

# Szolok koagulálásának kinetikája

Elméleti alap: Dr. Szántó Ferenc: *Kolloidika*, 38. fejezet, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Kolloid rendszerek stabilitásának vizsgálata.

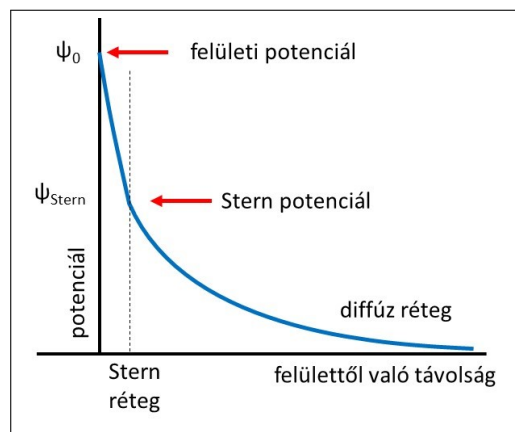
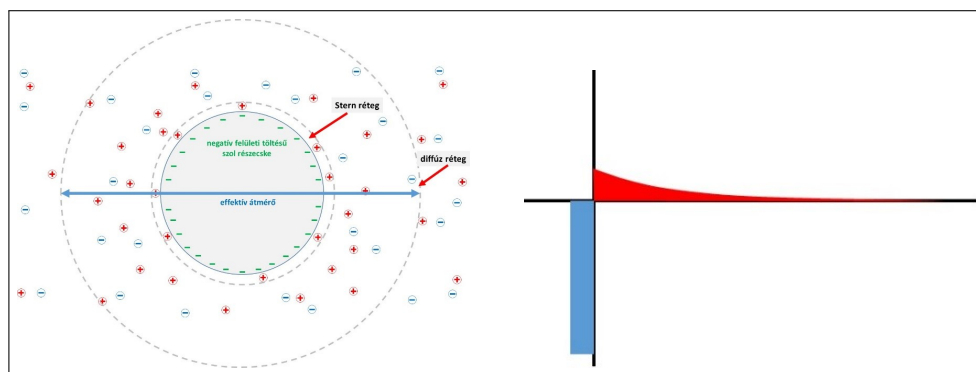
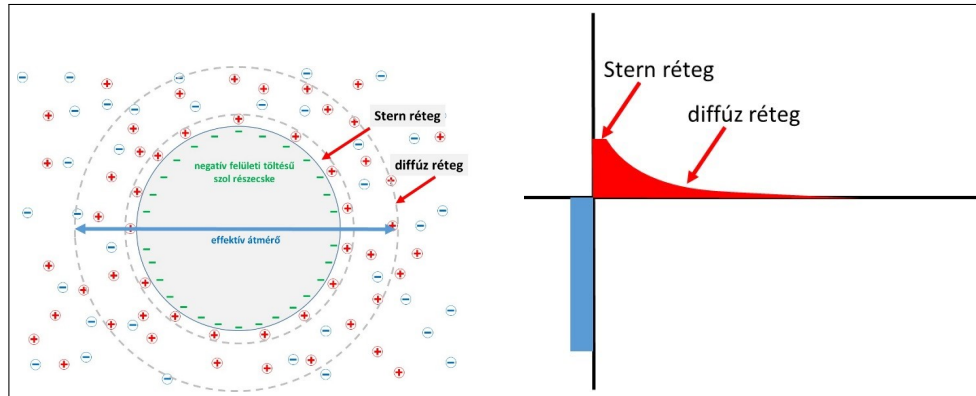
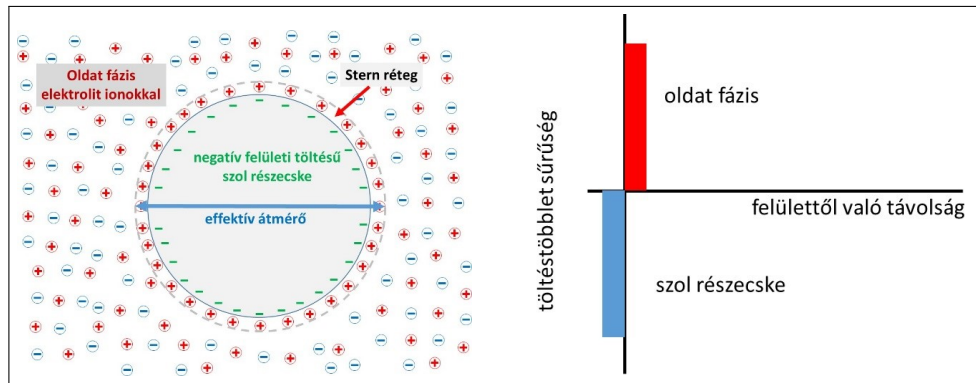
## 1. Bevezetés

### 1.1. Alapfogalmak

Kolloidoknak nevezzük azokat a többkomponensű, homogénnek látszó rendszereket, amelyekben az egyik komponens mérete mintegy 10-szer, 100-szor nagyobb, mint az atomok és közönséges kis molekulák mérete, de szabad szemmel még nem különböztethetőek meg, ún. mikro (vagy nano) fázisokat alkotnak. Ez lehet gáz, folyadék vagy szilárd fázis is. A diszperziós kolloidokban ezek a mikrofázisok vannak egyenletesen eloszlva (diszpergálva) egy folytonos közegben. Ha a közeg folyékony és a diszpergált rész szilárd, a kolloidot szolnak nevezzük. A szol szilárd részecskéi egymással ütközve összetapadhatnak, egyre nagyobb halmazokat alkothatnak, így a rendszer durva diszperzzé válik és a szol koagulál (kicsapódik). A koagulálást előidéző külső tényezők lehetnek:

- a szol stabilizátor- vagy peptizátor koncentrációjának megváltoztatása; a szol töménységének változtatása; adalékanyagok, koagulátorok adagolása,
- hőmérséklet változás (termikus koagulálás),
- mechanikai hatás és
- elektromos és sugárzó energia.

