ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.887— 2015

Государственная система обеспечения единства измерений

ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ (ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ) ЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Оптические методы измерения

(ISO 13099:2-2012, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений» (ФГУП «ВНИИОФИ») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 206 «Эталоны и поверочные схемы» подкомитетом ПК 10 «Оптико-физические средства измерений»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 07 августа 2015 г. № 1113-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 13099:2-2012 «Системы коллоидные. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы» (ISO 13099:2-2012 «Colloidal systems – Methods for zeta-potential determination – Part 2: Optical methods», NEQ)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0–2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомления и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2015

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Сущность метода измерений 2
5 Методы обработки результатов измерений 6
6 Условия проведения измерений 8
7 Требования безопасности 8
8 Порядок подготовки к проведению измерений 8
9 Порядок проведения измерений 10
10 Оформление результатов измерений 10
11 Контроль качества результатов измерений 11
12 Контроль средств измерений 11
Приложение А (справочное) Рекомендации по выбору измерительной кюветы и прикладываемого к ней напряжения в зависимости от типа образца и его электропроводности 12
Приложение Б (справочное) Рекомендации по оптимальным уровням концентраций в коллоидной системе частиц в зависимости от их размеров 13
Приложение В (справочное) Возможные источники ошибок при проведении измерений 14
Приложение Г (справочное) Существующие стандартные образцы (образцы сравнения) дзета-потенциала и электрофоретической подвижности 15
Библиография 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ (ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ) ЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Оптические методы измерения

State system for ensuring the traceability of measurements.
The electrokinetic potential (Zeta potential) particles in colloidal systems.
Optical measurement methods

Дата введения — 2016—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на электрокинетический потенциал частиц в коллоидных системах (далее– дзета-потенциал) и устанавливает оптические методы его измерения.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.774–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав жидких сред. Определение размеров частиц по динамическому рассеянию света

ГОСТ Р ИСО 14644-1–2002 Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 1. Классификация чистоты воздуха

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт (документ), на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта (документа) с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт (документ), на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта (документа) с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт (документ) отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **броуновское движение**: Случайные движения (блуждания) частиц, взвешенных в жидкости, под действием ударов молекул, участвующих в тепловом движении.

3.2 **двойной электрический слой;** ДЭС: Слой ионов, образующихся на поверхности частиц в результате адсорбции ионов из коллоидного раствора.

3.3 **параметр Дебая**: Величина, обратная эффективной (дебаевской) толщине ДЭС.

3.4 **поверхностный потенциал**: Разность электрических потенциалов между поверхностью коллоидной частицы и основным объемом жидкости.

3.5 **поверхность скольжения**: Воображаемая поверхность вблизи границы раздела между коллоидной частицей и жидкостью, где становится заметным движение (скольжение) жидкости относительно этой границы.

Издание официальное

3.6 **сдвиг Доплера (допплеровский сдвиг)**: Изменение частоты и фазы волн (фаза – это частота, умноженная на время), регистрируемых приёмником, вызванное движением их источника и/или движением приёмника.

3.7 **электрокинетический потенциал (дзета-потенциал)**: Разность между электрическими потенциалами на поверхности скольжения и в основном объеме жидкости.

3.8 **электроосмос**: Движение жидкости вдоль заряженной поверхности, например, в капиллярах или пористых мембранах, под действием внешнего электрического поля.

3.9 **электрофоретическая подвижность**: Электрофоретическая скорость, приходящаяся на единицу напряженности электрического поля. Электрофоретическая подвижность положительная, если частицы движутся в направлении более низкого потенциала (к отрицательному электроду); отрицательная – если в противоположном направлении; выражается в $м^2/В·с$.

3.10 **электрофоретическая скорость**: Скорость движения частиц в жидкости под действием внешнего электрического поля.

3.11 **электрофорез**: Движение заряженных коллоидных частиц в жидкости под действием внешнего электрического поля.

3.12 **электрофореграмма**: Зависимость от времени интенсивности света, рассеянного дисперсными частицами в жидкости и движущимися под действием электрического поля, приложенного к ячейке.

3.13 **эффективная (дебаевская) толщина ДЭС**: Характерная толщина двойного электрического слоя в растворе электролита, т.е. расстояние от поверхности заряженной частицы, при котором потенциал уменьшается в e (e≈2,71) раз.

4 Сущность метода измерений

4.1 Вводная часть

Дзета-потенциал – основной показатель стабильности коллоидных систем в жидких средах. Частицы в коллоидной системе участвуют в броуновском (хаотическом) движении, а приложение электрического поля вызывает их направленный дрейф. На поверхности частиц (на границе раздела частица – жидкость) возникает двойной электрический слой. На поверхности частицы закрепляется слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд (потенциалопределяющие ионы). К этому слою из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака (противоионы).

