

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

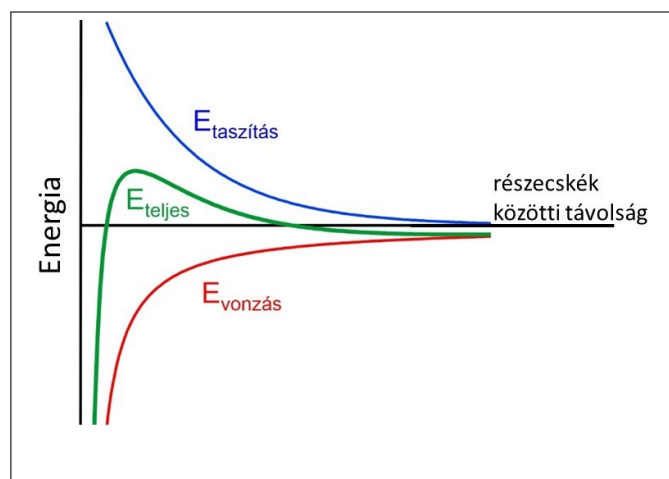
1.1. Alapfogalmak

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, és ún. mikro (vagy nano) fázisokat alkotnak. Ez lehet gáz, folyadék vagy szilárd fázis is. A diszperziós kolloidokban ezek a mikrofázisok vannak egyenletesen elosztatva (diszpergálva) egy folytonos közegben. Ha a közeg folyadék 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), melyet sok különböző hatás is elősegíthet (pl. koagulátorok adagolása, hőmérséklet változtatása, mechanikai hatás stb.)

1.2. A koagulálás elméleti háttere

A koagulálás sebességét a részecskék ütközésének gyakorisága és a részecskék kölcsönhatása határozza meg. Az azonos töltésű kolloid részecskék között mindig fellép egy elektrosztatikus (Coulomb-féle) taszítás, ami a részecskék egymástól való távolságának négyzetével fordítottan arányos, valamint egy van der Waals-féle vonzás a diszperziós erők miatt, ami a részecskék egymástól való távolságának hatodik hatványával fordítottan arányos (1. ábra). Tipikus részecsketávolságok (≥ 5 nm) esetén a kölcsönhatások eredője taszító jellegű. Ugyanakkor, ha a szol részecskéi olyan közel tudnak kerülni egymáshoz ($< 1 - 2$ nm), hogy a diszperziós vonzóerők túlkompenzálják az elektrosztatikus taszítást, a két részecske összetapad. Ha az ütközések nagy hányada vezet összetapadáshoz, a szol koagulál. A fentiek szerint a szol részecskéinek felületi töltése (pontosabban az egységnyi felületre eső töltés, azaz a felületi töltéssűrűség, σ) alapvetően befolyásolja a szol stabilitását; nagy felületi töltéssűrűség nagy stabilitást jelent. Mind a vonzóerők, mind a taszítóerők több tényezőtől is függenek (részecskeméret, elektrolit koncentráció, diszperziós közeg stb.), ennél fogva az eredő görbe alakja is más és más.

Amíg a részecskék összetapadásának valószínűsége kicsi, a szol kinetikailag stabil. Ekkor a teljes energiában maximum alakul ki (potenciálisenergia-gát az 1. ábrán), s értéke $E_{\text{teljes}} \geq 10k_B T$ (ahol k_B Boltzmann-állandó és T termodinamikai hőmérséklet), azaz a hőmozgás energiájánál nagyságrendileg nagyobb. Közel 150 éves kísérleti tapasztalat, hogy elektrolitok hatására a szol koagulál, melynek sebessége egyaránt függ az elektrolit tulajdonságaitól és annak koncentrációjától (valamint a diszperzió közegétől is, de ezt a hatást a gyakorlat során nem vizsgáljuk). A diszpergáló közeg elektrolitkoncentrációjának változásával a taszító- és vonzóerők aránya változik, így a teljes energia távolságfüggése is (2. ábra). Ha a szolhoz egyre



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

nagyobb koncentrációban adjuk egy elektrolit oldatát, a koaguláció sebessége egyre jobban nő, mert egyre nagyobb azon ütközések száma, melyek összetapadáshoz vezetnek (2. ábra, 1–3 görbék csökkenő potenciálgáttal). Ennek a sebességnövekedésnek a felső határa, amikor diffúziókontrollálttá válik a folyamat, azaz a részecskék véletlenszerű mozgása során bekövetkező minden ütközés összetapadást eredményez (2. ábra, 4. görbe, potenciálgát nélkül). Ennél nagyobb elektrolit koncentráció alkalmazása esetén már nem változik a koagulációs sebessége. A lassú (elektrolitkoncentráció-függő, 2. ábra, 1–3 görbék) és a gyors (elektrolit koncentrációtól már független, 2. ábra, 4–5 görbék) koagulálási szakaszokat elválasztó elektrolit koncentrációt hívjuk kritikus koagulálató koncentrációnak (*c.c.c.*). A kolloid rendszerek lényegi tulajdonságai pont a diszpergált részek méretében és szeparáltságában rejlenek, így a *c.c.c.* ismerete alapvető fontosságú az adott rendszerre nézve.

