

Ćwiczenie nr I

WYZNACZANIE PUNKTU IZOELEKTRYCZNEGO SUSPENSJI Al_2O_3

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie punktu izoelektrycznego (IEP) dla suspensji Al_2O_3 przez pomiar potencjału dzeta metodą mikroelektroforezy.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Mechanizm powstawania podwójnej warstwy elektrycznej.
2. Podwójna warstwa elektryczna.
3. Teorie podwójnej warstwy elektrycznej.
4. Zjawiska elektrokinetyczne.
5. Potencjał elektrokinetyczny.
6. Pomiar potencjału dzeta metodą elektroforezy.
7. Mechanizm tworzenia podwójnej warstwy elektrycznej na tlenkach.
8. Punkt ładunku zerowego i punkt izoelektryczny.

Literatura obowiązuja:

1. H. Sonntag, „*Koloidy*”, PWN Warszawa, 1982, str.74–88.
2. Praca zbiorowa, „*Chemia fizyczna*”, PWN Warszawa, 1966, str. 764–766.
3. E. T. Dutkiewicz, „*Fizykochemia powierzchni*”, WNT Warszawa, 1998, str. 45–51.
4. L. Hołysz, „*Wyznaczanie punktu ładunku zerowego Al_2O_3* ”, teoria do ćwiczenia nr II, str. 24-30.

III. Cześć teoretyczna

III. 1. Zjawiska elektryczne na granicach faz

Jeżeli dwie fazy kontaktują się to zwykle powstaje między nimi różnica potencjałów. Fakt istnienia międzyfazowej różnicy potencjałów elektrycznych świadczy, że w pobliżu granicznej powierzchni międzyfazowej (w obszarze powierzchniowym) muszą wystąpić warstwy ładunków elektrycznych, między którymi następuje skok potencjału od wielkości charakterystycznej dla jednej fazy do wielkości charakterystycznej dla drugiej fazy. Gdy jedną z faz jest polarna ciecz, np. woda, to jej dipolowe cząsteczki będą orientować się w odpowiednim kierunku na granicy faz, co powoduje powstanie różnicy potencjałów. W przypadku, gdy obecne są jony, grupy jonogenne lub nadmiarowe elektrony w jednej z faz lub w obu, wówczas nastąpi tendencja do niejednorodnego rozkładu ładunku i powstania różnicy potencjałów.

Zatem z wyjątkiem szczególnych sytuacji, obszar międzyfazowy o odpowiedniej grubości charakteryzuje się niejednorodnym rozłożeniem ładunku i potencjału tak, że w pobliżu powierzchni jednej fazy lub na tej powierzchni występuje nadmiar ładunku i równoważący go ładunek rozłożony w obszarze powierzchniowym drugiej fazy.

III.2. Podwójna warstwa elektryczna

Istnienie skoku potencjału na granicy faz ciało stałe-roztwór powoduje powstanie podwójnej warstwy elektrycznej w stanie równowagi z ładunków o znakach przeciwnych. W klasycznym ujęciu rozkład ładunku na powierzchni ciała stałego i w roztworze nazywa się **podwójną warstwą elektryczną (PWE)**. Z jej obecnością wiąże się pewien mechanizm rozkładu ładunku i potencjału przez jej grubość.

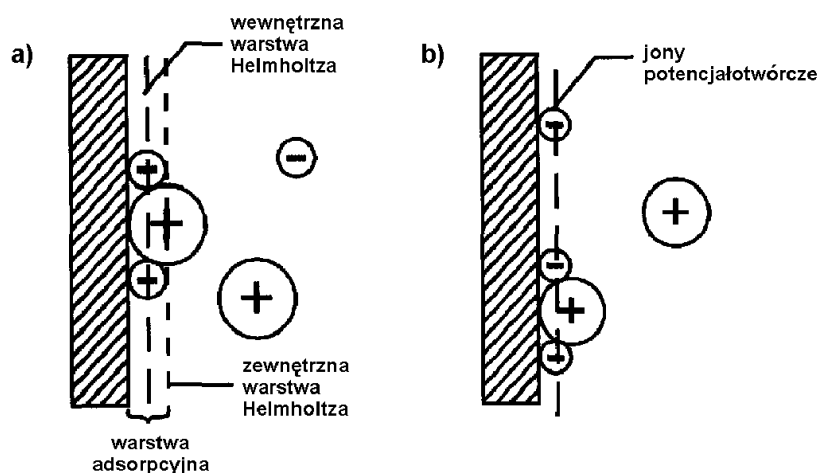
W związku z tym wyróżnia się dwa skrajne modele podwójnej warstwy:

1. Całkowicie polaryzowalna podwójna warstwa elektryczna,
2. Odwracalna podwójna warstwa elektryczna.

W modelu pierwszym różnica potencjałów spowodowana jest przyłożonym zewnętrznym napięciem, co powoduje, że równowaga między fazą stałą a roztworem ma charakter elektrostatyczny. Sytuacja taka wyklucza możliwość przechodzenia jonów przez granicę faz. Różnicę potencjałów można w tym przypadku zmieniać w dość szerokim zakresie przez zmianę przykładanego potencjału. Typową i najlepiej przebadaną granicą faz tego rodzaju jest układ: rtęć – roztwory wodne.

W modelu drugim podwójna warstwa elektryczna związana jest z ustaleniem się równowagi elektrochemicznej. Wynikiem tego jest przejście jonów określających potencjał przez granicę faz. Wielkość wytworzonej różnicy potencjałów uwarunko-

wana jest aktywnością jonów potencjałotwórczych w roztworze, a przyłożone zewnętrzne napięcie w zasadzie nie wpływa na wielkość tej różnicy. Tego rodzaju podwójna warstwa elektryczna często określana jest jako podwójna warstwa jonowa. Typową i najlepiej przebadaną granicą faz tego rodzaju jest układ: Ag/AgJ – wodne roztwory soli srebra.



Rys. 1. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej: a) polaryzowalna granica faz, b) odwracalna granica faz.

