

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Утверждаю
Декан ХТФ
_____ В.М.Погребенков
«__» _____ 2009 г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО
ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД

Составители: Михеева Е.В., Пикула Н.П.

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2009

УДК 541.1(075)

Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия», для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД. /Сост. Е.В. Михеева, Н.П.Пикула. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 16 с.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
физической и аналитической химии ХТФ
«__»_____2009 г.

Зав. кафедрой ФАХ
доктор хим. наук, профессор _____ *А.А. Бакибаев*
Председатель
учебно-методической комиссии ХТФ _____ *Н.В. Ушева*

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент кафедры ФАХ
С.Н.Карбаинова

© Михеева Е.В., Пикула Н.П., составление, 2009
© Составление. Томский политехнический университет, 2009
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза

План коллоквиума по теме «Электрические свойства коллоидных мицелл».

1. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал оседания. Причины возникновения электрокинетических явлений.
2. Основные теории строения двойного электрического слоя:
 - 2.1 Теория Гельмгольца-Перрена.
 - 2.2 Теория Гуи-Чепмена.
 - 2.3 Теория Штерна.
3. Строение коллоидных мицелл. Правило Фаянса – Пескова о выборе потенциалопределяющих ионов.
4. Понятие электрокинетического потенциала, место его нахождения. Влияние различных факторов на величину электрокинетического потенциала: концентрации индифферентных и неиндифферентных электролитов, толщины двойного электрического слоя, диэлектрической проницаемости и pH среды.
5. Методы определения электрокинетического потенциала. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского.

Литература

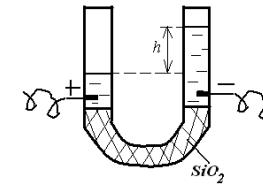
1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.:Химия, 1982. – С.56-76, 256-270.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.:Химия, 1984. – С.200-230.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.:Химия, 1975. – С.169-219.
4. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.:Химия, 1995. – С. 115 – 127.
5. Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Анисимова Л.С., Катюхин В.Е., Романенко С.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – С.65-81.

Теоретическая часть

Электрокинетические явления

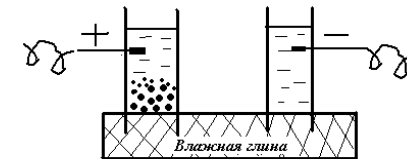
Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейсом в 1808 г. Рейс исследовал явление электролиза воды (открытое Фарадеем). С целью разделения продуктов электролиза он заполнил нижнюю часть U-образной трубки толченым кварцем и заметил, что приложение внешнего напряжения к электродам (100 В) приводит к перемещению воды в сторону отрицательного электрода. Это явление было названо электроосмосом.

Электроосмос - явление перемещения жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля.



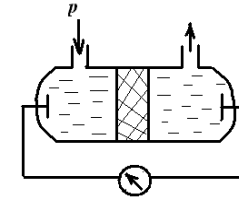
Во второй серии опытов Рейс погрузил во влажную глину две стеклянные трубки, наполненные водой, в трубки были введены электроды. После включения электрического тока наблюдалось движение отрывающихся частичек глины к положительному электроду. Это явление было названо электрофорезом.

Электрофорез - явление перемещения дисперсной фазы относительно жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля.



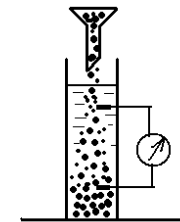
В 1859 г. Квинке обнаружил, что при фильтрации воды через пористую диафрагму возникает разность потенциалов, пропорциональная давлению, под которым протекает жидкость. Это явление, обратное электроосмосу, было названо потенциалом течения.

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.



В 1879 г Дорном было открыто явление, обратное электрофорезу. При оседании частиц кварца в воде возникала разность потенциалов, возникающая между двумя электродами, расположенными на разной высоте. Это явление, обратное электрофорезу было названо потенциалом оседания (седиментации).

Потенциал оседания (седиментации) – явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.



