

нетический потенциал может быть рассчитан по уравнению Гельмгольца—Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\epsilon \epsilon_0 E} \quad \text{или} \quad \zeta = \frac{\eta u_{\text{эф}}}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (\text{III.6})$$

где  $\eta$  — вязкость среды;  $u_0$  — линейная скорость движения фаз;  $E$  — напряженность электрического поля;  $u_{\text{эф}} = u_0/E$  — электрофоретическая подвижность частиц (при электрофорезе).

Уравнение (III.6) применимо как для электрофореза, так и для электроосмоса, но при определении дзета-потенциала по данным электроосмоса более удобной является другая форма этого уравнения:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa_v v}{\epsilon \epsilon_0 I}, \quad (\text{III.7})$$

где  $v$  — объемная скорость течения дисперсионной среды;  $\kappa_v$  — удельная электропроводность среды;  $I$  — сила тока.

Необходимо отметить, что уравнения (III.6) и (III.7) получены в предположении того, что толщина диффузного слоя  $\lambda$  значительно меньше радиуса частиц  $r$  (при электрофорезе) или радиуса пор  $r_n$  (при электроосмосе). Если эти условия не соблюдаются, т. е. величина  $\lambda$  соизмерима с радиусом частиц (или пор), то в уравнения (III.6) и (III.7) необходимо вводить поправки. В частности, если при электрофорезе  $\lambda \geq r$ , то под действием электрического поля двойной электрический слой частиц поляризуется (нарушается симметрия диффузного слоя вокруг частицы), что ведет к возникновению диполя. Электрическое поле такого диполя направлено против основного поля, под действием которого частицы движутся. В итоге движение частицы замедляется. В целом этот эффект известен под названием *релаксационного эффекта*. Кроме этого эффекта, замедление частиц при электрофорезе может быть вызвано *электрофоретическим торможением*, которое обусловлено сопротивлением их движению обратным потоком противоионов, который увлекает за собой и жидкость. Этот эффект проявляет себя также при  $\lambda \geq r$ .

Для учета вышеназванных эффектов в уравнение (III.6) вводится поправочный коэффициент  $k$ :

$$\zeta = k \frac{\eta u_0}{\epsilon \epsilon_0 E}, \quad (\text{III.8})$$

величина которого меняется от  $k = 1$  при  $\lambda < r$  до  $k = 3/2$  при  $\lambda \geq r$ .

Таким образом, если не учитывать влияние рассмотренных эффектов, когда это необходимо, то расчет по уравнению (III.6) приведет к заниженным (по абсолютной величине) значениям электрокинетического потенциала.

Дополнительные осложнения при расчете  $\zeta$ -потенциала по данным электрофореза возникают тогда, когда частицы дисперсной фазы имеют ярко выраженное анизометричное строение (например, имеют стержнеобразную форму).

Если электроосмос проводится при  $\lambda \geq r_n$ , то в этом случае в уравнение (III.7) вводится поправка на *поверхностную проводимость*. Необходимость такой поправки обусловлена тем, что при  $\lambda \geq r_n$  удельная электропроводность  $\kappa_v$  дисперсионной среды не соответствует электропроводности раствора внутри поры (капилляра)  $\kappa_p$ , поскольку концентрация ионов в двойном электрическом слое выше, а при  $\lambda \geq r_n$  ДЭС занимает практически весь объем порового пространства. Для учета поверхностной проводимости вместо  $\kappa_v$  в уравнении (III.7) используется сумма электропроводностей  $\kappa_v + \kappa_p$ .

## Работа 15

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ МЕТОДОМ МАКРОЭЛЕКТРОФОРЕЗА

#### Цель работы:

определение величины и знака электрокинетического потенциала частиц золя методом макроэлектрофореза, исследование влияния концентрации индифферентного электролита на  $\zeta$ -потенциал.

Метод макроэлектрофореза позволяет определять значения  $\zeta$ -потенциалов частиц в ультрамикрорегетерогенных системах, т. е. в лиозолях.

Для определения электрокинетического потенциала экспериментально находят скорость перемещения заряженных частиц дисперсной фазы в электрическом поле. При макроэлектрофорезе (или просто электрофорезе) определяют скорость перемещения границы раздела золь—контактная жидкость, в качестве которой используется либо дисперсионная среда золя, либо раствор электролита, электропроводность которого равна электропроводности золя.

