

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 03.02.2021 15:24:33
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



Оптические методы анализа коллоидных систем

Методические указания к лабораторным работам
по дисциплине «Коллоидная химия» для студентов
направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология»,
04.03.01 «Химия», 04.05.01 «Фундаментальная химия»

Курск 2016

УДК 541.18 (076.5)

Составитель: Г.В.Бурых

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент С.Д.Пожидаева

Оптические методы анализа коллоидных систем: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Коллоидная химия» /Юго-зап.гос.ун-т; сост.: Г.В.Бурых. Курск, 2016. 19с.: табл.8, рис 1. Библиогр.: с.19

Содержат теоретические сведения и практические рекомендации по выполнению лабораторных работ по курсу «Коллоидная химия». Рассматриваются лабораторные работы по изучению применимости оптических методов анализа для коллоидных систем

Методические указания предназначены для использования в текущем контроле лабораторных работ для студентов направления 18.04.01 (240100.62);04.03.01 (020100.62), 04.05.01 (010100.65)

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.
Усл.печ.л. .Уч.-изд.л. . Тираж 30 экз. Заказ .Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет

305040 Курск, ул.50 лет Октября, 94.

Содержание

Оптические методы исследования коллоидных систем	4
Лабораторная работа	
Изучение применимости закона Ламберта-Бугера-Бера	
к коллоидному раствору	6
Лабораторная работа	
Определение изоэлектрической точки казеина	11
Лабораторная работа	
Определение порогов коагуляции с помощью	
фотоэлектроколориметра	14
Лабораторная работа	
Исследование солубилизирующей способности растворов	
ПАВ	16
Библиографический список	

Оптические методы исследования коллоидных систем

В настоящее время оптические методы - наиболее распространенные методы определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Грубые дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, пыль) обычно исследуют с помощью светового микроскопа. К наиболее часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся ультрамикроскопия, электронная микроскопия, нефелометрия и турбидиметрия.

Существует два основных типа приборов для изучения светорассеяния - нефелометры и турбидиметры. Нефелометрами называются приборы, непосредственно измеряющие интенсивность света, рассеянного в определенном направлении (или, реже, в различных направлениях). Турбидиметры (адсорбциометры, колориметры, спектрофотометры) измеряют общее рассеяние света под всеми углами по уменьшению интенсивности проходящего света (по эффективной абсорбции света).

Избирательное поглощение вещества в видимом участке спектра вызывает окраску вещества или раствора. Количественная характеристика поглощающей способности оценивается величиной оптической плотности

$$D = \lg(J_0/J)$$

где J - интенсивность светового потока, выходящего из поглощающей среды,

J_0 - интенсивность падающего светового потока.

При использовании метода турбидиметрии необходимые величины рассчитывают по уравнению Бугера - Ламберта - Бера.

Закон Бугера-Ламберта-Бера: относительное уменьшение величины светового потока прямо пропорционально концентрации и толщине поглощающего света

$$D = kCl$$

где k - коэффициент пропорциональности или молярный

коэффициент поглощения;
 С - концентрация.

Одновременно со светорассеянием происходит поглощение световых лучей дисперсной системой. По Ламберту-Беру

$$I = I_0 e^{-rl}$$

или

$$\ln \frac{I_0}{I} = rl = D,$$

где I – интенсивность проходящего света;
 I₀ – интенсивность падающего света;
 e-основание натуральных логарифмов;
 R-константа светорассеяния и светопоглощения;
 l-толщина слоя раствора;
 D-оптическая плотность.

Закон Бугера - Ламберта - Бера справедлив для:

- сред с постоянным показателем преломления, т.е. для сред, в которых вещество не претерпевает каких-либо изменений;
- монохроматического света;
- каждое окрашенное вещество характеризуется индивидуальным спектром поглощения, т.е. поглощает свет одной определенной длины волны.

Лабораторная работа
Изучение применимости закона Ламберта-Бугера-Бера
к коллоидному раствору

Цель работы: приобрести навыки работы на фотоколориметре, проверить применимость закона Ламберта-Бугера-Бера к коллоидному раствору, определить концентрацию раствора по графику.

