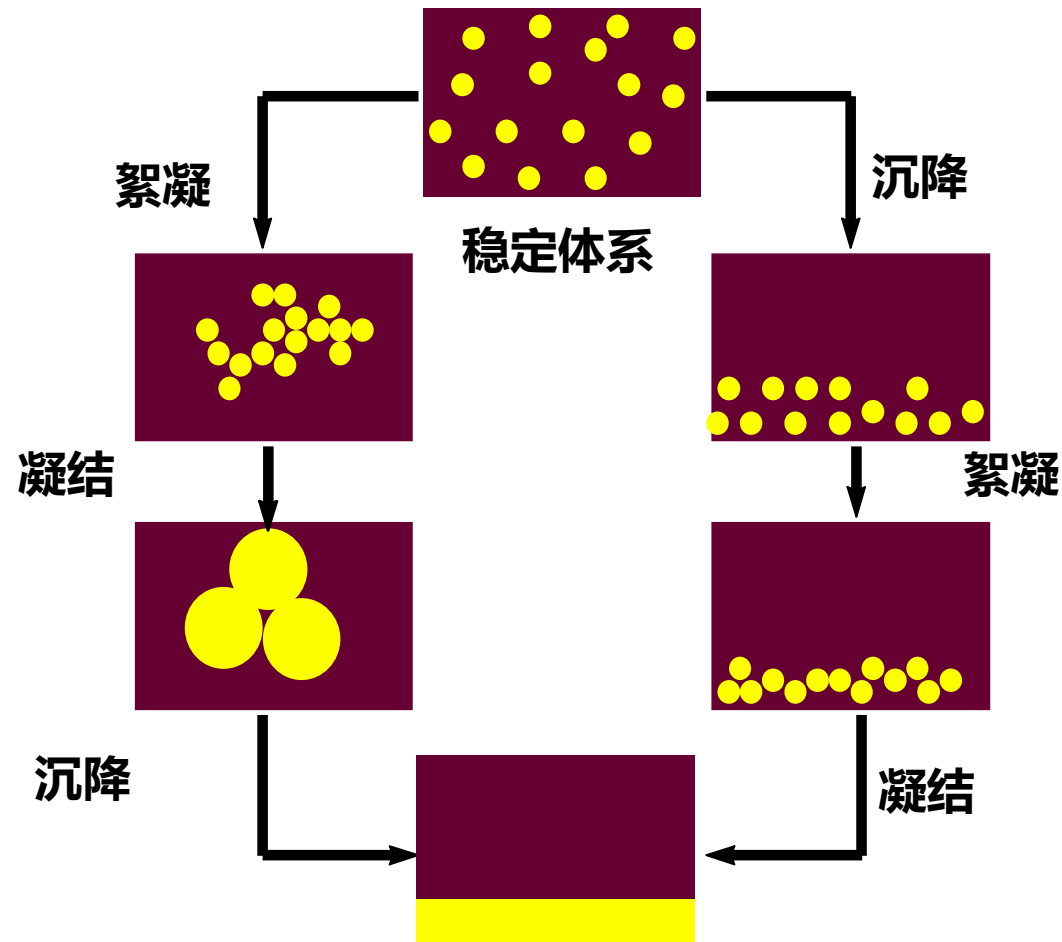


# ▶ 第一部分

## Zeta电位理论



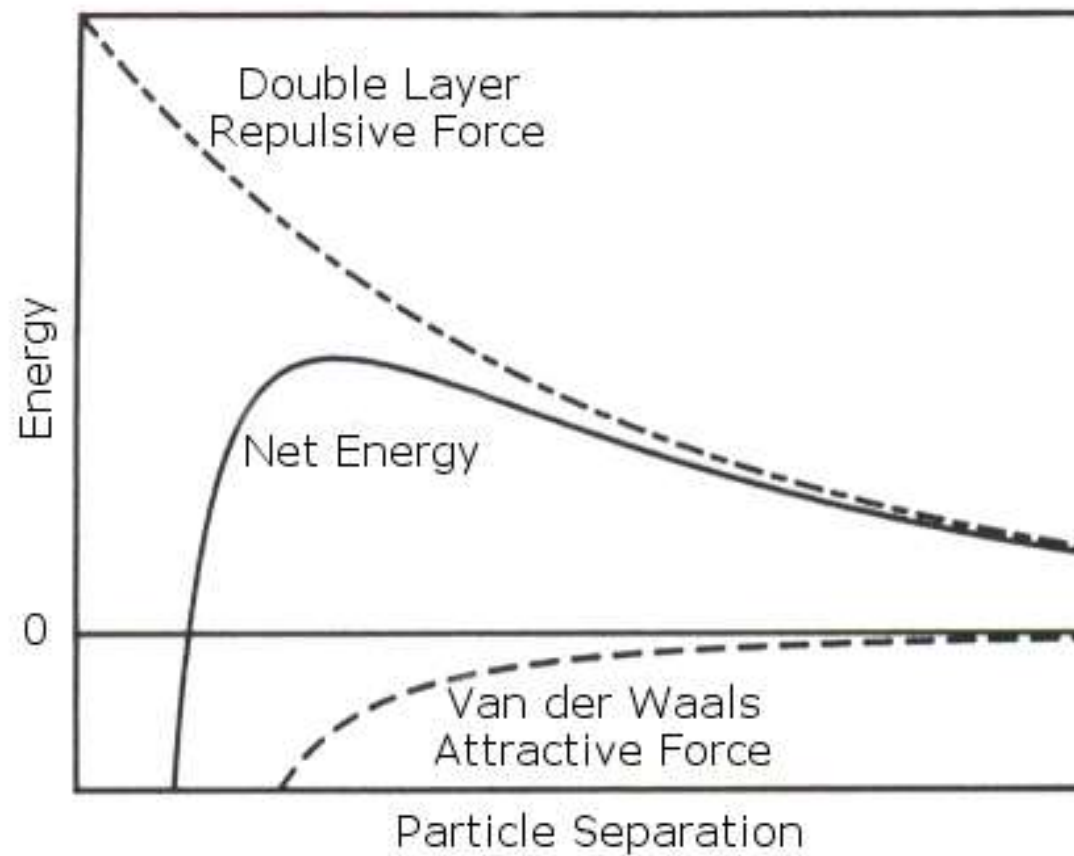
# 造成分散体系不稳定的机理



## 胶体稳定性: DLVO理论

- ▶ 在1940年代Derjaguin, Landau, Verwey与Overbeek 提出了描述胶体稳定的理论
- ▶ 认为胶体体系的稳定性是当颗粒相互接近时它们之间的双电层互斥力与范德瓦尔互吸力的净结果

# 胶体稳定性: DLVO理论

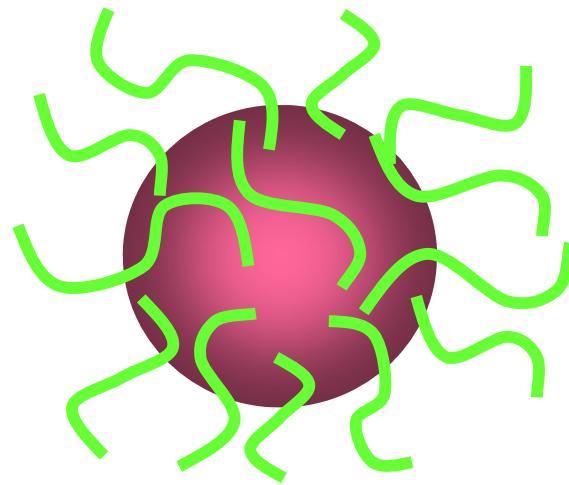


## 维持胶体稳定性

- ▶ 如欲维持胶体稳定，互斥力必须占主导
- ▶ 有两种影响胶体稳定的基本机理：
  - 位阻排斥
  - 静电排斥

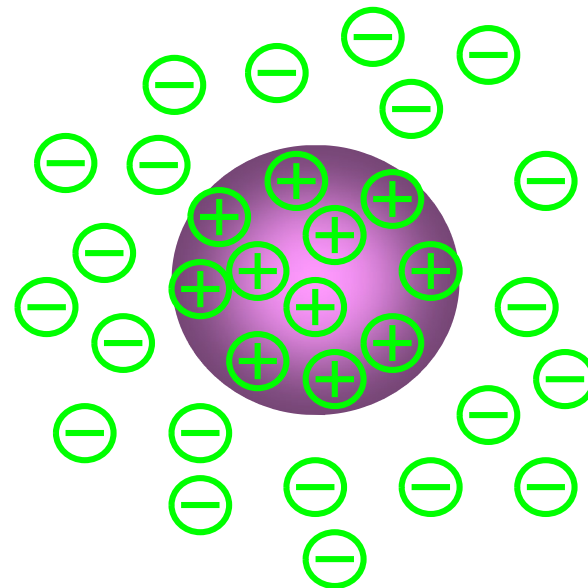
## 影响胶体稳定的机理

- ▶ 位阻稳定 – 加入到体系中的聚分子在颗粒表面的吸附造成互斥



## 影响胶体稳定的机理

- ▶ 静电或电荷稳定 – 源自于带电颗粒的相互作用

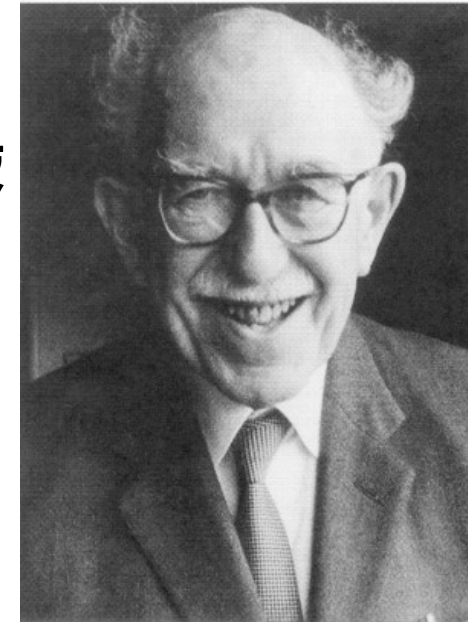
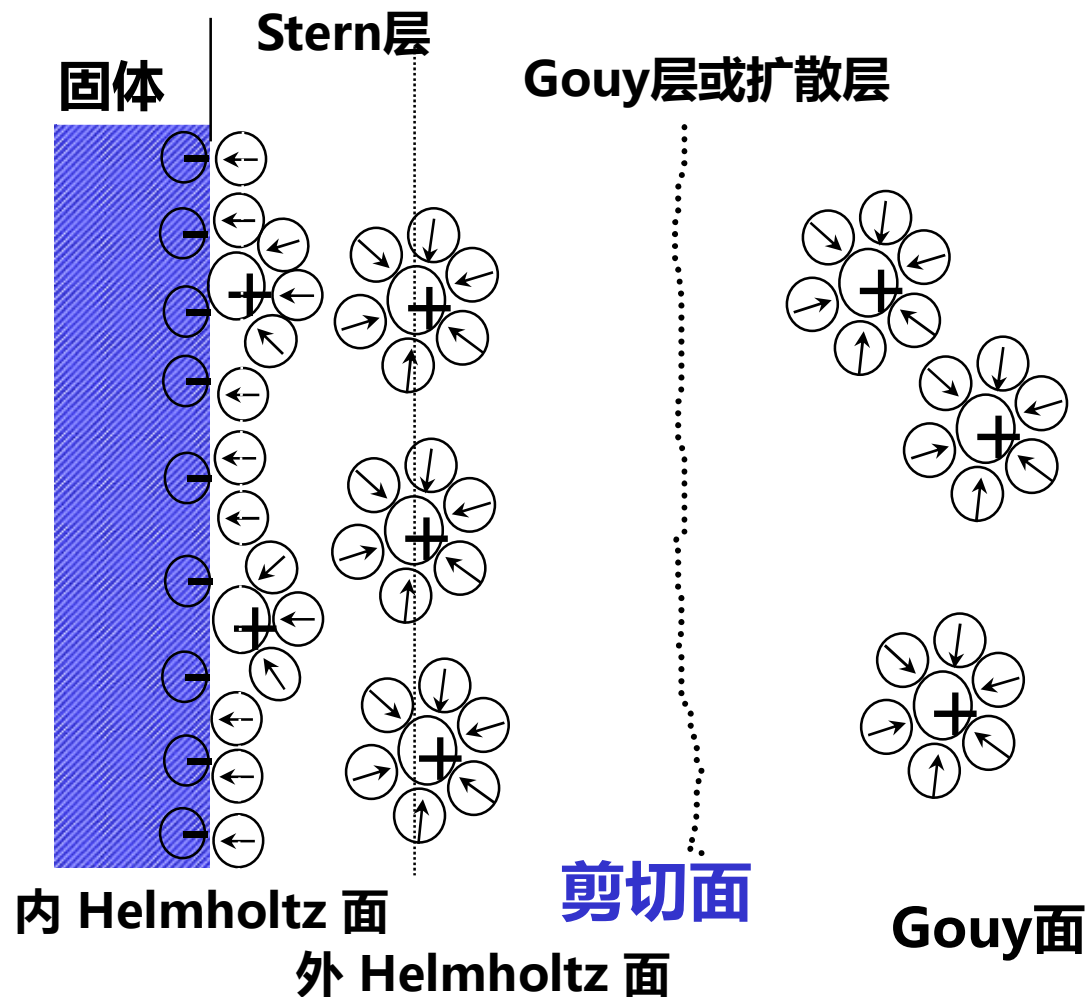


## 静电或电荷稳定

- ▶ 改变系统中的离子浓度可影响体系的稳定或絮凝
- ▶ 是可逆过程
- ▶ 成本很低
- ▶ Zeta电位可很好的指示颗粒间作用强度从而它的测量可用来预测胶体系统的稳定性

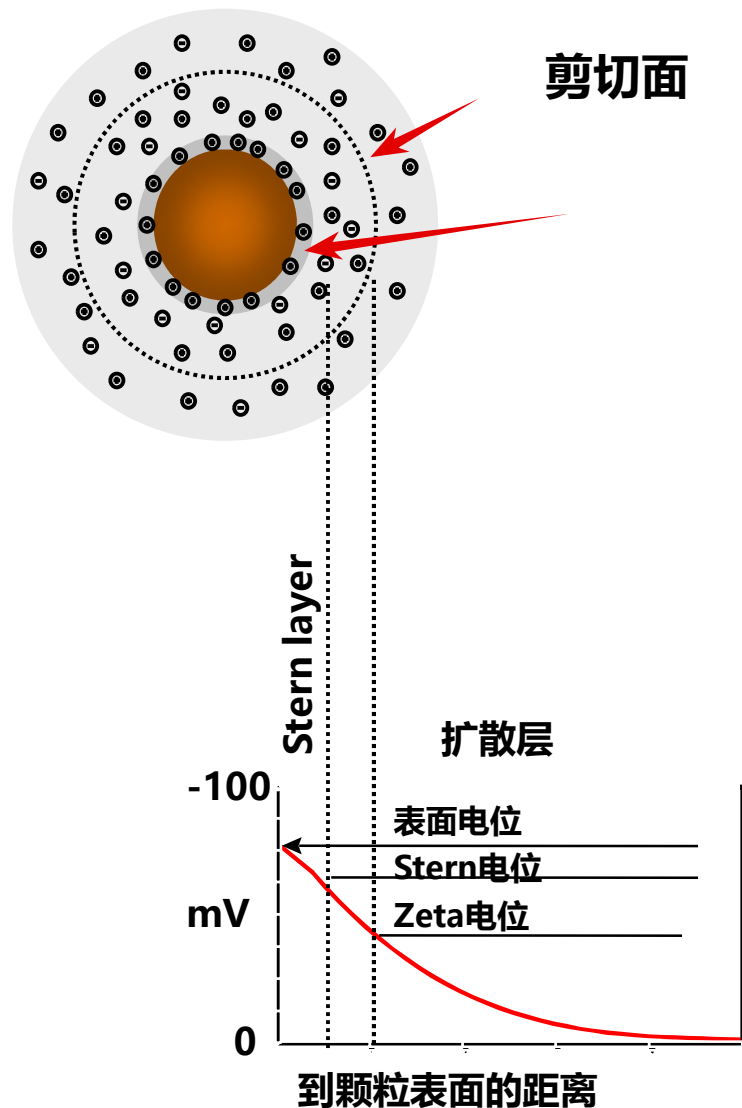


# 双电层结构: Gouy-Chapman-Stern-Grahame模型



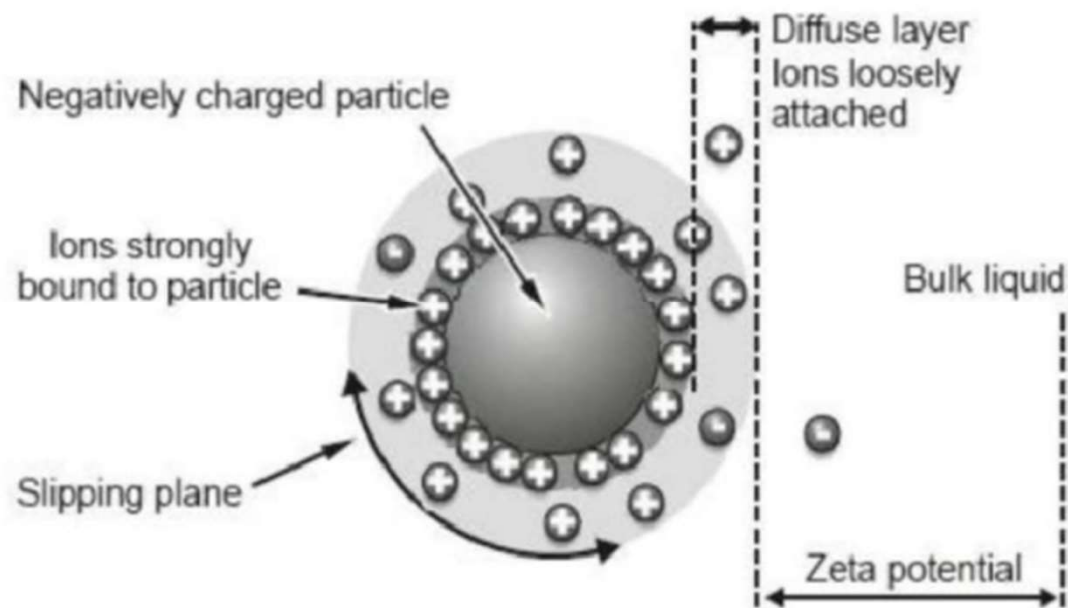
**Otto Stern (1888-1969)**, 德裔美国物理学家, 由于分子束的研究获1943年诺贝尔物理奖。但最著名的是双电层的研究。