Открытые явления были названы **электрокинетическими**, так как в них обнаруживалась связь между скоростью протекания (кинетикой) и электрическим полем.

Причиной электрокинетических явлений является наличие на границе раздела фаз двойного электрического слоя (ДЭС).

Основные теории строения двойного электрического слоя

Для всех теорий строения двойного электрического слоя общими являются следующие положения:

- двойной электрический слой (ДЭС) состоит из **потенциалопределяющих ионов (ПОИ)**, прочно связанных с

дисперсной фазой, и эквивалентного количества **противоионов (ПИ)**, расположенных в дисперсионной среде;

- поверхностный заряд, обусловленный наличием на твердой нейтральной поверхности потенциалопределяющих ионов, равномерно распределен по всей поверхности дисперсной фазы;
- между противоионами двойного электрического слоя и ионами того же знака раствора существует динамическое равновесие;
- дисперсионная среда влияет на строение двойного электрического слоя через величину диэлектрической проницаемости.

Различие в теориях строения двойного электрического слоя состоит в том, что их авторы давали различное толкование слоя противоионов. Целью всех теорий являлось получение зависимостей поверхностного заряда и потенциала на границе раздела фаз с расстоянием от поверхности заряженной частицы. Представления о строении ДЭС за историю их развития претерпели ряд изменений.

Теория Гельмгольца - Перрена (1879г.)

Двойной электрический слой рассматривается как плоский конденсатор, внутренняя обкладка которого с потенциалом φ формируется из потенциалопределяющих ионов (1), а внешняя, состоящая из противоионов (2), расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии межмолекулярного порядка δ от нее (рис.1).

Поверхностный заряд уменьшается линейно с расстоянием от поверхности в соответствии с теорией плоского конденсатора. Подобное строение ДЭС возможно при отсутствии теплового движения ионов.

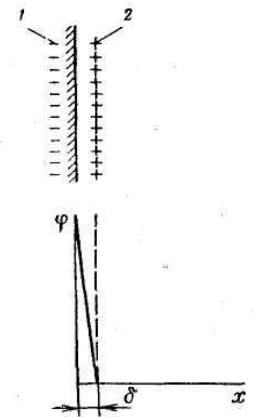


Рис.1. Модель строения ДЭС Гельмгольца.

Теория Гуи - Чепмена (1910-1913 гг.)

Двойной электрический слой имеет диффузное (размытое) строение и все противоионы (3) находятся в диффузной части ДЭС (рис.2).

Такое строение определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов, зависящего от электрического потенциала, и тепловым движением ионов, стремящихся равномерно распределиться во всем объеме жидкой фазы.

Противоионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров, а потенциал φ экспоненциально снижается по мере удаления от поверхности.

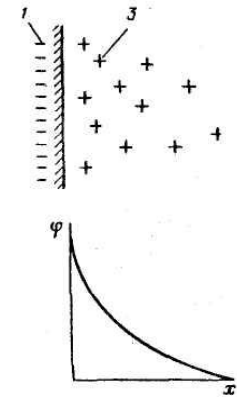


Рис.2. Модель строения ДЭС Гуи и Чепмена.

Теория Штерна (1924 г.)

Современная теория строения двойного электрического слоя Штерна объединяет две предыдущие теории. Согласно этой теории, слой противоионов состоит из двух частей.

Одна часть противоионов находится в непосредственной близости от межфазной поверхности (2) и образует слой Гельмгольца (адсорбционный слой), толщиной не более диаметра δ составляющих его гидратированных ионов. Адсорбционный слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами и специфической адсорбции.

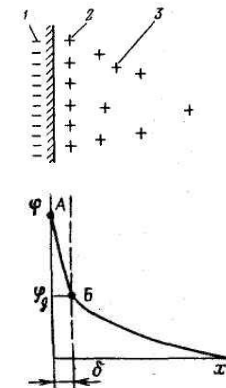


Рис.3. Модель строения ДЭС Штерна.

