный балл.

Вариант 1. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИМЕРОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Известно, что седиментационную устойчивость суспензий можно регулировать введением различных добавок: низкомолекулярных электролитов, ПАВ, полимеров. При этом, если низкомолекулярные электролиты всегда вызывают коагуляцию частиц суспензий, то ПАВ и водорастворимые полимеры могут выступать в роли как коагулянтов и флокулянтов, так и стабилизаторов в зависимости от природы частиц дисперсной фазы и концентрации добавки.

Установлено, что седиментационная устойчивость гидрофобных суспензий в воде в присутствии ПАВ обусловлена влиянием ПАВ на процессы агрегирования частиц и зависит от его концентрации. В то же время влияние агрегации гидрофильных частиц, происходящей под действием ПАВ, на ход процесса седиментации изучено недостаточно. В данной работе студентам предлагается изучать влияние концентрации мицеллообразующего ПАВ на седиментационную устойчивость гидрофильной суспензии, а также влияние водорастворимых полимеров и ПАВ на седиментационную устойчивость гидрофобной суспензии.

Оборудование и реактивы: вода дистиллированная в качестве дисперсной среды; активированный уголь для приготовления гидрофобной суспензии; активированный уголь, модифицированный поливиниловым спиртом; активированный уголь, модифицированный карбоксиметилцеллюлозой в форме Na^+ -соли; глина; CaF_2 для приготовления гидрофильной суспензии; водные растворы додецилсульфата натрия или других ПАВ с концентрацией 0,1; 1 и 4 ККМ; водный раствор оксипропилметилцеллюлозы или другого полимера из расчета 5%-ного содержания полимера от массы дисперсной фазы суспензии.

Выполнение работы

Получив от преподавателя конкретное задание, студент должен предложить схему проведения эксперимента, указав конкретно вещество дисперсной фазы суспензии, концентрацию суспензии и вводимых добавок, а также последовательность действий. Следует иметь в виду, что вначале выполняется седиментационный анализ суспензии без добавки ПАВ или полимера в соответствии с методикой, изложенной в базовом варианте данной работы. Затем чашечку седиментометра извлекают из цилиндра, проводят тщательное перемешивание суспензии и добавляют в суспензию стабилизатор: раствор ПАВ или полимера. При этом желательно, чтобы

объем добавленного раствора ПАВ или полимера не превышал 25 см^3 . Введение добавки в суспензию осуществляется не менее чем за 10 мин до начала измерений (в ряде случаев по указанию преподавателя исследуется влияние времени контакта добавки с суспензией). После этого повторно проводится седиментационный анализ стабилизированной суспензии и обработка экспериментальных данных, как описано в базовом варианте.

Критическая концентрация мицеллообразования додецилсульфата натрия – $8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

По окончании работы оформляется отчет.

Задания к работе

1. Ответьте на вопросы а) – р) в задании к базовому варианту лабораторной работы 8 или на вопросы а) – н), если вы не претендуете на получение наивысшего балла.

2. Сравните кривые седиментации исходной и стабилизированной суспензий.

3. Приведите в отчете анализ факторов, влияющих на седиментационную устойчивость суспензий, и объяснение механизма действия исследованной вами добавки или ВМС на стабильность гидрофобной или гидрофильной суспензии высокомолекулярными соединениями или ПАВ. Для этого найдите литературные материалы по данной теме и воспользуйтесь ими для объяснения.

Литература

Кочетова, Э. К. Химическая информация. Где и как искать химику нужные сведения / Э. К. Кочетова, В. М. Потапов. М., 1988.

Вариант 2. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ В ПРИСУТСТВИИ КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ

Оборудование и реактивы: дистиллированная или водопроводная вода; косметическая или природная глина; активированный уголь; кварц; крахмал и т. п.; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; полиакриламид (ПАА).

Выполнение работы

В начале выполняют седиментационный анализ суспензии в соответствии с методикой, изложенной в базовом варианте данной работы. Затем извлекают чашечку седиментометра, перемешивают суспензию в течение 2–3 мин (около 50 движений мешалки) и добавляют по указанию

преподавателя 25 см³ водного раствора коагулянта, флокулянта (или их смеси). После этого суспензию снова перемешивают, но не так длительно (15–20 движений мешалки) и осуществляют процедуру седиментационного анализа. Ниже представлены некоторые варианты добавок:

а) 0,05 (0,5) г $K_4[Fe(CN)_6]$ или 0,05 (0,5) г ПАА в 25 см³ воды (например, для суспензии глины);

б) 0,05 (0,5) г $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0,05 (0,5) г ПАА в 25 см³ воды;

в) 25 см³ 1%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (например, для суспензии активированного угля);

г) 25 см³ 1%-ного раствора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ + 0,05 г ПАА в 25 см³ воды.

Рассчитывают безразмерный параметр D , который характеризует эффективность действия реагентов $D = U/U_0 - 1$, где U_0 , U – скорости седиментации до и после введения добавки.

Оформляют отчет по работе.

Задания к работе

1. Ответьте на вопросы а) – р) в задании к базовому варианту лабораторной работы 8 или на вопросы а) – н), если вы не претендуете на получение наивысшего балла.

2. Охарактеризуйте влияние исследованных вами добавок на агрегативную и седиментационную устойчивость суспензии.

3. Основываясь на литературных данных (представьте список просмотренных вами источников), объясните механизм действия коагулянтов и флокулянтов. Охарактеризуйте использование коагулянтов и флокулянтов в процессах очистки воды. При необходимости проведите литературный поиск.

Глава 5

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

§ 1. Загрязненная вода как коллоидная система

Одна из основных проблем человечества в настоящее время – защита окружающей среды. Этой проблемой занимаются люди различных специальностей. Ограничение проблемы химическими рамками показывает, что ведущая роль среди химических дисциплин принадлежит коллоидной

химии, а именно проблеме удаления из водной и воздушной сред различных загрязнений в виде молекул, ионов и коллоидных частиц. Казалось, что предметом коллоидной химии являются лишь последние, но это не так. Почти все способы удаления молекул и ионов основаны на коллоидно-химических объектах и методах. Различные поглотители, мембраны, фильтры и т. д. являются дисперсными системами, и поверхностные явления в них использованы человечеством для удаления из воздуха и воды всех загрязнений. Водоочистка и очистка атмосферы – типично коллоидные процессы. Вот почему можно говорить о коллоидно-химических основах охраны среды.

Вода – самое распространенное в биосфере вещество. Общее количество ее в гидросфере составляет 1,4–1,8 млрд км³. Все это в основном соленая вода. Запасы пресной воды ограничены (около 2 % от общего количества). Каждый год расходуется до 110 млрд воды, из них 50 % в сельском хозяйстве, 40 % в промышленности, 10 % на бытовые потребности. По оценкам Института мировых ресурсов около 9000 км³ пресной воды доступно для человеческой деятельности. Этой воды достаточно, что обеспечить 20 млрд человек в год. Расход воды на одного человека составляет 30–400 дм³/сут. Например, в Минске на одного человека расходуется 320 дм³/сут, Москве – 560 дм³/сут, Лондоне – 260 дм³/сут, Нью-Йорке – 600 дм³/сут.

Вода, несущая частицы загрязнений, является дисперсной системой. Состав речной воды зависит от скорости течения, характера подстилающих грунтов и рельефа местности, а также от погодных условий.

В грубодисперсном состоянии в воде присутствуют кварцевые, известковые и гипсовые частицы, а также планктон и некоторые бактерии; в коллоидном – частицы глины, соединения кремния и железа, целый ряд продуктов жизнедеятельности и распада растений и животных; в истинно растворенном виде – газы (O₂, H₂S, CH₄ и др.), многочисленные неорганические и органические соединения. Примеси, находящиеся в дисперсном состоянии, обуславливают *мутность* воды. *Цветность* воды – ее окраска – зависит от наличия гуминовых соединений, танина, солей железа, окрашенных отходов производства. Органические загрязнения адсорбируются на дисперсных частицах и при этом проявляют себя в качестве защитных коллоидов, обеспечивая устойчивость загрязненной воды как дисперсной системы. Трудность водоочистки связана с необходимостью одновременного удаления органических загрязнений и дисперсных частиц.

В большей степени, чем природа, загрязнению воды «помогает» сам человек. Три четверти потребляемой воды превращается в стоки. Объем стоков исчисляется миллиардами кубометров в сутки. Попадая в водоемы, они, в свою очередь, загрязняют их. Например, на дне реки Потомак, на которой расположена столица США Вашингтон, слой слежавшихся

отбросов достигает 3 м. В реке запрещено не только купание, но и катание на водных лыжах из опасения, что брызги могут привести к заболеванию спортсменов.

Представления о чистой и загрязненной воде сложились в давние времена. Так, во время холерной эпидемии в Гамбурге жители соседнего города Альтона, употреблявшие воду из одного источника (реки Эльбы), не заболели. Р. Кох, наблюдавший эту эпидемию, обратил внимание на то, что вода, поступавшая в Альтону, проходила через естественные песчаные фильтры. Причем в прошедшей фильтрацию воде число бактерий постоянно держалось на уровне менее 100 в 1 см³.

В 1854 г. английский ученый-медик Дж. Сноу установил связь между распространением заболевания холерой и употреблением питьевой воды. По его указанию с насоса, качавшего воду в одном из районов Лондона, убрали рукоятку и эпидемия была остановлена.

В 1885 г. ученый Т. Эшерих открыл кишечную палочку. Оказалось, что эта бактерия дольше других сохраняется в воде. На основании этого факта кишечная палочка считается естественным индикатором чистоты воды: если ее в воде нет или очень мало, следовательно, в воде нет и других микробов, способных вызвать инфекционные заболевания.

Сегодня, в соответствии с принятым во многих странах стандартом, вода считается безопасной в эпидемиологическом отношении, если в 1 см³ воды находится не более ста неблезнетворных бактерий, а в 1 дм³ – не более трех бактерий группы кишечной палочки (*Escherichia coli*). Такое соотношение называется *колииндексом* (количество клеток *Escherichia coli* в 1 дм³ воды).

Помимо эпидемиологической безопасности оценка чистоты воды осуществляется и по другим показателям. Среди основных рассматриваются: содержание взвешенных веществ, растворенных веществ, токсических веществ, растворенного кислорода, величины мутности, цветности и др. Строгость применения данных критериев в различных странах зависит от качества воды, уровня жизни населения и вида использования водных ресурсов. При этом в большинстве случаев выделяют следующие основные потребности: для питьевых целей и снабжения питьевой промышленности, для поения скота, для рыбного, сельского хозяйства и промышленности.

Так, например, мутность и цветность, которые относятся к органолептическим показателям, нормируются следующим образом для хозяйственно-питьевой воды (табл. 5.1).

Основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения очень часто являются подземные воды. В нашей республике исключение составляют города Новополоцк, Полоцк, Гомель, Гродно, Минск, для водоснабжения которых в незначительной степени привлекаются поверхностные

Таблица 5.1

**Сравнительная характеристика требований
к органолептическим показателям
хозяйственно-питьевой воды в различных странах**

Показатель	Единица измерения	ВОЗ	USEPA, США	ЕС	СанПиН, Россия	СанПиН, РБ
Цветность	Градус	15	15	20	20	20
Мутность	Единица мутности (по формазину)	5	0,5–1	4	1,5	1,5

источники. В частности, в Минске это воды Вилейско-Свислочской водной системы. Используемые подземные воды в целом слабо минерализованы, имеют высокие качественные показатели. Однако в районах всевозможных источников загрязнения (городские и сельские застройки, промышленные предприятия, животноводческие комплексы, фермы и др.) качество эксплуатируемых подземных вод может ухудшаться.

В Республике Беларусь гигиенические требования к качеству питьевой воды установлены в соответствии с Санитарными правилами и нормами «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (СанПиН 10-124 РБ 99).

Общая характеристика методов очистки воды от дисперсных загрязнений следует, естественно, из основных положений устойчивости дисперсных систем. Здесь особенно важными оказываются понятия *седиментационной* и *агрегативной* устойчивости.

Нарушение седиментационной устойчивости характерно для грубодисперсных систем. В сточных водах наряду с высокодисперсными загрязнениями содержатся фракции частиц размером более 5–10 мкм. Седиментационная устойчивость этих фракций незначительна, что и используют в случае применения некоторых из механических методов. Применение же их к высокодисперсным фракциям, характеризующимся высокой седиментационной устойчивостью, оказывается неэффективным.

В основе некоторых методов очистки от высокодисперсных фракций загрязнений лежит явление потери агрегативной устойчивости в результате объединения частиц под влиянием специально вводимых реагентов: коагулянтов и флокулянтов. Коагуляция или флокуляция приводят к потере системой седиментационной устойчивости.

Хотя в результате коагуляции или флокуляции седиментационная устойчивость возникающей агрегированной системы оказывается намного

ниже, все же она остается достаточно высокой. В осадок агрегаты переводят механическими методами. Если агрегативная и седиментационная устойчивость системы невысоки, можно применять не только механические методы, но и такие методы, как микрофлотация и фильтрование (скорые фильтры, контактные осветлители).

§ 2. Механические методы разрушения дисперсий

Использование отстаивания, часто применяемого в лабораторной практике, технически приемлемо при очистке больших количеств воды лишь после предварительного агрегирования (исключая случай крупных частиц). Дисперсную систему, в которой процесс разделения фаз под влиянием гравитационного поля протекает слишком медленно, можно разрушить под влиянием центробежного поля в специальных аппаратах – циклонах.

Для применения центробежного поля оказывается существенной также количественная характеристика частицы, что и при отстаивании, – *гидравлическая крупность* частицы, а именно скорость ее седиментации, выраженная в мм/с.

Гидроциклоны непригодны для очистки от субмикронных частиц и даже более крупных, если их плотность близка к плотности воды, что характерно для микроорганизмов. Значительно разнообразнее возможности методов, использующих фильтровальные перегородки (объемные фильтры, мембраны и т. п.). В результате фильтрования дисперсионная среда оказывается по одну сторону перегородки, а дисперсная фаза формирует осадок по другую сторону, если только размер частиц мал по сравнению с порами перегородки.

В зависимости от дисперсности применяют те или иные разновидности фильтровальных перегородок: сеточные, глубинные (объемные) фильтры или полупроницаемые мембраны. Глубинные фильтры отличаются от мембран тем, что частицы задерживаются всем объемом фильтра, т. е. остаются в объеме пустот, образуемых элементами структуры фильтра (волоками, частицами). Мембраны задерживают частицы по ситовому принципу, основанному на соотношении размеров частиц и пор мембраны. При этом частицы практически не проникают в структуру мембраны, оставаясь на поверхности. Выбор необходимого фильтра или мембраны определяется размером частиц, которые нужно удалить. Например, при пропускании воды через *предфильтры* и *микрофильтрационные мембраны* (размер задерживаемых частиц 20 нм – 10 мкм) удаляются взвешенные в ней частицы песка, ржавчины, планктона, микроорганизмов и т. п. Для очистки

от частиц коллоидной степени дисперсности и макромолекул применяют полимерные или керамические *ультрафильтрационные* мембраны (размер задерживаемых частиц 1–20 нм). В частности, ультрафильтрационные мембраны способны задерживать даже вирусы. При помощи *обратноосмотических* мембран (размер задерживаемых частиц менее 1 нм), которые пропускают лишь молекулы воды, достигается такая степень очистки, что очищенную посредством обратного осмоса воду можно сравнить с дистиллированной. Заметим, что такая вода хороша для специальных целей (например, для нужд медицины, электронной промышленности и т. п.), но не полезна для организма, так как лишена микроэлементов.

Для обеспечения стационарной работы фильтровальных перегородок необходимо либо периодическое удаление осадка, либо предотвращение его формирования. Как следует из теории коагуляции, для закрепления частицы на поверхности необходимо определенное время, которое может не обеспечиваться при интенсивном тангенциальном течении жидкости (тангенциальный поток сносит частицы, накапливающиеся в тонком слое перед фильтром). Между тем полное удаление отложившегося осадка затруднительно; еще сложнее удалить осадок из порового пространства фильтра, куда проникают частицы достаточно малого размера, обычно содержащиеся в реальных полидисперсных системах. Таким образом, и для механических методов очистки оказываются существенными коллоидно-химические свойства, определяющие прочность прилипания частиц к поверхности фильтровальной перегородки, а следовательно, ее засорение.

§ 3. Применение ортокINETической гетерокоагуляции в процессах водоочистки

Дисперсная система, устойчивая в отношении коагуляции, может быть малоустойчивой к *гетерокоагуляции* (взаимная коагуляция между частицами, различными по составу). При этом возможна и *адагуляция* (процесс, аналогичный коагуляции, в случае взаимодействия частицы с поверхностью протяженного тела), которую можно усилить, если обеспечить контакт частиц с достаточно большой поверхностью.

В технологии водоочистки этого достигают либо микрофлотацией, либо фильтрованием. При флотации частицы дисперсной фазы прилипают к поверхности всплывающих пузырьков при условии достаточно большой поверхности раздела *вода – воздух*. В процессе фильтрования эти условия выполняются при течении разбавленной дисперсии по порам мембраны при достаточно большой площади фильтрации.

При флотации и фильтровании возможна *ортокинетическая гетерокоагуляция*, имеющая место при сближении частиц вследствие различия скоростей движения.

Следует обратить внимание, что механизм флотации при водоочистке отличается от механизма флотации как метода обогащения полезных ископаемых. В последнем случае основными являются закономерности процесса смачивания, в частности значение краевого угла смачивания.

В обогащении обычно флотируют крупные частицы, закрепление которых на пузырьке возможно лишь при формировании краевого угла. В элементарном акте флотации наряду с процессом закрепления частицы важную роль играет стадия сближения частицы и пузырька. Закрепление осуществляется за счет разности скорости всплытия пузырька и скорости седиментации частицы. Этот механизм может действовать и при флотационной водоочистке наряду с иным механизмом, реализующимся лишь при малом размере частиц. Частицы размером менее 10 мкм могут закрепляться у поверхности пузырька за счет дальнего взаимодействия (молекулярных вандерваальсовых сил притяжения) и локализоваться в области второго минимума (см. теорию устойчивости ДЛФО). Флотация малых частиц малыми пузырьками получила название *микрофлотации*.

Применительно к фильтрованию был предложен термин *контактная коагуляция*. Фильтрование неагрегированных дисперсий обеспечивает эффект водоочистки на основе двухстадийного механизма, подобного рассмотренному применительно к микрофлотации. Однако и транспортная стадия, и стадия прилипания в случае фильтрования имеют свои особенности. При фильтровании осаждение частиц на поверхности фильтра в большей степени осуществляется за счет седиментации, если только разность плотностей частицы и среды не мала. Безреагентное фильтрование оказывается технологичным применительно к дисперсиям, для которых возможно многослойное прилипание, что обеспечивает высокую грязеемкость фильтра.

Контактная коагуляция значительно интенсивнее объемной коагуляции. Частица на поверхности осадка контактирует с 2–4 частицами, так что энергия парного взаимодействия частиц должна быть умножена на 2–4.

§ 4. Коагуляция и флокуляция

Коагулирование загрязнений воды может производиться добавлением к ней минеральных солей с гидролизующимися катионами или анодным растворением металлов. Период интенсивного развития исследований в области коагуляции и ее практического применения пришелся на 30-е гг. прошлого столетия. В настоящее время коагуляция является

одной из главных стадий процесса водоподготовки на водоочистных станциях как в нашей республике, так и во всем мире. Первоначально ассортимент коагулянтов был небольшим, в основном в качестве реагента использовался сульфат алюминия. Однако вскоре выяснились многие его недостатки: невысокая эффективность в холодной воде, чувствительность к значению pH и т. п.

Помимо сульфата алюминия в технике водоочистки в качестве коагулянтов широко применяют другие минеральные соли с гидролизующимися катионами: сульфат и хлорид железа, алюминиевые квасцы и смесь хлорида и сульфата железа. В редких случаях используют соли магния, цинка и титана.

Процесс образования гидратированных гидроксидов алюминия и железа можно разделить на три стадии: 1) гидролиз; 2) возникновение в пересыщенном растворе первичных частиц – зародышей твердой фазы; 3) рост зародышей и превращение их в частицы микроскопических размеров. В гидроксидов алюминия и железа это превращение может происходить путем конденсации растворенных молекул из раствора либо путем коагуляции первичных частиц. Частицы гидроксидов окружены гидратной оболочкой из адсорбированных молекул воды. Оболочка препятствует сближению частиц, поэтому их коагуляция происходит в основном во втором энергетическом минимуме с образованием малопрочных агрегатов, в которых отдельные частицы находятся на некотором расстоянии друг от друга.

Образование хлопьев при введении в воду минеральных коагулянтов следует рассматривать как совместную коагуляцию гидроксидов алюминия и железа с находящимися в воде коллоидными частицами: минеральными (глинистые минералы, кварц) и органическими (гумусовые и дубильные вещества). Эти частицы в большинстве случаев отрицательно заряжены, а частицы гидратированных гидроксидов алюминия и железа несут положительный заряд. Следовательно, в основе образования хлопьев лежит взаимодействие разноименно заряженных коллоидных частиц – процесс, наиболее энергетически вероятный. Его рассматривают как гетерокоагуляцию. Последующее формирование из микрохлопьев крупных, быстро седиментирующих хлопьев и приводит к водоочистке. Размер, прочность и скорость седиментации хлопьев зависят от режима перемешивания воды в отстойниках. Центробежное поле в сочетании с коагуляцией не применяют, так как его действие приводит к разрушению агрегатов хлопьев. Для отделения хлопьев применяют процессы седиментации, протекающие при малых скоростях потока в отстойниках; используют осветление во взвешенном слое осадков, а также медленные и быстрые фильтры.

В процессе водоочистки наряду с применением коагулянтов используют флокулянты. Флокуляция является необратимым процессом и отличается высокой эффективностью: часто добавка флокулянта в количестве 0,01 % от массы твердой фазы вызывает существенное снижение устойчивости. Флокулянты являются веществами полимерной природы. В реальных процессах флокуляции в случае слабо заряженных полиэлектролитов имеет место «мостичный» механизм нарушения устойчивости дисперсной системы, который заключается в том, что макромолекула полимера связывает соседние частицы, прикрепляясь к ним различными участками. В случае же сильно заряженных полимеров, имеющих заряд противоположный по знаку заряду частиц загрязнений, возможен нейтрализационный механизм нарушения устойчивости дисперсной системы.

Обычно флокулянты добавляют после дестабилизации коллоидной суспензии коагулянтами для увеличения эффективности процесса очистки. Благодаря очень большой молекулярной массе они чрезвычайно эффективно образуют мостики между микрохлопьями, возникшими при коагуляции, создавая более крупные макрохлопья.

Введение в структуру цепочки водорастворимых полимерных соединений биоцидных фрагментов открывает перспективу для создания реагентов нового поколения, в которых соединяются очень важные для технологии водоподготовки функции дезинфектанта и флокулянта.

Флокулянты производятся в виде порошков, гелей, высоковязких жидкостей. Из них готовят рабочие растворы, концентрация которых определяется дозой реагента, его суточным расходом и производительностью очистной установки. Обычно приготавливают 0,25–1%-ные растворы, которые во время дозирования разбавляют до 0,02–0,1%-ных.

В качестве флокулянтов используют вещества минерального происхождения (активная кремниевая кислота) и водорастворимые органические (природные и синтетические) высокомолекулярные соединения, главным образом линейного строения с молекулярной массой $1 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^7$. В большинстве случаев органические высокомолекулярные флокулянты представляют собой анионные, катионные и амфотерные полиэлектролиты. Наряду с полиэлектролитами в качестве флокулянтов используют соединения, которые не диссоциируют в водных растворах, оставаясь в молекулярном состоянии (неионогенные). Полиэлектролиты могут содержать в макромолекуле группы с кислотными или основными свойствами: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NOH}$ и др. В настоящее время в качестве синтетического высокомолекулярного флокулянта широко используются сополимеры полиакриламида. Применение флокулянтов особенно эффективно при низких температурах очищаемой воды и пониженных значениях pH (кислые сточные воды).

Активная кремниевая кислота (АКК) вследствие высокой эффективности, дешевизны и доступности исходного сырья, полной безвредности для здоровья человека занимает особое место среди флокулянтов, используемых в процессе водоподготовки. Коллоидные частицы АКК при добавлении к воде, обработанной коагулянтами – солями алюминия и железа, способствуют коагуляции положительно заряженных коллоидов гидрата окиси алюминия, основных сульфатов алюминия, гидрата окиси железа. Применение АКК целесообразно в тех случаях, когда в воде, обрабатываемой коагулянтами, содержится недостаточное количество отрицательно заряженных ионов или поливалентных анионов для обеспечения интенсивной коагуляции положительно заряженных коллоидных частиц коагулянтов. В частности, применение АКК полезно при очистке цветных вод с невысокой мутностью. К преимуществам АКК относится способность значительно расширять область эффективных доз коагулянтов и область рН, в которой коагулирование протекает успешно.

Поскольку процессы флокуляции и стабилизации дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны, важным моментом при проведении процесса флокуляции является определение дозы флокулянта. Обычно по мере повышения содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (флокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Ширина зон флокуляции и стабилизации зависит от многих факторов: химической природы, молекулярной массы реагента, концентрации дисперсной фазы, содержания в системе электролитов и др.

Флокулирующее действие полимера зависит не только от концентрации в дисперсии, но и от способа его внесения. Установлено улучшение флокулирующего действия полимера при его добавлении в две стадии практически равными порциями. Вероятно, это связано с тем, что флокулы, образовавшиеся после первоначального прибавления полимера, флокулируются макромолекулами, внесенными со второй добавкой; образовавшиеся при этом вторичные флокулы превосходят по своим размерам первичные и оседают с большей скоростью.

