

**Министерство образования и науки
Республики Казахстан
Карагандинский государственный технический
университет
Кафедра ПЭ и Х**

**Тема: *Оптические свойства дисперсных систем.
Оптические методы исследования коллоидных систем.***
Дисциплина: *ELVD физическая и коллоидная химия*

5B070900 “Металлургия”

План лекции:

- 1. Рассеяние света в коллоидных системах. Уравнение Рэля и условия его применимости.
- 2. Абсорбция света. Уравнение Бутера – Ламберта – Бера. Окраска коллоидных систем.
- 3. Оптические методы исследования коллоидных систем.
- 4. Ультрамикроскопия, нефелометрия, турбидиметрия.
- 5. Световая и электронная микроскопия.



1. Рассеяние света в коллоидных системах. Уравнение Рэлея и условия его применимости.

Во всех дисперсных системах наблюдается светорассеяние. Частицы дисперсной фазы рассеивают попадающие на них лучи видимого света. Светорассеяние легко обнаруживается, если через дисперсную систему пропустить интенсивный пучок световых лучей. Наблюдая систему под некоторым углом к направлению лучей падающего света, можно увидеть ярко светящуюся полосу. Это явление называется явлением Тиндаля. В истинных растворах, молекулярных смесях и чистых жидкостях светорассеяние ничтожно, он обнаруживается только специальными приборами. Явление Тиндаля в таких системах не наблюдается, поэтому это явление применяется для определения коллоидного характера системы.

В целом, светорассеяние наблюдается во всех дисперсных системах начиная с грубодисперсных и кончая коллоидными растворами, но отличается механизмом и зависит от размеров частиц дисперсной фазы. Светорассеяние наблюдается только тогда, когда длина световой волны больше размера частицы дисперсной фазы. Например, в грубодисперсных системах, в которых размер частиц больше длины волны падающего на них света, происходит беспорядочное отражение и преломление лучей на границе раздела частиц со средой.

В коллоидных системах размер частиц меньше длины волны падающего света, поэтому лучи не могут отражаться от таких частиц и они невидимы даже в самые сильные оптические микроскопы.

Светорассеяние в коллоидных системах вызвано явлением дифракции луча, благодаря чему лучи света огибают коллоидные частицы и изменяют свое направление, рассеиваясь во все стороны. Интенсивность или яркость рассеянного в результате дифракции луча, проходящего через коллоидную систему, зависит от количества и размеров частиц, а также от длины волны падающего света. Эта зависимость характеризуется уравнением Рэлея:

$$I = I^0 K \frac{v \nu^2}{\lambda^4}$$

I – интенсивность рассеянного света

I^0 – интенсивность падающего света

K – постоянная для данной коллоидной системы, зависит от показателей преломления дисперсной среды

ν - число частиц в единице объема

ν - объем частицы

λ - длина волны падающего света

Для сферических частиц, не проводящих электрический ток, имеющих малый размер по сравнению с длиной падающего света и находящихся друг от друга на большом расстоянии, уравнение Рэлея выглядит следующим образом:

$$I = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 * I^0 \frac{V \nu^2}{\lambda^4}$$

n_1 и n_0 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсной среды.

По уравнению Рэлея интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу коллоидных частиц в единице объема и зависит от размеров коллоидных частиц. Но это уравнение применимо только для коллоидных растворов и не может быть использовано для грубодисперсных систем, потому что это уравнение применимо для частиц, размер которых составляет

не более 0,1 длины световой волны, т.е. для частиц размером не более 40-70 нм. Для частиц большего размера зависимость от длины волны будет в меньшей степени. Когда частицы становятся очень большими, светорассеяние переходит в отражение, которое не зависит от длины волны. Вместе с тем, по мере уменьшения размера частиц интенсивность светорассеяния также падает, поэтому максимальным светорассеянием обладают коллоидные частицы.

Если коллоидная система освещается естественным светом, то рассеянный свет оказывается поляризованным. Степень поляризации зависит от угла, под которым производятся наблюдения. Более полная поляризация происходит тогда, когда наблюдение ведется под углом 90° . Из уравнения Рэлея можно сделать следующие выводы:

1. Для частиц определенного размера интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации золя. Это положение можно использовать для определения концентрации дисперсной фазы с помощью измеренного светорассеяния.

2. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна квадрату объема частицы или для сферических частиц их радиусу в шестой степени. Уменьшение размера частиц при постоянной весовой концентрации золя ведет к уменьшению светорассеяния. Уравнение Рэлея можно представить в виде:

$$I = I^0 v v^2 K$$

Если при постоянной концентрации дисперсной фазы объем частиц за счет дробления уменьшится в X раз, то численная концентрация увеличивается во столько же

раз, а светорассеяние уменьшится столько же раз. Это полностью совпадает с тем, что с чем выше дисперсность золя, тем он меньше рассеивает свет.