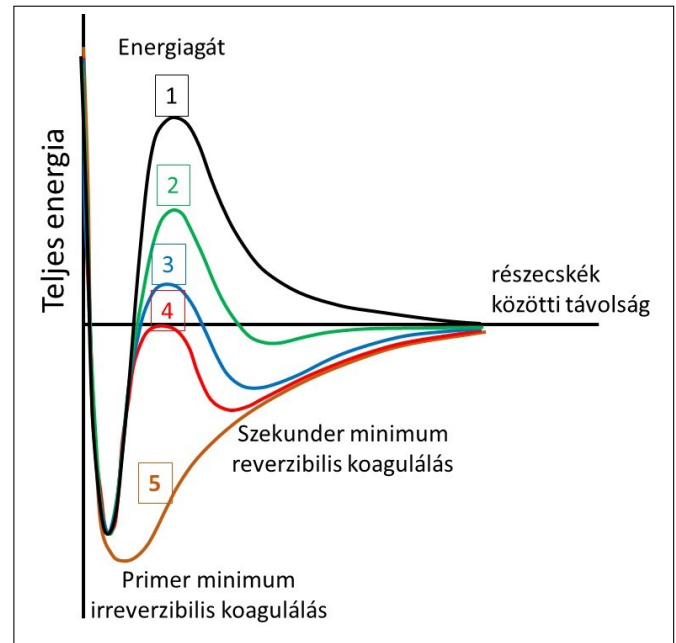
Az előzők szerint egy stabil szol részecskéinek felülete elektromosan töltött. A kicsapáshoz használt elektrolit azon ionját, melynek töltése a részecskék felületével ellentétes előjelű, ellenionnak nevezzük.

Ahogy már említettük, régi kísérleti tapasztalat, hogy egy adott szol esetén a *c.c.c.* értéke nagyságrendileg változik az ellenion töltésétől (z) függően. Az ezt leíró egyenlet a Schulze–Hardy szabály néven ismert:

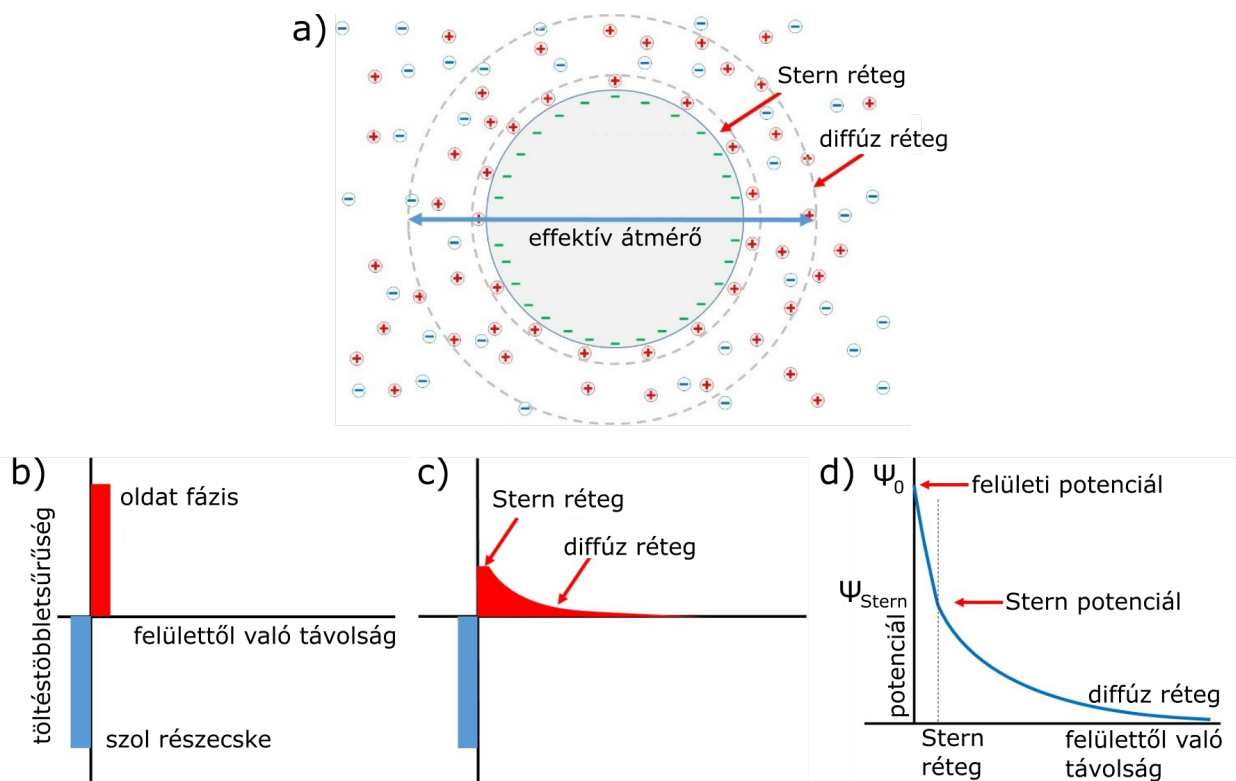
$$c.c.c. \propto \frac{1}{z^6}, \quad (1)$$

azaz nagyobb ellenion töltéshez kisebb *c.c.c.* tartozik. Ezen tapasztalat értelmezésére dolgozták ki a DLVO-elméletet (Derjaguin, Landau, Verwey és Overbeek), mely a van der Waals-féle vonzóerők és az azonos töltésekből eredő elektrosztatikus taszítóerők együttes hatását írja le vékony folyadék rétegen (a diszperziós közegen) keresztül. (Az 1. és a 2. szemantikus ábrák ezen elmélet alapján készültek.) Az elmélet hiányossága, hogy szigorúan véve csak olyan elektrolitokra érvényes, melyekben $|z_{an}| = |z_{kat}|$, továbbá nem számol az ionok szilárd felületen való adszorpciójával.