Улучшать флокулирующее действие как заряженных, так и незаряженных полимеров возможно с помощью добавок электролитов. При этом уменьшается доза реагентов, которая необходима для достижения определенной степени флокуляции. Это объясняется дополнительным уменьшением агрегативной устойчивости дисперсии вследствие сжатия двойного электрического слоя на частицах и снижения (для многозарядных ионов) заряда и потенциала частиц. Помимо индивидуальных полимеров также предложено использование интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) в роли флокулянтов.

ИПЭК представляют особый класс полимерных веществ, образующихся в результате соединения противоположно заряженных полиэлектролитов. Кооперативный характер связей между полиномами придает ИПЭК очень высокую стабильность в широком интервале pH среды. Простейший способ получения ИПЭК – смешение водных растворов, один из которых содержит полианионный, а другой – поликатионный компонент. Совместное применение противоположно заряженных полиэлектролитов позволяет на порядок снизить расход полимеров-флокулянтов при одновременном значительном повышении скорости и качества осветления дисперсий. Существенно отметить, что высокая скорость осаждения дисперсных частиц и качество осветления коллоидной системы сохраняются в широком интервале изменения концентраций поликомплексного флокулянта. Это, кроме того, позволяет избежать нежелательных эффектов, обусловленных частичной стабилизацией дисперсий при передозировке флокулянта.

В качестве компонентов для ИПЭК могут быть использованы как синтетические промышленные полимеры, например полидиметилдиаллиламмонийхлорид, полидиметиламиноэтилметакрилат, гидролизованный полиакрилонитрил, так и продукты модификации природных полимеров – целлюлозы и хитина.

§ 5. Адсорбционная очистка воды

Явление самопроизвольного концентрирования вещества на межфазной поверхности называется адсорбцией. При этом в поверхностном слое должны преимущественно концентрироваться те компоненты, присутствие которых понижает энергию системы. Адсорбция применяется для извлечения из воды загрязнений различной природы за счет их концентрирования на поверхности адсорбента (адсорбентом принято называть более плотную из двух контактирующих фаз).

К преимуществам адсорбционного метода очистки относятся возможность удаления большого числа различных загрязнений практически до любой остаточной концентрации, а также простота реализации процесса. В качестве сорбентов используются различные искусственные и природные пористые материалы, имеющие развитую или специфическую поверхность: золу, активированный уголь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины, пенополистирол и др.

Активированный уголь (АУ), являющийся относительно дорогим адсорбентом, применяется на коммунальных водопроводах главным образом для удаления веществ, обуславливающих запахи и привкусы воды, а также очистки воды от органических загрязнений неприродного происхождения –

различных детергентов, пестицидов, нефтепродуктов и других токсических веществ, попадающих в открытые водоемы с бытовыми и промышленными стоками.

Удаление из воды растворенных органических веществ природного и неприродного происхождения возможно путем фильтрования воды через слой гранулированного активного угля или введением в воду порошкообразного активного угля. Процесс обработки воды АУ, приводящий к образованию дисперсии АУ в воде, называется углеванием.

Адсорбция на угле используется для удаления из воды не только органических и элементоорганических, но и неорганических загрязнений. Сорбция неорганических загрязнений, прежде всего тяжелых металлов, целесообразна в случае низкоконцентрированных растворов и обусловлена как физической сорбцией, так и хемосорбцией. Обработка воды АУ вызывает также снижение ее бактериальной загрязненности. Однако, несмотря на очевидную эффективность сорбционной очистки воды с помощью АУ по сравнению с более дешевыми видами очистки, она не используется повсеместно. Стадия углевания включена в технологическую схему процесса водоподготовки, например, в России на Московском водоканале, в Японии, Южной Корее и некоторых других странах. Однако обработка воды АУ проводится не круглогодично, а только в течение трех месяцев в период массового развития планктона и водорослей либо в экстремальных ситуациях (наводнение, авария в канализационной системе и т. п.), приводящих к такому загрязнению исходной воды, когда даже увеличением дозы коагулянта не удастся добиться требуемой степени очистки. К технологическим сложностям осуществления процесса углевания можно отнести процесс смешивания гидрофобного порошка АУ с загрязненной водой.

В НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (НИИ ФХП БГУ) была показана эффективность использования для целей углевания модифицированного активированного угля, на поверхности которого адсорбированы макромолекулы высокогидрофильного полиэлектролитного производного целлюлозы – сульфата ацетата целлюлозы в форме натриевой соли (Na-САЦ). Такой уголь равномерно диспергируется в воде с образованием устойчивых суспензий, а для его флокуляции можно использовать реакцию образования ИПЭК между Na-САЦ и хитозаном (ХТЗ), который в данном случае будет выполнять роль флокулянта (рис. 5.1).

Предлагаемый способ очистки воды можно назвать адсорбционно-флокуляционным. Он представляет несомненный практический интерес, поскольку может быть применен для эффективной очистки сверхгрязных вод вследствие высокой удельной поверхности суспензий модифицированного Na-САЦ угля и высокой скорости флокуляции при образовании ИПЭК, а оба используемых полимера являются биodeградируемыми.

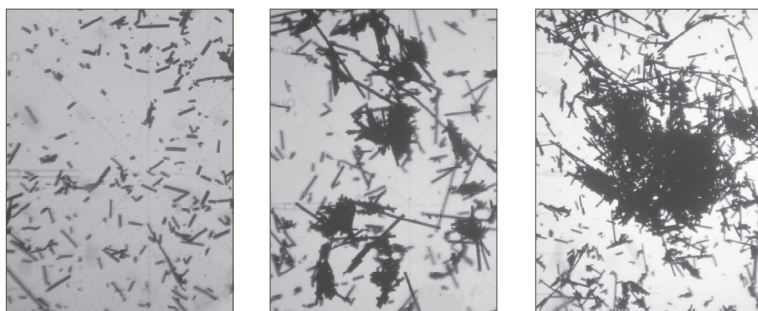


Рис. 5.1. Схема флокуляции частиц суспензии АУ, модифицированного Na-САЦ, с помощью ХТЗ

Процесс адсорбционно-флокуляционной очистки воды с использованием ИПЭК можно осуществить тремя путями:



В первых двух случаях образование ИПЭК происходит преимущественно на межфазной поверхности, а в третьем – в очищаемую систему вносится суспензия заранее приготовленного ИПЭК, и процесс флокуляции можно рассматривать как гетерокоагуляцию. На рис. 5.2 представлены микрофотографии угольной суспензии до и после флокуляции.



а

б

в

Рис. 5.2. Микрофотографии гидроугольной суспензии: а – до флокуляции; б – после флокуляции; в – вид флокул

В заключение следует отметить, что в технологии водоочистки возможно также применение, например, ионного обмена. Причем в большинстве случаев эффективным оказывается сочетание различных методов.

Контрольные вопросы

1. Какие виды загрязнений встречаются в природной воде?
2. Какие методы рекомендуется применять для очистки воды от грубодисперсных загрязнений?
3. В чем заключаются особенности процесса очистки воды, содержащей наряду с крупными частицами еще и высокодисперсные загрязнения?
4. Какие методы очистки относятся к механическим?
5. Что такое ортокинетическая гетерокоагуляция?
6. В чем состоит различие процессов флотации и микрофлотации? Для обозначения какого процесса предложен термин «контактная коагуляция»?
7. Какой процесс называется коагуляцией и какие реагенты используются для его осуществления?
8. Что такое флокуляция и каковы ее механизмы?
9. В каких случаях применяется использование активированного угля для очистки воды? Как этот процесс реализуется на практике?
10. Какой метод предложен белорусскими учеными для эффективной очистки загрязненной воды? Как вы думаете, какие загрязнения могут быть удалены этим методом?

Лабораторная работа 9. ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД АДСОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Задачи работы

1. Освоить методики определения мутности, цветности и содержания общего железа.
2. Определить мутность, цветность и содержание общего железа в загрязненной воде.
3. Провести адсорбционно-коагуляционную очистку воды и определить мутность, цветность и содержание общего железа в очищенной воде.

Оборудование и реактивы: многослойный портативный фильтр ворончатого типа на основе полотна полиэфирного фильтровального и углеродного сорбента (разработан в лаборатории растворов целлюлозы НИИ ФХП БГУ); вода загрязненная – 1 дм³; угольные таблетки или

порошкообразный активированный уголь; алюминий сернокислый; вода дистиллированная; реагенты для определения цветности, мутности и содержания общего железа (указаны в приведенных ниже методиках).

Фотометрический метод определения цветности. Цветность воды определяют фотометрическим путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр; раствор № 2, полученный растворением 1 см³ серной кислоты в 1 дм³ дистиллированной воды; стаканы на 50 см³, 100 см³; цилиндры на 100 см³; колба Бунзена и воронка Бюхнера; фильтр мембранный; вода дистиллированная; основной стандартный раствор № 1, содержащий 0,0875 г двуххромовокислого кобальта и 1 см³ серной кислоты в 1 дм³ дистиллированной воды; серная кислота.

По указанию преподавателя из основного стандартного раствора готовят рабочие стандартные растворы, соответствующие шкале цветности (табл. 5.2), и строят градуировочный график цветности или пользуются стандартным графиком, полученным заранее.

Таблица 5.2

Шкала цветности

Раствор № 1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор № 2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	85
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Для определения цветности оценивают оптическую плотность исследуемой пробы воды, которая пропущена через мембранный фильтр для удаления взвешенных веществ, при $\lambda = 413$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Контрольной жидкостью служит дистиллированная вода, из которой таким же образом удалены взвешенные вещества. Цветность определяют по градуировочному графику и выражают в градусах цветности.

Фотометрический метод определения мутности. Определение мутности проводят не позднее чем через 24 ч после отбора пробы. Проба может быть законсервирована добавлением 2–4 см³ хлороформа на 1 дм³ воды. Мутность определяют фотометрически путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результаты измерений выражают в мг/дм³.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр; кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм; пипетки мерные вместимостью

1, 2, 5, 10 см³; колбы мерные на 50 см³ – 7 шт.; вода дистиллированная; стандартная суспензия, содержащая 4 г/дм³ каолина; стаканы на 50 см³, 150 см³; цилиндры мерные на 20 см³ и 100 см³.

Из стандартной суспензии готовят рабочие стандартные суспензии с концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мг/дм³. Строят градуировочный график по стандартным рабочим суспензиям. Для этого полученные значения оптических плотностей и соответствующие им концентрации стандартных суспензий наносят на график. По указанию преподавателя возможно использование стандартного графика.

В кювету фотоэлектроколориметра вносят хорошо взболтанную испытуемую пробу и измеряют оптическую плотность в зеленой области спектра ($\lambda = 540$ нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 см³. Контрольной жидкостью служит испытуемая вода, из которой удалены взвешенные вещества путем центрифугирования в течение 5 мин при 3000 об/мин или фильтрования через мембранный фильтр.

Содержание мутности в ЕМ/дм³ определяют по градуировочному графику. Окончательный результат выражают в мг/дм³ по каолину.

Определение содержания общего железа.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр; 10%-ный водный раствор гидроксилamina солянокислого; ацетатный буфер; 0,1%-ный раствор 2,2-дипиридила; дистиллированная вода; пипетки на 1, 5, 25 см³; мерная колба вместимостью 50 см³.

Для определения массовой концентрации общего железа исследуемую воду тщательно перемешивают и отбирают 25 см³ в мерную колбу вместимостью 50 см³. Прибавляют 1 см³ раствора гидроксилamina солянокислого, 2 см³ ацетатного буфера, 1 см³ раствора 2,2-дипиридила и доводят до метки дистиллированной водой. После добавления каждого реактива содержимое колбы перемешивают. Раствор оставляют на 15–20 мин для полного развития окраски. Окрашенный раствор фотометрируют, применяя зеленый светофильтр ($\lambda = 540$ нм и кюветы с толщиной 50 мм по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлены те же реактивы). Массовую концентрацию железа находят по калибровочному графику и массовую концентрацию общего железа в исследуемой пробе (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$

где C – концентрация железа, найденная по калибровочному графику, мг/дм³; V – объем пробы, взятый для определения, см³.

Выполнение работы

Определяют мутность, цветность исходной воды и содержание в ней общего железа. Разливают 1 дм³ загрязненной воды в стаканы по 200 см³ и к каждой порции воды добавляют 1 таблетку активированного угля или 0,2 г порошкообразного угля, перемешивают до образования однородной суспензии. Определяют количество 1%-ного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, необходимое для начала коагуляции 200 см³ угольной суспензии, имеющей температуру 25 °С, добавляя его в количестве 1, 3, 5, 7, 10 см³ в каждый стакан соответственно. Через 15–20 мин после добавления раствора коагулянта визуально фиксируют признаки явной коагуляции (укрупнение частиц, образование хлопьев). После этого определяют более точную концентрацию коагулянта. Для чего к 200 см³ суспензии добавляют такое количество 1%-ного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, которое является промежуточным между количеством растворов, добавленных к суспензиям, где коагуляция произошла и где она не наступила. После определения требуемого количества коагулянта и наступления явной коагуляции отфильтровывают суспензию на ворончатом фильтре. Определяют мутность, цветность и содержание общего железа в очищенной воде.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Поясните, какие коллоидо-химические явления имеют место в процессе водоочистки и какую роль играет сульфат алюминия в проведенном вами процессе очистки воды.

2. Выскажите предположение, чем было вызвано загрязнение исследованной воды?

3. Пригодна ли полученная вами вода для питьевых целей (см. ГОСТ 2874-82) или для доведения ее качества до питьевого стандарта необходимы дополнительные мероприятия?

4. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 5 или на вопросы 1–9, если вы не претендуете на получение наивысшего балла.

5. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Литература

Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. СПб., 2010.

Санитарные правила и нормы / СанПиН 10-124 РБ 99.

Лабораторная работа 10. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ-ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Задачи работы

1. Освоить методику адсорбционно-флокуляционной очистки воды от ионов-поллютантов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , NO_2^- , NO_3^-) – по выбору преподавателя – с использованием активированного угля в качестве адсорбента и интерполиэлектролитного комплекса на основе хитозана и сульфата ацетата целлюлозы в форме натриевой соли в качестве флокулянта при различных способах его введения.

2. Освоить методику определения концентрации выбранного иона-поллютанта в воде.

3. Подобрать оптимальные условия очистки воды от иона-поллютанта методом планирования полного факторного эксперимента (ПФЭ).

Форма организации работы. Работа организована по кооперативному принципу. Выполняется в течение одного лабораторного занятия двумя парами студентов. Одна из пар выполняет задание № 1, а другая – задание № 2. Задания различаются тем, что в первом случае ИПЭК образуется непосредственно за счет протекания реакции на межфазной границе *частица – вода*, а в другом – в загрязненную воду вводится уже готовый ИПЭК. Каждая пара готовит отчет о проделанной работе, и после совместного обсуждения результатов они представляют вариант оптимального проведения процесса очистки воды от иона-поллютанта и докладывают группе о результатах проведенного исследования (форма представления доклада – презентация мультимедиа, постер и т. п.).

Задание 1. Адсорбционно-флокуляционная очистка воды от иона-поллютанта при последовательном введении компонентов ИПЭК (на примере NO_2^-)

Оборудование и реактивы: колбы конические на 100 см³ (36 шт.); мерные колбы объемом 25, 50, 500 и 1000 см³; воронки стеклянные; пробирки; фильтры бумажные; весы аналитические; КФК-2; кюветы с длиной оптического пути 10 мм; KNO_2 ; ХТЗ; Na-САЦ; активированный уголь марки АУТ-МИ; 0,16 М уксусная кислота; HCl ; реактив Грисса.

Выполнение работы

Приготовление раствора – модели загрязненной воды. Готовят раствор KNO_2 с концентрацией по NO_2^- 30 мг/см³, что соответствует 10 ПДК

нитрит-ионов в питьевой воде. Для этого навеску 0,075 г KNO_2 , высушенного до постоянной массы при температуре 80 °С, помещают в мерную колбу на 500 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см³ этого раствора содержит 0,1 мг (100 мкг) NO_2^- . Затем отбирают 300 см³ раствора, переносят в мерную колбу на 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой и получают раствор KNO_2 с концентрацией нитрит-ионов 30 мг/см³.

Приготовление 0,001 М раствора Na-САЦ. Навеску Na-САЦ массой 0,0765 г помещают в мерную колбу на 25 см³ и приливают 0,16 М АсОН, заполняя колбу наполовину. После полного растворения полимера доводят объем раствора до метки 0,16 М АсОН. Разбавлением полученного раствора в 10 раз получают раствор Na-САЦ необходимой концентрации, т. е. 0,001 М.

Приготовление 0,001 М раствора ХТЗ. Навеску ХТЗ массой 0,0835 г помещают в мерную колбу на 50 см³ и растворяют в 0,16 М АсОН так, как описано для раствора Na-САЦ. Разбавлением раствора в 10 раз получают раствор ХТЗ необходимой концентрации, т. е. 0,001 М.

Составление матрицы планирования полного факторного эксперимента. Следующим этапом работы является составление матрицы планирования ПФЭ типа 2⁴, т. е. с варьированием четырех факторов на двух уровнях (подробно о схеме составления матрицы см. прил. 5). Варьируемыми параметрами являются рН, концентрация угля, а также полимеров, используемых для образования ИПЭК; контролируемыми параметрами являются степень извлечения (α^*) и остаточная концентрация иона-поллютанта.

Матрица планирования данного эксперимента представлена в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Матрица планирования эксперимента

№ опыта	Параметры эксперимента						
	рН	Уголь, г	Na-САЦ, г	ХТЗ, г	D	$C_{\text{ост}}$	α
1	2	0	0	0,0025			
2	2	0	0	0,005			
3	2	0	0,005	0,0025			
4	2	0	0,005	0,005			
5	2	0,1	0	0,0025			
6	2	0,1	0	0,005			

* $\alpha = C_{\text{адс}} / C_{\text{исх}}$.

№ опыта	Параметры эксперимента						
	pH	Уголь, г	Na-CAЦ, г	ХТЗ, г	D	C _{ост}	α
7	2	0,1	0,005	0,0025			
8	2	0,1	0,005	0,005			
9	6	0	0	0,0025			
10	6	0	0	0,005			
11	6	0	0,005	0,0025			
12	6	0	0,005	0,005			
13	6	0,1	0	0,0025			
14	6	0,1	0	0,005			
15	6	0,1	0,005	0,0025			
16	6	0,1	0,005	0,005			
17	6	0,1	0,005	0,005			
18	6	0,1	0,005	0,005			

Проведение адсорбционно-флокуляционной очистки воды. Взвешивают навески угля, указанные в матрице планирования, переносят их в конические колбы и добавляют соответствующие количества раствора Na-CAЦ (0,005 г Na-CAЦ содержится в 0,2 см³ раствора). Для определения дисперсии воспроизводимости проводят серию параллельных опытов (опыты 16–18). В системе pH = 2 создают путем добавления 0,5 см³ HCl в колбы № 1–8.

В колбы вносят по 50 см³ очищаемой воды, содержащей ион-поллютант, аккуратно перемешивают, чтобы уголь не оставался на стенках колбы и оставляют на 30 мин. Через 30 мин при перемешивании вводят в систему раствор ХТЗ в указанных в матрице количествах (0,005 г ХТЗ содержится в 0,2 см³ раствора, 0,0025 г ХТЗ – в 0,1 см³ раствора). Через 30 мин после введения раствора ХТЗ суспензию фильтруют через бумажный фильтр и далее проводят анализ на содержание нитрит-ионов, как указано в методике (см. прил. 4).

Задание 2. Адсорбционно-флокуляционная очистка воды от иона-поллютанта при введении заранее приготовленной суспензии ИПЭК

Оборудование и реактивы: колбы конические на 100 см³ (36 шт.); мерные колбы объемом 25, 50, 500 и 1000 см³; воронки стеклянные; пробирки; фильтры бумажные; весы аналитические; КФК-2; кюветы с длинной оптического пути 10 мм; KNO₂; ХТЗ; Na-CAЦ; активированный уголь марки АУТ–МИ; 0,16 М уксусная кислота; HCl; реактив Грисса.

Выполнение работы

Приготовление рабочих растворов. Растворы KNO_2 , ХТЗ и Na-САЦ готовят, как описано в задании 1.

Приготовление флокулянта. Готовят суспензии ИПЭК, соответствующие мольному соотношению Na-САЦ: ХТЗ = 1:1 и ХТЗ = 1: 2.

Для приготовления суспензий ИПЭК растворы полимеров смешивают в следующих соотношениях: 1:1 – к 10 см^3 0,001 М раствора Na-САЦ при перемешивании добавляют 10 см^3 0,001 М раствора ХТЗ; 1: 2 – к 10 см^3 0,001 М раствора Na-САЦ при перемешивании добавляют 5 см^3 0,001 М раствора ХТЗ.

Варьируемыми параметрами в данном эксперименте являются pH, концентрация угля, а также состав и количество вводимого ИПЭК.

Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Матрица планирования эксперимента

№ опыта	Параметры эксперимента						
	pH	Уголь, г	Состав ИПЭК, г	$V_{\text{ИПЭК}}, \text{ см}^3$	D	$C_{\text{ост}}$	α
1	2	0	1:1	1,0			
2	2	0	1:1	0,5			
3	2	0	1:2	1,0			
4	2	0	1:2	0,5			
5	2	0,1	1:1	1,0			
6	2	0,1	1:1	0,5			
7	2	0,1	1:2	1,0			
8	2	0,1	1:2	0,5			
9	6	0	1:1	1,0			
10	6	0	1:1	0,5			
11	6	0	1:2	1,0			
12	6	0	1:2	0,5			
13	6	0,1	1:1	1,0			
14	6	0,1	1:1	0,5			
15	6	0,1	1:2	1,0			
16	6	0,1	1:2	0,5			
17	6	0,1	1:2	1,0			
18	6	0,1	1:2	0,5			

Проведение адсорбционно-флокуляционной очистки воды. Взвешивают навески угля, указанные в матрице планирования, переносят их в конические колбы. Для определения дисперсии воспроизводимости необходимо провести серию параллельных опытов (опыты 16–18). В системе создают $\text{pH} = 2$ путем добавления $0,5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ в колбы № 1–8.

В колбы вносят по 50 см^3 очищаемого модельного раствора, содержащего нитрит-ионы и тщательно перемешивают все системы. Через 30 мин вводят при перемешивании в систему суспензию ИПЭК в указанных в матрице количествах. Еще через 30 мин суспензии фильтруют через бумажные фильтры и далее проводят анализ на нитрит-ионы, как указано в методике.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Составьте уравнение регрессии, проведите регрессионный анализ результатов очистки воды от нитрит-ионов и сделайте заключение об эффективности каждого из способов введения флокулянта.
2. Предложите оптимальный вариант процесса очистки.
3. Поясните преимущества многофакторного дисперсионного анализа по сравнению с классическим методом исследования.
4. Ответьте на вопросы 1–10 в конце гл. 5 или на вопросы 1–9, если вы не претендуете на получение наивысшего балла.
5. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Литература

Блохин, А. В. Теория эксперимента : курс лекций : в 2 ч. / А. В. Блохин. Минск, 2002. Ч. 2.

Лабораторная работа 11. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АММИАКА С ПОМОЩЬЮ ЖИДКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ МЕМБРАН

Задачи работы

1. Получить жидкую эмульсионную мембрану (ЖЭМ), используя в качестве фазы мембраны (ФМ) вазелиновое масло, а фазы реагента (ФР) – серную кислоту.
2. Провести экстракцию аммиака из модельной сточной воды.
3. Изучить зависимость эффективности экстракции аммиака от коэффициента обработки, концентрации аммиака в сточной воде и типа эмульгатора.

4. Провести разрушение эмульсии обработкой растворителями.
5. Сравнить эффективность экстракции при различных условиях и выдать рекомендации по оптимальному проведению экстракции аммиака.

Форма организации работы. Работа организована по кооперативному принципу. В решении поставленных задач принимают участие две или три пары исследователей. Экспериментальная часть работы рассчитана на два занятия. План занятий представлен в табл. 5.5. К третьему занятию каждая пара готовит отчет о проделанной работе и после совместного обсуждения обе пары представляют всей остальной студенческой группе оптимальный вариант проведения процесса очистки сточных вод от аммиака с помощью жидких эмульсионных мембран (форма представления доклада: презентация мультимедиа, постер и т. п.).

Таблица 5.5

План проведения лабораторной работы

№ занятия	Изучаемые параметры	4 исследователя (2 пары)		6 исследователей (3 пары)		
		Пара А	Пара Б	Пара А	Пара Б	Пара В
1	Коэффициент обработки	КО ₁	КО ₁	КО ₁	КО ₂	КО ₃
	Исходная концентрация аммиака	C ₁	C ₂	C ₁	C ₁	C ₁
	Тип эмульгатора	Ланолин	Span-80	Ланолин	Ланолин	Ланолин
2	Коэффициент обработки	КО ₂ КО ₃	КО ₂ КО ₃	КО ₁	КО ₂	КО ₃
	Исходная концентрация аммиака	C ₁	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂
	Тип эмульгатора	Ланолин	Span-80	Span-80	Span-80	Span-80
3	-----	Отчетное занятие				

Примечание. Одинаковые числовые индексы указывают на то, что исследуемые параметры совпадают.

Замечание. Прежде чем приступить к интерпретации полученных результатов рекомендуется ознакомиться с приведенной в работе или с самостоятельно найденной литературой (поиск по scimedirect.com, ключевое слово liquid emulsion membrane).

В качестве прототипа при создании этой работы взят реальный процесс, который разработан Exxon Research and Engineering Company совместно с Takuma Company для очистки муниципальных сточных вод в Японии.