При размере частиц, превышающих длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение, интенсивность рассеянного света уменьшается. Коллоидной степени дисперсности соответствует максимальное светорассеяние, поэтому это качество является одним из чувствительных способов обнаружения коллоидной природы системы.

3. Бесцветные коллоидные системы при опалесценции под действием белого света при боковом освещении обнаруживают синеватую окраску. Поскольку величина I обратно пропорциональна длине волны λ , то рассеиваются в основном короткие (синеватые) волны.

Эти коллоидные растворы в проходящем свете окрашены в красноватый цвет, потому что в результате рассеяния синеватые лучи выбывают из спектра. Преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет цвет неба в различное время дня и цвет морской волны. Голубой цвет неба днем объясняется рассеиванием атмосферой Земли коротких волн солнечного света. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется светом прошедшим через атмосферу. Это свойство также используется в световой сигнализации. Больше всего рассеивается синий свет, поэтому при светомаскировке используются синие лампы. Свет от них не виден с большой высоты, потому что проходя через слой частиц пыли, тумана и дыма в атмосфере, он полностью рассеивается. Красный свет, наоборот, плохо рассеивается, поэтому применяется в качестве сигнальных ламп.

4. Опалесценция золей, особенно металлических интенсивнее, чем растворов ВМС из-за большей плотности, следовательно, большего показателя преломления дисперсной фазы золей.

5. Опалесценция истинных растворов незначительна из-за малого объема частиц. Но если использовать лучи с малой длиной волны, например, рентгеновские лучи, то можно наблюдать светорассеяние.

6. Все сказанное относится к рассеянию света бесцветными коллоидными частицами, не проводящим электрический ток. При специфическом поглощении каких-нибудь лучей зависимость интенсивности светорассеяния от длины волны и объема по уравнению Рэлея нарушается, меняется степень поляризации рассеянного света и др. В частице, проводящей электричество, электромагнитное поле световой волны индуцирует электродвижущую силу. В результате чего в провод-

нике возникает переменный электрический ток, как и в самом электромагнитном поле. Следствием этого является преобразование электрической энергии в тепловую. В таких условиях короткие электромагнитные волны практически полностью поглощаются. Это свойство проводников, к которым относятся металлы, является причиной их непрозрачности. Эксперимент показал, что при освещении проводящих электрический ток частиц интенсивность опалесценции с уменьшением длины волны не возрастает, а проходит через максимум, характерный для каждого металла. Кроме того, максимум сдвигается в сторону длинных красных волн при уменьшении степени дисперсности и в сторону коротких синих волн при ее увеличении. Также доказано, что для зольей многих металлов характерны индивидуальные особенности опалесценции.

7. Светорассеяние в коллоидных растворах и связанное с ним изменение окраски называется опалесценцией. Опалесценция внешне похожа на флуоресценцию, однако они имеют разные природы. Флуоресценция явление внутримолекулярное, связанное с избирательным поглощением света флуоресцирующим веществом. Длина волны света, испускаемого веществом всегда больше, чем поглощенного. Флуоресценцию чаще всего вызывает наиболее короткая невидимая часть спектра, а опалесценция наблюдается при освещении коллоида любым светом. Благодаря этому можно отличить флуоресценцию от опалесценции. Если на пути падающего белого света поставить красный светофильтр, пропускающий только длинноволновую часть спектра, то флуоресценция должна исчезнуть, а этот же свет проходя через коллоидный раствор дает светящуюся полосу или явление Тиндаля.

2 Абсорбция света. Уравнение Бугера - Ламберта - Бера. Окраска коллоидных систем.

Когда свет проходит через какое нибудь вещество, он в определенной степени задерживается, поглощаясь этим веществом. Поглощение света зависит от индивидуальных физических и химических свойств вещества и имеет избирательный характер, т.е. каждое вещество поглощает свет определенных длин волн, с чем связана окраска вещества. Ламберт, еще ранее Бугер установили зависимость между интенсивностью прошедшего света и толщиной среды, через которую этот свет прошел:

$$I = I^0 e^{-Kd}$$

I – интенсивность прошедшего через раствор света

I^0 - интенсивность падающего света

K – коэффициент поглощения

d – толщина слоя раствора

e – основание натурального логарифма

Согласно закону Бугера-Ламберта, если толщина слоя среды растет в арифмитической прогрессии, то интенсивность прошедшего света уменьшается в геометрической прогрессии. Другими словами поглощение во всех слоях среды происходит таким образом, что каждый последующий слой поглощает ту же долю проходящего света, что и предыдущий.

