





关键词: 电声法 Zeta 电位 胶体 德拜长度 表面电荷 DT-300 DT-1202

简介与应用

全面了解液体分散体系的胶体性质对基础研究、应用研究和工业生产过程至关重要。Zeta 电位(ζ 电 位)、动态迁移率或德拜长度在所有涉及电场中胶体颗粒运动的环节都是重要参数。医药技术中的分离工

艺,金属和陶瓷工业的喷涂和成型技术都是这样的例子。 另一方面,分散体系的(耐)沉淀/凝聚或浮油稳定性及 流动性和加工性能也都与这些参数密切相关。

光学方法如微电泳或激光多普勒法必须大倍数稀释 分散体系,因此这种表征不是为工艺过程服务的。另一方 面,表面电位在极大程度上由周围介质决定,而稀释会改 变颗粒周围环境。此外,对于高密度颗粒,颗粒的沉降会 干扰电泳测量和高电导率体系的流体流动。与此相反,电 声学方法能够表征接近工艺的原浓样品,且由已知的固体 含量还可以进行比表面和比质量滴定实验。





下面从胶体化学的基础理论开始,后面讨论电声法测 定胶体参数的实际应用。



图 2 稳态和运动中的胶体颗粒

根据 Stern 双电层模型, 胶体颗粒在表面形成了一个 很强的附着电荷层(Stern 层)(图 1)。分散系中的胶 体性质可以分为两组:稳态性质和动态性质。

如果看图 1 中稳态 Stern 双电层模型中的颗粒,有两个重要胶体表征参数 Stern 电位 Ψ_D 与德拜长度 κ^{-1} 。 考虑波尔兹曼统计和泊松方程,围绕带电颗粒的离子分布 κ^2 为^[1]:

胶体参数

$$\kappa^2 = F^2 \sum_i \frac{c_i z_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_m RT} \tag{1}$$

德拜长度根据这个离子分布的倒数平方根计算,且与扩散双电层厚度相关。在方程(1)中*c_i*代表电解 液浓度, *z_i*是离子价, ε₀和ε_m是真空和相对介电常数, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为绝对温度。据 文献, κa是一个通用常数:它是粒径与德拜长度倒数的乘积。这个值表示双电层尺寸与颗粒半径的关系。 Stern 电位Ψ_D是一个理论值, 无法测量, 近似与ζ电位一致(见下文)。

有两个参数对运动的颗粒特别重要 :ζ 电位和颗粒速度 v。**对于运动的颗粒,ζ 电位(图 2)定义为剪切 扩散云与纯分散介质之间的电位差。**颗粒速度总与外加电场有关,颗粒因之发生运动。为了区分,对于直 流电场中的运动颗粒,一般用"迁移率"参数 μ,定义为:

$$\mu = \frac{\nu}{E}$$

而在电声学中,是一个交变场——声波引起颗粒的交变运动,因此使用"动态迁移率"参数μ_D。

由胶体振动电流测定胶体性质

电声学测量——技术原理 (ISO-13099.1 / GBT 32671-1)

图 3 给出了电声学测量的原理。压电换能器将一束高频信号 (射频脉冲)转化成超声波。该波穿过石英延迟棒→缓冲棒,以 窄频短脉冲入射分散体系。由于惯性,分散体系中的胶体颗粒相 对周围液体作周期运动,于是颗粒相对扩散双电层发生位移,由 此产生的短时偶极矩制造了一个可测的交变电流——胶体振动电 流(CVI)。测量时,CVI将以测量两电极间电压的形式出现,用 于测定样品胶体性质。



图 3 电声学 zeta 电位探头测量原理

下面讨论测量参数"CVI"、"电导率"与计算参数"ζ电位"、"动态迁移率"、"双电层厚度"之间的理论关系。 德拜早在 1933 年就发现,由于不同的离子质量-摩擦系数,声波能够在电解质溶液的不同区域产生交 变电压,进而产生了可测量的电流。这种现象被描述为离子振动电压(IVP)。1938 年 Herman 和 Rutgers 在胶体分散体系中首次观察到类似现象^[4],并在 1951 年由 Enderby 和 Booth 发展为一个理论^[5] :胶体振动电 位(CVP)。问题在于这种方法的复杂性,以及受限于稀释体系。1960-1980 年间出版了若干基于 Enderby 和 Booth 原始理论的学术论文。在 80 年代,首次描述了相反的效应:电声振幅(ESA)。这些论文的目的 是将 Enderby 和 Booth 的复杂方法简化,同时将理论推广到浓稠体系。其中最重要的出版物是 Marlow、 Fainhurst 和 Pendse 的成果^[6]。他们把电解槽模型(Levine 电解槽模型^[7])应用于电声学,将 Enderby-Booth 理论扩展到浓分散系。但这个理论数学上太过复杂。另一种方法由 O'Brien 于 1988 年提出^[8]:他假定动态迁 移率(交变场中迁移率或电泳淌度的等价物)与可测量的电声学参数(分别为 ESA 和 CVP 或 CVI, CVI=胶 体振动电流)存在相关性,还将自己的理论扩展到浓稠体系。