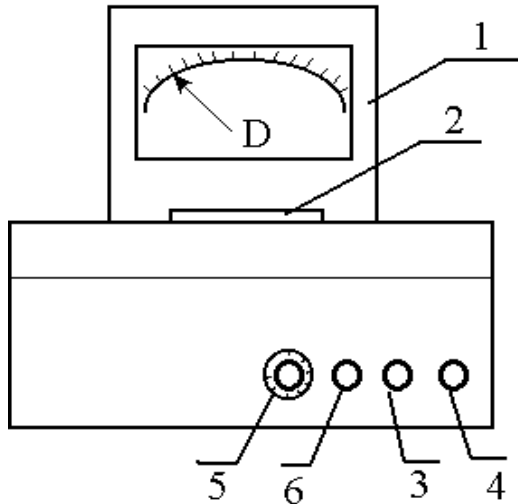
Оборудование: колориметр фотоэлектрический однолучевой, набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

Порядок работы на колориметре фотоэлектрическом
однолучевом (КФК)

Фотоэлектрические колориметры предназначены для определения концентрации жидких окрашенных растворов, взвесей, эмульсий и коллоидных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через эталонную и испытуемую жидкости. Приборы относятся к типу объективных приборов, в основу которых положен принцип уравнивания двух световых потоков (измерительного и компенсационного) при помощи переменной щелевой диафрагмы.

Колориметр предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания, оптической плотности жидких растворов и твердых тел, а также для определения концентрации веществ в растворах методом построения графиков. КФО позволяет определять коэффициенты пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов. Нормальные условия работы $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Внешний вид используемого в работе КФК представлена на рисунке 1.



- 1 - измерительная шкала; 2 - крышка кюветного отделения;
 3 - ручка УСТАНОВКА НУЛЯ; 4 - ручка УСТАНОВКА 100;
 5 - ручка выбора поглотителя; 6 – ручка перемещения кювет

Рисунок 1 - Внешний вид прибора

Принцип измерения коэффициентов пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки, прошедшие через растворитель и раствор и определяется соотношение этих потоков.

В оптический блок входят: осветитель, оправа с оптикой, светофильтры, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устройство с усилителем постоянного тока и элементами регулирования, регистрирующий прибор.

К работе с прибором допускаются лица, усвоившие необходимый инструктаж. Порядок работы на фотоколориметре заключается в следующем:

1. Включить прибор в сеть.
2. Измерения на приборе начинать не менее чем через 15 минут после включения прибора. В течение этого времени устанавливается стабильный режим работы источника излучения и блока питания.
3. При открытой крышке кюветного отделения рукояткой УСТАНОВКА 0 установить нуль по шкале микроамперметра.
4. При закрытой крышке кюветного отделения с помощью ручки УСТАНОВКА 100 и установить отсчет 100 по шкале измерительного прибора.

Примечание: в случае измерения растворов отсчет 100 выставьте кюветой с растворителем.

5. В кюветное отделение установите измеряемый образец, закройте крышку и снимите отсчет по шкале измерительного прибора.

6. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей. Наличие загрязнения на рабочей поверхности приводит к получению неверных результатов.

7. При замене в процессе работы одного поглотителя на другой, измерения проводить не ранее чем через 1 мин после смены поглотителя.

8. Не рекомендуется выключать прибор при непродолжительных перерывах в работе.

Порядок выполнения работы

1. Изучить порядок выполнения эксперимента и тщательно ознакомиться с правилами работы на приборах.

2. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента.

3. При определении концентрации вещества в растворе необходимо соблюдать следующую последовательность в работе:

- выбор поглотителя;
- -выбор кюветы;
- -построение градуировочной кривой для данного вещества;
- измерение оптической плотности для исследуемого

раствора и определение концентрации вещества в растворе.

3.1. Выбор поглотителя.

Для двух растворов, отличающихся по концентрации на 10-15%, произвести измерения коэффициента пропускания для всех поглотителей (1-5), полученные результаты оформить в виде таблицы 1.

Таблица 1 - Результаты определения оптической плотности

Раствор	Поглотитель	Длина волны, нм	Оптическая плотность раствора, D	Молярный коэффициент, k

По результатам построить кривые поглощения и пропускания - графики зависимости $k = f(\lambda)$ и $D = f(\lambda)$. Тот поглотитель, для которого разница в оптической плотности для этих двух концентраций имеет максимальное значение, нужно выбрать для работы с раствором.

Параметры поглотителей приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Длина волны, соответствующая максимуму пропускания

Маркировка поглотителя	1	2	3	4	5
Длина волны, нм	415±10	500±10	530±10	600±10	630±10

Шестой поглотитель - неизбирательный.

3.2. При выборе длины кюветы нужно руководствоваться тем принципом, что минимальная погрешность определения концентрации будет при значении оптической плотности 0,4, поэтому при работе на приборе нужно работать вблизи указанного значения оптической плотности.