A koagulálás sebességét a részecskék ütközésének gyakorisága és a részecskék kölcsönhatása határozza meg. A részecskék közötti taszítás a részecskék felületén kialakuló elektromos kettősréteg töltésének és vastagságának függvénye (1. ábra). Minél diffúzabb az elektromos kettősréteg a részecske körül, annál stabilabb szolt nyerünk. Elektrolitok hozzáadására az eredetileg stabil szol lassan vagy gyorsan koagulál, mivel az elektrolit típusú koagulátorok a kettősréteg potenciálját és vastagságát megváltoztatják.



1. ábra. **Első panel:** Tömény elektrolit oldatban kialakuló elektromos kettősréteg vázlatja egy negatív felületi töltésű szol részecske körül és a kialakuló töltéstöbblet sűrűség (felületegységre eső nettó töltés) eloszlása. Csak kompakt (Stern (Helmholtz)) kettősréteggel kell számolni. A kis körök a szolvatált (hidratált) ionokat jelentik. **Második panel:** Híg elektrolit oldatban kialakuló elektromos kettősréteg. Kompakt réteggel és diffúz töltéseloszlással is számolni kell. **Harmadik panel:** Nagyon híg elektrolit oldatban kialakuló elektromos kettősréteg. Csak diffúz kettősréteggel kell számolni. **Negyedik panel:** A híg elektrolit oldatban kialakuló elektromos kettősréteg potenciál eloszlása. A kompakt rétegben lineáris, a diffúz rétegben exponenciális a potenciálesés.

## 1.2. A DLVO-elmélet

Nevét alkotóiról, két szovjet és két holland tudósról kapta:

D: Borisz Vlagyimirovics Gyerjagin (angol helyesírással Derjaguin)

L: Lev Davidovics Landau

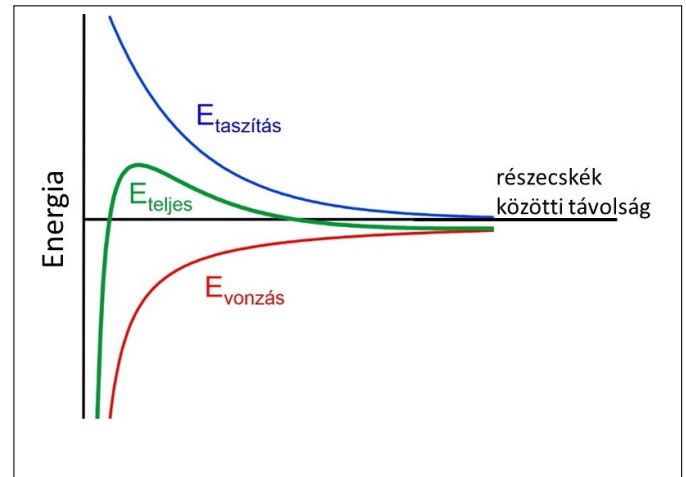
V: Evert Johannes Willem Verweij (Verwey)

O: Jan Theodoor Gerard Overbeek

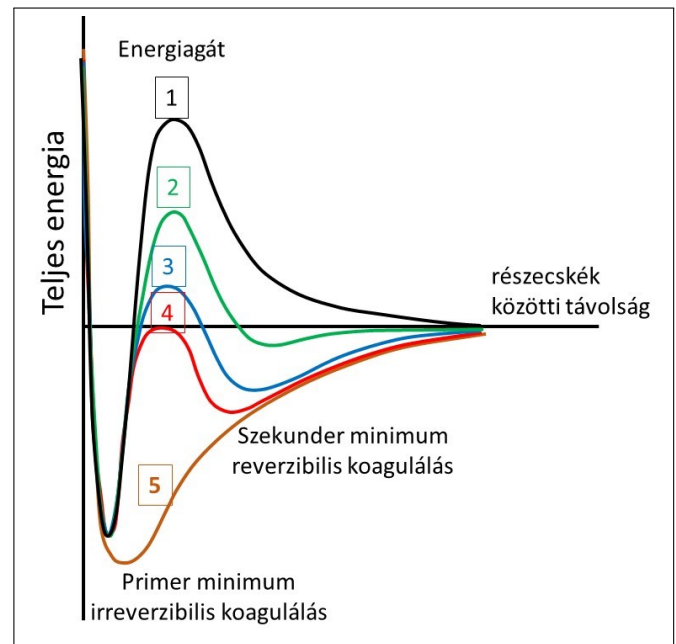
Az elmélet azt veszi figyelembe, hogy az azonos töltésű kolloid részecskék között mindig fellép egy elektrosztatikus taszítás, ami a részecskék egymástól való távolságának négyzetével fordítottan arányos, valamint egy vonzás a diszperziós erők miatt, ami a részecskék egymástól való távolságának hatodik hatványával fordítottan arányos. DLVO-elmélet a van der Waals-féle vonzóerők és az azonos töltésekből eredő elektrosztatikus taszítóerők együttes hatását írja le vékony folyadékrétegen (a diszperziós közegen) keresztül (2).