Другая часть противоионов (3) находится в диффузной части ДЭС (диффузный слой Гуи), толщина которого может быть значительной и зависит от состава системы. При увеличении

расстояния от слоя потенциалопределяющих ионов (потенциала адсорбционного слоя – точка А) потенциал ДЭС уменьшается линейно до потенциала диффузного слоя φ_0 (точка Б), а затем по экспоненте (рис.3).

Строение коллоидных мицелл

Коллоидные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой. **Мицелла** – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат основного вещества. Как правило, **агрегат** состоит из большого числа молекул или атомов кристаллического или аморфного строения. Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – **потенциалопределяющие ионы (ПОИ)**.

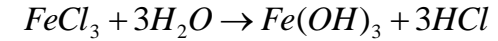
При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют труднорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда – **противоионы (ПИ)** из раствора. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связаны с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (**адсорбционный слой**). Ядро с противоионами плотной части двойного электрического слоя образуют **гранулу или коллоидную частицу**. Знак коллоидной частицы определяется знаком потенциалопределяющих ионов. Коллоидную частицу (гранулу) окружают **противоионы диффузного слоя** – остальная часть

противоионов, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром. В целом образуется **мицелла**. Мицелла в отличие от гранулы электронейтральна.

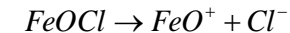
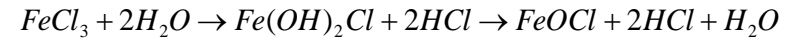
Пример: Золь гидроксида железа (III), полученный гидролизом хлорида железа (III) по реакции:



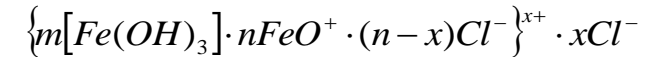
В этом случае формула мицеллы запишется:



Также при гидролизе хлорида железа (III) возможно протекание следующих реакций:



В этом случае формула мицеллы будет иметь вид:



Мицелла золь всегда электронейтральна. Под действием внешнего электрического поля мицелла как бы разрывается по границе между плотной и диффузной частями ДЭС: агрегат мицеллы вместе с плотным слоем (заряженная коллоидная частица) перемещается к одному электроду, а ионы диффузионного слоя движутся вместе с жидкостью к другому электроду.

Электрокинетический потенциал

Согласно современным представлениям о строении ДЭС, полное падение общего поверхностного потенциала φ складывается из

падения адсорбционного потенциала φ_a в плотной части ДЭС и падения потенциала диффузного слоя φ_o в его диффузной части.

Потенциал φ снижается по мере удаления от поверхности. Причем в адсорбционном слое наблюдается линейное уменьшение φ .

Нарушение линейной зависимости происходит на границе между адсорбционным и диффузным слоями противоионов (линия АА). В диффузном слое φ снижается по экспоненте.

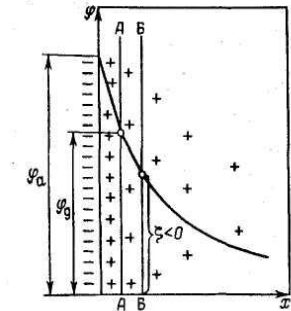


Рис.4. Современная модель строения ДЭС.

Теории строения двойного электрического слоя, широко используемые для интерпретации поверхностных явлений, нуждаются в экспериментальной проверке. Однако не существует прямых методов измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя. Таким образом, адсорбционный потенциал φ_a принадлежит к разряду практически неизмеримых величин.

Можно измерить другую близкую величину – **электрокинетический потенциал ζ (дзета-потенциал)**. Величина электрокинетического потенциала является менее определенной, но измеряемой экспериментально.

Дзета-потенциал определяют как потенциал границы скольжения (линия ББ) фаз при их относительном передвижении в электрическом поле. Положение границы скольжения в ДЭС не известно. Полагают, что граница скольжения проходит либо на расстоянии толщины плотной части ДЭС, и в этом случае $\zeta = \varphi_a$; либо смещена в жидкую фазу, тогда $\zeta < \varphi_a$, где φ_o - потенциал на границе плотная часть ДЭС – диффузная часть ДЭС.