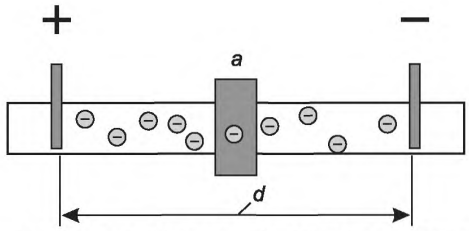
Слой противоионов состоит из плотного адсорбционного слоя, прочно связанного с частицей и движущегося вместе с ней, и диффузного слоя, который связан менее прочно и при движении частицы отрывается от нее. Граница между адсорбционным и диффузным слоями называется поверхностью скольжения.

Электрический потенциал, возникающий на поверхности скольжения за счет взаимодействия частицы и дисперсной среды, называется электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ-потенциал). Электрокинетический потенциал – показатель стабильности коллоидного раствора. Чем больше дзета-потенциал, тем устойчивее коллоидная система. Значение дзета-потенциала, равное ±30 мВ, – характерное значение для условного разделения низко-заряженных поверхностей и высоко-заряженных поверхностей.

Для измерения дзета-потенциала коллоидных частиц в жидких средах оптическими методами используют явление электрофотреза, т.е. направленного движения заряженных частиц, взвешенных в жидкости, под действием электрического поля. При этом существуют два различных подхода [1]:

- метод микроэлектрофореза, заключающийся в наблюдении за электрофотретическим движением частиц через микроскоп;
- метод электрофоретического рассеивания света, основанный на измерении допплеровских сдвигов частоты или фазы излучения, рассеянного исследуемыми коллоидными частицами при их движении во внешнем электрическом поле.

В обоих методах взвесь частиц помещяют в измерительную ячейку, в которой имеется пара электродов (см. рисунок 1) [1]. Эти электроды могут быть расположены либо на концах цилиндрического или прямоугольного капилляра, либо быть выполненными в виде специальной вставки, в которой они находятся на фиксированном расстоянии друг от друга и погружаются в стандартную кювету или другой сосуд.



a – область измерения скорости частиц; *d* – расстояние между электродами

Рисунок 1 – Принципиальная схема электрофореза

На электроды подают известное постоянное напряжение. В результате электрофореза частицы, находящиеся в коллоидной системе и несущие отрицательный заряд, притягиваются к электродам противоположного знака, и наоборот. Кроме того, если стенки капилляра заряжены, имеет место электроосмос, т.е. течение жидкости вдоль стенок капилляра. Направление и скорость частиц зависят от знака и значения их заряда. Результирующая скорость частиц в системе отсчета, связанной с измерительной ячейкой, является суммой скоростей электрофоретического движения частиц и электроосмотического течения жидкости. При этом время, необходимое частицам для достижения равновесной скорости электрофоретического движения после приложения электрического поля, значительно меньше времени, необходимого жидкости для установления равновесного электросомотического потока. Это различие используют в некоторых реализациях метода измерений.

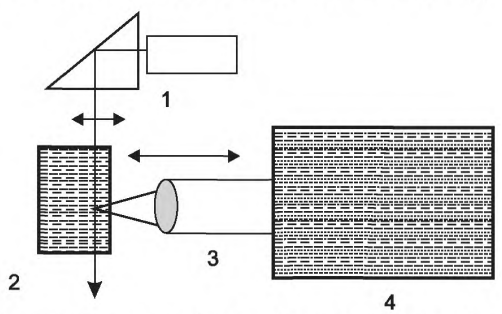
Измеряют как скорость движения частиц в системе отсчета, связанной с ячейкой, так и направление этого движения частиц. Поскольку напряжение, приложенное к электродам, и расстояние между ними известны, на основании установленных теорий, может быть определена электрофоретическая подвижность, по которой затем вычисляют дзета-потенциал.

4.2 Сущность метода микроэлектрофореза

Сущность данного метода измерения дзета-потенциала коллоидных систем заключается в измерении скорости движения частиц, движущихся вдоль окулярной сетки микроскопа, с последующим расчетом электрофоретической подвижности частиц и дзета-потенциала.

На измерительную ячейку с коллоидным раствором подают лазерное излучение, а движение частиц вдоль окулярной сетки микроскопа обеспечивают за счет приложенного к ячейке напряжения. Излучение, попавшее на ячейку, рассеивается частицами, находящимися в коллоидной системе. В результате рассеивания возможно наблюдать освещенные частицы с помощью микроскопа на светлом или на темном поле, также возможно наблюдение на обоих полях, в зависимости от конструкции анализатора дзета-потенциала. При наблюдении в светлом поле достаточный контраст может быть обеспечен только для частиц размерами более 200 нм, в темном поле получение удовлетворительного контраста возможно для частиц размерами более 20 нм. Регистрация траектории движения частиц и расчет скорости их движения осуществляют с помощью высокочувствительного регистрационного устройства (видео- или фотокамеры) с использованием специального программного обеспечения в автоматическом режиме.

Принципиальная схема такого анализатора дзета-потенциала представлена на рисунке 2 [1].