Mind a vonzóerők, mind a taszítóerők több tényezőtől is függenek, (részecskeméret, elektrolit koncentráció, diszperziós közeg, stb.) ennél fogva az eredő görbe is más és más. Akkor tekintjük stabilnak a kolloid rendszert, ha a teljes energiában maximum alakul ki (potenciális energia gát), s értéke  $E_{\text{teljes}} \geq 10 k_B T$  ( $k_B$  Boltzmann-állandó és  $T$  a termodinamikai hőmérséklet). A diszpergáló közeg elektrolit koncentrációjának változásával a taszító és vonzó erők aránya változik, így a teljes energia távolságfüggése is változik (ld. a különböző görbék a 3. ábrán):

1. Nagyon híg elektrolit. A részecske külső rétegében nagy marad a felületi töltéssűrűség. Nagy potenciálgát, stabil kolloid.
2. Szekunder minimum megjelenhet ( $x > 3$  nm). A potenciálgát még elég magas. Kinetikailag stabil kolloid (a részecskeütközések nem vezetnek koagulációhoz).
3. Kis potenciálgát, lassú koagulálás (a részecskeütközéseknek csak egy hányada vezet a részecskék összekapcsolódásához).
4. A potenciálgát eléri a nullát. Kritikus koagulálási koncentráció (*c.c.c.*, *critical coagulation concentration*). Az ez alatti görbéknél gyors (gát nélküli) koagulálás (minden részecskeütközés koagulációhoz vezet), instabil kolloid.
5. Nincs energiagát, a taszítóerők elhanyagolhatók, a koaguláció sebessége a *c.c.c.* felett már nem változik (diffúzió kontrollált koaguláció).



2. ábra. Kolloid részecskék közeledésekor kialakuló potenciális energia változás, mint a taszító és vonzó kölcsönhatások eredője.



3. ábra. Kolloid részecskék közeledésekor kialakuló potenciális energia változás különböző elektrolit koncentrációk esetén, mint a taszító és vonzó kölcsönhatások eredője.

### 1.3. A koagulálás sebessége

A koagulálás sebességét az egymástól kinetikailag független részecskék számának (koncentrációjának) időbeli változása alapján mérhetjük. Zavarosság (turbidimetria, nefelometria) vagy (látszólagos) fényabszorpció mérésével követhetjük a folyamatot (4. ábra). A beeső fényvel szemben levő ( $180^\circ$ -os) fényintenzitás mérő detektor esetén:

- transzmittancia:  $T = \frac{I_{\text{át}}}{I_{\text{be}}}$
- abszorbancia:  $A = -\lg T = \lg \frac{I_{\text{be}}}{I_{\text{át}}}$ .

A beeső fény irányához képest nem szemben levő (pl.  $90^\circ$ -os) fényintenzitás mérő detektor esetén:

- turbiditás:  $\tau \propto \frac{I_{\text{szórt}}}{I_{\text{be}}}$ .

A turbiditás tekinthető „látszólagos” transzmittanciának is (gyakran így mérjük).

A fényszóródás a szóró részecskék mérete alapján különböző. A nagy (a szóródó fény hullámhosszánaál nagyobb, pl. esőcseppek, levegő buborékok egy oldatban) részecskéken ún. Mie-szóródás (ejtsd mí), a szóródó fény hullámhosszával összemérhető nagyságú részecskéken (pl. nagyobb részecskeméretű kolloidokon) az ún. Tyndall-szóródás (ejtsd tindel), míg a szóródó fény hullámhosszánaál sokkal kisebb részecskéken az ún. Rayleigh-szóródás (ejtsd réjli) figyelhető meg. Kis méretű szol részecskék esetén (átmérő  $<$  hullámhossz/10) a Rayleigh-szóródás mérését használhatjuk, melynek mértéke (zavarosság, turbiditás) arányos a fényszóró részecskék számával (koncentrációjával,  $c$ ) és a részecskék sugarának hatodik hatványával, azaz a részecske térfogatának négyzetével.

A fényszórásra vonatkozó Rayleigh-egyenlet azonban csak meghatározott részecskeméretig érvényes, és abban az esetben, ha tömör halmazok keletkeznek. Egyszerűsített viszonyok között – azonos szol, azonos koagulumstruktúra keletkezése – a koagulálás sebessége fotometriás módszerrel vizsgálható, de kvantitatív értékelés csak korlátozottan lehetséges. Azonos kísérleti körülmények között a *koagulálás sebességeinek aránya* meghatározható a diszperzió zavarosság időbeli változásának követésével. A sebességi állandók arányosak a zavarosságváltozás sebességével a koagulálás kezdeti stádiumában, amíg csak dimerek (még mindig elegendően kicsi részecskék) képződnek a primer szol részecskékből (primer + primer  $\rightarrow$  dimer).