Теоретическая часть. Очистка сточных вод с помощью жидких эмульсионных мембран

Мембраны широко используются в процессах разделения, концентрирования и очистки химических систем, а также для моделирования биохимических процессов в живых организмах. Мембрана – это разделяющая фаза, расположенная между двумя другими фазами и действующая как активный или пассивный барьер в процессе переноса вещества между этими фазами. Мембраны могут находиться в твердом или жидком агрегатном состоянии. Твердые мембраны традиционно используются в водоочистке при проведении микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса. Жидкие мембраны используются в реальных процессах наряду с твердыми и отличаются простотой получения и высокой селективностью.

Наиболее известны три типа жидких мембран (рис. 5.3): *импрегнированные* (рис. 5.3, а), в которых жидкость удерживается в порах твердой подложки, *свободные* (рис. 5.3, б), представляющие собой жидкость, разделяющую две другие, не смешивающиеся с ней жидкости, и *эмульсионные* (рис. 5.3, в) мембраны, являющиеся частью множественной эмульсии.

Жидкие эмульсионные мембраны были изобретены американским технологом Н. Ли в 1968 г. и с тех пор не только интенсивно исследуются, но и используются в промышленности. В качестве примера на рис. 5.4 показана множественная эмульсия, образующаяся в процессе извлечения из сточной воды аммиака с помощью ЖЭМ.

Система, содержащая ЖЭМ, состоит из трех жидких фаз, которые образуют множественную эмульсию. Одна из фаз является жидкой мембраной (фаза мембраны, ФМ) и разделяет две другие, не смешивающиеся с ней фазы, которые различаются по составу. В первой находится извлекаемый компонент, а во второй – реагент, способный экстрагировать его из ФМ и переводить в такую форму, которая не может диффундировать обратно через мембрану. Первая фаза называется фазой питания (ФП), а вторая – фазой реагента (ФР) или внутренней фазой.

Процесс функционирования ЖЭМ включает четыре стадии (рис. 5.5). На первой стадии (эмульгирование) готовят обратную эмульсию

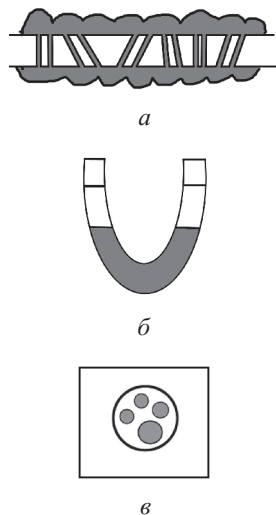


Рис. 5.3. Примеры жидких мембран:
а – импрегнированные;
б – свободные;
в – эмульсионные

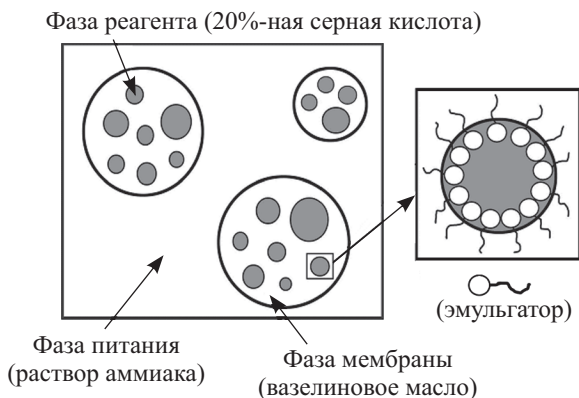


Рис. 5.4. Жидкая эмульсионная мембрана для извлечения аммиака из сточной воды

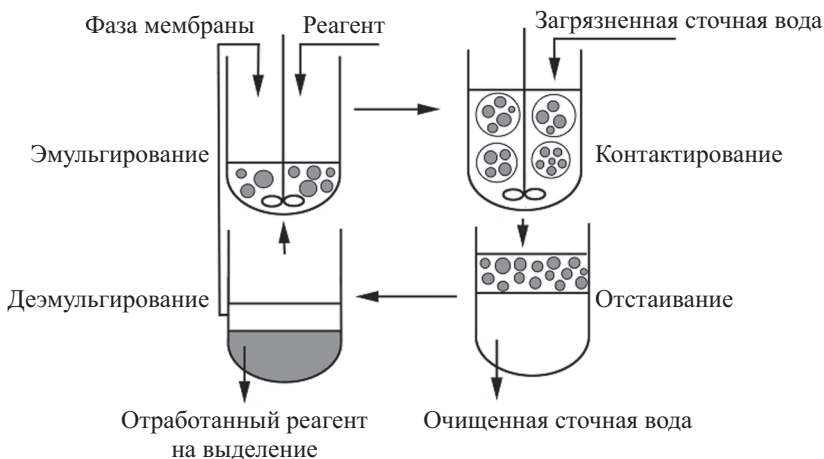


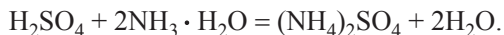
Рис. 5.5. Процесс функционирования жидкой эмульсионной мембраны

фазы реагента в фазе мембраны или эмульсию типа «вода в масле» (в/м). Эту эмульсию стабилизируют введением в фазу мембраны эмульгатора, который располагается на межфазной границе, как показано на рис. 5.4, и загустителя, который увеличивает вязкость мембраны и предотвращает ее разрыв. Иногда эмульгатор одновременно служит и загустителем.

На второй стадии (контактирование) готовую эмульсию приводят в контакт с фазой питания и перемешивают. В результате образуется множественная эмульсия типа «вода – масло – вода» (в/м/в). В ней дисперсионной средой является фаза реагента, а дисперсной фазой –

глобулы эмульсии фазы реагента в фазе мембраны. Контактное взаимодействие проводят при перемешивании со скоростью меньшей, чем на стадии эмульгирования. Соотношение объемов фазы питания и фазы реагента задают коэффициентом обработки (КО): $КО = V_{\text{ФП}} / V_{\text{ФР}}$

Извлечение аммиака осуществляется путем пассивной диффузии его молекул через мембрану. Продиффундировавшие через мембрану молекулы попадают в фазу реагента и связываются в сульфат аммония, нерастворимый в мембране:



Эта же реакция может протекать в ФП в случае *утечки*, т. е. выхода капелек ФР из ФП (рис. 5.6).

Для создания замкнутого цикла после завершения экстракции проводят третью стадию: гравитационным отстаиванием отделяют обратную эмульсию от обработанной фазы питания.

Завершающей четвертой стадией является деэмульгирование отделенной обратной эмульсии. Деэмульгирование может быть проведено различными способами: обработкой эмульсии подходящими растворителями, центрифугированием, действием электрического поля растворителей. В ходе деэмульгирования выделяют использованный реагент, из которого извлекают необходимое вещество, и фазу мембраны, возвращаемую в цикл.

В зависимости от природы выделяемого компонента, а следовательно, и природы фазы реагента и фазы мембраны, множественная эмульсия может быть представлена трехфазной системой *масло – вода – масло*, например, при разделении ароматических и алифатических углеводородов.

Основная область применения ЖЭМ – это удаление, выделение или концентрирование органических и неорганических веществ из водных

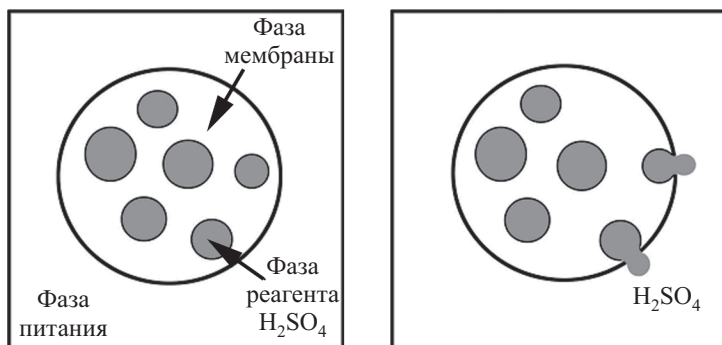


Рис. 5.6. Утечка – выход капелек ФР в ФП

растворов (часто сточных вод) и органических смесей. Созданы ЖЭМ, способные выделять органические кислоты, фенолы, амины, ионы металлов и неорганических кислот. В последнее время исследователи обращают внимание на возможность использования ЖЭМ для выделения лекарственных веществ, в первую очередь антибиотиков, из культуральных жидкостей, а также для предварительного концентрирования продуктов деления радиоактивных отходов и даже экстракорпоральной детоксикации.

По сравнению с традиционно используемыми экстракцией, ионным обменом, реагентными методами, главными преимуществами ЖЭМ являются: большая площадь поверхности и связанная с этим высокая скорость извлечения, экономия дорогих органических растворителей и реагентов, одновременное выделение и концентрирование веществ, а также эффективная работа при низких концентрациях растворенных веществ в фазе питания.

Выходной параметр процесса с участием ЖЭМ – эффективность извлечения или эффективность экстракции E (%):

$$E = \frac{n_{\text{RP}}}{n_{\text{FP}}^0} \cdot 100,$$

где n_{RP} – количество вещества, перешедшего в фазу реагента из фазы питания; n_{FP}^0 – исходное количество вещества в фазе питания.

На эффективность экстракции влияет большое количество факторов: скорости перемешивания на стадиях эмульгирования и контактирования, концентрация извлекаемого вещества в фазе питания, концентрация переносчика (если он имеется), концентрация и природа эмульгатора в мембране, коэффициент обработки и др. Большинство этих параметров должно учитываться при масштабировании процесса с использованием ЖЭМ.

Оборудование и реагенты

Для приготовления мембраны: реактор, состоящий из пластикового сосуда, снабженного клапаном для отбора проб с зажимом, механической мешалкой и моторчиком; ЛАТР для регулирования скорости вращения мешалки; шприцы для эмульгатора (на 1 см³ для Span-80, на 5 см³ для ланолина), загустителя (на 1 см³) и фазы мембраны (на 3 см³); бюкс и стеклянная палочка для растворения эмульгатора или загустителя в фазе мембраны; пипетка на 5 мл для реагента; водяная баня; вазелиновое масло в качестве фазы мембраны; 20%-ный раствор серной кислоты – реагент; ланолин или Span-80 в качестве эмульгатора; поливинилбутиловый эфир ($M \sim 2000$) будет служить загустителем; раствор аммиака как модельная сточная вода, концентрацию раствора указывает преподаватель. *Для определения утечки:* раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³;

раствор хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³; индикатор метилоранж; водный раствор с концентрацией 0,1 %; лакмусовая бумага; две бюретки на 25 см³ – одна для гидроксида натрия, вторая для соляной кислоты; микробюретка на 2 см³ для соляной кислоты; 8 колб для титрования, из них 3 термостойкие; мерный цилиндр на 50 мл или 100 мл; воронка для фильтрования фазы питания; фильтровальная бумага; пипетки Мора на 5 мл для отбора аликвот фазы питания. Для *разделения эмульсии*: смесь iPrOH и C₈H₁₈ в соотношении 50:50 (об. %) или iBuOH и C₈H₁₈ в соотношении 50:50 (об. %); большая пробирка; делительная воронка.

Выполнение работы

Использование ЖЭМ, стабилизированной ланолином (вариант 1)

Приготовление обратной эмульсии реагент/мембрана. С помощью шпателя заполняют шприц ланолином. Взвешивают в бюксе 1,0 г ланолина, дозируя его с помощью шприца. Затем заполняют второй шприц вазелиновым маслом и добавляют 6,0 см³ в бюкс к ланолину. Перемешивают стеклянной палочкой до получения однородной массы. Для ускорения распределения ланолина в вазелиновом масле подогревают бюкс на водяной бане при 50–60 °С. Полученную густую желтоватую массу переносят в реактор, избегая попадания ее на стенки. Небольшая часть массы останется на стенках бюкса, но это не влияет на результаты эксперимента. Включают мешалку на такую скорость, чтобы не происходило разбрызгивания содержимого. С помощью пипетки добавляют 3,0 см³ 20%-ной серной кислоты к фазе мембраны при перемешивании. Необходимо избегать попадания кислоты на стенки сосуда и не касаться пипеткой мешалки! Перемешивание продолжать 10 мин. После этого эмульсия реагент/мембрана уже готова.

Приготовление множественной эмульсии и экстракция. Когда эмульгирование закончилось, уменьшают скорость мешалки и, избегая разбрызгивания, приливают к обратной эмульсии фазу питания. Напряжение на ЛАТРе должно быть на 10 В меньше, чем при приготовлении обратной эмульсии. С этого момента начинается процесс извлечения аммиака из фазы питания. Объем фазы питания должен соответствовать одному из коэффициентов обработки (КО) (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Соответствие объема фазы питания КО

№ опыта	КО	$V_{\text{ФП}}, \text{см}^3$
1	16,7	50
2	33,3	100
3	50	150

Анализ фазы питания. После завершения экстракции, время которой задает преподаватель, мешалку останавливают. Ждут 5 мин для гравитационного отстаивания множественной эмульсии и образования двух слоев с четкой границей раздела. Открыв зажим реактора, аккуратно сливают в стакан нижний водный слой. Фильтруют его через неплотный бумажный фильтр. Отбирают аликвоты:

1. 5 см^3 (V_{NH_3}) в 3 колбы для титрования для определения остаточной концентрации аммиака в фазе питания ($C_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}}$). Разбавляют аликвоту 10 см^3 дистиллированной воды. Титруют $0,1\text{ М}$ раствором хлороводородной кислоты (C_{HCl}) из микробюретки с индикатором метиловым оранжевым. Находят среднее значение израсходованного на титрование объема хлороводородной кислоты (V_{HCl}). Концентрацию аммиака определяют по формуле 5.2.

2. 5 см^3 ($V_{\text{NH}_4^+}$) в 3 колбы для титрования для определения концентрации ионов аммония ($C_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}}$) и утечки серной кислоты (L) методом обратного титрования. Далее добавляют к аликвоте $15,00\text{ см}^3$ (V_{NaOH}) $0,1\text{ М}$ раствора (C_{NaOH}) гидроксида натрия. Ставят колбы на плитку и кипятят до удаления NH_3 (пары не должны показывать щелочную реакцию на лакмусовую бумагу). За это время испаряется около трети всего содержимого колбы. При этом протекает реакция $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Концентрацию ионов аммония и утечку находят по формулам 5.3 и 5.4 соответственно. По формуле 5.1 рассчитывают эффективность извлечения аммиака.

Дезэмульгирование. К отработанной эмульсии (это верхний слой, оставшийся в реакторе после отбора нижнего водного слоя) приливают 8 см^3 смеси $i\text{PrOH}$ и C_8H_{18} в соотношении 50:50 (об. %). Включают мешалку на небольшую скорость и перемешивают 1–2 мин. Останавливают мешалку и вливают образовавшуюся смесь в большую пробирку и нагревают на водяной бане ($50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$) до полного разделения слоев и исчезновения капелек эмульсии в верхнем желтом слое. Разделяют фазы с помощью делительной воронки. Повторяют стадии 1–3 с другими КО из табл. 5.4.

Использование ЖЭМ, стабилизированной Span-80 (вариант 2)

Приготовление обратной эмульсии реагент/мембрана. В небольшой стакан вносят $6,0\text{ см}^3$ вазелинового масла (отмеряют шприцем), прибавляют $0,25\text{ см}^3$ поливинилбутилового эфира ($M \sim 2000$, удобно дозировать с помощью шприца) и перемешивают стеклянной палочкой до равномерного распределения загустителя в вазелиновом масле. Переносят полученную бесцветную массу в реактор, избегая попадания ее на стенки.

После включения мешалки (скорость ее должна быть такова, чтобы не происходило разбрызгивания получаемой эмульсии) к массе шприцем добавляют $0,1 \text{ см}^3$ Span-80 и из пипетки медленно 3 см^3 20%-ной серной кислоты. Необходимо избегать попадания кислоты на стенки сосуда и не касаться пипеткой мешалки! Перемешивание продолжают 10 мин. После этого эмульсия реагент/мембрана готова.

Приготовление множественной эмульсии и экстракция. Когда эмульгирование закончилось, уменьшают скорость мешалки и, избегая разбрызгивания, приливают к обратной эмульсии фазу питания. С этого момента начинается процесс извлечения аммиака из фазы питания. Объем фазы питания должен соответствовать одному из коэффициентов обработки (см. табл. 5.4).

Анализ фазы питания (см. вариант 1).

Дезэмульгирование (см. вариант 1).

Обработка результатов эксперимента. Количественной характеристикой эффективности работы ЖЭМ является рассчитываемая на основании полученных экспериментальных данных степень извлечения (E). Она определяется как отношение количества проэкстрагированного вещества $n^{\text{ФР}}$ (моль), перешедшего в фазу реагента, к общему количеству этого вещества в системе n^0 (моль):

$$E = \frac{n^{\text{ФР}}}{n^0}.$$

В случае аммиака количество проэкстрагированного вещества $n_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФР}}$ вычисляют на основе материального баланса мембраны

$$n_{\text{NH}_3}^0 = n_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}} + n_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФР}} + n_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}}$$

по разности между введенным количеством аммиака ($n_{\text{NH}_3}^0$) и тем его количеством, которое осталось после очистки воды ($n_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}}$) с учетом поправки на утечку, которая определяется количеством ионов аммония в ФП ($n_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}}$). В итоге эффективность экстракции следует рассчитывать по формуле

$$E = \frac{n_{\text{NH}_3}^0 - n_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}} - n_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}}}{n_{\text{NH}_3}^0}.$$

Однако если пренебречь изменением объема фазы питания при экстракции, то можно воспользоваться формулой

$$E = \frac{C_{\text{NH}_3}^0 - C_{\text{NH}_3}^0 - C_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}}}{C_{\text{NH}_3}^0},$$

где C – концентрация соответствующего компонента в моль/л. Исходная (начальная) концентрация аммиака $C_{\text{NH}_3}^0$ в модельной сточной воде известна.

Конечная концентрация аммиака в фазе питания после экстракции $C_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}}$ определяется титрованием обработанной фазы питания хлороводородной кислотой и рассчитывается по формуле

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_3}}.$$

Концентрацию ионов аммония в фазе питания определяют по данным обратного титрования и рассчитывают по формуле

$$C_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}) \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NH}_4^+}}.$$

Утечка определяется долей серной кислоты, перешедшей из ФР в ФП:

$$L = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{ФП}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0}.$$

Ее рассчитывают по формуле

$$L = \frac{C_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \text{KO}}{2 \cdot W(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

где $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,098$ кг/моль; $W(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – массовая доля серной кислоты; $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – плотность серной кислоты.

При использовании этой формулы необходимо все единицы измерения перевести в системные.

Каждая пара вносит данные в табл. 5.7–5.9. После этого обе пары совместно заполняют сводную табл. 5.10.

Таблица 5.7

Условия эксперимента

Эмульгатор	
Масса эмульгатора, г	
Загуститель	
Масса загустителя, г	
Исходная (начальная) концентрация аммиака в фазе питания $C_{\text{NH}_3}^0$, моль/л	
Массовая доля серной кислоты в фазе реагента $W(\text{H}_2\text{SO}_4)$	
Объем фазы реагента, см^3	
Плотность фазы реагента $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$, кг/м^3	
Фаза мембраны	
Объем фазы мембраны, см^3	
Время экстракции, мин	

Таблица 5.8

Результаты определения утечки реагента

Коэффициент обработки	Объем 0,1 М соляной кислоты на обратное титрование V_{HCl} , см^3		Концентрация ионов аммония в фазе питания $C_{\text{NH}_4^+}^{\text{ФП}}$, моль/л	Утечка
	в трех повторностях	среднее		

Таблица 5.9

Результаты определения эффективности экстракции

Коэффициент обработки	Объем 0,1 М соляной кислоты на титрование V_{HCl} , см^3		Концентрация аммиака в фазе питания $C_{\text{NH}_3}^{\text{ФП}}$, моль/л	Эффективность экстракции
	в трех повторностях	Среднее		

**Сводная таблица результатов эксперимента
по моделированию процесса очистки сточной воды от аммиака**

Исходная (начальная) кон- центрация аммиа- ка в фазе питания $C_{\text{NH}_3}^0$, моль/л	Коэф- фициент обработки	Эффективность экстракции		Утечка		Теоретиче- ская степень использования реагента
		эмуль- гатор ланолин	эмуль- гатор Span-80	эмуль- гатор ланолин	эмуль- гатор Span-80	

Задания к работе

1. Рассчитайте коэффициент концентрирования аммиака в исследованной системе.

2. Предложите ЖЭМ для извлечения из воды ионов тяжелых металлов.

3. Подготовьте сообщение о проделанной работе в форме устного доклада с презентацией мультимедиа или представьте отчет в виде постера.

4. Ответьте на вопросы:

а) Что такое эмульсия? Какие типы эмульсий вам известны?

б) Какие факторы влияют на устойчивость эмульсий? Охарактеризуйте роль эмульгатора в процессе приготовления эмульсий. Какие типы эмульгаторов в зависимости от ГЛБ вам известны?

в) Какими способами можно разрушить эмульсию?

г) Дайте определение мембраны. Какие варианты классификации мембран вам известны? Что вы знаете о жидких мембранах?

д) Каковы преимущества использования жидких эмульсионных мембран? Назовите их основные области применения.

е) Как вы думаете, насколько адекватна лабораторная модель ЖЭМ реальному технологическому процессу?

ж) С какими трудностями может столкнуться исследователь при моделировании в лаборатории реального процесса?

з) Перечислите составные части ЖЭМ. Что является движущей силой процесса выделения аммиака из сточной воды?

З а м е ч а н и е. Схема оформления постера. Постер – это a placard or bill posted or intended for posting in a public place, as for advertising..., а если проще, то это оформленные на листе формата A1 результаты эксперимента, подготовленные для публичного обозрения. Он должен содержать название проделанной работы, фамилии и инициалы исследователей, место их работы. Эту информацию

размещают сверху по центру. Далее приводят цели работы и размещают необходимые иллюстрации. Особое внимание следует уделить полученным результатам – они должны быть представлены четко. Завершают оформление постера краткими выводами.

Литература

Юртов, Е. В. Экстрагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред / Е. В. Юртов, М. Ю. Королева // Успехи химии. 1991. Т. 90, № 11. С. 2422–2447.

Ивахно, С. Ю. Мембранная экстракция / С. Ю. Ивахно, А. В. Афанасьев, Г. А. Ягодин // Итоги науки и техники. Серия «Неорганическая химия» 1985. Т. 13.

Кестинг, Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Р. Е. Кестинг. М., 1991.

Глава 6

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Дисперсные системы (ДС) (лат. *dispersus* – рассеянный, рассыпанный) – это двух- или многокомпонентные системы, в которых одно или несколько веществ находятся в раздробленном (диспергированном) состоянии. Обычно дисперсная система рассматривается как совокупность частиц дисперсной фазы и окружающей их непрерывной (сплошной) дисперсионной среды. При этом отдельные частицы являются не молекулами, а агрегатами молекул. Молекулярный уровень дисперсности характерен только для истинных растворов, которые не обладают основным отличительным признаком дисперсных систем – гетерогенностью, т. е. не имеют границы раздела фаз (фаза – однородная по химическому составу и физическим свойствам часть системы, отделенная от других частей границей раздела, на которой происходит изменение свойств). К классу дисперсных систем относятся также тела, пронизанные тончайшими порами. Дисперсные системы и явления, происходящие на границе раздела фаз (поверхностные явления) являются предметом изучения коллоидной химии.

В широком смысле слова дисперсность на молекулярном, ионном, атомном, ядерном и т. д. уровнях присуща любому веществу. Однако такой уровень дисперсности отражает всего лишь зернистость материи и не обеспечивает особых свойств, характерных для гетерогенных дисперсных

систем. Особые свойства ДС (более интенсивная окраска, большая прочность, твердость, растворимость и др.) по сравнению с массивными телами обусловлены наличием высокоразвитой поверхности раздела фаз – межфазной поверхности. Термин «межфазная поверхность», в отличие от геометрического понятия поверхности, предполагает определенную толщину, которая обычно достигает порядка нескольких молекулярных диаметров (нанометровый диапазон). Это тонкий трехмерный слой, в котором происходит изменение свойств от значений, соответствующих одной фазе, до значений, соответствующих второй из контактирующих фаз. В дисперсных системах в этом слое сосредоточена значительная доля всех молекул или атомов, составляющих вещество дисперсной фазы. Они являются «особенными», т. е. отличными от тех, которые располагаются в объеме, по положению (симметрия локального окружения) и энергетическому состоянию (обладают избыточной энергией), поскольку их межмолекулярные взаимодействия не скомпенсированы вследствие различия состава и строения контактирующих фаз.

Дисперсные системы окружают нас повсюду. Это порошки, пасты, пленки, пены, туманы, почвы, облака, пищевые продукты, да и сам человек, по выражению И. И. Жукова, – «ходячий коллоид». Основные жидкости и ткани организма: кровь, лимфа, желчь, соединительная ткань, легкие, сами клетки – типичные дисперсные системы. Важнейшими количественными характеристиками дисперсных систем являются: характеристический размер (например, диаметр частицы, толщина пленки); дисперсность (величина, обратная характеристическому размеру) и удельная поверхность (отношение площади поверхности дисперсной фазы либо к ее объему, либо к массе). Высокая удельная поверхность – главная особенность дисперсных систем. О том, насколько она велика, мы часто даже не подозреваем. Например, не все знают, что общая поверхность альвеол легких в организме человека составляет 90 м^2 , т. е. соответствует половине площадки для игры в волейбол.