1 – источник излучения (лазер); *2* – измерительная ячейка; *3* – объектив микроскопа; *4* – высокочувствительная видео- или фотокамера

Рисунок 2 – Схема анализатора дзета-потенциала, основанная на микроскопическом методе

Данным методом возможно измерять значение дзета-потенциала коллоидной системы для частиц диаметром от 10 нм до 50 мкм.

4.3 Сущность метода электрофоретического рассеяния света

Электрофоретическое рассеяние света (ЭФРС) – это косвенный метод измерения электрофоретической подвижности частиц по допплеровскому сдвигу частоты или фазы рассеянного ими излучения. При измерениях методом ЭФРС на частицы, взвешенные в жидкости и находящиеся в электрическом поле, направляют лазерное излучение. Под действием электрического поля заряженные частицы движутся либо к катоду, либо к аноду, в зависимости от знака своего электрического заряда. Вследствие этого движения частота и фаза излучения, рассеянного частицами, претерпевают сдвиг, обусловленный эффектом Доплера. По распределению частотных сдвигов может быть вычислено распределение электрофоретических подвижностей частиц. Для предотвращения нежелательных эффектов – электролитического отложения вещества на электродах и скопления частиц в одной стороне кюветы полярность приложенного электрического поля периодически меняют, т.е. реализуют импульсно-периодический режим. Форма импульсов может быть прямоугольной или синусоидальной, а частота их следования и амплитуда зависят от типа ячейки и способа обработки сигнала [1].

Измерения методом ЭФРС целесообразно проводить при малых углах рассеяния (от 12° до 30°), чтобы минимизировать спектральное уширение лазерных линий вследствие эффекта Доплера. Наиболее отработанными являются схемы с опорным пучком, описанные ниже.

Световой пучок от лазерного источника известной длины волны делят на два пучка, один из которых используют в качестве опорного, а другой направляют на кювету с частицами для возбуждения рассеяния. Опорный пучок может либо проходить через кювету с частицами, либо идти мимо нее. Пучок излучения, рассеянного движущими частицами, и опорный пучок совмещают системой зеркал на светочувствительной площадке фотоприемника и интерферируют, в результате такой интерференции возникают биения. Если направление падающего на кювету лазерного излучения совпадает с направлением приложенного электрического поля, то допплеровский сдвиг частоты света Δf связан со скоростью дрейфового движения частиц v соотношением

$$\Delta f = \frac{2vn\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda_0}, \qquad (1)$$

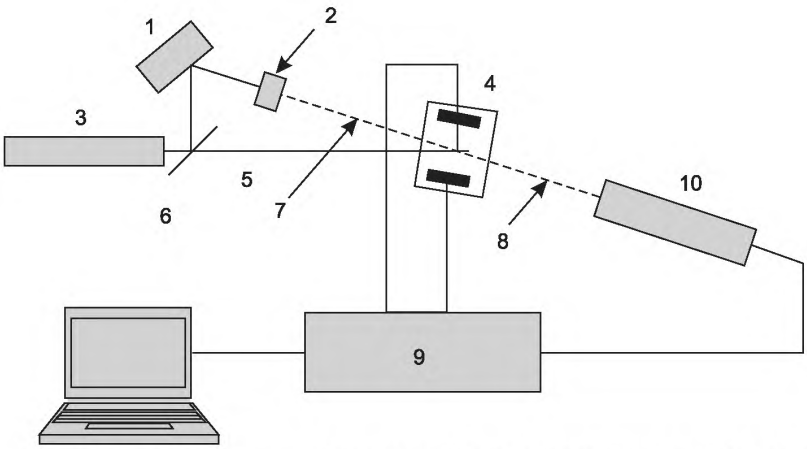
где n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены частицы; θ – угол рассеяния;

λ_0 – длина волы лазерного излучения в вакууме.

В качестве фотоприемника используют либо фотоэлектронный умножитель, либо лавинный фотодиод.

Перед попаданием на фотоприемник опорный пучок проходит через модулятор, который сдвигает его частоту на несколько сотен герц относительно частоты лазерного излучения. Это позволяет определять знак допплеровского сдвига и измерять его значения, малые по абсолютной величине.

Пример оптической схемы с опорным пучком приведен на рисунке 3 [1]. В качестве модулятора эта схема использует колеблющееся зеркало 1. После модулятора пучок проходит через ослабитель 2.



1 – модулятор; *2* – аттенюатор (ослабитель); *3* – источник излучения (лазер); *4* – измерительная ячейка с электродами (кювета с образцом); *5* – предметный луч; *6* – делитель излучения; *7* – опорный луч; *8* – рассеянное излучение; *9* – процессор; *10* – фотоприемник со светочувствительной площадкой

Рисунок 3 – Схема анализатора дзета-потенциала

В соответствии с данным методом возможно измерять значение дзета-потенциала коллоидной системы для частиц с диаметром от 3,8 нм до 100 мкм.

