

Nikkiso ADSOP (アドソップ)
Nikkiso Application Data Sheet Of Particle

ゼータ電位測定編

日機装株式会社 インダストリアル事業本部

〒150-8677 東京都渋谷区恵比寿 3-43-2

Tel: 03-3443-3728 Fax: 03-3444-2403

<http://www.nikkiso.co.jp/>

創刊に当って

当社で取り扱っている粉体関連の分析計類を皆様により良く知って頂くと共に、既にご購入頂いているユーザーの方々により良く当社製品を御使用頂く為に本アプリケーションシートを作りました。

今後は3ヶ月程度の間隔で発行して行きますのでお役立て下さい。

新しいゼータ電位測定装置 ZetaPALSの紹介

ZetaPALS の測定原理

現状最も多く使用されているゼータ電位の測定方法としては電気泳動法が有ります。この方法は電場中の粒子がその表面の帯電量（ゼータ電位）に応じて電場中をある速度で移動する特性を利用し、粒子の移動速度（泳動速度）を計測し、電位を求めるものです。一般的な溶液中では次のような関係が成り立ちます。

$$\mu_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (1-1)$$

$$\mu_e = V / E \quad (1-2)$$

ここで

μ_e : 泳動速度 ϵ : 誘電率 η : 液体粘度

V : 泳動速度 E : 印加電場強度

ζ : ゼータ電位

この式から判るように装置は電場中の泳動速度を計測し、ゼータ電位を求めています。

速度の計測方法としてはレーザ光を使用したドップラー効果による光の周波数変化を計測し、速度に変換する方法が一般的に採用されて来ました。

しかし、従来の電気泳動式のゼータ電位測定装置では次のような測定に関し、周波数変化量を安定して計測するという点で制限が有りました。

- ①導電性の低い液体中では帯電している微粒子を泳動させる為に電極に印加する電圧を高くする必要があるが、電極部の発熱により熱対流が発生し、泳動速度計測の誤差になる。
- ②等電点近くのゼータ電位が低い系では、泳動速度が小さく、速度を上げる為、電極に印加する電圧をあげれば、①と同様に熱対流による誤差を生む。
- ③高粘度液体中では泳動速度が1-1式からも判る様に低くなる。これも①、②と同じ理由で計測が難しい。
- ④導電性が高い高塩基溶液（人体の血液、海水等）ではゼータ電位が小さくなるが、導電性が上がる為電場強度を上げられない。また、これらの系では電気分解が起き易くなる。

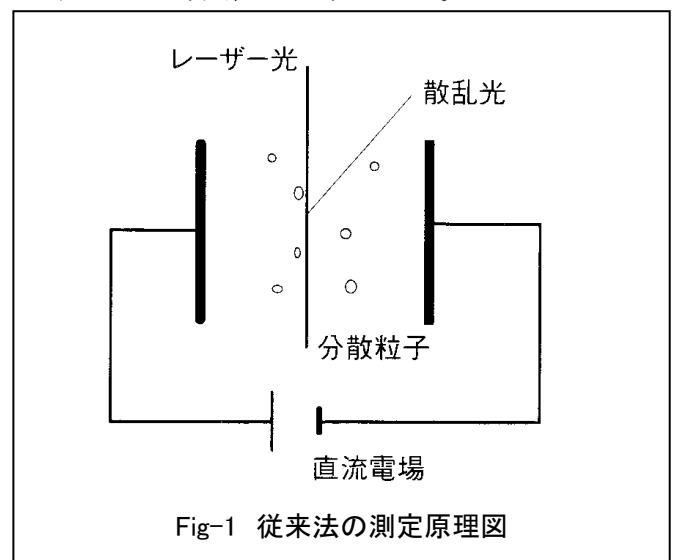


Fig-1 従来法の測定原理図

これらの従来のレーザドップラー法で測定が難しかった系を測定できる方法として開発されたものが今回紹介する PALS 法に基づく「ZetaPALS」です。

PALS 法は1991年に B. Vincent, K. Schatzel, J.F. Miller の3名が発表した

「The Determination of Very Small Electrophoretic Mobilities in Polar and Nonpolar Colloidal Dispersions Using Phase Analysis Light Scattering」という論文が発端になっています。

