

Andrzej Pomianowski

Zakład Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN

NOWE METODY FIZYKOCHEMICZNE W BADANIACH UKŁADÓW FLOTACYJNYCH

Wstęp

Ogremiczmy się tutaj do omówienia kilku tylko spośród wielu fizykochemicznych technik badawczych stosowanych, względnie mogących znaleźć zastosowanie, w badaniu procesów zachodzących w układach flotacyjnych. Wyboru dokonamy pod kątem nowości metod oraz szansy, uzyskania przy ich pomocy wyników, które mogą rzucić nowe światło na dyskusyjne do tej pory interpretacje niepewnych, względnie nawet rozbieżnych rezultatów badań.

Techniki badawcze, którym zamierzamy poświęcić uwagę należą do dwu dużych grup fizykochemii, mianowicie: elektrochemii i optyki chemicznej.

Techniki badań elektrochemicznych umożliwiają w wielu przypadkach poznanie kinetyki i mechanizmu procesów chemicznych i sorpcyjnych, przebiegających na powierzchni badanych materiałów, techniki optyczne pozwalają dodatkowo uzyskać bliższe dane o naturze wiązań oraz rodzaju powstających na powierzchni substancji. Skoncentrujemy się na metodykach badawczych, których zastosowanie w badaniach flotacyjnych jest dotąd w stadium początkowym. Należy więc podkreślić potencjalne ich możliwości.

Szczegóły dotyczące aparatury, zestawów pomiarowych oraz sposobu prowadzenia badań są w dużej mierze niezależne od rodzaju badanych układów i wobec tego odpowiednie monografie i artykuły przeglądowe mogą zainteresowanym dostarczyć potrzebnych wskazówek. Zajmiemy się zatem tylko podstawowymi cechami technik badawczych i ogólnymi możliwościami ich zastosowania do badania układów flotacyjnych.

Metodyki badań elektrosorpcyjnych

Do niedawna badania typu elektrosorpcyjnego dzieliły się na dwie grupy. Jedna obejmowała zjawiska elektrokapilarne na idealnie polaryzowalnych elektrodach, druga badania elektrokinetyczne na materiałach nieprzewodzących. Teorie obu oparte były na aktualnym stanie naszej wiedzy o strukturze podwójnej warstwy elektrycznej. Obecnie rozszerzono znacznie teorię elektrokapilarności, tak aby obejmowała elektrody idealnie polaryzowalne i niepolaryzowalne i obok materiałów przewodzących także nieprzewodzące.

W ostatnich latach zaczęto też coraz większą uwagę zwracać na rolę sorpcji przy badaniu procesów elektrodowych, a więc przy badaniu mechanizmów procesów elektrochemicznych na powierzchni ciał stałych. Dla poznania stanu termodynamicznych równowag trwałych lub metastabilnych prowadzi się także w szerokim zakresie badania elektrometryczne potencjałów spoczynkowych różnych elektrod w roztworach substancji powierzchniowo aktywnych, choć podstawy teoretyczne interpretacji wyników tych pomiarów nie zawsze są jasne. Wynika to z faktu iż równowagi powierzchniowe nie są autonomiczne, z punktu widzenia praw termodynamiki stan granicy fazowej musi być zawsze podporządkowany równowadze pomiędzy wnętrzami faz objętościowych. Nie budzi natomiast wątpliwości użyteczność pomiarów potencjałów dla poznania stanów równowagowych faz objętościowych [1].

O ile pomiary elektrometryczne wymagają stosowania metod "bezprądowych" pomiaru to inne badania elektrosorpcyjne prowadzone są albo metodami stało albo przemienno-prądowymi.

Jakie możliwości pod względem czułości przedstawiają /oferują/ prądowe techniki elektrochemiczne? Wyobraźmy sobie, że dysponujemy płaską, gładką powierzchnią minerału o polu 1 cm^2 . Jeśli przyjąć, że jedna cząsteczka organiczna, w stanie ścisłego upakowania blokuje powierzchnię $33 \text{ \AA}^2 / 33 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, to 1 cm^2 może obsadzić $3 \cdot 10^{14}$ cząsteczek. Zakładając, iż wiązaniu cząsteczki towarzyszy wymiana 1 elektronu z elektrodą, to odpowiada to zużyciu $1 \text{ F} / 96540 \text{ kul} /$ elektryczności na mol, a więc na $6 \cdot 10^{23}$ cząsteczek. Redukcja lub utlenienie monowarstwy na 1 cm^2 wymaga zatem ok. $50 \mu\text{C}$ kul. Ładunek ten można uzyskać prowadząc elektrolizę prądem o wartości ok. $5 \mu\text{A}$ w ciągu 10 sek, a pomiary prądów o wartościach nawet

o rząd mniejszych - nie przedstawiają trudności. Widać więc jak stosunkowo łatwo obserwować efekty czasowe i elektryczne towarzyszące monowarstwowemu pokryciu powierzchni o polu rzędu 1 cm^2 . Należy tutaj dodać, że substancja organiczna nie musi nawet ulegać reakcji rozładowania /utleniania czy redukcji/ na elektrodzie, ażeby zmiany jej zachowania względem powierzchni dało się zaobserwować. W tym przypadku korzystamy z możliwości pomiaru zmian parametrów charakteryzujących strukturę podwójnej warstwy elektrycznej roztworu elektrolitu przy powierzchni elektrody.