Na granicy zetknięcia się fazy metalicznej i roztworu elektrolitu, gdy nie mogą zachodzić procesy elektrodowe, zmienia się gęstość powierzchniowa elektronów w metalu, co z kolei pociąga za sobą utworzenie w obszarze elektrolitu przylegającego do elektrody kompensującego ładunku przestrzennego. Cały obszar pogranicza obu faz musi być elektrycznie obojętny. Jeżeli powierzchnia jest naładowana ujemnie to ładunki ujemne będą od niej odpychane, a dodatnie będą przyciągane.

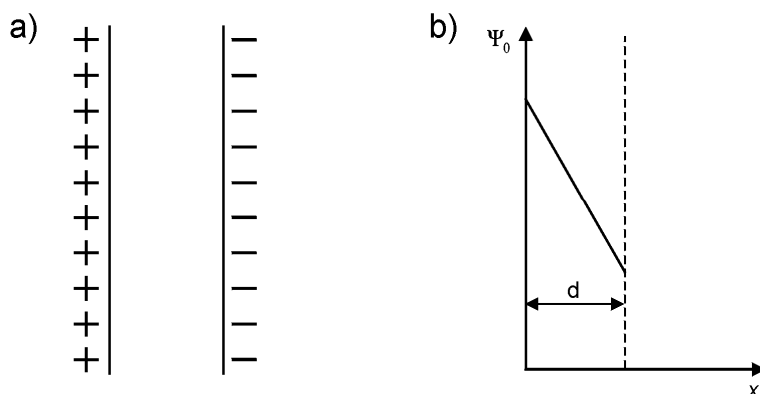
W rezultacie w pobliżu powierzchni wystąpi pewien ładunek wypadkowy będący konsekwencją nadmiaru ładunków dodatnich. Wartość tego ładunku wypadkowego będzie kompensowana równym co do wartości, ale o przeciwnym znaku ładunkiem powierzchni. Zatem mamy warstwę podwójnie naładowaną: część zwartą (sztywną) przy powierzchni oraz obszar rozmyty (część dyfuzyjna), który rozciąga się w głąb roztworu.

III.3. Teorie podwójnej warstwy elektrycznej

Po raz pierwszy pojęcie podwójnej warstwy elektrycznej wprowadził Quincke (1861), a następnie Helmholtz (1879), który jako pierwszy opracował teorię struktury PWE na granicy zetknięcia się ciała stałego i cieczy. Helmholtz założył, że atomy metalu znajdujące się w roztworze jego elektrolitu przechodząc w stan jonów dodatnich układają się w postaci warstwy równoległej do powierzchni metalu naładowanej ujemnie (Rys. 2), gdyż przyciągane są siłami elektrostatycznymi.

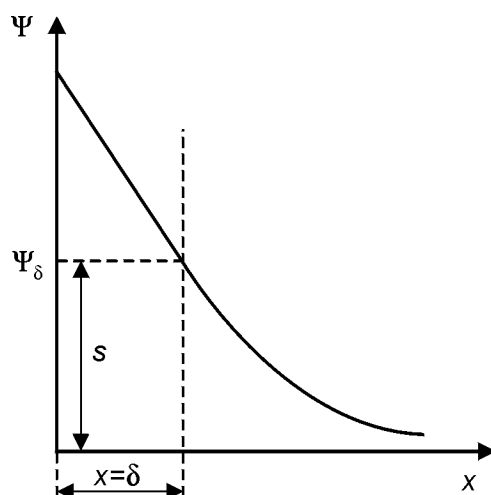
Granica faz metal/elektrolit jest przedstawiona jako rodzaj kondensatora płaskiego, którego okładki stanowią ładunki znajdujące się w metalu i przeciwnie naładowane jony w roztworze.

W ten sposób otrzymuje się podwójną warstwę elektryczną podobną do kondensatora. Jedna z okładek takiego kondensatora znajduje się na powierzchni fazy stałej, a druga w roztworze. Odległość między okładkami odpowiada w przybliżeniu sumie promieni jonów.



Rys. 2. Schemat budowy podwójnej warstwy elektrycznej według Helmholtza: a) rozkład ładunków; b) rozkład potencjału w funkcji odległości.

Nie zgodzili się z tym Gouy (1910) i Chapman (1913), ponieważ po stronie roztworu jony nie mogą być „sztywno” związane z powierzchnią, gdyż to powodowałoby gwałtowną zmianę stężenia w warstwie przypowierzchniowej w porównaniu z fazą objętościową. Konkurencja pomiędzy siłami elektrostatycznego przyciągania i termicznymi siłami dyfuzyjnymi będzie powodować rozmycie tej warstewki.



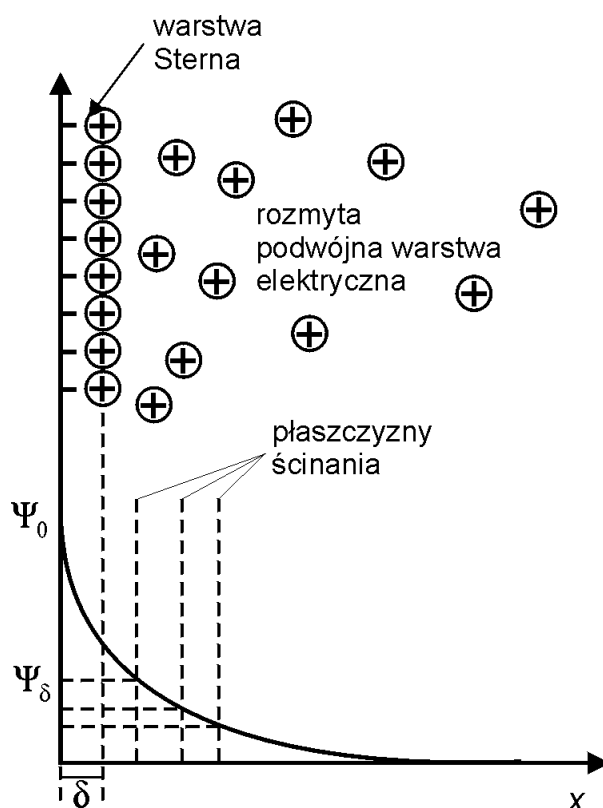
Rys. 3. Rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej połączonych modeli Helmholtza oraz Gouy’a i Chapmana.