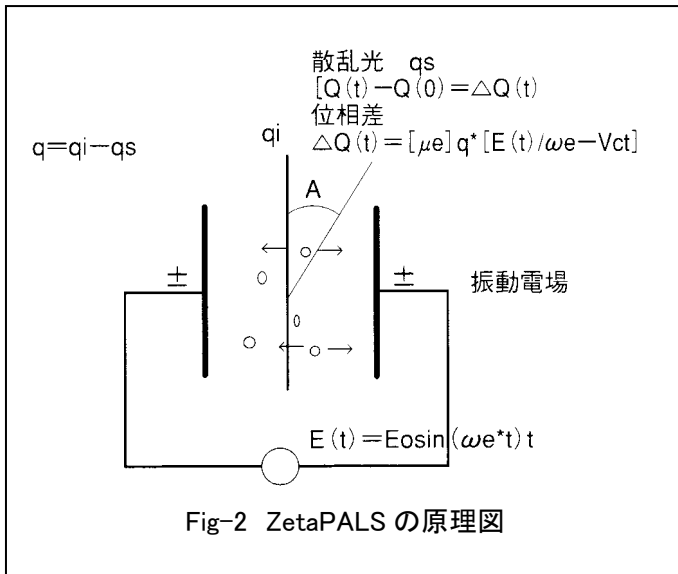


Fig-2 ZetaPALS の原理図

ZetaPALS の PALS は

Phase Analysis Light Scattering

の頭文字を取って銘々されています。

ZetaPALS は従来法と同じくレーザ光源を使用し、電場中の粒子の散乱光を検出しますが、ドップラー法と異なり、

- ①電極に印加する電圧が交流波である。
この為、帯電粒子は電極間で振動する。
この振動速度が泳動速度に比例する。
- ②粒子の振動速度に比例して散乱光の位相がずれる。

ZetaPALS はこの位相のずれを検出します。

ここで従来法であるレーザドップラー法でのゼータ電位測定の数値結果を検討してみます。

シミュレーション1

測定液：水 粘度：0.890 cP, 誘電率：78.5
 Zeta 電位：12.8 mV
 電場 E：19.4 V/cm
 μ_e ：1 Mobility Unit = $10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
 V_e ：19.4 μ m/s

以上の条件で周波数変化量を計算すると

$$\omega_s = 65.8 \text{ rad/s} \quad v_s = 10.5 \text{ Hz}$$

となり、変化量として十分な量となります。

シミュレーション2

上記と同じ条件で測定液をトルエンに変えると
 (トルエンの粘度：0.56 cP 誘電率：2.38)
 同じゼータ電位 (12.8 mV) でも得られる周波数変化量は

$$\omega_s = 3.15 \text{ rad/s} \quad v_s = 0.5 \text{ Hz}$$

となり、変化量が小さく、非常に計測し難い。

シミュレーション3

では PALS 法ではシミュレーション2のケースはどの様に捕らえられるのか。

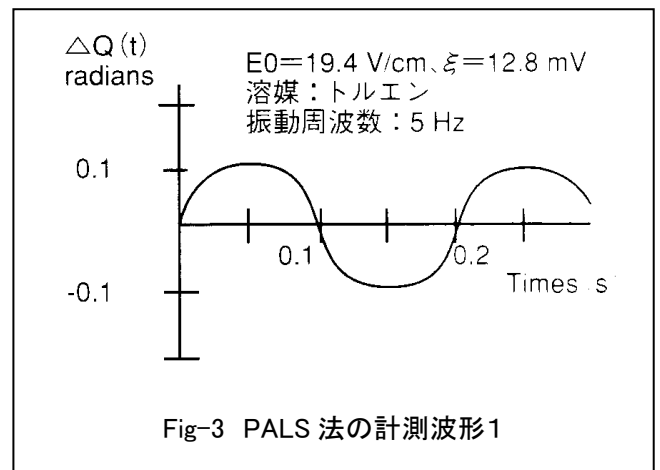


Fig-3 に示すのが PALS 法での波形です。

PALS 法の利点の1つは、ある時間幅に対する波形変化=位相差変化を計測する点です。周波数変化のように1点の変化量で微量変化は検出することは難しいですが、PALS 法のような計測では僅かな変化量も安定して計測できます。

