Anton Paar

Измерения Дзета-потенциала в органических растворителях с помощью кюветы - Univette

Ключевые слова: ELS, дзета-потенциал, cmPALS, Univette, органические растворители, неполярные растворители, диэлектрическая постоянная

1 Введение

Для определения сроков хранения неполярных дисперсий важно измерять их стабильность. Это актуально для широкого спектра отраслей промышленности: производства красок и покрытий, агрохимикатов, технологии смазочных материалов и индустрии фармацевтики. Дзета-потенциал – параметр, связанный с поверхностным зарядом взвешенных частиц, - эффективный показатель устойчивости дисперсии [1].

На поверхностный заряд частиц в значительной степени влияет растворитель, в котором диспергированы частицы. Ключевым параметром, влияющим на заряд частиц, является относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, также известная как диэлектрическая постоянная. Диэлектрическая проницаемость - это параметр материала, влияющий на Кулоновскую силу между двумя заряженными частицами материала. Относительная диэлектрическая проницаемость (также называемая диэлектрической константой) является фактором, при котором электрическое поле между зарядами уменьшается относительно вакуума [2]. Если частицы диспергированы в растворителе с высокой относительной диэлектрической проницаемостью, они легко приобретают поверхностный заряд. Если растворитель проявляет относительно низкую или среднюю диэлектрическую проницаемость, возможна лишь частичная ионизация частиц.
Диэлектрическая постоянная также приводит к неточным измерениям полярности растворителя. Растворители со значениями ниже 15 считаются неполярными.

Значения диэлектрических постоянных органических растворителей колеблются от низкого до среднего по сравнению с сильнополярными растворителями, такими как деионизированный воды (78,54 при 25 ° C).

Ионизация частиц органических растворителей возможна, но её механизмы сложны и сильно отличаются от свойств частиц водных растворов. В измерениях дзета-потенциала основная сложность заключается в том, что электрофоретическая подвижность частиц непосредственно связана с диэлектрической проницаемостью растворителя (см. уравнение Генри Рис.1), сдвиги частоты неполярных дисперсий меньше, чем в случае водных суспензий. Поэтому для получения надежных результатов анализатор должен проявлять достаточную чувствительность.

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

UE.....электрофоретическая мобильность
ε.....диэлектрическая постоянная
ζ.....дзета-потенциал
η.....динамическая вязкость
f(Ka)....фактор Дебая

Рис. 1 Уравнение Генри: вычисление дзета-потенциала (ζ) через электрофоретическую мобильность (UE)

Еще одна сложность связана с тем, что даже небольшие количества загрязнений в образце затрудняют процесс пробоподготовки и могут значительно повлиять на дзета-потенциал[1] [3].
В этом отчёте мы проводили измерения дзета-потенциала трёх различных неполярных или слабополярных суспензий с помощью анализатора частиц Litesizer и универсальной кюветы Univette.
Запатентованная технология cmPALS [4] улучшает чувствительность и стабильность измерений ELS, что даже малые сдвиги частоты взвешенных частиц в органических растворителях могут быть эффективно считаны анализатором Litesizer ™ 500.

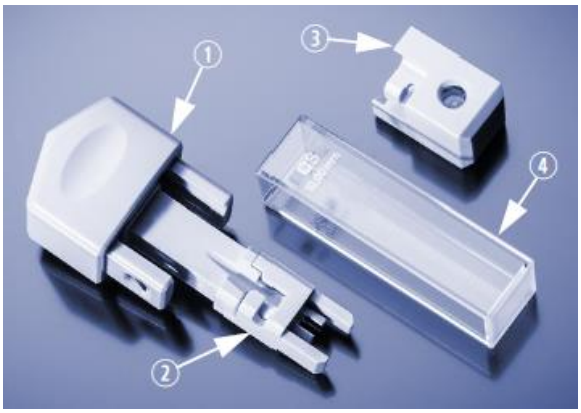

Рис. 2 Univette (1) с аксессуарами: spacer (2), low volume accessory (3) и стандартная кварцевая кювета (4).