Założyli więc, że jedna warstwa ładunków jest równomiernie rozłożona na powierzchni ciała stałego (lub metalu) zanurzonego w roztworze elektrolitu. Powierzchnia ta posiada więc potencjał elektrostatyczny. Druga warstwa ładunków kompensujących znajduje się w roztworze i ma charakter dyfuzyjny. Wprowadzili oni również pewne uproszczenia, tzn., że jony są punktowe, umieszczone w ośrodku (rozpuszczalniku) o jednakowej stałej dielektrycznej. Obie te teorie prowadziły jednak do wniosków niezgodnych z doświadczeniem.

Dopiero w 1924 r. Stern opracował teorię budowy podwójnej warstwy elektrycznej całkowicie zgodną z wynikami eksperymentalnymi. Obecnie przyjmuje się właśnie model warstwy podwójnej Sterna, który zawiera podstawowe elementy teorii Helmholtza, Gouya i Chapmana oraz uwzględnia również zaobserwowany wpływ elektrolitów na wartość potencjału.

Według Sterna, podwójna warstwa elektryczna składa się z dwóch części:

- pierwsza, przylegająca do fazy stałej, zbudowana jest z warstwy zaadsorbowanych jonów (warstwa adsorpcyjna) i ma grubość rzędu rozmiarów jonów;
- druga część warstwy podwójnej jest, dzięki ruchom cieplnym, rozmyta na pewną odległość w głąb roztworu (warstwa rozmyta).



Rys. 4. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej według Sterna oraz spadek potencjału jako funkcja odległości od granicy faz.

Niezależnie od tego, jaki jest mechanizm powstawania ładunku elektrycznego, w roztworze powstaje jednakowa liczba przeciwnie naładowanych jonów, przeciwnonów. Jeżeli cząstka np. w wyniku dysocjacji posiada ładunek ujemny to powierzchnia wykazuje pewien potencjał ψ_0 . Uwodnione przeciwnony mogą przybliżyć się do granicy faz tylko na odległość δ , tj. część jonów zostanie zaadsorbowana bezpośrednio przy powierzchni w warstwie Sterna, warunkując liniowy spadek potencjału do wartości ψ_δ .

Potencjał ψ_δ nosi nazwę **potencjału Sterna** lub potencjału rozmytej warstwy podwójnej. Wskutek ruchu cieplnego pozostałe przeciwnony tworzą rozmytą chmurę ładunku, której właściwości zależą od rodzaju i stężenia elektrolitu. W rozmytej podwójnej warstwie elektrycznej potencjał maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od granicy faz. W odległości $x = 1/\kappa$ potencjał maleje e -krotnie. Wielkość $1/\kappa$ nazywa się grubością rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej lub **parametrem Debye'a-Hückla**:

$$\kappa = \left[\frac{e^2 \sum n_i^o z_i^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (1)$$

gdzie: e – ładunek elementarny, n_i^o – liczba jonów w 1 cm^3 poza warstwą podwójną, z_i – liczba ładunków, ϵ – względna przenikalność elektryczna, T – temperatura, k – stała Boltzmana.

Ścisły opis matematyczny podwójnej warstwy elektrycznej jest problemem bardzo trudnym i dotychczas nie rozwiązany. Zgodnie z teorią Goya i Chapmana wykorzystując równanie Boltzmana, opisujące rozkład ładunków w rozmytej warstwie podwójnej, przestrzenną gęstość ładunku oraz wzór Poissona, otrzymuje się **równanie Poissona-Boltzmana**, podstawowe równanie płaskiej warstwy podwójnej:

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\sum z_i^2 e^2 n_i^o \psi}{k T} \quad (2)$$

Równanie (2) można zapisać w skróconej formie, ponieważ występuje w nim wiele stałych poza wielkością ψ :

$$\frac{d^2 \psi}{d x^2} = \kappa^2 \psi \quad (3)$$

Dla niskich potencjałów, tj. $z_i \psi_0 < 25 \text{ mV}$ można uzyskać przybliżone rozwiązanie równania (3) w postaci:

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (4)$$

a zależność pomiędzy powierzchnią gęstością ładunku σ_o i potencjałem powierzchni ψ_o można przedstawić zależnością:

$$\sigma_o \approx \varepsilon \kappa \psi_o \quad (5)$$

Ponieważ solwatowane jony zaadsorbowane mogą zbliżyć się na odległość δ do powierzchni cząstki, więc ψ_o zastępujemy potencjałem Sterna ψ_δ . Potencjał ψ_o , a więc także potencjał rozmytej warstwy podwójnej, zależy zarówno od powierzchniowej gęstości ładunku, jak również od składu jonowego roztworu (poprzez κ). Gdy zagęści się warstwę podwójną przez dodanie elektrolitu obojętnego, σ musi się zwiększać albo ψ_o względnie ψ_δ muszą maleć, lub też obie wielkości muszą ulegać odpowiednim zmianom.

Do charakteryzowania właściwości elektrycznych cząstek układu dyspersyjnego nie wykorzystuje się na ogół potencjału rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej ze względu na trudność jego bezpośredniego pomiaru. W praktyce posługujemy się przeważnie potencjałem elektrokinetycznym, który można zmierzyć w stosunkowo łatwy sposób. Odległość płaszczyzny poślizgu od powierzchni cząstki określa wartość potencjału dzeta. Przyjmując, że płaszczyzna ścinania znajduje się bezpośrednio za podwójną warstwę Sterna, tj. że potencjały ψ_δ i ζ są identyczne. Jest tak jednak tylko w niewielu przypadkach.

Wraz ze wzrostem odległości od granicy faz w kierunku fazy ciekłej potencjał maleje, aż do osiągnięcia stałej wartości. Tę stałą wartość potencjału wewnątrz cieczy przyjmuje się za potencjał zerowy, jako potencjał odniesienia.