A Rayleigh-tartományban mérve a turbiditás a  $t = 0$  időpontban:

$$\tau_0 = \text{Konst}_1 \cdot c_{\text{primer},0} \cdot V_{\text{primer}}^2, \quad (1)$$

ahol  $\text{Konst}_1$  a fényszóródás detektálásának optikai állandója (hatásfoka, ami függ a fény hullámhosszától, a detektálás szögétől, stb.),  $c_{\text{primer},0}$  a primer szolrészecskék kezdeti koncentrációja és  $V_{\text{primer}}$  a primer részecske térfogata. A kezdeti koagulálást másodrendű kinetikával írhatjuk le:

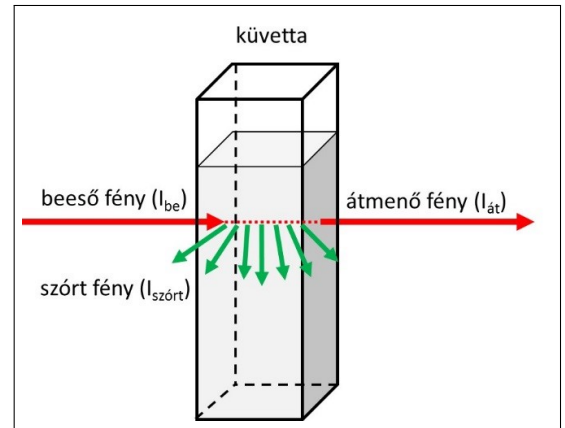
$$\frac{dc_{\text{dimer}}}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{\text{primer}}}{dt} = k_{\text{koag}} \cdot c_{\text{primer}}^2, \quad (2)$$

ahol  $c_{\text{dimer}}$  a képződő dimer koncentrációja és  $k_{\text{koag}}$  a koagulálás elektrolit koncentrációtól függő sebességi együtthatója. Az integrált sebességi egyenletek a

$$c_{\text{primer}}(t) = \frac{c_{\text{primer},0}}{1 + 2 \cdot k_{\text{koag}} \cdot c_{\text{primer},0} \cdot t} \quad \text{és} \quad c_{\text{dimer}}(t) = \frac{c_{\text{primer},0} - c_{\text{primer}}(t)}{2}$$

alakban írhatók, így  $t$  idő múlva a turbiditás (a maradék primer és a képződött dimer szolrészecskék együttes fényszórása)

$$\tau(t) = \tau_{\text{primer}}(t) + \tau_{\text{dimer}}(t)$$



4. ábra. Abszorbancia, transzmittancia, turbiditás.

egyenlettel adható meg. Mivel a dimer térfogata kétszerese a primernek ( $V_{\text{dimer}} = 2 \cdot V_{\text{primer}}$ ), így

$$\tau_{\text{dimer}}(t) = \text{Konst}_1 \cdot c_{\text{dimer}}(t) \cdot (2 \cdot V_{\text{primer}})^2.$$

Ha csak primer + primer  $\rightarrow$  dimer koagulációs folyamat lenne, belátható, hogy a  $c_{\text{primer},0}$ -hoz képest fele akkora mennyiségű, de kétszer akkora térfogatú dimerekhez tartozó maximális turbiditás, (azaz más folyamat nélkül a végtelen időhöz tartozó turbiditás):

$$\tau_{\infty} = \tau_{\text{max}} = \text{Konst}_1 \cdot \frac{c_{\text{primer},0}}{2} \cdot (2 \cdot V_{\text{primer}})^2 = 2 \cdot \tau_0.$$

Ennek segítségével és az integrált sebességi egyenleteket használva az ún. redukált turbiditás:

$$\tau_{\text{red}}(t) = \frac{\tau(t) - \tau_0}{\tau_{\infty} - \tau(t)} = \frac{\tau(t) - \tau_0}{2\tau_0 - \tau(t)} = 2 \cdot c_{\text{primer},0} \cdot k_{\text{koag}} \cdot t = \text{Konst}_2 \cdot k_{\text{koag}} \cdot t, \quad (3)$$

azaz  $\tau_{\text{red}}(t)$  lineárisan változik a koagulálás idejével, s a változás meredeksége arányos a koagulálás sebességi együtthatójával. A (3) egyenlet alapján  $c_{\text{primer},0}$  ismeretében és  $\tau_0$  mérésével  $k_{\text{koag}}$  meghatározható.

A dimer részecskék koncentrációjának jelentős növekedésével beindulhatnak és számottevővé válhatnak egyéb ütközési, koagulációs folyamatok is, pl. dimer + primer  $\rightarrow$  trimer, dimer + dimer  $\rightarrow$  tetramer, trimer + primer  $\rightarrow$  tetramer, stb. Az ezekben keletkező részecskék mérete viszont már túl nagy, így Tyndall-szóródást eredményeznek, amelyre a fenti egyszerű egyenletek nem érvényesek. Azaz a (3) egyenlet csak a koagulálás kezdeti szakaszára, korlátozott ideig érvényes.

Nagy mennyiségű elektrolit adagolásakor a részecskék közötti vonzóhatások az uralkodók. Ekkor minden ütközés együtt maradással jár, a szol koagulál. Ezt nevezzük Smoluchowski után gyors koagulálásnak. Ez nyilvánvalóan a maximális koagulációs sebességet jelenti, amit csak a részecskék ütközésének száma, azaz a részecskék mozgása (pl. diffúzió) határoz meg. Legyen ez a maximális sebességi együttható  $k_{\text{gyors}}$ . Kis mennyiségű elektrolit adagolása esetén a részecskék között még fellépnek taszítóerők. A potenciálgát nagysága összemérhető a részecskék kinetikai energiájával, így a részecskék ütközésének csak egy hányada vezet koaguláláshoz. Ilyenkor lassú koagulálásról ( $k_{\text{lassú}}$ ) beszélünk, melynek sebessége a  $W$  lassítási tényezővel jellemezhető, amely a gyors és a lassú koagulálás sebességének arányával fejezhető ki:

$$W = \frac{k_{\text{gyors}}}{k_{\text{lassú}}}. \quad (4)$$

A taszítási potenciál növekedésével (az elektrolit koncentráció csökkenésével)  $W$  értéke növekszik, tehát a szolstabilitás jellemzőjének tekinthető, ezért stabilitási tényezőnek (stabilitási aránynak) is nevezik.

