

激光光散射在混凝研究中的应用评述

王东升 汤鸿霄

(中科院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085)

摘 要

混凝研究的理论与实践近三十年来得到长足的发展,很大的原因在于现代检测技术与手段的大力运用,激光光散射为其中得力的方法之一。本文对其基本操作原理作了简要介绍,并对测定过程中存在的若干问题作了探讨。然后就其在混凝领域中诸层次的研究现状与发展趋势进行了若干概括。本文试图阐明其应用于混凝领域的研究所具有的巨大潜力及困难与局限所在,以期将来更大的进展。

关键词: 混凝 激光光散射 水体颗粒物 分形 混凝动力学

一 前 言

光散射是光与物质相互作用的多种方式之一,是自然界的一种普遍现象。小于光波波长的粒子与光波相互作用就发生光散射,因此光散射与高分散物系、大分子溶液等密切相关,成为研究它们的一个重要手段,而其自身也成为物理光学的一个重要分支。对其进行的理论研究可以直溯一个多世纪以前,由 Maxwell, Tyndall, Rayleigh, Lorenz, Einstein, Smoluchowski, Mie, Debye 以及其它人做出了重大的贡献(在文献 [1] 中由 Kerker 对此已作了很好的回顾)。经典光散射的实验发展始于 1940 年左右。其测量由分散体系散射出的通常作为散射角的函数的绝对光强度。1961 年激光的发明成为光散射技术发展进程中的一个重要里程碑。激光不仅提供了高强度、相干性极好的光源,更重要的在于其导致了一项全新技术——动态光散射(又称准弹性光散射或光子相关光谱)的发展。动态光散射应用激光的良好性能提供了分散体系中颗粒物的动态信息(如布朗运动)。

Kerker 对经典光散射作了很好的综述^[1],同时文献 [2, 3] 也给出了较好的评述。对于动态光散射则可以参考许多极好的文章与著作(其内容涉及了包括胶体科学在内的许多领域)^[4-12]。

广义而言,混凝是指自然界与人工强化条件下多分散体系(水与非水及其混合体系)中颗粒物、大分子的聚集生长分离的过程。其研究贯穿于胶体科学及环境胶体与界面科学的历史发展进程之中,也是高分子科学、生命科学及环境科学与工程的重要研究领域,具有显著的理论与应用价值。近年来,在混凝动力学、形态学以及混凝理论的研究中均取得了重大进展,其深入的研究有发展成为三级学科——混凝学的趋势^[13]。其应用实例包括

陶瓷材料、磁性材料、电子材料的生产;水体颗粒物的去除;矿物的浮选、分选;药物、生物制品与食品的生产等等。本文所探讨的对象将局限在水分散体系。混凝所面对的为多分散体系,显而易见,光散射技术在其研究中将大有作为。自七十年代初期以来,光散射技术在混凝研究中即得到了一定的应用。其应用领域包括水体颗粒物、粘土颗粒的表征^[14,15]、铝、铁盐水解及其动力学研究^[16-18]、无机高分子絮凝剂的形态表征^[19,20]、混凝速率常数的测定^[21]、混凝过程的监测及絮体结构与分形数的测定^[22,23]、颗粒物的相互作用^[15,22,24]。

当然,光散射技术的理论与实践仍然处于不断发展与完善之中,其应用范围仍在不断地拓宽。本文试图就其在混凝研究领域中的应用现状与水平作一总体评述。首先对其基本操作原理作了简要的介绍,其次对测定过程中存在的若干主要问题进行了较为详细的探讨,为使初始使用该技术的人员避免不必要的误区,也为非仪器使用人员合理地评估与应用试验结果提供参考。然后对其在混凝中的应用作了若干概括。本文的目的并不在于提供一个十分详尽的综述,更主要的是为了阐明其应用中所具有的巨大潜力及其存在着的困难与局限性。另外值得一提的是,随着现代科技的迅猛发展,散射技术包括光散射、中子散射、X射线散射等等已发展为一个大家族,它们均基于这样一种典型的实验,即一束给定波长的入射电磁波探测所感兴趣的物质,其散射出的辐射通过一适当的光谱仪进行分析处理。由于其具有不破坏、不干扰所测介质的优点而成为动态研究与现场检测的得力手段,广泛应用于多组份分散体系中颗粒物与大分子结构与动态性能的研究之中,尤其是颗粒粒度的分析与表征。对此可以参考近几年的众多综述及其所附文献^[25]。