# 什么是Zeta电位?



- ▶ Zeta电位是与一个颗粒在某一特定介质中所带的总电荷有关
- ▶ 确切地说,是颗粒在剪切面处的电位
- ▶ 与颗粒表面与分散介质有关
- ▶ 也可能与表面电位无关
- ▶ 微小的pH或离子浓度变化可能会产生很大的zeta电位变化
- ▶ 剪切面的位置变化也会影响Zeta电位

- 接近粒子表面的离子将会被牢固地吸附，而较远的则松散结合，形成所谓的扩散层。在扩散层内，有一个概念性边界；当粒子在液体中运动时，在此边界内的离子将与粒子一起运动；但此边界外的离子将停留在原处 — 这个边界称为滑动平面（Slipping plane）。
- 在粒子表面和分散溶液本体之间存在电位，此电位随粒子表面的距离而变化 — 在滑动平面上的电位叫做 Zeta 电位。



## Zeta电位与分散液的稳定性

- ▶ Zeta电位可用来作为胶体体系稳定性的指示
- ▶ 如果颗粒带有很多负的或正的电荷,也就是说很高的Zeta电位,它们会相互排斥,从而达到整个体系的稳定性
- ▶ 如果颗粒带有很少负的或正的电荷,也就是说它的Zeta电位很低,它们会相互吸引,从而达到整个体系的不稳定性

## 分散稳定性与Zeta电位

- ▶ 一般来说, Zeta电位愈高,颗粒的分散体系愈稳定
- ▶ 水相中颗粒分散稳定性的分界线一般认为在+30mV或-30mV
- ▶ 如果所有颗粒都带有高于+30mV或低于-30mV的zeta电位,则该分散体系应该比较稳定

## 影响Zeta电位的因素

- ▶ 分散体系的Zeta电位可因下列因素而变化:
  - pH 的变化
  - 溶液电导率的变化
  - 某种特殊添加剂的浓度,如表面活性剂,高分子
- ▶ 测量一个颗粒的zeta势能作为上述变量的变化可了解产品的稳定性, 反过来也可决定生成絮凝的最佳条件

## Zeta电位与pH

- ▶ 假定在悬浮液中有一个带负电的颗粒
- ▶ 假如往这一悬浮液中加入碱性物质，颗粒会得到更多的负电
- ▶ 假如往这一悬浮液中加入酸性物质，在一定程度时，颗粒的电荷将会被中和
- ▶ 进一步加入酸，颗粒将会带更多的正电

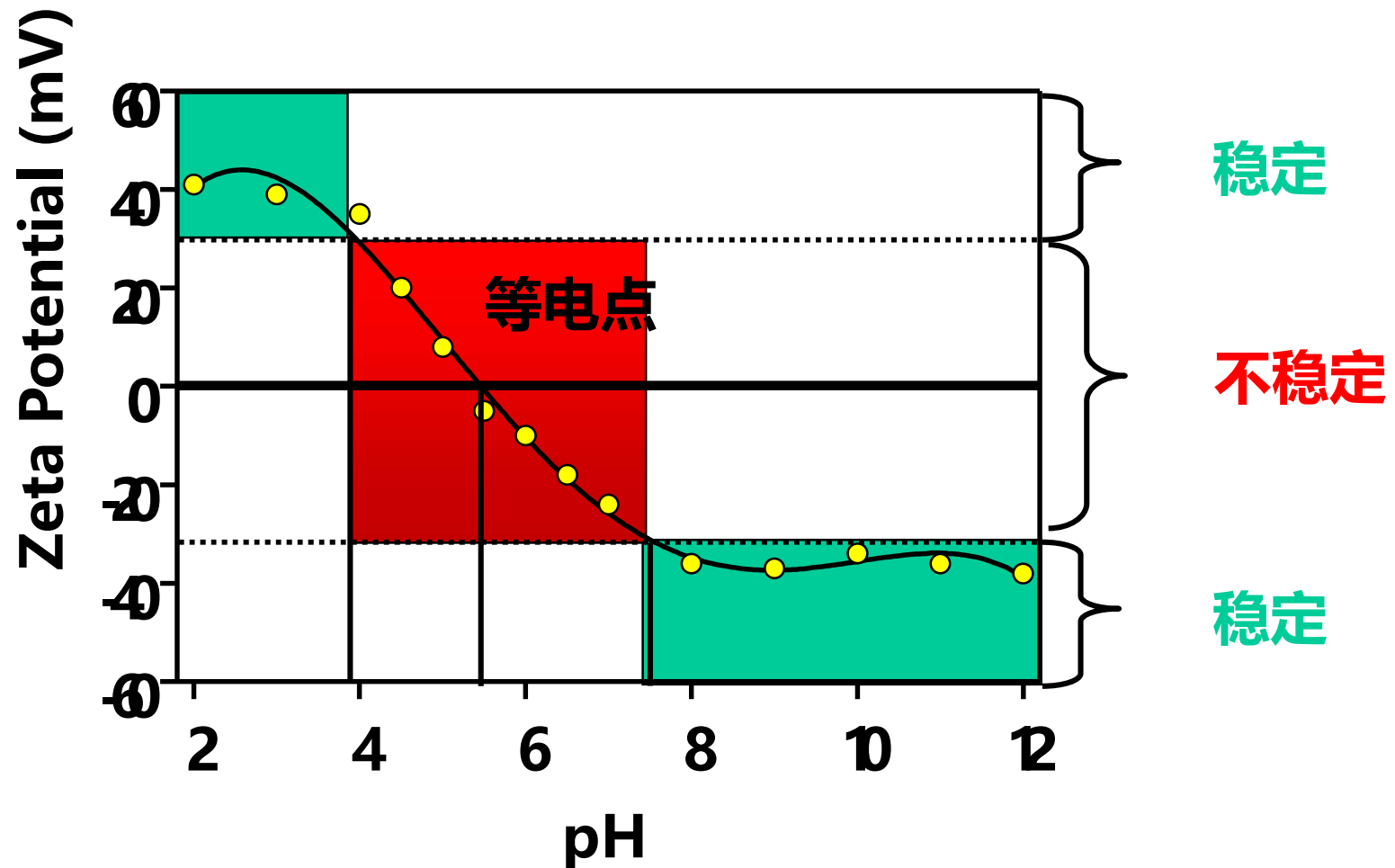


## Zeta电位与pH

- ▶ Zeta电位对pH作图在低pH将是正的，在高pH将是负的
- ▶ 这中间一定有一点会通过零zeta电位
- ▶ 这一点称为等电点，是相当重要的一点
- ▶ 通常在这一点胶体是最不稳定的



# 影响Zeta电位的因素:pH



## Zeta电位与电导率

- ▶ 双电层的厚度与溶液中的离子浓度有关，可根据介质的离子强度进行计算
- ▶ 离子强度越高，双电层愈压缩
- ▶ 离子的化合价也会影响双单层的厚度
- ▶ 三价离子( $\text{Al}^{3+}$ )将会比单价离子( $\text{Na}^+$ )更多的压缩双电层

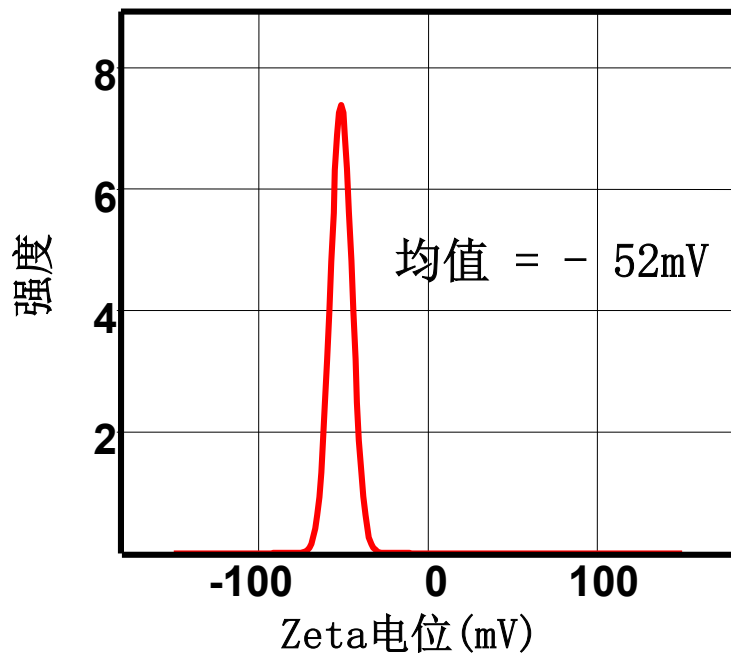
## Zeta电位与电导率

- ▶ 无机离子可有两种方法与带电表面相作用
  - 非选择性吸附.对于等电点没有影响
  - 选择性吸附.会改变等电点
- ▶ 即使很低浓度的选择性吸附离子,也会对Zeta电位有很大的影响
- ▶ 有时选择性吸附离子甚至会造成颗粒从带负电变成带正电,从带正电变成带负电

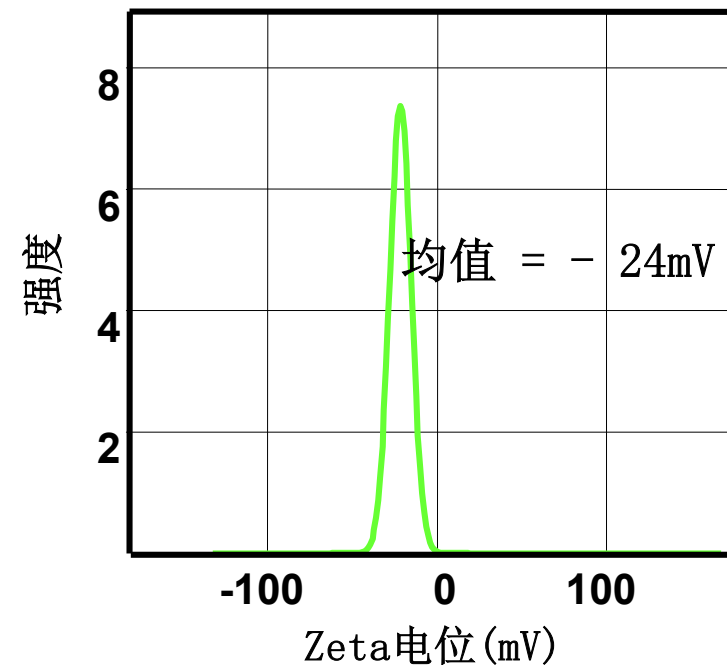
## 疫苗颗粒的Zeta电位

- ▶ 不同疫苗配方的长期稳定性可通过Zeta电位来预测

配方 A



配方 B



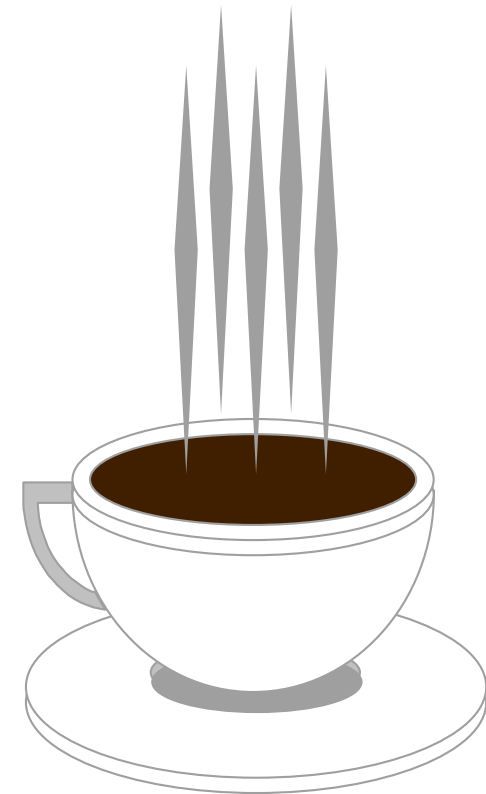
## Zeta电位应用:钻井泥浆

- ▶ 钻井液体中泥浆是很重要的组成部分
- ▶ 在远离钻头的地方须用带高表面电位的悬浮液来保持粘土颗粒的分离使得颗粒能透过多空的井壁,填塞土层的小孔从而形成不透水的涂层来防止钻井液体的流失
- ▶ 在钻头附近,需用低表面电位的颗粒来形成絮状悬浮液.这样一来,井就不会被堵住



## Zeta电位应用:工程陶瓷与应用陶瓷

- ▶ **粒度分布与悬浮液的稳定性都极其重要,决定产品的质量(厚度与密度).集聚体会造成空洞而减弱强度**
- ▶ **陶瓷产品一般是用Slip铸造来制造. 粘土悬浮液倒进多孔模具内,水流出而形成结块的陶瓷胚**
- ▶ **陶瓷的最后结构取决于颗粒的表面电位**
- ▶ **可用添加剂或调节pH来改善表面电位以增加产品的质量稳定性**



## Zeta电位应用:药

### ▶ 产品配方

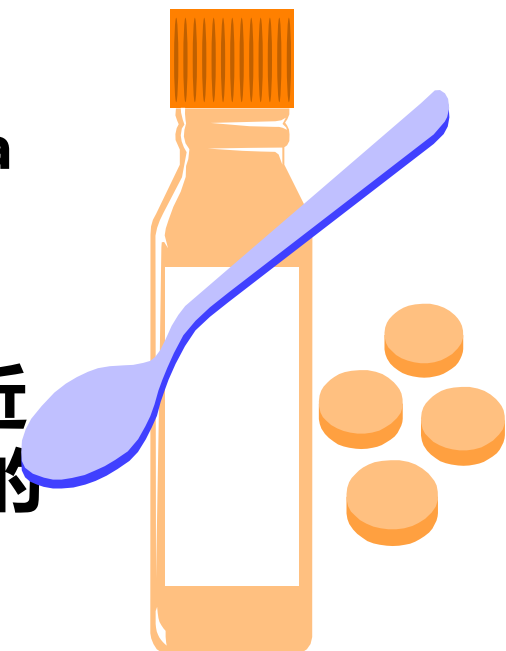
- 研究不同成分在配方中的效果

### ▶ 稳定性试验

- 预测长期稳定性,取决于药物颗粒的高Zeta电位
- 减少试验配方的次数

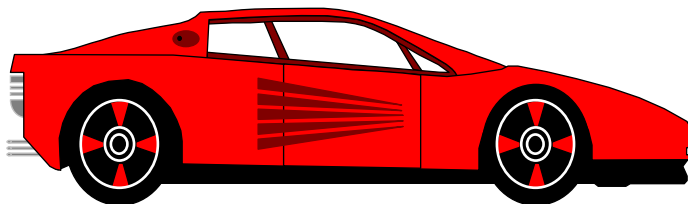
### ▶ 或形成弱絮凝悬浮液,药物颗粒由于有近零的Zeta电位而形成松散的质团.轻微的摇晃即可重新形成悬浮液.(日本汤)

### ▶ 药物载体



## Zeta电位应用:漆

- ▶ 漆中的色素颗粒必须达到很好的分散从而形成具有正确颜色的光滑漆面
- ▶ 由于低Zeta电位而造成的色素聚集体会改变漆的光泽,表面结构,甚至颜色





## 动电学效应

- ▶ 表面电荷的存在使得颗粒在一外加电场中呈现某些特殊效应
- ▶ 这些效应总称为动电学效应
- ▶ 根据引入运动的方式，有四种不同的动电学效应

## 动电学效应

- ▶ **电泳**: 在外加电场中带电颗粒相对于静止悬浮液体的运动
- ▶ **电渗**: 在外加电场中相对于静止带电表面的液体运动
- ▶ **流动电势**: 当液体流过静止表面时所产生的电场
- ▶ **沉降电势**: 当带电颗粒在静止液体中流动时所产生的电场

## 测量Zeta电位:电泳

- ▶ 在一平行电场中,带电颗粒向相反极性的电极运动
- ▶ 颗粒的运动速度与下列因素有关:

- |  |      |
|--|------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>▪ 电场强度</li><li>▪ 介质的介电常数</li><li>▪ 介质的粘度</li></ul> | 已知参数 |
| <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Zeta电位</li></ul>                                 |      |

# 电泳

Zeta电位与电泳淌度之间由Henry方程相连

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(\kappa a)}{3 \eta}$$

$U_E$  = 电泳淌度( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{sec}/\text{V}$ )

$\zeta$  = zeta电位(mV)

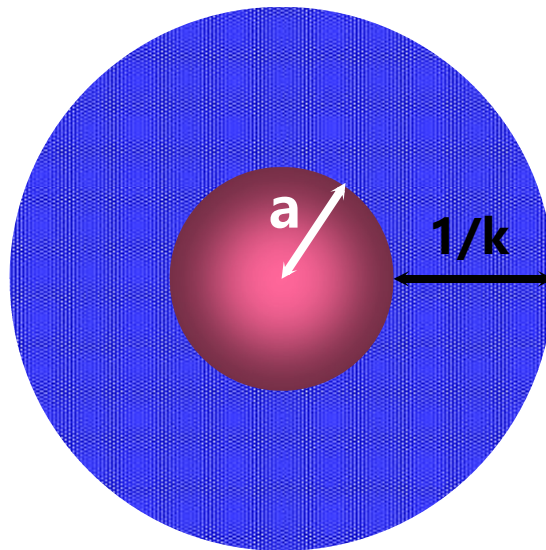
$\varepsilon$  = 介电常数( $\varepsilon_0\varepsilon_r$ )(F/m)

$\eta$  = 粘度(Poise)