Azonos kísérleti körülmények között ( $c_{\text{primer},0}$  és  $\tau_0$ ) a gyors és a lassú koagulálás sebességének aránya meghatározható a diszperziószórás időbeli változásának követésével. Ebben az esetben a sebességi állandók arányosak a zavarosságváltozás sebességével a koagulálás kezdeti stádiumában, amíg csak dimerek képződnek. Ekkor a lassítási tényező megadható a redukált turbiditások időbeli változásai segítségével:

$$W = \frac{k_{\text{gyors}}}{k_{\text{lassú}}} = \frac{\left(\frac{d\tau_{\text{red}}}{dt}\right)_{\text{gyors}}}{\left(\frac{d\tau_{\text{red}}}{dt}\right)_{\text{lassú}}}. \quad (5)$$

A tipikus felületi potenciál és diffúzió potenciál értékekre számított stabilitási arányok logaritmusai az elektrolitkoncentráció logaritmusával lineáris csökkenést mutat a  $\lg W$  értékek széles tartományában ( $9 > \lg W > 0,5$ ), s tapasztalati módon a következő összefüggést találták:

$$\lg W = t_m - m \cdot \lg c_{\text{elektrolit}}, \quad (6)$$

ahol  $t_m$  a függvény tengelymetszete és  $m$  a meredeksége. A DLVO-elmélet segítségével igazolható az összefüggés, s pl.  $m$  értéke megadható a részecskeméret és a részecske felületi potenciálja segítségével. A különböző koaguláltató elektrolitkoncentrációknál meghatározott stabilitási arányok és az elektrolitkoncentráció

között a (6) egyenlet szerinti kapcsolat van, tehát a kísérleti  $\lg W - \lg c$  függvények meredeksége a lassú koagulálás tartományában az  $m$  értékét adja, és a gyors, ill. a lassú koagulálás tartományára interpolált egyenesek metszéspontjából meghatározható a kritikus koagulátató elektrolitkoncentráció (c.c.c.). A c.c.c. a Schulze–Hardy-szabálynak megfelelően fordítottan arányos az ellenion vegyértékének hatodik hatványával. Ezt a tapasztalati összefüggést az ellenionok adszorpciója és a DLVO-elmélet közösen alátámasztja és sikeresen magyarázza.

## 2. A gyakorlat kivitelezése

### 2.1. Híg szol készítése

Készítsenek a kiadott tömény poliakrilát alapú vizes latex diszperzióból egy  $100 \text{ cm}^3$ -es lombikban olyan híg oldatot, hogy a zavarossága kb. 100 NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) legyen. Ehhez hasonlítsák össze az oldatukat a *Hanna* turbidiméter 100 NTU-s kalibráló oldatával, ill. a kiadott szol mintából  $\sim 0,03 \text{ cm}^3$  alapoldatot hígítsanak  $100 \text{ cm}^3$ -re. A továbbiakban ez a „szol” törzsoldat.

### 2.2. Kalibráció

#### 2.2.1. Az ADDA konverter kalibrációja

A *Használati utasítás*ban (9–11. pont) leírtaknak megfelelően állítsák be a turbidimétert, s a vizsgált szol relatív turbiditását állítsák 100,0-nak. Ügyeljenek, hogy a küvetta tiszta legyen, s az oldat (valamint a küvetta fala) levegő buborékokat (üregeket) ne tartalmazzon! A fényút zárása után indítsák el az adatgyűjtő programot, a *Logger*-t. Ekkor – mivel nem halad át fény a mintán – a nulla turbiditáshoz tartozó, feszültséget ( $V_{\tau=0}$ ) mérik, a számítógéphez kapcsolt analóg–digitál konverter ún. *offset*-jét (eltolódását) a nulla bemeneti jelhez képest;  $V_{\tau=0} = V_{\text{offset}}$ . Regisztrálás közben nyissák ki a fényutat. Ha a turbiditás értéke nem éri el a 100,0-at az nem jelent problémát, de jegyezzék fel a turbidimétről leolvasott értéket (pl.  $\tau_{\text{kiindulási}}$ )! Ekkor az ADDA konverteren mért jel  $V_{\tau, \text{kiindulási}}$ . Ezt követően le lehet állítani az adatgyűjtést. Az így felvett *mért jel – turbiditás* (azaz  $V - \tau$ ) kétpontos kalibrálás elégséges, ugyanis a függvény abszolút lineáris a mérések bizonytalanságához képest. A további méréseknél a regisztrált feszültség érték ( $V_{\tau}$ ) és a mért turbiditás ( $\tau_{\text{mért}}$ ) között az *offset* és a  $\tau_{\text{kiindulási}}$  segítségével állíthatunk fel kapcsolatot. Mivel

- $\tau = 0$ -nál  $V = V_{\tau=0} = V_{\text{offset}}$  és
- $\tau_{\text{kiindulási}}$ -nál  $V = V_{\tau, \text{kiindulási}}$ , így

$$\tau_{\text{mért}} = \frac{V_{\tau} - V_{\text{offset}}}{V_{\tau, \text{kiindulási}} - V_{\text{offset}}} \cdot \tau_{\text{kiindulási}} \quad (7)$$

#### 2.2.2. A turbidiméter kalibrációja

Az előző,  $4,00 \text{ cm}^3$  szolt tartalmazó küvettaiban hígítsák a szolt fele koncentrációra, azaz vegyenek ki  $2,00 \text{ cm}^3$  szolt és adjanak hozzá  $2,00 \text{ cm}^3$  vizet. *Ügyeljenek arra, hogy ne legyen levegőbuborékos sem az oldat, sem a küvetta fala!* Homogenizálják az oldatot, s mérjék meg a turbiditását ( $\tau_{\text{mért}}$ ). Ezt az értéket nem kell regisztrálni, csak olvassák és írják le a kijelző panelről. Ez lesz a továbbiakban a kiindulási mért turbiditás, mert minden további mérésben a törzsoldat az elektrolit oldatokkal összekeverve, kétszeresére fog hígulni.