Во многих случаях (в первом приближении) принимают $\zeta = \varphi_a$, поскольку теоретические закономерности, предсказанные

для φ_0 , хорошо подтверждаются на опыте в отношении ζ потенциала.

Электрокинетический потенциал является важнейшей характеристикой коллоидной системы, и ее двойного электрического слоя, поскольку он не зависит от параметров системы, в которой находится золь (радиус, длина, форма пор диафрагмы). Электрокинетический потенциал является однозначной характеристикой электрических свойств данной границы раздела и определяется экспериментально из электрокинетических явлений, связанных с относительным перемещением фаз.

Порядок величин ζ в зависимости от состава фаз и концентрации электролита обычно составляет $0,01 \div 0,1$ В.

Определение электрокинетического потенциала

С помощью любого электрокинетического явления можно определить знак заряда коллоидной частицы, а также вычислить величину потенциала, возникающего на границе скольжения – электрокинетического потенциала.

Электрокинетический ζ (дзета) потенциал - потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле.

Электрокинетический потенциал отражает свойства ДЭС и определяется экспериментально из электрокинетических явлений.

Скорость, как электрофореза, так и электроосмоса, при постоянной разности потенциалов пропорциональна величине ζ . Поэтому, определяя скорость перемещения заряженных частиц или скорость перемещения жидкости, можно вычислить величину электрокинетического потенциала.

При наложении электрического поля происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения. Электрическая сила, действующая на частицу при наложении внешнего электрического поля, вызывающая движение заряженной частицы к противоположно заряженному электроду, уравновешивается силой трения возникающей в жидкости.

При этом скорость перемещения коллоидной частицы в электрическом поле будет зависеть:

- от свойств дисперсионной среды (вязкости η , диэлектрической проницаемости ϵ);
- от строения ДЭС коллоидной частицы (величины электрокинетического потенциала ζ),
- от напряженности внешнего электрического поля H .

Линейная скорость движения дисперсионной фазы (дисперсионной среды) (U), отнесенная к единице напряженности электрического поля (H), называется **электрофоретической (электроосмотической) подвижностью** (U_0):

$$U_0 = \frac{U}{H}, \quad (1)$$

где: U_0 – электрофоретическая подвижность, м²/В·с; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Электрокинетический потенциал связан с электрофоретической (электроосмотической) подвижностью, **уравнением Гельмгольца – Смолуховского**:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot U}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot H}, \quad (2)$$

где: ζ – величина электрокинетического потенциала, В; η – вязкость среды, для водных сред составляет 0,001 Н·с/м²; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, для водной среды равная 81 (безразмерная величина); ϵ_0 – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; U – линейная скорость движения границы золь – боковая жидкость, м/с; H – напряженность электрического поля, В/м.

Линейную скорость движения границы золь – боковая жидкость рассчитывают как отношение смещения границы раздела за время электрофореза:

$$U = \frac{h}{t}, \quad (3)$$

где: h – смещение границы золь – боковая жидкость за время электрофореза, м; t – время электрофореза, с.

Напряженность электрического поля (градиент потенциала) рассчитывают как отношение приложенной разности потенциалов к расстоянию между электродами:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (4)$$

где: E – приложенная разность потенциалов, В; l – расстояние между электродами, м.

Тогда уравнение Гельмгольца - Смолуховского для электрофореза примет вид:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{h \cdot \eta \cdot l}{t \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}. \quad (5)$$

Экспериментальное определение электрокинетического потенциала методом электрофореза

Экспериментальные методы изучения электрофореза и определения электрокинетического потенциала основаны на измерении линейной скорости движения границы раздела коллоидный раствор – дисперсионная среда (макроэлектрофорез) или линейной скорости движения отдельных частиц в суспензиях (микроэлектрофорез).