1999 年,一个国际性的研究团队(Shilov(乌克兰),Ohshima(日本),Goetz 和 Dukhin(美国)) 对 Enderby 和 Booth 的理论作了重大改进。一个重要发展就是引入与电动理论(Smoluchowski[®])等价的电 声理论,描述胶体颗粒的电泳淌度:Smoluchowski 动态电声限(SDEL 理论)^[10-11]。下面介绍。

——SDEL 理论

SDEL 理论仅在低频范围内有效, 原因是该理论的基础是不同热力学变量间的平衡关系, 而这种关系只在准静态场中, 即低频下才成立 (Onsager 关系^[12])。图 4 展示了这种方法:入射超声波引起一个压力梯度



(2)

∇P,使液体相对于颗粒发生位移——产生胶体振动电位 CVP。除了这个效应,还产生电渗电流<I>和电渗电压<V>。根据 Onsager 公式, CVP 与∇P 之比和<V>与<I>之比在方程两边处于平衡。

考虑上述公式并代入电泳的 Smoluchowski 公式,SDEL 理论得到:

$$\frac{CVI_{\omega \to 0}}{\nabla P} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta \varphi K_s}{\eta K_m} \frac{(\rho_p - \rho_s)}{\rho_s}$$
(3)

其中 $ε_0$ 和 $ε_m$ 是真空和相对介电常数, ζ是 zeta 电位, ρ是密度; 下标 p 指颗粒, s 指分散系, m 指介质。K 代表电导率(下标含 义相同)。

SDEL 理论对于任意颗粒浓度的薄双电层(κa>>1)均有效,但 表面电导率必须可忽略(Du<<1)。SDEL 理论的这个应用限制促使 一种更为通用的理论出现,由上面提到的研究团队建立。

——高级 CVI 理论

DT-300 集成了高级 CVI 理论,包括了极性和非极性体系的 解决方案。两种方案必须分开考察。两种理论的有效性均面临一 个重要问题:体系的双电层是重叠的还是孤立的?因此最重要的 参数是ka值。

1、极性体系的高级 CVI 理论^[10-11]

这是由上述 O'Brien 理论[®]导出的。它假设测量的声学信号(CVI)与动态电泳淌度 μ_d 存在相关性。



图 5 一个颗粒的表面电导率

 $CVI = A(\omega) \cdot F(Z_T, Z_S) \cdot \varphi \cdot \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_m} \cdot \mu_d \cdot \nabla P$ (5)

和
$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot G(s) \cdot \left(1 + F(Du, \omega')\right)$$
 (6)

其中A(ω)是设备常数, $F(Z_T, Z_S)$ 是接收器和分散体系的 声学阻抗的函数, φ 是固含量, ρ_p 和 ρ_m 是颗粒和介质密 度, ∇ P定义为超声波的压力梯度。G(s)是颗粒-频率关系, $F(Du, \omega')$ 是双电层的麦克斯韦-瓦格纳极化的影响。

浓稠体系的 G 和 F 函数与颗粒浓度有关,所以进一 步考虑多分散系统,则胶体振动电流与动态迁移率的关 系如下:

$$CVI = \sum_{i=1}^{N} CVI_i \tag{7}$$

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_m) \rho_s}{(\rho_p - \rho_m) \rho_m} \cdot \sum_{l=1}^N G(s_l, \varphi) \cdot (1 + F_l) \quad (8)$$

这些关系对几乎所有的极性溶剂的几乎任意浓度的 多分散系统成立(<50%体积分数)。现在下一步是实现这个理论在所有表面电导率下的有效性。



图 4 Onsager 给出的 SDEL 理论

(4)