Mossák ki a küvetta és tegyenek bel  $4,00 \text{ cm}^3$  vizet. Mérjék meg a turbiditást ( $\tau_{\text{háttér}}$ ). Ezt az értéket sem kell regisztrálni, csak olvassák és írják le a kijelző panelről. Ez lesz a továbbiakban a háttér turbiditás, amelyet nem a szol részecskéin történő fényszóródás okoz (*stray light*, „kóbor” fény, ami a lámpán, a lencsén, a tükrökön, a küvetta falán és az oldószer molekulákon szóródott fény összessége.) Ez esetenként (a szol koncentrációjától és a CORSE/FINE gombok által beállított erősítési tényezőtől függően meglepően

nagy érték is lehet (20–40 %). Meghatározása azért fontos, mert a továbbiakban minden mért turbiditást ezzel az értékkel korrigálni kell, hogy a szol koncentrációjával arányos turbiditást kapjanak. A mért értékek korrekciója a

$$\tau_{\text{szol}} = \tau_{\text{mért}} - \tau_{\text{háttér}} = \text{Konst}_1 \cdot c_{\text{szol}} \cdot V_{\text{szol}}^2 \quad (8)$$

egyenlet alapján történik.

### 2.3. Koaguláció mérése

Három különálló mérésorozatot kell végezni, melyek mindegyike 8 mérésből áll.

Az első sorozat egymást követő méréseihez a küvettába mérjenek be 0,30, 0,35, ..., 0,75, 0,80 cm<sup>3</sup> 2 M-os NaCl oldatot majd ezt egészítsék ki 2,00 cm<sup>3</sup> ösztérfogatra desztillált víz hozzáadásával. Homogenizálják az így összeállított elektrolit oldatot! *A szol típusának változásával a bemért mennyiségek változhatnak! Kérjenek segítséget az oktatótól!* Legegyszerűbben automata pipetta használatával végezhető el a folyadékok összemérése. *Ekkor az elektrolit oldat és a víz adagolására különböző hegyeket használjanak!* Ha automata pipetta nem áll rendelkezésre, tömegméréssel és injekciós fecskendővel is dolgozhatnak. Pl. tegyék a küvettát a mérlegre, tárazzák ki, s tegyenek bele egy fecskendővel annyi elektrolit oldatot, amíg 0,40 g lesz a küvettában. Egy másik fecskendővel adjanak hozzá annyi vizet, amíg 2,00 g-ot mutat a mérleg. Híg, vizes oldatokról lévén szó, feltehetjük, hogy a sűrűségük ~1,00 g/cm<sup>3</sup> és a térfogatok additívak.

Tegyék a küvettát az eddigi mérések szerint a turbidiméter küvetta tartójába, s tolják a fényútba. Minden egyes esetben jegyezzék fel a  $\tau_{\text{háttér}}$  értékét is, aminek jó közelítéssel ugyanannak kell lennie, mint a (8) egyenletben meghatározott  $\tau_{\text{háttér}}$  érték. Kis eltérések származhatnak a küvetta különböző helyzetéből, de ha nagy az eltérés (> 10 %), akkor valószínűleg elállítódott a ZERO, a COARSE, vagy a FINE gombok valamelyike, s újra kell kalibrálni a készüléket.

Mérjenek be egy 5 cm<sup>3</sup>-es (vízzel többször átmosott és a szol oldattal átöblített, hosszú tűvel felszerelt) fecskendőbe 2,00 cm<sup>3</sup> (2,00 g) szol törzsoldatot. Ezt célszerűen úgy végezhetik el, hogy a szol oldatot tartalmazó főzőpoharat a táramérlegre kitarázzák és a fecskendőbe annyit szívznak fel, hogy a pohárból pont a megadott tömeg hiányozzon. Ekkor az adatgyűjtő program elindításakor a  $\tau_{\text{háttér}}$ -nek megfelelő feszültséget regisztrálják. A fotométer turbidimetriás feltétjének tetején található szeptumon keresztül *óvatosan* szűrják bele a szolt tartalmazó fecskendő tűjét ütközésig a küvettába. A fecskendőt kb. 1 cm-t visszahúzza egy határozott mozdulattal adják hozzá a szol oldatot az elektrolit oldathoz, s húzzák ki a tűt a fényútból. A lendületes befecskendezés fogja összekeverni a két oldatot. A turbiditás változása a  $\tau_{\text{háttér}}$  értékéről  $\tau_{\text{mért},0} = \tau_0 + \tau_{\text{háttér}}$  értékre a jó (és gyors) összekeverés mértéke. A keveréssel egyidőben megindul a koagulálás is.  $\tau_0$  értéke becsülhető, mint a szol törzsoldat turbiditásának fele (2 cm<sup>3</sup> elektrolitoldat + 2 cm<sup>3</sup> szol törzsoldat miatti hígítás), azaz ha pl.  $\tau_0 = (100 - \tau_{\text{háttér}})/2$ , akkor a kiindulási állapotban  $\tau_{\text{mért},0} = (100 + \tau_{\text{háttér}})/2$  várható.