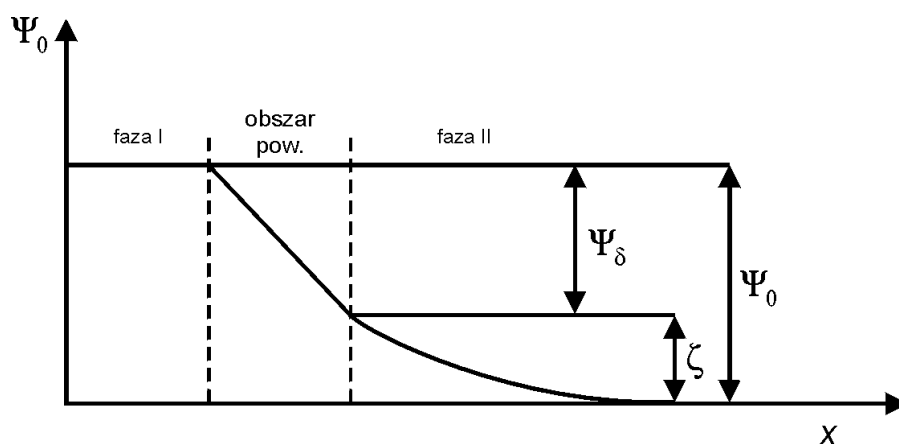
Potencjał elektryczny w płaszczyźnie poślizgu (teoretyczna powierzchnia leżąca blisko ciała stałego, a ciecz która oddziela ją od tego ciała jest nieruchoma), tj. w płaszczyźnie gdzie zachodzi względny ruch faz (cieczy względem ciała stałego) nazywamy **potencjałem elektrokinetycznym** lub **potencjałem dzeta** – ζ . Tak więc potencjał ζ oznacza wielkość potencjału w takiej odległości od powierzchni, gdzie zaczyna się ruch cieczy względem ciała stałego czyli jest skokiem potencjału na płaszczyźnie poślizgu między ruchomą i nieruchomą częścią rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej.

Ogólnie rozkład potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej będzie sumą przynajmniej dwu wartości, spadku potencjału w warstwie zwartej związanej z ciałem stałym i w warstwie dyfuzyjnej:

$$\psi_o = \psi_\sigma + \zeta \quad (6)$$

gdzie: ψ_o – całkowita różnica potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej, ψ_σ – spadek potencjału w warstwie zwartej, adsorpcyjnej, ζ – różnica potencjałów powierzchni poślizgu i wnętrza cieczy.

Rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej przedstawiony jest schematycznie na Rys. 5.



Rys. 5. Rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej.

III. 4. Zjawiska elektrokinetyczne

Gdy spowoduje się ruch względny obu faz: powierzchni naładowanej i fazy objętościowej, to można zaobserwować szereg zjawisk, które określa się jako „efekty elektrokinetyczne”. Wyróżnia się cztery takie zjawiska:

1. elektroforeza,
2. elektroosmoza,
3. potencjał przepływu,
4. potencjał sedymentacji.

Do wyznaczania potencjału ζ można posłużyć się jednym ze zjawisk elektrokinetycznych. I tak, w metodach elektroforezy i elektroosmozy wprowadza się określone pole elektryczne i mierzy się stąd właściwości mechaniczne. Odwrotnie postępuje się w metodach potencjału strumienia i sedymentacji (pomiar różnicy potencjałów elektrycznych wskutek efektów mechanicznych).

III. 5. Parametry charakteryzujące podwójną warstwę elektryczną

Do scharakteryzowania podwójnej warstwy elektrycznej w oparciu o klasyczne teorie klasyczne wymaga następujących parametrów:

- ładunek i potencjał powierzchniowy,
- ładunek i potencjał warstwy zewnętrznej (dyfuzyjnej),
- pojemność obszaru wewnętrznego (C_1) i pojemność obszaru zewnętrznego (C_2) podwójnej warstwy elektrycznej – warstwy zwartej.

W opisie podwójnej warstwy elektrycznej ważne są dwa parametry:

- punkt ładunku zerowego PZC (ang. *point zero of charge*),
- punkt izoelektryczny IEP (ang. *isoelectric point*).

PZC, według definicji IUPAC, można określić jako stężenie jonów potencjałotwórczych (PDI), przy których ładunek powierzchni jest równy zero ($\sigma_o = 0$ i $\psi_o = 0$).

IEP to takie stężenie jonów potencjałotwórczych, przy którym potencjał elektrokinetyczny jest równy zero ($\zeta = 0$).

Do wyznaczenia PZC lub IEP stosuje się metody oparte na zjawiskach elektrokinetycznych oraz zjawiskach związanych ze zmianą stężenia jonów potencjałotwórczych w roztworze po umieszczeniu w nim badanego ciała stałego. Dlatego wyniki otrzymane za pomocą technik mierzących spadek potencjału dają wartość IEP (zerowa wartość potencjału w płaszczyźnie poślizgu), techniki pomiarowe mierzące ładunek dają PZC.

III. 6. Wyznaczanie potencjału dzeta metodą elektroforezy

Jedną z metod wyznaczania potencjału elektrokinetycznego jest metoda elektroforezy. Potencjał dzeta oblicza się w oparciu o szybkość elektroforetyczną, tzn. prędkość poruszania się cząstki koloidalnej obdarzonej ładunkiem w polu elektrycznym.

Zgodnie z teorią Henry'ego ruchliwość elektroforetyczną cząstek o dowolnej wielkości można wyrazić wzorem:

$$U_e = \frac{v}{E} = (4\pi\epsilon_o) \frac{D\zeta}{4\pi\eta} f\left(\frac{r}{\kappa}\right) = \frac{\epsilon\zeta}{\eta} f(\kappa a) \quad (7)$$

gdzie: U_e – ruchliwość elektroforetyczna $\left[\frac{\text{m/s}}{\text{V/s}}\right]$, v – prędkość poruszania się cząstki [m/s], E – gradient pola elektrycznego [V/m], $E = U/l$ (U – napięcie [V] i l – odległość pomiędzy elektrodami [m]), $D = \epsilon/\epsilon_o$ – stała dielektryczna (wielkość bezwymiarowa), ϵ_o – przenikalność elektryczna próżni, ϵ – przenikalność elektryczna, η – lepkość [P], ζ – potencjał dzeta [mV], $f(\kappa a)$ – funkcja Henry'ego (a – promień cząstki, $1/\kappa$ – grubość warstwy dyfuzyjnej – równanie (1)).