Nagyszámú kísérleti tapasztalat mutatja, hogy az (1) egyenlet nem általános érvényű, a hatványkitevő (z^{-6}) egy határesetnek tekintendő, mely csak akkor igaz, ha a részecskék felületi töltéssűrűsége viszonylag nagy ($0,1 \text{ C/m}^2$) és lokalizált. A valóságban, amikor a szolhoz elektrolitoldatot adunk, az ellenionok – az elektrosztatikus vonzás miatt – pillanatszerűen adszorbeálódnak a felületre (3a ábra, kationok a részecske felületén), mely egy éles átmenetet jelent a töltéssűrűség előjelében (3b ábra). Ezt követően az oldatfázisban levő ionok bizonyos mértékig rétegszerűen rendeződnek a szol részecske körül; a rendezettség mértéke a diffúzió következtében a távolsággal exponenciálisan csökken (3a ábra, diffúz réteg), és ennek megfelelően alakul a töltéseloszlás is (3c ábra). Összességében tehát a szilárd részecske felületi töltéssűrűsége csökken és egy effektív felületi töltéssűrűséggel számolhatunk, melyre $\sigma_{\text{eff}} < \sigma$. A töltéssűrűség első közelítésben arányos a potenciállal, mely tehát az első, adszorbeált rétegben (Stern réteg) meredeken és lineárisan, majd a diffúz rétegben (kevésbé meredeken és) exponenciálisan csökken a távolsággal (3d ábra). A részecskék közötti taszítás tehát a részecskék felületén kialakuló elektromos kettősréteg töltésének és vastagságának függvénye. Minél diffúzabb az elektromos kettősréteg (azaz minél nagyobb σ_{eff} értéke és minél hosszabb távú annak lecsengése), annál stabilabb a szol. Összességében tehát, ha az ellenionra $|z|$ nagy, a felületi adszorpció jelentős töltéssűrűség- és potenciálcsökkenést eredményez, a kettősréteg vastagsága drasztikusan lecsökken, és a 2. ábrán bemutatott potenciálgát már kis elektrolit koncentráció esetén eltűnik, azaz a szol gyorsan koagulál. A fentebb leírt folyamatok figyelembe vételével elméleti úton is belátható, hogy a



2. ábra. Kolloid részecskék közeledésekor kialakuló potenciálisenergia-változás különböző elektrolit koncentrációk esetén, mint a taszító és vonzó kölcsönhatások eredője.



3. ábra. **a)** Elektrolit oldatban kialakuló elektromos kettősréteg vázlata egy negatív felületi töltésű szol részecske körül. A kis körök a szolvatált (hidratált) ionokat jelentik. **b)** és **c)** A kialakuló töltéstöbbletsűrűség eloszlása. **d)** Az elektromos kettősréteg potenciáeloszlása.

c.c.c. az (1) egyenlettől eltérő módon, kevésbé függ az ellenion töltésétől (hiszen maga a becslhető *c.c.c.* is jelentősen lecsökkent, így további nagymértékű csökkenésre kevésbé van lehetőség). Tehát a *c.c.c.*-nek az ellenion töltésétől való függését vizsgálva információt nyerhetünk arról, hogy a vizsgált rendszerben σ_{eff} mennyiben tér el σ -tól, melyet az elektrolitmentes szolra állapíthatunk meg.

Az (1) egyenlet szerinti hatványkitevőt kisebb mértékben, de az is befolyásolja, hogy a gyakorlatban alkalmazott elektrolitokra $|z_{\text{an}}| \neq |z_{\text{kat}}|$. Ez az ionerősség befolyásolásán keresztül fejt ki hatását, melyet a gyakorlat során nem vizsgálunk.

1.3. A koagulálás sebessége

A koagulálás sebességét az egymástól független részecskék számának (koncentrációjának) időbeli változása alapján mérhetjük. A kolloid rendszerek jellemző tulajdonsága, hogy szórják a fényt, melynek módja és mértéke a részecskék mérete alapján különböző. A szóródó fény λ hullámhosszánál nagyobb (pl. esőcseppek, levegőbuborékok egy oldatban) részecskéken Mie-szóródás, λ -val összemérhető nagyságú részecskéken (pl. vízben elkevert néhány csepp tej) Tyndall-szóródás, míg λ -nál sokkal kisebb részecskéken Rayleigh-szóródás (pl. az ég kék színe) figyelhető meg.

A kémiai analízis során gyakran látható fénnyel dolgozunk ($380 < \lambda < 750\text{nm}$), így kis méretű szol részecskék (sugár, $r < \lambda/10$) esetén Rayleigh-szórást mérünk, melynek mértéke (a rendszer zavarossága/turbiditása, τ) arányos a fényszóró részecskék számával (koncentrációjával, c) és a részecske V térfogatának négyzetével. Ezen arányosságok szigorúan véve csak meghatározott részecskeméretig érvényesek, és abban az esetben, ha tömör halmazok keletkeznek. Ugyanakkor a tapasztalat azt mutatja, hogy megfelelő kísérleti körülmények között – azonos szol, azonos koagulumstruktúra keletkezése – egy diszperzió turbiditásának időbeli változása jól használható a kinetikai folyamatok nyomon követésére. Azonos kísérleti körülmények között a koagulálási sebességek aránya meghatározható a turbiditás időbeli változásának követésével.