Для определения длины кюветы требуется измерить оптическую плотность раствора одной определенной концентрации, применяя кюветы разной длины и используя выбранный в п.3.1. поглотитель. Полученные результаты внести в таблицу 3.

Таблица 3 - Результаты измерения оптической плотности при использовании кювет разной длины

Длина кюветы, мм	50	30	20	10	5	3
Объем, мл	20	14	9	5	2,3	1,4
Оптическая плотность, D						
Молярный коэффициент, k						

Если полученное значение оптической плотности составляет 0,3 - 0,5, то данную кювету можно использовать для работы. Для интенсивно окрашенных растворов обычно пользуются кюветами с

малой рабочей длиной (10 мм), для слабоокрашенных растворов работайте с кюветами с большой длиной волны (50 мм).

3.3. Для построения калибровочной кривой требуется приготовить ряд растворов исследуемого вещества с известными концентрациями. Измерить оптическую плотность раствора при выбранной длине волны, отвечающей максимуму поглощения, и используя выбранную в п.3.2. кювету.

Построить график зависимости $D = f(C)$. Вычислить молярный коэффициент поглощения по результатам каждого измерения.

Занести полученные значения в таблицу 4.

Таблица 4 - Исходные данные для построения калибровочной кривой

Концентрация раствора, г/л	Оптическая плотность, D	Молярный коэффициент, k

3.4. Для определения концентрации вещества в исследуемых растворах налить его в ту же кювету, для которой построена калибровочная кривая, включить тот же поглотитель и измерить значение оптической плотности. Затем по калибровочной кривой найти концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

4. Для проверки закона Ламберта-Бугера-Бера воспользоваться данными таблиц и зависимостями $D = f(C)$ и $D = f(l)$. Проверить пропорциональность оптической плотности концентрации раствора и толщине пропускающего слоя. По графикам найти среднее значение молярного коэффициента поглощения (как тангенс угла наклона прямых).

На основе эксперимента сделать вывод о соблюдении или не соблюдении закона.

Контрольные вопросы

1. Методы измерения оптической плотности растворов.
2. Устройство и принцип работы прибора.
3. Порядок работы на приборе.
4. Законы поглощения света.
5. Закон Ламберта-Бугера-Бера. Причины отклонения от

него.

6. Молекулярные спектры. Их характеристика и практическое значение.

7. Классификация коллоидных систем по дисперсности

8. Классификация коллоидных систем по состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

9. Оптические свойства коллоидных систем.

Лабораторная работа

Определение изоэлектрической точки казеина

Цель работы: определение изоэлектрической точки по мутности растворов турбидиметрическим методом.

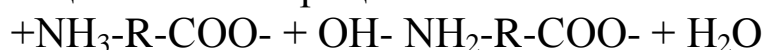
Оборудование: колориметр фотоэлектрический однолучевой, набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

При действии на макромолекулы белка внешних факторов, таких как температура, pH, введение денатурирующего агента, механическое воздействие, происходит разрушение четвертичных, третичных и вторичных структур.

В водном растворе макромолекула представляет биполярный ион $+NH_3-R-COO^-$. При этом ионогенные группы имеются не только на концах молекул, но и в боковых аминокислотных остатках R, распределенных по всей цепи. Поэтому для макромолекулы белка возможны различные состояния ионизации, определяемые зарядом макроиона, аминокислотным составом и pH. Макроион может быть заряжен положительно, отрицательно или иметь нулевой заряд в зависимости от pH среды. В кислой среде макроион имеет положительный заряд:



в щелочной - отрицательный:



В результате диссоциации ионогенных групп на макромолекуле белка возникает заряд. В нейтральной среде диссоциация кислотных и аминогрупп определяется константами диссоциации кислотных и аминогрупп. В белках кислотные группы

диссоциируют больше чем аминные, поэтому макромолекула содержит больше отрицательных зарядов и в электрическом поле будет двигаться к аноду.

При добавлении кислоты будет подавляться ионизация кислотных групп и усиливаться основных, что уменьшит число отрицательных зарядов на макромолекуле и увеличит число положительных. Если число диссоциированных амино- и карбоксильных групп одинаковы, то молекула белка в целом электронейтральна. Такое состояние белка называют *изоэлектрическим состоянием*, а соответствующее ему значение рН раствора - *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*. Чаще всего белки - более сильные кислоты, чем основания, и для них ИЭТ лежит при $\text{pH} < 7$. При различных рН изменяется форма макромолекул в растворе. Практически все свойства растворов белков проходят через экстремальные значения в изоэлектрическом состоянии: осмотическое давление и вязкость минимальны в ИЭТ и сильно возрастают в кислой и щелочной средах вследствие возрастания асимметрии молекул, минимальна также способность вещества к набуханию и электропроводность, оптическая плотность раствора в ИЭТ максимальна. Изучение всех этих свойств используется для определения изоэлектрической точки белков.

