

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 54.084

СРАВНЕНИЕ ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ζ -ПОТЕНЦИАЛА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

А.В. Блинов, Ю.Ю. Снежкова, М.А. Ясная, О.А. Дюдюн, Я.В. Казначеев,
И.М. Шевченко

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

ylka.5@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.115

Аннотация: Работа посвящена выбору оптимального метода определения ζ -потенциала коллоидных частиц SiO_2 . Электрокинетический потенциал измеряли двумя методами: методом акустической и электроакустической спектроскопий и методом горизонтального электрофореза в агарозном геле. На основе экспериментальных и расчетных данных был выбран оптимальный метод измерения ζ -потенциала коллоидных частиц SiO_2 .

Ключевые слова: ζ -потенциал, электроакустическая спектроскопия, электрофорез, абсолютная погрешность, относительная и нормированная погрешность, распределение среднего квадратичного отклонения.

1. Введение

В современных областях науки и производства все чаще требуется исследовать объекты микро- и наноразмеров. Оптимальные свойства процессов и материалов зависят, в первую очередь, от размера частиц, их распределения по размерам и устойчивости коллоидных частиц в различных средах. Для исследования свойств микро- и наночастиц, таких как размер, ζ -потенциал, поверхностный заряд и молекулярная масса разработаны различные приборы и методы. ζ -потенциал характеризует заряд поверхности коллоидных частиц, диспергированных в жидкой фазе и является одной из важнейших характеристик, характеризующих стабильность любых суспензий и эмульсий. Электрокинетический потенциал позволяет выявить степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. На основании данных о величине ζ -потенциала, можно сделать выводы, о том, как будет вести себя коллоидная система при действии внешних факторов, и как долго она будет находиться в стабильном состоянии [1-6].

Цель настоящей работы состоит в выборе наиболее оптимального метода измерения ζ -потенциала коллоидных растворов наночастиц SiO_2 .

2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Коллоидные растворы оксида кремния с различной концентрацией готовились методом последовательного разбавления на основе стандартной коллоидной водной суспензии кремнезема марки

LUDOX TM-50 (Aldrich), содержащей 50% масс. SiO_2 (при $pH = 9,0$ площадь поверхности ≈ 140 м²/г, плотность 1,4 г/см³). Размер коллоидных частиц SiO_2 в стандартном образце определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex. В стандартном образце LUDOX TM-50 присутствует только одна фракция частиц SiO_2 со средним гидродинамическим радиусом 15 нм, что подтверждает паспортные данные о данном стандартном образце диоксида кремния.

Измерения ζ -потенциала проводились методом акустической и электроакустической спектроскопий (МАЭС) на установке DT-1202 и методом горизонтального электрофореза (МГЭ) в агарозном геле на установке SE-2 [7-10]. В МАЭС исходные экспериментальные данные представляли собой значения ζ -потенциала (мВ), измеренные для коллоидных растворов с содержанием SiO_2 от 0,1% до 25%. Для каждого образца было выполнено по 50 измерений значений ζ -потенциала. Результаты измерений ζ -потенциала для коллоидных растворов SiO_2 с различной концентрацией представлены на рис. 1.

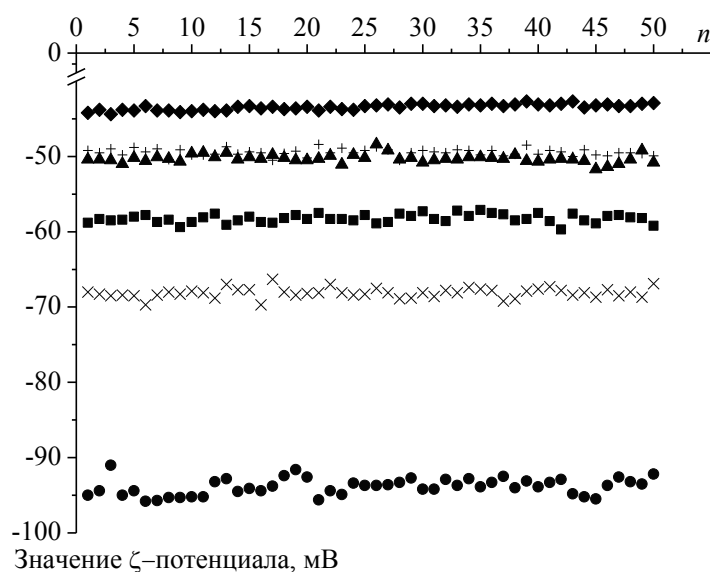


Рис. 1. Значения ζ -потенциала коллоидных растворов SiO_2 с различной концентрацией, полученные МЭАС: ● – 0,1%, × – 0,5%, ■ – 1%, ▲ – 5%, + – 10%, ◆ – 25%.