2、表面电导

表面电导沿颗粒表面的切向出现(图 5),在外加电场中分别影响到迁移速度和迁移率。SDEL 理论和 Smoluchowski 理论在描述电场中运动时均未考虑这一点。

这种效应通常不限于剪切面,因此它由两部分组成:位于静止面的束缚离子与位于扩散层的离子^[1]。表面电导率随着离子浓度和 ζ 电位的升高而增大。离子在切面和表面之间的运动降低了颗粒的迁移率。因此对于这样的系统,很小的ζ电位可以用 SDEL 理论分析,但表面电导的影响则用 Dukhin 数描述,写作 Du:

$$\mathrm{Du} = \frac{K^{\sigma}}{aK^{L}} \tag{9}$$

其中 K^{σ} 表示表面电导率, K^{L} 是电解液传导率, a 是颗粒半径。Du 值接近于1时,表面电导率迅速增大。

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_s)\rho_m}{(\rho_p - \rho_m)\rho_s} \cdot \sum_{\iota=1}^N G_i(s_i, \varphi_i) \cdot \left(1 + F_\iota(Du_i, \omega', \varphi)\right)$$
(10)

3、 麦克斯韦-瓦格纳弛豫——频率的影响

在某一超声频率下,双电层振幅的时间周期恰好等于离子扩散德拜长度的时间,这个频率就是麦克斯 韦-瓦格纳频率(MW 频率)。由于这个原因,测量频率高于这个 MW 频率时必须考虑表面电荷密度的涨 落。这是 SDEL 理论所不能完成的,因此它只适用于比 MW 频率更小的频率。而在"极性体系的高级 CVI 理 论"中,这种效应会以一个专门的函数出现,其中包含一个名为"场诱导表面电荷密度"的变量^[10-11]。这种依赖 关系在数学上以函数*F_i(Du_i,ω',φ*)出现。

4、非极性体系的高级 CVI 理论^[13]

在非极性体系中,尽管相对介电常数很小,但扩散层极度膨胀,原因是分散体系中电荷载体的数量少。 κa值变得非常小——取决于固体含量,且双电层极有可能重叠。**在强非极性体系中,浓度在 0.04%时双电层 已经发生重叠。**上文介绍的 SDEL 理论和高级理论均不适用这种情况。Shilov 等提出了这种重叠双电层体系 的一个理论^[13]。他们确定了动态电泳淌度的以下关系:

$$\mu_{d} = \frac{2\varepsilon_{m}\varepsilon_{0}RT}{9\eta\Omega F}(\kappa\alpha)^{2} \cdot \frac{1-\varphi}{\varphi} \cdot \sinh\frac{F\zeta}{RT} \frac{\rho_{m}}{\rho_{s} + i\omega(1-\varphi)\frac{2a^{2}}{9\eta\Omega}\rho_{p}\rho_{m}}$$
(11)

其中Ω是著名的 Stoke 定律 ($F = 6\pi\eta a\Omega v$) 中的系数。从方程(11)中可以看出,这里的迁移率是 ζ 电位 和体积分数φ的函数,因此有必要区分薄双电层和厚双电层两种情况。薄双电层中,表面电荷密度和 ζ 电位

是纯表面性质,与分散相的体积分数 无关。厚双电层适用下面的表面电荷 σ-ζ电位之间的关系:

 $\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \frac{1-\varphi}{\varphi} \varepsilon_m a \kappa^2 \sinh \tilde{\zeta}$ (12)

因此在**厚双电层中**, **ζ** 电位不再 是一个纯表面性质, 它还与固体含量 有关。这可能导致关于胶体表面离子 吸附的错误结论。因此必须同时指明



图 6 DT-310 照片,包含软件控制的自动滴定系统



ζ电位和相关的表面电荷(表面性质的真实参数)。

技术性能:探头式电声法 zeta 电位分析仪——DT-300 系列

用图 6 中 DT-300 的配置可以在测量 ζ 电位的同时测量 pH 值、电导率和温度。软件控制的滴定系统可 以测定所有参数随 pH 值、添加剂量及实验时间的变化。

图 3 显示了 ζ 电位探头中的结构和检测操作原理。ζ 电位探头(图 7)由不锈钢电极(也是保护外壳)、 金电极和一个陶瓷绝缘层组成,

所发射的默认 3MHz 超声波是最常用的,但频率也可以改变。至少 800 个声脉冲会进入样品。在信号 很低或分散体系不稳定时,这个数字可以增加到 160 万个脉冲。**类似于用超声衰减测量粒径,ζ电位在流动 和静止的分散体系中均可测量。**