Funkcja Henry'ego przedstawiona jest w postaci matematycznej. Dla małych wartości κa ($\kappa a \leq 1$) funkcja ta wynosi $2/3$, co po podstawieniu do równania (7) daje zależność:

$$U_e = (4\pi\epsilon_o) \cdot \frac{D\zeta}{6\pi\eta} = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} \quad (8)$$

znaną jako **równanie Hückela**.

Dla dużych wartości κa ($\kappa a \geq 10^3$) otrzymuje się **równanie Smoluchowskiego**:

$$U_e = (4\pi\epsilon_o) \cdot \frac{D\zeta}{4\pi\eta} = \frac{\epsilon\zeta}{\eta} \quad (9)$$

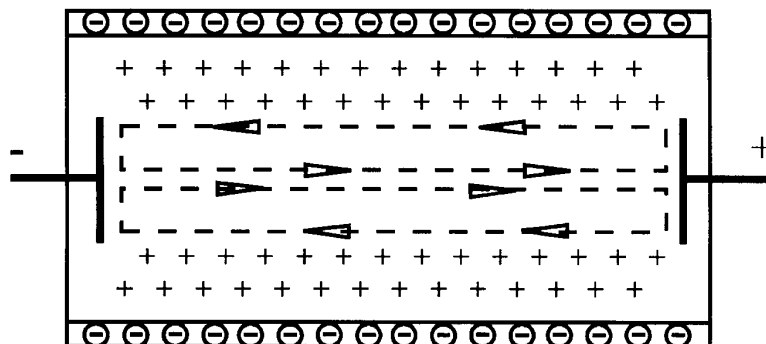
W zależności od rodzaju cząstek stosuje się różne metody pomiarów ruchliwości elektroforetycznej:

- metodę ruchomej granicy faz (QELS) – dla emulsji, protein i substancji podobnych,
- metody ultramikroskopowe.

W każdym przypadku obserwuje się wędrówkę cząstek na drodze o znanej długości i przy znanej różnicy potencjałów. Pomiaru ruchliwości elektroforetycznej metodą mikroelektroforezy można prowadzić stosując następujące metody:

- metodę paraboli przepływu – wymagającą dużej dokładności,
- metodę Whita – szybszą, wykorzystującą poziomy stacjonarne.

Pomiary ruchliwości elektroforetycznej suspensji wykonuje się w prostopadłościennym lub o przekroju okrągłym celce, na której końcach znajdują się elektrody. Po przyłożeniu napięcia w celce jednocześnie z elektroforezą cząstek występuje elektroosmotyczny ruch rozpuszczalnika. W przypadku celki wykonanej, np. ze szkła kwarcowego, którego powierzchnia powyżej $\text{pH} = 3$ jest naładowana ujemnie, to przy tej powierzchni znajduje się nadmiar ładunków dodatnich, wówczas ciecz znajdująca się przy ściankach porusza się w kierunku elektrody ujemnej, natomiast ciecz w środku celki w kierunku elektrody dodatniej. Ciecz jako całość pozostaje w spoczynku, ponieważ jest to układ zamknięty.



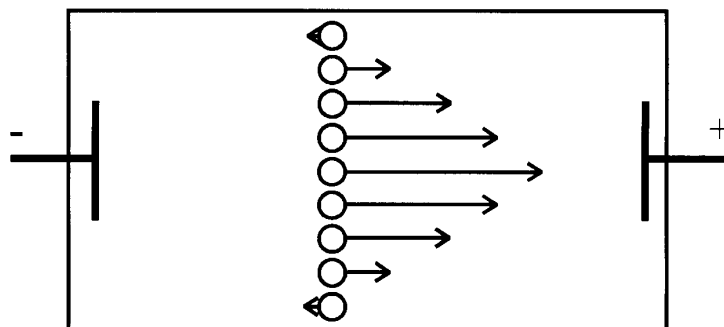
Rys. 6. Elektroosmotyczny ruch cieczy pod wpływem pola elektrycznego.

Obserwowana prędkość cząstek v_{obs} jest więc wypadkową prędkości elektroforetycznej cząstki i elektroosmotycznej rozpuszczalnika:

$$v_{obs} = v_E - v_L \quad (10)$$

gdzie: v_E – szybkość elektroforetyczna cząstki względem cieczy stacjonarnej (prędkość wynikająca tylko z elektroforezy; stała na wszystkich głębokościach), v_L – prędkość względna – względem poruszającej się cieczy, zmienia się z odległością.

Rozkład obserwowanej prędkości cząstek posiada kształt paraboli.



Rys. 7. Rzeczywista, obserwowana prędkość cząstek.

III. 6.1. Metoda paraboli

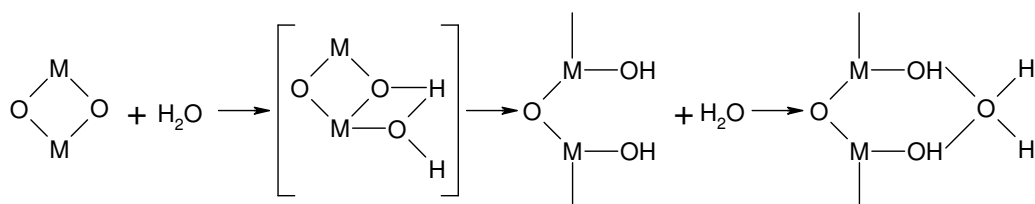
Jedną z dokładniejszych metod mikroelektroforetycznych jest metoda paraboli tj. pomiar ruchliwości elektroforetycznej cząstek na kilku poziomach. W wyniku pomiaru ruchliwości otrzymuje się parabolę przepływu.