В МГЭ исходные экспериментальные данные представляли собой расстояние (мм), пройденное коллоидными частицами SiO_2 в 1-% агарозном геле в течение 30 минут при внешнем напряжении 30В. В качестве внешнего буфера использовали аммиачный буфер, в качестве красителя – бромфеноловый синий. Электрофореграмму наблюдали с

помощью трансиллюминатора, который позволял детектировать путь, пройденный частицами дисперсной фазы в электрическом поле.

Результаты определения расстояния, пройденного коллоидными частицами SiO_2 в золях с различными концентрациями представлены на рис. 2. В коллоидных золях SiO_2 с концентрациями 0,1 %, 0,5 %, 1 % оказалось недостаточно частиц SiO_2 для проведения анализа МГЭ.

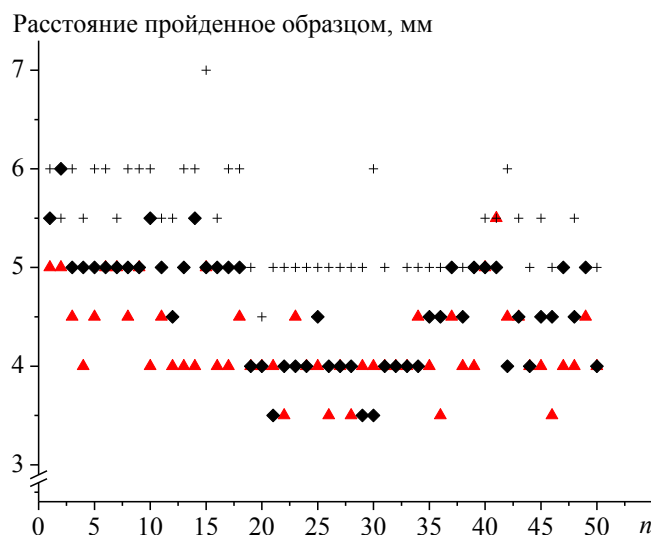


Рис. 2. Зависимость расстояния, пройденного коллоидными частицами SiO_2 для образцов с различной концентрацией: ▲ – 5 %, + – 10 %, ◆ – 25 %.

Значение ζ -потенциала является расчетной величиной [5], полученной в результате количественной обработки экспериментальных данных. Для расчета значения ζ -потенциала использовали формулу (1):

$$\zeta = h / (\eta \varepsilon \varepsilon_0 E t),$$

где h – смещение границы золь – боковая жидкость (м), η – вязкость среды ($H \cdot c / m^2$), ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная (Φ / m), E – напряженность электрического поля (B / m), t – время, за которое происходит смещение границы золь – боковая жидкость (с).

Полученные значения ζ -потенциала частиц SiO_2 в коллоидных растворах с различной концентрацией приведены на рис. 3.

Значения абсолютной погрешности, относительной погрешности и нормированной погрешности приведены в Таблице 1. В качестве нормированного значения измеряемой величины для формулы относительной погрешности было взято значение -45 В. Как видно из Таблицы 1, величины погрешностей для серии измерений зависят от степени разбавления коллоидных растворов оксида кремния.