Бэр показал, что в растворах с прозрачным бесцветным растворителем свет поглощается только растворенным веществом, т.е. коэффициент поглощения прямо пропорционален молярной концентрации растворенного вещества:

$$K = E \cdot c$$

E – коэффициент светопоглощения на единицу концен.

c - концентрация растворенного вещества

Исходя из этого получается уравнение Бугера – Ламберта – Бэра:

$$I = I^0 e^{-Ecd}$$

Логарифмируя уравнение можно получить:

$\ln I^0 / I$ называется оптической плотностью раствора D или экстинкцией. Выражение I^0 / I называют светопропусканием раствора или относительной прозрачностью раствора. Левая часть следующего выражения называется относительным поглощением раствора:

$$I^0 - I / I^0 = 1 - e^{-Ecd}$$

Если $C=1$ и $d=1$, то $E=0$. Если $E=0$, раствор не абсорбирует свет, в связи с этим интенсивность прошедшего света и уравнение Бугера – Ламберта – Бэра примет следующий вид:

$$I = I^0$$

Закон Бугера - Ламберта - Бэра применим для гомогенных систем. Опыт показал, что для золь с высокой дисперсностью его можно вполне использовать, но в случае низкодисперсных приложении этого закона очень сложен. В коллоидных и дисперсных системах интенсивность падающего света уменьшается не только за счет поглощения, но и за счет рассеяния света частицами дисперсной фазы. Поэтому, применяя уравнение Бугера - Ламберта - Бэра нужно использовать не только коэффициент светопоглощения, но и коэффициент светорассеяния:

$$I = I^0 e^{-(E+A)cd}$$

Белые коллоидные и дисперсные системы не поглощают свет, для них $E=0$, поэтому уменьшение интенсивности света вызвано только светорассеянием.

С явлениями избирательного поглощения и рассеяния

света связана окраска некоторых минералов, например, драгоценных и полудрагоценных камней, самоцветов, содержащих металлические включения с высокой дисперсностью. Например, в естественных рубинах такими примесями являются соединения железа, в изумрудах - соединения хрома. Искусственные рубиновые стекла также представляют собой коллоидные растворы золота в стекле. Оптические свойства рубинов применяются в лазерной технике. Дымчатый кварц, аметист, сапфир представляют собой окрашенные разновидности кварца, где в решетке SiO_2 диспергированы частицы марганца, железа и других металлов. Бесцветные (белые) неметаллические золи, не проявляющие избирательной абсорбции света, в проходящем свете окрашены в оранжевый свет, а в отраженном свете имеют голубоватую окраску. Это явление объясняется светорассеянием и соответствует закону Рэлея.

3. Оптические методы исследования коллоидных систем.

Оптические методы принадлежат к самым распространенным методам исследования состава и структуры веществ и материалов. В коллоидной химии изучается состав и структура не только отдельных фаз, но и межфазных поверхностных слоев и структура дисперсных систем: т.е. определяется

- дисперсность системы (площадь поверхности);
- форма и строение элементов структуры (отдельных частиц);
- пористость, профиль поверхности;
- толщина слоев, их состав и природа сил взаимодействующих компонентов при адсорбции и адгезии;
- структура слоев и ее дефекты;

- механические, электрические и другие свойства.

Исследование поверхностных слоев, определение функциональных групп на поверхности, определение межатомных и межмолекулярных связей проводится традиционными оптическими методами:

- спектроскопия (ИК, УФ, КР);
- рентгенография;
- электронография и др.

В последние годы особое развитие получили работы в области исследования твердой поверхности. В частности, получили развитие методы, основанные на зондирующем воздействии на потоков фотонов, электронов, ионов, нейтральных частиц, электрического и магнитного полей и др. Все эти изучения вызывают эмиссию вторичных частиц: электронов, ионов, фотонов или нейтральных атомов, передающих информацию о поверхности соответствующему детектору.

Методы анализа поверхности классифицируют в соответствии с природой зондирующего воздействия и эмитируемых частиц. На основе анализа последних можно получать информацию:

- о природе молекул и атомов, находящихся на поверхности;
- их пространственном и энергетическом распределении;
- и о количестве, которое используется для установления состава, прочности связей и взаимного расположения атомов на поверхности.