4.4 Выбор измерительной ячейки

4.4.1 Измерительная ячейка, применяемая в анализаторе дзета-потенциала, выполняет следующие основные функции:

− удерживает заданный объем измеряемого образца в области воздействия светового излучения;

− обеспечивает приложение к измеряемому образцу заданного напряжения;

− обеспечивает подачу падающего и сбор рассеянного излучения.

4.4.2 Конструктивно измерительная ячейка может быть выполнена либо в виде универсальной капиллярной кюветы со встроенными электродами (см. рисунок 4), либо в виде кюветы, в которую помещаются электроды погружного типа (см. рисунок 5) [1].

Расстояние между электродами может составлять от одного до нескольких миллиметров для электродов погружного типа, и несколько сантиметров для капиллярной кюветы [2].

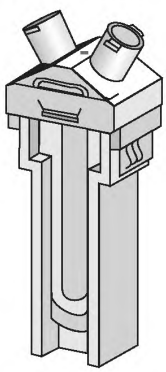


Рисунок 4 – Капиллярная кювета

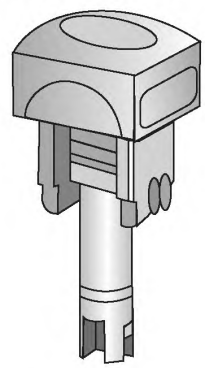


Рисунок 5 – Кювета с электродами погружного типа

4.4.3 Прикладываемое к измеряемому образцу электрическое поле в месте измерения должно быть стабильным, однородным и перпендикулярным к падающему излучению [1].

Для обеспечения этого требования погружные электроды должны быть расположены близко друг к другу (на расстоянии порядка 2 – 4 мм), либо в случае капиллярных кювет со встроенными электродами электрическое поле должно быть пространственного ограничено в месте измерения.

4.4.4 В ходе проведения измерений в ячейке возможно протекание следующих процессов, которые могут влиять на качестве получаемых результатов, а именно:

- нагрев измеряемого образца;
- процессы электролиза;
- электроосмос;
- поляризация электродов.

Для устранения этих процессов необходимо соблюдать рекомендации изготовителей по выбору кювет и материалу электродов, соответствующих измеряемому образцу.

4.4.5 Достоинства и недостатки измерительных ячеек в зависимости от их типа приведены в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Достоинства и недостатки измерительных ячеек в зависимости от их типа

Капиллярная кювета	Кювета с погружными электродами
Возможность работы в широком динамическом диапазоне прикладываемого к измерительной ячейке напряжения	Ограниченный диапазон прикладываемого к измерительной ячейке напряжения
Возможность измерять образцы с сильной электропроводностью	Ограничения по электропроводности образца
Высокое разрешение из-за меньшего нагрева образца	Разрешение и воспроизводимость результатов измерений зависят от тепловой конвекции
Широкий угловой диапазон рассеяния и ширины рассеивающего объема	Ограниченный диапазон углов рассеяния и ширины рассеивающего объема
Для сведения к минимуму влияния эффекта электроосмоса измерения должно быть выполнено строго в стационарном слое жидкости	Отсутствие эффекта электроосмоса
Высокая чувствительность для образцов с низкой электрофоретической подвижностью	Возможность многоразового использования
Ограничение по температуре измеряемого образца	В случае использования кюветы из кварцевого стекла ограничений по температуре образца нет
Возможность перекрестного загрязнения кюветы исследуемыми образцами исключена в случае одноразового использования	Кювета и используемые электроды требуют очистки между измерениями

4.4.6 Рекомендации по выбору измерительной кюветы, а также прикладываемого к ней напряжения в зависимости от типа образца и его электропроводности приведены в приложении А [3].

5 Методы обработки результатов измерений

5.1 Определение электрофоретической скорости и электрофоретической подвижности частиц

Возможны два альтернативных способа определения электрофоретической скорости и электрофоретической подвижности частиц, а именно с помощью частотного или фазового анализа получаемого с фотоприемника сигнала. Оба этих способа используют одинаковую оптическую схему прибора, но отличаются работой модулятора, амплитудными и временными параметрами прилагаемого электрического поля, а также алгоритмами обработки сигнала.

5.1.1 Частотный анализ

При работе прибора в режиме частотного анализа модулятор обеспечивает сдвиг частоты опорного пучка на постоянную величину Δf_0. К электродам прикладывают разность потенциалов, зависящую от типа ячейки и расстояния между электродами, полярность приложенного поля меняется с частотой в несколько герц.

По измеренной зависимости интенсивности электрофоретического рассеяния от времени *I(t)* по специальным алгоритмам вычисляют допплеровский сдвиг частоты лазерного излучения $\Delta\omega$. Эти алгоритмы основаны либо на вычислении и последующем анализе автокорреляционной функции электрофореграммы, либо на применении к ней преобразования Фурье.

Электрофоретическую подвижность частиц μ в режиме частотного анализа определяют по формуле

$$\mu = \frac{\Delta\omega\lambda_0}{4\pi nE\sin(\theta/2)\sin\left[(\theta/2)+\zeta\right]}, \quad (2)$$

где $\Delta\omega$ – доплеровский сдвиг;

λ_0 – длина волны лазерного излучения в вакууме;

n – показатель преломления среды;

E – напряженность электрического поля;

θ – угол между падающим на кювету и рассеянным светом;

ζ– угол между рассеянным светом и направлением электрического поля [1].