二、基本操作原理

由于本文作者所用的光散射仪为美国 Brookhaven公司提供的 BI-200SM型广角激光散射光度计连接有 BI-9000AT数字相关器,所用光源为波长 632.8nm 的 35mw He-Ne激光。因此后面的讨论将主要基于该仪器。

有关光散射的基本操作原理在许多文献中已经得到多次详尽的论述^[1,4,6,8,11]。这里仅作一简要的概述。在置有样品的圆柱形石英玻璃样品池中,经聚焦的激光光束穿过样品,所散射的光束经过一定的狭缝为光电倍增管、数字相关器所收集而后通过计算机进行数据处理。通常光散射仪有两种工作方式:光子计数方式与自动相关方式。前者用来测定时间平均散射光强度,也即静态光散射。在稀高分子溶液中,所给出的信息可以用来获取若干有关聚合物或聚合物/溶剂之间相互作用的十分有用的参数如分子量、旋转半径及第二维利系数。对于稀分散液中聚集体如金溶胶、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 以及其它胶体颗粒等的角散射花式图可以获取用来表征其颗粒聚集方式的特征参数——分形维数。对于单一粒度分布的其粒径接近入射光波长的体系来说,应用 Full Mie Theory 可以获得极为准确的颗粒粒度。自动相关方式则应用于动态光散射之中。分散液中人工合成的或天然的大分子所含的动态或静态特征,通过动态光散射则可以获取其平移或旋转迁移扩散系数、颗粒粒度、形状、分子量、分子间涨落速率以及颗粒宽分布状况。图 1 为该类型仪器主要部件的示意图^[26]。

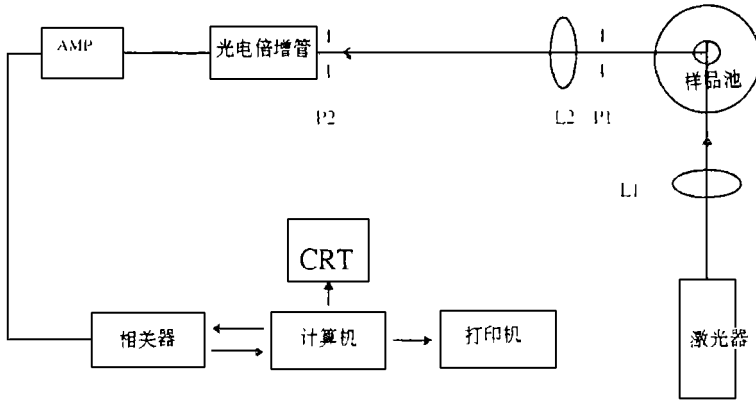


图 1 光散射仪示意图

其主要部件为光源、光度计、检测器与信号分析仪,当然还包括样品。现在几乎全用激光作光源。光度计是用于确定散射角和限制相干面积数的光学系统。检测器通常是光电倍增管。信号分析仪可以是频谱仪也可以是数字相关器。上述的每一部件都具有其一定的局限性及可能引进若干人工因素,如表 1 所示。其详细探讨可以参考文献 [4, 8, 12]

表 1 光散射技术中潜在的局限性与人为因素

激光器	光束纯度、大小、功率,与样品有无反应(特征吸收),与光电倍增管是否匹配
光度计	设计的针对性、选择性,居中度的调较,样品池的形状、尺寸
检测器	光电倍增管的性能、电源
信号分析仪	数字相关器的性能,计算机控制系统的响应性
外界因素	防震台,电磁场,光源,整体信噪比
样品	灰尘,制备方式,颗粒物结构、特性

三、检测过程中若干问题的探讨

1. 样品的制备及多分散性问题^[12, 26]

(1) 样品的制备

光散射的准确性依赖于光学净化标准的选择,即样品的光学净化程度将完全控制整个光散射实验。这是因为尘粒的粒径一般比较大,而颗粒散射光的能力在一定范围内与粒径六次方成正比,因此尘粒的存在将严重阻碍乃至掩盖样品中真实大分子颗粒物的检测。特别是在测定散射光强的角分布或前后向不对称散射时,尘粒的影响将导致显著的误差。因此,要想获取较好的光散射数据,必须在样品的准备、级分预处理过程中去除尘粒或避免尘粒的引入。其总体包括溶剂的净化、器皿的净化与溶液、悬浮液的制备与净化等诸多方面。