A zavarosság-mérés (turbidimetria, nefelometria) elve hasonló a folyadékokban történő fényabszorpció méréséhez. A küvetta helyezett mintára monokromatikus elektromágneses sugárzást bocsátunk (4. ábra, I_{be}). Amennyiben a minta homogén (azaz fényszóró részecskéket nem tartalmaz), mérjük a mintán 180° -os szögben áthaladt fény intenzitását (4. ábra, $I_{át}$). Ezek alapján a műszer általában transzmittanciát (T) vagy abszorbanciát ($\mathcal{A}$) számol:

$$T = \frac{I_{át}}{I_{be}} \quad \mathcal{A} = -\lg T (= pT) = \lg \frac{I_{be}}{I_{át}} \quad (2)$$

A fentiekkel ellentétben a turbidiméterek egy kolloid (fényszóró) rendszer esetén nem a beeső fény irányához képest 180° -ban áthaladt fény intenzitását mérik, hanem egy attól eltérő (pl. 90° -os) szög alatt szóródó fény intenzitását (4. ábra, $I_{szórt}$), melyből turbiditást határoznak meg:

$$\tau \propto \frac{I_{szórt}}{I_{be}} \quad (3)$$

A turbidiméterek drágák és a gyakorlat során mérendőnél jóval több információt szolgáltatnak. Éppen ezért a gyakorlat során nem egy hagyományos turbidimetriás mérést kell végrehajtani. Egy spektrofotométert kell használni, mely 180° -os geometria alatt mér. A kolloid részecskéken történő fényszórás hatására hasonló módon csökken $I_{át}$, mintha fényelnyelő molekulák lennének a fényútban, csak a fotonok most nem elnyelődnek, hanem oldalirányban szóródnak, így nem jutnak el a detektorig. Ez azt is jelenti, hogy míg egy turbidiméterben a fényszóró részecskék koncentrációjának növekedése $I_{szórt}$ (és így τ) növekedését eredményezi, addig a fotométerben $I_{át}$ csökken, és ez okozza $\mathcal{A}$ növekedését. Annak érdekében, hogy a gyakorlaton mérendő mennyiséget egyértelműen megkülönböztessük a hagyományos abszorbancia és a turbiditás fogalmától, látszólagos abszorbanciaként fogjuk azt kezelni ($\mathcal{A}_{látsz}$).

1.4. Kinetikai megfontolások

A vizsgált koagulációs folyamat valójában rendkívül összetett, mert egy kedvező esetben sem tökéletesen monodiszperz a rendszer, hanem a szolt szűk méreteloszlású részecskék alkotják. A koaguláció elején, ahol még gyakorlatilag csak ezen monomerek vannak jelen, a legjellemzőbb folyamat a dimerképződés. A valószínűségben, amint a dimerek száma nő, ezek is összetapadhatnak egymással, illetve monomer–dimer kölcsönhatás is lehetséges. A részecskék méretének növekedésével a lehetséges kölcsönhatások típusa ugrásszerűen nő. Ezt a gyakorlat során nem tudjuk figyelembe venni, ezért a mért értékekből közvetlenül nem határozunk meg kinetikai jellemzőket a koagulálásra nézve, hanem arányokkal fogunk dolgozni.

Kinetikai kezelés szempontjából egyszerűsítsük le a folyamatot. A koagulálás kezdeti szakaszában a legvalószínűbb folyamat a $2A \rightarrow B$ egyenlettel leírható dimerképződés. Erre az elemi reakciónak tekintett lépésére a sebességi egyenlet

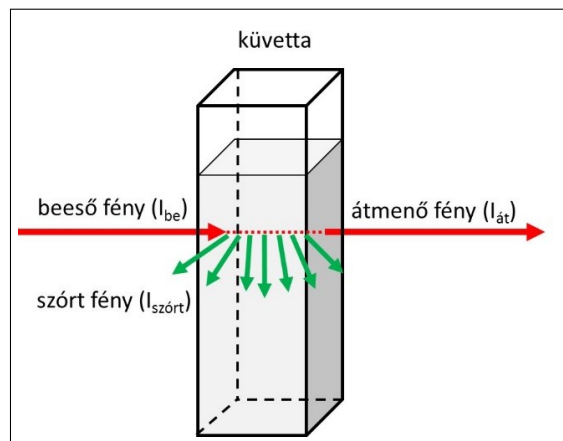
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^2 \quad (4)$$

alakú. Ha a (4) egyenletet változók szerint szétválasztjuk és mindkét oldalt határozottan integráljuk, akkor a

$$v = -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -2kt \quad (5)$$

egyenlethez jutunk, melyet átalakítva bármely t időpontban számolható a monomer részecskék koncentrációja:

$$[A]_t = \frac{1}{2kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad (6)$$