Частотный анализ позволяет определять как средние значения дзета потенциала, так и его распределение. Он может быть использован для измерения допплеровских сдвигов, превышающих 1 Гц. В случаях если доплеровские сдвиги менее 1 Гц, используют фазовый анализ.

5.1.2 Фазовый анализ

Допплеровские сдвиги существенно менее 1 Гц регистрируют при измерении малых значений электрофоретической подвижности. Такие значения имеют место при измерениях в неполярных растворителях, а также растворах с высокой электропроводностью, когда, во избежание нагрева образца, необходимо прикладывать к ячейке слабое электрическое поле.

Для измерения малых допплеровских сдвигов вместо частотного используют фазовый анализ [1]. Метод основан на измерении разности фаз между опорным и предметным пучками $\Delta\varphi$, возникающей за счет электрофоретического движения частиц. Это позволяет определять очень малые значения скорости частиц и электрофоретической подвижности. Метод PALS позволяет определять частотные сдвиги от 0,002 Гц.

Если все частицы вносят одинаковый вклад в интенсивность электрофоретического рассеяния, то разность фаз связана с электрофоретической подвижностью μ соотношением

$$\Delta\varphi(t) = \mu\cdot\left(\vec{q}\cdot\overline{E_0}\right)\cdot\frac{\cos(\omega\cdot t)}{\omega}+\left(\vec{q}\cdot\overline{V_c}\right)\cdot t, \quad (3)$$

где t – время;

q – волновой вектор рассеянного изучения, определяемый по формуле

$$q = \frac{4\pi\cdot n\cdot\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda_0}, \quad (4)$$

где n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены частицы;

θ – угол рассеяния;

λ_0 – длина волны лазерного излучения в вакууме;

V_c – скорость коллективного движения частиц, не зависящего от приложенного электрического поля, и связанного, например, с конвекцией.

Формула (3) справедлива, если напряженность электрического поля, приложенного к ячейке, имеет синусоидальную зависимость от времени, описываемую функцией

$$E(t) = E_0\sin(\omega\cdot t). \quad (5)$$

Фазовую функцию $\Delta\varphi(t)$ определяют по выходному сигналу фотоприемника либо с помощью цифрового фазового детектора либо программным путем. Электрофоретическую подвижность вычисляют по фазовой функции с помощью формулы, аналогичной формуле (3). Метод фазового анализа позволяет вычислять только средние значения дзета потенциала и не позволяет определять его распределение.

5.2 Расчет дзета- потенциала

Дзета-потенциал ζ вычисляют по определенным согласно 5.1 значениям по формуле

$$\zeta = \frac{3\mu\eta_0}{2f(ka)\varepsilon_a}, \quad (6)$$

где: μ – значение электрофоретической подвижности по формуле (2) или (3) [1];

ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, определяемая по формуле (7)

$$\varepsilon_a = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon, \quad (7)$$

где: ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая постоянная, в системе СИ $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Кл^2/(Н·м^2);

η_0 – вязкость среды;

f(ka) – функция Генри;

k – толщина двойного слоя;

a – радиус сферической частицы.

Функция Генри учитывает поправку на торможение частицы потоком противоионов (электрофоретическое торможение).

Чаще всего для *f(ka)* используют одно из двух приближений:

- приближение Смолуховского: при $ka >> 1$, т.е. толщине ДЭС, малой по сравнению с радиусом частицы, $f \rightarrow 1{,}5$. Это приближение справедливо, например, для частиц размером более 200 нм, взвешенных в воде.

- приближение Гюккеля: при $ka << 1$, т.е. толщине ДЭС, существенно превышающей радиус частицы, $f \rightarrow 1{,}0$. Это приближение справедливо для частиц, взвешенных в сильных электролитах, например, в органических растворителях.

6 Условия проведения измерений

При проведении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды, если в руководствах по эксплуатации применяемых средств измерений не указаны более жесткие условия:

- температура окружающей среды (20±10) °С;
- влажность от 30% до 80%;
- давление от 84 до 106 кПа;
- напряжение питающей сети 230 (+6/-10)%;
- в зоне размещения анализатора дзета-потенциала должны отсутствовать механические вибрации частотами до 30 Гц и амплитудой виброперемещений более 0,75 мм;
- помещение, в котором эксплуатируют прибор, должно иметь класс чистоты не ниже 8 согласно ГОСТ ИСО 14644-1;
- не допускается прямое попадание на анализатор солнечных лучей.

7 Требования безопасности

7.1 Измерения с помощью анализатора дзета-потенциала должны выполнять лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности и допущенные к работе с электротехническими изделиями напряжением до 1000 В, имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже III, а также прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе с лазерным излучением.