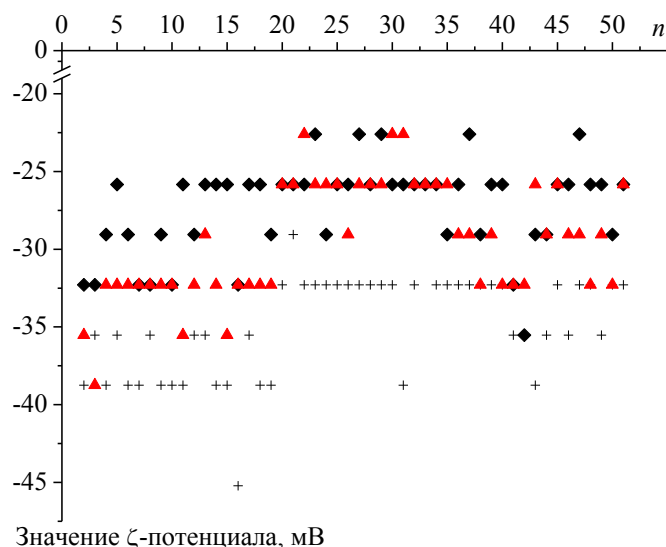


Рис. 3. Значение ζ – потенциала наночастиц SiO_2 для образцов с различной концентраций: ▲ – 5 %, + – 10 %, ◆ – 25 %.

Таблица 1. Результаты вычислений погрешностей при определении ζ – потенциала

Количество измерений, n	Концентрация C , %	25	10	5	1	0,5	0,1
Метод акустической и электроакустической спектроскопии							
50	Абсолютная погрешность, мВ	$\pm 0,33$	$\pm 0,36$	$\pm 0,38$	$\pm 0,46$	$\pm 0,47$	$\pm 0,90$
	Относительная погрешность, %	0,76	0,73	0,75	0,01	0,01	0,01
	Нормированная погрешность, мВ	1,56	4,46	5,28	13,24	23,12	48,85
Метод горизонтального электрофореза							
50	Абсолютная погрешность, мВ	$\pm 2,49$	$\pm 2,18$	$\pm 3,20$	-	-	-
	Относительная погрешность, %	9,11	8,18	10,84	-	-	-
	Нормированная погрешность, мВ	17,68	10,26	15,49	-	-	-

Во-первых, МАЭС и МГЭ имеют разные пороги чувствительности. МГЭ не может работать с золями, содержащими менее 5% оксида кремния. МАЭС может работать с сильно разбавленными золями, но точность измерений при этом не высока. Во-вторых, чем меньше концентрация золя, тем выше становятся значения абсолютной, относительной и нормированной погрешностей, для обоих методов. В-третьих, погрешность выполнения измерений ζ – потенциала в МГЭ значительно выше, чем в МАЭС для одинаковых концентраций золя.

Дисперсию D и среднее квадратичное отклонение единичного измерения σ , стандартное отклонение S , среднее квадратичное

отклонение среднего арифметического значения S_x , полуширину доверительного интервала ε , систематическую погрешность x , относительную δ и общую γ погрешности определяли по стандартным формулам [11, 12] (см. в Таблицу 2). Значение коэффициента Стьюдента равно 2,0095 выбиралось для доверительной вероятности α равной 0,95.

На рис. 4 и 5 представлены гистограммы нормального распределения среднего квадратичного отклонения (СКО) для $n=50$ при различной концентрации диоксида кремния. Построение гистограмм (см. рис. 4), проводилось на основе статистической обработки исходных экспериментальных данных, полученных МГЭ на установке SE-2. Построение гистограмм (см. рис. 5), проводилось на основе статистической обработки исходных экспериментальных данных, полученных МАЭС на приборе DT-1202.

