

Ćwiczenie

5

Potencjał zeta, wyznaczenie punktu IEP

ćwiczenie opracowali: dr Małgorzata Paszkiewicz
mgr Jacek Patkowski

Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów
UMCS

STRUKTURA PWE NA GRANICY FAZ TLENEK METALU/WODNY ROZTWÓR ELEKTROLITU

Badania nad podwójną warstwą elektryczną (pwe) mają bardzo istotne znaczenie dla poznania mechanizmów różnych procesów zachodzących na granicy faz takich jak: adsorpcja, wymiana jonowa oraz procesy elektrodowe. Ponadto, rozkład ładunku w obszarze międzyfazowym wpływa na stabilność układów zdyspergowanych. Dla scharakteryzowania pwe w oparciu o klasyczne teorie potrzebna jest znajomość takich parametrów jak: ładunek i potencjał powierzchniowy, ładunek i potencjał warstwy zewnętrznej oraz pojemność obszaru wewnętrznego i zewnętrznego.

Początkowo modele pwe zostały opracowane i rozwijane dla układu: elektroda rtęciowa - roztwór elektrolitu. Helmholtz wprowadził koncepcję pwe przedstawiając granicę faz metal - roztwór jako rodzaj kondensatora płaskiego, którego okładki stanowią swobodne jony metalu i przeciwnie naładowane jony w roztworze. Gouy i Chapman rozwinęli teorię pwe uwzględniając charakter dyfuzyjny przeciwwarstwy jonów. Natomiast Stern wyróżnił w obrębie pwe przeciwjony zaadsorbowane w warstwie zwartej. Grahame dodatkowo uwzględnił adsorpcję specyficzną jonów.

W najbardziej rozwiniętym klasycznym modelu pwe można wyróżnić następujące podstawowe elementy: płaszczyznę jonów potencjałotwórczych (p.d.i.), wewnętrzną płaszczyznę Helmholtza (IHP), zewnętrzną płaszczyznę Helmholtza (OHP) oraz płaszczyznę poślizgu. Płaszczyzna p.d.i. przechodzi przez środki jonów potencjałotwórczych (po stronie katodowej przez jony tlenu, a po stronie anodowej przez jony wodoru) i związana jest z potencjałem powierzchniowym (ψ_0) oraz ładunkiem powierzchniowym (σ_0). Może być ona w pewnym sensie utożsamiana z powierzchnią ciała stałego. IHP - płaszczyzna ta jest wyznaczona przez środki jonów zaadsorbowanych specyficzenie, leży w odległości równej promieniowi tego jonu w stosunku do powierzchni ciała stałego. OHP - przechodzi przez środek przeciwjonów warstwy sztywnej. Za nią rozpościera się w głąb roztworu płaszczyzna poślizgu. Jest to płaszczyzna, która oddziela nieruchomą część cieczy "przytwierdzoną" do ciała stałego od roztworu. Płaszczyzna poślizgu może być położona w części rozmytej pwe wskutek unieruchomienia dodatkowych warstw rozpuszczalnika w sąsiedztwie ciała stałego i wówczas $|\zeta| = |\psi|$.

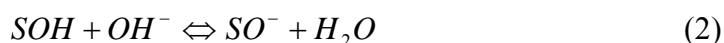
MECHANIZM POWSTAWANIA ŁADUNKU NA GRANICY FAZ W ROZTWORACH WODNYCH

Kryształy tlenków metali mają strukturę jonową, a na ich powierzchni izolowanej od otoczenia występują lokalne nieskompensowane ładunki elektryczne pochodzące od częściowo skoordynowanych kationów metali i anionów tlenu. Powoduje to dużą reaktywność tych jonów, przyczyniając się do powstawania ładunku powierzchniowego.

Można wyróżnić następujące źródła powstawania ładunku powierzchniowego:

- przeniesienie ładunku przez granicę faz;
- nierównoważne rozpuszczanie przeciwnie naładowanych jonów tworzących fazę stałą;
- nierównoważna adsorpcja kationów i anionów z roztworu elektrolitu;
- adsorpcja i orientacja molekuł rozpuszczalnika w warstwie przypowierzchniowej.