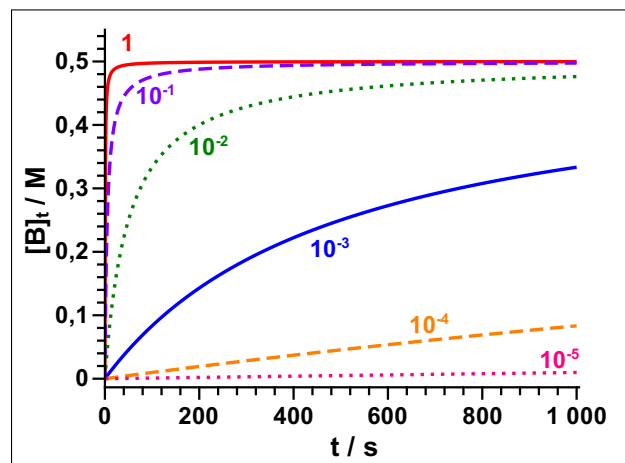


4. ábra. Abszorbancia, transzmittancia, turbiditás.

A sztöchiometria ismeretében a (6) egyenletből $[B]$ növekedését ki tudjuk fejezni. Ez azért lehetséges, mert B pillanatnyi koncentrációját csak az határozza meg, hogy a mérés kezdetén mennyi A volt a rendszerben és ebből mennyi alakult át az idő múlásával B -vé, azaz

$$[B]_t = \frac{[A]_0 - \frac{1}{\frac{1}{[A]_0} + 2kt}}{2} \quad (7)$$

Az 5. ábra $[B]_t$ -nek a (7) egyenlet szerinti változását mutatja azonos $[A]_0$ és eltérő sebességi együttható (k) értékek esetén. Amint a gyakorlat során látható lesz, ezen görbék lefutása hasonlít a mérendő $\mathcal{A}_{\text{látsz}} - t$ görbékhez, ám azok illesztéséhez mégsem megfelelő. Ennek fő oka, hogy a koagulációs kísérletek során nem $[A]_t$ csökkenésével vagy $[B]_t$ növekedésével arányos a mért jel, hanem a teljes rendszer látszólagos abszorbanciáját ($\mathcal{A}_{\text{látsz}}$) a még jelenlévő A és B részecskék együttesen befolyásolják. Ezen részecskék koncentrációja folyamatosan változik, illetve az idő múlásával a dimerek tovább is nőhetnek, így változik a méreteloszlás és a fényszórás karakterisztikája is. Tehát a mért $\mathcal{A}_{\text{látsz}}$ sok folyamat eredőjeként változik. Ugyanakkor fontos megjegyezni az 5. ábra alapján, hogy a függvény kezdeti szakaszának meredeksége és a függvény görbülete egyértelműen függ k -tól; a továbbiakban ezt a tulajdonságot fogjuk felhasználni a kinetikai információk származtatásához.



5. ábra. A függvényalak változása k [$1/(\text{Ms})$] hatására; $[A]_0 = 1 \text{ M}$.

1.5. A stabilitási arány és annak meghatározása a mért adatsorok alapján

Nagy elektrolit koncentráció esetén a részecskék közötti vonzó hatások az uralkodók, így minden ütközés együttmaradással jár, a szol koagulál. Ez nyilvánvalóan a maximális koagulálási sebességet jelenti, amit Smoluchowski után gyors koagulálásnak nevezünk, és a maximális sebességi együtthatóval (k_{gyors}) jellemzünk. Kis elektrolit koncentráció esetén a részecskék között még fellépnek taszítóerők. A potenciálgát nagysága összemérhető a részecskék kinetikus energiájával, így az ütközéseknek csak egy hányada vezet koaguláláshoz. Ilyenkor lassú koagulálásról ($k_{\text{lassú}}$) beszélünk.

Egy adott kolloid rendszer vizsgálata esetén azt feltételezzük, hogy az elektrolit koncentrációtól függetlenül ugyanazok a folyamatok játszódnak le, csak a szükséges időben van eltérés (azaz csak a sebesség változik). Egy hagyományos oldatfázisú reakció kinetikai vizsgálatát alapul véve azt feltételezzük, hogy a reakció mechanizmusa és rendűsége független a reaktánsok koncentrációjától. Ezek alapján a folyamatok sebességének összehasonlításához elegendő a sebességi együtthatók arányát vizsgálni. Jelen esetben tehát, a kolloid stabilitását a W stabilitási aránnyal (vagy más néven lassítási tényezővel) jellemezzük:

$$W = \frac{k_{\text{gyors}}}{k_{\text{lassú}}} \quad (8)$$

A taszítási potenciál növekedésével (az elektrolit koncentráció csökkenésével) W értéke nő; minél jobban közelít W értéke egyhez, annál instabilabb a diszperzió.

Azonos kísérleti körülmények között (azaz adott szolkoncentráció és mérési elrendezés esetén) a gyors és a lassú koagulálás sebességének aránya meghatározható a diszperziózavarosság időbeli változásának követésével. A korábban elmondottak szerint az $\mathcal{A}_{\text{látsz}} - t$ adatpárokból k nem adható meg közvetlenül, de az 5. ábra alapján kapcsolatban van a mérési adatsor kezdeti meredekségével és görbületével is. Ha ismerjük

a mért $\mathcal{A}_{\text{látsz}} - t$ adatpárokat leíró függvény egyenletét (pl. egy polinomot illesztünk, ha a mechanizmust leíró kinetikai egyenlet nem ismert), annak differenciálásával a folyamat kezdeti sebessége $\left(v_0 = \left. \frac{d\mathcal{A}_{\text{látsz}}}{dt} \right|_{t=0} \right)$ megadható. A stabilitási arány így a

$$W = \frac{v_0 \text{ gyors}}{v_0 \text{ lassú}} \quad (9)$$

módon számítható a mérési adatokból.

