

Optické vlastnosti koloidních soustav

(fyzikální princip metody měření velikosti částic a zeta potenciálu)

Optické vlastnosti koloidních soustav jsou silně závislé zejména na fyzikálních vlastnostech koloidních částic - zejména jejich velikosti, elektrické vodivosti a vlastní absorpci světla látkou tvořící disperzní fázi. Z jevů spojených s interakcí světla s koloidními soustavami poskytují nejvíce informací rozptyl a absorpce světla, proto se dále budeme zabývat pouze těmito jevy. Čistý rozptyl světla nastává za podmínky, že vlnová délka světla λ je podstatně větší, než koloidní částice v soustavě (o poloměru r), tedy platí-li podmínka $\lambda \gg r$. Je-li tomu naopak, dochází přednostně k odrazu světla a pak pozorujeme zákal (hrubě disperzní soustavy). Klasickou teorii statického rozptylu světla za uvedené podmínky $\lambda \gg r$ vypracoval Rayleigh. Podle této teorie na základě představy částice jako oscilujícího dipólu, vyzařujícího pohlcenou světelnou energii do všech stran beze změny vlnové délky (rozptyl světla), závisí rozptýlená intenzita světla I_θ jak na elektrických vlastnostech rozptylující částice (polarizovatelnost α), tak na vlnové délce světla a rovněž na pozorovací vzdálenosti R a pozorovacím úhlu θ :

$$\frac{I_\theta}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 R^2} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta)$$

V praxi se ovšem metoda měření statického rozptylu světla pro komplikovaný výpočet rozměru rozptylujících částic neujala, ale je využívána pro určení **molekulové hmotnosti makromolekulárních látek**, protože pro tuto veličinu získáváme ze statického rozptylu světla poměrně jednoduchou rovnici:

$$R_\theta = KcM$$

kde c je koncentrace částic v soustavě a K představuje konstantu rozptylu (ta je určena vlastnostmi měřícího zařízení a vlnové délky světla). Uvedený vztah platí pouze pro ideálně se chovající soustavy, pro reálné se situace komplikuje a rozptýlená intenzita závisí na koncentraci částic komplikovaněji (vyjádřeno pro rozptylový úhel 90°):

$$K'c / R_{90} = 1/M + 2B'c$$

kde veličina B' představuje druhý viriální koeficient soustavy (korekce na její neideální chování). Celé měření se v reálu provádí pro různé rozptylové úhly a pro různé koncentrace,

přičemž výsledná hodnota molekulové hmotnosti se určuje z extrapolace na nulové hodnoty obou proměnných (Zimmova metoda). Pro částice nesplňující podmínku $\lambda \gg r$, ale srovnatelným velikostí s vlnovou délkou použitého světla byla vytvořena nadstavbová teorie (Debye), která ukazuje, že rozptylová křivka již není zrcadlově symetrická a že původní Rayleighovy rovnice stačí upravit vynásobením vhodným korekčním faktorem. Pro ještě větší částice vytvořil novou teorii Mie, který ukázal, že závislost rozptýlené intenzity na úhlu pozorování je již značně nelineární a není prakticky použitelná pro výpočet rozměru rozptylující částice. Navíc závislost na vlnové délce použitého světla rovněž neodpovídá Rayleighovy teorii a příslušná mocnina je menší než 4. Další komplikace přináší elektrická vodivost částic disperzního prostředí, kdy dochází vlivem existence povrchového plasmonu (kolektivní oscilace vodivostních elektronů ve fázi s elmg. vlněním - světlem) k masívní absorpci světla při určitých vlnových délkách, což opět narušuje výše uvedené vztahy mezi rozptýlenou intenzitou světla a dalšími parametry soustavy.

Při obecném rozptylu světla je světlo, rozptýlené od různých částic, v náhodné fázi, takže nedochází k jeho interferenci. Při použití laseru je světlo koherentní a po jeho interakci s částicemi k interferenci dochází. Protože se malé částice v kapalině pohybují díky Brownovu pohybu, mění se vzdálenost, kterou musí urazit rozptýlené světlo k detektoru. Rozptýlené vlnění může interferovat v závislosti na vzdálenosti mezi částicí a detektorem. Výsledkem jsou fluktuace intenzity rozptýleného záření okolo průměrné hodnoty intenzity. Z fluktuací intenzity se získá korelační funkce, která představuje vztah mezi průměrem intenzity v čase $(t + \tau)$ a v čase t . Při velkém τ (zpoždění) jsou $I(t)$ a $I(t+\tau)$ na sobě nezávislé, zatímco při velmi krátkém zpoždění na sobě závislé jsou. V případě kulovitých částic stejné velikosti lze korelační funkci vyjádřit v jednoduchém exponenciálním tvaru:

$$g(\tau) = \exp(-\tau / \tau_c)$$

kde parametr τ_c je úměrný difúznímu koeficientu D částic:

$$\tau_c = \frac{1}{2DQ^2}$$

kde Q je vlnový vektor.