判定除尘效果好坏有几种方法。一般将样品置于激光光束中,应尽量观察不到亮点为宜。另外,不同波长的激光其检查的灵敏度不同,以蓝光为最,绿光次之,红光更次。其次

是用仪器检查。可用前后向不对称系数在 1.02 以下,或散射强度无角度依赖性及散射强度数据不跳动为要。对于样品仅能从散射强度数据不跳动,其中特别是小角度数据不应反常的大来判断其光学净化的质量。

(2) 样品的多分散性问题

在天然水体或人工强化水处理体系中,样品颗粒物粒度呈单一分布的情形极为少见。因此,多分散性问题无论在静态或动态光散射研究中都是一个十分突出的问题。众所周知,经典光散射的众多理论均建立在一定条件下,归纳如表 2 所示^[27]。

表 2 各种光散射理论及其适用条件

光散射理论	适用条件	
	粒子特征尺寸	相对折光指数
雷利,德拜理论	$d \leq 1/20\lambda$	$p < 0.3$
RGD理论	$d > 1/10\lambda$	$p \ll 1$
迈尔理论	$d \approx \lambda$	$p \approx 1$
弗朗荷弗衍射理论	$d > 4\lambda$	$p > 30$

其中, d —粒子的特征尺寸; λ —入射光在介质中的波长; $p = \frac{2}{\lambda} d(m-1)\lambda$,

m —粒子相对折光指数, m —粒子折光指数 介质折光指数。

由此可见,不同粒度大小的颗粒物散射光的能力相差极为悬殊,在各种粒度混杂并存的情形其散射光强的准确测量与计算存在较大的困难。对于水环境样品除了进行合适的颗粒级分外,在测定过程中需选择适宜的角度才能确保小颗粒散射不为大颗粒所掩盖。

在动态光散射中,多分散性问题显得更为复杂。颗粒分布信息通过自动相关曲线的测定来获取颗粒分布函数。要从实验测得的相关曲线中获得有关颗粒分布函数并不是件容易的事情。因为实际测量过程中的噪声信号、基线的漂移、灰尘的影响与积分过程中的指数效应(通常用幂函数来求取相关曲线)等影响,从而导致所解方程为一病态条件方程。对此已有不少的探讨与研究可供参考,其理论与实践处于不断的进展之中^[7,26]。

2. 数据处理与分析^[12,26]

下面将讨论的数据处理与分析是针对光子相关光谱而言。

由实验获得了高精度平滑的自动相关曲线后,如何从中获取所需的频移信息,也即数据处理部分所要解决的问题。

前述的相关函数都来源于颗粒平移扩散的单指数形式,其实很多其它的过程涉及不同的相关函数,有的甚至是余弦函数或高斯函数。因此要求在不同的过程中采取相应的相关函数。这里仅就数据处理的一般步骤及应用最广的相关函数形式作一介绍。

数据分析的第一步是选择期望的相关函数形式。它不仅依赖于所考虑的实验目的,且在某种程度上也受实验结果的影响。如果正确的使用广泛采用的 χ^2 (chi squared) 测试方法,就可判定用于拟合实验数据的相关函数的形式是否恰当。另一方面,并不是产生相关函数的所有物理过程都能被证明,特别是在相关函数中导致指数项的众多物理过程。在确定期望的相关函数形式后,通常是写出包含一两个可调参数的一般表达式,通过调节参数,使理论表达式的值尽可能接近实验的相关函数。当然上述讨论的为极一般的情形,有关数据处理的方法很多且不断地更新。实际上理论中的单分散体系是不存在的,因此,一般实验测得的均为平均有效直径。另外,对于多分散体系可以采用多种数据分析软件如

CONTIN, NNLS, EXPSAM, Cumulants 等进行对比分析,对其中重现性较高的组份加以多方比较确认,并选择同一分析方法进行最后结果分析。与此同时,对一些假峰的判断尤须小心。

四、若干应用举例

1. 颗粒形态、粒度分布的表征

自发明之初,光散射技术即应用于分散体系中分散质的静态性质如分子量、旋转半径及第二维利系数等的测定。激光的发明使得动态性质的探测成为现实。静态与动态相结合对颗粒物形状的鉴定也就有了可能,虽然同时仍然还存在着不少的问题需要进一步的解决。另外颗粒粒度分布的表征越来越成为其应用过程中的主流趋势,作为 PCS 主要功能之一,在 SLS 的应用中也有了一定的发展,且进一步提高了宽颗粒分布的分辨率^[28]。这里仅就其在混凝研究中的前沿领域水体颗粒物、分散体系、铝、铁盐水解产物及无机高分子絮凝剂的若干应用进行探讨。