III. 6.2 Metoda White'a

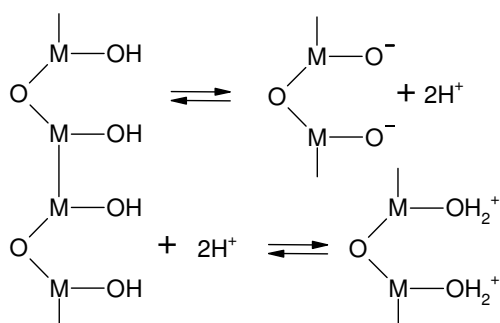
Metoda White'a opiera się na pomiarze ruchliwości elektroforetycznej na poziomach stacjonarnych, tj. w takich odległościach od powierzchni górnej ścianki lub dna celki pomiarowej, gdzie obserwowana prędkość jest równa prędkości elektroforetycznej, ponieważ nie ma przepływu cieczy. Położenie poziomów stacjonarnych zależy od długości i grubości celki pomiarowej.

III. 7. Tworzenie ładunku powierzchniowego na granicy faz tlenek metalu/roztwór elektrolitu

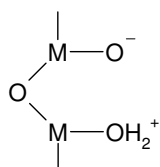
Ciało stałe, jakim jest dowolny tlenek lub wodorotlenek, ma na swej powierzchni jony metalu nie w pełni koordynowane. Przy dostępie wody lub pary wodnej cząsteczki wody adsorbują się na powierzchni tak, że ostatecznie do każdego atomu metalu znajdującego się na powierzchni przyłącza się jedna grupa wodorotlenowa. Na tak utworzonej powierzchni adsorbują się dalsze cząsteczki wody w liczbie jedna cząsteczka wody na dwie grupy wodorotlenowe. Proces uwadniania się powierzchni tlenku można przedstawić za pomocą reakcji:



Grupy powierzchniowe $-M-OH$ mają charakter amfoteryczny i ulegają dysocjacji kwasowo-zasadowej. Proces tworzenia się ładunku na powierzchni można przedstawić schematycznie:



W wyniku tych reakcji na powierzchni tlenku gromadzony jest ładunek dodatni lub ujemny. Wyjaśniają one również rolę jonów wodorowych jako jonów potencjałotwórczych dla układów tlenek metalu/roztwór elektrolitu. W przypadku, gdy roztwór zawiera jedynie jony H^+ i OH^- stan, w którym powierzchnia ma ładunek zerowy, można przedstawić jako:



przy czym liczba naładowanych dodatnio i ujemnie grup powierzchniowych występujących obok niezdisocjowanych grup $-M-OH$ jest różna dla poszczególnych tlenków i wodorotlenków. Odpowiadające takiemu stanowi powierzchni pH określa się **punktem ładunku zerowego (PZC)**, natomiast zerową wartość potencjału w płaszczyźnie poślizgu **punktem izoelektrycznym (IEP)**.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: dzetametr – stabilizowany zasilacz prądu stałego, celka pomiarowa, mikroskop; pH-metr – elektroda kombinowana.
2. Sprzęt:
 - naczynka plastikowe o pojemności 50 cm³ z przykrywkami – 6 szt.,
 - zlewka o pojemności 50 cm – 1 szt.,
 - kolba miarowa o pojemności 500 cm³,
 - pipeta miarowa 5 cm³ – 1 szt.,
 - tryskawka,
 - termometr.
3. Odczynniki: Al₂O₃ obojętny, bufony do kalibracji pH-metru,
4. Roztwory: 0.1 M KCl, 0.1 M KOH; 0.1 M HCl.

B. Program ćwiczenia

1. Przygotować roztwór KCl o stężeniu 10⁻³ M przez rozcieńczenie roztworu podstawowego.
2. Wykalibrować pH-metr.
3. Przygotować roztwory KCl o określonej wartości pH.
4. Odważyć próbki Al₂O₃ i sporządzić suspensję dla każdej wartości pH.
5. Przeprowadzić pomiary ruchliwości elektroforetycznej.
6. Obliczyć potencjał ζ i sporządzić wykres $\zeta = f(\text{pH}_r)$.

C. Obsługa przyrządów

1. Dzetametr

Aparatura do pomiaru potencjału ζ składa się z trzech zasadniczych elementów:

- stabilizowany zasilacz prądu stałego – blok zasilania oraz czasomierz elektroniczny,
- mikroskop, umożliwiający obserwację poruszających się cząstek w ściśle określonym miejscu kapilary,
- pleksiglasowa, prostopadłościenna celka pomiarowa.

2. Blok zasilania dzetametru

Blok zasilania przeznaczony (źródło napięcia stałego) do pomiaru potencjału dzeta, pozwalający na regulację napięcia przykładanego do elektrod celki pomiarowej w zakresie 25–300 V (napięcie jest wtedy stabilizowane).

Po załączeniu celki do zacisków „+” i „-” przed wciśnięciem przycisków **SIEĆ**, uruchamiających przyrząd należy:

- wtyczkę przyrządu włączyć do gniazdka sieci 220 V, 50 Hz,
- ustawić pokrętlami dekadowymi zmian napięcia wartość napięcia stałego – 100 V,
- pokrętło zakresów prądowych amperomierza ma być ustawione na 30 mA,
- ustawić kolejno przyciski klawiszowe przyrządu w następujących pozycjach:

REWERSJA – zwolniony,

NAPIĘCIE STAŁE – zwolniony,

KIERUNEK ZLICZANIA – wciśnięty lewy przycisk.

Po wciśnięciu przycisków **SIEĆ** (zasilacza i czasomierza) przyrząd zostaje uruchomiony, przy czym włączenie czasomierza do sieci jest konieczne z uwagi na włączenie napięcia na zaciski „+” „-” przez przekaźnik czasomierza. Po 15 min. od chwili włączenia napięcia przyrząd jest gotowy do pracy. Należy wtedy napięcie stałe podać na zaciski wyjściowe, a tym samym na celkę pomiarową, wciskając przycisk **NAPIĘCIE STAŁE**, po czym można rozpocząć pomiary. Po zakończonym pomiarze przed przystąpieniem do rozmontowania układu należy pamiętać aby wycisnąć przycisk **NAPIĘCIE STAŁE**.