Vynesení $\ln g(\tau)$ proti τ se získá τ_c . Hydrodynamický poloměr částic R je, za použití Stokes-Einsteinovy rovnice pro difúzní koeficient ($D = kT/6\pi\eta a$), dán vztahem:

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta} Q^2 \tau_c$$

V praxi se měří τ_c při různých úhlech rozptylu (různých hodnotách Q) a vynáší se $1/\tau_c$ proti Q^2 , čímž se získává D a odtud R .

Dynamický rozptyl světla

Metoda dynamického rozptylu světla (DLS), nazývaná rovněž jako foton korelační spektroskopie (PCS) je v současné době široce používána pro stanovení velikosti koloidních částic. Obvykle jsou výsledky v přiměřeně dobré shodě s výsledky elektronového mikroskopu. Určité nesrovnalosti ve výsledcích mohou být přisouzeny buď rozdílu mezi hydrodynamickým poloměrem (který může zahrnovat solvatační obal či naadsorbovanou vrstvu na povrchu částic) a skutečným poloměrem nebo změnám ve velikosti částice vznikajícím při přípravě vzorku pro elektronový mikroskop (vysoušení) či změnám pocházejícím od ozařování elektrony. V případě polydisperzních systémů se musí vzít do úvahy pohyb částic rozdílných velikostí a korelační funkce má poté složitější formu.

Získaná průměrná velikost koloidních částic je vážena podle páté mocniny (tzv. Z-average), takže velké částice jsou v této hodnotě velmi nadhodnoceny a dokonce se může u některých přístrojů stát, že frakce malých částic se úplně ztratí ve velké intenzitě záření rozptýleného na větších částicích. Rozsah metody je oproti sedimentačním metodám výrazně jiný - dolní mez se dnes pohybuje okolo 0,5 nm a maximální pak okolo 10^4 nm (větší částice již nepodléhají Brownovu pohybu).

Přítomnost částic disperzní fáze a široce rozvinutého fázového rozhraní v disperzních soustavách podmiňuje zvláštní ráz jejich elektrických vlastností a především vznik tzv. elektrokinetických jevů. Podobně jako malý jednoduchý ion kolem sebe vytváří iontovou atmosféru protiiontů, tak se i kolem nabitě koloidní částice seskupují malé ionty opačného znaménka, takže na povrchu této částice vznikají dvě nabitě vrstvy, tzv. **elektrická dvojrstva**.

První představy o struktuře elektrické dvojrstvy přinesl H. Helmholtz. Představoval si ji jako dvě k sobě přiléhající rovnoběžné desky nabitého kondenzátoru. Jedna deska je tvořena ionty fixovanými na povrchu pevné fáze. Ionty určují potenciál této vrstvy. Druhá deska je tvořena opačně nabitými ionty, které pochází z kapalného disperzního prostředí. Problémem této teorie je fakt, že Helmholtzův model dvojrstvy předpokládal její nehybnost. To není ale možné vzhledem k tepelnému pohybu molekul disperzního prostředí. Helmholtzova teorie byla překonána teorií difúzní dvojrstvy, kterou nezávisle na sobě vypracovali Goüy (1910) a Chapman (1913). Vážným nedostatkem jejich teorie je fakt, že se na ionty vytvářející dvojrstvu pohlíželi pouze jako na bodové náboje. To pak vedlo k výpočtu nesmyslně velkých koncentrací nábojů v blízkosti fázového rozhraní. Korekci provedl v roce 1924 Stern, který zavedl pojem tloušťka adsorbované vrstvy δ (popř. $-d$), která odpovídá přibližně hodnotě iontových poloměrů.