Aby uzyskać określoną zmianę potencjału: φ trzeba dostarczyć jednostkowej powierzchni określony ładunek: q , którego wartość jest z reguły funkcją potencjału elektrody. Pochodna: $dq/d\varphi = C$ definiuje tzw. pojemność różniczkową kondensatora /jakim jest badana powierzchnia w roztworze elektrolitu/, łatwo mierzalną różnymi metodami, np. mostkiem prądu przemiennego. Pomiar pojemności różniczkowej w funkcji zmian potencjału elektrody pozwala na charakterystykę elektrokapilarną układu, gdyż poprzez równanie Lippmanna

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q$$

gęstość ładunku na powierzchni elektrody $|q|$ i jej potencjał elektryczny $|\varphi|$ wiążą się z napięciem powierzchniowym. Z drugiej strony, w myśl podstawowej zależności podanej przez Gibbsa:

$$\frac{d\sigma}{d\mu_i} = -\Gamma_i$$

względna nadwyżka powierzchniowo określonej substancji: Γ_i /równa w roztworach rozcieńczonych stężeniu powierzchniowemu tej substancji/ zależy od wielkości zmian napięcia powierzchniowego wywołanych zmianą stężenia substancji w roztworze $|c_i|$, a zatem zmianę potencjału chemicznego:

$$d\mu_i = RT \ln c_i$$

/Zakładamy, że w rozcieńczonych roztworach współczynnik aktywności substancji i równa się jedności/.

Z omówionych wyżej podstawowych prawidłowości możemy dla określonych, konkretnych układów - wyliczać zmiany adsorpcji substancji organicznej, mierząc zmiany pojemności różniczkowej elektrody powodowane wprowadzeniem określonych ilości tych substancji do roztworu obojętnego elektrolitu.

W ostatnich latach wykazano, że dane dotyczące sorpcji na powierzchni elektrody można uzyskiwać nie tylko drogą pomiaru zmian pojemności pod wpływem polaryzacji z zewnętrznego źródła prądu. Wyliczano także przebiegi krzywych elektrokapilarnych odpowiadające zmianom potencjału przez zmiany stosunku stężeń składników red-oks obecnych w roztworze. Co więcej okazało się, że podobne do wspomnianych prawidłowości dotyczące zjawisk elektrokapilarnych, a zatem adsorpcji można wprowadzić dla substancji nieprzewodzących, których wprawdzie polaryzować z zewnątrz nie można, lecz można zmieniać ładunek ich powierzchni przez wprowadzanie do roztworu tzw. jonów potencjałotwórczych /takimi jonami są dla dużej grupy minerałów siarczkowych jony HS^- /wzgl. S^{2-} / i jony odpowiednich metali ciężkich, zaś dla minerałów tlenkowych jony H^+ i OH^- /. Potencjał powierzchniowy tych ostatnich regulować więc można zmianami pH. O ile dawniej charakterystykę takich układów flotacyjnych uzyskiwano głównie pomiarami efektów elektrokinetycznych /2/ to obecnie coraz obszerniej stosuje się w tych badaniach miareczkowania potencjometryczne zawiesin /3/.

Zajmijmy się nieco szerzej podstawami teoretycznymi badania adsorpcji substancji organicznych na powierzchniach przewodzących przy zastosowaniu pomiarów pojemności różniczkowej warstwy elektrycznej. Najłatwiej przeprowadzać pomiary tego typu przy takich wartościach potencjałów elektrycznych i składach roztworu, przy których badany materiał zachowuje się jak idealny /względnie możliwie bliski idealności/ kondensator. Frumkin wprowadził dla takich układów tzw. model kondensatorów równoległych /bliższymi szczegółami zajmują się opracowania monograficzne /4//. W sposób uproszczony można ten model przedstawić w sposób następujący: Jeśli 1 cm^2 czystej powierzchni przewodzącej substancji zanurzonej w roztworze tzw. obojętnego elektrolitu /np. wodne roztwory NaCl , KCl czy NaF o stężeniach od 0,05 do 1 molowych/ wykazuje pojemność elektryczną C_0 /zwykle obliczaną w mikrofaradach/, to zanurzony w roztworze zawierającym dodatkowo substancję adsorbującą się, o stężeniu wystarczającym do całkowitego pokrycia ściśle upakowaną monowarstwą - będzie wykazywał pojemność C_1 . Oznaczając ułamek pokrytej powierzchni przez Θ możemy teraz powiedzieć, że dla braku pokrycia $\Theta \rightarrow 0$ różniczo-