Fig-2 示した原理図に戻ります。

PALS 法で電極に印加される電圧 E は

$$E(t) = E_0 \sin(\omega_e t) \tag{1-3}$$

で表される振動電場となります。

位相差 $\Delta Q(t)$ は

$$[Q(t) - Q(0)] = \Delta Q(t) \tag{1-4}$$

$$\Delta Q(t) = \{ \mu_e \} q [E(t) / \omega_e - Vct] \tag{1-5}$$

つまり、位相差 $\Delta Q(t)$ より泳動度 μ_e を求めることができます。

1-5式に新たな因子 Vc が加わってきました。この Vc が PALS 法のもう一つの利点である泳動現象以外の要素で粒子が運動した場合の定数項です。

具体的には $V_c > 0$ と $V_c = 0$ の違いを Fig-4 に示します。

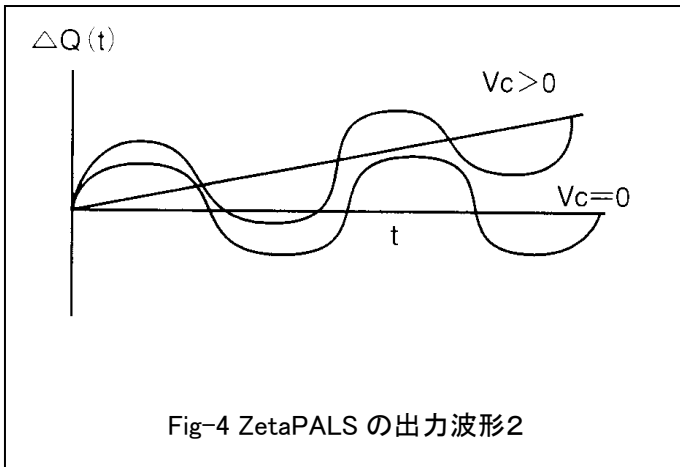


Fig-4 ZetaPALS の出力波形2

泳動以外の運動の代表例が電極部の発熱による熱対流です。上図をみて判るように、PALS 法で計測した場合の波形は、 $V_c > 0$ (熱対流がある場合) と $V_c = 0$ で波長、波高に変化はなく、時間に対する傾きのみが変化しています。この特長が ZetaPALS の熱対流の補正機構です。 $V_c = 0 \rightarrow$ (熱対流が無い) 状況を容易に類推できるため、これら影響を受けた場合の観測波形を容易に補正できます。

ZetaPALS はこの特長の為、従来機種と比較して電極に印加できる電圧が 600 V/cm と電気泳動式のゼータ電位計の中で最も高い電圧を使用可能としています。

ZetaPALS の特徴

ZetaPALS の特長を要約すると次のようになります。

測定原理上の特長

- ① 僅かな泳動現象の検出が可能。
 - ・有機溶媒に代表される低誘電率液体中の微粒子の測定が可能。
 - ・高塩基溶液の微粒子の測定が可能。
 - ・高粘度溶液の微粒子の測定が可能。
- ② 熱対流の影響を受けずに測定が可能
電極印加電圧を高くできる。

また、ZetaPALS ではこれら特長を更に発揮する為の装置上の様々な工夫がなされています。

装置上の工夫

- ① 使い易い Windows ソフト使用。
- ② 最適条件を装置が判断する自動測定モードが用意されている。
- ③ Smoluchowski, Huckel 両方の式を溶媒の誘電率から自動選択。
 - 誘電率が高く、粒子径が電気 2 重層の厚みに対して大きい系では Smoluchowski の式。
 - 誘電率が低く、粒子径が電気 2 重層の厚みに対して小さな系では Huckel の式。
- ④ 測定セルに電極を直接挿入。
 - 測定セルの外側から電場を掛ける方式と異なり、セル接液部での帯電による影響を受けずに測定可能。

多少判り難い点があると思いますので追加の説明を加えます。

まず 1-1 式で表されるのが Smoluchowski の式です。従来機種では低い誘電率液体では測定できなかった為に、殆どの機種でこの式だけが採用されてきています。ところが、液体の誘電率が低くなると電気 2 重層の厚みが厚くなり (粒子径に対して)、Smoluchowski の式的前提が成り立たなくなりません。ZetaPALS ではこの領域で Huckel の式が自動的に選択されます。

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta \quad (1-6)$$

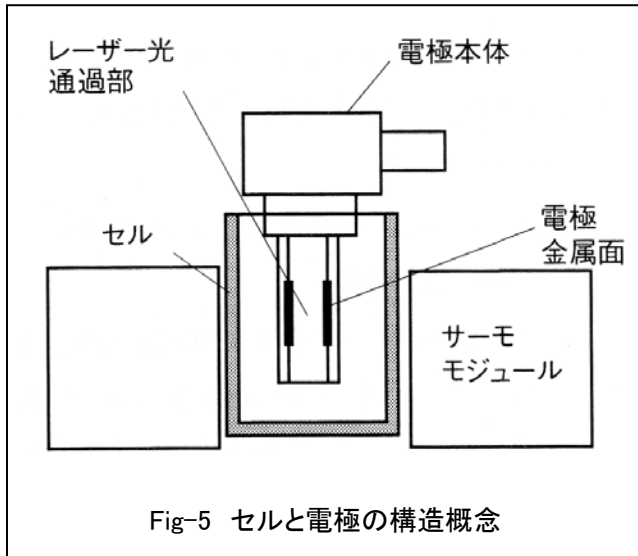
Huckel の式

次にセルと電極の関係の模式図を Fig-5 に示します。

次図から解るように、ZetaPALS (姉妹品の ZetaPlus も同様) ではセル接液面が電極の外側に有り、仮に接液面が帯電しても、その影響を受けない構造になっています。

従来機種では測定セルの外側に電極を設けている機種があります。このケースでは電場中にガラスが

介在しているため、接液面の帯電が直接測定に影響します。



ZetaPALS の測定事例

数々の特長を持つ ZetaPALS の実際の測定事例を次に示します。

事例—1:従来法との比較

従来法が測定の対象としていた水を分散媒にした場合の比較例を下表に示します。

表—1従来法との比較

試料名	ZetaPALS 測定結果	従来法の測定結果	備考
BI-ZR2	-3.2±0.1	-3.1±0.15	1mM KCL 青い顔料
Latex	-2.68	-2.65	ポリスチレン 49nm, 1mM KCL
NIST SRM1980	+2.51±0.11	+2.53±0.12	α FeOOH pH3.4 HNO3
赤血球	-1.08±0.15	-1.07±0.02	145mM NaCl

表示はモビリティ:単位 $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$

参考：前表の中の記号説明

1 mM：1 ミリモル，

KCL：塩化カリウム

HNO3：硝酸

前表より解るように PALS 法で測定した結果は従来法と全く差がないことが解ると思います。

事例—2有機溶媒の測定事例

次に PALS 法が最も特長を表す有機溶媒系の測定事例を示します。この表に記載されている数値は同じくモビリティ (単位 $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$) を表しています。

表-2 有機溶媒の測定事例

試料名	PALS 測定結果	液体の特性 $\eta, \epsilon r$	ゼータ電位 mV
Fe2O3	+0.013	1.38 cp	+15mV
ドデカン	±0.0015	2.01	
TiO2	+0.503	1.07 cp	- 25mV
エタノール	±0.010	24.3	
TiO2	+0.255	0.56 cp	+100mV
トルエン	±0.01	2.38	
乾燥 TiO2	+0.155	0.56 cp	+62mV
トルエン	±0.011	2.38	
乾燥 TiO2	+0.095	0.65 cp	+43mV
キシレン	±0.005	2.4	
カゼイン	+0.013	30.2cp(37°C)	- 21mV
PEG	±0.0015	40	

参考 記号説明

η : 粘度、 ϵr : 誘電率 PEG:ポリエチングリコール

上表で特長な測定はトルエン中の乾燥処理した酸化チタンと処理していない酸化チタンの電位の差です。トルエンのような低い誘電率液体の中に水のような極性物質が不純物的に僅かにあるだけでゼータ電位が大きく異なることが解ります。

また、同じ酸化チタンでもエタノールとトルエンの中ではゼータ電位の極性までも異なります。

表の最後の項はタンパク質のカゼインの高粘度溶液であるポリエチングリコール中の測定事例です。

エタノールの測定を除き、ほとんどの測定事例が従来法では非常に測定が難しい例です。もし、現在電気泳動式のゼータ電位測定装置をお持ちの方は上表と同じ測定を行って見て下さい。その測定の難しさが実感できると思います。

事例—3 医薬品の測定事例

ここで示すのは医薬品の中でも特殊な事例です。気管支系、心臓系の病気で噴霧吸引型の医薬品が使われることをご存じと思います。この形の薬は必要に応じて患者が瞬間的に噴霧される薬剤を吸引するものです。複数の薬剤、それも薬効がかなり強力なものを揮発性の高い溶液中に安定して分散する必要があり、さらに混合濃度が安定している必要があるアプリケーションです。この事例の液体は $C_2Cl_3F_3$, 粘度 η が 0.64 cp、誘電率 ϵ_r が 2.4 となっています。

表—3 医薬品の測定事例(単位 $10^{-10} m^2 s^{-1} V^{-1}$)

薬	界面活性剤			
	無し	オレイン酸系	レクチン系	ソルビタン酸系
A	-4.8±0.8	-3.9±0.7	+1.1±0.9	-5.7±0.9
B	+3.7±0.6	-5.8±0.8	-0.9±0.8	-0.1±1.0
C	-0.9±1.2	-0.6±1.0	-3.4±0.7	+1.0±0.9
D	-3.0±0.9	-2.5±0.3	-8.3±0.6	-0.7±0.3

4種の薬を上記のフロン系溶液に分散、混合する場合、上表からも解るようにオレイン酸系の界面活性剤で処理しないと4種の薬の表面電位極性が一致しません。つまり、それ以外では凝集が起きてしまうことが解ります。

事例—4 高塩基溶液の測定事例

BCR66 石英粉を KCL 塩化カリウム水溶液に分散処理した時の KCL 濃度と測定されたモビリティの関係を示したものが Fig-6 です。

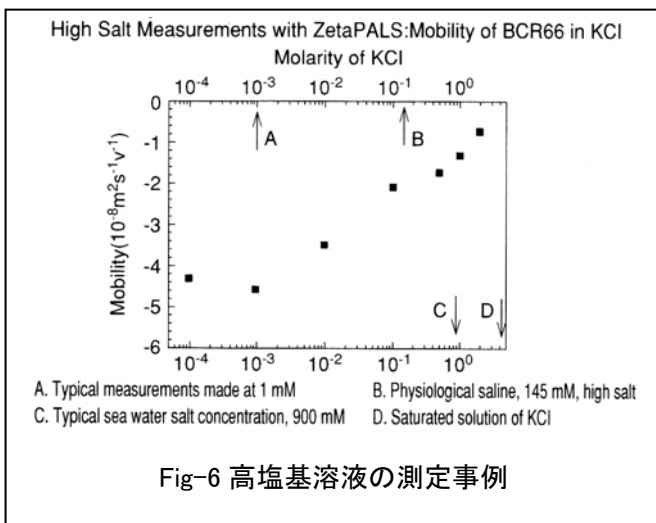


Fig-6 高塩基溶液の測定事例

従来法で同種の測定を実施すれば、グラフ中にBで示す濃度近傍が測定の限界になると考えます。

PALS 法で測定するとほぼ飽和濃度に近い領域まで測定が可能となっています。

塩基濃度の高い測定は環境関連、医薬品関連などで求められます。たとえば海水中の微粒子、血液と同じ塩濃度の生理食塩水中の微粒子などがその例と言えるでしょう。

ZetaPALS の主な仕様

1. 測定原理：PALS 法（位相差測定法）
2. 測定モビリティ範囲： $10^{-11} \sim 10^{-7} m^2 / sV$
3. 測定液導電率範囲： $10^{-12} \sim 30 S/m$
4. 測定時間：10～250sec（通常 30 sec 前後）
5. 試料液量：1～1.5 ml
6. 測定可能濃度： $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 体積比
7. 測定可能粒径：5 nm～30 μm (比重による)
8. 測定部制御温度範囲：10～70°C
9. 測定可能 pH：2～12
10. 電極印加電圧：max 600 V / cm
11. 測定セル材質：石英ガラス（標準）
アクリル製セルも有り。
12. 電極材質：パラジウム（オプション金）
13. 電極保持部材質：ケブラー樹脂
14. 寸法：267(H) x 625(W) x 445(D) mm
重量：37 kg(CRT,プリンタ含む)
15. 電源：AC100 V 300 W