Kísérleti eredmények alapján azt találták, hogy $\lg(W)$ értéke széles koncentrációtartományban lineáris kapcsolatban van az elektrolitoldat koncentrációjának tízes alapú logaritmusával:

$$\lg W = tm - m \cdot \lg(c_{\text{elektrolit}}), \quad (10)$$

továbbá W értéke – számítási módjából kifolyólag – kísérleti hibán belül állandó a gyors koagulálást biztosító elektrolit koncentráció felett. Így a kísérleti adatokból felvett $\lg(W) - \lg(c)$ függvények esetén a lassú- és a gyors koaguláció szakaszára illesztett egyenesek metszéspontjából a *c.c.c.* meghatározható.

2. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során egy adott összetételű szolban különböző elektrolitoldatok hatására végbemenő koagulációs folyamatokat kell vizsgálni, és ezek alapján kell meghatározni az eltérő elektrolitok esetén érvényes *c.c.c.* értékeket. Ehhez a szol $\mathcal{A}_{\text{látsz}}$ -ját kell rögzíteni az idő függvényében egy spektrofotométer segítségével. A szol egy poliakrilát alapú vizes latex diszperzió, azaz a részecskék felületi töltése negatív, tehát olyan elektrolitokat kell használni, melyekben az ellenion (azaz a kation) töltése eltérő; így válik ellenőrizhetővé az (1) egyenlet szerinti viselkedés a vizsgált rendszerben.

A spektrofotométert a gyakorlat elején be kell kapcsolni, hogy a fényforrás elérje az üzemi hőmérsékletet a mérések megkezdéséig.

2.1. Híg szol készítése

A kiadott tömény diszperzióból egy 100 cm^3 térfogatú lombikban olyan híg kolloid oldatot kell készíteni, melynek turbiditása kb. 75 NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*). Ehhez először a gépkönyv alapján kalibrálni kell a Hanna turbidimétert. Ezután a kiadott szol mintából $\sim 25 \mu\text{l}$ térfogatot kell 100 cm^3 -re hígítani. Meg kell mérni az így kapott szol "törzsoldat" turbiditását. Ha ez kb. 5 NTU-nál jobban eltér a megadott értéktől, a mérés alapján új törzsoldatot kell készíteni.

2.2. Koaguláció mérése

Három különálló méréssorozatot kell végezni (elektrolitonként egyet-egyet), melyhez a NaCl, CaCl₂ és LaCl₃ törzsoldatok rendelkezésre állnak (esetenként akár több is (NaCl: 0,25 és 4,5 M, CaCl₂: 0,05 és 0,5 M, LaCl₃: 2 mM)). A mérések során a küvettában biztosítandó oldatkonzentrációkat ($c_{\text{küvetta}}$) az 1. táblázatban foglaltuk össze. A mérések megkezdése előtt egy Excel munkalapon ki kell számítani, hogy az adott elektrolit törzsoldatából (c_0) mekkora térfogatot (V_0) kell bemérni, hogy a méréshez használt össztérfogat ($V_{\text{össz}}$) esetén az előírt koncentrációt elérjük. Egy adott mérés esetén azt a törzsoldatot kell választani, melynek koncentrációja lehetővé teszi a pontos térfogatbemérést a rendelkezésre álló automata pipetták segítségével.

A mérések megkezdése előtt, a gépkönyv alapján el kell sajátítani a fotométer kinetikai módban és számítógépről történő kezelését. NaCl elektrolit esetén 3 percig kell mérni 0,5 s-os időfelbontással; CaCl₂ és LaCl₃ esetén ezen értékek rendre 2 perc és 0,2 s. Nagyobb elektrolit koncentrációk esetén előfordulhat, hogy $\mathcal{A}_{\text{látsz}}$ egy idő után jelentősen csökkeni kezd. Ilyen esetekben a mérést nem szükséges az előírt időtartamon keresztül végezni, le lehet állítani. A méréseket 500 nm hullámhosszon kell elvégezni.

1. táblázat. A koagulációs kísérletekhez a küvettában beállítandó elektrolit koncentrációk.

$$c_{0,\text{NaCl}} = \dots \text{ M}, \quad c_{0,\text{CaCl}_2} = \dots \text{ M}, \quad c_{0,\text{LaCl}_3} = \dots \text{ M}, \quad V_{\text{össz}} = 3 \text{ cm}^3$$

Oldat sorszama	NaCl		CaCl ₂		LaCl ₃	
	$c_{\text{küvetta}} / \text{M}$	V_0 / cm^3	$c_{\text{küvetta}} / \text{M}$	V_0 / cm^3	$c_{\text{küvetta}} / \text{M}$	V_0 / cm^3
1	0,100		1×10^{-3}		$0,05 \times 10^{-3}$	
2	0,200		4×10^{-3}		$0,10 \times 10^{-3}$	
3	0,250		8×10^{-3}		$0,20 \times 10^{-3}$	
4	0,500		12×10^{-3}		$0,24 \times 10^{-3}$	
5	0,750		16×10^{-3}		$0,28 \times 10^{-3}$	
6	1,000		20×10^{-3}		$0,32 \times 10^{-3}$	
7	1,250		25×10^{-3}		$0,36 \times 10^{-3}$	
8	1,500		50×10^{-3}		$0,45 \times 10^{-3}$	
9	1,750		0,100		$0,60 \times 10^{-3}$	
10	2,000		0,150		$0,75 \times 10^{-3}$	
11	2,250		0,250		$1,00 \times 10^{-3}$	