(1) 水体颗粒物与分散体系

水体颗粒物是指各类水体中可能含有的多种悬浮物、沉积物、乳浊物及高分子物、生物体等^[29]。近年来的现场与实验研究表明,水体中的胶体颗粒物强化低溶解度污染物在地表水中的迁移已得到广泛的承认^[30,31]。在有害废物排放处的一些现场实验表明,所未曾预料的金属阳离子与放射性核素(Pu, Am)的快速迁移即归因于胶体易化迁移(colloid-facilitated transport)^[32]。另外,在一些金属铀的自然沉积物中也发现了胶体对 U, Ra 与 Th 的迁移起了重要作用^[33]。实验室的研究也证实胶体加速了金属阳离子或阴离子通过孔隙媒质的迁移^[34]。一些现场试验表明强化污染物迁移的无机胶体物质是由粘土颗粒、氧化物及碳酸盐化合物等组成,其粒径在 10nm 至数微米粒度范围^[35]。同时,在污染物的强化迁移中有机胶体物质或自然界的或人工合成的大分子所起的主要作用得到越来越多的重视^[36,37]。胶体颗粒物得以显著吸附大量的有机无机污染物归因于其巨大的比表面积。显然,用以吸附的相应表面积与胶体颗粒大小相关。胶体颗粒物所起的作用为其粒度分布、形状与组成的函数,也取决于周围水体的化学环境与水流性质。因此,颗粒粒度分布影响着胶体颗粒物所吸附迁移的污染物的质量及其是否悬浮或混凝聚集沉降于河床、湖床之中的去留状态。虽鉴于其重要性,但对其粒度分布及其在地表水体中的行为的关注甚少。其原因之一是亚微米级颗粒粒度分布的检测是十分困难的。而光子相关光谱则是为数不多的检测手段之一,且具有快速简便、不干扰样品的特点而优于其它技术。

Ford^[38]以及 Schurtenberger and Newman 等^[39]对 PCS 的理论与设计以及在环境样品中的应用作了综合评述。Newman and Buffle 最近探讨了 PCS 应用于天然水体中亚微米级颗粒物的分布表征^[14]。光散射的灵敏度取决于颗粒粒径,对于 Ar 激光(波长为 488nm)与 90 度角检测时,颗粒粒度在近 100nm 时光散射最佳,随着粒径的减小而迅速衰减。因为大颗粒具有较强的散射光能力,所以 PCS 测定前需对样品进行级分预处理。同时 PCS 测量时,至少需测定三个角度,其原因在于 1)检测小颗粒为大颗粒所掩盖的状况; 2)确保各大小范围的颗粒均得到检出。通过对 45~120 度范围的散射光强进行扫描来确

定测量角度 Perret and Newman 等人^[14]在此基础上,进一步应用 PCS及与其它手段相结合对英国河流水体颗粒粒度分布进行了鉴定,并验证了天然水体中的混凝模型。

对混凝研究分散体系—模型颗粒物与悬浮颗粒物的鉴定也成为激光光散射的重要应用领域。在混凝试验研究中,对于分散体系的表征由于缺乏合适的手段而往往依赖于实践经验,从而导致混凝结果的可重复性与可比性较差。光散射技术的发展使其成为可能,在许多研究中都开始加以应用^[40]。胶体科学、高分子材料科学的研究进展提供了商品化的模型颗粒物或自行制备的方法,而光散射技术提供了便利快捷的鉴定手段与后续研究的工具,因而得到越来越多的应用^[41,42]。Mackinnon and Uwins 等^[15]近期报导了应用激光散射对 $< 2\ \mu\text{m}$ 级高岭土颗粒进行表征。结果表明激光散射技术对于粘土颗粒粒度的测定具有快速准确的优点。