Порядок выполнения работы

Раствор белка казеина устойчив только в определенной области рН, когда коллоидные частицы несут на себе электрический заряд. В изоэлектрической точке наблюдается максимум мутности. На этом основан метод определения изоэлектрической точки казеина.

По 1 мл раствора казеина наливают в 9 пробирок, в которые предварительно налита вода и уксусная кислота в количествах в соответствии с таблицей 5

Таблица 5– Соотношение вода : уксусная кислота

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Дистиллированная вода, мл	8,38	7,75	8,75	8,5	8,0	7,0	5,0	1,0	7,4
0,01Н уксусная кислота, мл	0,62	1,25	-	-	-	-	-	-	-
0,1 Н уксусная кислота, мл	-	-	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	-
1,0 Н уксусная кислота, мл	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6
pH раствора	5,9	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,5

Для полученных растворов определяют коэффициент пропускания, используя колориметр КФК. Результаты измерений заносят в таблицу 6.

Таблица 6- Результаты измерения коэффициента пропускания

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коэффициента пропускания, T %									

По полученным данным строят график зависимости коэффициента пропускания от значения pH раствора и делают соответствующие выводы.

Контрольные вопросы

1. Высокомолекулярные соединения, сходство и различие с коллоидными растворами.
2. Полиэлектролиты, классификация и их свойства.
3. Белок как полиэлектролит. Изоэлектрическая точка.
4. Структуры молекул белка.
5. Влияние pH на свойства раствора белка.
6. Влияние pH на структуру и заряд макромолекулы белка.
7. Оптические методы исследования коллоидных систем.
8. Оптические явления в дисперсных системах.
9. Уравнение Рэлея. Следствия из уравнения Рэлея.
10. Оптическая анизотропия.
11. Рассеяние света. Эффект Тиндаля.
12. Абсорбция света.

Лабораторная работа **Определение порогов коагуляции с помощью** **фотоэлектроколориметра**

Цель работы: определение порогов коагуляции электролитов, содержащих одно-, двух- и трехвалентные ионы-коагуляторы; например, для отрицательно заряженного золя: KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; для положительно заряженного золя: KNO_3 , K_2SO_4 , $\text{K}_3(\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}$.

Оборудование: колориметр фотоэлектрический, набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

Изменение дисперсности (размеров частиц) в результате коагуляции можно обнаружить по изменению оптических свойств системы, в частности по изменению интенсивности светорассеяния (опалесценции). С увеличением размеров частиц увеличивается интенсивность рассеянного света; когда размеры частиц становятся соизмеримыми с длиной волны падающего света, интенсивность светорассеяния начинает уменьшаться.

Для исключения (или уменьшения) эффекта поглощения света пользуются светофильтрами, задерживающими те лучи, которые поглощаются окрашенным золем.

Порядок проведения работы

Для каждого электролита готовят 10 проб: в 10 колб наливают по 10см^3 золя. Добавляют в каждую колбу электролит, постепенно увеличивая его концентрацию. Общий объем раствора должен быть одинаковым во всех пробах ($15\text{-}20\text{см}^3$); до постоянного объема в раствор доливают дистиллированную воду. Примеры приготовления растворов приведен в таблице 7.

Чтобы получить сравнимые результаты $c_{кр}$, электролит следует добавлять в золь перед изменением оптической плотности за одно и тоже время для всех опытов (например, за 1 мин, за 5 мин, и т.д.) нельзя наливать его сразу во все пробы.

Определяют оптическую плотность растворов последовательно в каждой порции золя (левую кювету сравнения, заполненную дистиллированной водой, не менять в течении всего опыта).

Результаты эксперимента записывают в таблицу 7
Таблица 7- Экспериментальные данные определения порогов коагуляции

Электролит: ; исходная концентрация:

№ пробы	Компоненты смеси				D	с, моль/м ³
	золь	вода	электролит	общий объем		
1		5	0	15		
2	0	4	1	15		
3		3	1,5	15		
4	0	,5	и т. д.	15		
5		и		15		
6	0	т. д.		15		
7				15		
8	0			15		
9				15		
10	0			15		
	0					
	0					
	0					
	0					

По экспериментальным данным для всех электролитов строят зависимость оптической плотности D от концентрации электролита в золе; по излому зависимости определяют порог коагуляции $c_{кр}$.