V elektrické dvojrstvě tak lze vymezit dvě základní části. Kompaktní část bližší k povrchu, kde působí adsorpční síly, a vzdálenější difúzní část, kde lze tyto adsorpční síly zanedbat. Vzhledem k povrchovému náboji koloidních částic existuje potenciálový rozdíl mezi jejich povrchem a roztokem. Lze rozlišit dva druhy potenciálových rozdílů. Prvním z nich je elektrochemický potenciál, jehož hodnota je dána celkovým potenciálovým rozdílem mezi povrchem částice a objemem kapaliny. Je

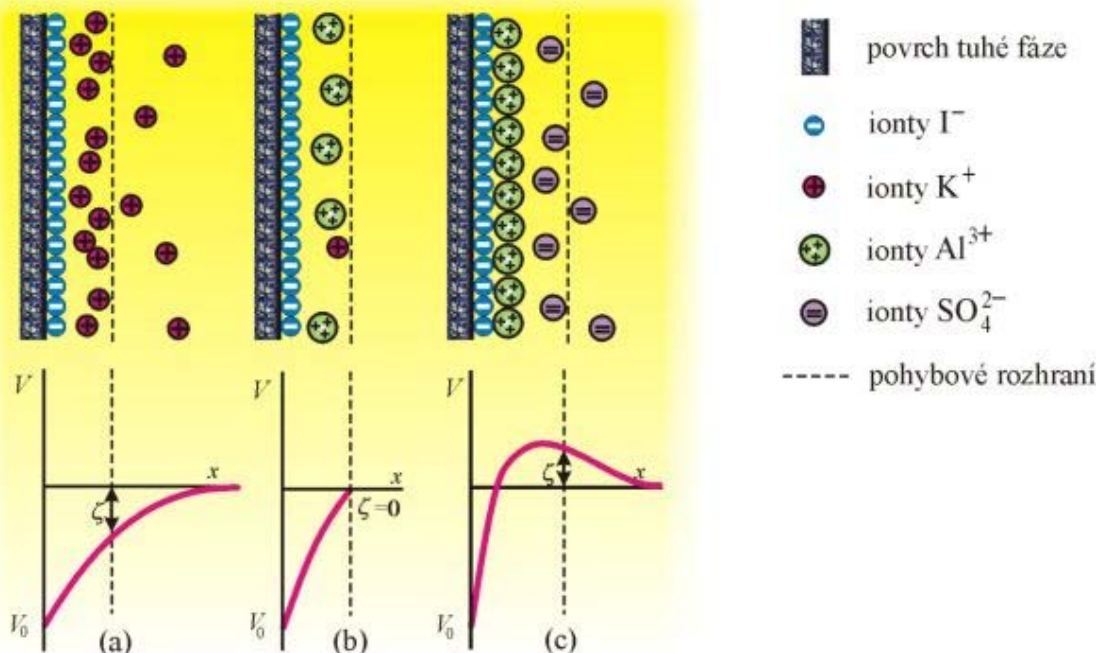
odpovědný za jevy spojené s vedením elektrického proudu a za membránové potenciály. Druhým potenciálem je **elektrokinetický potenciál** (ζ **potenciál**, **zeta potenciál**), jímž se rozumí potenciálový rozdíl mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiiontů poutanou k povrchu částice, tedy na rozhraní mezi kompaktní a difúzní částí elektrické dvojvrstvy. Podle Sterna je první vrstva, a s ní i několik vrstev protiiontů, přitahována k povrchu jak elektrostatickými, tak adsorpčními silami. Část protiiontů tedy zůstává v blízkosti povrchu, ve vzdálenosti řádově 1 až 2 molekulových průměrů, což lze popsat modelem deskového kondenzátoru. V této adsorpční vrstvě dochází k prudkému poklesu elektrického potenciálu. Zbylé protiionty, nutné ke kompenzaci náboje iontů určujících potenciál, vytváří v důsledku tepelného pohybu difúzní část elektrické dvojvrstvy. Ze schématu Sternova difúzního modelu elektrické dvojvrstvy je zřejmé, že celkový potenciálový rozdíl se skládá z poklesu potenciálu ϕ_δ difúzní části dvojvrstvy a z rozdílu potenciálů ($\phi_0 - \phi_\delta$) mezi vrstvami, jež se pokládají za desky modelového kondenzátoru. Po přidavku elektrolytu do systému se bude difúzní vrstva stlačovat a stále více protiiontů se ocitne v adsorpční vrstvě. Zeta potenciál se bude snižovat, až dosáhne téměř nulové hodnoty. Při ředění systému se difúzní vrstva naopak rozšiřuje a zeta potenciál vzrůstá.

Elektrický náboj dvojvrstvy charakterizuje a zároveň ovlivňuje stabilitu koloidních systémů. Zeta potenciál (ζ), který odpovídá náboji difúzní části dvojvrstvy, je právě mírou tohoto náboje, přičemž název elektrokinetický potenciál získal díky existenci tzv. elektrokinetických jevů, tedy kinetických dějů způsobených vlivem elektrického pole na koloidní soustavu. Existují čtyři základní typy elektrokinetických jevů - **elektroforéza**, elektroosmóza, sedimentační potenciál a potenciál proudění. Všechny tyto jevy jsou současně využitelné pro určení hodnoty elektrokinetického potenciálu, nejčastěji se používá elektroforetických měření.