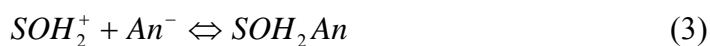
W modelu "site-binding" przyjmuje się, że ładunek powierzchniowy tlenku powstaje w wyniku oddziaływania molekuł wody z powierzchnią tlenku metalu, co może powodować hydroksylację powierzchni. W wodnych roztworach elektrolitu grupy hydroksylowe na powierzchni tlenku mają charakter amfoteryczny, mogą więc ulegać reakcjom przyłączenia i oddysocjowania protonu wg następujących reakcji:



gdzie:

S - powierzchnia ciała stałego.

Ponadto, znaczna część ładunku powierzchniowego jest kompensowana przez tak zwane pary jonowe, czyli specyficznym zaadsorbowane jony elektrolitu nośnego:



gdzie:

Ct^+ - kation;

An^- - anion.

Ładunek powierzchniowy tlenku jest, więc wypadkową czterech wymienionych reakcji. Stan powierzchni tlenku, w którym ilości ładunków dodatnich i ujemnych w warstwie rozmytej są sobie równe nazywany jest punktem izoelektrycznym powierzchni ciała stałego (IEP – *IsoElectric Point*). Oznacza to, że wypadkowy ładunek warstwy rozmytej wynosi zero. Ponieważ stężenie jonów potencjałotwórczych (H^+ i OH^-) zależne jest od pH roztworu, dlatego punktowi pH_{IEP} odpowiada ściśle określona wartość pH. W punkcie izoelektrycznym cząstki koloidalne łatwo łączą się w większe zespoły wykazując minimum ruchliwości elektroforetycznej, co prowadzi w konsekwencji do procesu koagulacji. Dodatkowo punkt ten charakteryzuje minimum lepkości roztworu koloidalnego.

POTENCJAŁ ZETA

Potencjał zeta był pierwszą eksperymentalnie dostępną wartością charakteryzującą pwe. Wartość tego potencjału zależy od rodzaju ciała stałego oraz od składu roztworu. Rodzaj i stężenie jonów oraz cząstek powierzchniowo czynnych obecnych w roztworze wpływa także na wartość potencjału zeta. Wpływ ten może być tak znaczący, iż może dojść nawet do zmiany jego znaku. Potencjał zeta jest zawsze mniejszy od potencjału Nernsta i odgrywa ważną rolę szczególnie podczas ruchu cząstek koloidalnych. Wartość tego potencjału wiąże się ściśle z tzw. zjawiskami elektrokinetycznymi istniejącymi dzięki ładunkowi zgromadzonemu w dyfuzyjnym obszarze pwe.

W opisywanym ćwiczeniu, do pomiaru potencjału zeta używany będzie przyrząd Laser ZEE Model 500 lub Zetasizer 3000 (Rysunek 1).



Rysunek 1. Zetasizer 3000 firmy Malvern.

Mierzą one potencjał cząstek koloidalnych poruszających się w polu elektrycznym na poziomie stacjonarnym celi elektroforetycznej. Odczyt potencjału zeta dokonuje się automatycznie w chwili, gdy ruch cząstek jest kompensowany przez przyłożone napięcie. Układ koloidalny poddawany pomiarowi umieszcza się w celi elektroforetycznej składającej się z dwu elektrod i komory (Rysunek 2). Przyłożone napięcie wywołuje jednorodne pole elektryczne i naładowane cząstki poruszają się w kierunku jednej z elektrod. Kierunek ruchu cząstek uwarunkowany jest znakiem ich ładunku. Przyłożone pole elektryczne nie tylko wywołuje ruch cząstek w ośrodku, ale również przepływ cieczy w naczynku z różną prędkością na różnych poziomach. Z tego powodu dokładne wyznaczenie poziomu stacjonarnego przepływu jest bardzo ważnym elementem w pomiarach potencjału zeta. Pomiar na poziomie stacjonarnym pozwala uniknąć błędu związanego z przepływem ośrodka dyspersyjnego na skutek zjawiska elektroosmozy.



Rysunek 2. Cella pomiarowa zetametru Zetasizer 3000.