$f(\kappa a)$  = Henry函数

# Henry函数 $f(\kappa a)$

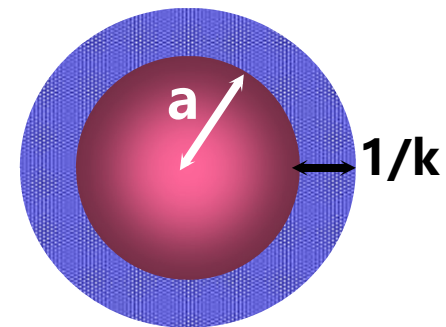
**非极性介质**



**Hückel近似**

$$f(\kappa a) = 1.0$$

**极性介质**

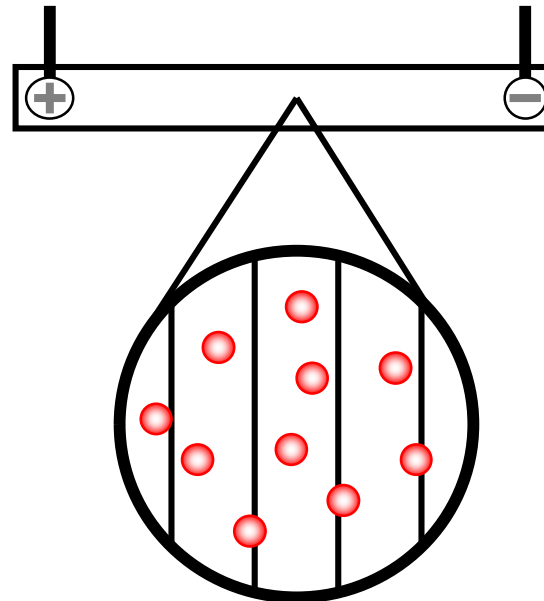


**Smoluchowski近似**

$$f(\kappa a) = 1.5$$

## 测量电泳淌度

- ▶ 在样品池两端加一电场
- ▶ 早期的电泳测量用显微镜直接观察颗粒的运动



## 测量电泳淌度

- ▶ 现代方法用激光与信号处理方法
- ▶ Malvern's Zetasizer 系列用**电泳光散射**的方法

## 用电泳光散射测量Zeta电位

- ▶ 电泳光散射用**多普勒效应**来测量带电颗粒在电场中的运动
- ▶ **由于颗粒的运动，散射光有频率位移**



## 多普勒效应

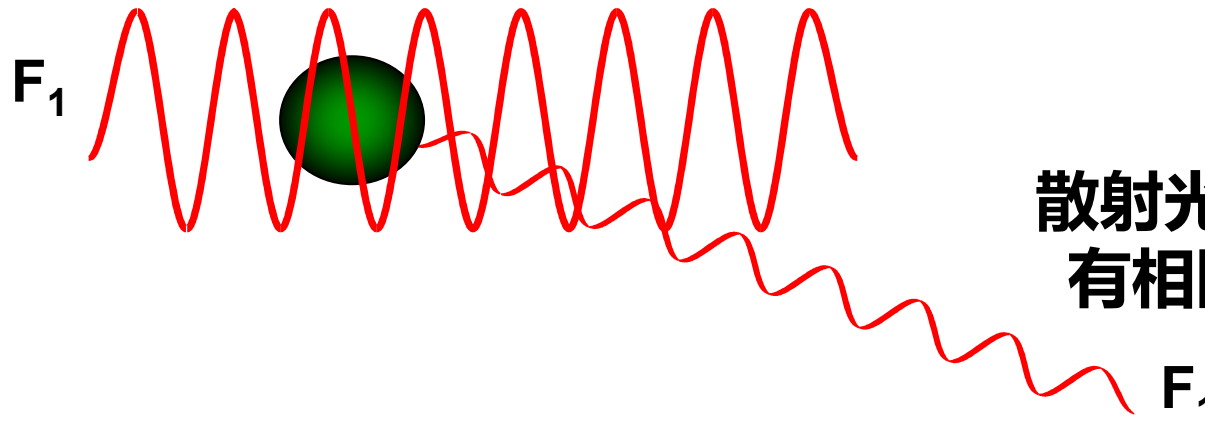
- 当测量一个速度为C，频率为 $\nu_0$ 的波时，假如波源与探测器之间有一相对运动（速度V），所测到的波频率将会有一多普勒位移
- 颗粒的布朗运动与电泳运动都会产生多普勒位移



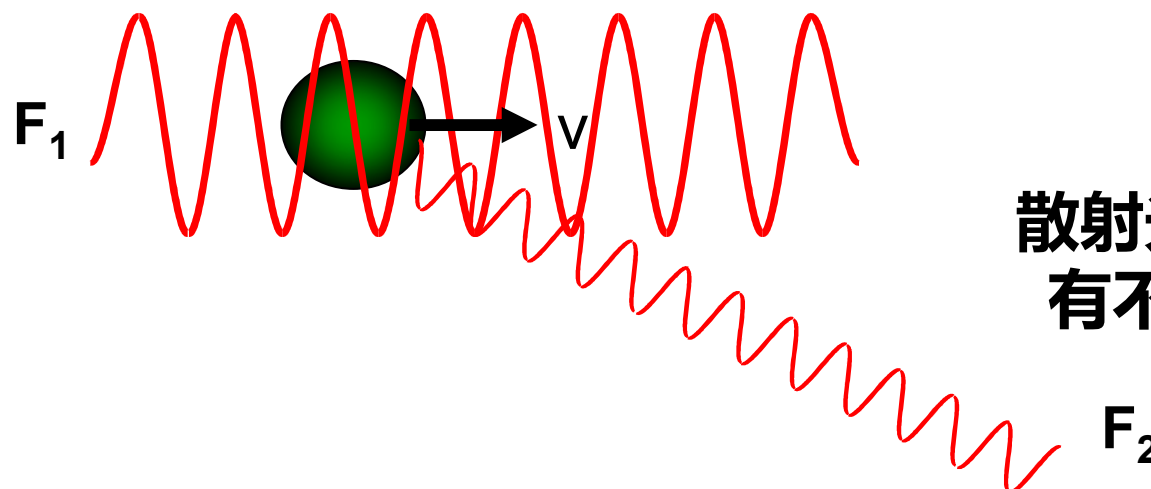
$$\Delta \nu = \frac{V}{C} \nu_0$$

# 用电泳光散射测量Zeta电位

颗粒运动速度  $V=0$



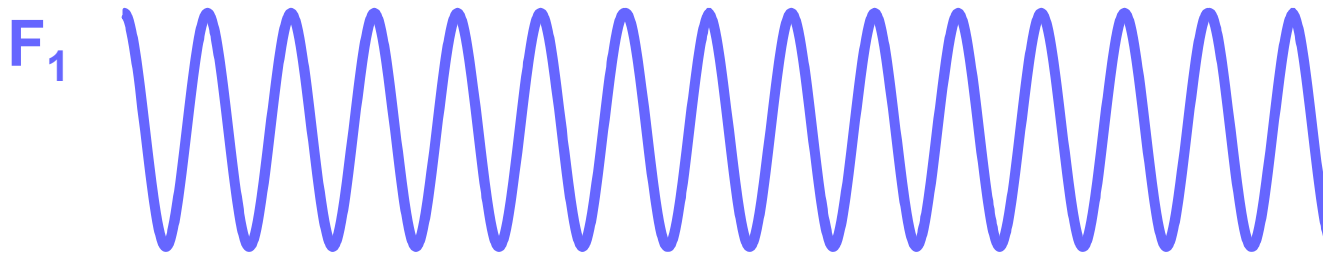
颗粒运动速度  $V>0$



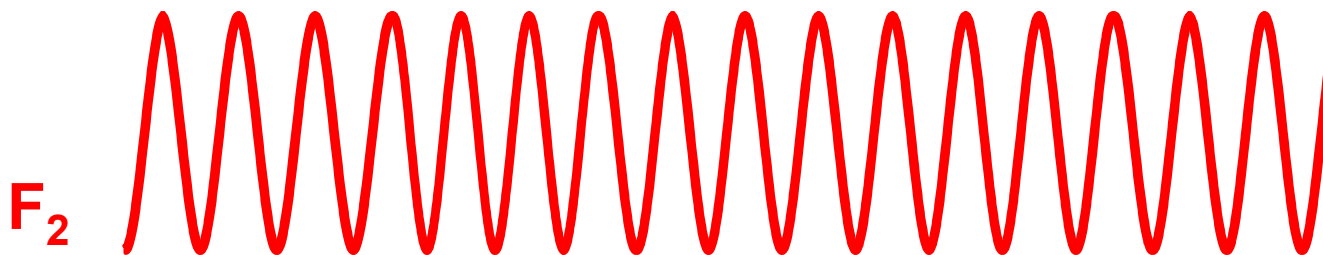
## 用电泳光散射测量Zeta电位

- ▶ 由于可见光的频率极高( $10^{14}$ Hz), 散射光的频率位移只能用光混合或相干涉技术来测量
- ▶ 在实践中用来自于同一光源的一对相互干涉的光束
- ▶ 其中一束光通过颗粒样品 (称为主光束)
- ▶ 另一束光 (称为参考光) 绕过样品池
- ▶ 被主光束照射的颗粒散射光, 此散射光与参考光混合起来而进入探测器

# 光强度是如何变化的

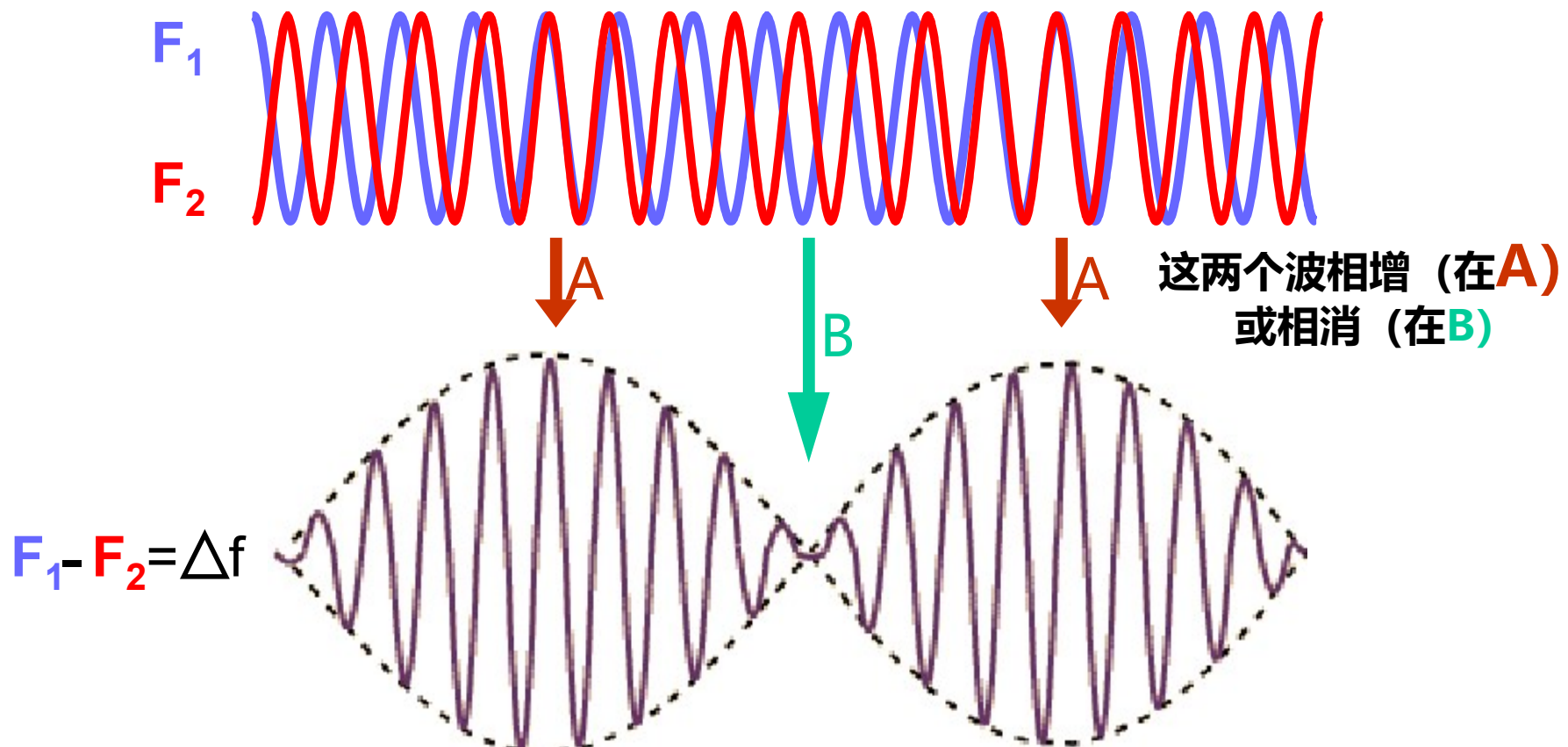


参考光 $F_1$  与散射光 $F_2$



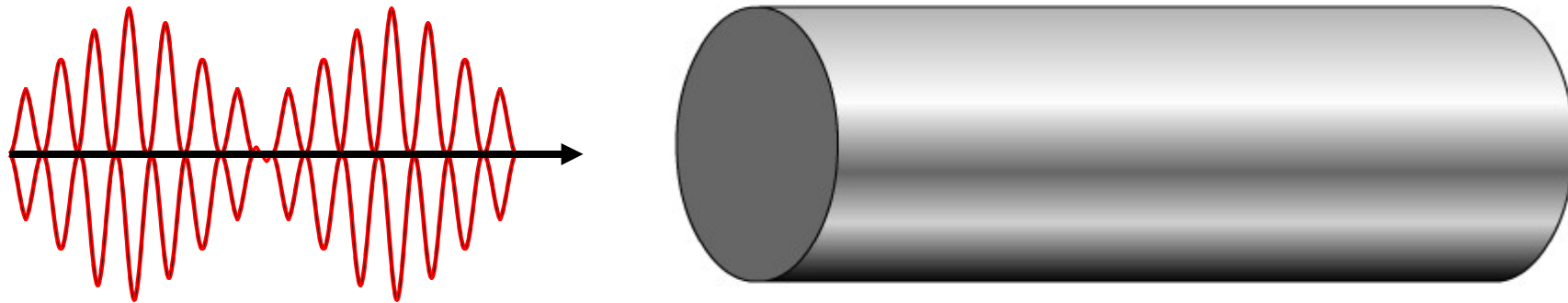
# 光强度是如何变化的

## 参考光 $F_1$ 与 散射光 $F_2$



波的干涉产生光束的调谐波，这一调谐波有很低的频率，称为“拍差频率”，等于 $F_1$ 与 $F_2$ 的频率差

此相干频率聚焦在探测器上

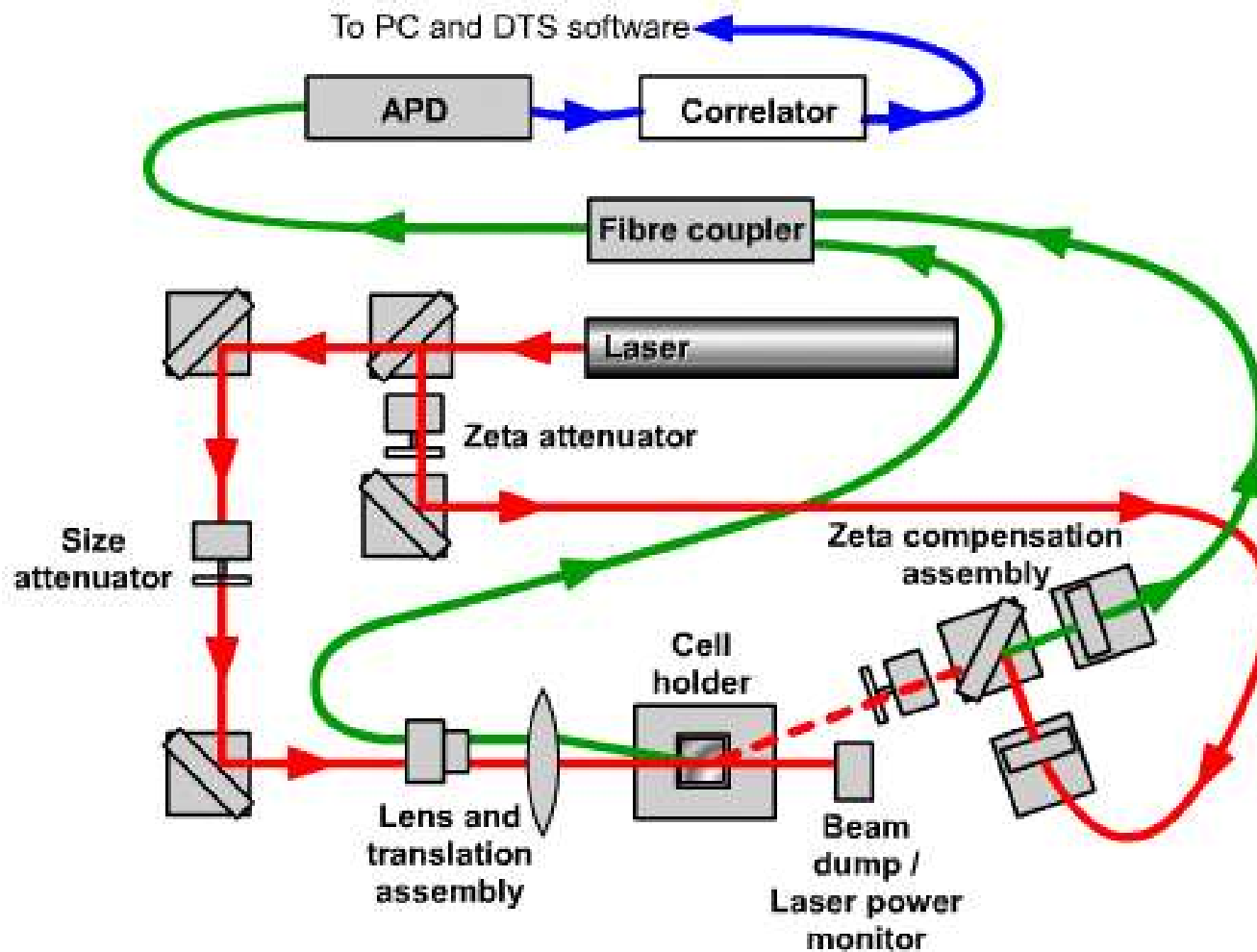


在探测器上接受到的是此一“拍差频率”

## 决定多普勒位移的符号

- ▶ 多普勒位移的符号是由比较拍差频率与参考频率来决定的
- ▶ 参考频率是通过振动镜子法来调制两束光中的一束光来产生的
- ▶ 在外加电场中的颗粒运动将产生与参考频率不同的频率位移
- ▶ 这样就可以决定zeta电位的符号