Для измерения дзета-потенциала использовалась Univette - инновационная кювета Anton Paar, прочная конструкция которой изготовлена из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с электродами палладия, что делает её устойчивой к жестким органическим растворителям (см. Рисунок 2). Программа была настроена таким образом, чтобы значение фактора Дебая (см. Рис.1) соответствовало приближению Хюкеля для измерений в органических растворителях (f (Ka) = 1), тогда как приближение Смолуховского обычно используется для водных растворителей (f (Ka) = 1,5).

В этом исследовании было проанализировано 3 комплекса наночастиц:

- Aerosil® R 974 - гидрофобный коллоидный диоксид кремния, обработанный диметилдихлорсиланом (DDS) с высокой удельной поверхностью. Он используется в производстве силиксанового каучука и герметиков для увеличения срока годности продуктов; в красках и покрытиях для предотвращения осаждения и для стабилизации конечного продукта; а также с целью предупреждения коррозии пигментных материалов [5]. Органическим растворителем, используемым для Aerosil® послужил Тетрагидрофуран.
- Диоксид титана (TiO2) - универсальное соединение, которое может использоваться в качестве пигмента для красок, в качестве пищевого красителя или солнцезащитного средства. Он также широко применяется в пластмассах, благодаря стойкости к ультрафиолетовому излучению и непрозрачности [6]. Для этого исследования была приготовлена суспензия частиц в ацетоне.
- Оксид цинка (ZnO) используется в медицинских целях, благодаря антисептическому эффекту. В лакокрасочной индустрии он используется в качестве светонепроницаемого пигмента, но менее эффективного, чем пигменты TiO2. В производстве синих LED диодов, ЖК-дисплеев и фотоэлементов ZnO применяется как прозрачный проводящий слой [7].

Для этого исследования оксид цинка был диспергирован в этиловом спирте.

2 Настройки эксперимента

Порошок Aerosil® R 947 (Evonik Industries AG) был диспергирован в безводном тетрагидрофуране (Sigma-Aldrich, ≥ 99,9%, без ингибитора) до итоговой концентрации 0,01 мг/мл. ZnO (Sigma-Aldrich) диспергировали в 96% этанола (ChemRes GmbH) до итоговой концентрации 0,1 мг/мл. TiO2 (Boesner) суспендировали в ацетоне (ChemRes GmbH), который был предварительно отфильтрован (размер пор 0,2 мкм), до конечной концентрации 0,1 мг/мл.

Образцы обрабатывали ультразвуком в течение 15 минут, а затем оставили на ночь. С поверхности жидкости отобрали 900 мкл образца в кварцевую кювету, в которую погрузили Univette. Univette вместе с кварцевой кюветой была установлена в адаптер Litesizer ™ 500.

Все измерения проводились при 25°C, и диэлектрические постоянные при 25°C для каждого растворителя были выбраны из базы данных программы. Образцы стабилизировались в течение 5 минут перед первым измерением и по 10 секунд для каждого последующего измерения. Для каждой дисперсии было подготовлено по три отдельных образца и проведено по четыре последовательных измерения, общее количество составило - 12 измерений. Для расчёта дзета-потенциала использовалось приближение Хюкеля.

3 Анализ полученных результатов

Измерения Aerosil® R 947, диспергированного в ТГФ (диэлектрическая постоянная: 7,44 при 25°C), отображали среднее значение дзета-потенциала - 130 мВ (Таблица 1, Рис.3). Большое значение дзета-потенциала указывает на то, что Aerosil® очень стабилен в суспензии в тетрагидрофуране.

Таблица 1: Дзета-потенциал 3 отдельных суспензий Aerosil® R947, в тетрагидрофуране (по 4 последовательных измерения).

Образец №	Среднее значение дзета-потенциала [мВ]	Относительное стандартное отклонение [%]
1	-128.0	5.03
2	-133.5	2.03
3	-129.0	3.04
1-3	**-130.2**	**3.74**

Частицы TiO2, взвешенные в ацетоне (диэлектрическая константа: 20,49 при 25 ° C) показали отрицательную величину дзета-потенциал -56,6 мВ (Таблица 2, Рис.3). Дисперсия хорошей стабильности.

Таблица 2: Дзета-потенциал 3 отдельных суспензий TiO2 в ацетоне (по 4 последовательных измерения).