По полученным экспериментальным порогам коагуляции проверяют, выполняется ли правило: $c_{кр} = \text{const}/z^6$, т.е. наблюдаются ли отношение:

$$c_{кр}^I : c_{кр}^{II} : c_{кр}^{III} = 729 : 11 : 1$$

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?

2. Что называется быстрой и медленной коагуляцией? Какая взаимосвязь между скоростью коагуляции и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?

3. Какие параметры дисперсной системы влияют на скорость коагуляции частиц в соответствии с теорией Смолуховского? Чем отличаются константы скорости быстрой и медленной коагуляции?

4. Каково различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией лиофобных золь электролитами? Как влияет заряд коагулирующего иона на порог быстрой коагуляции?

5. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?

6. Как влияет природа полярной группы молекул ПАВ на ККМ.

7. Каково влияние добавок индифферентного электролита на ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ.

Лабораторная работа

Исследование солюбилизирующей способности растворов ПАВ.

Цель работы: определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ; определение ККМ методом солюбилизации.

Оборудование: фотоэлектроколориметр, конические колбы с пробками емкостью 50 мл, мерная колба емкостью 50 мл, воронки для фильтрования, бюретки или градуированные пипетки, фильтровальная бумага.

Солюбилизация нерастворимых или малорастворимых в воде веществ, например углеводов, спиртов, фенолов, красителей,

заключается в растворении их во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл мыла. В результате солюбилизации вещество равномерно распределяется между мицеллами и водной фазой. Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл.

Контроль за солюбилизацией можно осуществлять различными методами. Солюбилизующую способность ПАВ часто оценивают с помощью олеофильных красителей (например, судан III, оранжевый OT). Такие красители, практически нерастворимые в воде, растворяются в гидрофобной части мицелл, окрашивая раствор. Интенсивность окраски раствора тем выше, чем больше количество коллоидно-растворенного красителя. Содержание солюбилизированного красителя определяют, измеряя оптическую плотность раствора. По оптической плотности с помощью калибровочного графика определяют количество солюбилизированного красителя в единице объема раствора S . Мольную солюбилизующую способность S_m данного раствора ПАВ рассчитывают как отношение полученного значения S к концентрации ПАВ:

$$S_m = S/C$$

где C — концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

По концентрационной зависимости оптической плотности солюбилизированных растворов ПАВ можно определить ККМ, экстраполируя начальный участок кривой до пересечения с осью концентрации.

Порядок выполнения работы

В конических колбах готовят 6 — 8 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5 — 10 мг красителя (количество на кончике скальпеля). Колбы закрывают пробками, смеси перемешивают интенсивным встряхиванием, выдерживают 40 — 60 мин и фильтруют через бумажный фильтр.

С помощью фотоэлектроколориметра измеряют оптическую плотность D каждого фильтрата, начиная с раствора минимальной концентрации, при определенном светофильтре. По калибровочной кривой [$D = f(c)$ для раствора красителя] находят мольную солюбилизирующую способность S_M растворов ПАВ. Результаты исследования записывают в таблицу 8.

Таблица 8 – Результаты исследования солюбилизации красителя в зависимости от концентрации ПАВ

Концентрация раствора ПАВ		Оптическая плотность D	Среднее значение оптической плотности, D_{cp}	Мольная солюбилизирующая способность, S_M
г/л	моль/л			

Для построения калибровочной кривой измеряют оптическую плотность растворов красителя (без ПАВ) в бензоле. Растворы готовят следующим образом. Точную навеску красителя (~ 10 мг) вносят в мерную колбу, приливают некоторое количество бензола, перемешивают и доводят объем раствора до метки бензолом. Из исходного раствора последовательным разбавлением готовят 5 — 6 растворов.

Строят графики зависимости D и S_M от концентрации ПАВ. Определяют ККМ путем экстраполяции начальных участков зависимостей на ось концентраций.

Контрольные вопросы

1. Какое явление называется солюбилизацией
2. Чем обусловлено явление солюбилизации
3. Какое практическое значение имеет явление солюбилизации
4. На чем основано использование ПАВ в качестве солюбилизаторов дисперсных систем
5. В чем заключается моющего действия растворов ПАВ

6. Методы определения солубилизирующей способности

Библиографический список

1. Щукин Е. Д. Коллоидная химия: учебник / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 4-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2006. - 444 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). -М.: Химия, 1989.- 487 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова. -М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986. -310 с.
4. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии. -М.: Высшая школа, 1983. -215 с.
5. Меерсон С.И., Хавкина Б.Л. Коллоидная химия. -М.: Изд-во Моск. текстильной академии, 1981.- 112с.