Elektroforéza je jevem, při kterém dochází k pohybu částic disperzní fáze v elektrickém poli. Elektroforetická rychlost v s jakou se částice disperzní fáze v elektrickém poli pohybují se u většiny anorganických solí pohybuje mezi 2 a $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Samotný pohyb dispergovaných částic je pozorovatelný i přímo v ultramikroskopu. Pro výpočet elektroforetické rychlosti odvodili P. Debye a E. Hückel rovnici platící pro ideální kulovité částice s poloměrem r , které se pohybují v elektrickém poli intenzity E/L (kde E je napětí vložené na kyvetu o délce L):

$$v = \frac{2D\zeta E}{3\eta L}$$

kde D představuje dielektrickou konstantu a η viskozitu disperzního prostředí. Tato rovnice tedy umožňuje zjištění zeta potenciálu koloidních částic z měření jejich elektrické pohyblivosti.



Schema elektrické dvojvrstvy a jejího ovlivnění.

Tloušťka dvojvrstvy může být ovlivněna řadou faktorů. Nejdůležitější je *vliv přítomnosti elektrolytů*. Iony z difuzní části elektrické dvojvrstvy, která se pohybuje s okolní kapalinou, přecházejí přes pohybové rozhraní do části lpící na tuhém povrchu. Stlačování dvojvrstvy má za následek pokles elektrokinetického potenciálu. Účinnost iontů při stlačování dvojvrstvy je dána jednak mocenstvím iontů, jednak jejich adsorptivitou; adsorpční vrstvu tvoří protiionty. Při dostatečné koncentraci vhodného elektrolytu je celá vnější vrstva stlačena za pohybové rozhraní; tuhý povrch nemá náboj, je dosaženo izoelektrického bodu. Jak tuhý povrch, tak kapalina jsou v tomto stavu elektroneutrální, elektrokinetický potenciál je roven nule a elektrokinetické jevy vymizí.

Elektrolyt obsahující ion schopný účasti v krystalové mřížce, může změnit hodnotu povrchového potenciálu (V_0). Zbývající ion, jehož náboj je stejný jako náboj protiiontu, může stlačovat elektrickou dvojvrstvu. Při malých koncentracích elektrolytu převládá povrchový účinek iontu, který je schopen zabudovat se do krystalové mřížky. Při větších koncentracích převládá stlačování dvojvrstvy. Proto se přidávkem stále větších množství elektrolytů -potenciál nejprve zvyšuje, dosáhne maxima a potom klesá. Přídavek elektrolytu může vyvolat i změnu znaménka koloidních částic.

Indiferentní elektrolyty, které neobsahují ionty podobné iontům krystalové mřížky koloidní částice, snižují ζ -potenciál v důsledku zvýšení iontové síly roztoku. Vyrůstá koncentrace protiiontů ve vnější vrstvě a dvojvrstva se stlačuje. Většími přidávkami elektrolytu je možno dosáhnout stlačení dvojvrstvy až za pohybové rozhraní a částice se při pohybu vůči kapalně fázi jeví jako elektricky neutrální ($\zeta = 0$, izoelektrický bod).

Vícemocné ionty mohou i změnit znaménko ζ -potenciálu. Např. při přidavku síranu hlinitého k solu AgI stabilizovanému jodidem draselným (ionty Γ^- tvoří první vrstvu na povrchu AgI, vnější vrstva obsahuje ionty K^+ - obr. 1a) dochází k výměně málo vázaných K^+ iontů za ionty hlinité. Při určité koncentraci síranu hlinitého $\zeta = 0$ a systém je v izoelektrickém bodě - obr. 1b. Při dalších přidavcích hlinité soli vzniká na první, záporně nabitě vrstvě adsorpční vrstva iontů Al^{3+} (obr. 1c), která má kladný náboj a přitahuje k sobě záporné ionty - vzniká nová dvojevrstva. ζ -potenciál změnil znaménko, křivka (ζ) prochází extrémem. Vnější, záporně nabitá vrstva se dalšími přidavky opět stlačuje za pohybové rozhraní a ζ -potenciál se blíží nule.

Literatura

1. P. C. Hiemenz : Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker 1986
2. M. Takeo : Disperse Systems, Wiley-VCH, Weinheim 1999
3. Z. Samec, Elektrochemie, skripta PřF UK, 1999