Определив сдвиг  $a$  границы раздела золь—контактная жидкость за время  $\tau$  рассчитывают электрофоретическую подвижность  $u_{\text{эф}}$ :

$$u_{\text{эф}} = \frac{a}{\tau E} = \frac{aL}{\tau U}, \quad (\text{III.9})$$

где  $E$  — напряженность электрического поля;  $L$  — расстояние между электродами;  $U$  — приложенная разность потенциалов.

Для расчета значения  $\zeta$ -потенциала используют уравнение (III.6). При исследовании гидрозолей относительную диэлектрическую

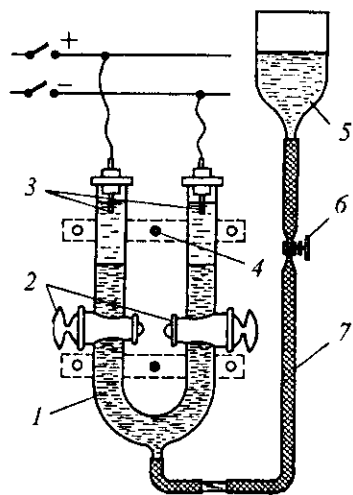


Рис. III.4. Схема прибора для проведения электрофореза:

1 — U-образная трубка; 2 — краны; 3 — электроды; 4 — гайка крепления; 5 — воронка; 6 — зажим; 7 — резиновый шланг

проницаемость дисперсионной среды  $\epsilon$  принимают равной 81, а вязкость  $\eta = 1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ .

Электрофорез проводят в U-образной градуированной стеклянной трубке 1 (рис. III.4). Трубка 1 соединена резиновым шлангом 7 с воронкой 5, в которую наливают исследуемый золь. Разность потенциалов подается к электродам 3, изготовленным из платины или титана.

Для исследования зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц золя от природы и концентрации вводимого электролита на одном стенде установлены четыре ячейки с U-образными трубками, которые параллельно подключаются к сети постоянного тока.

**Порядок подготовки стенда к измерениям.** Открывают стеклянные краны 2 на U-образной трубке 1 и закрывают зажим 6. Исследуемый золь (50 мл) заливают в воронку 5. Открывают зажим 6, в результате чего U-образная трубка 1 заполняется золем, таким образом, чтобы его уровень был на 15–20 мм выше кранов. Закрывают зажим 6. Затем отвинчивают крепежную гайку 4 и снимают ячейку со стенда. Ячейку устанавливают вертикально и путем передавливания шланга 7 удаляют пузырьки воздуха, которые могли попасть в ячейку вместе с золем. После удаления пузырьков воздуха стеклянные краны 2 перекрывают, а избыток золя переливают в коническую колбу, а из нее в воронку 5. Оба колена U-образной трубки 1 ополаскивают контактной жидкостью, после чего ячейку снова закрепляют на стенде.

В каждое колено трубки 1 наливают одинаковое количество контактной жидкости (примерно до половины высоты колен трубки). Медленно и одновременно открывают стеклянные краны 2, в результате чего формируется четкая граница между золем и контактной жидкостью. Устанавливают электроды 3, затем медленно открывают зажим 6, в результате чего уровень жидкости в коленах трубки 1 начинает подниматься. Уровень поднимают до тех пор, пока граница раздела между золем и контактной жидкостью не установится примерно на середине отсчетной шкалы, а контактная

жидкость не будет полностью покрывать электроды. Далее записывают положение границ раздела на отсчетной шкале для каждого колена трубки 1. Таким образом, подготавливают все четыре электрофоретические ячейки на стенде. Стенд подключают к источнику постоянного тока. Измеряют изменения положений границ раздела золь-контактная жидкость в течение 40–60 минут через каждые 10 минут. Для расчета  $\zeta$ -потенциала используют значения электрофоретического сдвига  $a$  в том колене трубки, где происходит опускание границы раздела. В этом случае частицы дисперсной фазы золя перемещаются в собственной дисперсионной среде и удаляются от электрода. В другом колене трубки частицы переходят из равновесной дисперсионной среды в контактную жидкость и приближаются к электроду, в области которого возможны изменения ионной силы и pH среды.