Образец №	Среднее значение дзета-потенциала [мВ]	Относительное стандартное отклонение [%]
1	-57.37	0.62
2	-55.89	1.02
3	-56.54	1.23
1-3	**-56.60**	**1.43**

ZnO, диспергированный в этаноле (диэлектрическая постоянная: 24,85 при 25°C) показал низкое положительное значение дзета-потенциала 28,8 мВ (Таблица 3, Рис.3), что указывает на суспензию средней стабильности.

Таблица 3: Дзета-потенциал 3 отдельных суспензий ZnO в 96% этаноле (по 4 последовательных измерения).

Образец №	Среднее значение дзета-потенциала [мВ]	Относительное стандартное отклонение [%]
1	29.80	6.31
2	29.10	7.79
3	27.60	1.94
1-3	**28.8**	**6.31**

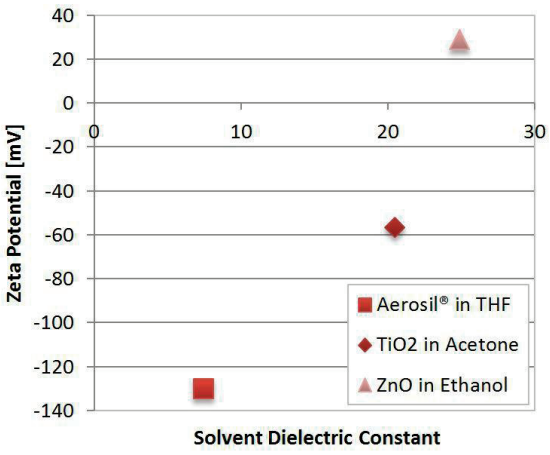

Рис. 3 Средний дзета-потенциал и диэлектрическая постоянная Aerosil®/THF, TiO2/Ацетон and ZnO/Этанол.

Все измерения, выполненные с помощью кюветы Univette, показали относительно низкое стандартное отклонение (Таблица 1 - Таблица 3). Это демонстрирует воспроизводимость и повторяемость измерений дзета-потенциала неполярных дисперсий с помощью анализатора частиц Litesizer ™ 500 и универсальной кюветой Univette.

4 Вывод

Litesizer ™ 500 обладает технологией cmPALS, которая повышает чувствительность и повторяемость измерений ELS. Это дает прибору значительное преимущество в расчётах дзета-потенциала неполярных дисперсий, для которых считываемые значения сдвигов частоты обычно меньше, чем у водных суспензий. Чтобы сделать такие измерения возможными, мы разработали высококачественную многоразовую кювету Univette, устойчивую к самым жестким растворителям.

Результаты, представленные в этом отчете, наглядно показывают, что анализатор частиц Litesizer ™ 500 в комплексе с Univette способен измерять дзета-потенциал наночастиц, диспергированных в неполярных или слабо полярных растворителях с превосходной стабильностью и повторяемостью.

5 Ссылки

[1] Fairhurst, D. (2013). An Overview of the Zeta Potential - Part 1: The Concept. *American Pharmaceutical Review*, www.americanpharmaceuticalreview.com.
[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Relative_permittivity
[3] http://www.particlesciences.com/docs/DDD_July_2011.ZetaPart1.sm.pdf
[4] Noack, H. & C. Moitzi (2015). Modulator monitoring during measuring electromobility. *European Patent EP2735870 B1.*
[5] https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1863&lang=en
[6] Winkler, J. (2003). Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz Network. pp. 5. ISBN 3-87870-148-9.
[7] Kumar, S., V. Gupta & K. Sreenivas (2005). Synthesis of photoconducting ZnO nano-needles using an unbalanced magnetron sputtered ZnO/Zn/ZnO multilayer structure. *Nanotechnology* 16:1167–1171.

Измерения: Carina Burgstaller
Текст: Carina Burgstaller & Nathalie Etchart
Контакт: Anton Paar GmbH Tel: +43 316 257 7073 pc-

Эксклюзивный дилер в России:
ООО "АВРОРА"
paar@avrora-lab.com
www.paar.ru
+7(495)-258-83-05/-06/-07