wa pojemność właściwa: $C \rightarrow C_0$, natomiast dla $\Theta \rightarrow 1$ [pełne pokrycie/
 $C \rightarrow C_1$. Gdy pokrycie adsorpcyjne elektrody jest częściowe $0 < \Theta < 1$ /
 możemy sobie wyobrazić, iż powierzchnia złożona jest z dwu równo-
 ległe połączonych kondensatorów, z których jeden, o powierzchni Θ
 ma pojemność C_1 , zaś drugi - o powierzchni $1 - \Theta$ ma pojemność C_0 .
 Łatwo, z nauki o elektryczności wyliczyć teraz ładunek elektryczny
 $\mathcal{E}$ na 1 cm^2 powierzchni takiej elektrody:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 (1 - \Theta) + C_1 \Theta (\varphi - \varphi_N) \quad \dots(1)$$

gdzie:

$$\mathcal{E}_0 = \int_0^\varphi C_0 d\varphi \quad \dots(2)$$

φ - oznacza tu potencjał elektryczny powierzchni liczony względem
 potencjału zerowego ładunku dla roztworu elektrolitu obojętnego,
 a więc dla $\Theta = 0$,

φ_N - oznacza wielkość przesunięcia potencjału zerowego ładunku ze
 wzrostem pokrycia powierzchni adsorbującą się substancją od
 $\Theta = 0$ do $\Theta = 1$.

Zmiany stopnia pokrycia powierzchni adsorbującą się substancją, to-
 warzyszące zmianom jej stężenia w roztworze opisują izotermy adsor-
 pcji. Typową izotermą opisującą zachowanie adsorpcyjne wielu orga-
 nicznych związków powierzchniowo aktywnych jest izoterma Frumkina:

$$Bc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2 a \Theta) \quad \dots(3)$$

Stała: B w tym równaniu - jest stałą równowagi procesu adsorpcji,
 związaną podstawowymi równaniami termodynamiki z wartością stan-
 dardowej energii swobodnej adsorpcji. Wartość stałej: a w tym rów-
 naniu wiąże się z wielkością oddziaływań pomiędzy adsorbującymi się
 cząsteczkami. W tak zwanych układach idealnych, dla których oddzia-
 lywania te nie występują, $a = 0$, skąd: $\exp(-2 a \Theta) = 1$ i równanie
 Frumkina staje się identyczne z bardzo szeroko stosowaną w opisach
 adsorpcji izotermą Langmuira. W dyskutowanym równaniu: c oznacza
 stężenie substancji organicznej w badanym roztworze. Warto jeszcze
 w tym miejscu przypomnieć, że ułamek pokrycia powierzchni: Θ rów-
 ny jest stosunkowi aktualnego stężenia powierzchniowego zaadsorbo-
 wanej substancji: Γ do maksymalnego, granicznego stężenia: Γ_1 substan-

cji pokrywającej powierzchnię filmem jednocząsteczkowej grubości.

Podstawowym równaniem teorii elektrokapilarności jest termodynamiczne równanie Gibbsa:

$$d\sigma = RT d \ln c - \varepsilon d\varphi \quad \dots (4)$$

wynika z niego, iż pokrycie powierzchni:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma + \varepsilon d\varphi}{d \ln c} \right) \quad \dots (5)$$

W szczególnym przypadku, gdy potencjał elektryczny badanej substancji odpowiada punktowi zerowego ładunku: $\varphi = 0, \varepsilon = \varepsilon_0 = 0$, mamy

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c} \quad \dots (6)$$

Zależność ta pozwala wyznaczać stężenie powierzchniowe zaadsorbowanych substancji z pomiarów zmian napięcia powierzchniowego wywoływanych zmianami stężenia roztworu.

Równania (1), (3) i (4) umożliwiają wyznaczenie zależności stałej równowagi procesu adsorpcji: B - od potencjału badanej powierzchni: φ

$$B = B_0 \exp - \frac{E + C_1 \varphi \left(\varphi_N - \frac{\varphi}{2} \right)}{A} \quad \dots (7)$$