A kísérletsorozatot hajtsák végre 0,1 M CaCl<sub>2</sub> és 1 mM LaCl<sub>3</sub> elektrolit oldatok felhasználásával is! Ezen esetekben a bemérendő elektrolit oldat térfogata, melyet desztillált vízzel 2 cm<sup>3</sup> teljes térfogatra kell kiegészíteni a következők szerint változik: 0,40, 0,50, ..., 0,80, 1,00, 1,50, 2,00 cm<sup>3</sup>. A mérések további lépései megegyeznek az előzőekben leírtakkal.

A koaguláció megindulását követően regisztrálják a turbiditás változást híg elektrolit oldatoknál  $\tau_{\text{mért},0}$  értéke 10–30 % változásáig, töményebb elektrolit oldatoknál legfeljebb 100-ig.

## 3. A mérési adatok kiértékelése

1. A regisztrált (turbiditással arányos) feszültség értékek alapján készítsék el a  $\tau_{\text{szol}} - t$  ábrákat a (7) és (8) egyenletek felhasználásával. Egy kation (mérésorozat) esetén közös ábrát is lehet készíteni. Ekkor skálázzák át a mérési időket, hogy az oldatok összekeverésének ideje legyen  $t = 0$  s (pl. amikor  $\tau_{\text{szol}} = \tau_0$ , vagy amikor  $\tau_{\text{mért}} = \tau_{\text{mért},0}$ ). Az ezt megelőző regisztrált adatokat ki lehet törölni. Számolják ki a redukált turbiditásokat is! Számolásukat és eredményeiket az 1. táblázatnak megfelelően összegezzék!

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

t/s	V <sub>t</sub> /V	τ <sub>mért, t</sub>	τ <sub>szol, t</sub> = τ <sub>mért, t</sub> - τ <sub>hátér</sub>	τ <sub>red, t</sub>

- Határozzák meg a koagulálás sebességi állandójával arányos τ<sub>red</sub> - t függvények (kezdeti, egyenes szakaszainak) meredekségét (a)! A szol hozzáadásának ideje az egyes mérésekben különböző lehet, így a koagulálás kezdeti ideje eltérő, de az idő skálát nem szükséges átállítani. Az egyenes illesztésnél ez csupán egy nem nulla tengelymetszetben jelenik meg, a meredekség azonban nem változik, s a továbbiakban csak arra van szükségünk. Az illesztés során az alábbiakra legyenek tekintettel:
  - Azokat a pontokat, ahol τ<sub>red, t</sub> negatív, el kell hagyni, mert ez még a szol teljes térfogatának hozzáadása és keveredése előtti időtartam.
  - Abban az időintervallumban, ahol τ<sub>red, t</sub>-nek szakadása van és előjelet vált (τ<sub>szol</sub> > 2 τ<sub>0</sub>, (3) egyenlet) a kezdeti feltételek már biztosan nem érvényesek, azaz nem a primer + primer = dimer folyamat a domináns, ezért ezek a pontok elhagyandók.
  - Nagyon gyors koagulálásnál az illeszthető tartomány esetleg csak néhány másodperc hosszú.
- Ezen meredekségek (koagulálás sebességi állandók, a ∝ k) ismeretében határozzák meg a W lassítási tényezőt az (5) egyenlet alapján úgy, hogy a legnagyobb értéke(ke)t tekintik k<sub>gyors</sub>-nak. Számolják ki az elektrolit koncentrációját a küvetében az egyes mérések esetén a hígításokat is figyelembe véve. Az eredményeiket a 2. táblázatnak megfelelően foglalják össze.

2. táblázat. További mérési eredmények.

Mérés száma	Elektrolit	c <sub>elektrolit</sub> / M	k / (1/s)	W	lg (c <sub>elektrolit</sub> / M)	lg W

- Ábrázolják az lg W - lg (c<sub>elektrolit</sub> / M) függvényt az egyes elektrolit sorozatokra, s határozzák meg c.c.c. és a meredekség (m, lsd. (6) egyenlet) értékét!
- Az egyes ionokra vonatkozó c.c.c. és m értékekből számolják ki a DLVO-elmélet segítségével meghatározható felületi potenciál (ψ<sub>0</sub>) és a Stern-potenciál (ψ<sub>Stern</sub>) értékét. ψ<sub>0</sub> a c.c.c.-ből az alábbiak szerint számolható:

$$\text{c.c.c.} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] = \frac{0,107 \frac{\text{m}^3}{\text{dm}^3} \cdot (4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^3 \cdot (RT)^5}{A^2 \cdot (zF)^6} \cdot \xi^4,$$

ahol ξ az ún. redukált felületi potenciál függvénye:

$$\xi = th \left( \frac{zF \cdot \psi_0}{4RT} \right).$$

ψ<sub>Stern</sub> a lg W - lg (c<sub>elektrolit</sub> / M) függvény ismeretében a következők szerint számolható:

$$m = \frac{2,15 \text{ nm}^{-1} \cdot a}{z^2} \cdot \gamma^2,$$



ahol  $\gamma$  az ún. redukált Stern-potenciál függvénye:

$$\gamma = \text{th} \left( \frac{zF \cdot \Psi_{\text{Stern}}}{4RT} \right).$$

Az egyenletekben, korábban még nem definiált paraméterek:

A – effektív Hamaker-állandó,  $3 \cdot 10^{-20}$  J

z – koaguláltató ion töltésszáma

F – Faraday-állandó, 96485 C/mol

$\epsilon_0$  – a vákuum permittivitása,  $8,85 \cdot 10^{-12}$  (A s)/(V m)

$\epsilon_r$  – relatív permittivitás (adott körülmények között (szobahőmérsékleten, híg vizes oldatok) vehető 80-nak)

a – a szolrészecskék mérete (esetünkben 50 nm)

6. Értelmezzék a c.c.c. függését a kation koncentrációjától! A kation töltésszámának hányadik hatványával arányos a kritikus koaguláltató koncentráció ebben a kísérletsorozatban?
7. Értékeljék az eredményeket!