A mérések menete a következő. A térfogatmérésekhez automata pipettát kell használni (oldatonként különböző heggyel), és a térfogatot additívnak lehet tekinteni. A mágneses keverőmagot egy tiszta és száraz küvettába kell helyezni, majd desztillált vízzel kb. 2/3-ig kell tölteni. A küvettát a spektrofotométer mágneses keverővel ellátott küvettatartójába kell helyezni, majd be kell kapcsolni a kevertetést. Ennek sebessége akkor megfelelő, ha felülről a folyadék felszínén egy kis örvény látható. Minden mérés esetén megközelítőleg ugyanazt a kevertetési sebességet kell beállítani. A kevertetett küvettára el kell végezni az abszorbancia nullázást, ezt tekintjük háttérnek a további mérések során, hiszen a különböző sóoldatok elnyelése elhanyagolható mértékben tér el a víztől a mérés hullámhosszán. További egyszerűsítés a mérések kivitelezése során, hogy a használandó küvettákat egyformának tekintjük és nem végzünk küvetta korrekciót. Ez többek között azért engedhető meg, mert nem az abszolút értékére van szükség a kiértékelés során, hanem annak időbeni változására.

Az abszorbancia nullázása után egy tiszta és száraz küvettába bele kell helyezni egy száraz keverőmagot. Ebbe kell bemérni a megfelelő törzsoldat kiszámított térfogatát, majd annyi vizet kell hozzáadni, hogy a küvetta tartalma $1,5 \text{ cm}^3$ legyen. Amikor a fotométert vezérlő programon minden paraméter beállításra került, egy gyors mozdulattal $1,5 \text{ cm}^3$ térfogatú szol törzsoldatot kell adni a küvetta tartalmához, zárni kell a fotométer mintaterét és el kell indítani a kinetikai mérést. Ideális esetben ez a mozdulatsor néhány másodpercet vesz igénybe, így ezen mérési pontok nem jelennek meg a $\mathcal{A}_{\text{látsz}} - t$ görbéken. Ez a kiértékeléskor nem jelent komoly problémát, mert a küvettában történő keveredés is időt igényel. Mindazonáltal törekedni kell a mérés lehető leggyorsabb elindítására, hogy az adatsorok összehasonlíthatóak legyenek. Két mérés között a küvettát és a mágneses keverőt el kell mosni, acetonnal le kell öblíteni és hagyni kell megszáradni. A száradás ideje alatt egy másik küvettával és keverőmaggal kell folytatni a mérési sorozatot.

A méréseket a NaCl-oldattal kell kezdeni a növekvő koncentráció szerint sorban haladva, majd a CaCl₂-oldattal kell folytatni és a LaCl₃-oldattal befejezni. Ha egy mérés egyértelműen hibás, akkor azt meg kell ismételni; minden sikeres mérést csak egyszer kell végrehajtani. A mérési adatállományt minden mérés végeztével el kell menteni. A koaguláció következtében $\mathcal{A}_{\text{látsz}}$ nő az idő előrehaladtával, mely növekedés mértéke egyre markánsabb az elektrolit koncentrációjának, illetve az ellenion töltésének növekedésével.

2. táblázat. Az illesztett polinom és annak deriváltja.

Polinom	független változó kitevője	0	1	2	3	4	5	6
	együttható adott kitevő esetén							
Első derivált	független változó kitevője	0	0	1	2	3	4	5
	együttható adott kitevő esetén							

3. A mérési adatok kiértékelése

1. A $\mathcal{A}_{\text{látsz}} - t$ adatpárokat ábrázolni kell, és az egy kationhoz (méréssorozathoz) tartozó eredményeket közös ábrán kell feltüntetni. Röviden értelmezni kell az adatsorok közötti trendet. Továbbá a különböző elektrolitok esetén kapott ábrákat össze kell hasonlítani, és a hasonlóságokat / különbségeket magyarázni kell.

A kiértékelés további lépéseiben külön kell kezelni az eltérő elektrolitot tartalmazó rendszereket.