W równaniu tym stała: A związana jest z wartością maksymalnego stężenia adsorpcyjnego badanej substancji:

$$A = RT \Gamma_p$$

zaś parametr E przedstawia spadek napięcia powierzchniowego wywołany adsorpcją jonów elektrolitu obojętnego:

$$E = \int_{\varphi=0}^{\varphi} \varepsilon_0 d\varphi$$

Na zakończenie tych ogólnych rozważań o badaniach adsorpcji w oparciu o prawa elektrokapilarności zauważmy, że w zasadzie w stałej temperaturze i ciśnieniu, ładunek elektrody zanurzonej w określonym roztworze jest funkcją tylko potencjału i pokrycia powierzchni, zatem (ponieważ $C d\varphi = d\varepsilon$), pojemność różniczkowa podwójnej warstwy elektrycznej [5] da się wyrazić jako:

$$C = \frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} \right)_\theta + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) \frac{d\theta}{d\varphi} \quad \dots (8)$$

Wartości współczynników różniczkowych w tym równaniu, zakładając dla procesu adsorpcji stosowalność modelu równoległe połączonych kondensatorów, można wyliczyć z równania (1):

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}\right)_{\Theta} = C_0 (1 - \Theta) + C_1 \Theta \quad \text{.....(9)}$$

i

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}\right) = - \left[\varepsilon_0 + C_1 (\varphi_N - \varphi) \right] \quad \text{.....(10)}$$

Równanie (9) jest najszerzej stosowaną zależnością dla doświadczalnego wyznaczania izoterm adsorpcji, jeśli możliwe jest wykonanie pomiarów przy takich potencjałach, że wartość współczynnika zmian stopnia pokrycia ze zmianą potencjału jest bardzo mała ($\frac{d\Theta}{d\varphi} \approx 0$). W praktyce doświadczalnej jest to tzw. obszar "obniżen adsorpcyjnych" pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej.

W obszarze potencjałów, w którym stopień adsorpcyjnego pokrycia powierzchni silnie zależy od potencjału drugi człon sumy w równaniu (8) zaczyna odgrywać coraz większą rolę, a wielkość pojemności związanej z tym członem nazywamy często (za Grahame'm) "pseudopojemnością" adsorpcyjną. Doświadczalnie jej występowanie objawia się obecnością tzw. maksimów (pików) adsorpcyjno-desorpcyjnych na wykresie zależności: $C = f(\varphi)$, na brzegach obszaru potencjałów - w którym siły natury elektrostatycznej nie powodują jeszcze wypchnięcia cząsteczek organicznych z podwójnej warstwy elektrycznej. Warto wiedzieć, iż położenie i kształt maksimów adsorpcyjno-desorpcyjnych pozwalają na wyciągnięcie wielu wniosków dotyczących typu izoterm adsorpcji.

Krótkie wyprowadzenie polegające na zróżniczkowaniu równań (3) oraz (6) prowadzi do wyrażenia:

$$\frac{d\Theta}{d\varphi} = - \frac{\varepsilon_0 + C_1 (\varphi_N - \varphi)}{A} \frac{\Theta (1 - \Theta)}{1 - 2 a \Theta (1 - \Theta)} \quad \text{.....(11)}$$

Oczywiście zastosowanie innej izoterm niż Frumkina da inną wartość współczynnika $\frac{d\Theta}{d\varphi}$ i inny kształt maksimum adsorpcyjno-desorpcyjnego (łatwo zauważyć jak uprości się równanie (11) dla izoterm Langmuira, dla której $a = 0$).

Innym sposobem wykorzystania badań elektrochemicznych dla określenia sorpcji odczynników powierzchniowo aktywnych, jest interpretacja wpływu adsorpcji tych odczynników na prąd odwracalnej lub

nieodwracalnej (w sensie elektrochemicznym) reakcji elektrodowej, a zatem reakcji o bardzo dużej lub bardzo małej stałej szybkości redukcji czy utlenienia elektrodowego.

Rozpatrzmy dla przykładu - za Brdicką - bardzo szybką (odwracalną) reakcję:



gdzie: n ilość elektronów potrzebnych do redukcji jednej cząsteczki M. Dla tej reakcji o stosunku stężeń substancji $[M]_s$ i $[N]_s$ w przestrzeni przyelektrodowej decydować będzie potencjał powierzchni, w myśl równania Nernsta

$$\frac{[N]_s}{[M]_s} = \exp \left[-\frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \right] \quad \dots (13)$$

gdzie: $\varphi_{1/2}$ jest tzw. potencjałem półfali badanego procesu.