3. Czasomierz elektroniczny

Czasomierz elektroniczny przystosowany jest do dokładnego pomiaru czasu. Układ przystosowany jest do pomiaru pojedynczego odcinka czasu, jak również sumowania czasów kilku odcinków mierzonych. Czasomierz składa się z wzorca czasu, jakim jest generator impulsów Clapp’a, dzielnika częstotliwości 10 Hz, układu sterowania oraz licznika o pojemności 10 Hz.

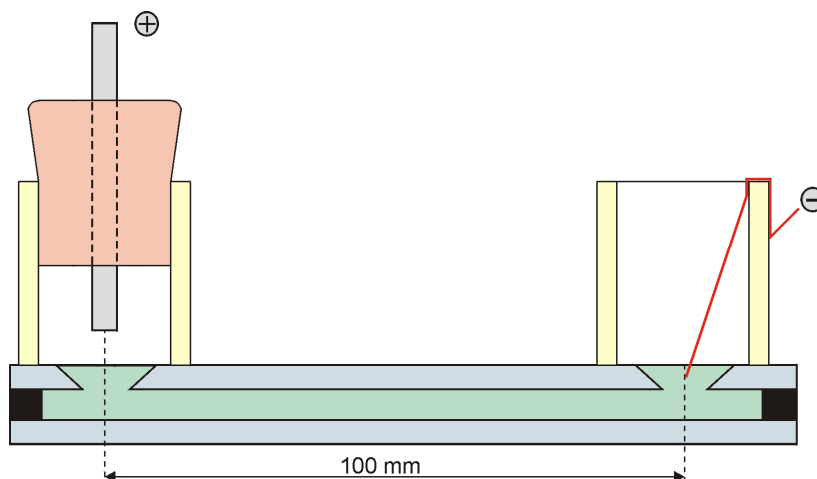
Po zapaleniu wskaźników cyfrowych wyzerować wskazanie przez naciśnięcie przycisku **KASOWANIE**. Przyciśnięcie lewego przycisku powoduje pracę czasomierza jako stopera. Po zliczeniu czasu jednego okresu, przed przystąpieniem do następnego pomiaru wynik poprzedni należy skasować przyciskiem **KASOWANIE**.

4. Przygotowanie aparatury do pomiarów.

Do pomiarów stosuje się następujące elektrody:

- platynową katodę typu otwartego,
- anodę molibdenową typu zamkniętego.

Sposób umocowania elektrod ilustruje Rys. 8.



Rys. 8. Sposób umocowania elektrod.

Należy zwrócić uwagę, aby celkę wypełnić tak suspensją aby nie pozostały pęcherzyki powietrza w części anodowej. W związku z tym należy kilkakrotnie przechylić celkę i w takiej pozycji umieścić elektrodę molibdenową.

a) Kalibracja celki pomiarowej

Aby celka pomiarowa była gotowa do pracy należy ją wykalibrować. Wykonano to wcześniej, aby nie przedłużać ćwiczenia. Kalibrację przeprowadzono stosując wzorcowy roztwór KCl o stężeniu 10^{-2} M. Po napełnieniu celki pomiarowej roztworem KCl zadaje się określone napięcie na celkę pomiarową i odczytuje wielkość natężenia prądu. Gradient potencjału E wyznaczono w oparciu o wzór:

$$E = \frac{U}{l} = \frac{IR}{l} = \frac{I\rho}{l} = \frac{I}{\kappa S} \quad (10)$$

gdzie: E – gradient potencjału, l – odległość między elektrodami, R – opór, I – natężenie prądu, ρ – opór właściwy, κ – przewodność elektrolityczna wzorcowego roztworu KCl, S – pole przekroju celki pomiarowej. Wszystkie wartości zestawiono w Tabeli I.

Tabela I.

U [V]	25	50	75	100	125	150	175	200
I [mA]	0.65	1.35	2.10	2.80	3.50	4.25	5.00	6.00
E [V/cm]	2.05	4.25	6.61	8.81	11.02	13.38	15.74	18.88

b) Ustawienie celki i mikroskopu oraz pomiar ruchliwości.

Pomiaru ruchliwości elektroforetycznej dokonuje się stosując metodę White'a, tzn. na poziomie stacjonarnym. Celkę z suspensją, po włożeniu elektrod (należy

zwrócić uwagę aby zacisk (+) zasilacza był podłączony do anody a zacisk (-) z katodą), ustawia się na stoliku mikroskopowym tak, aby obiektyw znajdował się połowie szerokości celki. Obserwację ruchu cząstek dokonuje się za pomocą mikroskopu o powiększeniu 210 x (obiektyw 10 x, okular ze skalą o powiększeniu 7 x, układ pryzmatów 1.5 x).

Po odblokowaniu śruby mikrometrycznej powoli zjechać obiektywem do dna celki (widać osadzone cząstki z suspensji). Na śrubie mikrometrycznej ustawić zero na największej ostrości obrazu. Poziom stacjonarny znajduje się w odległości 0.254 mm, tzn. 1.91 obrotów od dna kapilary (współczynnik załamania światła powietrze – woda wynosi 1.33). Należy pamiętać, że w mikroskopie otrzymuje się obraz pozorny, powiększony, odwrócony. Obracając śrubę mikrometryczną do dołu, wtedy obiektyw podnosi się do góry. Następnie zablokować śrubę mikrometryczną i zmierzyć czas poruszania się cząstek w połowie skali na drodze 0.22 mm tzn. 2 działki na skali okularu, przy napięciu 100 V.