Недостатком этих методов является их разрушающее действие на образец, который раскаляется в ходе исследования. Наибольшее распространение получили следующие методы:

- вторично-ионная масс-спектрометрия (поток ионов вызывает эмиссию ионов);

- электронная спектроскопия (поток электронов вызывает эмиссию электронов);
- полевая ионная микроскопия (ионизация и испарение атомов поверхности под действием электрического поля) и др.

Оптических методов, предназначенных для исследования поверхностных слоев на границе с жидкостью немного, что связано с невозможностью сохранения жидкого состояния в условиях высокого вакуума. Одним из информативных методов исследования является метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения, спектры которого позволяют определить величину адсорбции, толщину слоя, его анизотропию и установить закономерности их изменения.

В коллоидной химии рассматриваются оптические методы используемые в дисперсионном анализе для определения:

- формы и размера частиц;
- удельной поверхности;
- концентрации дисперсной фазы.

К ним относятся:

- световая и электронная микроскопия;
- методы, основанные на рассеянии лучей (ультрамикроскопия, турбидиметрия, нефелометрия);
- методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей и электронов (рентгенография, электронография);
- метод двойного лучепреломления и др.

Грубые дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пы-ли, пены) обычно исследуются с помощью светового микроскопа. К часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся ультрамикроскопия, нефелометрия, турбидиметрия и электронная микроскопия.

4. Ультрамикроскопия, нефелометрия, турбидиметрия. В основе методов ультрамикроскопии, нефелометрии и турбидиметрии лежит явление светорассеяния дисперсными системами. Ультрамикроскопия от обычной микроскопии отличается тем, что исследуемый объект (дисперсная система) освещается сбоку мощным потоком света. С помощью обычного микроскопа наблюдается свет, рассеянный отдельными частицами, взвешенными в среде с другим показателем преломления. В принципе работа сводится к наблюдению конуса Тиндаля под микроскопом. В связи с более высокой интенсивностью падающего света по сравнению с интенсивностью рассеянных лучей, главным условием наблюдения частиц в микроскопе является отсутствие распространения падающего света в направлении рассеянных лучей. Если даже диаметр частиц будет намного меньше разрешающей силы объектива микроскопа, они будут

казаться светящимися точками на темном фоне. Кажущийся диаметр частицы определяется по сумме ее действительного диаметра и разрешающей силы микроскопа. Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать движение частиц, подсчитывать их число и определять их размер частиц диаметром до 2-3 нм. Кроме среднего размера частиц можно получить представление о форме частиц, например, если частицы в тем-ном поле мерцают, это признак их анизодиаметричности. Чувствительность ультрамикроскопии зависит от интенсивности падающего света и от длины волны, но они ограничены другими факторами, например, опасностью сильного нагревания и разложения образцов, но она может быть использована для исследования любых дисперсных систем независимо от агрегатного состояния фаз.

При ультрамикроскопии необходимо соблюдать следующие:

1. Золь должен быть достаточно разбавленным, чтобы частицы не сливались друг с другом.
2. Частицы не должны быть слишком малы или велики.
3. Коэффициент преломления дисперсной фазы должен сильно отличаться от коэффициента преломления дисперсионной среды.

Подсчитав число частиц n в выделенном объеме V легко найти численную концентрацию ν :

$$\nu = n/V$$

Если известны плотность дисперсной фазы ρ массовая доля золя c , то выполняется следующее равновесие:

$$\nu \rho \nu = c$$

ν - средний объем частицы

Отсюда

$$v = c / \rho v$$

Если частица сферическая, определяется ее радиус:

$$r = \sqrt[3]{3v / 4\pi}$$

Если частица имеет кубическую форму, то определяется размер ее ребра:

$$I = \sqrt[3]{v}$$

Нефелометрический метод исследования основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой и дает возможность определять:

- концентрацию коллоидной системы;
- средний размер коллоидных частиц;
- форму частиц;
- межчастичные взаимодействия и другие свойства дисперсных систем.

Эти особенности нефелометрии характеризуются ее более высокой чувствительностью и точностью, по

сравнению с турбидиметрией. Эти качества нефелометрии обусловлены непосредственным измерением интенсивности рассеянного света, которая мала по сравнению с интенсивностью падающего и проходящего света.

Используемый для этого прибор называется нефелометром. Работа нефелометра основана на сравнении интенсивности света, рассеянного исследуемым золев с интенсивностью света, рассеянного стандартным золев. Для проведения расчетных определений пользуются формулой Рэлея. По этой формуле объединив все постоянные для данного золя в виде K , можно написать:

$$I = K v v^2 I^0 = K v v I^0 = K c v I^0$$

c -объемная концентрация дисперсной фазы в системе.