7.2 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности, указанные в эксплуатационной документации на анализатор дзета-потенциала.

7.3 При работе с анализатором дзета-потенциала, в котором реализован метод электрофоретического рассеяния света, необходимо исключить попадание в глаза прямого или отраженного лазерного излучения.

7.4 При работе с химическими веществами необходимо руководствоваться [4].

8 Порядок подготовки к проведению измерений

8.1 Требования к образцу

8.1.1 Содержание частиц в образце коллоидного раствора должно быть достаточным для их анализа с помощью анализатора дзета-потенциала. Рекомендации по оптимальным уровням концентраций в коллоидной системе частиц, в зависимости от их размеров, приведены в приложении Б [3].

8.1.2 Критерием оценки минимального содержания частиц в образце исследуемого коллоидного раствора является:

- интенсивность рассеяния образцом должна быть не менее чем в 10 раз выше интенсивности рассеяния дисперсионной среды;

- количество частиц в рассеивающем объеме должно быть от 500 до 1000. Допускается оценивать количество частиц N в рассеивающем объеме V по формуле

$$N = 6C_0V / \pi\bar{d}^3, \quad (8)$$

где C_0 – объемная доля частиц в образце коллоидного раствора;

V – рассеивающий объем анализатора размера частиц;

d – средний размер частиц в соответствии с ГОСТ Р 8.774.

8.1.3 Жидкая дисперсионная среда должна обладать следующими характеристиками:

- не растворять материал и не изменять размеры и форму частиц в коллоидной системе;

- показатель преломления не должен отличаться от показателя преломления частиц, находящихся в исследуемом коллоидном растворе, более чем на 0,05;

- показатели вязкости, диэлектрической проницаемости, преломления среды должны быть известны с погрешностью в пределах ±0,5 %;

- быть чистой (без посторонних частиц).

8.1.4 Перед началом измерений дзета-потенциала следует провести осмотр образца, обращая внимание на оседание частиц и образование осадка. Если за предполагаемое время измерений наблюдается заметное оседание частиц, измерение проводить не рекомендуется, так как его результаты будут недостоверными, особенно в случае полидисперсного образца, поскольку в первую очередь произойдет оседание более крупных частиц.

8.1.5 Разбавление исследуемого образца нежелательно, так как любое изменение химического или ионного состава в коллоидной системе влияет на равновесие между ионами, адсорбированными на поверхности частицы и находящимися в жидкости, вследствие этого значение дзета-потенциала может измениться.

В случаях, когда разбавление исходного образца необходимо, а именно если образец очень мутный, высококонцентрированный и рассеянное излучение не проходит сквозь измерительную ячейку, возможно разбавление исходного образа методом равновесного разбавления, т.е. жидкостью, идентичной по своему химическому составу жидкой среде исследуемого образца [2].

Жидкость, используемая для разбавления, может быть получена двумя способами:

- супернатант – из исходного образца с использованием методов осаждения или центрифугирования. Данный метод подходит для коллоидных систем с частицами твердой фазы больших размеров и высокой плотности.

- для частиц малого размера, а также различных биологических систем (нано- и биоколлоидов) используется метод диализа. В таком методе используемые диализные мембраны являются проницаемыми для ионов и молекул, но не для частиц твердой фазы.

В любом из вышеперечисленных случаев разбавления необходимо контролировать значение уровня водородного показателя (pH) исходной и разбавленной коллоидных систем, так как изменение уровня pH влияет на величину дзета-потенциала.

8.2 Заполнение кюветы

8.2.1 При заполнении кюветы следует руководствоваться следующими рекомендациями:

- для измерения следует использовать только чистые кюветы;

- на электродах измерительной ячейки должны отсутствовать следы коррозии и подгорания контактов;

- кювету с целью ее очистки допускается ополаскивать фоновым раствором; если это разрешено фирмой – изготовителем анализатора дзета-потенциала;

- материал, из которого изготовлена кювета, не должен вступать во взаимодействие с дисперсной средой исследуемой коллоидной системы;

- во избежание образования пузырьков воздуха заполнение кюветы следует проводить медленно, для дегазации допускается использовать ультразвук, однако, лишь в том случае, когда допустимо ультразвуковое воздействие на образец;

- материалы, используемые при заполнении кюветы исследуемым образцом, должны исключать возможность изменения дзета-потенциала. Рекомендуется использовать одноразовые пластиковые стаканчики и пипетки (шприцы).

8.2.2 После заполнения кюветы исследуемым образцом необходимо убедиться в том, что:

- электроды кюветы полностью покрыты исследуемым образцом, в соответствии с рекомендациями фирмы – изготовителя анализатора дзета-потенциала;
- в кювете отсутствуют пузырьки воздуха;
- внешняя поверхность кюветы не загрязнена исследуемым образцом.

8.2.3 Для обеспечения корректного заполнения кюветы исследуемым образцом в случаях, не оговоренных в настоящем стандарте, необходимо руководствоваться инструкцией по эксплуатации анализатора дзета-потенциала, на котором проводят измерение.