Założmy, że substancje ulegające procesowi elektrodowemu ulegają adsorpcji na powierzchni elektrody. Wtedy przy danym potencjale: φ ustali się stan równowagi adsorpcji pomiędzy stężeniem substancji w roztworze oraz na powierzchni: Γ . Ażeby ten stan równowagi utrzymać ładunek: Q będzie musiał przepłynąć, jeśli pole powierzchni (S) elektrody ulega zmianie w czasie (t).

$$Q = \int \frac{dS}{dt} \quad \dots (14)$$

W przypadku kroplowej elektrody rtęciowej o wydajności wypływu: m, powierzchnia wynosi:

$$S = 0,85 m^{2/3} t^{2/3} \quad \dots (15)$$

wstawiając (15) do (14)

$$Q = 0,57 m^{2/3} \Gamma t^{-1/3} \quad \dots (16)$$

Równanie to pozwala przewidzieć prąd redukcji $M \rightarrow N$ pozwalający na utrzymanie stanu równowagi adsorpcyjnej:

$$I = 0,57 n F m^{2/3} \Gamma t^{-1/3} \quad \dots (17)$$

Prąd ten pojawia się - w zależności od tego czy adsorpcji ulega produkt, czy substrat reakcji jako tzw. "przedfala" reakcji. Potencjał przedfali różni się od potencjału półfali - procesu "objętościowego", a więc przebiegającego w roztworze bez adsorpcji, na czystej powierzchni elektrody.

Przykład zastosowania tego typu badań na kroplowej elektrodzie rtęciowej do poznania elektrosorpcyjnego związywania ksantogenianami znaleźć można w pracach Pomianowskiego /6/.

Obecnie rozwija się tendencja stosowania tego typu badań na elektrodach stałych.

Prostsze pomiary, z zastosowaniem tzw. techniki woltoamperometrii cyklicznej zapoczątkowane w układach flotacyjnych na rtęci /7/ i kontynuowane na innych metalach i minerałach doczekały się szerszego rozwinięcia przez Woodsa /8/.

Metodyki badań optycznych

Badanie widm metodą osłabionego, całkowitego wewnętrznego odbicia

Metoda ta, nazywana w skrócie: ATR (od: attenuated total reflection) opracowana została równocześnie przez Harricka i Fahrenfarta 1959 - 1961 /9/. Promień świetlny odbijający się pod dostatecznie dużym kątem (zwykle 30° do 60°) pomiędzy dwoma płasko-równoległymi ściankami płytki sporządzonej z materiału o wyższej gęstości optycznej niż otaczający go ośrodek, może ulegać wielokrotnemu całkowitemu odbiciu, nie opuszczając płytki (brzeg płytki, przez który promień wprowadzamy do jej wnętrza jest ścięty pod kątem np. 45° w stosunku do jej równoległych ścianek, tak ażeby zmniejszyć do minimum procent światła odbitego od płaszczyzny wejściowej. W podobny sposób ścięty jest przeciwległy brzeg, przez który promień opuszcza płytkę). Metoda ATR wykorzystuje fakt, iż pole elektromagnetyczne związane z promieniem ulegającym całkowitemu wewnętrznemu odbiciu penetruje przylegający ośrodek optycznie rzadszy na grubość rzędu ułamka długości fali stosowanego promieniowania. Jeśli składniki ośrodka rzadszego posiadają pasma absorpcji przy długości fali używanego w doświadczeniu światła, to część energii pola elektromagnetycznego ulegnie pochłonięciu i promień penetrujący "powraca" do płytki osłabiony (grubość warstwy przenikania ośrodka rzadszego przez światło jest funkcją kąta padania na ściankę i maleje ze wzrostem wartości tego kąta). Można by tę prawidłowość wykorzystać do uzyskiwania informacji o bardzo cienkich warstewkach przylegających do płytki, niestety ze wzrostem kąta padania maleje - przy ustalonej

grubości płytki - ilość możliwych do uzyskania odbić, a zatem zmniejsza się czułość aparatury). Jeśli ośrodkiem otaczającym jest próżnia lub bardzo rozcieńczone gazy, wtedy osłabieniu ulega przy przejściu przez płytkę tylko promieniowanie w obszarze długości fal pasm pochłaniania materiału płytki. Światło przechodzące przez płytkę otoczoną cieczą wykaże widmo absorpcyjne cieczy, gdy pomiaru dokonujemy metodą różnicową, pomiędzy dwoma promieniami (kierując drugi na identyczną płytkę otoczoną tylko powietrzem). Otaczając jedną płytkę czystym rozpuszczalnikiem, drugą roztworem badanej substancji - uzyskiwać możemy widma substancji rozpuszczonych. Tylko niewielkie obszary bardzo silnych pasm absorpcji rozpuszczalnika uniemożliwiają uzyskiwanie dobrych widm w odpowiadających maksimom absorpcji długościach fal.