2. A stabilitási arányok meghatározásához először az adatsorokat leíró függvényeket kell megkeresni. Mivel a koagulálási folyamatok pontos kinetikai modellje a gyakorlat során nem ismert, minden adatsorra külön-külön el kell végezni egy polinomillesztést (pl. Excel trendvonal, QtiPlot, Origin stb.). Jelen kísérleti körülmények között az oldatok keveredése kb. 5 s-ot vesz igénybe, így a mért adatsorok esetén ezt a tartományt nem szabad illeszteni. Tapasztalatok szerint kis sókoncentrációk esetén az adatsorok meredeksége és görbülete csekély, így ebben a tartományban kis foksámú polinomokkal célszerű próbálkozni, és az illesztésnek az adatsor lehető legnagyobb részére ki kell terjednie. Közepes és nagy sókoncentrációk esetén egy ötöd / hatod fokú polinom illesztése megfelelő, ennél nagyobb foksámok használatára nincs szükség. Amennyiben a megfelelő illesztéshez szükséges, az adatsor görbülő és maximumot mutató része utáni hosszabb stagnáló, vagy csökkenő rész illesztése nem szükséges; megfelelő kiértékeléshez az adatok kezdeti szakaszát (azaz a felfutó részt és a görbületet) kell jól leírnia a polinomnak. El kell készíteni a polinomillesztéshez tartozó ábrát is; szükség esetén – a jobb átláthatóság érdekében – az eredményeket külön-külön is lehet ábrázolni. A polinomok egyenleteit is meg kell adni.
3. A stabilitási arányok meghatározásának következő lépése, hogy minden elektrolit koncentráció esetén meg kell határozni a koagulálás kezdeti sebességét (v_0). Ehhez az illesztett polinomok első deriváltját kell megadni (lásd *Függelék: Függvény inflexióspontjának meghatározása*), majd ennek függvényértéket kell $t = 5$ s esetén kiszámítani (az ezelőtti adatok a keveredés tökéletlensége miatt nem kiértékelhetők). A nagy számú mérési adatra való tekintettel célszerű a deriválást és a behelyettesítést is egy táblázatkezelő programban végezni, melyhez az adatok a 2. táblázat szerint foglalhatók össze minden polinom esetén.
4. Az előzőek alapján meghatározott kezdeti koagulálási sebességekből ki kell számítani a stabilitási arányokat, és az eredményeket a 3. táblázat szerint kell feltüntetni.
5. El kell készíteni a $\lg(W) - \lg(c_{\text{elektrolit}}/M)$ ábrákat és meg kell határozni az adott elektrolit esetén

3. táblázat. A stabilitási arány elektrolitkoncentráció-függése. v_0 mértékegységét (?) a polinomillesztés alapján kell megadni.

$c_{\text{elektrolit}}/M$	$\lg(c_{\text{elektrolit}}/M)$	$v_0/?$	W	$\lg(W)$

érvényes *c.c.c.* értéket és annak szórását; a szórásterjedés szabályait a *Függelék* szerint kell figyelembe venni.

A *c.c.c.* értékeket irodalmi adatok alapján értelmezni kell; meg kell adni az irodalmi adat forrását is.

6. Az egyes ionokra vonatkozó *c.c.c.*-k, valamint a lassú koaguláció tartományában felvett $\lg(W) - \lg(c_{\text{elektrolit}}/M)$ függvények meredekségei (m) alapján, a DLVO-elméletből levezetett egyenletek segítségével az alábbiak szerint ki kell számítani a felületi potenciál (ψ_0) és a Stern-potenciál (ψ_{Stern}) értékeket minden vizsgált rendszer esetén; az egyenletekben nem definiált paraméterek az alpont végén kerülnek felsorolásra.

(a) Felületi potenciál meghatározása *c.c.c.*-ből

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

ahol ξ az ún. redukált felületi potenciál (*th* a tangens hiperbolikus függvény; ezt és ennek inverzét is képes számítani az Excel):

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

(b) Stern-potenciál számítása m alapján

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

ahol γ az ún. redukált Stern-potenciál (*th* a tangens hiperbolikus függvény; ezt és ennek inverzét is képes számítani az Excel):

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

Behelyettesítendő paraméterek:

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

z koaguláltató ion töltésszáma

F Faraday-állandó, 96485 C/mol

ϵ_0 vákuum permittivitása, $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ (A s)/(V m)}$

ϵ_r relatív permittivitás (az adott körülmények között (szobahőmérsékleten, híg vizes oldatok)) vehető 80-nak

a a szolrészecskék mérete (átmérője, esetünkben kb. 80 nm)

7. Egy ábra segítségével be kell mutatni, hogy a vizsgált rendszerre érvényes-e a Schulze–Hardy szabály? Az esetleges eltérés okát a fentiek alapján röviden indokolni kell.

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 koagulálási 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 fényszóró részecskék koncentrációjától és méretétől a Rayleigh-tartományban?
6. Egy adott kísérlet esetén a szol mely tulajdonságát követjük nyomon, és ez miben különbözik az előző kérdésben felsorolt mennyiségektől?
7. Hogyan határozza meg a lassítási tényezőt az $\mathcal{A}_{\text{látsz}}$ időfüggése alapján?
8. Hogyan készíti elő a küvétát a méréshez és hogyan indítja koagulálást, ha a folyamatot 0,250 M NaCl koncentráció esetén kell követnie? A szoltörzsoldat és a NaCl-törzsoldat (3 M) rendelkezésre áll.
9. A mérési adatokra történő polinomillesztést követően a következő egyenletet kapta:
$$\mathcal{A}_{\text{látsz}}(t) = -3,17 \cdot 10^{-32} t^6 + 1,97 \cdot 10^{-26} t^5 - 5,06 \cdot 10^{-21} t^4 + 7,10 \cdot 10^{-16} t^3 - 6,14 \cdot 10^{-11} t^2 + 3,31 \cdot 10^{-6} t - 3,17 \cdot 10^{-32} t^6 + 0,06$$

Mekkora $\frac{d\mathcal{A}_{\text{látsz}}}{dt}$ értéke $t = 5$ s-nál?