9 Порядок проведения измерений

Перед измерениями с помощью анализатора дзета-потенциала выполняют следующие операции:

а) включат анализатор для прогрева и стабилизации работы источника лазерного излучения не менее чем на 30 мин.

б) размещают испытуемый образец в измерительной ячейке и стабилизируют тепловое равновесие между образцом и измерительной ячейкой. Колебания равновесной температуры должны быть в пределах ±1 °С. Необходимость поддержания постоянной температуры и контроля ее значения обусловлена температурной зависимостью вязкости раствора, входящей в расчетную формулу (6) для дзета-потенциала;

в) вводят в компьютерную программу данные, необходимые для проведения измерений:

- обозначение исследуемого образца;
- длительность измерения;
- температуру измерения, показатель преломления и коэффициент динамической вязкости испытуемого образца;
- длину волны лазерного излучения и угла рассеяния, если эти параметры выбираются;

г) проводят измерения в ручном или автоматическом режиме согласно руководству по эксплуатации анализатора конкретного типа;

д) обрабатывают полученные данные (вычисляют среднее значение дзета-потенциала, стандартное отклонение и распределение частиц по значениям дзета-потенциала).

10 Оформление результатов измерений

10.1 Отчет об измерениях должен включать в себя результаты измерений среднего значения дзета-потенциала коллоидной системы и его стандартное отклонение, а также следующую информацию:

- идентификационные элементы анализатора дзета-потенциала, включая наименование изготовителя, модель и серийный номер;
- распределение значений дзета-потенциала, в случае если они вычислялись;
- электропроводность образца;
- значение электрофоретической подвижности;
- температурные условия проведения измерений;
- наименование образца;
- дату и время проведения измерений;
- место проведения измерений, фамилию, инициалы оператора.

10.2 Рекомендуется указывать следующую информацию:

- параметры коллоидной системы: тип частиц раствора, тип дисперсионной среды, концентрацию частиц в растворе, коэффициент динамической вязкости и диэлектрические свойства дисперсионной среды, уровень pH, состав стабилизатора коллоидной системы, показатель преломления, вязкость, напряженность приложенного электрического поля;
- условия приготовления образца (в т.ч. параметры ультразвукового воздействия).

11 Контроль качества результатов измерений

11.1 Требования к образцам сравнения (стандартным образцам).

Контроль качества результатов измерений осуществляют путем проведения измерений образцов сравнения (стандартных образцов) с известными справочными или установленными в разных лабораториях (не менее двух лабораторий), значениями дзета-потенциала.

К образцам сравнения (стандартным образцам) дзета-потенциала предъявляют следующие требования:

- значение дзета-потенциала должно быть стабильно во времени;
- зависимость распределения частиц от значения дзета-потенциала должна иметь мономодальное распределение;
- значение дзета-потенциала должно быть не менее ±30 мВ, что обеспечивает стабильность во времени коллоидной системы в целом и значение дзета-потенциала в частности;
- дисперсная среда коллоидной системы образца должна быть нетоксичной, инертной к различным видам измерительной ячейки, устойчивой во времени и к внешним воздействиям;
- электрофоретическая подвижность частиц в образце должна быть не менее $2 \cdot 10^{-8}$ $м^2/(В \cdot с)$.

Существующие образцы с установленными справочными значениями дзета-потенциала приведены в приложении Г.

11.2 Нормативы контроля

Прибор для измерения дзета-потенциала удовлетворяет требованиям [1], если относительные значения СКО, полученные в условиях повторяемости для стандартного образца (образца сравнения), не превышают 10 %, а в условиях промежуточной прецизионности – не превышают 15 %.

При контроле правильности результатов анализа сравнивают аттестованное значение дзета-потенциала или электрофоретической подвижности с соответствующими средними значениями, полученными в серии трех параллельных измерений. Результаты считают соответствующими требованиям [1], если при указанном сравнении расхождение не превышает 10 %.

12 Контроль средств измерений

Все средства измерений, реализующие метод измерения, установленный в настоящем стандарте и применяемые в сферах распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны быть внесены в государственный реестр средств измерений и иметь свидетельства о поверке.

Поверку и калибровку анализаторов дзета-потенциала, реализующих метод, приведенный в настоящем стандарте, осуществляют с использованием аттестованных стандартных образцов в соответствии с аттестованной методикой поверки.