Płytki sporządzane są z reguły z materiałów, które same wykazują możliwie słabe pochłanianie światła w szerokich obszarach widmowych. Ze względów, o których będziemy jeszcze mówić, technikę ATR stosuje się z reguły do badania widm w podczerwieni, a zatem i stosowane płytki muszą dobrze przepuszczać promieniowanie podczerwone. Zakres widmowy dostępny pomiarom na różnych płytkach rozciąga się od około $0,4 \mu$ do około 32μ (najczęściej badania prowadzone są dla długości fal zawartych pomiędzy 2μ i 16μ). Metoda jest bardzo uniwersalna, gdyż nadaje się do otrzymywania informacji nie tylko o cieczach i roztworach, ale i o ciałach bezpostaciowych i stałych, dociśniętych płasko do powierzchni płytki (dla celów flotacyjnych prowadzone są też badania drobnych ziaren mineralnych, w stanie suchym - lub wilgotnym - dociśniętych do płytek [10]). Twórca metody, Harrick [9] widzi też możliwość badania wprost reakcji zachodzących np. w roztworach odczynników flotacyjnych na powierzchniach płytek sporządzonych z minerałów, które jak np. PbS, ZnS, cyrkon, rutil, szafir - przepuszczają dobrze promieniowanie podczerwone. Najdokładniej przebadanymi materiałami, z których sporządza się płytki ATR są kryształy: krzemu, germanu, arsenku galu, KRS - 5, chlorku srebra, tlenku glinu, tlenku magnezu, chlorku sodu, fluorku magnezu, siarczku cynku, fluorku wapnia, selenku cynku, telurku kadmu, o zakresach optycznej stosowności (długości fal w mikronach) - odpowiednio: 1 - 6; 2 - 12; 1 - 17; $0,6 - 40$; $0,5 - 25$; $0,2 - 5$;

0,3 - 9; 0,25 - 15; 0,5 - 9; 0,4 - 14,5; 0,4 - 11,5; 0,5 - 22; 0,9 - 31.

Szczególnie cenne są w zastosowaniach laboratoryjnych te materiały na płytki, które odznaczają się możliwie wysoką twardością i nierozpuszczalnością w wodzie. Wiemy jak ogromny kłopot sprawia badanie widm absorpcyjnych roztworów w podczerwieni - z uwagi na bardzo łatwą rozpuszczalność w wodzie chlorku sodu, stosowanego zarówno w optyce, jak też kiuwetach czy "okienkach" spektrofotometrów. W metodzie ATR badanie widm absorpcyjnych roztworów wodnych nie przedstawia praktycznie żadnych trudności.

Na zakończenie tego rozdziału należy jeszcze dodać, że istnieje możliwość połączenia badań optycznych i elektrochemicznych. Jeśli bowiem, zgodnie z przewidywaniami odkrywcy metody rozwinie się badanie metodą ATR wprost na płytkach z minerałów interesujących flotacyjnie - w roztworach wodnych odczynników flotacyjnych - istnieje możliwość (np. dla galeny, chalkozynu itp. minerałów) - polaryzowania elektrycznego płytek i badanie zmian widm absorpcyjnych substancji zawartych w roztworach ściśle przylegających do ścianek minerałów (sugestia tego typu wysunięta została przed paru laty na corocznych seminariach Zespołu Flotacji Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Zawoju i zaczyna mieć coraz większe szanse realizacji).

Spektroskopia elektronowa

Spektroskopia elektronowa jest techniką umożliwiającą studiowanie rozkładu energii elektronów emitowanych z substancji, które zostały poddane promieniowaniu jonizującemu, takdemu jak promienie rentgenowskie, ultrafioletowe lub strumień elektronów. Nowoczesne rozwiązania aparaturowe stosują miękkie promienie X oraz ultrafiolet próżniowy. W zależności od typu wzbudzenia zastosowanego w danym aparacie wprowadzono różne nazwy dla opartych na ich zastosowaniu technik. Gdy wzbudzenie następuje promieniami X mówimy za Slegbahnem o technice elektronowej spektroskopii dla analizy chemicznej (ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis) względnie o metodzie spektroskopii elektronowej ze wzbudzeniem promieniami X (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy), indukowanej emisji elektronów (IEE: induced electron emission) względnie fotoelektronowej spektros-

kopii wewnętrznych orbit (PESIS: photoelectron spectroscopy of inner shells).

W przypadku wzbudzenia promieniami ultrafioletowymi mówimy na ogół o metodzie spektroskopii fotoelektronowej (PES: photoelectron spectroscopy), choć stosowane są też nazwy spektroskopia fotoelektronowa w ultrafiolecie (UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy) oraz: spektroskopia fotoelektronowa orbit zewnętrznych (PESOS: photoelectron spectroscopy of outer shells).

Trzecią dziedziną, w której jako źródło wzbudzenia stosowane są elektrony jest spektroskopia Augera.