По этому соотношению видно, что измерив интенсивность рассеянного света, можно определить концентрацию исследуемого коллоида и размеры коллоидных

частиц. Для этого и используются нефелометры.

Для определения размера частиц можно использовать не только рассеивание света системами, но и их способность ослаблять интенсивность проходящего света в результате светорассеяния. Этот способ называется турбидиметрией. Турбидиметрический метод исследования основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Интенсивность падающего света ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой. Преимущества этого метода исследования состоит в простоте измерения. В качестве прибора (турбидиметры) для проведения таких определений можно использовать широко применяющиеся, распространенные фотоэлектроколориметры, предназначенные для определения оптической плотности окрашенных молекулярных растворов. В основу действия таких колоритметров положен принцип уравни-

вания двух сравниваемых световых потоков, проходящих через кюветы с исследуемым и стандартным золями с использованием переменной щелевой диафрагмы.

Турбидиметрический метод имеет небольшую точность, поскольку интенсивность рассеяния определяется по разности двух больших значений интенсивностей падающего и проходящего света. Поэтому метод применяется для зелей, отличающихся сравнительно высокой мутностью.

5. Световая и электронная микроскопия.

Пределы дисперсности, измеряемой визуально (не менее 5 мкм) и оптически (не более 0,5 мкм) не перекрываются и для исследования промежуточной области дисперсности (0,5 - 5 мкм) приходится использовать другие методы. Из всех оптических методов только световая и электронная микроскопия позволяет исследовать наиболее широкий круг дисперсных систем как по дисперсности, так по агрегатному состоянию.

Методы световой микроскопии делятся по способам освещения объектов исследования, но для исследования многих объектов лучше применять микроскопию с использованием падающего света (в отраженном свете). С помощью световой микроскопии проводят дисперсионный анализ порошков, суспензий, определяют линейные размеры зерен, кристаллов, пор, трещин в твердых материалах. При исследовании в проходящем свете применяют иммерсионные препараты или тонкие прозрачные шлифы материала, а в отраженном свете - полированные шлифы. Определение размеров частиц с помощью микроскопа можно проводить разными способами:

- прямым измерением;
- методом сравнения;
- методом счета и др.

При микроскопическом анализе к препарату порошка или суспензии предъявляются следующие требования:

- количество частиц должно быть таким, чтобы контуры их изображения не накладывались;
- должно быть достаточное число частиц, чтобы проба в полной мере отражала состав исследуемой системы;
- частицы должны находиться в одной оптической плотности;
- при приготовлении пробы нельзя допускать седиментационного разделения системы.

При электронной микроскопии вместо световых лучей используется пучок быстрых электронов, что резко увеличивает разрешающую способность микроскопа и дает возможность видеть или фотографировать коллоидные частицы. Ее теоретические основы во многом сходны с теорией световой микроскопии. Устройство электронного микроскопа в основном аналогично устройству обычного светового микроскопа, только в электронном микроскопе вместо оптических проекционных линз (окуляра), оптичес-

кого конденсора и объектива светового микроскопа используются специальные электростатические или электромагнитные проекционные линзы, конденсоры и объективы. В качестве источника электронов применяется электронная пушка, движение пучка электронов которой ускоряется электростатическим полем с разностью потенциалов 30-100 кВ. Наиболее широкое использование получила просвечивающая электронная микроскопия, согласно которой поток электронов, попадая на образец, частично поглощается образцом в зависимости от природы, плотности и толщины исследуемого образца, а затем полученное электронное изображение проходит две ступени увеличения и процируется на флуоресцирующем экране или регистрируется на фотопластинке.

Недостатком электронной микроскопии является слож-

ность подготовки объектов для исследования и необходимость поддерживать в микроскопе высокий вакуум, нельзя наблюдать коллоидную систему как таковую, она должна высохнуть или оставить только отпечаток на реплике (пленка-отпечаток), поэтому можно увидеть лишь частицы, содержащиеся в сухом остатке. В связи с этим, по возможности следует применять и электронную, и световую микроскопию, которые дополняют друг друга.



Контрольные вопросы:

- 1.Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию;
- 2.Классификация коллоидных систем по межфазному взаимодействию;
- 3.Основные свойства дисперсных систем;
- 4.Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем;
- 5.Броуновское движение и диффузия;
- 6.Оптические свойства дисперсных систем: эффект Фарадея-Тиндаля ;
- 7.Поверхностные явления:адгезия и когезия.

Рекомендуемая литература

Основная:

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М. Химия. 1986г;
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.Химия. 1984г;
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. Химия. 1989г;
- 4.
5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М. МГУ. 1982, 1992 гг;
- 6..