(2)无机高分子絮凝剂

无机高分子絮凝剂(简称 IPF)是自 60年代以来在世界上发展起来的一类新型水处理药剂^[43]。它比原有传统药剂可成倍提高效能而价格相应较低,因而有逐步成为主流混凝剂的趋势。当前在日本、俄国、西欧、中国都已有相当规模的生产 and 应用,美国近年来也开始重视研究和生产^[44]。然而如何对这些产物形态进行确切鉴定尚存在着较大困难,对于铝和铁盐在水溶液中水解—络合—微结晶—聚合—胶凝—沉淀—晶化等系列反应过程中的形态转化及分布鉴定,先后尝试过的方法除一般的化学分析外,主要有电位滴定、红外光谱、核磁共振、穆斯堡尔谱以及近来应用的 X 射线吸收光谱、计算机从头计算等较新技术的尝试。此外,8-羟基喹啉或 Ferron 逐时络合比色等方法可以把形态进行粗略划分,也有着较多的应用。目前,即使把这些方法综合应用,也还未能全面确切地解决形态鉴定问题,这在一定程度上制约着无机高分子絮凝剂向更高阶段发展。

光散射技术应用于铝、铁盐水解过程的研究尚是较新的领域。较早的研究属 Patterson 等 (1973)对铝的水解聚合的静态光散射 (SLS)研究^[45]。随着现代激光光散射技术尤其是光子相关光谱的进展,这方面的研究逐渐有所增加。诸如 Schwyn (1984)应用小角度激光光散射对 $\text{FeCl}_3 - \text{NaClO}_4$ 水解体系进行了细致的研究^[46]。Bottero 等 (1981)曾经简单报导过 PCS 测定聚铝的形态^[16],以及近年来与小角度 X 光散射相结合^[17,18]对 $\text{FeCl}_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的水解体系进行了更加深入的研究。直接应用 PCS 对无机高分子絮凝剂的颗粒形态分布、转化规律及其及其混凝动力学进行研究的报导尚不多见。最近 Angermann 等报导了对聚合铝 (PAC)的形态进行表征^[19]。本文作者近来对 PCS 应用于两类常见无机高分子絮凝剂 (聚合铁、聚合铝)的形态表征进行了对比研究^[20]。实验结果表明:在所测聚合氯化铁溶液中,体系呈较为单一的集中分布,由平移扩散系数计算得到平均有效直径在 5~11nm 左右;在所测聚合氯化铝溶液中,主要为双峰分布。熟化后样品约为 2~5 nm 的小颗粒与数十 nm 以上分布较宽的聚集体。另外,对光子相关光谱在形态表征中的优缺点及其它应用的可能性也作了一定的论述。当然,激光光散射技术应用于无机高分子絮凝剂研究尚处于前期工作阶段,对其在无机高分子絮凝剂的物理化学本质及生长过程的表征、混凝作用机理以及混凝动力学、动态学的研究中有待进一步的深入探讨。

2 混凝动力学过程的监测

(1)混凝速率常数的测定

混凝动力学的研究作为阐明颗粒物—颗粒物相互作用现象中所涉及的胶体及水力学作用的得力手段,是胶体科学中最引人注目的基础研究领域之一。曾采用多种技术对混凝动力学进行了研究,如应用超显微镜或粒子计数器直接计数等^[47,21],但这些方法均存在着手续繁杂冗长的缺点而不宜于混凝动力学的常规检测。光散射技术因其快速简便、直接监测而不干扰样品的优点成为该领域研究中颇引人注目的技术^[21]。主要基于动态光散射与静态光散射,其应用于混凝速率常数测定的基本原理简述如下^[48]:

首先,假定对于一呈单一粒度分布的体系,其颗粒布朗凝 (Brownian Coagulation) 动力学过程的初期状态可以 Smoluchowski 方程加以描述:

$$dN/dt = -kN^2 \quad (1)$$

其中, N 为初始颗粒数, t 为时间, k 为二级速率常数由 $k = \alpha_p k_R$ 给出, α_p 为碰撞效率因子, k_R 为快速混凝速率常数。令归约化时间 $\tau (\tau = T/T_{1/2})$ 时 m 阶聚集体的颗粒数为 $N_m(\tau)$, 由 Smoluchowski 推导出:

$$C_m(\tau) = N_m(\tau)/N_0 = \tau^{m-1}/(1+\tau)^{m-1} \quad (2)$$

其中, $C_m(\tau)$ 为归约化 M 阶聚集体颗粒数。

令 $I(K, 0)$ 为未聚集悬浮液的初始散射光强度,则在归约化时间 τ 时刻,体系的散射光强可以下述方程来表示:

$$I(K, \tau) = I(K, 0) (1 + 2 \sum_{m=2}^{\infty} C_m(\tau) A_m(K)) \quad (3)$$

K 为散射光矢量, A_m 为具有 m 个初始颗粒的聚集体形状因子,由 RGD 理论给出:

$$A_m(K) = \sum_i^m \sum_j^m \frac{\sin Kr_{ij}}{Kr_{ij}} \quad (4)$$

r_{ij} 为 m 阶聚集体中初始颗粒 i 与 j 的中心距;加和号表示对所有聚集体颗粒的中心距进行加和

从方程 (4) 中可以计算出二聚体的形状因子,但是由于较大的聚集体具有多种可能的构状,因此其形状因子只能取所有建构体的平均。散射光强的表达式由此可扩展为:

$$I(K, \tau) = I(K, 0) (1 + 2 \frac{\sin Kd}{Kd} \frac{\tau}{(1+\tau)^3} + \sum_{m=2}^{\infty} C_m(\tau) A_m(K)) \quad (5)$$

对 (5) 式进行微分,且考虑 $\tau \rightarrow 0$ 时,得到

$$\left(\frac{1}{I(K, 0)} \frac{dI(K, t)}{dt} \right)_{\tau \rightarrow 0} = 2KN_0 \frac{\sin Kd}{Kd} \quad (6)$$

由此,通过方程 (6) 即可由测定在各角度光强初始变化得到混凝速率常数。

应用动态光散射法测定混凝动力学,同样需要测定粒子与聚集体的形状因子。只是有的方法假定初始颗粒为雷利散射粒子,然后对其聚集体运用 RGD 近似处理,或假定初始颗粒为迈 (Mie) 散射粒子,同样采用 RGD 近似的方法计算其聚集体形状因子的分布状况。另外,由于动态光散射技术基于自动相关函数的测定,而测定过程中悬浮液颗粒不断发生聚集反应,因此,在其应用及其解释中存在特殊的困难。这远比单单存在浓度涨落对散射光强的影响复杂的多,且相应的强度涨落不仅仅来自于平移扩散同时也必然有着旋移扩散所带来的贡献。正因如此,大多数动态光散射法至多应用于近似测定稳定率,而不太可能用于绝对混凝速率的测定。

混凝动力学的研究中光散射技术的应用仍然处于不断的发展过程之中。应用光散射技术测定混凝速率常数的研究主要限于对惰性电解质与简单阳离子如 Ca^{2+} 等,对于 IPF 的混凝过程研究似尚未见报导。最近, Elimechem 等人对 SLS 测定混凝速率常数的方法作了改进,采用多角度同时测定,从而更为有效地消除了尘粒的影响^[21]。以不同的方法推导出类似上述结果。当然,值得一提的是混凝速率常数测定技术仍处于不断进展之中,新技术新方法层出不穷,对此可以参考其它若干文献^[25]。

(2)分形数的测定

混沌论 (Chaos)是继相对论和量子力学问世以来,本世纪物理学的第三次革命,它研究自然界非线性过程内在随机性所具有的特殊规律性^[49]。而与混沌论密切相关的分形理论 (Fractal Theory)则揭示了非线性系统中有序与无序的统一,确定性与随机性的统一。“分形” (Fractal)的概念由 Mandebrot 于 1975 年首次提出,指一类极其破碎而复杂但有其自相似性或自仿射性的体系,它们在自然界中普遍存在着,诸如布朗运动途径、河流脉络、海岸线与星系分布等。混凝过程中絮体的形成与结构具有典型的分形特征^[50]。然而,颇令人惊讶的是近年来对呈胶态分散的颗粒物的研究随处可见,但对其聚集状态所予以的关注却甚为少见,尽管后者对其物理化学性能有着显而易见的影响。1979 年 Forrest 与 Witten 首次观察到铁、锌、氧化硅在气相中的聚集体其密度相关具有长程幂定律 (long-range power law exponent),其幂指数接近于 $1.8^{[51]}$ 。其实验结果表明,在一些临界现象中幂定律反映了与一类结构相似相联结的有效维数,其结构中存在的典型的涨落或几何特征并不会因为空间的伸缩而变化,也即具有伸缩对称性 (dilation Symmetry)。他们初始性的研究工作重新激发了人们对混沌、非平衡动力学生长过程的兴趣。自此,尽管初始重点在于计算机模拟动力学生长模型,在多种类型的颗粒物聚集体中具有长程结构相关性得到了证实,使得我们大大增加了对于非平衡结构形成机理与控制因素的理解^[52]。