Tutaj zajmiemy się wyłącznie metodyką ESCA. Jej ogromny zakres zastosowań wynika z możliwości uzyskania przy jej pomocy informacji o wszystkich pierwiastkach układu periodycznego - powyżej helu oraz z przydatności w określaniu stopnia utlenienia pierwiastka. W metodzie ESCA otrzymać można informacje o poziomach energetycznych elektronów wszystkich orbit - od najbardziej wewnętrznych (K), aż do zewnętrznych, elektronów wartościowości. Poziłomy energetyczne elektronów ulegają określonym, charakterystycznym zmianom, gdy atom nie jest swobodny, lecz związany z innym atomem. Zmiany takie, zwane "przesunięciami chemicznymi" wyznaczamy właśnie przy pomocy omawianej techniki.

Należy jeszcze podkreślić, że dla wykonania pomiaru widma wystarcza bardzo mała próbka substancji rzędu mikrograma. Metoda należy do tak zwanych "nie niszczących", i w przypadku ciał stałych daje informacje pochodzące z powierzchniowej warstewki grubości od 5 do 100 Å. Widma można otrzymywać zarówno dla substancji organicznych - jak i nieorganicznych, przy czym - jak dotychczas największe nadzieje dla badań układów flotacyjnych budzi zastosowanie pomiarów metodą ESCA do kontroli składu powierzchni minerałów i zmian tej powierzchni wywoływanych wietrzeniem, lub kontaktem z roztworami odczynników flotacyjnych.

Podstawy teoretyczne omawianej techniki pochodzą jeszcze z badań Robinsona oraz de Broglie'a. Ponad 50 lat temu obserwowali oni widma promieniowania fotoelektronowego pojawiającego się przy naświetlaniu substancji promieniami rentgenowskimi. Z uwagi na zastosowanie wzbudzenia promieniowaniem niemonochromatycznym oraz mało precy-

zyjną rejestrację fotograficzną fotoelektronów ugiętych w jednorodnym polu magnetycznym, wyniki były trudne do interpretacji.

Dopiero w latach 1950-tych udało się Siegbahnowi, wraz ze współpracownikami opracowanie w Uppsali aparatury, która przez zastosowanie monochromatycznego promieniowania wzbudzającego oraz spektrometru magnetycznego o wysokiej rozdzielczości osiągnęła w dziedzinie konstrukcji przyrządów elektronowych precyzję dostępną dotąd tylko metodom optycznym. Warto wspomnieć, że precyzja ta pozwala wyznaczać w sposób pewny zmiany mierzonych wartości o 0,1%. Jeszcze w 1967r aparatura pomiarowa umożliwiająca osiągnięcie tych wyników mogła być budowana, jako prototypowa, w niewielu tylko laboratoriach świata. Postęp techniczny, a w szczególności miniaturyzacja części i zastąpienie analizatorów elektromagnetycznych - elektrostatycznymi, umożliwiły pojawienie się wersji handlowej aparatury w roku 1969. W roku 1972 już 6 znanych firm zajmowało się w USA budową przyrządów ESCA i z końcem 1972r pracowało około 30 wyprodukowanych przez nie aparatów. W ostatnich dwu latach obserwuje się na całym świecie ogromny wzrost zarówno produkcji jak i zapotrzebowania na aparaty tego typu. Blższe dane są łatwo dostępne w artykułach przeglądowych [11].

Wielkością mierzoną w aparaturze ESCA jest energia kinetyczna wybitych z atomu fotoelektronów. Jeśli przez E_B oznaczymy energię wiązania danego elektronu w atomie, to z zasady zachowania energii wynika równość:

$$E_B = E_{h\nu} - E_K - C,$$

gdzie przez $E_{h\nu}$ oznaczono energię kwantu monochromatycznego promieniowania wybijającego elektron, przez E_K energię kinetyczną wybitego elektronu, zaś przez C tzw. "stałą aparaturową", którą możemy uważać za poprawkę charakteryzującą każdy aparat (zależy ona zwłaszcza od wartości pracy wyjścia materiału elektrod danego spektrofotometru). $E_{h\nu}$ dla wzbudzenia promieniowaniem rentgenowskim odpowiada zwykle dubletowi K-alfa glinu (1487 eV) względnie magnezu (1254 eV). Ponieważ jako wynik pomiaru interesuje nas zwykle wielkość przesunięcia chemicznego poziomu energetycznego elektronu danego atomu, nie zaś bezwzględna wartość energii wiązania elektronu

w atomie - wystarczy nam, że C ma wartość stałą, natomiast nie musi być ona znana. Jeśli np. interesują nas tlenki pewnego metalu, a energię kinetyczną elektronu wybitego z tego metalu oznaczmy przez E_{metal} , to niezależnie od stałej aparaturowej przesunięcie chemiczne będzie w każdym aparacie miało wartość:

$$\Delta E_{\text{tlenek}} = E_{\text{metal}} - E_{\text{tlenek}}$$

Próbka w czasie nasświetlania promieniowaniem wybijającym elektrony umieszczona jest w komorze próżniowej aparatu (poniżej 10^{-5} tor) osłoniętej od wpływu pola magnetycznego ziemi. Widmo rozkładu energii wybitych fotoelektronów rejestrowane przez urządzenie "sortujące" elektrony o różnych energiach kinetycznych i mierzące w fotopowielaczu ich natężenie. Otrzymane na rejestratorze widmo przedstawia z reguły wynik pomiaru jako zależność ilości zliczeń fotopowielacza (a więc natężenie wybitych fotoelektronów) od energii kinetycznej (a zatem również energii wiązania elektronu w danym atomie). Jeśli np. obszar przebadanych energii kinetycznych fotoelektronów wynosi np. od 240 do 1490 eV, to jeśli stała aparaturowa ma wartość 3 eV, to stosując promieniowanie wzbudzające K-alfa glinu otrzymujemy tym samym informacje o elektronach, których energie wiązania wynoszą od 1244 do -6 eV. Oznacza to możliwość uzyskania informacji o wszystkich prawie pierwiastkach układu periodycznego, gdyż w obszarzetych energiach wiązań każdy atom wykazuje przynajmniej jedną linię.

O czułości aparatury decyduje natężenie wytwarzanego w niej promieniowania wzbudzającego fotoelektrony, powierzchnia oraz efektywna grubość próbki, z której zbieramy wybite fotoelektrony, a wreszcie rozdzielczość urządzenia "sortującego" elektrony - o różnej energii - pola i wzmocnienie sygnału w fotopowielaczu. Rozdzielczość aparatury, możliwość rozróżnienia fotoelektronów mało różniących się energiami kinetycznymi, zależy też oczywiście od "dobroci", stopnia monochromatyczności, promieniowania wzbudzającego. W aparatach dostępnych w handlu energia elektronu rzędu 1000 eV może być zmierzona z dokładnością do 0,1 eV. Jeśli badamy metodą ESCA mieszaniny dwuskładnikowe (np. NbO_2 i MoO_3) to można ich skład określić na ogół z odchyleniem standardowym 1 do 2%.

Na zakończenie warto, jako przykład, zacytować pracę Sheikha

i Leji /12/, w której dopiero zastosowanie aparatury ESCA pozwoliło stwierdzić, iż obecność miedzi na wyższym stopniu utlenienia, pochodzącej z powierzchniowego utlenienia próbek, maskuje w widmach EPR stosowanych przez Szołżenkina przy badaniu osadów ksantogenianu miedzi formę miedziawą wnętrza próbki. Także, Clifford i Miller /13/ stosując wiele technik badawczych, dla określenia natury produktów utlenienia powierzchni sfelerytu w układach flotacyjnych, stwierdzili - że tylko metoda ESCA pozwoliła na wykazanie pojawienia się na powierzchni minerału, w pierwszym etapie reakcji, siarki elementarnej.

Literatura

1. Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Zeszyt Nr 7. Gliwice 1973.
Referaty:
Hepel T., Hepel M., Pomianowski A., str. 23,
Hepel T., Pomianowski A., str. 43,
Lekki J., str. 93.
2. Mackenzie J.M.W., Minerals Sci. Engng., 3, /3/, 25 (1971).
3. Fuerstenau D.W., Pure and Applied Chemistry, 24, 135 (1970).
Sparnaay M.J., The Electrical Double Layer, Pergamon Press, Oxford 1972.
4. Uspechi elektrochimii organičeskich soedinenij,
Red.: Frumkin A.N., Vasil'ev Ju.B., Izd. "Nauka", Moskva 1966.
Damaskin B.B., Petrij O.A., Batrakov V.V., Adsorbicija organičeskich soedinenij na elektrodach, Izd. "Nauka", Moskva 1968.
5. Double Layer and Electrode Kinetics, Ed. Delahay P., Interscience Publ., N.Y. 1965.
6. Pomianowski A., Elektrometryczne studia roli ksantogenianu w układach flotacyjnych,
Materiały Sympozjum:
"Elektrometryczne metody badania oraz oznaczania związków siarki", Warszawa 9 - 10 lutego 1973r.
7. Kowal A., Pomianowski A., J. Inorg. Anal. Chem., 46, 411 (1973).

8. Woods R., J. phys. Chem., 75, 354 (1971).
9. Harrick N.J., Internal Reflection Spectroscopy, Interscience Publ., N.Y. 1967.
10. Coelho E.M., Ph. D. Thesis, UBC - Vancouver 1971.
Strojek J.W., Mielczarski J.A., Roczniki Chemii (w druku).
11. Lucchesi C.A., Lester J.E., J. Chem. Educ., 50, /4/, A205, (1973).
12. Sheikh N., Leja J., 47th National Colloid Symposium, Ottawa, Canada, June 18 - 20, 1973.
13. Clifford R.K., Miller J. D., Mining Engng., 25, /12/, 53 (1973).