# Zetasizer Nano ZS的光学结构







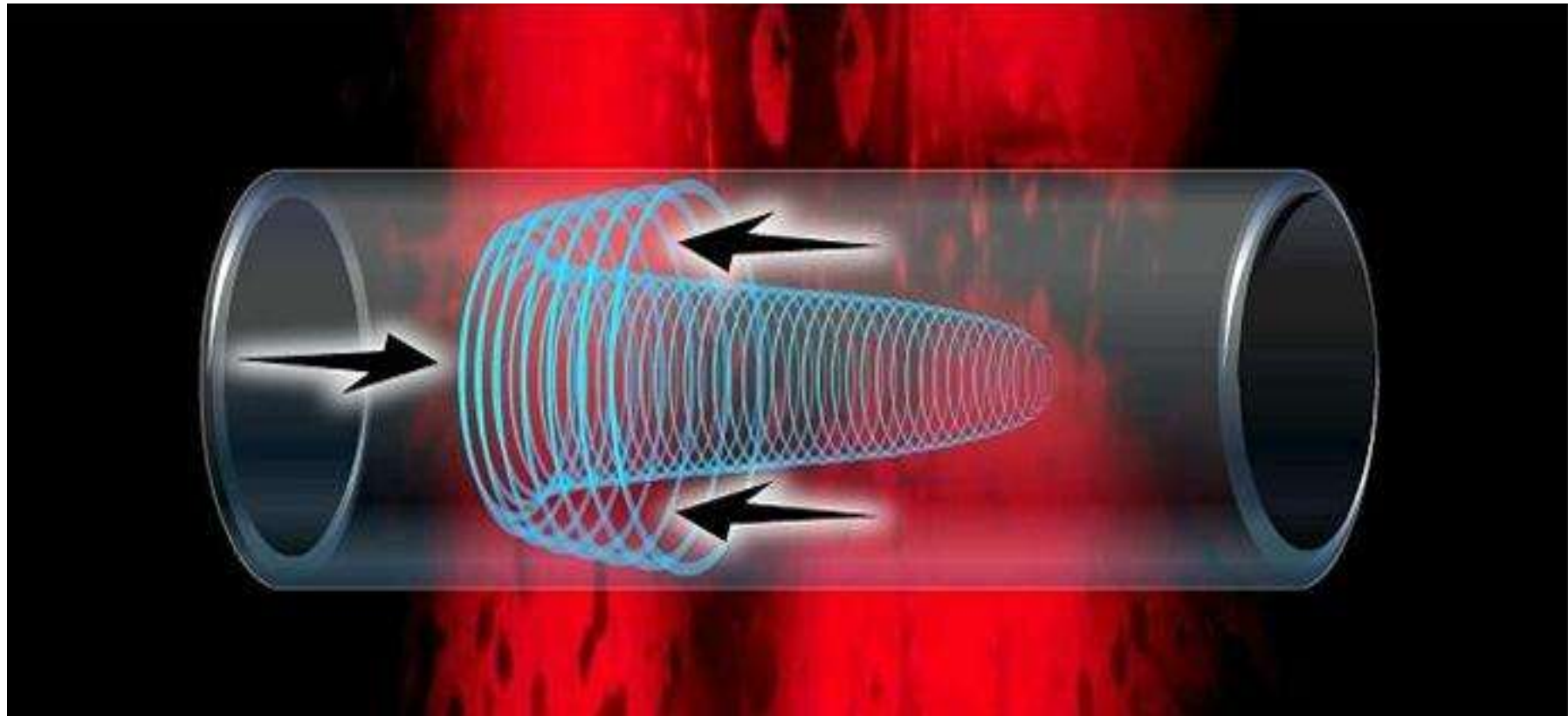
## 电渗

- ▶ 由于毛细管样品池壁带电，当外加电场导致颗粒运动时，池壁附近的液体也会在电场中由于电渗而运动
- ▶ 当用毛细管样品池时由于池壁与水中离子的作用，水会在电场下移动(电渗)而影响颗粒移动速度的测量(因为测到的是两种运动的总和)
- ▶ 但是，由于在一个封闭的池子内，池壁的液体流动会造成池中间的液体向另一方向运动，而在样品池中造成抛物面状的液体流动

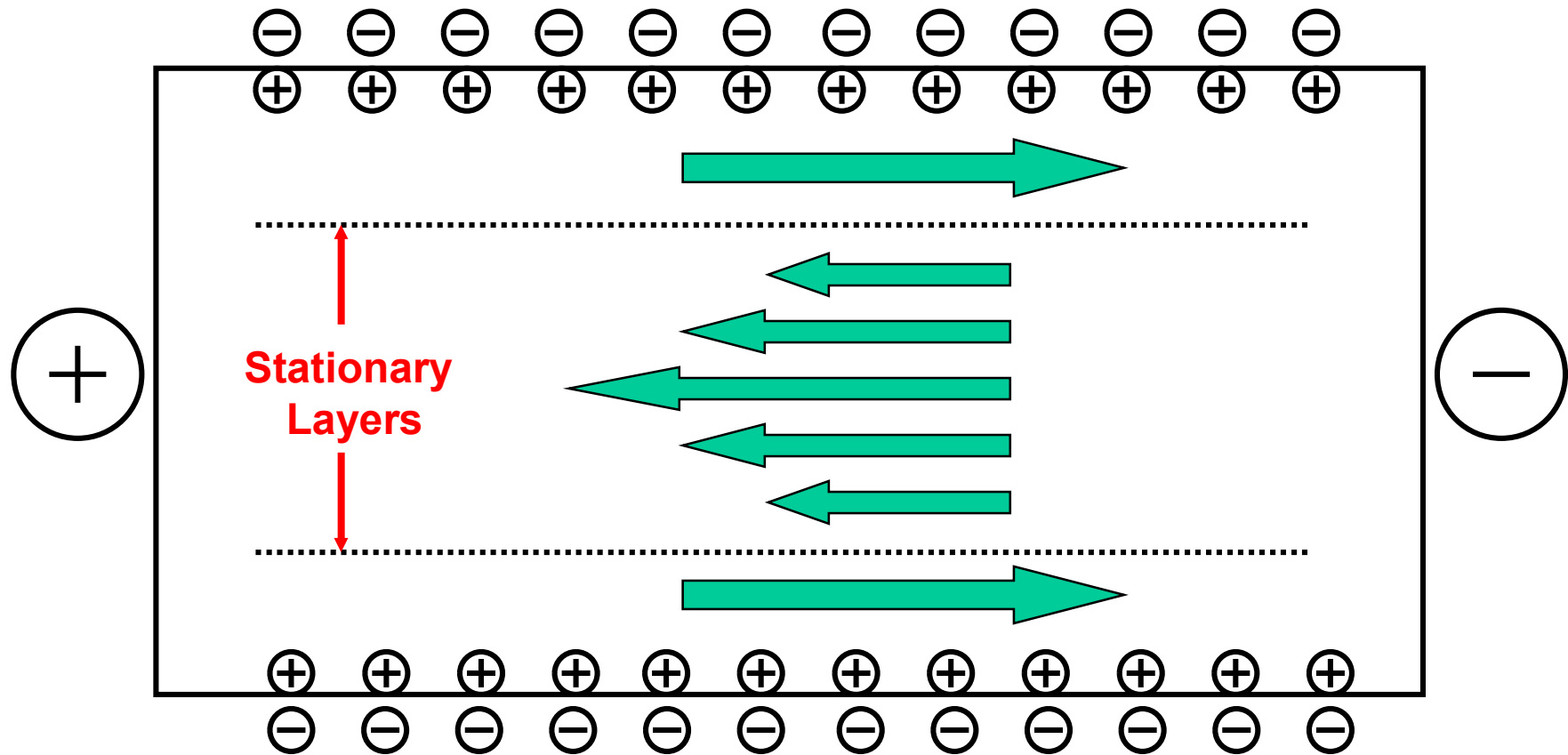
## 电渗

- ▶ 在样品池中有两个无限薄的层面(静止层)内无电渗
- ▶ 经典方法将光束定位在静止层内测量, 以避免电渗误差
- ▶ 不可能准确定位, 及费时而造成各种误差(甚至池壁有微量污染)

# 电泳迁移率测量中的难题:电渗



# 静止层



## 避免电渗

- ▶ 假如没有电渗，颗粒的电泳测量将简单的多
- ▶ 在任何位置测到的颗粒电泳都将是颗粒的真正电泳

## 避免电渗：浸入式样品池

- ▶ 这类样品池用两个电极直接插入带样品的小方池内
- ▶ 这一类称为Uzgiris式的方法是唯一在商业仪器中应用的非毛细管式样品池
- ▶ 普适的插入式样品池是Nano系列的附件之一
- ▶ 不适合测水样，因为会产生气泡

## 避免电渗：快速电场反转 (FFR)

- ▶ 动电学的理论分析告诉我们：当外加一电场时，颗粒达到其最终运动速度的时间至少要比电渗快一个数量级
- ▶ M. Minor, A.J. van der Linde, H.P. van Leeuwen and J. Lyklema (1997) *J Colloid and Interface Science* 189, 370-375



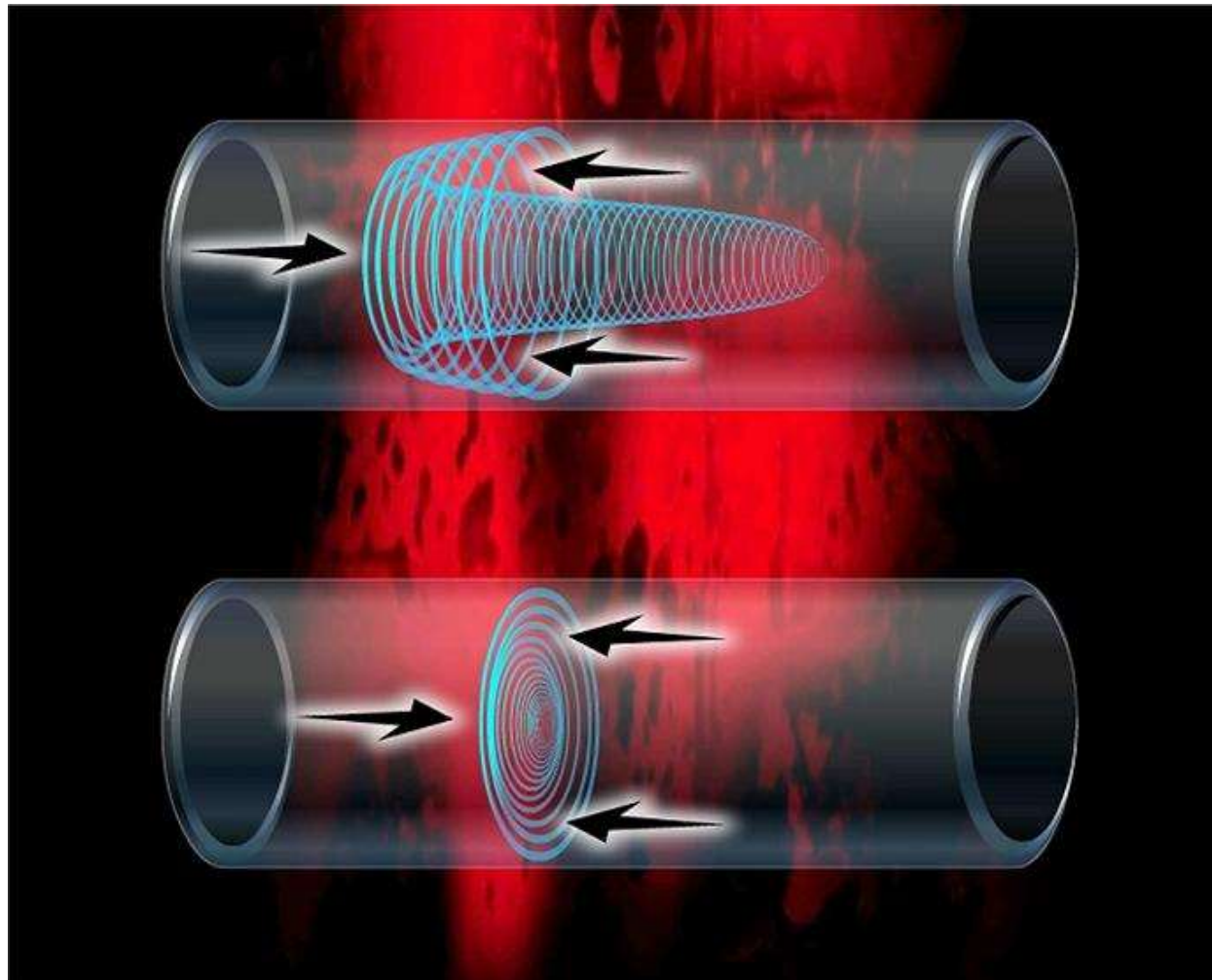
## 避免电渗：快速电场反转 (FFR)

- ▶ 假如一外加电场有足够高的频率时：
  - 与颗粒的运动相比，液体的运动可以忽略不计
  - 这样，测量就不一定要在静止层进行
- ▶ 但是FFR与传统的SFR相比，有很低的分辨率

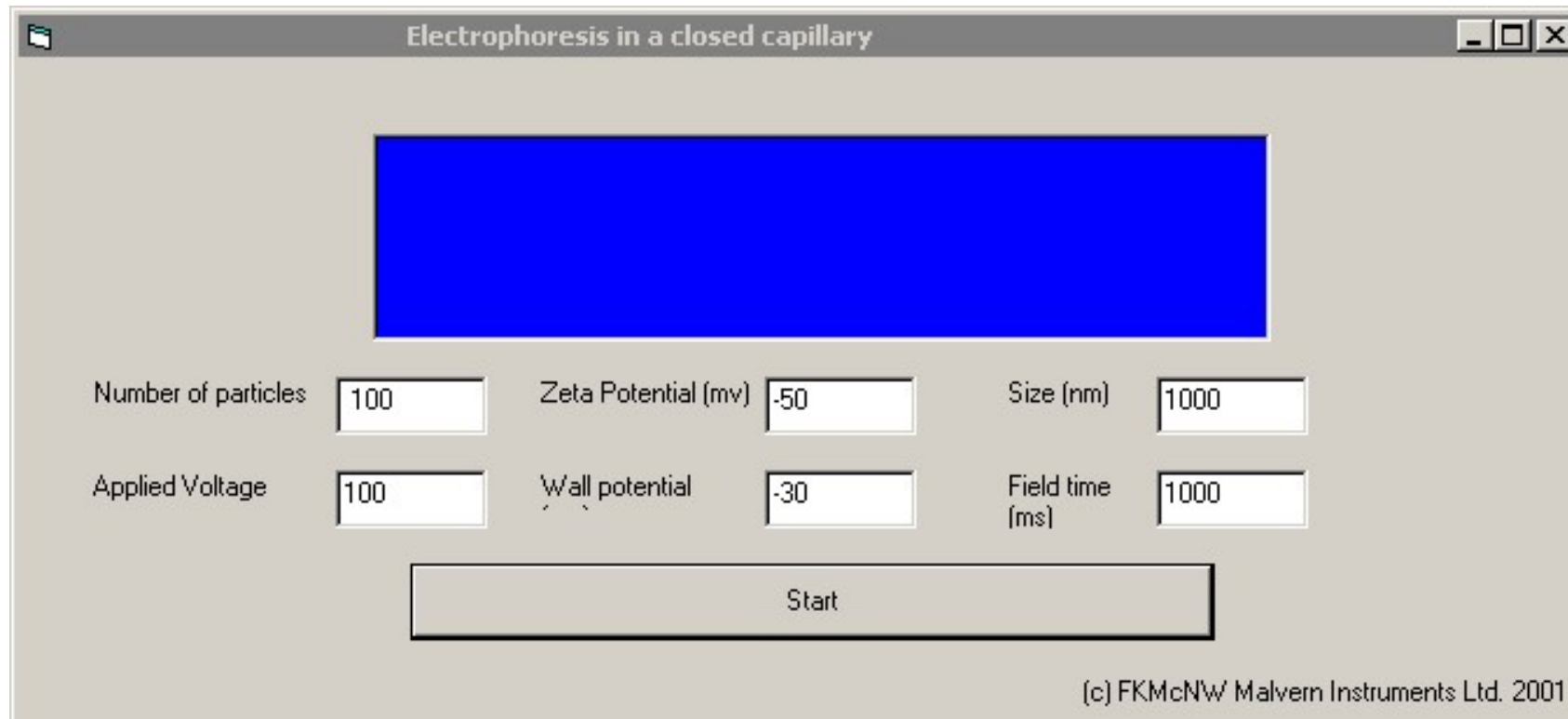
## 混合模式测量(M3)

- ▶ 混合模式测量(M3)是一个专利技术，可在毛细管样品池的任何位置测量
- ▶ 用快速电场反转(FFR)与慢速电场反转(SFR)联用
- ▶ FFR (25Hz)允许测量正确的电泳淌度而不受电渗的影响
- ▶ SFR (0.5Hz )可得到高分辨率的分布图
- ▶ PALS用来决定FFR测量时的电泳淌度