Hackley & Anderson 等^[23] (1989)首次应用准弹性、静态与电泳光散射技术研究了胶体针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 的凝聚集过程及结构。其实验结果表明,由角散射光强测得的静态结构因子具有幂定律,反映了其聚集体的结构中具有长程密度相关性,从而与分形结构特征相一致。在扩散控制与反应控制两种区域中由散射指数得到其有效分形维数分别为 1.6、2.0。其扩散控制区域中测得的维数显著低于早先球形颗粒的测定值。其原因可能在于各向异性粘结的结果。由此进一步提出了一个具有短程 DLVO 作用的简单模型。目前,对于混凝过程中絮体分形结构的探讨尚不多见,鉴于其重要性,随着分形理论的进展,相信不久即将迎来其研究的高潮与突破。

(3)反应过程及机理的研究

激光散射技术最大的优点在于连续检测散射光强度而不干扰过程的进行 (在无需采样及加入试剂的情况下) 因此在应用于混凝反应机理及过程的研究中无疑具有广阔的前景。然而大量的研究尚局限于高分子化学领域^[12,53]。如何从中加以借鉴,应用于混凝机理及无机高分子絮凝剂制备过程中形态转化机理的研究有待于人们的探索。近年来涌现的颗粒物—溶液界面相互作用的研究为深化混凝过程研究提供了一定的基础^[24]。

参 考 文 献

[1] Kerker M. The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation, Academic Press, N. Y., 1969

- [2] Tanford C. Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley, N Y, 1961
- [3] McIntyre D, Gormic F, Eds. Light Scattering from Dilute Polymer Solutions, Gordon and Berch, N Y, 1964
- [4] Chu B. Laser Light Scattering, Academic Press, N Y, 1974
- [5] Ford N C. *Chemica Scripta*, 2, 193, 1972
- [6] Berne B J, Pecora R. Dynamic Light Scattering, John Wiley, N Y, 1976
- [7] Weiner B B, et al., 1987, in ACS Symposium Series 332, Provder, T, (ed.), ACS, W. D. C.
- [8] Pecora R, ed. Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy, Plenum Press, N Y (1985)
- [9] Weiner B B, et al. in *R. Soc. Chem.*, 102, 173- 85(1992)
- [10] George D J.P. Quasi- elastic Light Scattering, *Anal. Chem.*, 62(20): 1(1990)
- [11] Schmitz K S. An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules, Academic Press, NY(1990)
- [12] 左黎. 激光散射原理及在 高分子科学中的应用, 河南科学技术出版社, 1994
- [13] 王东升. 博士论文, 中科院生态环境研究中心 (1997)
- [14] Perret D, Newman M E, Negre J C, Chen Y W, Buffle J. Submicron Particles in the Rhine River- I, II, *Water Research*, 1994, 28(1), 91- 118(1994)
- [15] Mackinnon I D R, Uwins P J R, Yago A, Page D. Kaolinite Particle Size in the < 2 μm Range Using Laser Scattering, *Clays and Clay Minerals*, 41(5): 613- 623(1993)
- [16] Bottero J Y, et al. *Prog. Wat. Tech.*, 12, 601- 612(1990)
- [17] Bottero J Y, et al. Partial Hydrolysis of Ferric Chloride Salt, *Langmuir*, 7(5), 1365(1991)
- [18] Bottero J Y, et al. Partial Hydrolysis of Ferric Nitrate Salt, *Langmuir*, 7(2), 398- 402(1991)
- [19] Angermann T, et al. *Freiberg Forchunghs A*, 1993, A832, 60- 8(Ger.); *CA*(1994), 120, 33830
- [20] 王东升, 汤鸿霄等, 光子相关光谱在无机高分子絮凝剂形态表征中的应用, *环境化学*, (印刷之中)(1997)
- [21] Zanten J H V, et al. Determination of Absolute Coagulation Rate Constants by Multiangle Light Scattering, *J Colloid Interf. Sci.*, 149, 528(1992)
- [22] Beattie J K, Cleaver J K, Waite T D. Anomalous Aggregation Behavior of Aluminium Oxyhydroxides, *Colloids and Surface*, 111, 131- 138(1996)
- [23] Hackley V A, Anderson M A. Effects of Short- Range Forces on the Long- Range Structure of Hydrated Iron Oxide Aggregates, *Langmuir*, 5(1): 191(1989)
- [24] Yang S. Ph. D. Dissertation, The John Hopkins University, Baltimore, M D, USA(1996)
- [25] Barth H G, et al., Particle Size Analysis, *Anal. Chem.*, 67(12), 257R- 272 R(1995)
- [26] BIC 仪器使用手册
- [27] 郑忠. 胶体科学导论, 高等教育出版社(1989)
- [28] Finsy R, Deriemaecker L, Gelade E, Joosten J. Inversion of Static Light Scattering Measurements for Particle Size Distributions, *J Colloid Interf. Sci.*, 1992, 153(2), 337(1992)
- [29] 汤鸿霄. 前言, 在水体颗粒物和难降解有机物的特性及控制技术原理(论文集), 国家自然科学基金重点基金, 编号: 59138080(1994)
- [30] McCarthy J F, Zachara J M. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 496(1989)
- [31] Buffle J, van Leeuwen H P. in *Sampling and Characterization of Environmental Particles*, Lewis Publishers, Chelsea(1995)
- [32] Buddemeier R W, Hunt J R. *Appl. Geochem.*, 3, 535(1988)
- [33] Amrhein C, Mosher P A, Strong J E. *Soi. Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57, 1212
- [34] Puls R W, Powell R M. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 614
- [35] Ryan J N, Elimelech M. *Colloids and Surface*, 107, 1- 56(1996)
- [36] Dunnivant F M, Jardine P M, Taylor D L, McCarthy J F. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 360(1992)
- [37] Killely R W D, McHugh J O, Champ D R, Cooper E L, Young J L. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 148(1984)
- [38] Ford N C. The Theory and Practice of Correlation Spectroscopy, in *Measurement of Suspended Particles by*