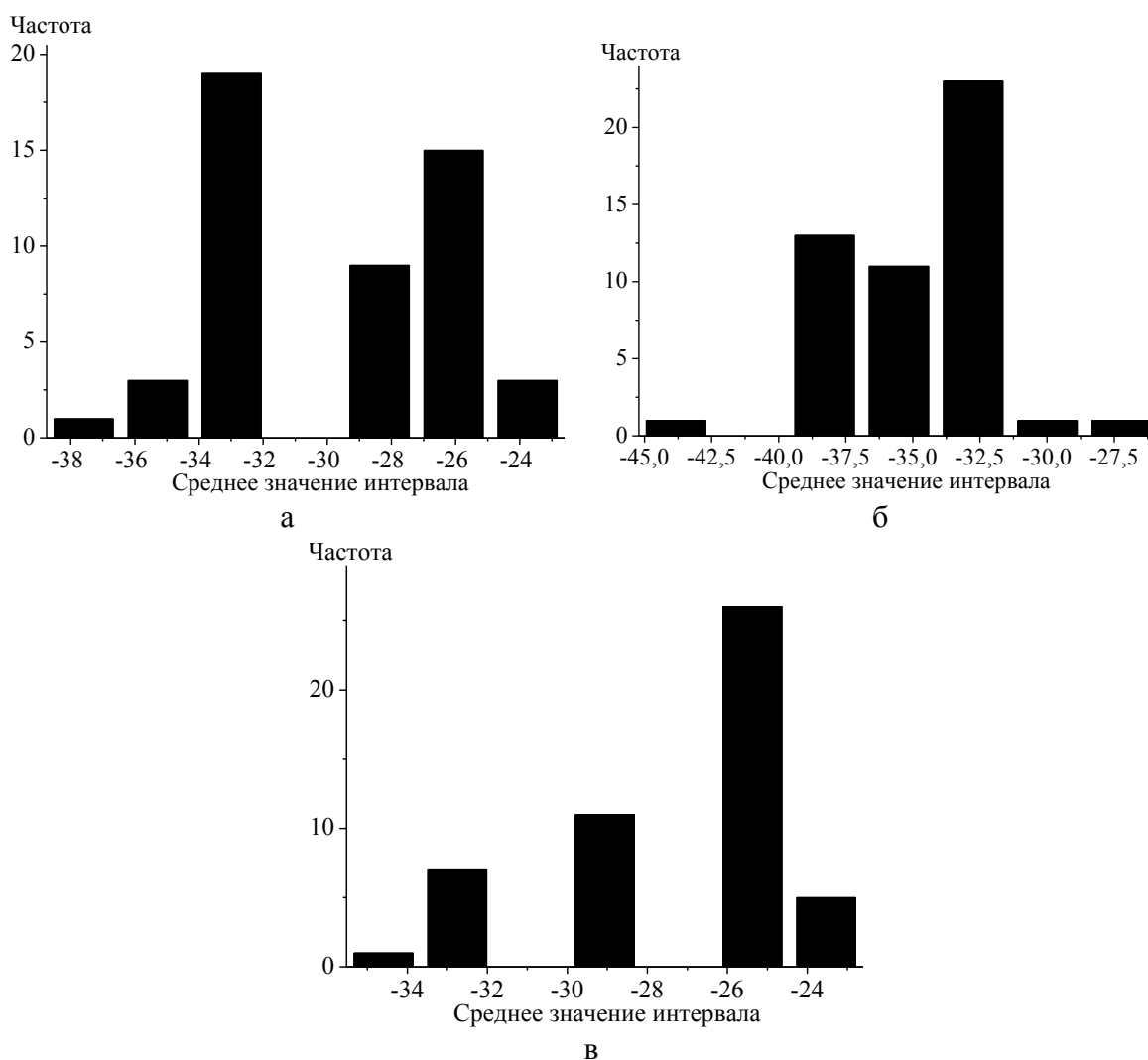


Рис. 4. Гистограмма нормального распределения СКО для коллоидных растворов SiO_2 различной концентрации, рассчитанных на основе данных, полученных МГЭ: а – 25 %, б – 10 %, в – 5 %.

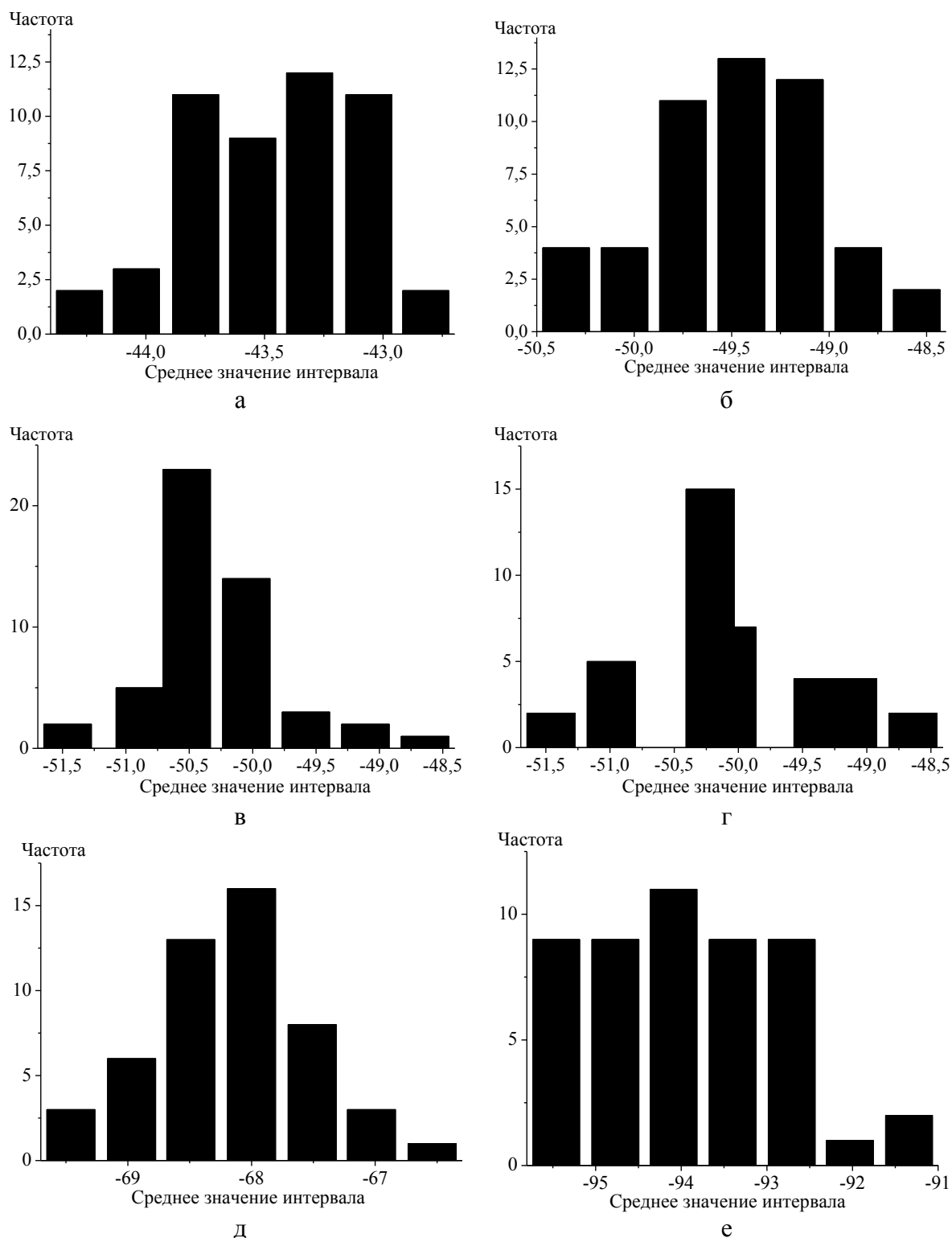


Рис. 5. Гистограммы нормального распределения СКО для коллоидных растворов SiO_2 различной концентрации, рассчитанных на основе данных, полученных МАЭС: а – 25 %, б – 10 %, в – 5 %, г – 1 %, д – 0,5 %, е – 0,1 %.

Анализ представленных в Таблице 2 и рис. 4, 5 данных позволяет говорить о том, что степень разбавления коллоидных растворов – это

основной фактор, влияющий на точность измерения ζ – потенциала МАЭС и МГЭ. С увеличением разбавления точность определения ζ – потенциала падает. Для МГЭ концентрация коллоидных частиц является критической величиной и должна быть не менее 5 % масс. МГЭ менее универсальный, по сравнению с МАЭС, так как, во-первых, требует специальной пробоподготовки коллоидных растворов с учетом их физических и химических свойств; во-вторых, требует значительных затрат времени на пробоподготовку и выполнение самих измерений, что сужает область его возможного применения. Точность МАЭС выше, чем точность МГЭ. Относительная погрешность МАЭС не превышает 6 %, в то время как относительная погрешность МГЭ – 12 %.

Таблица 2. Результаты вычислений

n	$C, \%$	$D, \text{мВ}$	$\sigma, \text{мВ}$	$S, \text{мВ}$	$S_x, \text{мВ}$	$\varepsilon, \text{мВ}$	$x, \text{мВ}$	$\gamma, \text{мВ}$	$\delta, \%$
Метод акустической и электроакустической спектроскопии									
50	25	7,70	2,77	0,44	0,39	0,79	2,17	2,31	5,39
	10	10,66	3,27	0,52	0,46	0,93	2,47	2,64	5,29
	5	15,07	3,88	0,61	0,55	1,10	2,51	2,75	5,40
	1	15,86	3,98	0,63	0,56	1,13	2,91	3,12	5,28
	0,5	20,55	4,53	0,72	0,64	1,29	3,41	3,64	5,44
	0,1	60,38	7,77	1,23	1,10	2,21	4,69	5,19	5,62
Метод горизонтального электрофореза									
50	25	8,85	2,97	1,93	0,27	0,55	2,73	2,75	10,78
	10	11,50	3,39	2,06	0,29	0,59	3,47	3,52	10,91
	5	13,77	3,71	2,15	0,30	0,61	2,95	3,01	11,66

3. Заключение

биологии и медицине широко используются приборы для измерения ζ – потенциала, работа которых построена на различных физических явлениях. Потребность в подобных приборах постоянно растет. В последнее время, с целью обеспечения единства измерений ζ – потенциала, Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации приняты ряд Межгосударственных стандартов [7-10]. Поэтому поиск оптимальных методов определения ζ – потенциала коллоидных систем и их стандартизация является актуальной задачей [13].

Анализ полученных нами экспериментальных данных, подтверждает, что оборудование, в котором реализованы МАЭС наиболее перспективное и гибкое в практическом применении. Его отличает высокая точность, оно менее чувствительно к загрязнению, по сравнению с традиционными оптическими методами, и позволяют измерять ζ – потенциал в растворах с различной концентрацией.

Библиографический список:

1. **Гельфман, М.** Коллоидная химия. / М. Гельфман, О. Ковалевич, В. Юстратов. – 5-е изд., стер. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2010. – 336 с.
2. **Щукин, Е.Д.** Коллоидная химия: учебник для бакалавров / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 6-е изд. – М.: Юрайт, 2012. – 444 с.
3. **Ершов, Ю.А.** Коллоидная химия: физическая химия дисперсных систем / Ю.А. Ершов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 352 с.
4. **Сумм, Б.Д.** Коллоидная химия: учебник: для студ. вузов / Б.Д. Сумм. – 4-е изд., перераб. – М.: Академия, 2013. – 238 с.
5. ζ -потенциал. Двойной электрический слой. – Режим доступа: www.url:https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential. – 21.10.2018.
6. **Фридрихсберг, Д.А.** Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2010. – 410 с.
7. Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения: ГОСТ Р 8.887-2015; введ. 01.06.2016
8. Методы определения дзета-потенциала. Часть 1. Электрокинетические методы: ГОСТ 8.653.1-2016; введ. 01.03.2017.
9. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы: ГОСТ ISO 13099-2-2016; введ. 01.03.2017.
10. Методы определения дзета-потенциала. Часть 3. Электроакустические и акустические методы: ГОСТ 8.653.3-2016; введ. 01.03.2017.
11. **Герасимова, Е.Б.** Метрология, стандартизация и сертификация: учебное пособие / Е.Б. Герасимова, Б.И. Герасимов – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2010. – 224 с.
12. **Акмайкин, Д.А.** Метрология, стандартизация и сертификация: учебное пособие / Д.А. Акмайкин. – Владивосток: Изд-во МГУ им. адм. Г.И. Невельского, 2007. – 152 с.
13. **Беленький, Д.** Определение дзета-потенциала краткий обзор основных методов / Д. Беленький, Д. Балаханов, Е. Лесников // Аналитика. – 2017. – № 3 (34). – С. 82-89.

References:

1. **Gel'fman, M.** Kolloidnaya himiya. / M. Gel'fman, O. Kovalevich, V. YUstratov. – 5-e izd., ster. – St.-Pererburg; M.; Krasnodar: Lan', 2010. – 336 p.
2. **Shchukin, E.D.** Kolloidnaya himiya: uchebnik dlya bakalavrov / E.D. Shchukin, A.V. Percov, E.A. Amelina. – 6-e izd. – M.: Yurajt, 2012. – 444 p.
3. **Ershov, Yu.A.** Kolloidnaya himiya: fizicheskaya himiya dispersnyh sistem / Yu.A. Ershov. – M.: GEOTAR-Media, 2013. – 352 p.
4. **Summ, B.D.** Kolloidnaya himiya: uchebnik: dlya stud. vuzov / B.D. Summ. – 4-e izd., pererab. – M.: Akademiya, 2013. – 238 p.
5. ζ -potencial. Dvojnoj elektricheskij sloj. – Rezhim dostupa: www.url:https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential. – 21.10.2018.
6. Fridrihsberg, D.A. Kurs kolloidnoj himii: uchebnik dlya vuzov / D.A. Fridrihsberg. – 4-e izd., ispr. i dop. – St.-Pererburg; M.; Krasnodar: Lan', 2010. – 410 p.
7. Potencial elektrokineticheskij (dzeta-potencial) chastic v kolloidnyh sistemah. Opticheskie metody izmereniya: GOST R 8.887-2015; vved. 01.06.2016
8. Metody opredeleniya dzeta-potenciala. Chast' 1. Elektrokineticheskie metody: GOST 8.653.1-2016; vved. 01.03.2017.

9. Metody opredeleniya dzeta-potenciala. Chast' 2. Opticheskie metody: GOST ISO 13099-2-2016; vved. 01.03.2017.
10. Metody opredeleniya dzeta-potenciala. Chast' 3. Elektroakusticheskie i akusticheskie metody: GOST 8.653.3-2016; vved. 01.03.2017.
11. **Gerasimova, E.B.** Metrologiya, standartizaciya i sertifikaciya: uchebnoe posobie / E.B. Gerasimova, B.I. Gerasimov – M.: FORUM: INFRA-M, 2010. – 224 p.
12. **Akmajkin, D.A.** Metrologiya, standartizaciya i sertifikaciya: uchebnoe posobie / D.A. Akmajkin. – Vladivostok: Izd-vo MGU im. adm. G.I. Nevel'skogo, 2007. – 152 p.
13. **Belen'kij, D.** Opredelenie dzeta-potenciala kratkij obzor osnovnyh metodov / D. Belen'kij, D. Balahanov, E. Lesnikov // Analitika. – 2017. – no. 3 (34). – P. 82-89.

COMPARISON OF THE ζ - POTENTIAL MEASURING METHODS ACCURACY FOR THE COLLOIDAL PARTICLES

A.V. Blinov, Yu.Yu. Snezhkova, M.A. Yasnaya, O.A. Dyudyun, Y.V. Kaznacheev, I.M. Shevchenko
North-Caucasian Federal University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.115

Abstract: The study is devoted to the choice of an optimal method for determining the ζ – potential of colloidal SiO_2 particles. The electrokinetic potential was measured using two methods: (i) acoustic and electro-acoustic spectroscopy; (ii) horizontal agarose gel electrophoresis. Based on experimental and calculated data, an optimal method for measuring the ζ – potential of colloidal SiO_2 particles was chosen.

Keywords: ζ – potential, electro-acoustic spectroscopy, electrophoresis, absolute error, relative and normalized error, distribution of the mean square deviation.

Блинов Андрей Владимирович – ассистент кафедры технологии наноматериалов Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Снежкова Юлия Юрьевна – студент 4 курса, кафедра технологии наноматериалов Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Ясная Мария Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры технологии наноматериалов Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Дюдюн Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры общей и биологической химии, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Казначеев Ярослав Владимирович – студент 3 курса, кафедра технологии наноматериалов Инженерного института, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Шевченко Ирина Михаловна – к.т.н., доцент кафедры технологии наноматериалов Инженерного института, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Andrey. V. Blinov – Assistant of the Department of Technology of Nanomaterials of the Engineering Institute, North-Caucasian Federal University

Yuliya. Yu. Snezhkova – student of the Department of Technology of Nanomaterials of the Engineering Institute, North-Caucasian Federal University

Mariya. A. Yasnaya – Ph. D., Docent of the of the Department of Technology of Nanomaterials of the Engineering Institute, North-Caucasian Federal University

Olga. A. Dyudyun – Ph. D. Docent of the Department of General and Biological Chemistry North-Caucasian Federal University

Yaroslav. V. Kaznacheev – student of the Department of Technology of Nanomaterials of the Engineering Institute, North-Caucasian Federal University

Irina. M. Shevchenko – Ph. D., Docent of the of the Department of Technology of Nanomaterials of the Engineering Institute, North-Caucasian Federal University