# 电场反转频率的效果

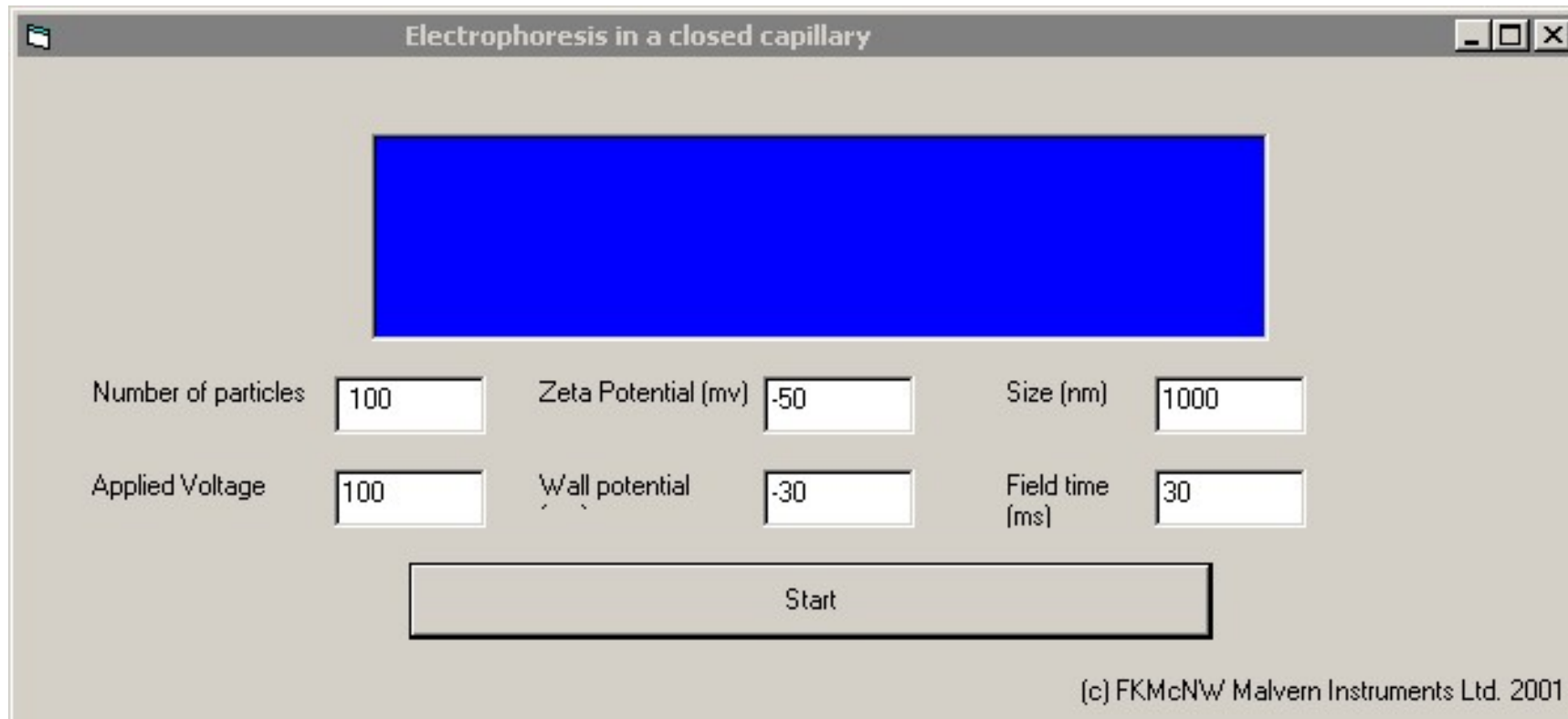


# 毛细管内的电渗



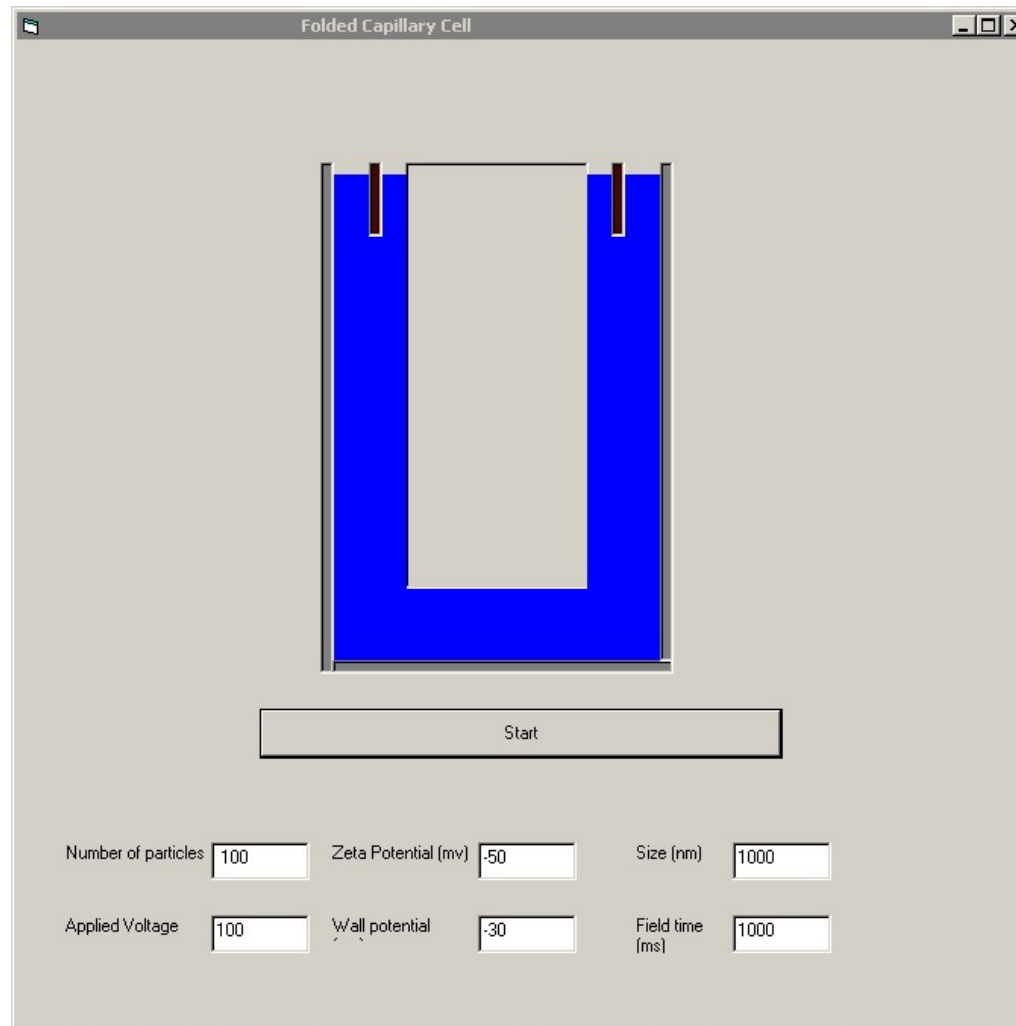
电场转换频率 0.5Hz

# 用FFR时没有电渗

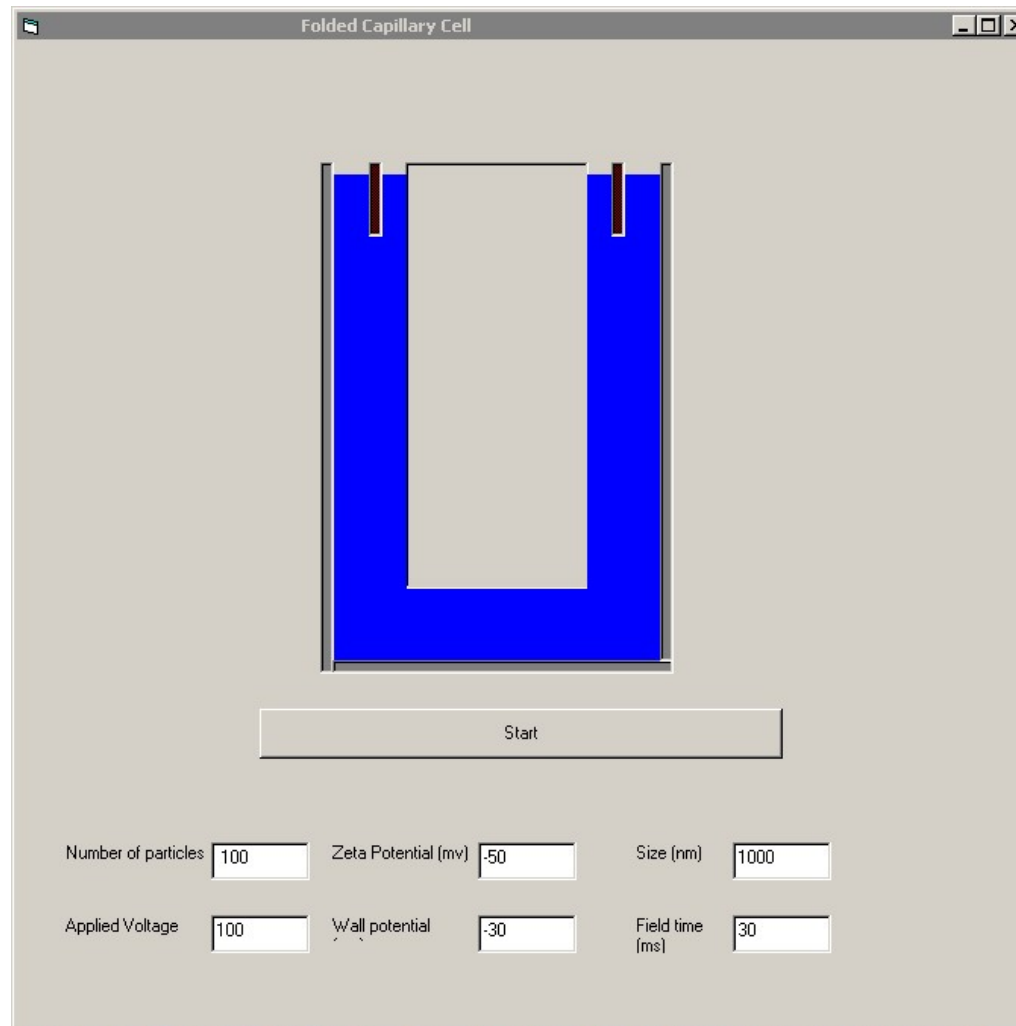


**电场转换频率 16Hz**

# 折叠式毛细管样品池:SFR



# 折叠式毛细管样品池:FFR无电渗



## M3由下列组成.....

- ▶ 在池子中间所作的FFR测定可得到精确的平均值
- ▶ 所作的SFR测量可得到更好的分辨率，但是整个分布受到电渗的影响而位移
- ▶ 由FFR得到的平均值减去由SFR得到的平均值，就是由于电渗流动所造成的
- ▶ 此一值用来将分布移到正确的zeta电位
- ▶ 所得到的电渗用来计算池壁zeta电位



## 光散射相位分析(PALS)

- ▶ 分析散射光的相位而不是强度
- ▶ 对很小的频率位移有极高的灵敏度
- ▶ 可以很精确的测定频率位移
- ▶ 测定小淌度时的唯一手段（在溶剂中或高离子强度液体中的颗粒）

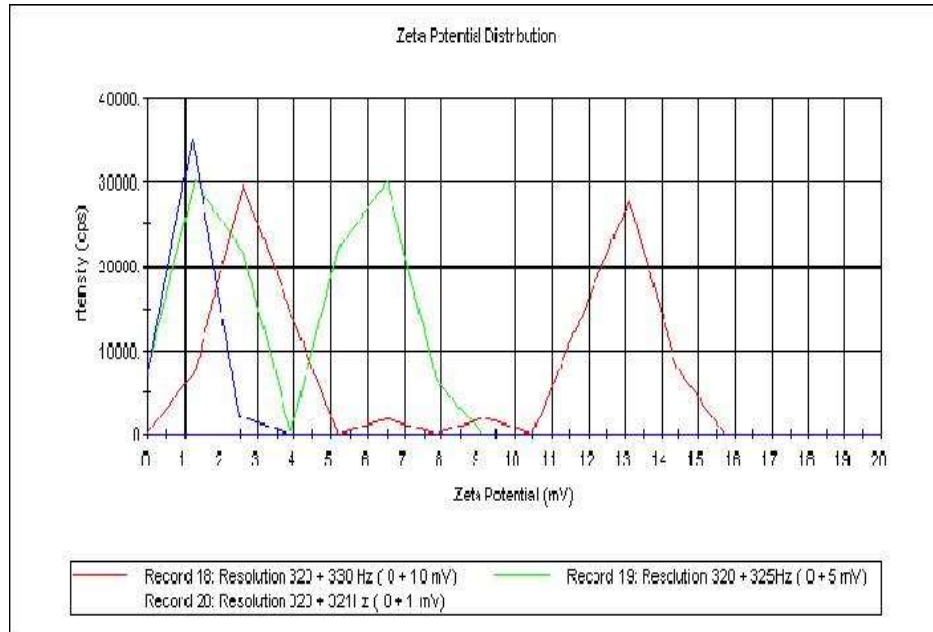
## Zeta电位测量:M3-PALS

- ▶ 光散射相位分析
- ▶ 可很精确的测定频率位移
  - 在有试验噪声与颗粒的布朗运动存在下，比用标准富利埃变换方法灵敏100倍
- ▶ 颗粒的电泳淌度是由拍差频率与参考频率之间的相位差来求得的
- ▶ 参考频率是320Hz

# 光散射相位分析

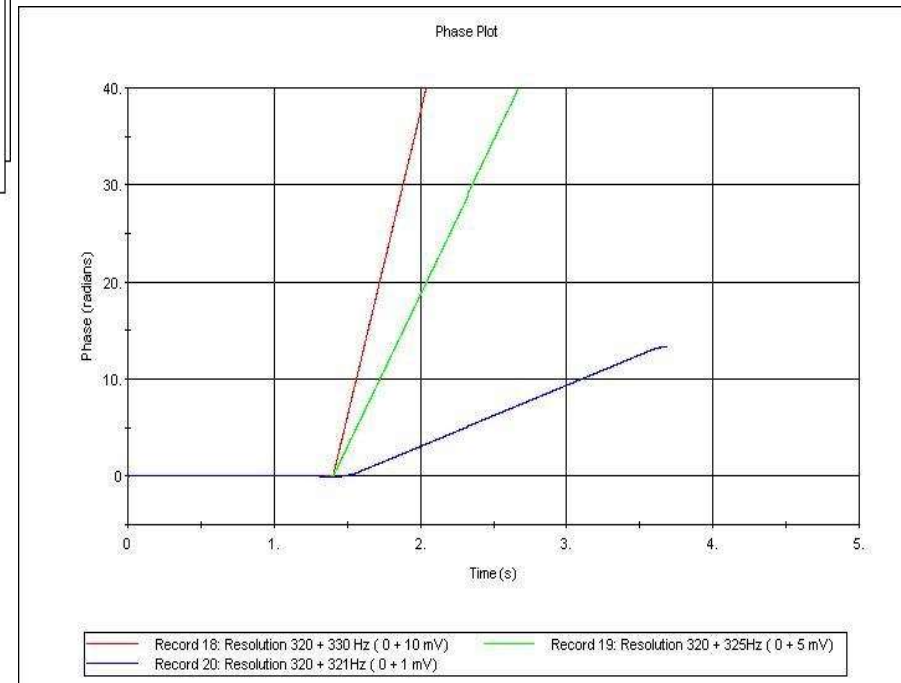


# Zeta电位测量的分辨率:普通范围

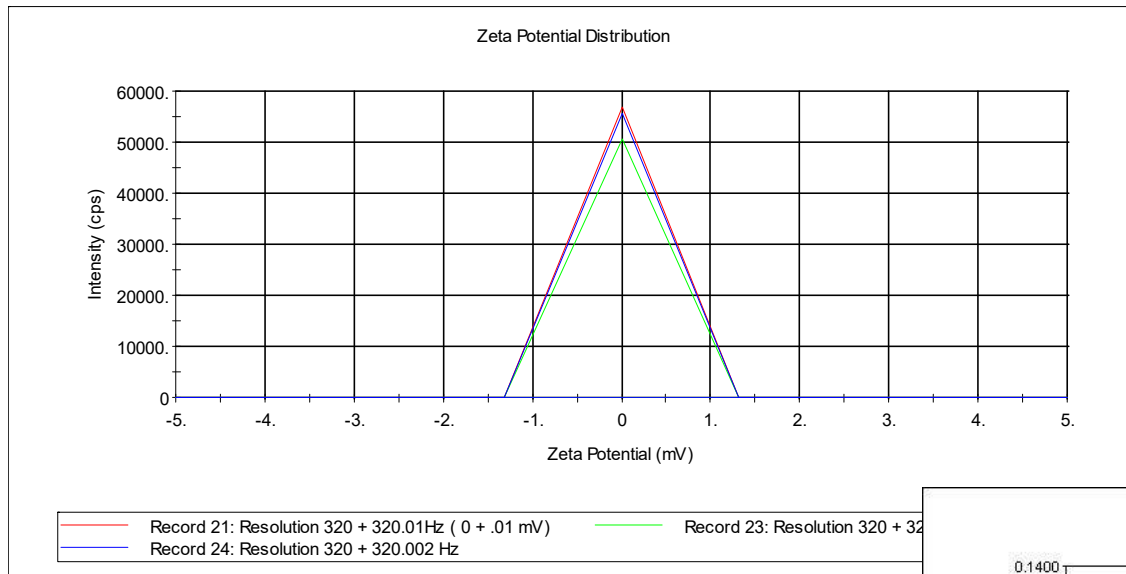


电位图

# 相分析

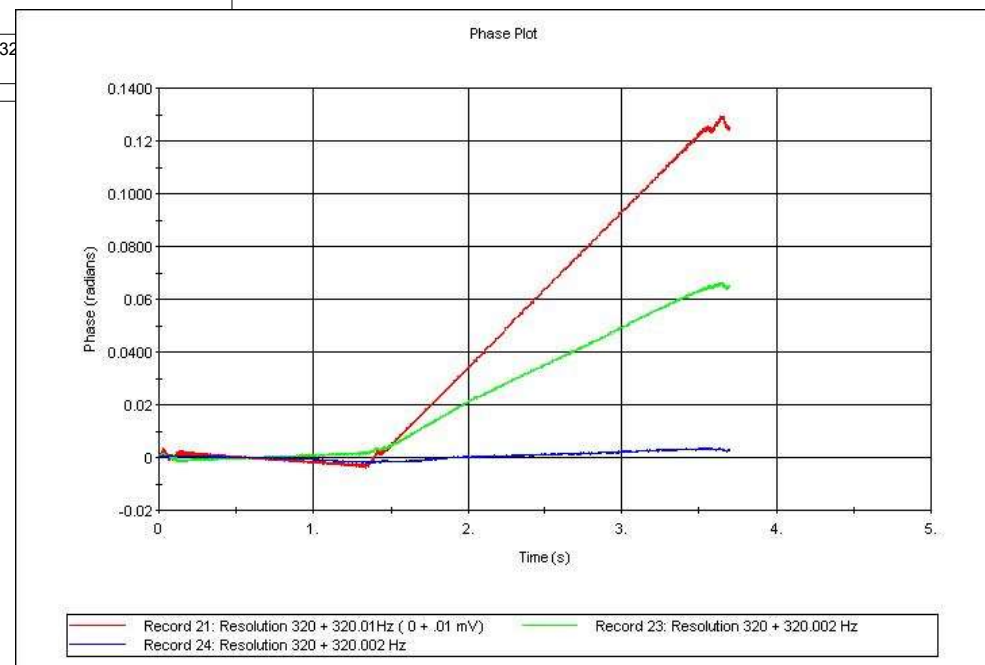


# Zeta电位测量的分辨率:极小范围



**频率位移0.01 Hz,  
0.005Hz, 0.002Hz  
相分析图**

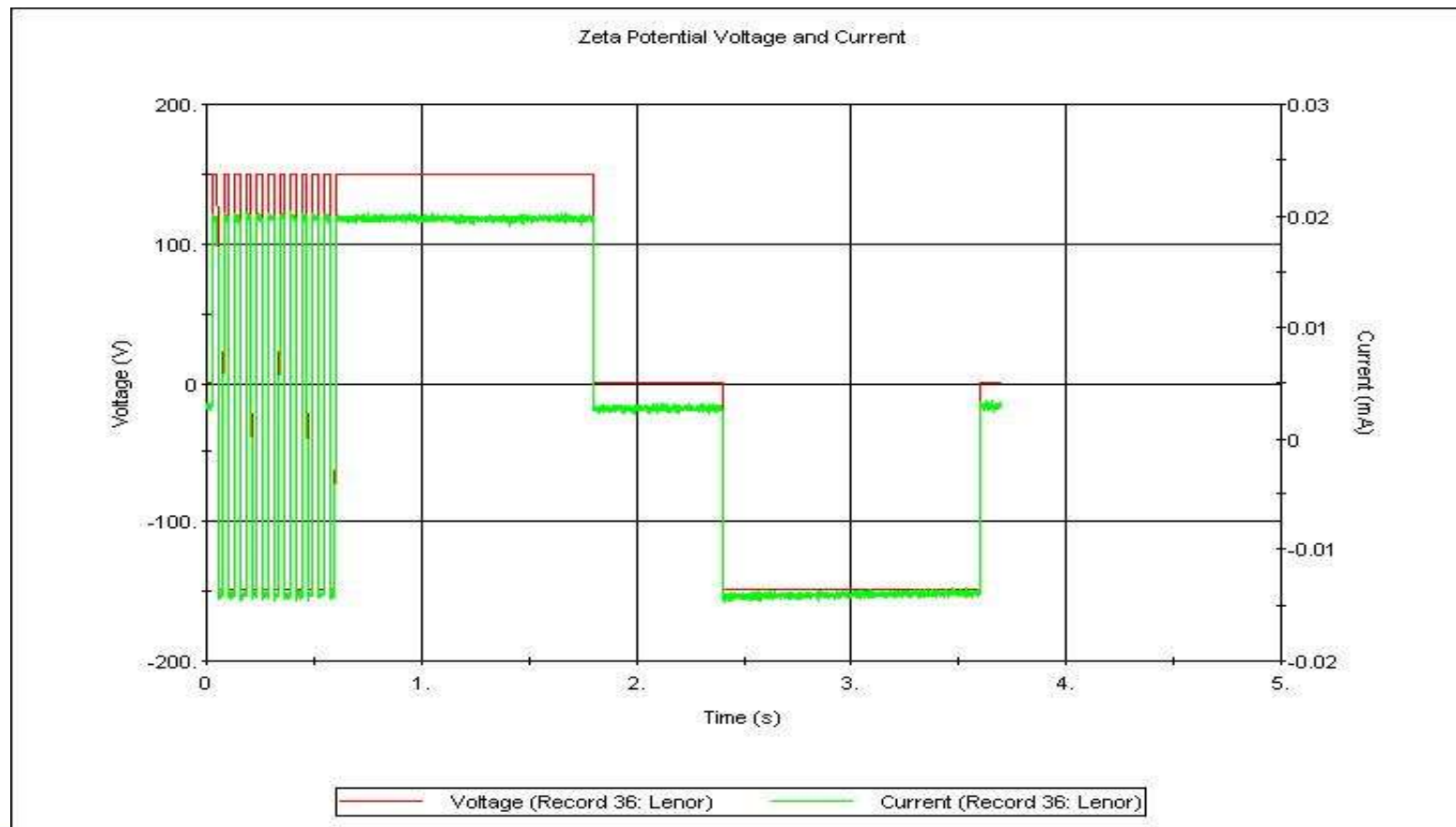
**用富里埃分析得到的频率位  
移0.01 Hz, 0.005Hz,  
0.002Hz电位图**



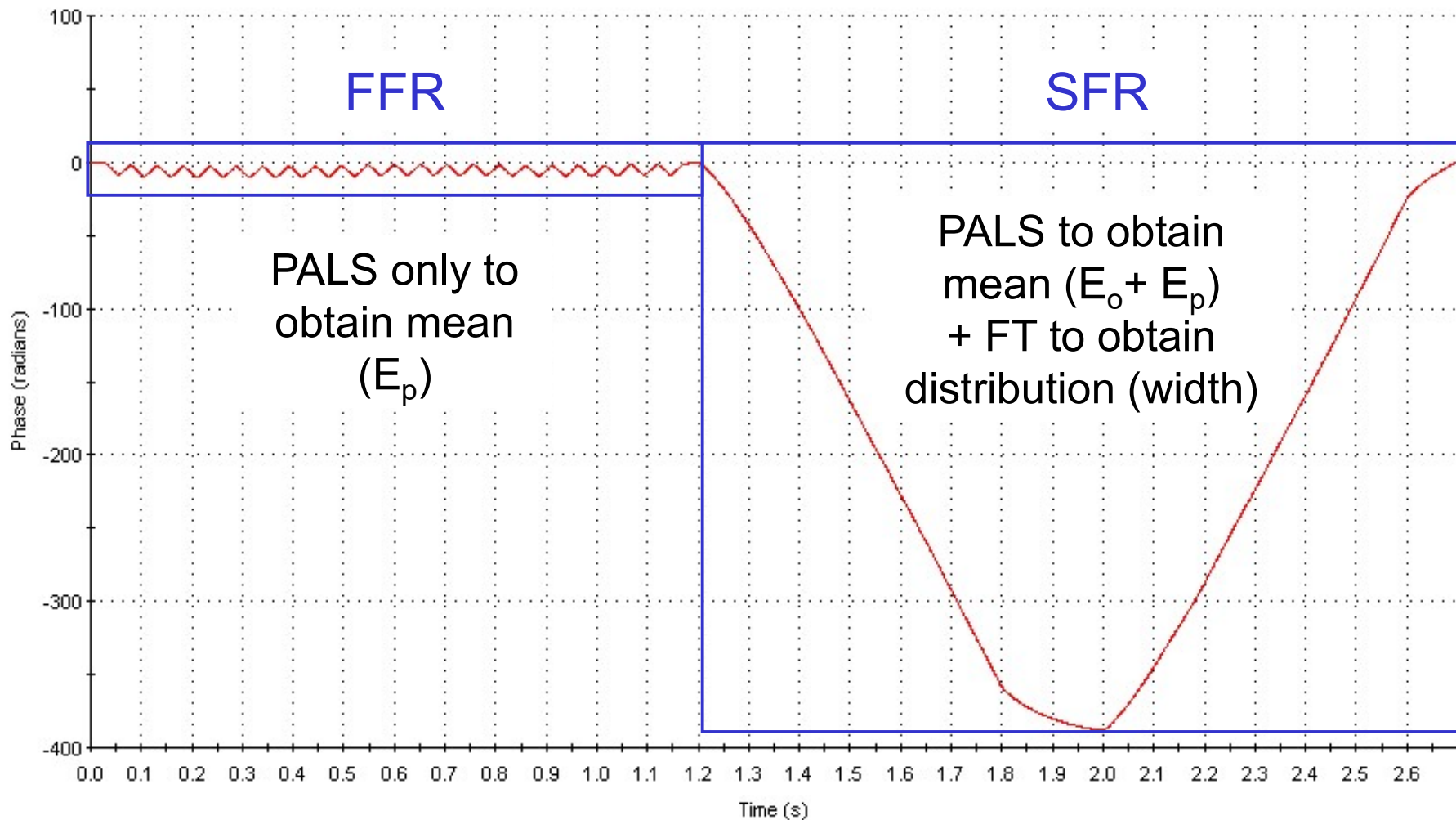
# Zeta电位测量的方波形,快转与慢转的组合

## ▶ 电流与电压波型重叠

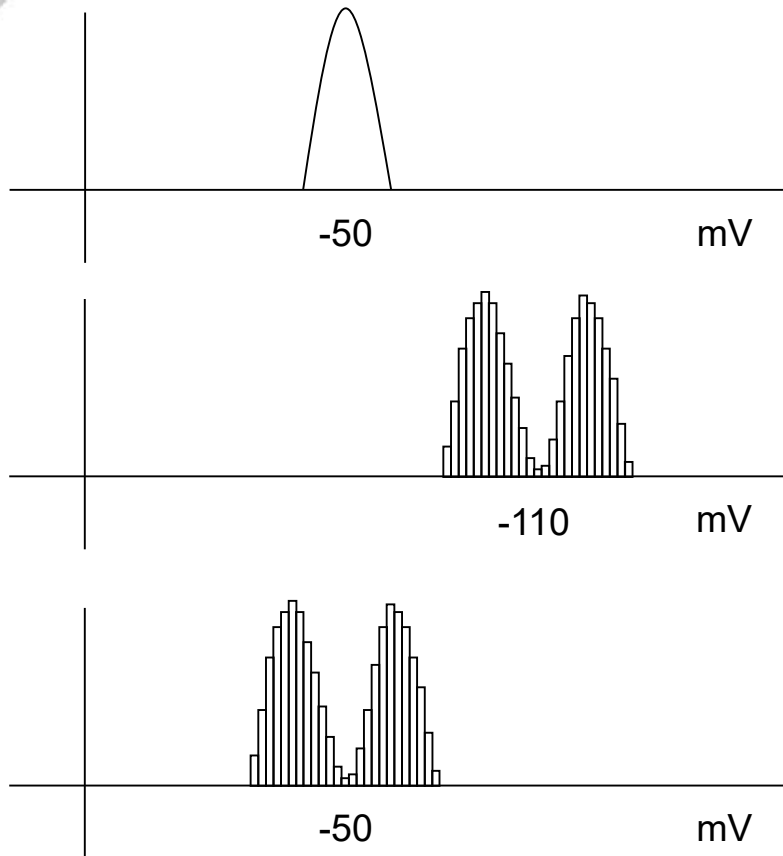
- 注意极灵敏度的电流测量-分辨率达到2微安



# 相位图



# 测量过程:系列的快速电场极性转换(FFR) 与慢速电场极性转换(SFR)



- ▶ 在FFR中用PALS测量平均电迁移率或Zeta电位,并多次FFR用于精确的测定斜率的平均值
  - 浸入式样品池不需用FFR
- ▶ Zeta电位或迁移率分布由SFR测量的富利艾变换而得到
- ▶ 整个分布的X-坐标根据平均值标定从而得到正确的分布



# ▶ 第二部分



## Zeta电位实验



## Zeta电位测量的样品制备

- ▶ Zetasizer Nano所用的光源自动衰减机理使得所测样品的浓度范围可以相当宽
- ▶ 许多样品可直接测量
- ▶ 许多样品仍需要稀释
- ▶ 稀释的方法正确与否直接影响到结果

## Zeta电位测量的样品制备

- ▶ 稀释介质尤其重要
- ▶ 不指明颗粒是分散在哪一种介质中而讨论结果是  
没有意义的
- ▶ Zeta电位不单取决于颗粒表面的电荷分布，也取  
决于分散相的组成

## 稀释介质

- ▶ **大部分样品的连续相可大致分为两类：**
  - **极性分散剂(介电常数 $> 20$ )**
  - **非极性分散剂(介电常数 $< 20$ ，如碳氢化合物)**

## 如何稀释水相Zeta电位样品？

- ▶ 如何稀释样品对于最终测量结果影响极大
- ▶ 分散相的组成直接影响颗粒表面及其电荷,从而影响Zeta电位
- ▶ 样品制备的目的之一是在稀释后仍保存颗粒表面原有的状态
- ▶ 最好的方法是用样品原有的分散介质来进行稀释.可将原样品过滤或离心以去除颗粒,以得到清液
- ▶ 用这种方法得到的介质来配制稀悬浮液,可保持原有的液-固界面条件

## 如何稀释水相Zeta电位样品？

- ▶ 假如不能获取上层清液, 可让样品自然沉淀, 用留在上层的带小颗粒的悬浮液进行测量. 因为在很多时候, Zeta电位随颗粒大小的变化很小
- ▶ 另一方法是用与原介质尽可能相似的介质来进行稀释:
  - pH
  - 总的离子强度
  - 任何表面活性剂或高分子添加剂的浓度

## 非水相体系

- ▶ 测量非水相中的样品并不简单
- ▶ 需要用特殊设计的平行电极插入式池子
- ▶ 不能用一次性的流动池子
- ▶ 因为在非水相中需要用很高的电场，毛细管式的不能产生均匀的高电场
- ▶ 计算会出错

## 非水相体系

- ▶ 用于水相体系同样的原则来制备
- ▶ 体系可能需要较长的时间来达到平衡
- ▶ 所测到的电泳淌度通常相当低，因为介质的介电常数很小
- ▶ 但是得到的Zeta电位可能很高200至250 mV



## 检查仪器操作情况

- ▶ Zeta电位仪器不能被校准，因为是基于第一物理原理
- ▶ 但是仪器可用标样来进行验证

## Zeta电位标样：DTS0050

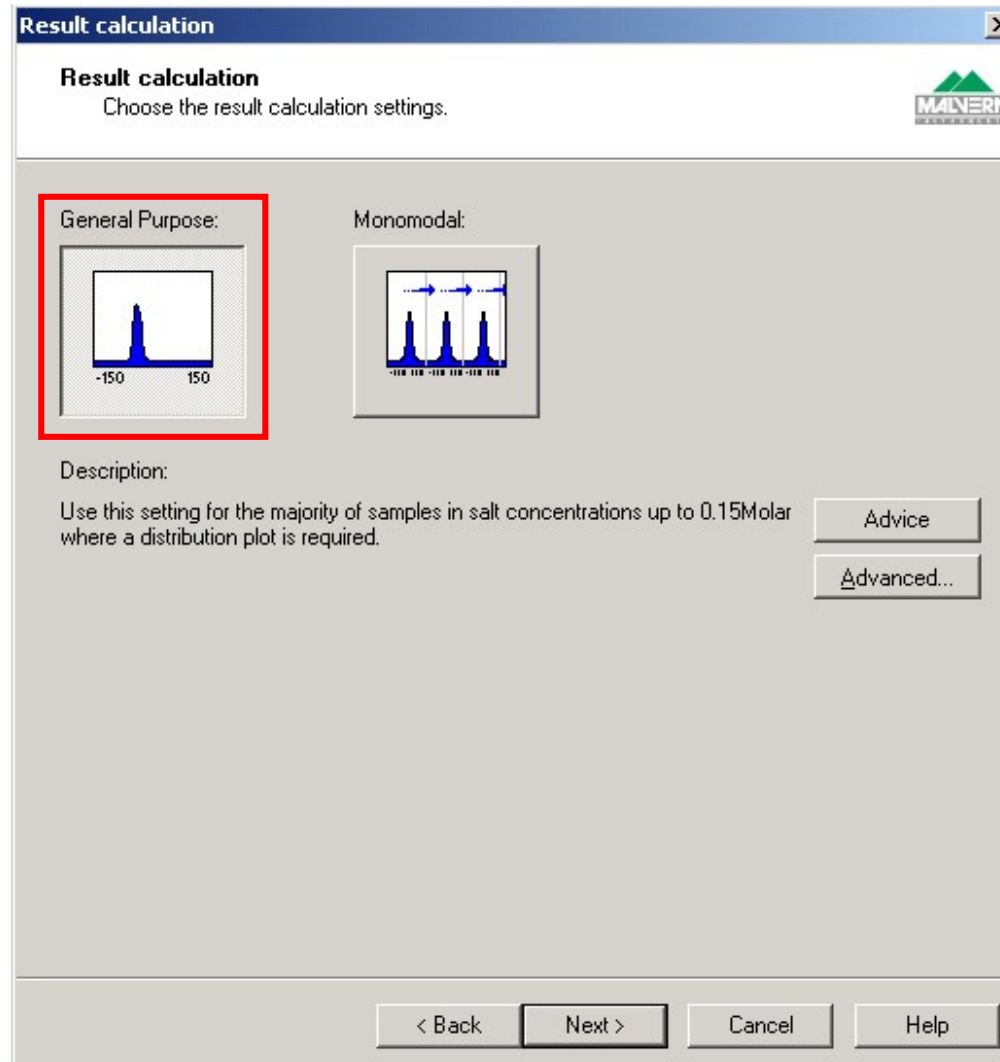
- ▶ 用来检查仪器工作状态
- ▶ Zeta电位在-50 mV ( $\pm 5$  mV)
- ▶ 即刻可用，不用样品制备
- ▶ 不用担心制备造成的误差

## 测量步骤

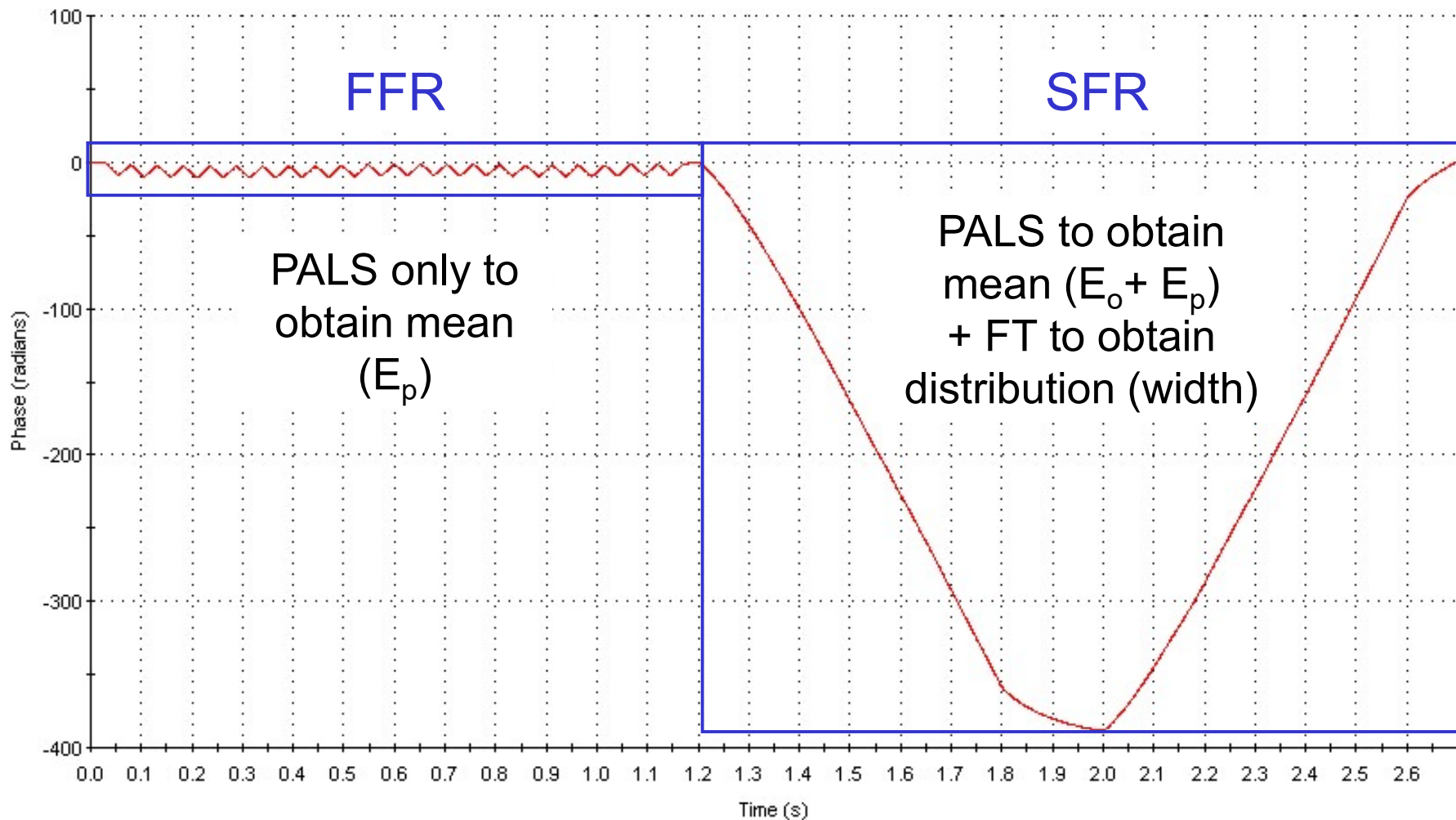
### ▶ 一次性流动样品池



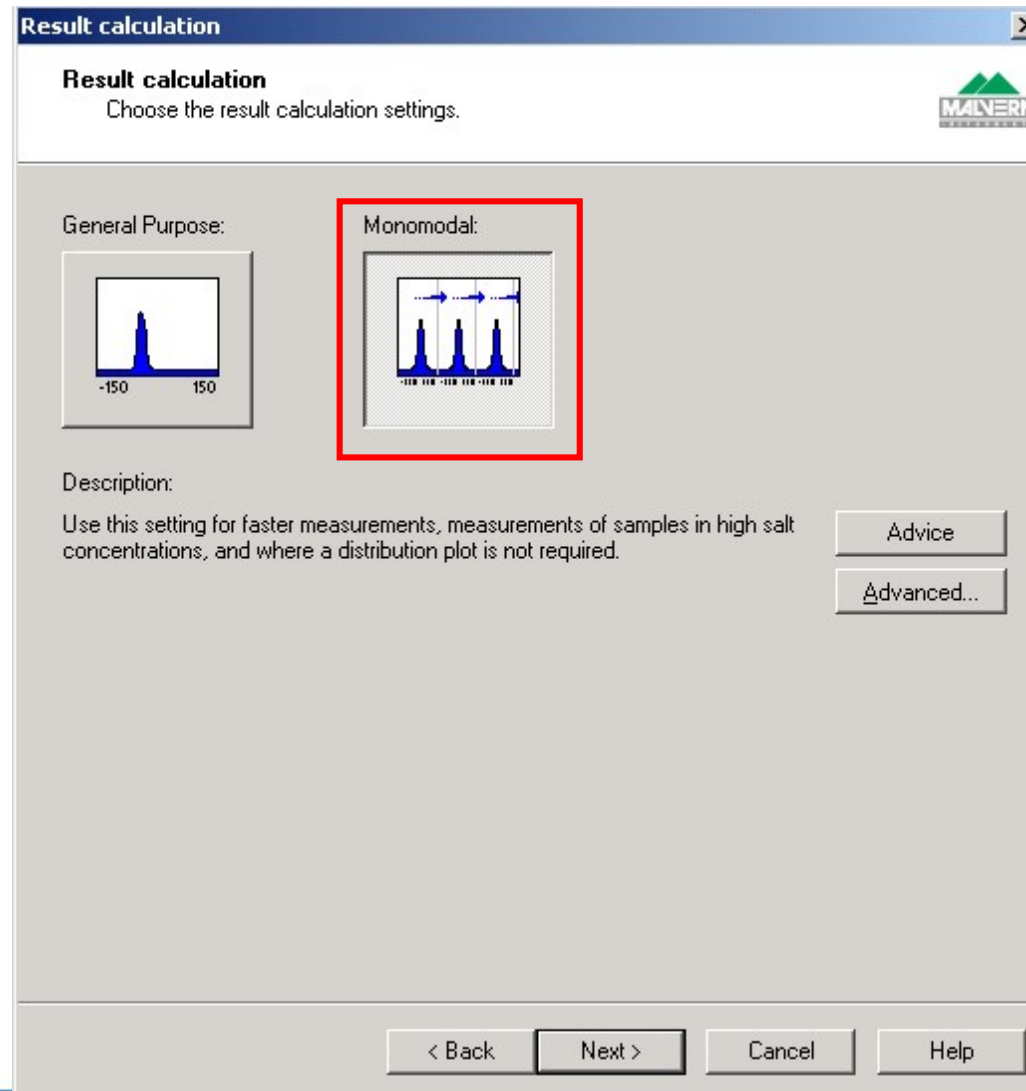
# Zeta电位结果计算：普通样品



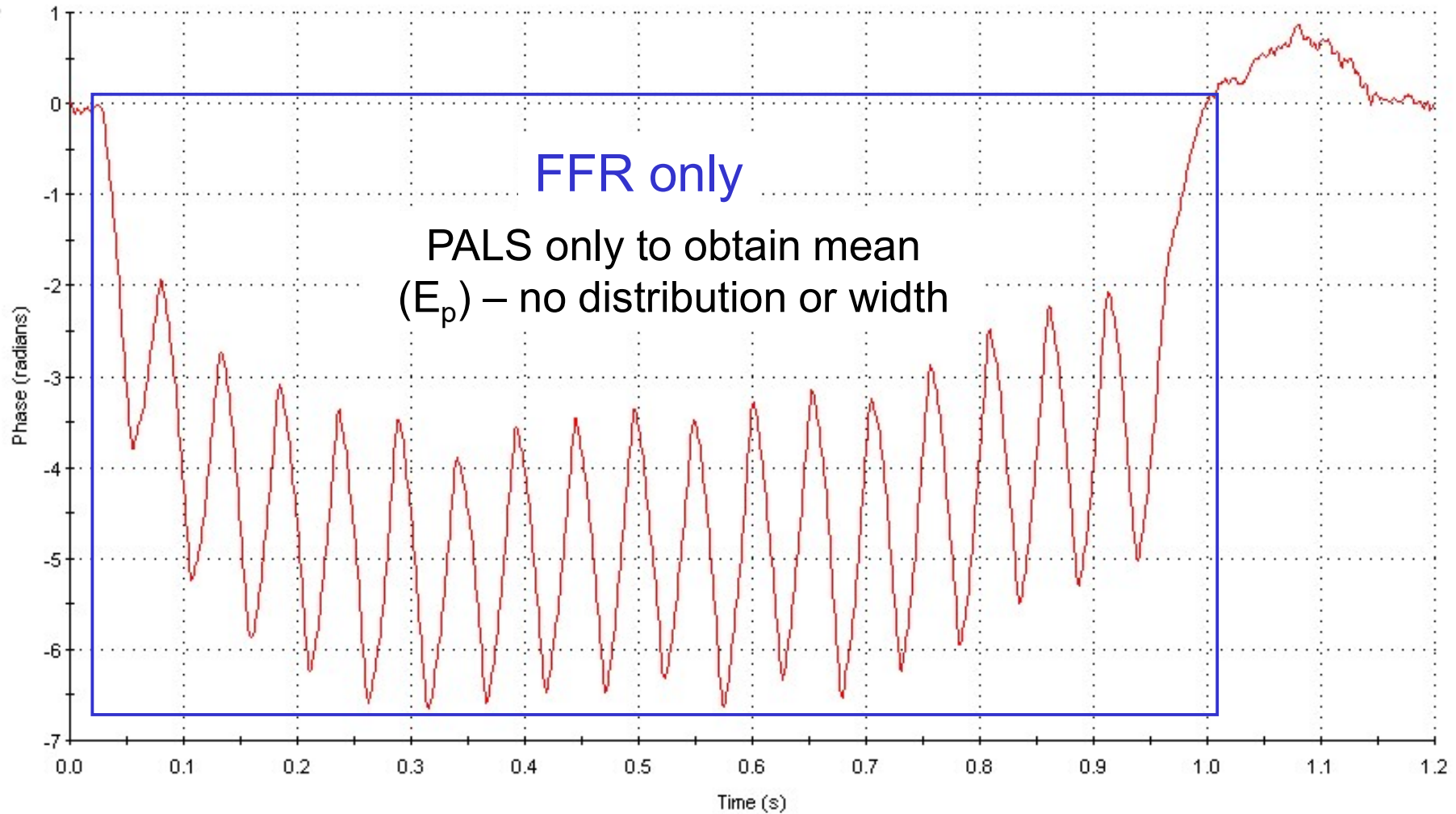
# 普通样品的相位图



# Zeta电位结果计算：单峰分布



# 单峰分布的相位图





## 数据质量的辨别

- ▶ **为了更好地解释数据，最好将各种形式的报告与参数加在软件的缺省选择报告中**



# 数据质量的辨别

## 报告

- ▶ 相位图
- ▶ 电压/电流图
- ▶ 频率图

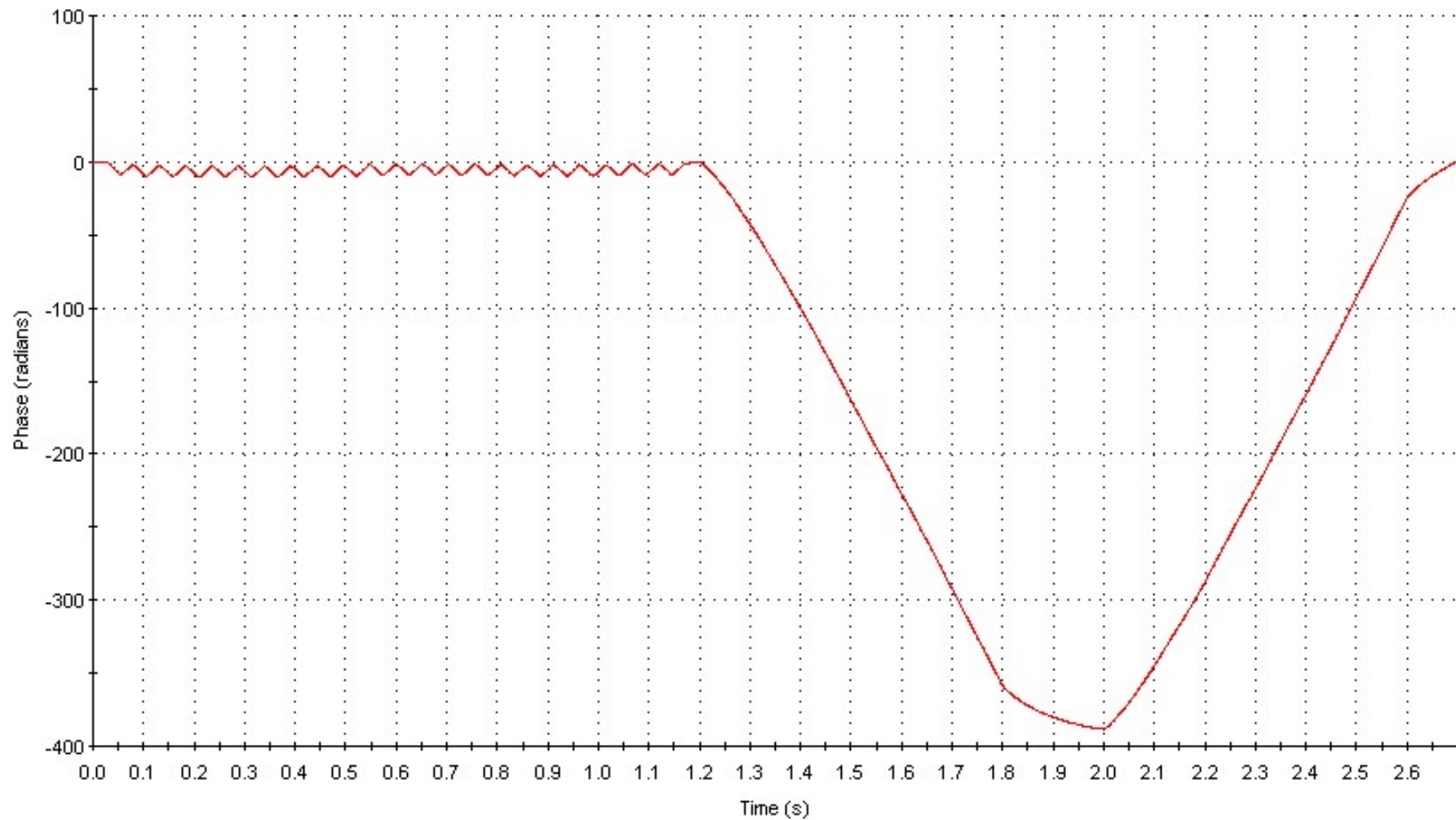
## 参数

- ▶ 电导率
- ▶ 衰减器

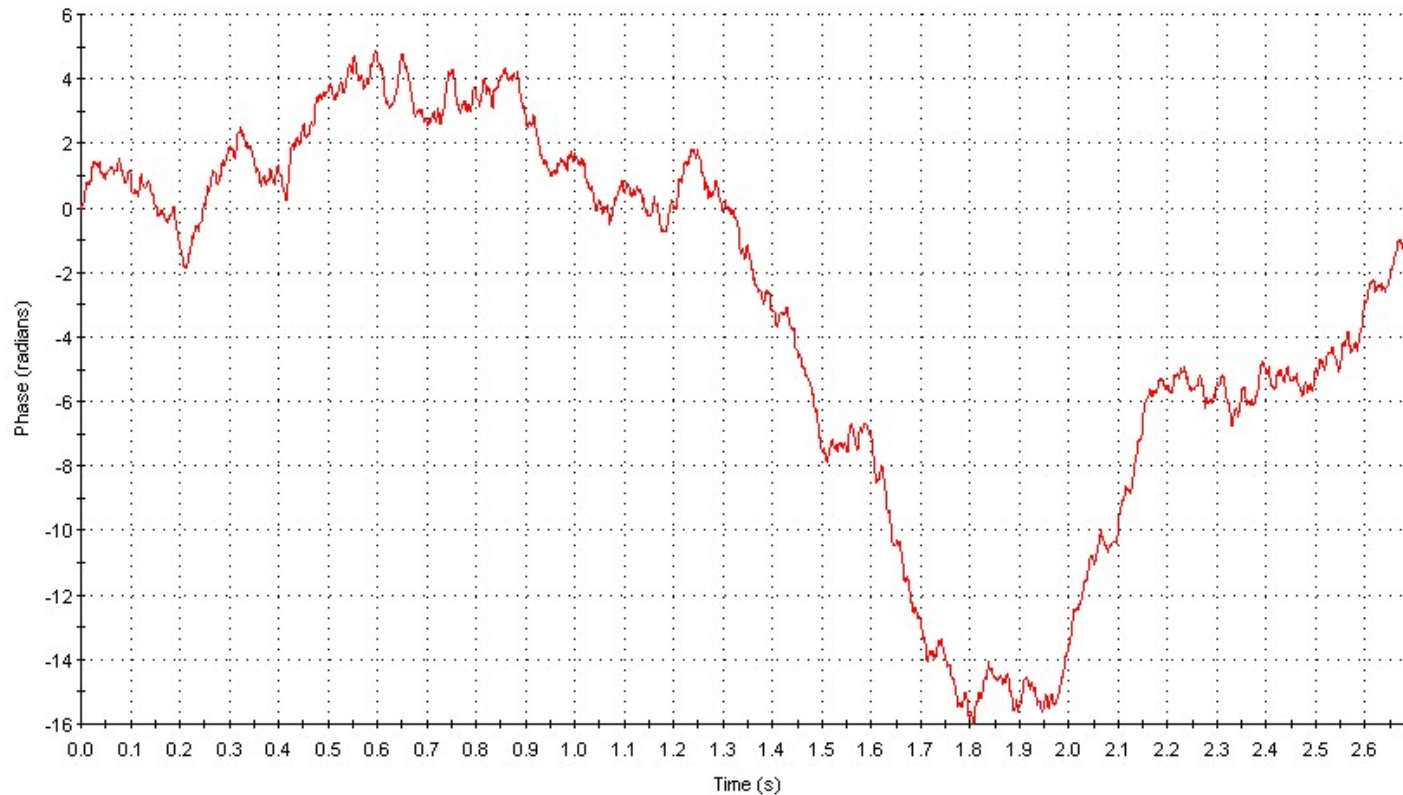
## 相位图

- ▶ **相位图显示了在拍差频率与参考频率之间的相位差作为时间的函数**
- ▶ **Zeta电位的平均值是通过FFR测量时的相位分析来测定的**

# 相位图：好的数据



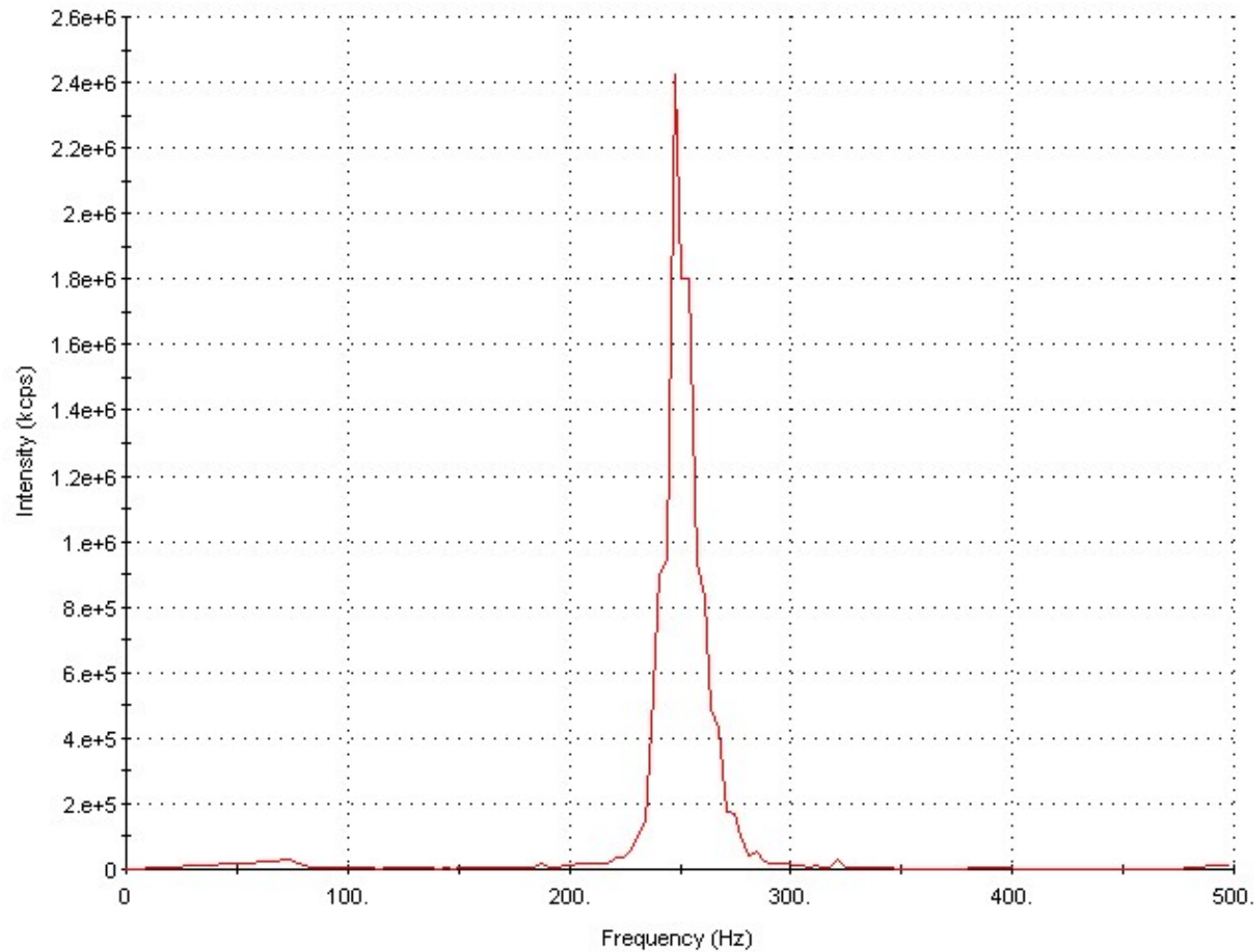
# 相位图：不好的数据



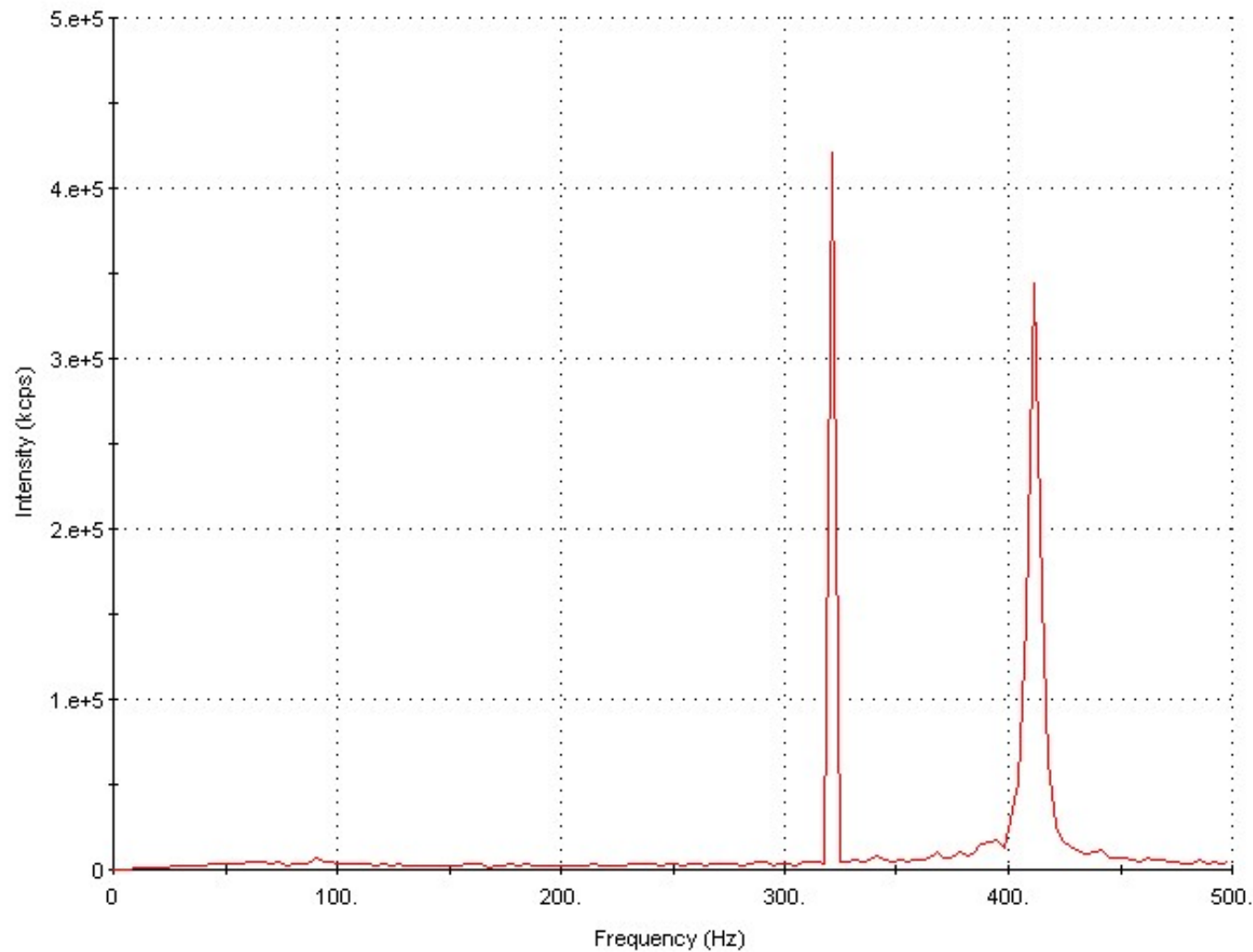
**原因:**

- (1) 光强太强**
- (2) 光强太弱**
- (3) 测量时间太短**

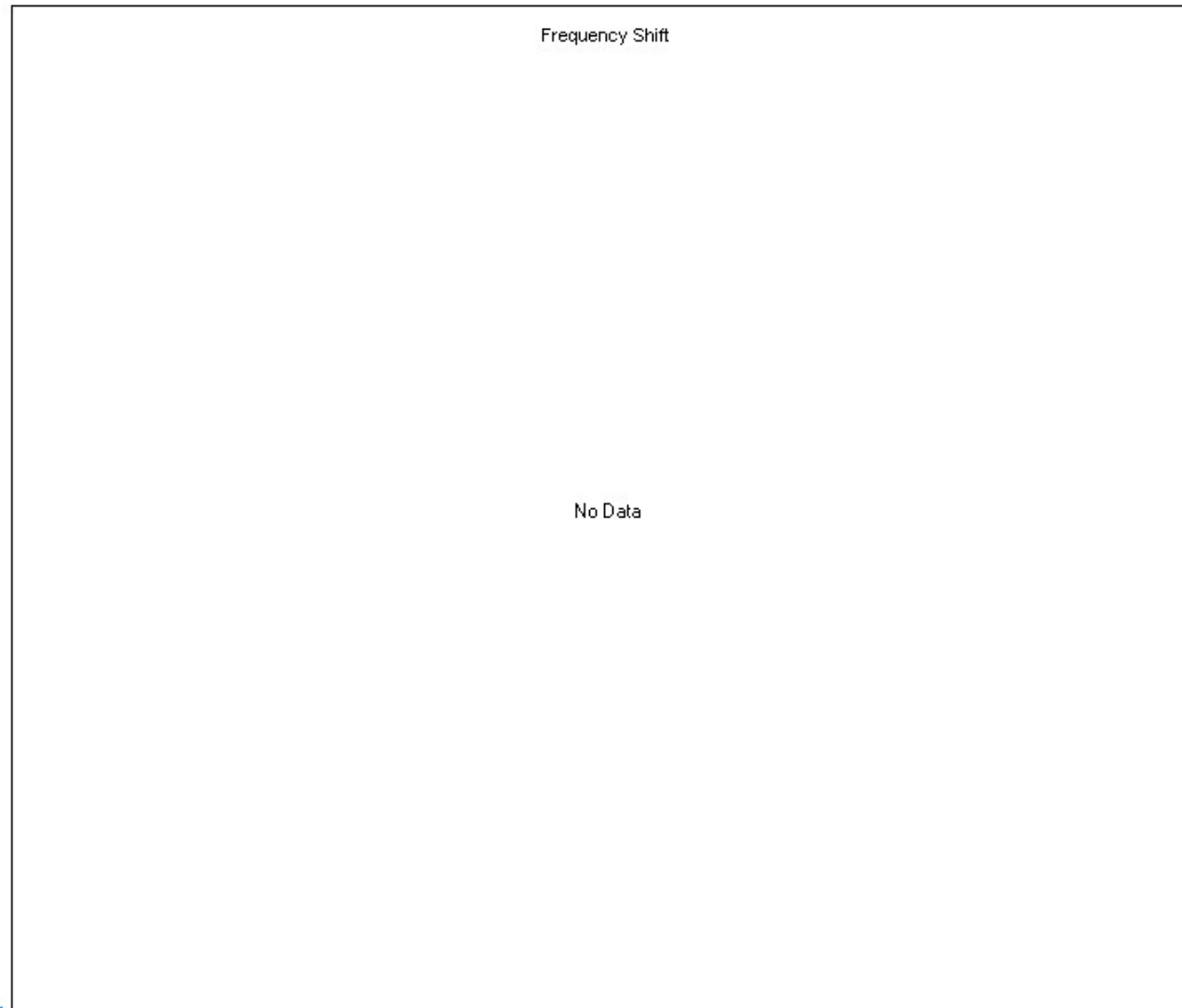
# 频率图：好的数据



# 频率图：不好的数据

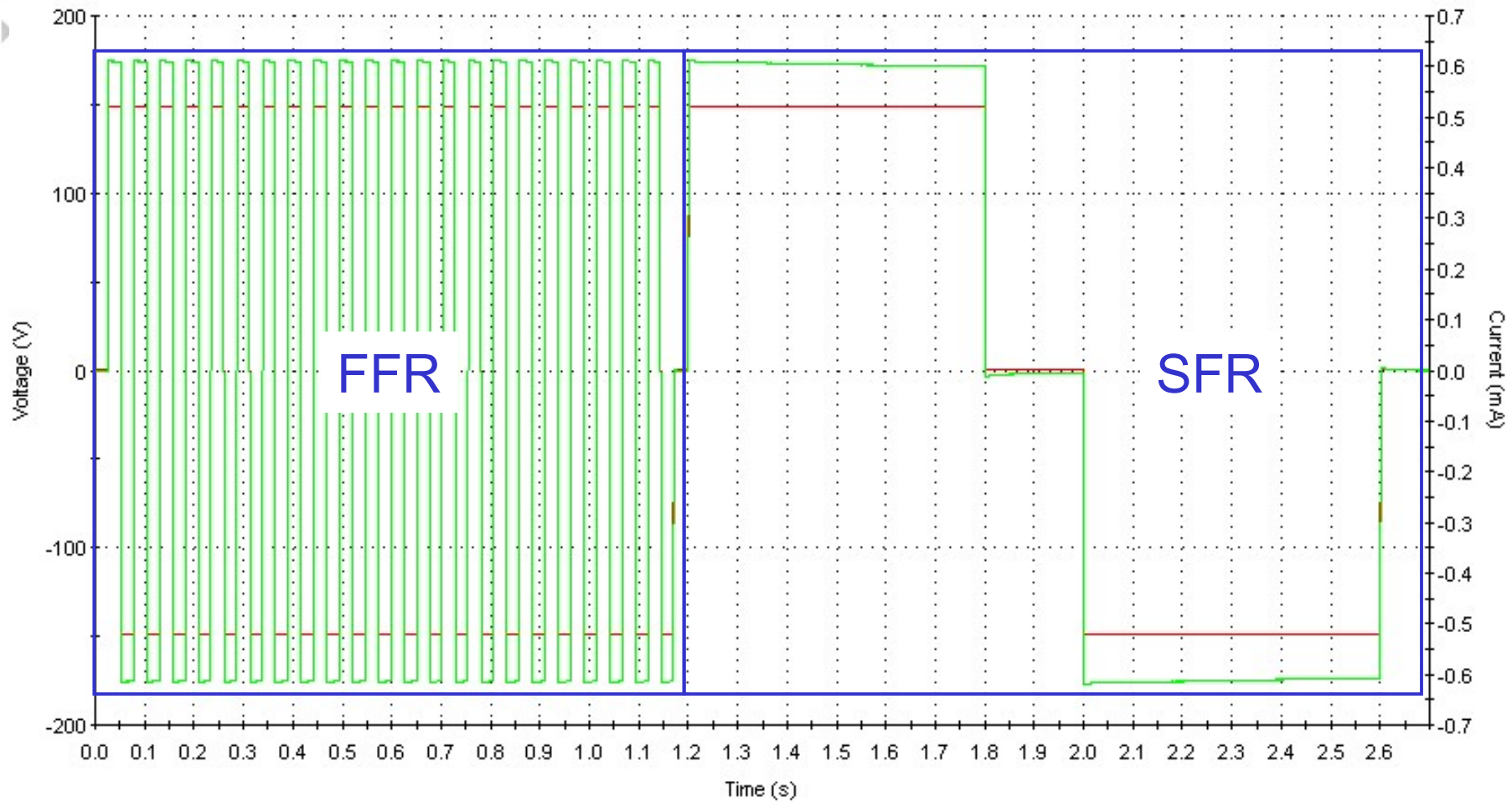


# 频率图：单峰选择





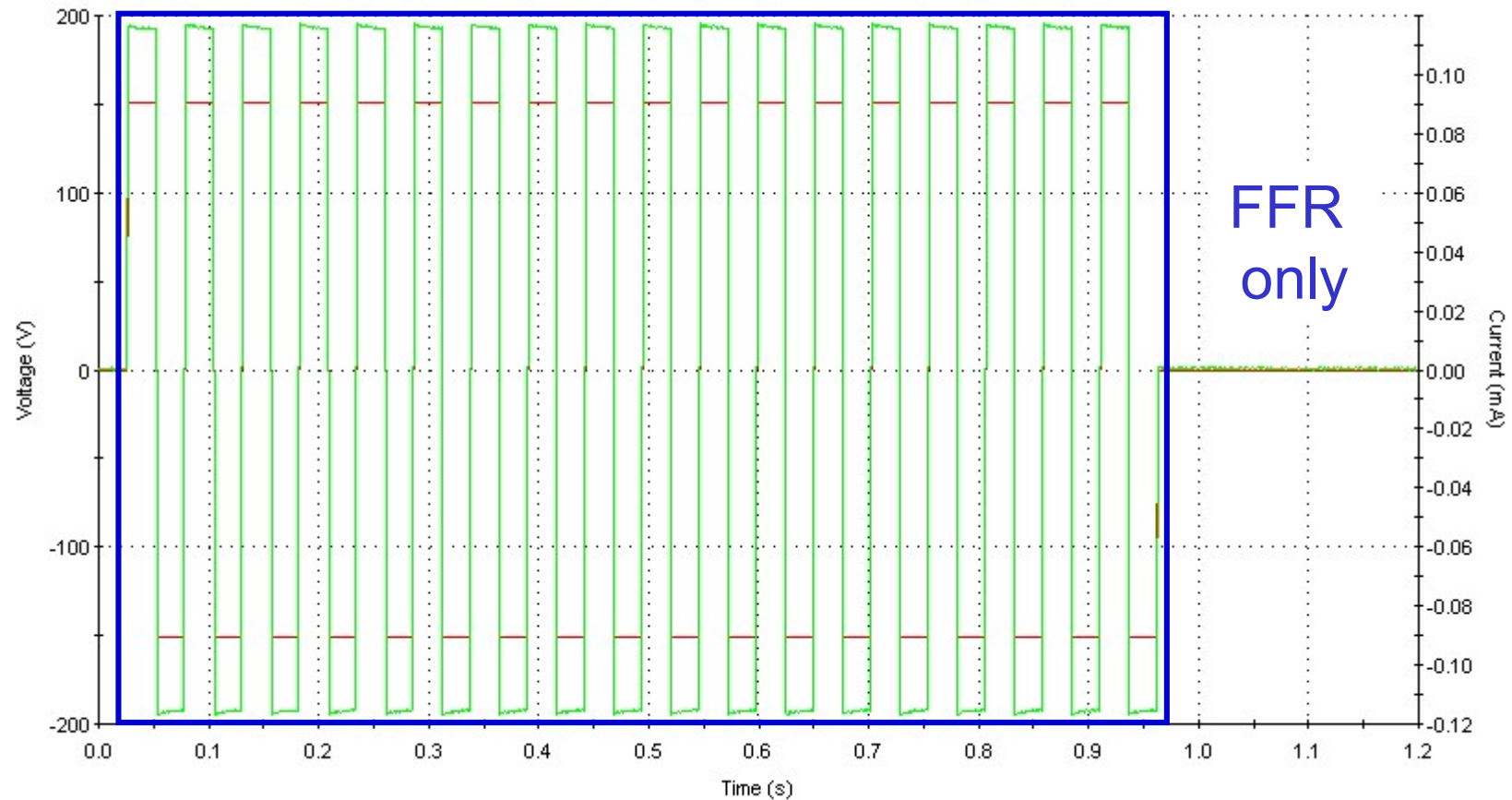
# 电压与电流图



— Voltage (Record 1: dts50)      — Current (Record 1: dts50)



# 电压与电流图：单峰选择



# ▶ 第三部分



## 数据解释



# ▶ 第四部分



## Zeta电位实践





## 胶体介绍

- ▶ 物质的三态：气、固、液
- ▶ 如果其中一相很细的分散在另一相中，我们称为胶体体系

## 胶体体系举例

- ▶ **气溶胶 (aerosols) – 细小液滴或微小固体颗粒分散在气体中(雾、烟)**
- ▶ **乳状液(emulsions) – 细小的油滴分散在水相中(牛奶)**
- ▶ **反相乳状液(inverse emulsions) – 细小水滴分散在非水相中(原油)**
- ▶ **胶体悬浮液(sols or colloidal suspensions) – 微小颗粒分散在液相中(漆, 泥浆)**

## 胶体体系举例

- ▶ **凝胶(gels) – 聚分子分散在液相中**
- ▶ **聚合体胶体(association colloids) – 表面活性剂分子在水中集成成微胞；某些集合体能形成有序结构与液晶**

# 胶体体系

## a) 颗粒分散体

### 连续相 (介质)

### 分散相 (颗粒)

		固	液	气
固	固	<b>固体悬浮液</b> (混染料颗粒的 塑胶)	<b>胶体悬浮液</b> (泥浆, 漆, 牙膏)	<b>固体气溶胶</b> (粉体, 灰尘, 烟雾)
	液	<b>固体乳液</b> (澳宝, 珍珠)	<b>乳状液</b> (牛奶, 蛋黄浆)	<b>液体气溶胶</b> (雾, 喷雾)
	气	<b>固体泡沫</b> (扩张的塑料)	<b>泡沫</b> (气泡, 剃须膏)	

## b) 高分子溶液

生物高分子, 聚合物溶液



## 胶体体系

- ▶ 在分散体中的颗粒可能生成聚合体而变成大颗粒沉淀
- ▶ 新形成的集合体称为絮状物 (FLOC) , 其过程称为絮凝 ( FLOCCULATION ) - 其过程是可逆的 (DEFLOCCULATION)
- ▶ 如果集合体变成更紧密的聚合体, 其过程称为凝结 (COAGULATION) – 其过程是不可逆的