5. Kalibracja pH-metru z automatyczną kompensacją temperatury

Kalibrowanie pH-metru za pomocą roztworów buforowych należy przeprowadzić następująco:

1. Podłączyć elektrodę i czujnik temperatury
2. **Jako pierwszy roztwór buforowy należy stosować roztwór o pH 7.** Wartość drugiego roztworu buforowego jest dowolna.
3. Do naczynka z roztworem buforowym o pH równym 7 włożyć podłączoną elektrodę zespoloną i czujnik temperatury.
4. Przez naciśnięcie przycisku [°C] sprawdzić temperaturę roztworu buforowego.
5. Nacisnąć przycisk [pH] i przytrzymać do momentu pojawienia się z lewej strony wyświetlacza migającego symbolu „cal”.
6. Za pomocą przycisków „-” lub „+” **BUFFER** doprowadzić wskazania na wyświetlaczu do wartości pH pierwszego buforu.
7. Wyjąć elektrodę i czujnik, przepłukać starannie wodą destylowaną, delikatnie osuszyć bibułą filtracyjną.
8. Włożyć elektrodę i czujnik temperatury do naczynka z drugim roztworem buforowym o pH równym 10.
9. Sprawdzić temperaturę roztworu buforowego.
10. Przyciskami „-” lub „+” **SLOPE** doprowadzić wskazania na wyświetlaczu do wartości pH tego roztworu.
11. Naciskając przycisk [pH], przejść z trybu kalibracji do trybu pomiaru (znika migający symbol „cal”).

Przyrząd jest wykalibrowany i gotowy do pomiaru.

6. Pomiar pH z automatyczną kompensacją temperatury

W przypadku pomiaru z automatyczną kompensacją temperatury należy:

1. Podłączyć elektrodę i czujnik temperatury.
2. Do naczynka z mierzonym roztworem włożyć elektrodę i czujnik temperatury.
3. Włączyć przyrząd naciskając przycisk **ON/OFF**.
4. Wcisnąć przycisk **pH**.
5. Odczekać do ustabilizowania się wartości.
6. Odczytać na wyświetlaczu wartości mierzone.

Bardzo dokładny pomiar wymaga dłuższego czasu oczekiwania na pełną stabilizacji odczytu. Czas ten zależy od rodzaju elektrody. Najszybciej reagujące elektrody wymagają odczekania ok. 10–15 sekund. Dla elektrod standardowych pełna stabilizacja odczytu następuje po okresie oczekiwania ok. 1 minuty. Kontroli temperatury podczas pomiaru dokonujemy przez naciśnięcie przycisku **°C**. Po dokonaniu kontroli wracamy do pomiaru pH przez naciśnięcie przycisku **pH**.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

Ćwiczenie rozpoczyna się od wzorcowania pH-metru (patrz wyżej). Następnie w kolbie o pojemności 0.5 dm³ przygotować roztwór KCl o stężeniu 10⁻³ M z roztworu podstawowego. Do 5 naczynek wlać po 50 cm³ roztworu KCl i przygotować roztwory o następujących wartościach pH: ok. 4, 5, 6, 7, 8 i 9. pH roztworów regulować dodając roztwór zasady lub kwasu. Roztwory wymieszać przy pomocy mieszadła. Mieszadło z naczynka wyjmuje się przy pomocy metalowego pręta. Ponieważ dodawane ilości zasady lub kwasu są niewielkie, dlatego należy zaniedbać zmianę stężenia roztworu KCl.

Odważyć po 0.1 g Al₂O₃ i sporządzić 50 cm³ suspensji dla każdej wartości pH. Każdą suspensję wymieszać ok. 1 min. na mieszadle. Naczynka przykryć pokrywkami, aby w trakcie ustalania się równowagi roztwór nie chłonił CO₂ z powietrza. W czasie ustalania się równowagi naczynka wytrząsnąć kilkakrotnie. Po upływie ok. 30 min. ponownie zmierzyć wartość pH. Należy dokonać również pomiaru temperatury zawiesiny. Każdą suspensją kolejno napełniać celkę pomiarową.

Po włączeniu napięcia dokonać co najmniej 10 odczytów czasu przebycia drogi przez indywidualne cząstki (widoczne jako ciemne punkty), a następnie obliczyć średni czas i odchylenie standardowe czasu.

E. Opracowanie wyników

W starszych opracowaniach potencjał dzeta obliczmy w oparciu o równanie (9) Smoluchowskiego na ruchliwość elektroforetyczną:

$$U_e = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta} \quad (11)$$

stąd

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{\varepsilon} \cdot U_e \quad (12)$$

Dla temperatury 20⁰C

$$\zeta = \frac{4 \cdot 3.14159 \cdot 0.01005 \cdot 9 \cdot 10^4}{80.08} = 141.936 U_e \quad (13)$$

gdzie: $U_e \left[\frac{\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}} \right]$

Ruchliwość elektroforetyczną zgodnie z równaniem (7) można przedstawić następująco:

$$U_e = \frac{v}{E} = \frac{s}{Et} = \frac{220}{8.81t} = \frac{24.97}{t} \quad (14)$$

gdzie: s – długość drogi przebytej przez cząstkę (0.22 mm = 220 μm), t – czas poruszania się cząstki na określonej drodze (s). Wartość gradientu potencjału przy napięciu 100 V odczytano z Tabeli I.

Potencjał ζ określa się przez pomnożenie ruchliwości elektroforetycznej przez współczynnik zależny od temperatury, w której dokonano pomiar. Ponieważ wyznaczona ruchliwość elektroforetyczna ma wymiar $\left[\frac{\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}} \right]$, to obliczone

współczynniki zależne od temperatury są 10 razy mniejsze i wtedy wartość potencjału ζ będzie w mV. Znak potencjału ζ określa się z kierunku poruszania się cząstek. Jeżeli anoda znajdowała się z prawej strony patrząc na mikroskop, to jeżeli w okularze cząstki poruszały się \Leftarrow (od strony prawej do lewej) to mają one znak ujemny, gdyż poruszają się w kierunku tej elektrody.

Tabela II.

Temperatura [⁰ C]	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\frac{4 \pi \eta}{\varepsilon}$	15.042	14.725	14.428	14.194	13.870	13.605	13.353	13.104	12.921

Sporządzić zależność zmian ζ w funkcji pH_r. Określić punkt izoelektryczny dla danego Al₂O₃. Sprawdzić otrzymaną wartość IEP z danymi literaturowymi.