Pierwsze rozwiązanie równania celi o nieskończonych wymiarach i jednakowej szybkości cieczy przy ściankach naczynka zaproponował Smoluchowski. Zgodnie z jego teorią prędkość (u) poruszania się cząstki koloidalnej w polu elektrycznym o natężeniu (F) jest związana z potencjałem zeta równaniem:

$$\zeta = \frac{\alpha u}{DF} \eta \quad (5)$$

gdzie:

η - lepkość;

D - stała dielektryczna;

α - współczynnik zależny od kształtu cząstki (dla cząstek kulistych $\alpha = 6\pi$, dla cylindrycznych $\alpha = 4\pi$).

Precyzyjne pomiary wymagają pomiaru ruchliwości cząstki w kilku punktach profilu celi, następnie obliczenie ruchliwości cząstki na poziomie stacjonarnym i na koniec przeliczenie wartości zeta z równań paraboli.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Do pomiarów w opisywanym ćwiczeniu używany jest aparat Zetasizer 3000 (Rysunek 1). Zasada działania jest analogiczna do aparatu Laser ZEE Model 500 opisywanego wcześniej, lecz większość operacji wykonywanych jest automatycznie, bez wiedzy operatora.

1. Sporządzić jeden z roztworów o stężeniu: 0.01M, 0.001M lub 0.0001M NaCl (decyduje prowadzący ćwiczenia) w kolbie miarowej o pojemności 500 cm³, używając stałego NaCl oraz wody redestylowanej.

2. Odważyć na wadze analitycznej 0.05g TiO₂ i wsypać do przygotowanego roztworu NaCl.

3. W celu otrzymania jednorodnej suspensji kolbę umieścić w wannie ultradźwiękowej (ew. w ultrasonifikatorze) i poddawać działaniu ultradźwięków przez 3 min.

4. Odmierzyć cylindrem miarowym po 100 cm³ suspensji TiO₂/NaCl do pięciu erlenmajerek.

5. Dodać 0.1M HCl lub 0.1M NaOH kolejno do erlenmajerek według tabeli znajdującej się na stronie 9 niniejszego opracowania. Tak przygotowane roztwory ponownie poddać działaniu ultradźwięków przez 2 minuty, a następnie zmierzyć pH w każdej erlenmajerce. Zmierzone wartości pH oraz potencjału zeta zapisywać we wcześniej wspomnianej tabeli.

6. Wykonać co najmniej po trzy pomiary potencjału zeta dla każdego z roztworów zaczynając od najniższego pH.

Wykonanie pomiaru:

Dokładną obsługę zetametru wyjaśnia prowadzący ćwiczenia.

Przed pierwszym pomiarem przepłukać celę pomiarową badanym roztworem dwukrotnie, przed każdym kolejnym pomiarem jeden raz. Przy zmianie roztworu badanego (inne pH) ponownie przepłukać celę pomiarową dwa razy przed pierwszym pomiarem.

Przy wprowadzaniu badanego roztworu do aparatu należy zwrócić szczególną uwagę, aby do celi pomiarowej nie dostały się pęcherzyki powietrza (Rysunek 3).



Rysunek 3. Napelnianie celi pomiarowej zetametru.

Po poprawnym wprowadzeniu badanego roztworu kliknąć na ekranie komputera przycisk 'GO' i czekać około jednej minuty na wynik. Zmierzona wartość potencjału zeta pojawia się na ekranie.

UWAGA!!! Po zakończeniu ćwiczenia celę pomiarową dokładnie przepłukać wodą redestylowaną (co najmniej pięć razy) i pozostawić ją napelnioną wodą redestylowaną.

7. Wykreślić zależność potencjału zeta (średnia wartość z trzech pomiarów) od pH dla badanego układu z wyznaczeniem IEP.

Literatura:

H. Sonntag - Koloidy

K. Gumiński - Wykłady z chemii fizycznej

K. Pigoń, Z. Ruziewicz - Chemia fizyczna

UWAGA!!! Obowiązuje znajomość zjawisk elektrokinetycznych oraz modeli budowy pwe wg Helmholtza, Gouy' a-Chapmana, Sterna, Grahame'a.

Nr kolbki	1	2	3	4	5
obj. 0.1M HCl [cm ³]	0,2	0,1	-	-	-
obj. 0.1M NaOH [cm ³]	-	-	-	0,1	0,2
pH					
ζ_1					
ζ_2					
ζ_3					
ζ_4					
ζ_5					
$\zeta_{\text{sr.}}$					