## Ellenőrző kérdések:

1. A DLVO-elmélet szerint milyen kölcsönhatásokkal kell számolnunk diszpergált kolloid részecskék között?
2. Mi a lassú koagulálás, mi a gyors koagulálás, s mi a lassítási tényező?
3. Mi a kritikus koaguláltató koncentráció?
4. Mi a  $2A \rightarrow B$  kinetikailag másodrendű folyamat differenciális és integrált sebességi egyenlete?
5. Mi az abszorbancia, a transzmittancia és a turbiditás? A turbiditás hogyan függ a fényzóró részecskék koncentrációjától és méretétől a Rayleigh-tartományban?
6. Hogyan határozható meg a *regisztrált feszültség – idő* adatokból a redukált turbiditás?
7. Miért szükséges a turbidiméter kalibrációja?
8. Hogyan határozza meg a lassítási tényezőt a redukált turbiditások időfüggése alapján?

Melléklet:  
**Használati utasítás a jelenlegi rendszerhez**

1. A zavarosságmérő feltétellel ellátott spektrofotométert (továbbiakban turbidimétert) és a mérési adatokat gyűjtő számítógépet kapcsolják be. (Ez utóbbi jelenleg 5 – 10 perc alatt töltődik be, és valószínűleg a bejelentkezés után be kell állítani a számítógép idejét.) A turbidiméter lámpájának legalább 20 percet melegeglednie kell, hogy stabil legyen a fénye.
2. Csatlakoztassák egy BNC-csatlakozóval és banándugókkal ellátott vezeték előbbi felét a turbidiméterhez (jobbaldalt, hátul), majd a banándugós végét egy NIUSB-6008-as ADDA konverterhez (pirosat a pirossal, feketét a feketével). Végül a konverter USB csatlakozóját dugják a számítógép egyik USB portjába.
3. Ellenőrizték, hogy a számítógép látja-e a konvertert. Egyrészt a konverter LED-jének zölden kell világítania / villognia. Másrészt, ha elindítják az *NI-DAQmx Base List Devices* programot, akkor az egy eszközt kell, hogy jelezzon az egyik USB portra csatlakoztatva. Ha ez megvan, akkor a QUIT nyomógombbal kiléphetnek ebből a programból.
4. Indítsák el a *NI-DAQmx Base Data Logger* programot. Állítsák be, hogy a *Dev1/ai1* csatornán mérik a jelet, a *Samples per Channel* érték 10, a *Sample Rate* érték 5,0 Hz (5 mért adat másodpercenként), míg a *Chart History* értéke 500 legyen. A program ablakának bal alsó részében látható, hogy a program melyik könyvtárban és milyen néven tárolja a mért adatokat. A mentések a mérés leállításakor automatikusan megtörténnek. *Itt adjanak meg egy olyan file nevet, amelyek alapján megismerik mérési adataikat.* Minden mérésnek ez lesz a neve, csak a file-okhoz tartató dátum és idő értékek alapján tudják megkülönböztetni az adatokat. Ezért fontos, hogy a mérések sorrendje rögzítve legyen a jegyzőkönyvükben.
5. A mérési adatok rögzítése a *NI-DAQmx Base Data Logger* program ablakának bal felső részén található NYÍL megnyomásával indítható, ill. az előbbi mellett levő STOP megnyomásával leállítható (és elmenthető).
6. A mérési adatok a kísérletek végén átmásolhatók pl. egy pendrive-ra, s pl. Exel-ben adatfile-ként megnyithatók. A file-ban egy fejléc után *X\_Value – Untitled* adatpárokat látnak, ahol az *X\_Value* az idő (másodpercben) és az *Untitled* a *turbiditással arányos konvertált feszültség (voltban)*.
7. A turbidiméteren állítsák be a mérések hullámhosszát (500 nm) a fotométeren kiálló turbidimetriás feltét (és küvettatartó) melletti hullámhossz választóval.
8. Állítsák be a mérési módot *Transzmittancia%*-ra és az erősítést 100×-ra (a zavarosságmérés mintha 100× erősített látszólagos transzmittanciamérés lenne).
9. A fotométeren kiálló turbidimetriás feltét alatti billenőkapcsolóval zárják a fényutat, és a ZERO szabályozóval (a kijelző panel alatt) állítsanak be 0,0 *látszólagos transzmittanciát*, azaz 0,0 turbiditást.
10. Egy tiszta, száraz küvettába mérjenek be 4,00 cm<sup>3</sup> szolt, s tegyék a küvettatartóba. A küvetta egyik oldala teljes felületével érintkezzen a küvettatartó oldalfalával, így a küvetta helyzete reprodukálható(bb) lesz. A továbbiakban használják mindig ugyanazt a küvettát, s mindig a jobb oldali tartóba tegyék a feliratos felével előre. Tolják be a küvettát a fényútba.
11. A billenőkapcsolóval nyitva a fényutat, állítsanak be 100,0 *látszólagos transzmittanciát* (100,0 turbiditást) a fotométer jobb oldalán levő erősítő gombok (COARSE – durva és FINE – finom gombok) segítségével.