#### Порядок выполнения работы

##### Вариант 1. Исследование влияния концентрации индифферентного электролита на $\zeta$ -потенциал частиц полистирольного латекса

В качестве исследуемой дисперсной системы в настоящей работе используется синтетический латекс. Синтетические латексы представляют собой гидрозоли, элементами дисперсной фазы которых являются высокодисперсные частицы полимера (например, полистирола). Для обеспечения агрегативной устойчивости в латексы, как правило, вводят поверхностно-активные вещества, молекулы которых адсорбируются на поверхности частиц латекса. В том случае, если латексы стабилизированы ионогенными ПАВ, например, додецилсульфатом натрия  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ , адсорбция поверхностно-активных ионов приводит к образованию двойного электрического слоя на поверхности частиц латекса.

#### Для проведения работы необходимы:

- стенд с четырьмя электрофоретическими ячейками;
- вольтметр;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- бюретки емкостью 50 мл для воды и латекса;
- градуированная пипетка емкостью 5 мл для раствора электролита;
- синтетический латекс, например, полистирольный;
- 0,5M раствор NaCl;
- дистиллированная вода.

На основе исходного 2 %-го латекса в соответствии с табл. III.1 готовят четыре образца с различным содержанием индифферентного электролита NaCl.

Таблица III.1. Составы образцов латекса

Компоненты	Образцы			
	1	2	3	4
Исходный латекс, мл	40	40	40	40
0,5M раствор NaCl, мл	—	1	2	4
Вода, мл	10	9	8	6

Контактные жидкости готовят отдельно для каждого образца в соответствии с табл. III.1, только латекс в этом случае заменяют дистиллированной водой.

Приготовленными латексами заполняют электрофоретические ячейки на стенде и проводят электрофорез, как описано выше, в течение 40—60 минут (по указанию преподавателя). Экспериментальные данные записывают в таблицу (табл. III.2). Для каждой системы строят зависимость величины электрофоретического сдвига  $a$  от времени проведения эксперимента. Для расчета  $\zeta$ -потенциала используют максимальное значение  $a$  в области линейности этой зависимости.

В ходе измерений электрофоретического сдвига определяют, к какому из электродов (к аноду или к катоду) перемещаются частицы, и тем самым определяют знак заряда и  $\zeta$ -потенциала частиц латекса.

Таблица III.2. Экспериментальные данные электрофоретических измерений

Вре- мя, мин	Положение границы раздела золь—контактная жидкость, мм								Электрофоретический сдвиг $a$ , м			
	1		2		3		4		1	2	3	4
	катод —	анод +	катод —	анод +	катод —	анод +	катод —	анод +				
0												
10												
20												
30												
40												
50												
60												

Для расчета напряженности электрического поля  $E$  при помощи вольтметра измеряют разность потенциалов  $U$ .

По уравнениям (III.9) и (III.6) рассчитывают значения электрофоретической подвижности  $U_{эф}$  и  $\zeta$ -потенциалов частиц дисперсной фазы для каждого латекса. Полученные результаты заносят в таблицу (табл. III.3). Строят график зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц от концентрации электролита в латексе. Объясняют полученные данные.

Таблица III.3. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц латекса от концентрации электролита

№ образца латекса	Концентрация электролита, моль/л	Электрофоретическая подвижность, $m^2/(с \cdot В)$	$\zeta$ -потенциал, В
1			
2			
3			
4			

### Вариант 2. Определение величины и знака $\zeta$ -потенциала частиц золя гидроксида железа

При синтезе золя методом гидролиза хлорида железа(III) в кипящей воде на поверхности частиц избирательно адсорбируются ионы  $Fe^{+3}$  или  $Fe(OH)^{+2}$  (потенциалобразующие ионы), которые содержатся в полученном слабокислом растворе в значительном избытке по сравнению с содержанием ионов  $OH^-$ . В результате образуется устойчивый золь, частицы которого заряжены положительно. В том случае, когда в растворе имеется избыток гидроксида, например  $KOH$ , поверхность частиц гидрозоля железа соответственно заряжается отрицательно. В зависимости от знака поверхностного заряда частицы золя гидроксида железа в электрическом поле могут перемещаться либо к аноду, либо к катоду.

Для проведения работы необходимы:

- стенд с четырьмя электрофоретическими ячейками;
- вольтметр;
- конические колбы емкостью 250 мл;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- градуированные пипетки емкостью 1 и 5 мл;
- мерный цилиндр емкостью 50 мл;
- колонка с ионообменной смолой-анионом в  $OH^-$ -форме;

- 0,2M раствор HCl;
- 0,2M раствор KOH;
- 2 %-й (мас.) раствор FeCl<sub>3</sub>;
- 0,01M раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- 0,002M раствор CaCl<sub>2</sub>;
- дистиллированная вода.

Предварительно синтезируют золь гидроксида железа методом гидролиза FeCl<sub>3</sub>. Для этого к 170 мл дистиллированной воды, нагретой до кипения, медленно приливают 30 мл 2 %-го раствора FeCl<sub>3</sub>. Золь повторно доводят до кипения, а затем охлаждают до комнатной температуры. Для удаления образовавшейся соляной кислоты золь пропускают через колонку, заполненную слабоосновной ионообменной смолой в OH<sup>-</sup>-форме.

В колбы 1–4, соответствующие номерам электрофоретических трубок, наливают из мерного цилиндра по 50 мл очищенного золя и следующее количество электролита:

Колба 1	1 мл 0,2M раствора HCl
Колба 2	1 мл 0,2M раствора HCl + 1 мл 0,01M раствора Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Колба 3	0,4 мл 0,2M раствора OH
Колба 4	0,4 мл 0,2M раствора OH + 1 мл 0,002M раствора CaCl <sub>2</sub>

В других четырех колбах (5–8) аналогично готовят контактные жидкости, добавляя те же количества электролита к 50 мл воды вместо золя.

Приготовленными зольями заполняют электрофоретические ячейки на стенде и проводят электрофорез, как описано в I варианте работы, в течение 40 минут. Экспериментальные данные записывают в таблицу (см. табл. III.2).

Определяют знак заряда частиц дисперсной фазы для каждого золя, а также рассчитывают значения электрофоретической подвижности  $U_{эф}$  и  $\zeta$ -потенциалов [по уравнениям (III.9) и (III.6) соответственно]. Полученные данные заносят в таблицу (табл. III.4). Объясняют полученные результаты.

Таблица III.4. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц золя от концентрации электролита

№ образца золя	Электрофоретическая подвижность, м <sup>2</sup> /(с·В)	$\zeta$ -потенциал, В
1		
2		
3		
4		

## Работа 16

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСМОСА

#### Цель работы:

определение  $\zeta$ -потенциала по скорости электроосмотического переноса жидкости через капиллярную систему, экспериментальное определение зависимости  $\zeta$ -потенциала от концентрации электролита.

Электроосмотический метод определения  $\zeta$ -потенциала используется преимущественно тогда, когда исследуемая система представляет собой пористое тело (мембрана, диафрагма) или является микрогетерогенной (порошки, суспензии). В случае микрогетерогенных систем для проведения электроосмоса из исследуемых частиц формируют мембрану, поры которой заполняют дисперсионной средой (раствором электролита).

С помощью электроосмоса можно определить знак заряда поверхности частиц дисперсной фазы (мембраны) и их электрокинетический потенциал.

Если радиусы пор мембраны значительно больше толщины диффузного слоя, электрокинетический потенциал может быть рассчитан по уравнению Гельмгольца—Смолуховского (III.7). При радиусах капилляров пористой диафрагмы, сопоставимых с толщиной диффузного слоя, при расчете значения  $\zeta$ -потенциала в уравнение (III.7) вводится поправка на поверхностную проводимость

$$\zeta = \frac{\eta \nu (\kappa_v + \kappa_s)}{\epsilon \epsilon_0 I}, \quad (III.10)$$

где  $\kappa_v$  — удельная электропроводность в объеме раствора (за пределами двойного электрического слоя);  $\kappa_s$  — поверхностная проводимость в порах, обусловленная повышенной концентрацией ионов в ДЭС.

Поправка на поверхностную проводимость может быть найдена путем измерения электрического сопротивления диафрагмы, заполненной исследуемой дисперсионной средой ( $R_x$ ) и стандартным концентрированным раствором электролита, например, 0,1M раствора KCl ( $R_{KCl}$ ) с удельной электропроводностью  $\kappa_{KCl}$ . В этом случае поправка может быть рассчитана по уравнению:

$$\kappa_v + \kappa_s = \frac{R_{KCl} \kappa_{KCl}}{R_x}. \quad (III.11)$$

Определение электрокинетического потенциала методом электроосмоса проводят при помощи установки, состоящей из источника