Приложение А
(справочное)

Рекомендации по выбору измерительной кюветы и прикладываемого к ней напряжения в зависимости от типа образца и его электропроводности

Таблица А.1 – Рекомендации по выбору измерительной кюветы

Тип образца	Тип используемой кюветы	Электропроводность	Прикладываемое напряжение, В
Водный	Капиллярная кювета	<5 мС/см	150
		>5 мС/см	50
		>30 мС/см	10
Водный	Кювета с погружными электродами	<10 мС/см	5
		>10 мС/см	3
Не водный	Кювета с погружными электродами	-	40

Приложение Б
(справочное)

Рекомендации по оптимальным уровням концентраций в коллоидной системе частиц в зависимости от их размеров

Таблица Б.1 – Рекомендации по оптимальным уровням концентраций в коллоидной системе частиц, в зависимости от их размера

Размер частиц	Минимальная рекомендованная концентация	Максимальная рекомендованная концентрация
<10 нм	0,5 г/дм^3	Максимальная концентация частиц в образце ограничено только взаимодействием частиц между собой, склонностью их к агрегации, гелеобразованию и т.д.
От 10 до 100 нм	0,1 мг/дм^3	5 %масс. (при условии, что плотность коллоидной системы 1 г/см^3)
От 100 нм до 1 мкм	0,01 г/дм^3 (10^{-3} %масс.)	1 %масс. (при условии, что плотность коллоидной системы 1 г/см^3)
>1 мкм	0,1 г/дм^3 (10^{-2} %масс.)	1 %масс. (при условии, что плотность коллоидной системы 1 г/см^3)

Приложение В
(справочное)

Возможные источники ошибок при проведении измерений

Таблица В.1 – Возможные источники ошибок при проведении измерений

Источник ошибки	Причина
Ошибки, связанные с исследуемым образцом	Процессы агрегации и седиментации в коллоидной системе. Недостаточная концентрация частиц в месте измерения
Загрязнение исследуемого образца предыдущим образцом	Недостаточная очистка поверхности многоразовой кюветы и погружных электродов, в случае если предыдущий образец имеет более высокую концентрацию частиц, чем текущий образец
Процедура пробоподготовки исследуемого образца	Изменение значения дзета-потенциала в результате некорректного разбавления исходного образца, а также взаимодействия исследуемого образца с материалами измерительной ячейки и вспомогательного оборудования
Ошибки, связанные с дисперсной средой	Дисперсная среда непрозрачна и поглощает световое излучение на длине волны лазера, Высокая вязкость дисперсной среды, выше 10 мПа ·с. Высокая летучесть дисперсной среды при установленной оператором температуре измерения
Плохая стабилизация температуры измерения	Некорректно введено время, необходимое для термостабилизации исследуемого образца. Ошибки, связанные с работой термостата
Загрязнение оптических поверхностей оптической системы	Загрязняющие частицы, отпечатки пальцев или царапины на оптических поверхностях
Некорректный ввод данных оператором	Неправильный ввод оператором параметров, необходимых для проведения измерений, таких как вязкость, показатель преломления, температура
Конденсат на поверхностях оптической системы	В случаях проведения измерений при температуре ниже комнатной возможно образование конденсата на поверхностях оптической системы, через которое проходит световое излучение. Рекомендуется перед проведением измерений проводить очистку оптических поверхностей сухим воздухом или азотом
Пузырьки воздуха на поверхности измерительной кюветы	Образование пузырьков воздуха на поверхности измерительной кюветы ввиду некорректного заполнения кюветы или их образовании в ходе проведения измерений
Ошибки, связанные с используемой измерительной ячейкой	Неправильный тип используемой кюветы, повреждение ее поверхности, повреждение измерительных электродов

Приложение Г
(справочное)

Существующие стандартные образцы (образцы сравнения) дзета-потенциала и электрофоретической подвижности

1 Стандартный образец положительной электрофоретической подвижности SRM NIST 1980 (США).

2 Стандартный образец сферических наночастиц диоксида кремния в водном растворе ERM-FD100 (Европейский институт стандартных образцов).

3 Образец сравнения DTS 1235 на основе водного раствора частиц полистирольного латекса, предлагаемые фирмой Malvern (ZP= -42±4,2 мВ).

Библиография

[1] ИСО 13099:2-2012 (ISO 13099:2:2012) Системы коллоидные. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы (Colloidal systems – Methods for zeta-potential determination – Part 2: Optical methods)

[2] Xu R.L. Particle Characterization: Light Scattering Methods (Kluwer,2002) (ISBN 0-792-36300-0)

[3] Zetasizer Nano User Manual. MAN 0317, Issue 3.1, July, 2007

[4] ПОТ Р М-004-97 Межотраслевые правила по охране труда при использовании химических веществ (утверждены постановлением Минтруда России от 17.09.97 № 44)

УДК 681.7.08:006.354 ОКС 17.180.99

Ключевые слова: дзета-потенциал, допплеровский сдвиг частоты, капиллярная кювета, коллоидная система, дисперсные частицы, погружные электроды, электрокинетический потенциал, электрофорез, электрофоретическая подвижность, электрофоретическое рассеяние света

Редактор *Л.Б. Чернышева*
Технический редактор *А.Б. Заварзина*
Корректор *В.Г. Смолин*
Компьютерная верстка *Д.Е. Першин*

Сдано в набор 24.09.2015. Подписано в печать 8.10.2015. Формат 60x841/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 41 экз. Зак. 3403.

Набрано в ООО «Академиздат».
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Издано и отпечатано во
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru