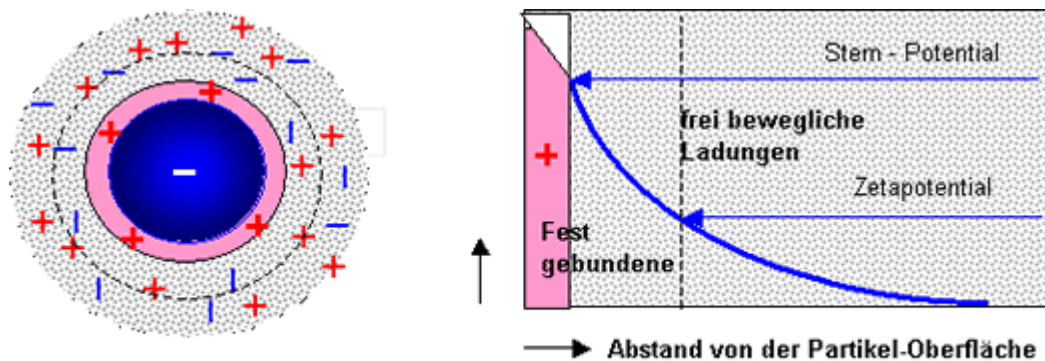


## Zetapotential

### Bestimmung mit Hilfe der Elektrophorese-Methode

An der Grenzfläche zweier Phasen liegen in den meisten Fällen elektrische Ladungen vor: an einem Blatt, der Haut, einer Getränke-Rohrleitung genauso wie an einer Papierfaser oder einem Partikel in einer Dispersion. An den meisten natürlichen Materialien ist diese negativ. Wenn nicht andere Kräfte größer sind, so kommt die elektrostatische Abstoßung zur Wirkung. Die „erscheinende“ bzw. messbare potentielle Energie wird das Zetapotential genannt.

In den meisten Fällen ist das umgebende Medium Wasser. Die darin frei beweglichen Ionen schirmen das Potential ab, und dies umso mehr, je konzentrierter sie vorkommen.



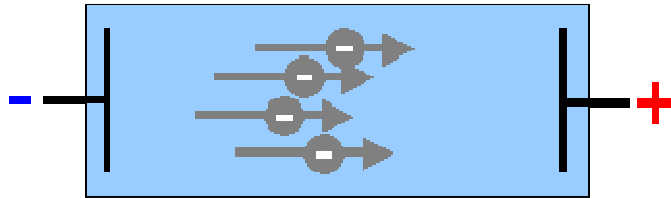
**!!! Grenzflächeneigenschaft abhängig von der Umgebung !!!**

In unmittelbarer Nähe der Grenzfläche einer negativ geladenen Partikel zum Wasser, in dem sich immer Ionen befinden, kann ein Potentialverlauf wie oben dargestellt aussehen.

An der negativ geladenen Oberfläche (hier gezeigt an einer Partikel) haften sich Gegenionen aus dem umgebenden Medium (pink Schicht). Im weiteren Verlauf – der „diffusen Schicht“ – sammeln sich Ionen beider Sorten, die dann das Potential nach außen hin immer weiter abschirmen, bis es auf null abgefallen ist. Innerhalb dieser diffusen Schicht finden sich ortsgebundene und weiter außerhalb bewegliche Ionen.

Die Grenze zwischen ortsgebundenen und beweglichen Ionen wird die Grenzschicht bzw. Scherebene genannt. An dieser Scherebene wird das Potential sichtbar, das im Endeffekt für das Maß der Abstoßung wirksam ist, das „Zetapotential“. Und nur dieses ist gut messbar, zum Beispiel in einer Elektrophorese – Anordnung.

## Die Elektrophorese Messanordnung



Im elektrischen Feld  $E$  (= Spannung / Elektrodenabstand) bewegen sich die Teilchen durch die elektrostatische Anziehung mit der Geschwindigkeit  $v$  in Richtung der gegensinnig geladenen Elektrode. Die elektrophoretische Beweglichkeit  $\mu_e$  im elektrischen Feld  $E$  kann aus diesen beiden gemessenen Parametern berechnet werden.

$$\mu_e = v/E$$

Daraus wiederum wird dann das Zetapotential ( $z$ ) ermittelt. In wässrigen Medien gilt dafür die Smoluchowski – Gleichung.

$$\mu_e = \frac{ez}{4\pi\eta}$$

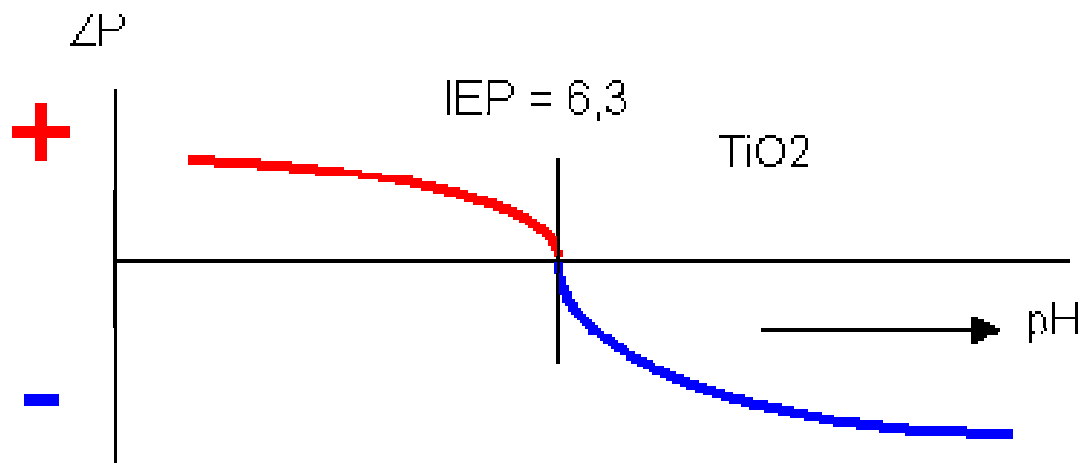
Die Viskosität  $\eta$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des umgebenden Mediums sind von der Temperatur abhängig. Bei 20° C kann man das Zetapotential (in mV) einfach mittels eines konstanten Faktors aus der elektrophoretischen Beweglichkeit (in  $\mu\text{m}/\text{V}/\text{cm}$ ) berechnen.

$$z = 13 \cdot \mu_e$$

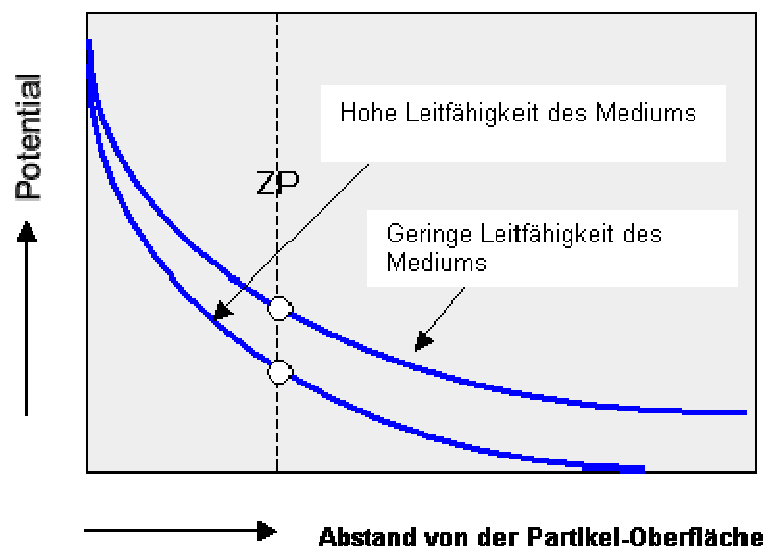
In der Praxis wird oft nur die elektrophoretische Mobilität verwendet und erst gar nicht auf Zetapotential umgerechnet.

## Einflüsse auf das Zetapotential - Isoelektrischer Punkt (IEP) und Ladungsnullpunkt

Das Zetapotential ist von der ionischen Umgebung abhängig. Bei anorganischen Stoffen, wie zum Beispiel  $\text{TiO}_2$  sind Höhe und Vorzeichen des Zetapentials vom pH - Wert abhängig. Eine pH - Titration ist in vielen Fällen ratsam, um den Bereich mit dem (absolut gesehen) höchsten Zetapotential zu finden oder den genauen isoelektrischen Punkt (IEP).



Nicht spezifisch adsorbierende Ionen des Mediums tragen zu einer Minderung des Zetapentials bei, während spezifisch adsorbierende Ionen des Mediums auch den IEP verschieben. Diese Phänomene wirken umso stärker, je höher die Konzentration des umgebenden Elektrolyten ist.



Gegensinnig geladene Makromoleküle (Polyelektrolyte) können mit den Partikeln Komplexe bilden und so zur Polyelektrolyt - Titration verwendet werden, bis der Ladungsnullpunkt erreicht ist. Daraus wird die Gesamtladungsmenge gemessen. Man kann mit Polyelektrolyten auch eine Ladungsumkehr bewirken.

Mit diesen ionischen Einflüssen auf die Grenzfläche kann der elektrische Ladungshaushalt eingestellt werden, je nachdem welche Wechselwirkung mit Nachbarn erwünscht ist. Wirkt neben der rein elektrostatischen keine andere Kraft, so bleibt immer noch die Van der Waal'sche Kraft bestehen.

Sie ist in kurzer Reichweite stark anziehend.



Nähert sich das Zetapotential dem Nullpunkt (ob IEP oder Ladungsnullpunkt) dann überwiegt die Van der Waal'sche Anziehung und die Partikeln agglomerieren, koaleszieren, flocken, je nach Stoffart.



Ob ein Partikelsystem mehr oder weniger stabil dispergiert bleibt oder zum Zusammenballen neigt, hängt vom Verhältnis der Kräftepotentiale zueinander ab. Die Potentiale addieren sich. Die Wechselwirkung zwischen den Grenzflächen zweier Partikeln hängen von der Lage des benachbarten Teilchens bezüglich des Gesamtpotentialverlaufs ab. Ist die Abstoßung gering, kommt es zu Agglomeration oder zur Vernetzung zwischen den Partikeln.

## Anwendungen des Zetapotentials

### Stabilität

Will man Ablagerungen an Rohrleitungen in Getränkeanlagen vermeiden, ist ein möglichst hohes Zetapotential erwünscht, ebenso bei Dispersionen, die langzeit-stabil bleiben sollen. Einerseits kann man durch die Einstellung der Leitfähigkeit oder des pH-Wertes des umgebenden Mediums auf ein optimales Zetapotential hinwirken oder die Grenzfläche mit entsprechenden Polymeren belegen.

Gezielte Phasentrennung bei Recycling- und Fällungsverfahren.

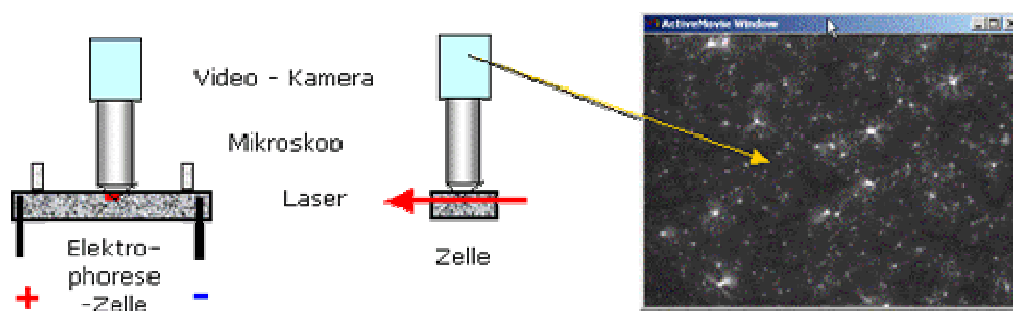
In Trennverfahren wird der isoelektrische Punkt oder der Ladungsnullpunkt eingestellt, um Phasen trennen zu können. Man nutzt die Flockung bzw. die Koaleszenz und die anschließende Sedimentation, Flotation oder das Brechen einer Emulsion zur Trennung der beiden Phasen.

## Wie misst man Zetapotential?

Wie oben schon angedeutet beschränken wir uns hier weitgehend auf die elektrophoretische Methode. Es geht darum, die elektrophoretische Geschwindigkeit zu bestimmen. Dafür gibt es zwei Methoden, die mikroskopische Beobachtung der Partikelbewegung im Dunkelfeld und die Geschwindigkeitsanalyse auf Basis des Laser - Doppler - Effektes.

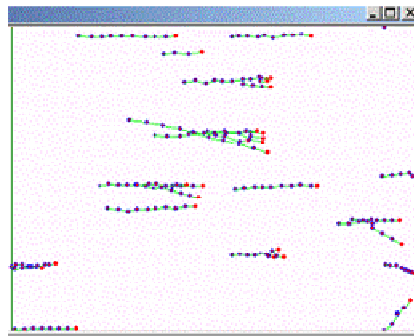
Die Mikro-Elektrophorese unter dem Laser - Streulichtmikroskop, gekoppelt mit Video Bildanalyse.

Die Anordnung ist ähnlich wie in frühen Zeiten der Kolloidchemie. Jedoch sind einige Verbesserungen hinzugekommen: Der Laser sorgt für eine gute Beleuchtung der Partikel. Wenn früher mit dem Weißlichtmikroskop nur bis zu einigen  $\mu\text{m}$  Größe gemessen werden konnte, so ist es jetzt möglich 100 nm - Partikel im Mikroskop (!) sichtbar und für die Messung nutzbar zu machen.



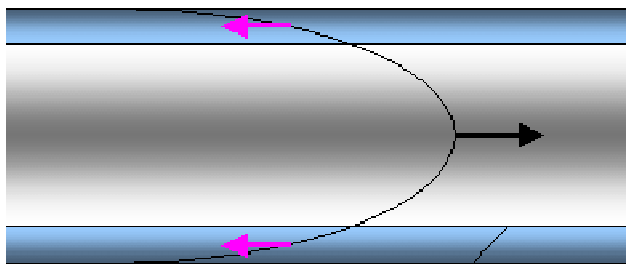
**Laser - Streulicht - Mikroskop** mit Video Bildanalyse zur Auswertung des Geschwindigkeitshistogramms. Einstrahlung des Lasers in Fokusebene und quasistationärer Schicht. Die so beleuchteten Teilchen leuchten so stark, dass 100 nm große Teilchen noch sichtbar werden.

Die Bildanalyse - Methode ist dann von großem Nutzen, wenn die Proben schwierig zu messen sind und man genau Bescheid wissen möchte, was in der Zelle passiert. Gibt es eine Drift in der Zelle - Konvektion, Schlieren, Reflexe oder Sedimentation? ... „Seeing is believing“ hilft Gewissheit zu erlangen.



**Links im Bild:**  
Automatische Auswertung  
der Partikelbahnen

Neben der automatischen Auswertung der Geschwindigkeitsverteilung ist eine Einzelmessung für jedes Partikel, das vom Benutzer ins Visier genommen wird, möglich. Diese Einzelpartikelmessung wird immer dann angewendet, wenn die Probe sehr wenig Partikel aufweist (Grundwasser) oder wenn andere Effekte wie z.B. Reflexe durch die Bildauswertung fehl interpretiert werden könnten. Selten, aber ab und zu, fallen Partikeln auf, z. B. durch eine besondere Form. Dann kann man über die Einzelauswertung diese Partikeln selektiv erfassen.



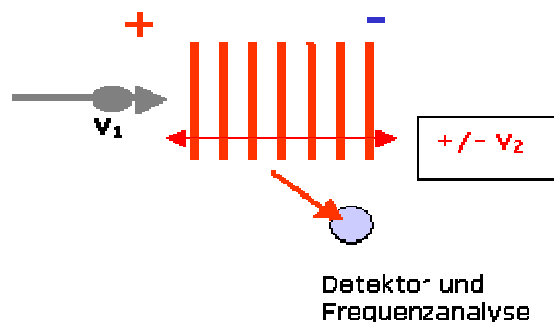
Quasistationäre Schicht. Elektroosmosebewegung - null, Umkehrung der Geschwindigkeitsrichtung,

Nachteil der Methode ist es, dass eine automatische Titration nicht leicht möglich ist und die Zelle auf die sogenannte quasi-stationäre Schicht eingestellt werden muss. In dieser Schicht ist die elektroosmotische Strömung null und die elektrophoretische Beweglichkeit tritt unmaskiert zu Tage. Wegen des starken Geschwindigkeitsgradienten in der quasistationären Schicht muss die Positionierung der Zelle auf etwa 5  $\mu\text{m}$

genau sein.

## Die Mikro – Elektrophorese, gekoppelt mit der Laser – Doppler – Anenometrie (LDA) (Geschwindigkeitsmessung)

Mit Hilfe des Lasers wird ein sich hin- und her bewegtes Hell-Dunkel-Strichgitter in der Dispersion erzeugt. Wenn das Teilchen das Muster durchschreitet, werden entsprechend der Relativgeschwindigkeit  $v_2 - v_1$  und dem Strichabstand am Detektor rhythmisch Lichtblitze aufgenommen. Diese werden nach der Frequenz ausgewertet und mit Kenntnis des elektrischen Feldes in die elektrophoretische Beweglichkeit und entsprechend in Zetapotential umgerechnet.



Vorteil dieser Methode ist es, dass sie am weitesten verbreitet und am leichtesten zu bedienen ist. Auch ist eine Titration leichter möglich. Durch weiter gehende Entwicklungen wurde es möglich, die optische Justierung auf die quasistationäre Schicht zu umgehen. Der für die Zetapotentialbestimmung geeignete Größenbereich erstreckt sich bis 10 nm. Deshalb ist die Methode für Proteine, Sole und viele andere feinen Kolloide zugänglich. In Verbindung mit der Photonenspektroskopie an der Brown'schen Bewegung der Teilchen kann mit derselben Messanordnung auch die Teilchengröße bestimmt werden.

Wie bei der Mikroskop-Methode ist es auch bei der LDA hinderlich, wenn durch zu hohe Leitfähigkeit Konvektion auftritt oder Reflexe und Schlieren vorhanden sind. Nur weiß man dort in der Regel nicht Bescheid, warum die Messungen nicht funktionieren.

## **Andere Messmethoden für das Zetapotential bzw. den elektrischen Ladungshaushalt einer Suspension.**

### **Akustophorese**

Durch akustische Einwirkung einer Ultraschallwelle auf die Dispersion wird eine Verschiebung der elektrischen Hülle eines Partikels bewirkt und als eine „elektro-akustische“ Responsfunktion gemessen. Daraus wird das Zetapotential errechnet. Als Vorteil der Methode wird angeführt, dass die Probe nicht verdünnt werden muss. Generell lässt sie sich für feste Partikeln ab 1% Stoffkonzentration aufwärts einsetzen. Durch Umrühren wird die Probe homogen gehalten. Eine Durchflusseinrichtung ist ebenfalls vorhanden. Für kleine Probemengen gibt es inzwischen auch eine eigene Messzelle. Eine Partikelgrößenbestimmung ist mit derselben Apparatur möglich. Zur Auswertung sind diverse Stoffkonstanten wie Dichte von Partikeln und Medium sowie Viskosität des Mediums und die Kompressibilität des Mediums erforderlich.

### **pH- und Polyelektrolyt – Titration mit dem zum Zetapotential verwandten Strömungspotential**

Interessant ist die einfache Methode der pH- oder Polyelektrolyt – Titration zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes bzw. des Gesamtladungshaushaltes einer Dispersion. Das Strömungspotential, das dem Zetapotential proportional ist, wird nur als Anzeigeparameter genutzt. Als Ergebnis dient der Verbrauch, bis das Potential zu Null titriert ist. Das Resultat für die Gesamtladung ist in  $\mu\text{Cb}/\text{Gramm}$  Probe erhältlich. Es hängt wegen des Verhältnisses Volumen zu Oberfläche von der Teilchengrößenverteilung ab. Ändert sich diese nicht wesentlich, bietet diese Technik eine einfache Vergleichsmöglichkeit für den Ladungshaushalt einer Probe. Die Zudosierung von Polyelektrolyten kann damit gesteuert werden. Während die Elektrophorese - Methoden bei etwa 1-3 mS/cm eine Obergrenze in der Leitfähigkeit finden, kann die Strömungspotentialmethode bis über 20 mS/cm verwendet werden.

Der Bereich der Stoffkonzentrationen erstreckt sich von 100 ppm bis etwa 30%, wobei die Grenzen immer stoffabhängig sind. Auch Polyelektrolyt –Moleküle lassen sich damit messen.

Mit Hilfe des Strömungspotentials kann auch Zetapotential von Fasern und blattförmigen Proben bestimmt werden.

## Schlussbemerkung

Welche von den oben erwähnten Methoden zur Anwendung kommt, hängt von der Anwendung und der Aufgabenstellung des Kunden ab. Im Papierbereich hat sich das Strömungspotential durchgesetzt. Bei Keramikslurries findet man die Akustophorese, weil die Anwender in diesem Sektor nicht verdünnen möchten. Bei Pigmenten, Kunststoffdispersionen, pharmazeutischen Produkten, Proteinen und Solen zum Beispiel findet überwiegend die LDA – Elektrophorese - Methode Anwendung. Wenn es auf die genaue Zudosierung von Hilfsmitteln ankommt, wird die Titration mit Hilfe des Strömungspotentials angewendet. Dies betrifft Recycling – Verfahren oder online – Beschichtungsvorgänge. Das Laser – Streulichtmikroskop mit Bildauswertung findet man in der Forschung und bei allen Anwendungen, wo es nur um sehr wenige einzelne Partikeln geht oder generell, wo alle anderen Methoden Zweifel erregen.