使用 DT-300 进行胶体性质的测量和分析

要用 DT-300 电声法进行胶体性质测量,必须先定义材质——分散体系的各个相,存入数据库。液相必需的参数是密度、动态粘度和相对介电常数。对于分散相,密度是必需的,同时必须知道分散相在体系中的占比。 图 8 给出了一个石墨分散体系的电声测量结果。

"CVI experiment and input (实验和输入)"区域中的黑色值是测量值, 蓝色的是计算出的参数。"Magnitude"是胶体振动电流 (CVI)的振幅, "phase" 是其相对发射超声波的相移。"size"和"st. dev"字段分别代表分散相的粒径平 均值和标准差。这些值可以是输入的,也可以通过 CVI 测量计算。对于细



图7ζ电位探头

颗粒(大约<400nm)粒径分布不会影响ζ电位,可以忽略。只有对于κa值进行计算时要输入粒径。而对于

Sample Definition		All and a second second second						
graphite	and	PTFE submicron		n water		measured	on 5/24/2017 12:30:27 Pt	M 🔄
Total wfr 0.963 Total vfr 0.92	21		Sample II		A 10487 A] Temperature 25.37 pH	8.9
Classic theory - CVI exper	iment d	and input	Conduct	ivity	Advanced C	VI aqueous	Non-aqueous, Nano-c	olloid
	07923	size 11.833	S/m 1.13	37	12.59	MW.fred 259.455	charge 10-6C/cm.sq 0.95	413
-12.58 d. mobility	0.00362	st.dev 0.049	Debye leng	th 0.0011	Du 0	Obtima 1.000	charges per particle 0	
phase	205.82	size-phase 26.242	ka	5399.4	🔲 zeta bimo	dal	(ζ[mV])0	

图 8 石墨/PTFE 水分散体系的电声法测量结果

粗颗粒,惯性增大影响了测量信号(修正值"size phase")。参数"d. mobility"是用方程(4)计算的颗粒的动态迁移率。在"conductivity"字段可以看到样品的电导率,单位 S/m。此外德拜长度用方程(1)计算, κa是 德拜长度倒数与颗粒半径的乘积。

上述的 SDEL 和高级 CVI 理论能够表征几乎所有的水相和非极性分散系的胶体性质。默认用适用于大多数体系的 SDEL 理论分析(见 Classic theory 区域计算值),但该理论的局限如下:

- 1. 只适用于双电层厚度远小于粒径的情况(Ka>>1,基准是Ka>10)。
- 2. 表面电导率可以忽略:严格意义上只对于非常小的 Dukhin 数(Du<<1)有效。
- 3. 仅对孤立的双电层有效。这意味着固体含量限制在某个电导率和粒径范围内。

图 9 以图形表示了这些限制。



如果 SDEL 理论不适用,就必须使用极性和非极性溶液的高级 CVI 理论。如果知道分散体系的电导率, 就能确定分散体系的双电层厚度和 Dukhin 数值。对于极性系统的高级 CVI 理论,SDEL 理论的限制 2 和 3 无效。该理论适用于电导率大于 0.001 S/m。对于强非极性体系(电导率小于 0.001 S/m),Shilov 理论适 用(见上文)。因此为了能够正确使用高级 CVI 理论,必须知道分散体系的电导率。

在图 8 中, 给出了 SDEL (经典) 理论和 高级 CVI 理论的 ζ 电位结果。因为κa=5399, 远大于 10, 因此 SDEL 理论是适用的, Advanced CVI ζ 电位值与经典理论计算值是 一致的。

对于大多数应用, SDEL 理论的前提是满 足的,所以与高级理论的差距微不足道。而高 级理论适用于几乎所有类型的分散体系。对于 这些应用,只有电导率是必需的,因此这个参 数通常同时测量。



结论

利用电声学手段可以对浓分散系的胶体性质(特别是 ζ 电位)进行近工艺测量。为了正确的计算,必 需了解分散相的占比,此外还要知道连续相与分散相的密度差和介质的介电常数。DT-300 电声法 zeta 电位 分析仪和 DT-1200 用特殊的发射-探测探头通过脉冲回波法测定胶体振动电流。软件用最现代的理论描述测 量 CVI 和电导率参数与另一组参数(ζ 电位、德拜长度、Dukhin 数和动态迁移率)的关系。这能够表征绝 大多数极性和非极性分散体系。

声学方法与光学方法的对比

	超	声/电声学方	法	光学方法			
分析原理	超声衰减谱		电声学 (CVI)	小角激光散射 (激光衍射)	动态光散射		
分析原理	粒度分析	流变学	Zeta 电位	粒度分	分析	Zeta 电位	
典型仪器	DT-1202	DT-1202	DT-1202	Mastersizer 2000/2000	Zetasizer Nano ZS	Zetasizer Nano ZS	
	DT-100/110	DT-600	DT-300/310/330	Mastersizer 2000/3000	Cordouan Vasco	Cordouan Wallis	
执行标准	ISO-20998		ISO-13099	ISO13320	ISO22412	ISO-13099.2	
	GB/T 29023		GBT32671	GB/T 19077	GB/T 29022		
粒度范围		5nm~1mm		200nm~2mm	0.3nm~6μm(上限与样品有关)		
颗粒浓度		0.1~50%		0.1%以下,低粘度,	1%以下不沉淀低浓度透光乳液,低粘度水相		
适用范围	适用于高浓度、高粘	度、有色胶体、	乳液或浆料,非水相	无色样品	*对某些样品可通过背散射测粒度到 40%浓度		
对粒形的要求		任意形状		只适用于球形颗粒			
粒度表征和基准	等效体积/粒度分布 -		等效体积/平均粒径	等效体积/粒度分布	水力直径/平均粒径	-	



参考文献

[1] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R., "Dispersionen und Emulsionen", Steinkopf, Darmstadt, ISBN 3-7985-1087-3 (1997).

[2] Debye, P., "A method for the determination of the mass of electrolyteions", J. Chem. Phys., (1933), 13-16.

[3] Hermans, J., Philos. Mag., 25, 426 (1938).

[4] Rutgers, A. J.; Rigole W., "Ultrasound vibration potentials in colloid solutions, in solutions of electrolytes and pure liquids", Trans. Faraday. Soc., 54, 139-143 (1958).

[5] Booth, F. and Enderby, J. "On Electrical Effects due to Sound Waves in Colloidal Suspensions", Proc. of Amer. Phys. Soc., 208A, 32 (1952).

[6] Marlow, B.J., Fairhurst, D. and Pendse, H.P., "Colloid Vibration Potential and the Electrokinetic Characterization of Concentrated Colloids", Langmuir, 4,3, 611-626 (1983).

[7] Levine, S.; Neale, G.H., "The Prediction of Electrokinetic Phenomena within Multiparticle Systems. 1.

Electrophoresis and Electroosmosis", J.Coll. Interface Sci., 47, 520-532 (1974).

[8] O'Brien, R.W. "Electro-acoustic Effects in a dilute Suspension of Spherical Particles", J. Fluid Mech., 190, 71-86 (1988).

[9] M. v. Smoluchowski, Elektrische Endosmose und Strömungsströme, in:Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, L. Graetz, Editor. (1921), Leipzig, S. 366-387.

[10] Dukhin, A.S., Shilov, V.N., Ohshima, H., Goetz, P.J. "Electroacoustics Phenomena in Concentrated Dispersions. New Theory and CVI Experiment", Langmuir, 15, 20, 6692-6706, (1999).

[11] Dukhin, A.S., Shilov, V.N., Ohshima, H., Goetz, P.J. "Electroacoustics Phenomena in Concentrated Dispersions. Effect of the Surface Conductivity", Langmuir, 16, 2615-2620 (2000).

[12] Lyklema, J., "Fundamentals of Interface and Colloid Science", vol. 1-3, Academic Press, London-NY, 1995-2000.

[13] Shilov, V.N., Borkovskaja, Yu.B., and Dukhin A.S. "Electroacoustic theory for concentrated colloids with arbitrary ka. Nano-colloids. Non-aqueous colloids.", J. Coll. Interface Sci., submitted.



仪思奇(北京)科技发展有限公司 Insearch Technology Development Beijing Ltd. Add:北京市昌平区西三旗連材域西路新龙大厦 A 座 2010 室 Rm. A2010, Xinlong Building, Jiancaiceng West Road, Beijing, China

Tel/Fax: 010-81706682; Mobile: +86-13801191442 E-mail: <u>zhyang@insearch-tech.com</u>; <u>zhyang@263.net.cn</u> Web: <u>www.insearch-tech.com</u>

ZIP code: 100096