При определении электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза используют метод движущейся границы. Для этого, в нижнюю часть U-образной трубки помещают окрашенный коллоидный раствор, а в верхнюю боковую часть - бесцветную жидкость, в которую погружены инертные электроды. Подключая электроды к источнику постоянного тока, наблюдают за перемещением границы раздела золь - боковая жидкость. В одном колене трубки граница раздела поднимается, так как коллоидные частицы переходят в боковую жидкость; в другом – опускается, за счет движения коллоидных частиц вглубь коллоидного раствора.

Боковая жидкость, необходимая для создания границы раздела, не должна содержать коагулирующих ионов и по своему составу должна быть близка к межмицеллярной жидкости. Для получения четкой границы раздела необходимо, чтобы электрическая проводимость боковой жидкости была больше электрической проводимости коллоидного раствора.

Экспериментальная часть

Цель работы:

Изучение электрокинетических явлений на примере электрофореза; определение скорости электрофореза, вычисление величины электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза.

Приборы и реактивы:

- источник постоянного тока;
- прибор для макроэлектрофореза, представляющий собой U-образную трубку с градуированными в единицах длины (мм) коленами;
- два инертных графитовых электрода;
- исследуемый коллоидный раствор – золь гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- боковая жидкость – раствор хлорида аммония NH_4Cl ;
- воронка с капилляром для заполнения U-образной трубки исследуемым золем;
- U-образная линейка для измерения расстояния между электродами.

Порядок выполнения работы:

1. Заполнение U-образной трубки растворами

Чистый, промытый дистиллированной водой, прибор для электрофореза наполовину наполняют боковой жидкостью. Закрепляют прибор в штативе, помещают в верхнюю его часть электроды так, чтобы их нижний конец находился на расстоянии $1,0 \div 1,5$ см от верха трубки. Исследуемый коллоидный раствор наливают в воронку с капилляром, капилляр через узкую трубочку прибора погружают в боковую жидкость. Медленно заполняют прибор коллоидным раствором, который остается в нижней части прибора, вытесняя боковую жидкость вверх. Заполнение прибора золем ведется до тех пор, пока электроды не будут погружены в боковую жидкость на $0,5 \div 1,0$ см. Чем медленнее вводить золь в прибор, тем более четкой получается граница раздела фаз: золь – боковая жидкость.

2. Регистрация экспериментальных данных

Отмечают местонахождение границы раздела золь – боковая жидкость. Подключают электроды к источнику постоянного тока. На электроды подают напряжение $70 \div 100$ В (по указанию преподавателя). Наблюдают за перемещением границы раздела золь – боковая жидкость в обоих коленах прибора. Отмечают:

- а) либо положение границы раздела через равные промежутки времени (2 мин.);
- б) либо время прохождения одинакового пути границей раздела ($2 \div 3$ мм).

Измерения проводят 3-4 раза.

По окончании измерений прибор выключают. С помощью U-образной линейки или гибкой проволоки определяют расстояние между электродами (их торцевыми частями) вдоль U-образной трубки. Раствор из прибора выливают.

Значение электрокинетического потенциала вычисляют по уравнению (5).

Определяют знак заряда коллоидной частицы

3. Обработка результатов

Результаты эксперимента и их обработку представляют в виде таблицы:

Исследуемый коллоидный раствор	
Боковая жидкость	
Знак заряда коллоидной частицы	
Расстояние между электродами, м	
Приложенное к электродам напряжение, В	
Путь перемещения границы раздела, м – (все значения)	
Время перемещения границы раздела, с – (все значения)	
Значение электрокинетического потенциала, В	
Формула мицеллы	

Делают вывод по результатам эксперимента.

Учебное издание

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и
«Коллоидная химия» для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД


Составители:
Михеева Елена Валентиновна
Пикула Нина Павловна

Подписано к печати 00. 00.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Хегох. Усл. печ. л. 000. Уч.-изд. л. 000.
Заказ . Тираж экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета
сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO
9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.