Поскольку дисперсные системы многочисленны и разнообразны, их классификация проводится по нескольким признакам. Классификация по размеру частиц дисперсной фазы позволяет различать следующие группы дисперсных систем: высокодисперсные (иногда используется термин «ультрамикрогетерогенные» (от *ultramicros* – так создатели ультрамикроскопа Г. Зидентопф и Р. Зигмонди предложили называть частицы, невидимые в оптический микроскоп, – от лат. *ultra* – сверх и греч. *micros* – малый)) с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м; среднедисперсные (микрогетерогенные) с размером частиц 10^{-7} – 10^{-5} м и грубодисперсные с размером частиц больше 10^{-5} м. В последнее время высокодисперсные системы стали называть нанодисперсными системами, соответственно, науку,

которая их изучает, – нанонаукой, а одну из ее составляющих – нанохимией. Последний термин вызывает споры, поскольку дисперсные системы независимо от уровня дисперсности составляющих их частиц изначально являются объектом изучения коллоидной химии.

Международная организация по стандартам (International Organization for Standardization, ISO) дает определение наночастиц как частиц, имеющих размеры хотя бы в одном из пространственных направлений от 1 до 100 нм. Нижняя граница размеров была обоснована П. А. Ребиндером как предельный размер частицы, при котором она имеет достаточную протяженность, чтобы обладать свойствами фазы. При таком размере «особенные» атомы (молекулы) составляют около половины всех атомов (молекул), образующих частицу. Верхняя граница диапазона установлена достаточно условно. Она соответствует размеру частиц, при котором доля поверхностных атомов еще заметна (приблизительно 3 %). Часто из наночастиц выделяют нанокластеры (англ. *cluste* – скопление, гроздь) – группы прочно связанных атомов или простых молекул с размером до 10 нм. Для них характерно немонокотное изменение свойств в зависимости от количества частиц в кластере. Граница в 10 нм выбрана потому, что свойства частиц большего размера перестают изменяться при добавлении еще одного атома или молекулы. К собственно наночастицам в этом случае относятся частицы размером от 10 до 100 нм.

Измельчая тела, мы увеличиваем их поверхность, сохраняя неизменными объем и массу, но при этом физические и химические свойства вещества резко меняются. Это известно из повседневного опыта: зерна кофе следует измельчать, чтобы почувствовать вкус и аромат чудесного напитка. От размера частиц зависят оптические, магнитные, транспортные свойства, электронная и ионная проводимость, теплоемкость, температура плавления и реакционная способность. Например, при уменьшении размера кластеров золота от 15 до 2,5 нм температура плавления металла понижается почти на 1000 К. Такая зависимость называется *размерным эффектом*. Современная наука объясняет ее на основе представлений об ограничении пространства для движения электронов с уменьшением размеров частиц и, как следствие, повышением их кинетической энергии. При этом исключительная роль размеров ярче всего проявляется в области 1–10 нм. Именно в этой области изменение размеров частиц может привести к появлению новых фундаментальных свойств. Известно, например, что монокристаллы кремния, являясь материалом для микроэлектроники, не пригодны для получения оптико-электронных устройств, поскольку не способны излучать свет. В то же время кремний с размером частиц 1–5 нм используется как эффективный фото- и электролюминесцентный материал.

В соответствии с другой классификацией дисперсные системы различают по числу характеристических размеров дисперсной фазы: ламинарные (лат. *lamina* – пластинка), в которых дисперсной фазой являются тела с одним характеристическим размером (радужные пленки бензина на поверхности воды, пленки Ленгмюра – Блоджетт, графен); фибриллярные (лат. *fibrilla* – уменьш. от *fibra* – волокно) – с дисперсной фазой, имеющей два характеристических размера и представленной волокнами, нитями (нити паутины, нанотекстиль), а также капиллярами; корпускулярные (лат. *corpusculum* – тельце), в которых дисперсная фаза представлена частицами, имеющими три характеристических размера (золи, микроэмульсии, мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ. Для нанодисперсных систем нет единого мнения в отношении этого типа классификации по геометрическому признаку. В одном случае за основу берут число измерений, в которых объект имеет макроскопические размеры, а в другом, наоборот, – размеры нанометрового диапазона. Соответственно, один и тот же объект, например индивидуальные наночастицы, относят либо к *3D*-объектам (англ. *dimension* – размер), так как количество размеров, меньших чем 100 нм, равно 3, либо к *0D*-объектам (отсутствуют размеры, большие 100 нм). Нанотрубки, нановолокна и нанокапилляры относятся к *2D*-объектам или *1D*-объектам, а нанопленки, нанослои – к *1D* или *2D*. Для сравнения: макроскопические тела относят или к *0D*-объектам, или к *3D*-объектам.

Классификация дисперсных систем по их мерности важна не только сама по себе, но и потому, что изменение геометрии дисперсной фазы может привести к изменению формулировки известных законов. Так, показатель степени при расстоянии в законе электростатического взаимодействия Кулона в случае трехмерного пространства равен 2, а в случае двухмерного – 1.

Лабораторная работа 12. ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНОЗОЛЯ СЕРЕБРА МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОГО СИНТЕЗА

Задачи работы

1. Получить золь AgI методом адсорбционной пептизации.
2. Получить методом межфазного синтеза органоэмульсию серебра.
3. Изучить кинетику формирования наноразмерных частиц серебра.

Теоретическая часть

В последние годы интерес к нанобъектам резко возрос благодаря многочисленным исследованиям, показавшим, что при переходе от микро-частиц к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления и затвердевания;

растворимости; давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры; характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц и т. п. Эти явления, выражающиеся в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, как уже упоминалось выше, получили название размерного эффекта. *Размерный эффект* (англ. *effect of particle (grain) size*) – комплекс явлений, связанных с существенным изменением физико-химических свойств вещества: 1) вследствие непосредственного уменьшения размера частиц (зерен, кристаллитов); 2) вклада границ раздела в свойства системы; 3) соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины и определяющими свойства системы (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, размер экситона в полупроводниках и т. д.).

Особые свойства наночастиц открывают принципиально новые приложения химии, физики, биологии. Поэтому изучение дисперсных систем (методов получения, структуры, физических и химических свойств) относится к наиболее актуальным и перспективным задачам ряда научных дисциплин. Размах и темпы исследований по развитию нанотехнологий весьма наглядно иллюстрируются постоянно возрастающим объемом их финансирования.

Нанотехнология привлекла к себе внимание в 1996–1998 гг., когда правительственная комиссия при содействии Центра оценки мировых технологий (World Technology Evaluation Center, WTEC), финансируемая Национальным фондом науки США и другими федеральными агентствами, предприняла попытку изучения мирового опыта исследований и разработок в области нанотехнологии с целью оценки их технологического инновационного потенциала. Это исследование позволило комиссии сделать два обобщения. Первое: при наноструктурировании материалы могут приобретать новые свойства и необычные характеристики. Второе касалось того факта, что нанотехнология является полем деятельности для разных отраслей знания: физики, химии, экологии, электротехники, механики и т. д.

По заключению WTEC нанотехнология имеет громадный потенциал для использования во множестве практических областей – от производства более прочных и легких конструкционных материалов до уменьшения времени доставки наноструктурированных лекарств в кровеносную систему, точечного воздействия на организм, увеличения емкости магнитных носителей и создания триггеров для быстрых компьютеров. Нанотехнология базируется на понимании того, что частицы размером менее 100 нм придают полученным на их основе материалам новые свойства и поведение. Это происходит вследствие того, что объекты, размеры которых

меньше, чем те, что обусловлены природой конкретного явления, часто демонстрируют другую физику и химию. Это приводит к так называемым наноразмерным эффектам – новому поведению, зависящему от размера частиц. В первую очередь изменяются проводимость, реакционная способность, температура плавления и механические характеристики. Например, моллюск морское ушко выращивает очень прочную, переливающуюся изнутри раковину, склеивая прочные наночастички мела особой смесью белков с углеводами. Трещины, появляющиеся снаружи, не могут распространяться в раковину из-за таких структурированных кирпичиков. Раковины моллюска являются природной демонстрацией того, что структуры, сформированные из наночастиц, могут быть намного прочнее материала, однородного в объеме.

Неизвестно, когда человек впервые начал использовать преимущества наноразмерных материалов. Есть сведения, что в IV в. н. э. римские стекловары делали стекло, содержащее наночастицы серебра и золота. Цвет полученных изделий менялся с зеленого на темно-красный в зависимости от освещения. Огромное разнообразие прекрасных цветов витражей в средневековых храмах объясняется присутствием металлических наночастиц в стекле.

В 1857 г. М. Фарадей в статье, опубликованной в «Философских трудах королевского общества», предпринял попытку объяснить, как металлические включения в витражном стекле влияют на его цвет. Однако первое объяснение зависимости цвета от вещества металлических включений и их размеров дал Г. Ми.

В 1960 г. Р. Фейнман (нобелевский лауреат 1965 г.) в своей лекции «Внизу полным-полно места» (There is a plenty of room at the bottom) на собрании Американского физического общества предсказал вероятность создания и потенциальные возможности наноразмерных материалов. Он представлял гравирование линий шириной в несколько атомов посредством электронного пучка. Сегодня это осуществляется электронно-лучевой литографией, используемой для изготовления кремниевых чипов. Фейнман также предлагал манипулирование отдельными атомами для создания новых малых структур с очень разными свойствами.

В настоящее время существует множество коммерческих применений нанотехнологии: эффект гигантского магнитосопротивления используется для создания высокочувствительных считывающих головок магнитных дисков; наноструктурированные носители позволяют увеличивать плотность записи на магнитную ленту; материалы, полученные компактированием магнитных зерен, имеют повышенный предел текучести и т. д. Для массового технологического использования результатов нанонауки

необходимо создание широкомасштабных недорогих методов получения наноразмерных систем.

Методы получения наноразмерных частиц. Все методы получения наноразмерных частиц подразделяют на два класса: физические и химические. Основу физических способов получения металлсодержащих высокодисперсных частиц составляют фазовые превращения первого рода в отсутствие химических реакций. Наночастицы металлов и оксидов металлов получают, например, методом лазерного испарения металлов с подложки. Наибольшее распространение среди химических методов синтеза наноразмерных частиц получило восстановление в жидких фазах, водных и неводных средах. Основные методы получения представлены на рис. 6.1.

В настоящее время наиболее распространены, вследствие своей доступности и достаточно высокой скорости, реакции восстановления металлсодержащих соединений в водных и неводных средах. Образование наноразмерных частиц металлов связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций. Обязательным условием проведения реакции является наличие высокого восстановительного потенциала у восстановителя, который превышал бы потенциал восстановления соответствующего металла. Немаловажным фактором являются скорость восстановления

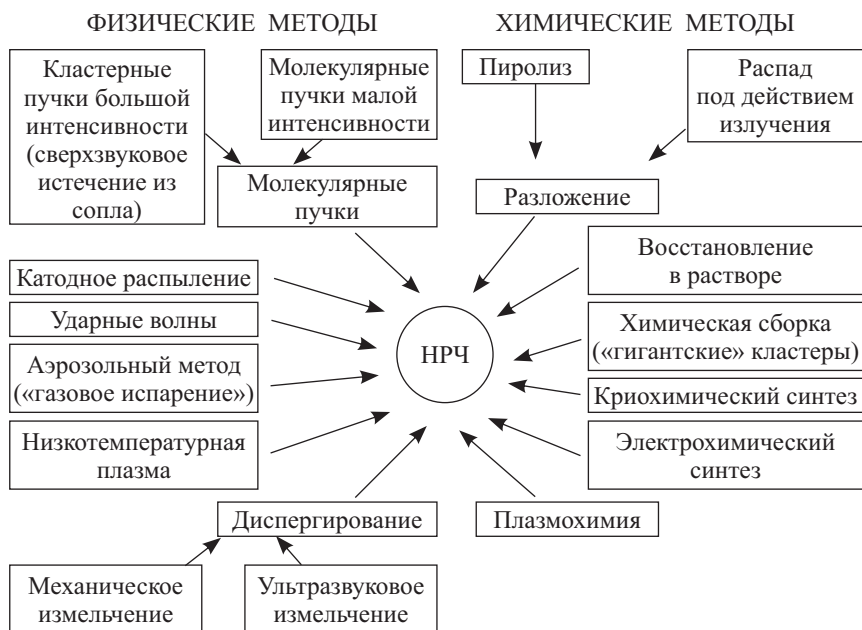
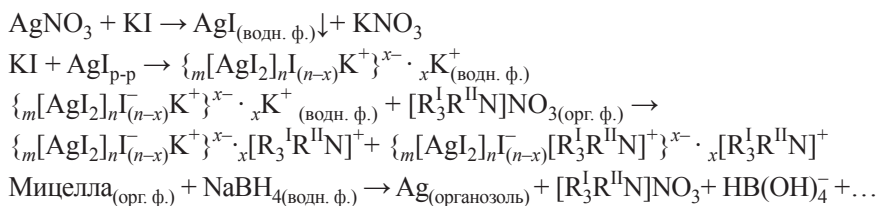


Рис. 6.1. Методы получения наноразмерных частиц

и pH среды, поскольку реальный редокс-потенциал может значительно отличаться от стандартных значений. В качестве восстановителей для приготовления металлических коллоидных растворов используются гидриды легких металлов, алюмогидриды, борогидриды, некоторые amino- и гидразинобораны, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот, гидрохинон, некоторые водородсодержащие соединения – аммиак, гидразин и его производные, пероксид водорода. К популярным химическим способам получения наноразмерных частиц относятся всевозможные методы пиролиза термически неустойчивых металлсодержащих соединений: гидридов, карбониллов, азидов, формиатов, оксалатов и ряда других соединений. Каждое используемое соединение имеет свои особенности и воздействует в зависимости от условий протекания процесса. К имеющим практическое значение относят такие восстановители, как гидразин, тетрагидробораты, гипофосфиты и формальдегид, редокс-потенциал которых отрицателен по отношению к таковому у водорода. Это обстоятельство позволяет их использовать для восстановления широкого круга металлов, в том числе и благородных.

Тетрагидробораты щелочных металлов MBH_4 являются одними из самых сильных и наиболее широко используемых восстанавливающих агентов. Они проявляют восстановительные свойства в любой водной среде – кислой, нейтральной, щелочной. Регулирование размеров металлсодержащих частиц можно осуществлять изменением pH, присутствием стабилизирующего вещества и путем комплексного восстановления, когда наряду с NaBH_4 используется более слабый восстановитель, в частности цитрат натрия.

Так, получение органозоля серебра межфазным синтезом в толуоле осуществляется с использованием тетрагидробората натрия в соответствии с представленной ниже схемой:



В результате реакции в коллоидном растворе происходит формирование наночастиц серебра с размерами ~7 нм (рис. 6.2). Для предотвращения самопроизвольной коагуляции и последующей агломерации частиц металлов необходимо использование стабилизаторов. В данном случае в качестве стабилизирующего вещества выступает четвертичное аммониевое соединение, которое образует вокруг частиц защитный слой.

Выделяют несколько групп веществ, которые используются в качестве стабилизаторов: поверхностно-активные вещества, природные или синтетические полимеры, а также высокомолекулярные органические кислоты. В некоторых случаях роль стабилизатора могут играть молекулы восстановителя, например при восстановлении цитратами ионов Ag^+ , AuCl_4^- , PtCl_6^{2-} .

Помимо функции восстановления цитрат-ионы, адсорбируясь на поверхности наноразмерных частиц, придают ей отрицательный заряд, который препятствует агрегации частиц. Действие стабилизаторов характеризуется, с одной стороны, увеличением агрегативной устойчивости золя, а с другой – подавлением дальнейшего роста коллоидных частиц. Металлические наночастицы могут быть стабилизированы в виде коллоидов при помощи ПАВ, понижающих поверхностное натяжение. Способ получения коллоидного раствора в органических жидкостях состоит в том, чтобы стабилизировать металлическую частицу, используя липофильное ПАВ.

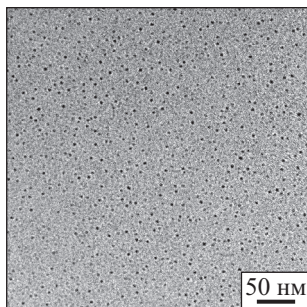


Рис. 6.2. Микрофотография частиц серебра, полученных в коллоидном растворе в результате межфазного синтеза

Оборудование и реактивы: круглодонная трехгорлая колба; механическая мешалка; ФЭК; кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 мм; раствор четвертичного аммониевого соединения (ЧАС) в толуоле ($3 \cdot 10^{-3}$ М); водный раствор NaBH_4 ; соль серебра AgNO_3 ; KI; гранулированный CaCl_2 ; пипетки на 10 см^3 и 5 см^3 ; пробирка на 25 см^3 ; бумажный фильтр; два стаканчика на 3 см^3 ; плоскодонная колба на 25 см^3 .

Выполнение работы

В тщательно вымытых стаканчиках взвешивают по $0,026 \text{ г}$ AgNO_3 и KI, добавляют по $0,5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Оба стаканчика подогревают до $45\text{--}50^\circ\text{C}$, затем к раствору AgNO_3 приливают раствор KI. (Ориентиром достаточной степени нагревания может служить образование пузырьков на дне и стенках стаканчиков и полное растворение солей.) Образовавшийся осадок желтого цвета переносят на фильтр и методом пептизации путем промывания осадка концентрированным раствором KI (приблизительно 1 см^3) при встряхивании получают золь серебра.

Проводят экстракцию золя серебра в органическую фазу с использованием раствора ЧАС. Для этого ко всему объему золя добавляют раствор ЧАС в толуоле в объемном отношении 1:8 (золь : раствор ЧАС). Длительность экстракции составляет 10–15 мин. Затем образовавшуюся эмульсию

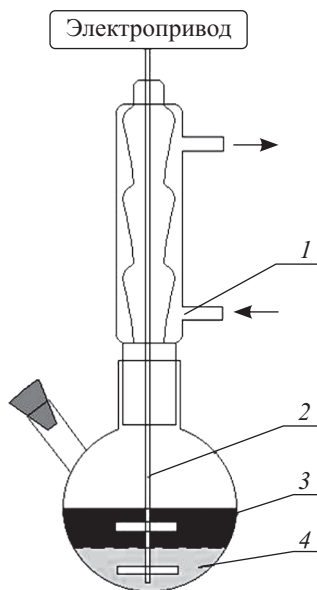


Рис. 6.3. Установка для проведения межфазного синтеза:
1 – обратный холодильник;
2 – механическая мешалка;
3 – органическая фаза ($V = 25 \text{ см}^3$); 4 – водная фаза ($V = 12,5 \text{ см}^3$)

оставляют на 15 мин для расслаивания, после чего органическую фазу очень аккуратно отбирают пипеткой в плоскодонную колбу с несколькими гранулами хлорида кальция. Процедуру экстракции повторяют 2–3 раза, отбирая органическую фазу в плоскодонную колбу. Результативность экстракции проверяют по наличию конуса Тиндаля (если экстракция произошла, то луч света лазерной указки будет образовывать конус Тиндаля).

Взвешивают борогидрид натрия и растворяют в дистиллированной воде (0,03 г в 12,5 мл воды). Осторожно вливают раствор в круглодонную колбу (рис. 6.3) таким образом, чтобы нижняя лопасть мешалки была полностью погружена в раствор. К водному раствору NaBH_4 осторожно по стенке приливают органическую фазу, содержащую мицеллы золя иодида серебра, чтобы не нарушить границу раздела фаз. Верхняя лопасть мешалки не должна соприкасаться с границей раздела фаз.

Перемешивание проводят при 120 об/мин, стараясь не нарушить границы раздела фаз во избежание образования эмульсии. Через несколько минут органическая фаза постепенно изменяет свой цвет на красно-коричневый, который со временем становится интенсивнее.

Необходимо зафиксировать момент начала перемешивания, после чего через каждые 7 мин отбирать пробы и измерять их оптическую плотность на фотоколориметре при 440 нм. Для этого в кювету вносят только органическую фазу без пузырьков воздуха и без вкраплений воды. В качестве раствора сравнения используют раствор ЧАС в толуоле. После окончания работы, использованные кюветы тщательно промывают дважды толуолом, дважды ацетоном и высушивают.

Задания к работе

1. Поясните, какие системы называются дисперсными. Что такое размерный эффект? Какие системы относят к наноразмерным?
2. Охарактеризуйте период начала развития нанотехнологий. Какие методы получения наноразмерных металлических коллоидов вам известны?

3. Обоснуйте выбор восстановителя для химического получения коллоидных растворов металлов. Какие восстановители наиболее часто применяются для получения наноразмерных частиц металлов?

4. Проверьте, наблюдается ли в водной и органической фазах конус Тиндала.

5. Постройте график зависимости оптической плотности золя от времени. Предложите метод оценки размеров частиц в золе и определите изменение размеров частиц золя во времени.

Литература

Пул, Ч. Мир материалов и нанотехнологий. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М., 2005.

Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. М., 2003.

Лабораторная работа 13. ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Задачи работы

1. Получить динамические мембраны на основе поливинилового спирта, полиакриламида и золя гидроксида железа(III), используя в качестве подложки ультрафильтрационную полиамидную или полиакрилонитрильную мембрану.

2. Оценить транспортные характеристики полученных мембран по отношению к водным растворам полиэлектролита и сахарозы.

Теоретическая часть

Мембрана – это разделительная фаза, расположенная между двумя другими фазами и действующая как активный или пассивный барьер в процессе переноса вещества между этими фазами. Динамическими называют мембраны, образующиеся в результате подачи на поверхность пористого тела разделяемой системы, содержащей диспергированные частицы, которые, задерживаясь на поверхности, создают слой, обеспечивающий селективную проницаемость компонентов задерживаемой системы. Полупроницаемый слой, формирующийся на поверхности пористой подложки в результате сорбции диспергированных частиц, должен находиться в динамическом равновесии с разделяемой системой. Процесс образования динамической мембраны выражается в повышении селективности и снижении проницаемости (удельной производительности). При достижении динамического равновесия между разделяемым раствором и мембраной селективность и проницаемость становятся постоянными.

Если прекратить добавление в раствор дисперсных частиц, селективность в течение нескольких часов падает до нуля, а проницаемость возрастает.

В качестве добавок обычно используют золи гидроксидов поливалентных металлов (например, Zr^{4+} , Th^{4+} , Fe^{3+}), высокомолекулярные соединения (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и т. п.), полиэлектролиты (полисульфонаты, полиамины), бентониты и др.

Выбор добавки обусловлен природой растворенных веществ, их концентрацией, необходимой селективностью и другими факторами. Концентрация добавки, которая требуется для образования динамической мембраны, зависит от природы добавки, типа раствора и условий проведения процесса разделения.

С увеличением концентрации добавки первоначально снижается проницаемость и селективность динамической мембраны, что можно объяснить повышением толщины равновесного сорбированного слоя, затем эти характеристики достигают экстремальных значений и в определенном интервале концентраций добавки остаются постоянными. При последующем увеличении концентрации добавки селективность и проницаемость могут снизиться из-за повышения общего содержания ионов в растворе.

Материал и форма подложки не оказывают заметного влияния на характеристики динамической мембраны. Применяются в качестве подложек пористые графитовые, стеклянные, фарфоровые и металлические трубки и пластины, полимерные мембраны для ультрафильтрации, микрофильтрации и т. п.

Поскольку термин «динамическая мембрана» отражает то, что формирование мембран такого типа представляет собой кинетический, весьма мобильный процесс, кажется оправданным выделить два основных направления в их исследовании: сам процесс формирования динамических мембран, т. е. механизм задержания высокомолекулярных или коллоидно-растворенных мембранообразующих веществ и следующий за ним (или параллельный ему) процесс вторичного задержания низкомолекулярных или высокомолекулярных веществ.

Динамические мембраны используют для очистки промышленных сточных вод от микроорганизмов, коллоидных частиц, органических веществ, в том числе полимерной природы, неорганических солей, для концентрирования водных растворов и др.

Оборудование и реактивы: колба мерная на 500 см³; шесть колб конических на 50 см³; две на 100 см³ и одна на 250 см³; цилиндры на 25 см³ и 50 см³; пипетка Мора на 10 см³; стакан для диализа на 1000 см³; стакан на 150 см³; ножницы; магнитная мешалка; ячейка для ультрафильтрации;

баллон с азотом; фотоколориметр; ультрафильтрационная полиамидная или полиакрилонитрильная мембрана; целлофан для диализа; 2%-ный раствор хлорида железа(III); поливиниловый спирт; полиакриламид; водорастворимое производное целлюлозы – сульфат ацетат (САЦ) в форме натриевой соли; раствор красителя метиленового голубого (МГ) с концентрацией 2 г/дм³; 0,1 н. раствор NaOH; сахараза.

Выполнение работы

Предварительно строят калибровочную кривую для того вещества, задержание которого предполагается улучшить с помощью динамической мембраны. Например, готовят в мерной колбе исходный раствор окрашенного комплекса САЦ с красителем в воде в количестве 0,5 дм³. Использование окрашенного комплекса облегчает процедуру определения полиэлектролита в растворе. Для этого в колбу вносят 0,5 г САЦ, добавляют 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают содержимое колбы до растворения полимера. Далее прибавляют 2,5 см³ раствора МГ и 25 см³ раствора щелочи с концентрацией 0,1 моль-экв/дм³, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Затем на его основе готовят серию растворов путем смешения полученного раствора с водой в объемных отношениях 1:9, 2:8, 3:7, 5:5, 7:3 (объем раствора 20 см³). С помощью фотоколориметра определяют оптическую плотность растворов в интервале длин волн 545–570 нм, выбирают наиболее подходящую длину волны и строят калибровочный график зависимости $D_\lambda = f(c)$. Предварительно подбирают кювету. Для этого заполняют кюветы раствором средней концентрации, и, если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3–0,5, выбирают данную кювету для работы с раствором.

Из полотна ультрафильтрационной полиамидной или полиакрилонитрильной мембраны вырезают кружок с диаметром, соответствующим диаметру ультрафильтрационной ячейки. Помещают его в ячейку, собирают ее, заливают 30 см³ исходного раствора САЦ с МГ, герметизируют ячейку, подают давление 1–1,5 атм. Первые 5 см³ пермеата отбрасывают, а последующие (сколько необходимо для заполнения выбранной кюветы) собирают в градуированную пробирку. Определяют время, за которое данный объем пермеата (V) прошел через мембрану и рассчитывают удельную производительность (Q) исходной мембраны по САЦ:

$$Q_{\text{САЦ}} = \frac{V}{S \cdot t},$$

где S – площадь мембраны, м²; t – время, ч; V – объем, м³.

Затем определяют оптическую плотность пермеата и по калибровочному графику находят концентрацию САЦ в пермеате ($c_{\text{пер}}$). Коэффициент задерживания R (%) определяют по формуле

$$R = \left(1 - \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{исх}}} \right) \cdot 100.$$

Далее приступают к приготовлению растворов мембранообразующих полимерных добавок и золя: а) 30 см³ раствора поливинилового спирта с концентрацией 1 г/100 см³ и 2,5 г/100 см³; б) 30 см³ раствора полиакриламида с концентрацией 1 г/100 см³ и 2,5 г/100 см³; в) к 85 см³ кипящей дистиллированной воды прибавляют по каплям 15 см³ 2%-ного раствора FeCl₃. После нескольких минут кипячения хлорид железа(III) гидролизуются и получается красно-коричневый золь гидроксида железа(III). Еще горячим его необходимо подвергнуть диализу в течение 0,5–1 ч.

Для формирования на исходной ультрафильтрационной мембране динамических мембран необходимо пропустить через нее весь приготовленный объем раствора мембранообразующей добавки (для каждой добавки используется новый образец мембраны). Затем в ячейку заливают 30 см³ раствора САЦ с МГ и вновь проводят определение удельной производительности уже динамической мембраны и соответствующего ей коэффициента задерживания. Аналогично оценивают транспортные характеристики полученных динамических мембран по отношению к сахарозе. Полученные результаты заносят в таблицу произвольной формы и анализируют результаты.

По результатам эксперимента оформляют отчет.

Задания к работе

1. Поясните, что такое мембрана. Какие мембраны называют динамическими? Какие материалы применяются в качестве подложек и мембранообразующих добавок? Где применяются динамические мембраны?
2. Предложите способ определения концентрации сахарозы в водном растворе.
3. При оформлении отчета составьте расширенное теоретическое введение к данной работе с учетом современного состояния исследований в области динамических мембран.
4. Дайте обоснованный ответ, в каких случаях следует прибегать к использованию динамических мембран, пренебрегая их недостатками.
5. Представьте результаты вашего исследования в форме мультимедийной презентации.

Литература

Брык, М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. Киев, 1989.

Лабораторная работа 14. ИЗМЕРЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ПЕННЫХ КАНАЛАХ ПЛАТО – ГИББСА

Задачи работы

1. Получить диспергационным способом пену, взяв в качестве пенообразователя додецилсульфат натрия.
2. Установить зависимость поверхностного натяжения раствора пенообразователя от его концентрации, используя стагмометрический метод.
3. Определить равновесное давление в каналах Плато – Гиббса и рассчитать радиус кривизны каналов пены, образованной водным раствором пенообразователя.
4. Изучить влияние электролита на давление в каналах Плато – Гиббса.
5. Изучить влияние высокомолекулярного соединения на давление в каналах Плато – Гиббса.

Теоретическая часть

1. Общая характеристика и строение пен

Пенами называются грубодисперсные (пузырьки газа могут иметь макроразмеры до 10 см) высококонцентрированные (объемная доля газа более 75 %) системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкости в виде тонких пленок. При малой вязкости дисперсионной среды пены относятся к короткоживущим дисперсным системам. Несмотря на то что пузырьки имеют макроразмеры, пена является микрогетерогенной системой. Это обусловлено тем, что дисперсионная среда (жидкость) хотя и является непрерывной, представляет собой тонкие пленки, имеющие микроразмеры (на пленках часто можно наблюдать явление интерференции – радужную окраску, значит, толщина пленки сопоставима с длиной световой волны). Это дало основание П. А. Ребиндеру определить пены как *пластинчато-диспергированную жидкость в газе*. Вследствие большой разности плотностей газа и жидкости пены быстро расслаиваются на чистую дисперсионную среду и более концентрированную пену, которая в зависимости от условий, а также типа и концентрации ПАВ в пенообразующем растворе либо разрушается, либо переходит в *шаровую пену* или, иначе говоря, *газовую эмульсию* (дисперсия газа в жидкости, в которой концентрация газа мала, а толщина жидких прослоек сопоставима с размерами газовых пузырьков). Примерами газовых эмульсий является газированная вода, шампанское в бокале и т. п. В отличие от пен газовые эмульсии являются бесструктурными системами. Превращение газовой эмульсии в *полиэдрическую пену* начинается при концентрации газа в пене более 75 % (об.). Если пена монодисперсная, т. е. все пузырьки газа

одинаковых размеров, то каждый пузырек газа имеет форму правильного двенадцатигранника, любая сторона которого представляет собой правильный пятиугольник. Образование устойчивой (долгоживущей) пены в чистой жидкости невозможно. Устойчивые полиэдрические пены образуются только в присутствии подходящего ПАВ (пенообразователя). Введение ПАВ в жидкости снижает поверхностное натяжение на поверхности раздела *газ – жидкость*, облегчает диспергирование пены и уменьшает размер пузырьков, а также изменяет режим и скорость их всплывания.

При введении в раствор или при возникновении в растворе ПАВ пузырьков газа на поверхности их раздела с раствором начинается адсорбция ПАВ. Всплывая на поверхность раствора, каждый пузырек образует полусферический купол, представляющий собой жидкую пленку, состоящую из двух адсорбционных слоев ПАВ и внутренней прослойки раствора (рис. 6.4). Адсорбционные слои ПАВ обеспечивают длительное существование возникающих пленок. Увеличение числа пузырьков на поверхности раствора приводит к их сближению и деформации. Этому процессу также способствует капиллярное притяжение пузырьков, вследствие чего между соседними пузырьками возникают тонкие жидкие пленки. В результате на поверхности раствора образуется сначала монослой газовых пузырьков, затем формируются последующие слои, что приводит к возникновению объемной пены. При другом способе пенообразования (получение пены на сетках, орошаемых раствором ПАВ) каждый пузырек

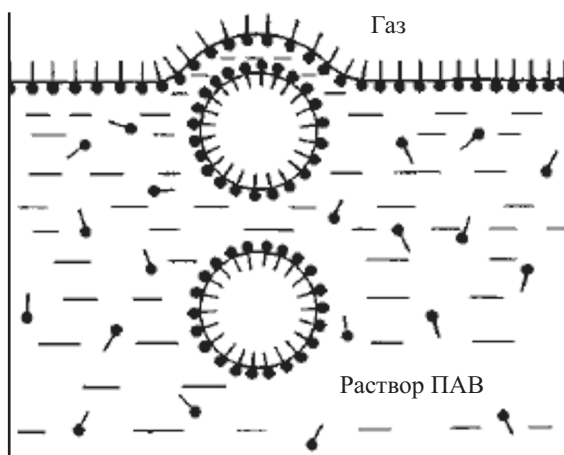


Рис. 6.4. Схема, иллюстрирующая образование пенной пленки при всплывании пузырька к поверхности раствора ПАВ

газа уже в процессе возникновения приобретает полиэдрическую форму. В пене с момента ее возникновения протекают процессы, приводящие к разрушению. Из них наиболее важными является утончение пленок и вытекание жидкости из пены под действием гравитационного поля, диффузия газа через жидкие пленки из мелких пузырьков в более крупные и прорыв пленок, вызывающий слияние смежных пузырьков. В открытой пене, кроме этих процессов, происходит еще и испарение жидкости.

Геометрическая форма газовых пузырьков в пене зависит от соотношения объемов газа и жидкости в ней, степени полидисперсности и способа упаковки пузырьков. Если содержание газа в пене достигает 50 % (об.) то в монодисперсной пене происходит деформация сферических пузырьков с возникновением пленок в местах их контакта. В полидисперсной пене переход к полиэдрической форме начинается при кратности пены $n < 4$ (о кратности пен см. п. 2). Структура, которая соответствует переходной форме пузырьков от сферической к полиэдрической, называется *ячеистой*.

Чтобы выяснить условия, определяющие механические равновесия соприкасающихся пленок, рассмотрим область контактов трех газовых пузырьков в растворе ПАВ (рис 6.5, *а*). При одновременном соприкосновении трех пузырьков они перемещаются, принимая положение, определяемое капиллярным давлением и поверхностным натяжением раствора. В местах контактов двух пузырьков возникают круглые пленки, размер которых увеличивается по мере дальнейшей деформации пузырьков.

В зоне соприкосновения трех пленок образуется канал Плато – Гиббса (треугольник или граница Плато) (рис. 6.6), имеющий в плоскости рисунка форму зазора между тремя соприкасающимися цилиндрами. Так как натяжения пленок $\gamma = 2\sigma$ (σ – поверхностное натяжение) одинаковы, то силы натяжения их в одной плоскости могут уравниваться только при одинаковых углах между пленками, равных 120° (*первое правило Плато*). Если же

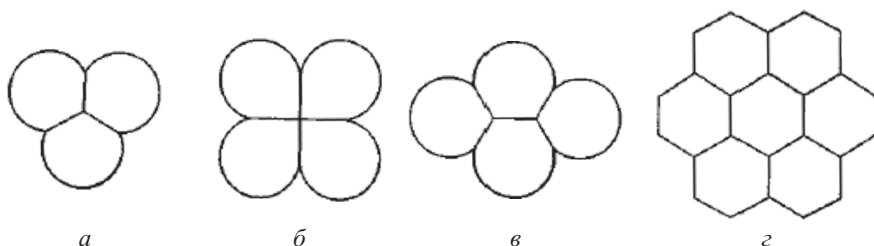


Рис. 6.5. Форма области контакта нескольких газовых пузырьков:
а – равновесное положение трех пузырьков; *б* – неустойчивое равновесие четырех пузырьков; *в* – равновесное положение при контакте четырех пузырьков; *г* – монослой полиэдрической пены из одинаковых пузырьков

привести в контакт одновременно четыре одинаковых пузырька, то образовавшиеся четыре пленки (рис 6.5, б) могут уравновесить друг друга и при угле 90° между ними, однако такое равновесие неустойчиво. При малейшем изменении давления в одном из пузырьков равновесие сил нарушится, и эта система перейдет в систему с двумя каналами Плато – Гиббса, в каждом из которых сходятся три пленки (рис. 6.5, в). Таким образом, монослой полиэдрической пены, который можно получить из одинаковых пузырьков между двумя пластинками, будет иметь правильную регулярную структуру с гексагональной упаковкой (рис. 6.5, г).

При плотном контакте двух газовых пузырьков в жидкой среде с образованием двухсторонней пленки ее форма зависит от размера пузырьков и их избыточных давлений. На рис. 6.7 показан контакт двух пузырьков. Если размеры пузырьков неодинаковы ($R_1 < R_2$ и $p_1 > p_2$), то разделяющая их пленка изгибается, обращаясь выпуклой поверхностью в сторону пузырька большего радиуса (с меньшим давлением). Радиус кривизны R_3 , разделяющий пленки, определяется из условия:

$$p_1 - p_2 = 4\sigma / R_3; \quad 2\sigma / R_1 - 2\sigma / R_2 = 4\sigma / R_3. \quad (6.1)$$

Решение (6.1) дает

$$R_3 = 2R_1R_2 / (R_2 - R_1).$$

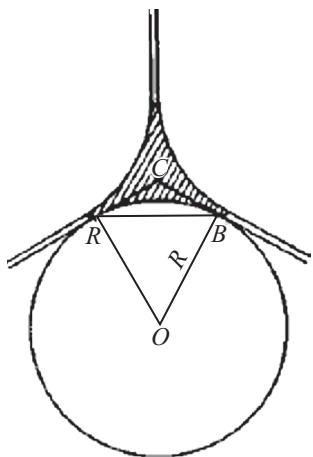


Рис. 6.6. Поперечное сечение канала Плато – Гиббса

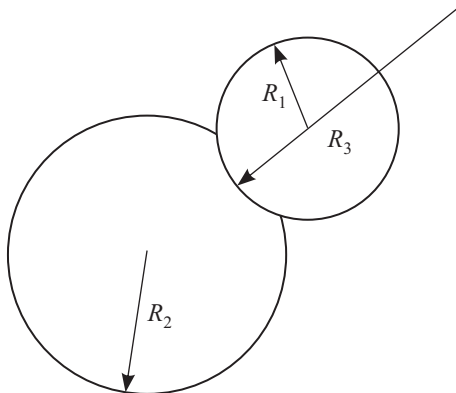


Рис. 6.7. Форма пленки, образующейся при контакте двух разноразмерных пузырьков:
 R_1 и R_2 – радиусы пузырьков;
 R_3 – радиус кривизны пленки

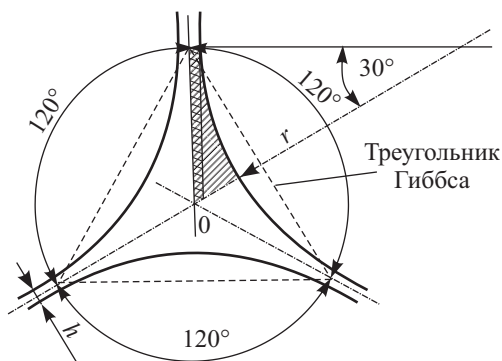


Рис. 6.8. Схема расчета площади поперечного сечения канала (в заштрихованной 1/6 части поперечного сечения канала выделено двойной штриховкой продолжение пленки внутри канала)

Геометрия трехмерной структуры полиэдрической пены ($R/r \gg 1$) еще более сложна. На основании экспериментов с мыльными пузырями Ж. Плато установил, что в равновесной полиэдрической структуре в каждой вершине многогранника сходятся шесть граней (пленок) и четыре канала, образуя угол между собой, равный $109^\circ 28' 16,4''$ (*второе правило Плато*). Другие конфигурации каналов неустойчивы. Место пересечения каналов называется *узлом*. Было рассмотрено соответствие параметров различных многогранников второму правилу Плато. При этом установлено, что условиям соответствует пентагональный додекаэдр. Углы между гранями в нем составляют $116^\circ 33'$, а между ребрами, сходящимися в вершинах, – 108° . Целиком заполнить пространство такими телами невозможно, но степень заполненности составляет 97 %. Небольшое несоответствие углов с равновесными не существенно, так как для реальной пены всегда характерны некоторая полидисперсность и наличие искривленных пленок.

Объем и форма каналов Плато – Гиббса зависят от кратности пены. В шаровой монодисперсной пене при предельной упаковке пузырьков все поверхности раздела жидкой фазы с газом являются сферическими. Площадь сечения поперечного канала A определяется радиусом кривизны каналов (r) и толщиной пленок (h) (рис. 6.8):

$$A = 0,161r^2 + 1,732rh + 0,432h^2.$$

Обычно $r \gg h$, тогда $A = 0,161r^2$.

1.1. Капиллярное давление в пене: давление в пузырьках пены (газовая фаза пены) и давление в каналах Плато – Гиббса (жидкая фаза пены)

Как уже говорилось, пузырьки газовой эмульсии при малой объемной доле газа имеют форму, близкую к сферической, а избыточное давление в них (по сравнению с давлением окружающей их жидкости равно $2\sigma / R$). Зависимость среднего избыточного давления в пене (капиллярного давления пузырьков) от ее удельной поверхности установлено Б. В. Дерягиным. Механическая работа W , совершаемая при изотермическом сжатии (растяжении) пены, равна

$$dW = (p_G - p_0)dV = \Delta p_G dV_G,$$

где p_G – среднее давление в пузырьках пены; p_0 – атмосферное давление; V_G – объем газа в пене; Δp_G – среднее избыточное давление в пузырьках пены.

При такой деформации поверхностная энергия F^s пены изменится на величину

$$dF^s = \sigma dA,$$

где A – площадь поверхности раздела.

Для изотропной среды:

$$dA / 2A = dV_G / 3V_G \text{ или } dA / dV_G = 2A / 3V_G = 2\varepsilon / 3,$$

где ε – удельная поверхность пены.

Тогда избыточное давление в пузырьках определяется удельной поверхностью пены и поверхностным натяжением раствора и не зависит от формы пленок и пузырьков:

$$\Delta p_G = p_G - p_0 = 2\varepsilon / 3.$$

Избыточное давление в пузырьках пены связано с избыточным (пониженным) давлением в жидкой фазе пены (давлением в каналах Плато – Гиббса) следующим соотношением:

$$\Delta p_G = 2\sigma A / 3\varphi V_F + \Delta p_L(1 - \varphi) / \varphi,$$

где φ – объемная доля газа; Δp_L – избыточное давление в жидкой фазе пены (давление Плато – Гиббса).

Для слоя полиэдрической пены, покоящейся на поверхности жидкости, давление в каналах Плато – Гиббса p_L на высоте H от уровня жидкости понижено по сравнению с давлением $p_{L,0}$ в верхнем слое жидкости на некоторую величину Δp_L :

$$p_L = p_{L,0} - \Delta p_L, \text{ причем } 0 < \Delta p_L < \rho g H,$$

где ρ – плотность жидкой фазы; g – ускорение свободного падения.

Разность между давлением в пузырьках газа и каналах Плато – Гиббса (равновесное давление в каналах Плато – Гиббса) равна:

$$p_{\sigma} = p_G - p_L = \sigma / r.$$

Для пены, находящейся под действием гравитационного поля,

$$p_{\sigma} = (p_0 + 2\sigma\epsilon / 3) - (p_{L,0} - \Delta p_L).$$

Если давление на поверхности жидкости равно атмосферному (давлением столба пены можно пренебречь), то

$$\begin{aligned} p_0 &= p_{L,0} \text{ и } \Delta p = \rho g H, \\ p_{\sigma} &= 2\sigma\epsilon / 3 + \rho g H. \end{aligned}$$

Для гидростатически равновесной пены с ячейками в форме пентагонального додекаэдра, покоящейся на поверхности жидкости, капиллярное давление составит

$$p_{\sigma} = 1,8\sigma / a + \rho g H,$$

где a – средний размер ребра додекаэдра.

Капиллярное давление p'_{σ} (осмотическое давление пены, равное $p_0 - p_L$ или Δp_L) можно значительно повысить, используя метод «осушения» пен. Сущность метода состоит в том, что пена приводится в соприкосновение с пористой смачиваемой перегородкой (фильтром), под который создается пониженное давление p'_0 , причем перепад давления $\Delta p = p_0 - p'_0$ не должен превышать капиллярного давления в порах фильтра $2\sigma \cos\theta / r_n$ (где θ – краевой угол; r_n – радиус пор). При этом условии через поры фильтра может проходить только жидкость, но не газ. Под действием перепада давления Δp происходит ускоренное вытекание жидкости из пены до тех пор, пока этот перепад не уравнивается капиллярным давлением. Для достижения капиллярных давлений, превышающих атмосферное давление, необходимо использовать тонкопористые фильтры, а перепад давления создавать путем повышения давления в пространстве над пеной. При достижении гидростатического равновесия давление жидкости в каналах и капиллярное давление равны соответственно

$$\begin{aligned} p_L &= p'_{\sigma} - \rho g H = (p_{L,0} - \Delta p) - \rho g H, \\ p_{\sigma} &= \Delta p + \rho g H + 2\sigma\epsilon / 3 = p_0 - p'_0 + \rho g H + 2\sigma\epsilon / 3. \end{aligned}$$

Используя способ «осушения», можно получить пены с кратностью ($n = 50\,000$), недостижимой при других способах пенообразования. Пена с высоким капиллярным давлением при контакте с водой или водным раствором, давление в которых равно атмосферному, проявляет способность быстро всасывать эти жидкости в количестве, необходимом для установления гидростатически равновесного состояния. При определенных условиях пена может всасывать по своим каналам также жидкости,

не смешивающиеся с водной фазой (толуол, бензол в виде капель эмульсии). Это свойство находит применение при пенной очистке труднодоступных участков газопроводов и различных емкостей от жидких углеводородных соединений.

2. Классификация пен

Классификация пен часто основывается на такой характеристике, как *кратность пены* (n):

$$n = V_F / V_L = (V_G + V_L) / V_L,$$

где V_F – объем пены; V_L – объем жидкости, которая пошла на получение пены; V_G – объем газа в пене.

ГОСТом определены условия, при которых следует находить кратность пены. В градуированный цилиндр емкостью 1000 мл наливают 98 мл воды и 2 мл пенообразователя, закрывают пробкой и встряхивают 30 с вдоль оси цилиндра. Далее цилиндр ставят на стол, вынимают пробку и измеряют отношение объема пены к объему раствора (100 мл). Это и есть кратность пены. Точность этого метода зависит от степени однородности пены по кратности. Для низкократных пен ($n < 100$) относительная погрешность составляет 1–2 %. При кратностях $n > 1000$ этот метод непригоден.

Одним из наиболее распространенных методов определения кратности пены является измерение электропроводности последней. Кратность пены и электропроводность связаны следующим образом:

$$n = \alpha_L / \alpha_F B,$$

где α_L и α_F – удельная электропроводность раствора и пены соответственно; $B = 1,5$ – 3 – коэффициент формы, зависящий от распределения жидкости между пленками и каналами (для полиэдрической пены с каналовым механизмом проводимости $B = 3$, для пен с преимущественной пленочной проводимостью $B = 1,5$).

Ограничением формулы является изменение состава раствора в пене по сравнению с начальным в ходе пенообразования из-за неодинаковой адсорбции компонентов раствора, а также разрушение пены в результате концентрирования ПАВ в жидкой фазе пены.

Существует еще один метод определения кратности (n) и плотности пены (ρ_F), равной отношению массы исходного раствора (m_{L0}) к максимальному объему пены к концу опыта (V_{Fmax}). Метод основан на измерении интенсивности поглощения пеной β - и γ -радиоактивных излучений. Интенсивность γ -излучения, прошедшего через образец пены описывается законом, сходным с законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$\ln(I / I_0) = -\rho_F \epsilon h,$$

где I_0 – начальная интенсивность излучения; h – толщина слоя пены; ϵ – коэффициент поглощения излучения веществом.

Пользуясь этим методом, с помощью счетчика Гейгера измеряют число импульсов в пене, а также в пустом сосуде и сосуде, заполненном водным раствором. Кратность пен рассчитывают по формуле

$$n = (\ln N_0 / N_L) / (\ln N_0 / N_F),$$

где N_0 , N_F , N_L – число импульсов в пустом сосуде, в сосуде с пеной и с жидкостью.

Если известны теплоемкости жидкости (C_L) и газа (C_G), образующих пену, а также самой пены (C_F), то кратность пены равна:

$$n = (C_L - C_G) / (C_F - C_G).$$

Физический смысл кратности пены – это величина, показывающая, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если $n < 10$, пены называют *жидкими*, если в пределах 10–1000 – *сухими*. В производстве стройматериалов используют пены с кратностями 5–10, в прачечных – с кратностью 10–20, для пожаротушения подходят пены с n от 70 до 90.

3. Методы получения пен

Основные стадии образования пены были рассмотрены выше (см. рис. 6.4). Так как пена является дисперсной системой, ее, как и другие дисперсные системы, можно получать двумя способами: из истинных растворов при помощи *конденсационных* методов и *диспергированием* грубодисперсных систем.

3.1. Конденсационные методы

До момента получения пены этим методом газовая фаза присутствует в виде отдельных молекул, из которых в процессе получения пены образуются пузырьки. На практике конденсационный способ получения может быть осуществлен четырьмя путями:

1) *изменением параметров физического состояния системы*: *понижение давления* пара над раствором (пример – использование пенных огнетушителей и открывание бутылки с газированной водой; однако в этом случае пена «живет» мало, так как в системе нет пенообразователя, оказывающего стабилизирующее действие) и/или *увеличение температуры* раствора (растворимость газов в растворителях падает при росте температуры их растворов). Газ выделяется в свободном виде и при наличии пенообразователя образует сравнительно устойчивую пену (кипение молока);

2) *проведением химической реакции*, сопровождающейся выделением газа (взаимодействие соды и уксусной кислоты, перекиси водорода и перманганата калия). Этот путь используется для приготовления пресного теста, когда в качестве разрыхлителя используется питьевая сода

или карбонат аммония. Разлагаясь сами по себе при нагревании теста или в присутствии лимонной кислоты (пекарский порошок), они дают много газов (какие это газы?), которые делают тесто пышным;

3) *использованием микробиологических процессов.* Эти процессы сопровождаются выделением различных газов: чаще CO_2 , но могут быть и другие, как, например, H_2 при маслянокислом брожении гексоз. При действии на гексозы фермента зимазы из пекарских дрожжей происходит спиртовое брожение и выделяется CO_2 , который увеличивает тесто в объеме в несколько раз;

4) *электрохимическими процессами.* При электролизе воды образуется кислородно-водородная смесь (гремучий газ). Если в этой воде присутствует ПАВ, образуется пена (процесс нашел применение в методе электрофлотации).

3.2. Диспергационные методы

Методы основаны на дроблении газа на пузырьки при подаче его в раствор пенообразователя. Небольшие пузырьки газа вводят в раствор и дробят до более мелких. Этого добиваются, используя следующие принципы:

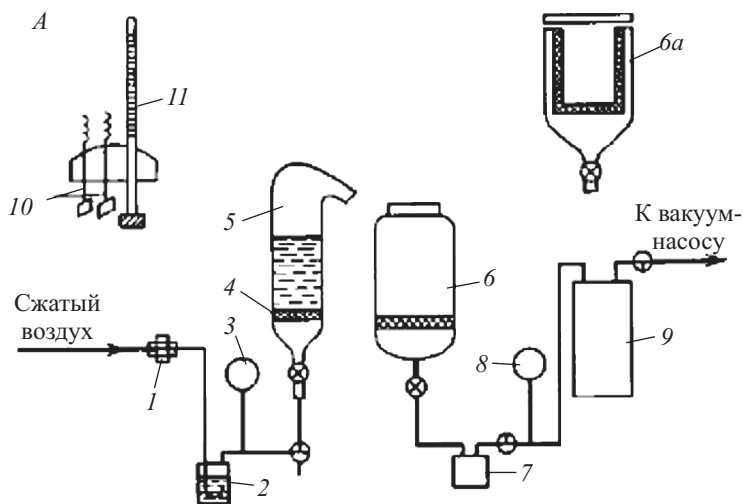


Рис. 6.9. Схема установки для получения и исследования пены: 1 – регулятор давления; 2 – сосуд для очистки и увлажнения газа; 3 – манометр; 4 – пористая пластина; 5 – сосуд для пенообразующего раствора; 6 – пеносборник с пористой пластиной; 6а – ячейка пеносборника из пористого стекла; 7 – ловушка; 8 – вакуумметр; 9 – буферная емкость;

А – крышка пеносборника с электродами 10 и микроманометром 11

1) прохождение струи газа через жидкость в аэрационных и барботажных установках, аппаратах с пенным слоем, пеногенераторах с сеткой, орошаемых раствором пенообразователя (рис. 6.9);

2) интенсивное взбивание и встряхивание;

3) эжектирование (от фр. *éjection* – выбрасывание) воздуха движущейся струей раствора в пеногенераторах.

4. Характеристики пен

К основным характеристикам пены относятся: *кратность* пены (обсуждается в п. 2), *дисперсность* и *устойчивость во времени*. Все они позволяют сравнивать различные пены и делать заключение о пригодности последних для тех или иных целей.

4.1. Дисперсность пен

Дисперсный состав газовых эмульсий и полиэдрической пены – важнейшая характеристика, определяющая многие свойства и процессы, протекающие в них (например, диффузный перенос), а следовательно, их технологические качества и области практического применения. Кинетика изменения дисперсности отражает скорость внутреннего разрушения пены из-за коалесценции и диффузионного переноса. В результате этого размер пузырьков изменяется в широком диапазоне (от микрон до сантиметров). Только специальными методами можно получить практически монодисперсную пену.

Для оценки дисперсности пены чаще всего используют:

1) *средний радиус пузырька* (радиус сферы такого же объема, как и объем пузырька полиэдрической пены);

2) *максимальное расстояние между противоположными стенками пузырька (условный диаметр)*;

3) *удельную поверхность раздела газ – жидкость*.

Наиболее полную информацию о дисперсности пен можно получить из функций распределения. Графически эти функции изображаются в виде интегральных кривых распределения $F(R)$ (по оси абсцисс указывают размер, по оси ординат – процентное содержание от общего числа или суммарного объема тех пузырьков, размер которых больше или меньше размера R) или чаще в дифференциальной кривой распределения $F(R)$ (гистограммы). В этом случае по оси абсцисс указывают размер, по оси ординат – содержание фракций, т. е. число пузырьков, входящих в данный интервал радиусов.

Известны следующие методы определения дисперсности пены:

1) *микрофотографирование пены*, которое дает информацию о размере пузырьков пены, распределении их по размерам, форме и числе граней

в них. Фотосъемку ведут при 10–100-кратном увеличении. Если размер пузырьков быстро уменьшается (малое время жизни), то такие пены замораживают жидким азотом (кювету с пеной ставят на охлаждаемую жидким азотом металлическую пластину). Было установлено, что распределение пузырьков по размерам в различных слоях пены примерно одинаковое (отличие не более 10 %);

2) *определение дисперсности пены по электропроводности*. В этом методе измеряют электрическое сопротивление цилиндрического столба однородной пены, заключенного между двух пористых пластинок. В пространстве над пластинками создается изобарное разрежение Δp , что обеспечивает при малых высотах столба пены постоянное по объему капиллярное давление в пене. Дисперсность (параметр a ячейки пены) рассчитывается по формуле

$$a = [0,27(AR_{\text{эл}} / \rho_{\text{эл}}H)^{0,5} - 1,8]\sigma / \Delta p,$$

где A – площадь поперечного сечения слоя пены; $R_{\text{эл}}$ – электрическое сопротивление пены; $\rho_{\text{эл}}$ – удельное электрическое сопротивление раствора; H – высота столба пены;

3) *определение дисперсности пены путем измерения ее удельной поверхности (ϵ)*. Удельная поверхность – это площадь поверхности пузырьков в 1 мл или 1 г пеномассы:

$$\epsilon = 3\Delta p_{\infty} / 2\sigma,$$

где Δp_{∞} – измеренное манометром избыточное давление после разрушения пены.

4.2. Устойчивость пен во времени

В качестве данной характеристики принято приводить время, которое проходит с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. Иногда определяют время разрушения половинного от исходного объема пены. Иногда пену характеризуют временем жизни отдельного пузырька газа на поверхности жидкости, из которой он образовался (данная характеристика относительна, так как время жизни отдельного пузырька может сильно отличаться от времени жизни его в пене). Для малоустойчивых пен время жизни определяется по формуле

$$\tau_{\text{жизни}} = V_{F\text{max}}\tau / V_G,$$

где $V_{F\text{max}}$ – наибольший объем динамической (образующейся в процессе получения) пены; V_G – объем газа, израсходованный на образование пены за время τ .

Пены являются *термодинамически неустойчивыми системами*. Увеличение свободной энергии при их образовании ведет к уменьшению дисперсности и разрушению. Минимальное значение свободной энергии достигается при полном расслоении пены на две сплошные фазы: жидкость и газ (пленки лопаются, так как площадь и поверхностная энергия полученных капель меньше площади исходной пены). Если лопается пузырек (радиус = 1 см, толщина стенок = 10^{-3} см и площадь поверхности = 25 см^2) и образуется капля жидкости (площадь поверхности $\approx 0,1 \text{ см}^2$), то выделяющаяся энергия разгоняет каплю до скорости 10 м/с. Для пен, как и для других дисперсных систем, характерна как *агрегативная устойчивость* – способность сохранять неизменными размеры частиц ДФ (дисперсность) и индивидуальность, так и *седиментационная* – способность системы сохранять неизменное во времени распределение частиц ДФ (противостоять силе тяжести).

4.2.1. Седиментационная устойчивость пен

Нарушение этой устойчивости связано с процессами *самопроизвольно-го стекания* жидкости по каналам Плато – Гиббса под действием сил *гравитации* и *капиллярных сил всасывания*, что ведет к утончению и разрыву стенок пузырьков пены. Всасывание происходит через границы Плато. Если соприкасаются пузырьки одинакового размера, то стенка между ними плоская (она представляет собой своеобразный плоский капилляр, и жидкость в нем находится под тем же давлением что и газ в пузырьках). Однако, как было описано выше (см. рис. 6.5), поверхность контакта трех пузырьков вогнута по отношению к воздушной фазе. Жидкость там находится под отрицательным давлением, перепад которого гонит жидкость из плоской стенки к границе Плато. Если слой пены находится в открытой склянке, то помимо этих процессов происходит еще и испарение жидкости с пленок пены (площадь поверхности велика). Процесс разрыва пленки на три стадии предложил разделить Б. В. Дерягин: утончение всей пленки, появление отдельных участков меньшей толщины, чем толщина всей пленки и образование на этих участках отверстий, число которых растет с большой скоростью.

4.2.2. Агрегативная устойчивость пен

Пена является полидисперсной системой (состоит из пузырьков разных размеров). Чем мельче газовый пузырек, тем выше в нем давление. При *старении пены* происходит самопроизвольный процесс *диффузии* газа из мелких в более крупные пузырьки. Чем выше степень полидисперсности, тем интенсивнее протекает процесс диффузии. Кроме степени полидисперсности на скорость диффузии влияет растворимость газа в жидкой пленке, толщина жидких пленок и поверхностное натяжение

раствора ПАВ. Установлено, что процесс диффузии в пленках пен происходит довольно медленно, поэтому пены – сравнительно агрегативно стабильные системы.

4.2.3. Влияние различных факторов на устойчивость пен

Химическая природа пенообразователя. В качестве пенообразователей используют анионные ПАВ (лучше, чем катионные и неионогенные) и ВМС (лучшие пенообразователи-полиэлектролиты) – белки. Огромную роль играет и концентрация пенообразователя. Для коллоидных ПАВ максимальная пенообразующая способность (объем пены, полученный из определенного объема раствора в одинаковых условиях) лежит в определенном интервале концентраций и при их увеличении не меняется или падает. Для ВМС пенообразующая способность растет с ростом концентрации.

Свойства дисперсионной среды. Повышенная вязкость среды делает пену более устойчивой. На устойчивость влияет так же pH (олеат натрия не образует пену в кислой среде; максимум пенообразования для него лежит при pH = 10–12) и *присутствие ПИВ* (низкомолекулярных электролитов типа KCl). Присутствие таких солей ведет к снижению устойчивости пен. Пенообразующая способность неионогенных ПАВ не зависит от pH в интервале 3–9. Что касается белков, то для них максимальная пенообразующая способность наблюдается в изоэлектрической точке (то значение pH, при котором молекула белка находится в форме цвиттер-иона или в бетаиновой форме). Для лактальбумина эта точка соответствует pH = 4,5.

Внешние воздействия. На устойчивость пен оказывает влияние *температура* (ее повышение снижает устойчивость пен, так как усиливает десорбцию молекул пенообразователя, ускоряет испарение жидкости из пленки и понижает вязкость системы). Но для некоторых пен (белковая пена) при увеличении температуры наблюдается значительная стабилизация. При этом происходит необратимая денатурация белка, и пена (Г/Ж) переходит в твердую пену (Г/Т). Помимо температуры на устойчивость пен влияют механические воздействия (сотрясение, ветер). Они ведут к разрушению пены и усилению испарения жидкости из пленок.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются пенами и как они образуются?
2. От чего зависит капиллярное давление в пузырьках пены и как оно влияет на давление в каналах Гиббса – Плато?
3. По каким признакам классифицируют пены? Что такое кратность пены и как ее определяют?
4. Какие методы существуют для оценки дисперсности пены?

5. Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
6. Что понимается под седиментационной и агрегативной устойчивостью пены?
7. Какие вещества используются в качестве пенообразователей? Приведите примеры.
8. Какими методами можно предотвратить образование пены? Что такое антивспениватели? Какие методы существуют для разрушения пен?
9. Где применяют пены?
10. Охарактеризуйте основные физические свойства пен (реологические, электрические, оптические и теплофизические – теплоемкость и теплопроводность).
11. От чего и как зависит скорость всплывания пузырьков газа в отсутствие пенообразующих ПАВ и как она меняется в присутствии последних?
12. Почему, когда голову моют шампунем первый раз, пены практически нет, а при повторном мытье развивается обильная пена?

Литература

- Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. СПб., 2003.
- Кругляков, П. М. Пена и пенные пленки / П. М. Кругляков, Д. П. Ексерова. М., 1990.
- Кругляков, П. М. Физическая и коллоидная химия / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. М., 2005.
- Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. М., 1986.
- Практикум по коллоидной химии / под ред. М. И. Гельфмана. СПб., 2005.
- Тихомиров, В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. М., 1983.

Оборудование и реактивы: прибор для измерения давления в пенных каналах; генератор пены; сталагмометр; стеклянная кювета с рабочей толщиной 10,075 мм; четыре химических стакана по 100 см³; мерная колба на 100 см³; пипетка Мора на 10 см³; стеклянная палочка; мерный цилиндр на 200 мл; микроскоп МБС-2 для подсчета числа пенных пузырьков; 1%-ный водный раствор додецилсульфата натрия или другой пенообразователь, например любое моющее средство.

Выполнение работы

Определение равновесного капиллярного давления в каналах Плато – Гиббса и расчет радиуса кривизны этих каналов при отсутствии добавок (базовый вариант)

Из 1%-ного раствора пенообразователя готовят в трех стаканах растворы с концентрацией 0,5; 0,25; 0,125 % в количестве 100 см³. В четвертый стакан наливают 100 см³ исходного 1%-ного раствора. Поочередно, начиная с раствора меньшей концентрации, измеряют поверхностное натяжение σ данных растворов. Измерение проводят путем подсчета капель, образующихся при вытекании из стагмометра определенного объема жидкости. Первоначально подсчитывают число капель дистиллированной воды, а затем исследуемого раствора. Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \rho n_0 / \rho_0 n,$$

где σ_0 – поверхностное натяжение дистиллированной воды при температуре окружающей среды, мДж/м² (справочные данные); ρ и ρ_0 – плотности исследуемого раствора и дистиллированной воды соответственно (считать $\rho = \rho_0 = 1000$ кг/м³); n и n_0 – число капель исследуемого раствора и воды.

Сроят график зависимости $\sigma = f(c_{\text{пенообразователя}})$.

Измерение равновесного капиллярного давления в пенных каналах (p_σ) начинают с промывки пористого дна обратного фильтра дистиллированной водой. В стаканчик наливают ≈ 50 см³ дистиллированной воды, погружают в нее пористое дно фильтра и, создавая с помощью шприца разрежение, засасывают воду. Затем выжимают воду снова в стаканчик, меняют ее и повторяют промывку еще раз.

В н и м а н и е! Поршень шприца двигать медленно, во избежание выплескивания жидкости из U-образного манометра. Измерения начинают с раствора наименьшей концентрации (0,125%-ного). Пористое дно обратного фильтра погружают в стаканчик с раствором пенообразователя. Шприцем создают разрежение, необходимое для поднятия жидкости в капилляре до расширения. Следят за тем, чтобы через пористую перегородку проходила только жидкость и внутри пористого фильтра не образовывалась пена. Если же пена образовалась, необходимо промыть пористую перегородку дистиллированной водой, как описано выше.

Как только уровень жидкости достигает расширения капилляра, записывают показание U-образного манометра (давление p_0). Остаток раствора заливают в предварительно промытый дистиллированной водой пеногенератор, закрывают его пеноотводной трубкой и включают компрессор в сеть (~220 В). При этом начинается рост столба пены в цилиндре пеногенератора. Пеноотводную трубку помещают вблизи дна стаканчика на 100 см³ и, вращая его, равномерно заполняют пеной половину объема. *Пеногенератор выключают!* В полученную пену помещают пористое дно обратного фильтра. При этом начинается истекание жидкости через пористую перегородку по каналам Плато – Гиббса и уровень жидкости в капилляре понижается. С помощью шприца создают дополнительное разрежение, которое

препятствует как вытеканию, так и отсасыванию жидкости из капилляра. Записывают показания манометра (p). Давление фиксируют немедленно, так как при разрушении пены оно значительно изменяется. Равновесное капиллярное давление в каналах Плато – Гиббса (p_σ) рассчитывают по формуле (6.2) и выражают в Па:

$$p_\sigma = p - p_0.$$

Строят график зависимости $p_\sigma = f(c_{\text{пенообразователя}})$.

С помощью стеклянной палочки часть пены из пеногенератора помещают в стеклянную кювету, которую устанавливают на подставку микроскопа, включают подсветку предметного столика и с помощью винта наводят требуемую резкость. После этого подсчитывают число пузырьков пены в трех произвольно выбранных рядах. Далее находят среднее число пузырьков, укладываемых в промежутке между двумя стенками кюветы. Средний диаметр пузырька находят как отношение толщины кюветы к числу пузырьков и выражают в метрах. Радиус кривизны каналов Плато – Гиббса (R) находят из соотношения

$$p_\sigma = \sigma / R - \sigma / d,$$

где σ – поверхностное натяжение раствора пенообразователя, мДж/м²; d – средний диаметр пенного пузырька, м; p_σ – равновесное капиллярное давление в каналах Плато – Гиббса, Па.

В н и м а н и е! Перед следующим измерением пеногенератор обязательно промывают сначала проточной, а затем дистиллированной водой! Отработанный пенообразователь необходимо сливать в приготовленные для этого склянки в соответствии с этикетками на них!

Полученные экспериментально и рассчитанные данные заносят в таблицу.

Результаты расчетов

$c_{\text{пенообразователя}}, \%$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$p_0, \text{Па}$	$p, \text{Па}$	$p_\sigma, \text{Па}$	$R, \text{м}$
0,125					
0,25					
0,5					
1					

Изучение влияния электролита на давление в пенных каналах (вариант 1)

Данную часть работы выполняют подобно базовому варианту. Различие заключается лишь в том, что растворы пенообразователя не готовят, а

берут из склянок, оставшихся от предыдущего занятия. Из них в стаканы на 100 см^3 с помощью мерного цилиндра отбирают по 90 см^3 растворов пенообразователя разных концентраций и в каждый добавляют по 9 см^3 $0,01\text{ М}$ раствора KCl . Далее определяют поверхностное натяжение и давление в каналах Плато – Гиббса, рассчитывают радиус кривизны каналов и полученные данные заносят в таблицу. Строят графики зависимости $\sigma = f(c)$ и $p_{\sigma} = f(c)$ и анализируют полученные результаты.

З а м е ч а н и е. После проведения всех измерений в этом случае раствор пенообразователя выливается (он уже загрязнен KCl). Не следует заливать его обратно в склянки!

Изучение влияния высокомолекулярных веществ на давление в пенных каналах (вариант 2)

Этот вариант работы выполняют подобно базовому варианту. Однако растворы пенообразователя не готовят, а берут из склянок, оставшихся от предыдущего занятия. Из них в стаканчики на 100 см^3 с помощью мерного цилиндра отбирают по 90 мл растворов пенообразователя разных концентраций и в каждый добавляют по 9 мл $1,5\%$ -ного раствора желатины. Далее определяют поверхностное натяжение и давление в каналах Плато – Гиббса, рассчитывают радиус кривизны каналов и полученные данные заносят в таблицу. Строят графики зависимости $\sigma = f(c)$ и $p_{\sigma} = f(c)$ и анализируют полученные результаты.

Оформляют отчет.

Задания к работе

1. Проанализируйте зависимость поверхностного натяжения и давления в пенных каналах от концентрации пенообразователя.
2. Поясните влияние электролитов и высокомолекулярных соединений на величину давления в каналах Плато – Гиббса.
3. Ответьте на вопросы 1–12 в конце теоретической части к работе 14 или на вопросы 1–9, если вы не претендуете на получение наивысшего балла.
4. Представьте резюме выполненной работы на английском (немецком) языке, если хотите получить дополнительный балл.

Лабораторная работа 15. ПОЛУЧЕНИЕ АНТИПУЗЫРЕЙ

Задачи работы

1. Ознакомиться с физическими принципами образования и поведения пузырей и антипузырей.
2. Научиться демонстрировать получение антипузырей и пояснять свои действия.

Теоретическая часть

Мыльные пузыри, которые образуются в жидкой среде, состоят из тонкой сферической пленки жидкости, заполненной газом. Физические принципы образования и поведения пузырей хорошо изучены и изложены в научной и научно-популярной литературе. В 1932 г. были открыты новые структуры, состоящие из сферической воздушной пленки, разделяющей две жидкие фазы. В работе К. Стонга, которая была опубликована в журнале *Scientific American*, подобные объекты были названы *антипузырями* (antibubbles). До настоящего времени этот феномен систематически не исследовался, поэтому опытами с антипузырями занимались, в основном, отдельные энтузиасты-любители. Однако в последнее время физикой процессов, связанных с образованием и существованием антипузырей, заинтересовалось сразу несколько научных групп. Эти исследования сконцентрировались, прежде всего, на вопросах, связанных с устойчивостью антипузырей. Не менее важным и интересным является вопрос о возможности применения подобных объектов. Было предложено использовать их, например, в технике, процессах очистки окружающей среды, а также в медицине.

Механизм образования пузырей представлен схематически на рис. 6.4. Как видно из рисунка, необходимым условием образования пузырей в жидкости является наличие в ней ПАВ, которые понижают свободную энергию образующейся межфазной границы раздела. На пузырек газа, который находится в жидкости, действует сила Архимеда (6.3), которая заставляет его всплывать вверх:

$$F_A = \frac{4}{3}(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})\pi r^3 g, \quad (6.3)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа; r – радиус пузырька; g – ускорение свободного падения.

В то же время, при движении в жидкости на пузырек действует сила трения, которая зависит от его скорости, и приводит к его замедлению. Величина силы трения определяется согласно закону Стокса (6.4):

$$F_m = 6\pi\eta r v, \quad (6.4)$$

η – вязкость жидкости, v – скорость движения пузырька.

При достаточно высоких скоростях движения пузырьков ($Re > 80$) вместо формулы Стокса (6.4) следует использовать формулу Левица (6.5):

$$F_m = 12\pi\eta r v. \quad (6.5)$$

Как показывает опыт, в большинстве случаев (крупные пузырьки) формула (6.5) оказывается более применимой, нежели (6.4).

При движении пузырька в жидкости достигается стационарное состояние, определяемое равенством сил F_A и F_m , в результате чего скорость пузырька принимает постоянное, стационарное значение.

Аналогичная ситуация наблюдается также при образовании и движении антипузырей. На рис. 6.10 представлена типичная схема образования антипузырей.

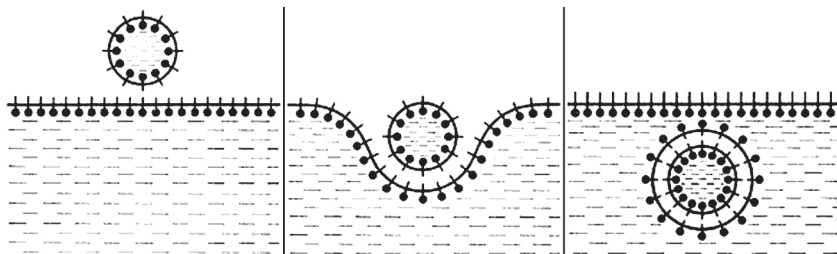


Рис. 6.10. Схема, иллюстрирующая образование антипузырей при движении капли жидкости, содержащей ПАВ, к поверхности раствора ПАВ

Формирование подобных структур начинается со стадии глобулы, на которой капля жидкости попадает на поверхность раствора ПАВ (рис. 6.11).

Следует отметить достаточно невысокую устойчивость глобул, которая, среди прочего, сильно зависит от содержания в растворе механических примесей (рис. 6.12).

Воздействие на устойчивую глобулу струей воды приводит к ее удлинению и погружению в глубь раствора (рис. 6.13).

В результате этого процесса глобула переходит в раствор, и формируется антипузырь (рис. 6.14).

Плотность антипузырей оказывается, как правило, ниже плотности окружающей жидкости (поскольку они включают в себя газовую оболочку), и поэтому они всплывают к поверхности жидкости, в соответствии



Рис. 6.11. Стадия глобулы

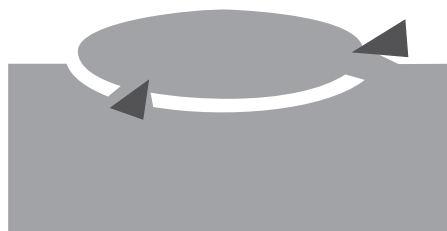


Рис. 6.12. Нарушение целостности глобулы в присутствии механической примеси

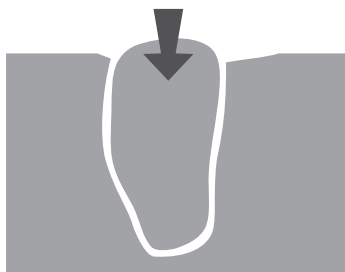


Рис. 6.13. Удлинение глобулы

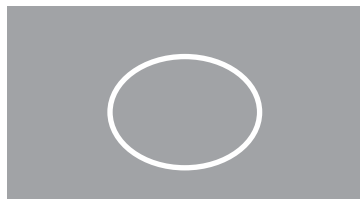


Рис. 6.14. Антипузырь

с законами Архимеда и Ньютона – Стокса, запись которых аналогична таковым в случае газовых пузырьков (формулы (6.3)–(6.5)). В то же время, поскольку масса антипузырей значительно выше, чем газовых пузырьков, скорость их подъема ниже. Более того, с увеличением плотности жидкости, входящей в состав антипузырей, их движение существенно замедляется. Варьируя плотность жидкости, например путем добавления соли, можно добиться того, что антипузыри будут останавливаться на определенной глубине и «парить» или, напротив, тонуть.

В целом, в отличие от пузырей, антипузыри характеризуются малым временем жизни. Как правило, давление внутри тонкой газовой прослойки оказывается слишком низким для того, чтобы антипузыри могли быть достаточно стабильными. До настоящего времени не существует надежных методов получения устойчивых антипузырей. Как правило, для увеличения времени жизни антипузырей необходимо использовать чистые растворы (без механических загрязнений), а также выравнивать потенциалы на внешней и внутренней границе воздушной пленки. Первое может достигаться при сравнительно невысоких концентрациях ПАВ ($c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$), второе – если между внутренним и внешним раствором существует электрический контакт. В лучших случаях время жизни антипузырей не превышает 3–5 мин.

Оборудование и реактивы: химический стакан на 1 дм³ без носика; тщательно вымытый пластиковый тубик от клея или резиновая груша с достаточно узким носиком; зачищенная медная проволока; изоляционная лента; поваренная соль; лаурилсульфат натрия или любое коммерческое средство для мытья посуды; свежеперегнанная дистиллированная вода без механических примесей (например, частиц пыли и т. п.).

Выполнение работы

Данная работа носит преимущественно качественный и демонстрационный характер, поэтому ее целью является получение антипузырей

и демонстрация их учебной группе, с одновременным описанием природы этого феномена и рассмотрением факторов, влияющих на устойчивость антипузырей. Готовят достаточно большой объем раствора лаурилсульфата натрия в дистиллированной воде и добавляют к нему соль. Точные пропорции в настоящей работе соблюдать необязательно, однако концентрация ПАВ должна составлять примерно 0,1–0,8 %. При чрезмерно низкой или высокой концентрации ПАВ стабильность антипузырей падает. Соли следует добавлять примерно одну чайную ложку на 1 дм³ раствора ПАВ. После полного растворения ПАВ и соли необходимо, чтобы раствор не перемешивался в течение 15–20 мин, за это время происходит установление равновесия, а поверхность раствора очищается от пены. Посуда, используемая в настоящей работе для получения антипузырей, должна быть тщательно вымыта. Тщательно вымытый стакан полностью заполняют раствором ПАВ. После этого к пластиковому тюбику прикрепляют медную проволоку таким образом, чтобы один ее конец проникал в носик и касался раствора. Проволока фиксируется на пластиковой емкости при помощи изоляционной ленты. Второй конец проволоки должен касаться раствора, в котором будут формироваться антипузыри (рис. 6.15). После этого необходимо аккуратно нанести капельку раствора ПАВ из тюбика на поверхность жидкости таким образом, чтобы образовалась глобула. Необходимо учитывать, что глобулы очень неустойчивы, поэтому наносить их следует аккуратно и не спеша! После этого необходимо направить

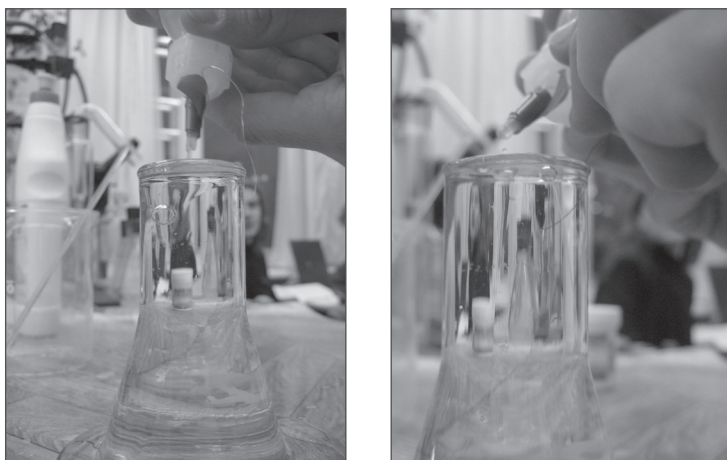


Рис. 6.15. Иллюстрация процесса подготовки к получению антипузырей

на глобулу резкую кратковременную струю раствора из тюбика. При правильном выполнении операции у вас получится один или несколько антипузырей (рис. 6.16).

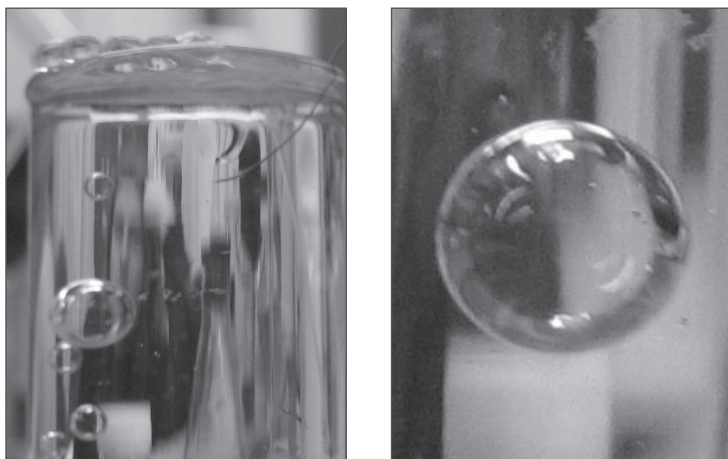


Рис. 6.16. Вид получаемых антипузырей

З а м е ч а н и е. Процесс получения антипузырей кропотливый и требует терпения. В целом, только 1–2 из 10–15 попыток являются успешными. Еще сложнее получать антипузыри большого размера. В то же время, попрактиковавшись, вы сможете получить и, возможно, исследовать этот замечательный и очень эффектный феномен.

Задания к работе

1. Поясните, почему при получении пузырей и антипузырей необходимо использовать растворы ПАВ. Какова вероятность того, что используя «ржавую» воду из-под крана, к тому же без добавления ПАВ, вы получите антипузыри?

2. Что вы можете сказать о природе сил, которые обуславливают устойчивость антипузырей? Какие основные механизмы аннигиляции (разрушения) антипузырей вы знаете?

3. С какой целью в раствор ПАВ вводится соль? Как вы думаете, если один из растворов насыщать солью с целью увеличения его плотности (для создания «парящих» антипузырей), то надо ли добавлять соль во второй раствор? Следует ли в этом случае соединять растворы при помощи медной проволоки? Ответ аргументируйте.

4. Один из эффективных способов определения толщины воздушной пленки в антипузырях основан на измерении скорости подъема

антипузыря. При этом предполагается, что вязкое трение при движении пузырька определяется формулой (6.5), а давление внутри воздушной прослойки равно атмосферному (101 325 Па). Учитывая, что контрольное расстояние в 10,6 см было пройдено антипузырем за 8,82 с ($r \approx 0,51$ см), вычислить толщину прослойки воздуха. Вязкость раствора ПАВ составила $8,3 \cdot 10^{-4}$ Па $\cdot$ с, а его плотность была равна плотности чистой воды. Измерения проводились при стандартной температуре (25 °С).

5. В какой момент времени следует начинать измерения скорости движения антипузырей в методе, который был рассмотрен выше? Имеет ли значение, будет она измеряться непосредственно после образования антипузыря или на 10, 15, 30 с его жизни?

6. Выполните поиск в интернете и ответьте на вопрос: какие перспективные способы практического использования антипузырей существуют в современной науке? Что вы знаете о антипенах? Как вы думаете, какие трудности могут возникать при попытке создания антипен?

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Ионный обмен

Изменение электролитного состава дисперсионной среды приводит к определенным, более или менее глубоким изменениям в структуре двойного слоя и сопровождается ионным обменом – переходом части вновь вводимых ионов в двойной слой и выходом в объем раствора части ионов, находившихся ранее в двойном слое. Характер изменения двойного слоя определяется свойствами добавляемых в раствор противоионов и коионов, в том числе их способностью к вхождению в состав твердой фазы, к специфической адсорбции на поверхности раздела фаз и соотношением зарядов вновь вводимых ионов и ионов, образующих двойной слой (в основном противоионов). Можно выделить два крайних случая – *индифферентные электролиты*, которые не изменяют ρ -потенциал, и *неиндифферентные электролиты*, способные к его изменению. Последние обычно содержат ионы, способные входить в состав решетки твердого тела, в том числе при изоморфном замещении ионов, образующих решетку твердого тела. В зависимости от природы вводимого электролита ионный обмен может затрагивать различные части двойного электрического слоя: как его диффузную часть, так и адсорбционную и даже слой потенциалопределяющих ионов. Наиболее легко обмениваются ионы диффузного слоя.

Закономерности ионного обмена для индифферентных электролитов в самом общем случае описываются уравнением Б. Никольского, которое для достаточно концентрированных (неидеальных) растворов имеет вид

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = k_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}},$$

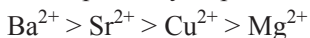
где a_1 , a_2 и c_1 , c_2 , z_1 , z_2 – активности (в растворе), концентрации (в двойном слое) и заряды соответствующих ионов, а связь константы обмена ионов k_{12} с их адсорбционными потенциалами Φ_1 и Φ_2 определяется выражением

$$k_{12} = \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT}\right).$$

Ряды ионов с убывающей адсорбционной способностью названы *лио-тропными*. Одновалентные катионы образуют следующий лиотропный ряд:



т. е. адсорбционная способность противоионов возрастает с их собственными (без учета гидратации) размерами. Аналогичная закономерность наблюдается и для лиотропного ряда двухзарядных катионов



и однозарядных анионов



Более высокая адсорбционная способность крупных ионов связана с их большей поляризуемостью и меньшей гидратацией, что позволяет им ближе подходить к поверхности твердого тела. Отношение концентраций в двойном слое ионов одинакового заряда, но имеющих различные значения адсорбционных потенциалов Φ_1 и Φ_2 , связано с отношением их объемных концентраций выражением

$$\frac{n_1}{n_2} \approx \frac{n_{10}}{n_{20}} \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT}\right),$$

которое является частным случаем уравнения Никольского.

Дисперсные системы, состоящие из положительно заряженных частиц или макромолекул, окруженных диффузным слоем, образованным анионами, способными к обмену, называют *анионитами*; а с отрицательными частицами, обменивающими катионы, – *катионитами*. В высокодисперсных системах изменение состава слоя потенциалопределяющих ионов или слоя противоионов может приводить к существенному изменению состава мицеллы. Так, в частице диаметром $d \ll 10$ нм при среднем диаметре ионов $d_i \ll 0,3$ нм содержится $(d/d_i)^3 \approx (30)^3 \approx 3 \cdot 10^4$ ионов, из которых $4\pi d^2 / \pi d_i^2 = 4 \cdot 10^3$ (более 10 %) находится на поверхности, т. е. изменение состава поверхностного слоя противоионов может затрагивать заметную долю общего состава мицеллы.

Способность дисперсной системы к ионному обмену принято характеризовать величиной *емкости обмена* – количеством грамм-эквивалентов ионов, поглощенных одним килограммом вещества дисперсной фазы. Поскольку ионный обмен зависит от pH, концентрации и состава среды и типа обмениваемых ионов, емкость обмена обычно определяют в некоторых стандартных условиях и говорят об условной емкости обмена. Так, в почвоведении емкость обмена измеряют при pH 6,5, используя в качестве обменных ионы Ba^{2+} при 0,1 н. концентрации раствора электролита (обычно BaCl_2).

Процессы ионного обмена имеют важное значение в природе и технике. Так, к интенсивному ионному обмену способны *глинистые минералы*, представляющие собой слоистые алюмосиликаты с толщиной слоев (межплоскостное расстояние, перпендикулярное плоскости спайности) $\sim 0,9$ нм. Роль потенциалопределяющих ионов играют покрывающие поверхности таких пластинок – кремнекислотные группы, тогда как противоионами, способными к ионному обмену, являются катионы. В зависимости от состава среды глины могут содержать в качестве противоионов ионы натрия (Na-форма глин), кальция и др.

Ионный обмен на глинах играет важную роль в образовании так называемых *вторичных месторождений*: гидротермальные воды, содержащие тяжелые ионы, попадают в пласты, богатые глинистыми минералами, и вымывая из них более легкие ионы, оставляют тяжелые. Влияние адсорбционной способности ионов на их геохимическую судьбу ярко проявляется при сопоставлении закономерностей размещения натрия и калия в природе. Эти элементы имеют примерно одинаковую распространенность в земной коре (2,40 % и 2,35 % соответственно), однако океанская вода содержит преимущественно натрий (в 1 кг воды средней солености содержится 10,8 г натрия и только 0,4 г калия). Это связано, в частности, с тем, что при ионном обмене на глиносодержащих донных отложениях калий практически полностью вытесняет натрий.

Способность к ионному обмену в значительной степени определяет функционирование и плодородие почв, которые являются сложной дисперсной системой, содержащей высокодисперсные нерастворимые силикаты и алюмосиликаты (прежде всего в виде кремнезема и глин) и органо-минеральные соединения, образующиеся при разложении органических остатков (*почвенный поглощающий комплекс по Гедройцу*). Состав почв, их способность к ионному обмену и плодородие в большой мере зависят от климатических условий. Выветривание горных пород приводит к образованию различных глинистых минералов, способных к обмену катионов, при емкости обмена до 1 моль/кг.

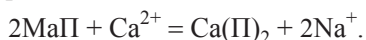
В зоне высокой влажности при малом количестве органических остатков (недостаточное количество тепла) происходит вымывание оксидов металлов основного характера (щелочных и щелочно-земельных металлов), а также пептизация оксидов трехвалентных металлов (из-за слабого связывания органическими остатками) и вымывание гуминовых кислот. Это приводит к обеднению почв органическими веществами и ценными ионами и обогащению их кремнеземом; следовательно, возрастает удельное содержание глин, в которых катионы металлов в значительной степени заменены ионами водорода (глины в H-форме). Все это обуславливает

кислый характер подобных почв (в частности, подзола) и их малое плодородие. Обменная емкость подзолистых почв составляет 0,05–0,2 моль/кг.

При умеренном количестве осадков и достаточном количестве тепла образуется чернозем, которым особенно богата наша страна. Значительное количество органических остатков, содержащихся в черноземе, связано в гуматы двухвалентных металлов (соли гуминовых кислот и кальция или магния), слабо растворимые в воде. Коллоидные частицы гуматов металлов способны к гетерокоагуляции с алюмосиликатами и кремнеземом; при этом образуются высокопористые, высокодисперсные структуры с емкостью обмена, достигающей 0,6–0,8 моль/кг. Эти структуры содержат значительные количества ценных катионов и богаты другими питательными веществами, а также способны удерживать влагу за счет капиллярных сил; вместе с тем они достаточно хорошо проницаемы и для воздуха, что обеспечивает жизнедеятельность различных микроорганизмов, улучшающих структуру и плодородие почв.

Близки к чернозему по богатству органическими остатками и величине обменной емкости торфяные почвы, образующиеся в зонах с высокой влажностью, вызывающей вымывание ценных катионов и замену их на ионы водорода. Это обуславливает кислый характер торфа, что препятствует развитию растений, которые во время роста сами выделяют ионы водорода. Связывание выделяемых растениями ионов водорода (в основном в результате ионного обмена) является одной из важнейших функций плодородной почвы. Применение торфа в качестве удобрения на кислых почвах возможно лишь при одновременной замене ионов водорода на другие, более ценные ионы. Это достигается известкованием почв, когда происходит вытеснение ионов водорода ионами кальция, или добавлением аммиачной воды, одновременно являющейся ценным азотным удобрением. Выделяющиеся при жизнедеятельности растений ионы водорода затем обмениваются с этими ионами и связываются почвенным обменным комплексом.

Разнообразные применения имеет ионный обмен в технике. В качестве примера можно привести процессы умягчения и обессоливания воды. Умягчение воды – замену ионов кальция на ионы натрия – можно проводить с помощью высокопористых алюмосиликатов цеолитного типа с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которых часть ионов водорода может заменяться на ионы металлов. Используются как природные минералы этого типа, так и синтетические (пермутит). Обозначая условно единичную ионообменную группу пермутита (II) через NaII , реакцию ионного обмена можно представить в виде



Последующая обработка кальциевой формы ионообменника концентрированным раствором хлорида натрия приводит к регенерации натриевой формы.

Важное значение в связи с получением дистиллированной воды для использования в различных областях техники и химической технологии и в связи с опреснением морской воды приобрело использование ионообменных процессов для полного удаления из воды ионов – *обессоливание* воды. Для обессоливания используют высокоэффективные органические ионообменные смолы с емкостью обмена, достигающей 10 моль/кг. Ионообменные смолы представляют собой полиэлектролит, цепи которого сшиты в единую трехмерную сетку. Такая структура обеспечивает высокую механическую прочность гранул и мембран из ионообменных смол. В воде смолы набухают, и все ионогенные группы в объеме гранул становятся доступными для ионов, растворенных в воде.

Катионитные смолы несут обычно сульфогруппы – SO_3^+ , карбоксильные – COO^- -группы или фенольные – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ -группы; их обменная емкость увеличивается с ростом pH. При взаимодействии H-формы смолы с раствором электролита идет обмен катионов электролита на ионы водорода вплоть до некоторого значения pH, определяющегося силой ионогенной группы. Для регенерации катионита (перевода в H-форму) его обрабатывают кислотой.

Анионитные смолы содержат различные аминогруппы ($-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ и др.) либо четырехзамещенный аммоний; емкость обмена растет с уменьшением pH. Такие смолы позволяют удалить анионы из раствора электролита, обменивая их на OH^- -ионы. Для регенерации анионита производится обработка щелочами. В ряде случаев используют амфотерные иониты, например уголь. По А. Н. Фрумкину, при насыщении угля водородом он становится катионитом, а при насыщении кислородом и увлажнении – анионитом.

Некоторые высокопористые синтетические катионо- и анионообменные смолы в настоящее время изготавливаются промышленно. Высокая степень пористости смол обеспечивает высокую скорость ионного обмена. Наиболее важное применение ионообменных смол – умягчение и деионизация воды.

В первом случае жесткая вода проходит через слой катионообменной смолы, обычно насыщенной ионами натрия в качестве противоионов. Ионы кальция, имеющие заряд +2 (следовательно, более склонные к адсорбции, чем однозарядные ионы натрия), меняются с ионами натрия на поверхности смолы, вследствие чего происходит умягчение воды. Регенерация смолы происходит путем промывания концентрированным раствором хлорида натрия.

Деионизация воды включает как анионный, так и катионный обмен. Для этого используются катионообменные смолы, насыщенные ионами NO^- , и анионообменные смолы, насыщенные ионами H^+ , причем обычно в виде смешанной ионообменной смолы. Обмениваясь с ионами, присутствующими в очищаемой воде, ион водорода и гидроксил-ион соединяются, образуя воду.

Ионный обмен во многих областях применяется, например, для выделения редкоземельных металлов, что обычно достигается катионным обменом с последующим элюированием целевых ионов в виде комплексов с лимонной кислотой.

Важной особенностью применения ионообменных смол становится извлечение тяжелых металлов, например, из сточных и гидротермальных вод (в будущем, возможно, из морской воды). Этим методом удастся выделять медь, серебро, хром, радиоактивные вещества. Основанное на ионном обмене направление гидрометаллургии в сочетании с использованием микроорганизмов, переводящих тяжелые металлы в бедных рудах в растворимые соединения, является перспективным направлением переработки руд.

В последнее время ионообменные смолы применяются для формирования наночастиц металлов. Этот процесс, как правило, включает две стадии: ионообменную сорбцию ионов металлов из раствора и их локализацию на функциональных группах ионообменной матрицы и восстановление ионов до наночастиц химическими, электрохимическими и фотохимическими методами.

Литература

Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Влияние ионов и наночастиц серебра на свойства ионообменных материалов / В. Е. Шельдешов [и др.] // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 2. С. 213.

2. ОПИСАНИЕ НОМОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ПРИ СЕДИМЕНТАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Номограмма, составленная профессором Н. А. Фигуровским, предназначена для расчета радиусов частиц при седиментометрических определениях. В основу номограммы положено уравнение Стокса, выражающее зависимость между скоростью оседания частиц $V = \frac{H}{\tau}$, их размерами τ и плотностью ρ_0 , а также плотностью ρ и вязкостью η дисперсионной среды при температуре опыта.

Номограмма (рис. П1) представляет собой семь шкал, выполненных в логарифмическом масштабе и расположенных на таком расстоянии друг от друга, что при выполнении называемых ниже последовательных операций с помощью карандаша и линейки можно было легко определить

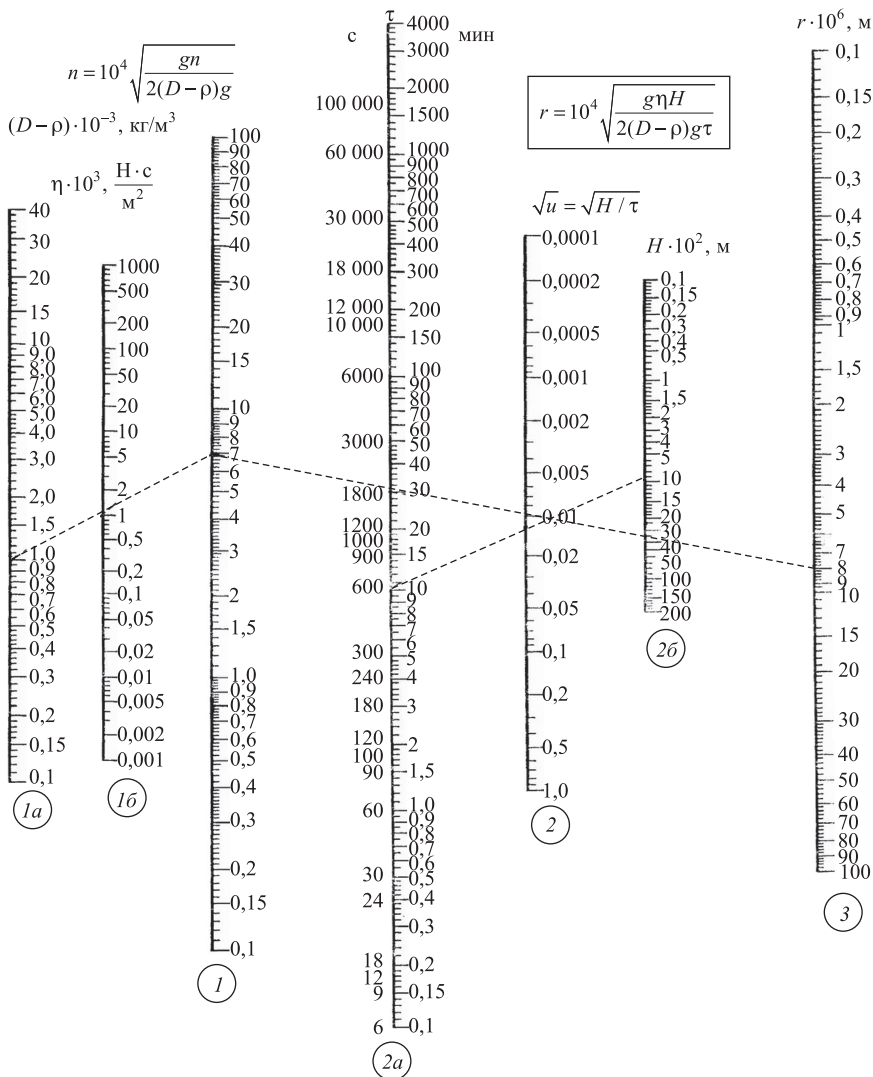


Рис. П1. Номограмма

величину радиуса оседающей по Стоксу частицы (или фракции частиц). На шкале *1a* указаны разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, на шкале *1б* – вязкости, на шкале *1* – константы уравнения Стокса, увеличенные в 10^4 раз, чтобы ответ получить в микронах. Шкала *2a* показывает время оседания частиц данного размера, шкала *2* – значения корня квадратного из скорости оседания, шкала *2б* – высоту оседания. Наконец, на шкале *3* приведены значения величины радиусов.

Способ определения радиуса частицы показан на номограмме. Он соответствует случаю, когда разность плотностей среды и оседающей частицы равна 1 г/см^3 , вязкость среды – 0,01 пуаз, высота оседания H – 10 см.

Время оседания частицы (или соответствующей фракции) равно 10 мин – отсчет справа по шкале *2a*, или 600 с – отсчет слева по шкале *2б*. Приложив линейку к назначенным точкам шкал *1a* и *1б*, получаем на шкале *1* нужное значение константы Стокса для данной дисперсной системы. Затем, соединяя линейкой соответствующие значения на шкалах *2a* и *2б*, получаем на шкале *2* значения корня квадратного из скорости. Наконец, приложив линейку к найденным точкам на шкалах *1* и *2*, соединяем их прямой, продолжение которой до пересечения со шкалой *3* дает искомое значение радиуса в микронах.

3. МЕТОДЫ ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА СИСТЕМ С ЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА

Многие свойства дисперсных систем определяются степенью диспергированности вещества дисперсной фазы, а также характером распределения частиц по размерам. В связи с этим были предложены самые разнообразные методы изучения дисперсионного состава системы (дисперсионного анализа). Разнообразие связано прежде всего с тем, что для всех методов существуют ограничения по областям размеров частиц, которые могут исследоваться с применением этих методов. Существенное значение имеет также сложность применяемой аппаратуры, полнота и скорость получения информации и другие факторы.

Для грубодисперсных систем с твердыми частицами, чаще всего порошков, особенно в прикладных областях (геология, почвоведение, материаловедение), широко используется *ситовый анализ*, в котором исследуемая система пропускается через набор сит с постепенно уменьшающимся размером отверстий, и затем производится взвешивание порошка, оставшегося в ситах. Получается гистограмма распределения веса порошка по размерам. Ситовый метод анализа сухого порошка применим для частиц с размером больше 30 мкм, переход к взвесям порошков в жидкой

дисперсионной среде позволяет еще несколько понизить минимальный размер разделяемых частиц из-за уменьшения сил их взаимодействия с поверхностью отверстий сита.

Развитие методов автоматического анализа изображений в последние годы привело к резкому расширению областей применения оптических и электронно-микроскопических методов дисперсионного анализа в широком интервале размеров частиц (оптические методы – до долей микрона, сканирующая электронная микроскопия – до нескольких нанометров, просвечивающая – до молекулярных и даже атомарных размеров). Современные варианты этих методов позволяют в автоматическом режиме получать самые разнообразные функции распределения, в том числе и учитывать форму частиц. К недостаткам этих методов можно отнести трудоемкость подготовки представительной пробы и ее препарирования с обеспечением однослойного распределения частиц по поверхности.

Методы дисперсионного анализа, основанные на использовании кондуктометрического датчика (счетчики Коултера), удобны для практического использования и получили широкое распространение (особенно в медицине для анализа крови). В этих приборах дисперсная система с электропроводящей средой просасывается через отверстие в стенке пробирки; один электрод кондуктометрического датчика расположен в пробирке, другой – во внешнем сосуде, поэтому датчик измеряет электропроводность (сопротивление) области жидкости в отверстии. Фиксируются пики сопротивления, возникающие при прохождении частиц через отверстия. Эти пики пропорциональны объему частиц. После обработки получают функцию (чаще гистограмму) распределения числа частиц по их объемам. Область размеров частиц, которые могут быть определены таким методом, определяется диаметром отверстия (чаще всего это часовой камень из рубина или сапфира) и обычно ограничена снизу долями микрометра.

Широко используют для исследования дисперсных систем рентгеновские методы, отличие которых от оптических обусловлено малой длиной волны рентгеновского излучения по сравнению с размером частиц дисперсной фазы. В основном рентгеновские методы используют для изучения внутренней структуры частиц дисперсной фазы (кристалличности, упаковки молекул). Возможно и определение размеров частиц, основанное на анализе формы дифракционных линий на рентгенограмме: при дифракции рентгеновских лучей на малых кристаллах образуются размытые дифракционные максимумы, по ширине которых можно оценить размер частиц (точнее говоря, областей совершенной кристаллической решетки). Как известно, аморфные частицы не дают дифракционных максимумов. Оценка размеров таких частиц может быть проведена с помощью анализа

диффузионного рассеяния рентгеновских лучей возле первичного пучка (так называемое малоугловое рассеяние).

Далее более подробно рассмотрим возможности метода седиментационного анализа для определения молекулярной массы полимеров. (В соответствии с определением, рекомендованным ИЮПАК, полимер – вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.)

Сущность методов, основанных на седиментационном равновесии или на приближении к нему, заключается в том, что изучают перемещение макромолекул в растворе с неоднородной концентрацией под действием внешних сил, в частности под действием больших центробежных ускорений ($g \approx 10^5$), создаваемых ультрацентрифугой со скоростью вращения ротора до 100 000 об/мин. Применяя законы гидродинамики к анализу перемещений макромолекул (изменению концентрации или градиента концентрации), путем соответствующего представления экспериментальных данных можно определить молекулярные массы различного способа усреднения без каких-либо предположений о форме частиц.

На рис. П2 представлена схема аналитической кюветы ультрацентрифуги. За перемещением границы седиментирующего полимера обычно следят фотометрически – по изменению пропускания светового потока, перпендикулярного плоскости вращения кюветы, имеющей прозрачные горизонтальные стенки.

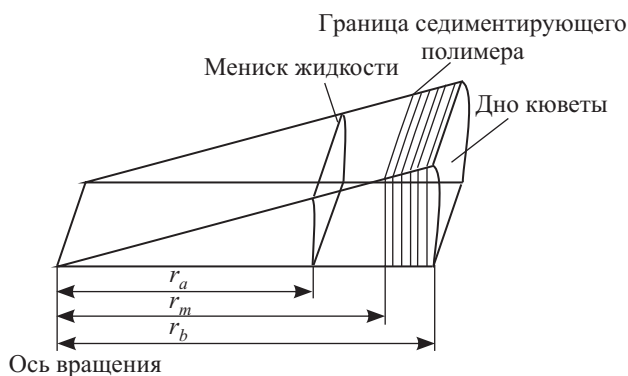


Рис. П2. Схема аналитической кюветы ультрацентрифуги

Концентрация полимера на расстоянии r от оси вращения связана с первоначальной концентрацией раствора c_0 соотношением $c = c_0(r_a/r)^2$, где r_a – положение мениска жидкости в кювете.

При относительно низкой скорости вращения ротора (менее 5000 об/мин) макромолекулы будут распределены по всей кювете, при этом их концентрации увеличиваются ко дну кюветы. При большей скорости вращения ротора в равновесном состоянии практически все макромолекулы будут находиться у дна кюветы.

Скорость перемещения макромолекул $dr/d\tau$ определяется уравнением (первое слагаемое характеризует движение макромолекул под действием центробежных сил, второе – диффузионное движение)

$$\frac{dr}{d\tau} = Srw^2 - D \frac{d \ln c}{dr},$$

где S – коэффициент седиментации при конечной концентрации.

В процессе седиментации макромолекул в растворе под действием больших центробежных сил образуется граница между растворителем и раствором. Если бы на макромолекулы действовала только центробежная сила, то для монодисперсного полимера эта граница была бы резкой. Однако наличие диффузии макромолекул, а также полидисперсность приводят к размыванию границы, постепенно возрастающему с увеличением продолжительности седиментации. Измерение характера границы и ее смещение проводят с помощью соответствующих оптических систем и рассчитывают коэффициент седиментации по формуле

$$S = \frac{1}{\omega^2 r} \cdot \frac{dr}{d\tau} = \frac{1}{\omega^2 r} \cdot \frac{d \ln(r)}{d\tau}.$$

Практической мерой S является единица Сведберга, равная 10^{-13} с. Коэффициент седиментации из-за межмолекулярных взаимодействий и движения в замкнутом объеме оказывается зависимым от концентрации, и эта зависимость имеет вид

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + Kc).$$

Для однозначной характеристики макромолекул необходимо производить экстраполяцию S на нулевую концентрацию. Для многих гибкоцепных полимеров установлено, что $S_0 = K_s M^{1-b}$, где K_s и b – константы для данной пары *полимер – растворитель*, которые определяют по известным значениям молекулярных масс ряда полимергомологов. Молекулярная масса полимера может быть вычислена и по уравнению

$$S = \frac{M(1 - \bar{v}\rho_0)}{f N_A},$$

где f – коэффициент поступательного трения; $\bar{v}$ – парциальный мольный объем полимера; ρ_0 – плотность растворителя; D – коэффициент взаимной диффузии, определяемый соотношением

$$D = \frac{M}{f N_A} \frac{dp}{dc},$$

где dp/dc – градиент осмотического давления; N_A – число Авогадро.

В условии равновесия $dr/d\tau = 0$ для случая разбавленного раствора, подставив исходное уравнение в уравнения для осмотического давления Вант-Гоффа имеем

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)w^2} \frac{1}{cr} (1 + 2A_2c + \dots),$$

где $\frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)w^2}$ обозначают $\frac{1}{\lambda_{\text{сед}}}$.

Обычно определяют кажущуюся молекулярную массу полимера $M_{\text{каж}}$:

$$\frac{1}{M_{\text{каж}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{сед}}} \frac{d \ln c}{d(r^2)},$$

связанную с истинным значением M соотношением

$$\frac{1}{M_{\text{каж}}} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots$$

Для экспериментального определения молекулярной массы по методу седиментационного равновесия для сильно разбавленных растворов пользуются уравнением

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)w^2} \frac{\ln(c_2/c_1)}{(r_2^2 - r_1^2)},$$

где c_1 и c_2 – концентрации раствора в точках r_1 и r_2 кюветы.

Полученные уравнения справедливы для монодисперсных полимеров. Средневзвешенную кажущуюся молекулярную массу полидисперсного полимера в условиях равновесия вычисляют по уравнению

$$M_w^{\text{каж}} = \frac{c_b - c_a}{\lambda_{\text{сед}} c_0 (r_a^2 - r_b^2)},$$

где c_a и c_b – концентрации полимера у дна и мениска кюветы. Истинное значение M_w получают экстраполяцией $M_w^{\text{каж}}$ на нулевую концентрацию.

Основным недостатком метода определения молекулярных масс по седиментационному равновесию является сравнительно большая длительность наступления равновесия (десятки часов). Поэтому часто используют метод, который не требует установления равновесия по всей кювете – *метод Арчибальда*.

Еще до наступления седиментационного равновесия в кювете есть две области, где наблюдается равенство седиментационного и диффузионного потоков – это области кюветы у мениска жидкости и у дна. Перераспределение концентраций происходит только в ограниченных областях вблизи r_a и r_b , а в области горизонтального участка кривой $dc / dr = 0$. Следовательно,

$$M_{\text{каж}} = \frac{1}{\lambda_{\text{сед}}} \frac{d \ln c}{d(r^2)_{a,b}}$$

и основная задача сводится к определению dc / dr и концентрации вблизи r_a и r_b .

Литература

Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. М., 2004.

Киреев, В. В. Методы определения размеров и формы макромолекул : пособие / В. В. Киреев. М., 1992.

4. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТ-ИОНОВ

1. Принцип метода

Метод определения нитритов основан на фотометрическом измерении интенсивности окраски диазосоединения розово-малинового цвета, образующегося при реакции нитритов с α -нафтиламином и сульфаниловой кислотой (реактив Грисса) в кислой среде.

2. Метрологическая характеристика метода

Предел определения нитритов составляет $0,05 \text{ мг/дм}^3$, степень точности определения нитритов $90 \pm 10 \%$.

3. Реактивы и растворы

Сульфаниловая кислота, ч. д. а.; ГОСТ 5821-69; α -нафтиламин, ч. д. а. ГОСТ 8827-57.

Приготовление реактива Грисса:

а) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 см³ 12%-ного раствора уксусной кислоты;

б) 0,1 г α -нафтиламина растворяют (при нагревании) в 20 см³ дистиллированной воды, фильтруют и смешивают со 150 см³ 12%-ного раствора уксусной кислоты.

Перед употреблением одну часть раствора а) смешивают с равной по объему частью раствора б). Растворы а) и б) хранят отдельно в холодильнике при необходимости в течение 6 мес.

Приготовление стандартного раствора нитрита натрия: 0,15 г высушенного до постоянной массы при температуре 80 °С, растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды, свободной от нитритов. 1 см³ этого раствора содержит 0,1 мг (100 мкг) NO²⁻. Раствор хранят в холодильнике, он устойчив в течение месяца.

Приготовление рабочего раствора нитрита натрия: 25 см³ полученного стандартного раствора переносят в мерную колбу на 500 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным, 1 см³ его содержит 0,005 мг (5 мкг) NO²⁻. Этот раствор используют для построения калибровочной кривой.

Приготовление 12%-ного раствора уксусной кислоты: 120 см³ ледяной уксусной кислоты смешивают с 880 см³ дистиллированной воды.

Приготовление 1%-ного раствора сульфаминовой кислоты: 1 г сульфаминовой кислоты растворяют в 99 см³ дистиллированной воды.

4. Приборы и посуда

Пробирки с притертыми пробками; пипетки на 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 см³; мерные колбы на 100 см³ и 1000 см³; конические колбы на 100 см³, 250 см³; химические стаканы на 100 см³, 200 см³; цилиндры на 10, 50 и 100 см³; фотоэлектроколориметр.

5. Построение калибровочной кривой

В пробирки наливают рабочий раствор нитрита натрия в количествах, указанных в табл. П1. Затем в пробирки добавляют дистиллированную воду до объема 10 см³, приливают по 1 см³ реактива Грисса и энергично встряхивают.

Для построения калибровочной кривой через 15 мин после появления окраски растворов определяют их оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм, используя кювету с рабочей длиной 10 мм или 50 мм, а в качестве раствора сравнения – дистиллированную воду.

Построение калибровочной кривой

Количество рабочего раствора, см ³	Содержание NO ²⁻ , мг/мкг	Количество рабочего раствора, см ³	Содержание NO ²⁻ , мг/мкг
0,1	0,0005/0,5	1,2	0,0060/6
0,2	0,0010/1,0	1,4	0,0070/7
0,4	0,0020/2,0	1,6	0,0080/8г
0,6	0,0030/3,0	1,8	0,0090/9
0,8	0,0040/4,0	2,0	0,0100/10
1,0	0,0050/5,0	—	—

Затем на оси абсцисс откладывают содержание нитрит-ионов (мкг), а на оси ординат – найденные значения оптической плотности растворов и проводят линию через точки пересечения.

6. Проведение определения

После того как в пробирку отобрано 10 см³ воды для анализа на нитриты, туда добавляют 1 см³ реактива Грисса (раствор а) смешивают с раствором б) в равных объемных частях), встряхивают содержимое пробирки и через 15 мин после появления окраски проводят измерение оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 540 нм по отношению к дистиллированной воде в кюветах с рабочей длиной 10 мм или 50 мм в зависимости от интенсивности окраски. Затем по калибровочной кривой проводят определение содержания нитрит-иона.

5. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Суть и задачи дисперсионного анализа. Задачей дисперсионного анализа является изучение влияния тех или иных факторов на изменчивость средних. В зависимости от числа источников дисперсии (числа рассматриваемых факторов) различают однофакторный и многофакторный дисперсионный анализ. Многофакторный дисперсионный анализ более эффективен по сравнению с классическим методом исследования, при котором изменяется только один фактор при постоянстве всех остальных, что не позволяет определить влияние взаимодействия различных факторов на результаты эксперимента.

Суть дисперсионного анализа заключается в выделении и оценке отдельных факторов, влияющих на значения среднего. При этом суммарная выборочная дисперсия разлагается на составляющие, обусловленные действием независимых факторов. Влияние данного фактора признается

значимым, если соответствующая ему выборочная дисперсия значимо отличается от дисперсии воспроизводимости, обусловленной случайными ошибками. Проверка значимости оценок дисперсий проводится по критерию Фишера (см. прил. 3).

Планирование эксперимента при дисперсионном анализе. Под планированием эксперимента понимают оптимальное управление ходом эксперимента с целью получения максимально возможной информации на основе минимально допустимого количества опытных данных.

Именно поэтому для планирования адсорбционно-флокуляционной очистки воды от нитрит-ионов был выбран полный факторный эксперимент типа 2^4 , т. е. с варьированием четырех параметров на двух уровнях.

Если изучается влияние на процесс k факторов при одинаковом числе уровней n , то необходимое число опытов при ПФЭ равно

$$N = nk.$$

Эксперимент, в котором пропущены некоторые сочетания уровней, называется дробным факторным экспериментом (ДФЭ). Сокращение числа опытов неизбежно приводит к потере части информации, при этом обычно пренебрегают эффектами взаимодействия факторов.

Постановка задачи при планировании экстремальных экспериментов. Решение экстремальных задач возможно на основе математической модели объекта – функции отклика, связывающей выходной параметр, характеризующий результаты эксперимента, с переменными, определяющими условия проведения опыта (факторами):

$$y = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_k).$$

При статистическом подходе математическая модель объекта или процесса представляется в виде полинома, т. е. отрезка ряда Тейлора, в который разлагается неизвестная функция:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k \beta_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{\substack{i,u,j=1 \\ i \neq u \neq j}}^k \beta_{iuj} x_i x_u x_j + \dots,$$

где

$$\beta_0 = \Phi(0), \quad \beta_j = \frac{\partial \Phi(0)}{\partial x_j}, \quad \beta_{uj} = \frac{\partial^2 \Phi(0)}{\partial x_u \partial x_j},$$

$$\beta_{jj} = \frac{\partial^2 \Phi(0)}{2 \partial x_j^2}, \quad \beta_{iuj} = \frac{\partial^3 \Phi(0)}{\partial x_i \partial x_u \partial x_j}.$$

Из-за воздействия случайных факторов на результаты опыта при обработке и анализе экспериментальных данных для полиномиальной модели находят выборочные коэффициенты регрессии $b_0, b_j, b_{uj}, b_{jj}, b_{uij}$, которые являются оценками соответствующих теоретических коэффициентов. Уравнение регрессии записывается в виде

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \sum_{\substack{i,u,j=1 \\ i \neq u \neq j}}^k b_{uij} x_i x_u x_j + \dots \\ + \sum_{\substack{i,u,j=1 \\ i \neq u \neq j}}^k b_{uij} x_i x_u x_j + \dots,$$

где b_0 – свободный член; b_j – линейные эффекты; b_{uj} – эффекты парного взаимодействия; b_{jj} – квадратичные эффекты; b_{uij} – эффекты тройного взаимодействия.

Построение матрицы планирования эксперимента, вычисление коэффициентов регрессии. Матрица планирования эксперимента может быть составлена как в абсолютных единицах, так и в фиктивных, т. е. так называемое кодирование факторов:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j},$$

где

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2}, \quad \Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2},$$

$z_j^{\max}$ и $z_j^{\min}$ – верхняя и нижняя границы варьирования j -фактора. Точка (z_1^0, z_2^0) называется центром плана или основным уровнем; величины Δz_1 и Δz_2 – интервалами варьирования по осям z_1 и z_2 .

Общий вид матрицы планирования ПФЭ 2^2 приведен в табл. П2.

Таблица П2

Матрица планирования ПФЭ 2^2

№ опыта	x_0	x_1	x_2	y
1	+1	–1	–1	y_1
2	+1	–1	+1	y_2
3	+1	+1	–1	y_3
4	+1	+1	+1	y_4

При построении данного типа эксперимента можно получить корреляционное уравнение для степени извлечения ионов (Y), поясняющее вклад не только отдельных компонентов, но и их парные, тройные вклады, а также суммарное действие всех четырех факторов.

Вычислим коэффициенты линейного уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2.$$

Для нахождения b_0 в план ПФЭ надо ввести столбец фиктивной переменной $x_0 = 1$. При планировании эксперимента по предложенной схеме и нахождении коэффициентов уравнения регрессии по методу наименьших квадратов любой коэффициент определяется скалярным произведением столбца y на соответствующий столбец факторов x_j в безразмерном масштабе, деленном на число опытов в матрице планирования:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} y_i}{N}.$$

Так, значение коэффициента b_1 определяется выражением

$$b_1 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 x_{1i} y_i = \frac{[-y_1 + y_2 - y_3 + y_4]}{4}.$$

Проверка значимости коэффициентов и адекватности уравнения регрессии. Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии и проверки адекватности уравнения эксперименту достаточно провести серию параллельных опытов, выполненных при каком-то одном сочетании факторов.

Пусть проведена серия из m опытов. Тогда выборочная дисперсия воспроизводимости, характеризующая влияние случайных факторов, равна

$$s_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^m \left(y_u^0 - \overline{y^0} \right)^2}{m-1},$$

где y_u^0 – результат u -го опыта ($u = 1, 2, \dots, m$); $\overline{y^0}$ – среднее значение серии опытов. В математической статистике доказывается, что для сплани-

рованных экспериментов все коэффициенты уравнений регрессии определяются с одинаковой точностью, равной

$$s(b_j) = \frac{s_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}}.$$

Значимость коэффициентов проверяется по критерию Стьюдента (см. прил. 4).

Для каждого коэффициента определяется t -отношение:

$$t_j = \frac{|b_j|}{s(b_j)} = \frac{|b_j|}{s_{\text{воспр}}} \sqrt{N},$$

которое сравнивается с табличным значением критерия Стьюдента $t_p(f)$ для выбранного уровня значимости p (обычно 0,05) и числа степеней свободы $f = m - 1$. Если для рассматриваемого коэффициента $t_j > t_p(f)$, то он значимо отличается от нуля. Выборочные коэффициенты, для которых $t_j \leq t_p(f)$, незначимы, и их следует исключить из уравнения регрессии.

В отличие от классического регрессионного анализа, исключение незначимого коэффициента не сказывается на величинах остальных коэффициентов уравнения регрессии, а сами выборочные коэффициенты, полученные при реализации ПФЭ, являются несмешанными оценками теоретических коэффициентов.

Адекватность уравнения проверяется по критерию Фишера

$$F = \left(s_{\text{ад}}^2 / s_{\text{воспр}}^2 \right).$$

Дисперсия адекватности (остаточная дисперсия) равна

$$s_{\text{ад}}^2 = s_{\text{ост}}^2 = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (y_i - y_i)^2,$$

где l – число значимых коэффициентов (для рассматриваемого случая $l = 4$). Уравнение адекватно описывает эксперимент, если

$$F \leq F_{1-p}(f_1, f_2),$$

где $F_{1-p}(f_1, f_2)$ – табличное значение критерия Фишера для $p = 0,05$ и чисел степеней свободы $f_1 = f_{\text{ад}} = N - 1$ и $f_2 = f_{\text{воспр}} = m - 1$.

**6. КВАНТИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФИШЕРА $F = 1 - p$
для $p = 0,05$**

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
28	4,2	3,3	2,9	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,6
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

7. КВАНТИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТЬЮДЕНТА

Число степеней свободы f	Уровни значимости p						
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	3,08	6,31	12,71	31,82	63,66	127,32	636,32
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	31,60
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,94
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,59
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,44
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06	3,43	4,32
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	4,22
14	1,34	1,76	2,15	2,62	2,98	3,33	4,14
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	4,07
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	4,02
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,97
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,92
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,88
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,85
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,79
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,75
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,71
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,67
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,65
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,39	2,66	2,91	3,46
120	1,29	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,37
∞	1,28	1,64	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Г л а в а 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	7
§ 1. Основные теоретические представления.....	7
§ 2. Закон Рэлея, его анализ, границы применимости	11
Контрольные вопросы.....	21
Литература	22
<i>Лабораторная работа 1.</i> Определение концентрации золя нефелометрическим методом	22
<i>Лабораторная работа 2.</i> Определение среднего размера частиц золя серы нефелометрическим методом.....	25
Г л а в а 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	31
§ 1. Образование и строение двойного электрического слоя.....	31
§ 2. Влияние различных факторов на потенциалы двойного электрического слоя.....	45
§ 3. Строение коллоидных частиц в лиофобных золях	46
§ 4. Электрокинетические явления.....	48
Контрольные вопросы.....	51
Литература	52
<i>Лабораторная работа 3.</i> Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза.....	52
<i>Лабораторная работа 4.</i> Определение изоэлектрической точки белков.....	55
Литература	58
Г л а в а 3. ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ.....	59
§ 1. Мицеллообразование как процесс самоорганизации поверхностно-активных веществ	59
§ 2. Общая характеристика явления	62
§ 3. Строение мицелл.....	65
Контрольные вопросы.....	69
<i>Лабораторная работа 5.</i> Определение гидратации мицелл вискозиметрическим методом.....	70
Литература	74

Глава 4. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	74
§ 1. Классификация дисперсных систем.....	74
§ 2. Виды устойчивости коллоидных систем	76
§ 3. Получение лиозолой	77
§ 4. Диализ коллоидных систем.....	79
§ 5. Коагуляция и ее факторы.....	80
§ 6. Коагуляция лиофобных золь электролитами	81
Контрольные вопросы.....	84
Литература	85
<i>Лабораторная работа 6. Электролитная коагуляция и взаимная коагуляция</i>	<i>85</i>
<i>Лабораторная работа 7. Структурно-механическая стабилизация золь.....</i>	<i>88</i>
<i>Лабораторная работа 8. Седиментационный анализ суспензий.....</i>	<i>90</i>
Литература	100
<i>Базовый вариант. Седиментационный анализ суспензий</i>	<i>100</i>
<i>Вариант 1. Влияние поверхностно-активных веществ и полимеров на седиментационную устойчивость гидрофобных и гидрофильных суспензий.....</i>	<i>104</i>
Литература	105
<i>Вариант 2. Седиментационный анализ суспензий в присутствии коагулянтов и флокулянтов</i>	<i>105</i>
Глава 5. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	106
§ 1. Загрязненная вода как коллоидная система.....	106
§ 2. Механические методы разрушения дисперсий	110
§ 3. Применение ортокинетической гетерокоагуляции в процессах водоочистки	111
§ 4. Коагуляция и флокуляция.....	112
§ 5. Адсорбционная очистка воды	116
Контрольные вопросы.....	119
<i>Лабораторная работа 9. Очистка загрязненных поверхностных и подземных вод адсорбционно-коагуляционным методом.....</i>	<i>119</i>
Литература	122
<i>Лабораторная работа 10. Оптимизация условий удаления ионов-поллютантов из воды методом планирования полного факторного эксперимента.....</i>	<i>123</i>
Литература	127
<i>Лабораторная работа 11. Моделирование очистки сточных вод от аммиака с помощью жидких эмульсионных мембран</i>	<i>127</i>
Литература	139

Глава 6. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	139
<i>Лабораторная работа 12.</i> Получение органозоля серебра методом межфазного синтеза	142
Литература	149
<i>Лабораторная работа 13.</i> Получение и изучение свойств динамических мембран	149
Литература	152
<i>Лабораторная работа 14.</i> Измерение равновесного капиллярного давления в пенных каналах Плато – Гиббса	153
Контрольные вопросы.....	166
Литература	167
<i>Лабораторная работа 15.</i> Получение антипузырей.....	170
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	177
1. Ионный обмен.....	177
Литература	182
2. Описание номограммы для расчетов при седиментационном анализе	182
3. Методы дисперсионного анализа систем с частицами различного размера.....	184
Литература	189
4. Методика определения нитрит-ионов	189
5. Статистическая обработка данных	191
6. Квантили распределения Фишера $F = 1 - p$ для $p = 0,05$	196
7. Квантили распределения Стьюдента.....	197

Учебное издание	Подписано в печать 29.12.2012.
Савицкая Татьяна Александровна	Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Черепеников Михаил Борисович	Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,62.
Шевелева Марина Петровна	Уч.-изд. л. 11,11. Тираж 200 экз.
	Заказ 115.
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ	Белорусский
Лабораторный практикум для студентов,	государственный университет.
обучающихся по специальности 1-31 05 01	ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.
«Химия (по направлениям)»	Пр. Независимости, 4,
В двух частях	220030, Минск.
Часть 2	Республиканское
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	унитарное предприятие
	«Издательский центр Белорусского
Редактор <i>А. Г. Терехова</i>	государственного университета».
Технический редактор <i>Т. К. Раманович</i>	ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.
Компьютерная верстка <i>С. Н. Егоровой</i>	Ул. Красноармейская, 6,
Корректор <i>М. А. Подголина</i>	220030, Минск.