- Quasi- elastic Light Scattering, Danke B E. Ed., Wiley, N Y(1983)
- [39] Schurtenberger P, Newman M. Characterization of Biological and Environmental Sample Using Static and Dynamic Light Scattering, in Environmental Particles II, van Leeuwen HP et al Eds., Lewis, Chelsea(1993)
- [40] Ching H W, Tanaka T S, Elimlech M. Dynamics of Coagulation of Kaolin Particles with Ferric Chloride, Water Research, 28(3): 559- 569(1994)
- [41] Matijevic E. Uniform Inorganic Colloid Dispersions, Langmuir, 10 8- 16(1994)
- [42] Delgado A, et al. Part. Syst. Charact., 8, 128- 35(1991)
- [43] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究, 环境化学, 9(3): 1- 12(1990)
- [44] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的研究. 生产与应用, 在资源. 发展与环境保护 (第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集), 钱易等编, 中国环境科学出版社, p27- 33(1995)
- [45] Patterson J H, et al. A Light Scattering Study of the Hydrolytic Polymerization of Aluminum, J. Colloid Interf. Sci., 43(2), 389- 398(1973)
- [46] Schwyn B. Ph. D. Dissertation, EAW AG(1984)
- [47] Kudrayvtseva N M, Derjaguin B V. Colloid J. USSR, 25, 739(1963)
- [48] Giles D, Lips A. Light Scattering Method for the Study of Close Range Structure in Coagulating Dispersions of Equal Sized Spherical Particles, J. Colloid Interf. Sci., 1978, 57, 733(1978)
- [49] 张济忠. 分形. 北京: 清华大学出版社 (1994)
- [50] Jullien R, Bottet R. Aggregation and Fractal Aggregation, World Scientific, Singapore(1987)
- [51] Forrest S R, Witten T A Jr. J. Phys. A Math. Gen., 12, 1109(1979)
- [52] Meakin P. in On Growth and Form. Fractal and Non- Fractal Patterns in Physics, Stanley H E et al. Eds., Proc. NA TO ASI Ser., Ser. E, No. 100, Martinus Nijhoff, Dordrecht, Netherlands(1986)
- [53] 左黎, 陈天红等. St- DV B凝胶化反应动力学机理的模型理论研究, 物理化学学报, 11(1): 83(1995)

APPLICATION OF LASER LIGHT SCATTERING IN COAGULATION A CRITICAL REVIEW

Wang Dongsheng Tang Hongxiao

(SKLEAC, Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

ABSTRACT

Laser light scattering (LLS) is a powerful technique for particle characterization or dynamic monitoring of particle- particle interaction. As the technique continues to develop, LLS is emerging as an important means for coagulation research, not only for static or in- situ characterization of coagulant speciation, aquatic particle size distribution, uniform colloid dispersions, but also for fractal dimension detection, coagulation rate constant determination. This paper reviews the "state of the art" in LLS with regard to theoretical considerations, technological advances, and current and potential applications in coagulation research.

Key words Coagulation; Laser light scattering; Aquatic particulate; Fractal; Coagulation kinetics.