

# 电声效应在测定胶粒性质中的应用

李燕

(晋东南师范专科学校生化系 046011)

**摘 要** 将电声效应应用于测定胶粒性质是一项新的研究,电声效应包括两种效应,即 CVP 和 ESA 效应。综述了这两种效应的产生机理及相互关系,并指出对于具有薄双电层的胶粒而言,通过测量 ESA 声波信号可以推导胶粒动力淌度,从而确定胶粒的大小和电荷。最后指出电声效应在测定胶粒性质方面有广阔的应用前景。

**关键词** 电声效应 胶粒性质 胶粒大小和电荷

## Application of Electroacoustic Effects in the Determination of Particle Properties

LI Yan

(JinDongNan Teachers College 046011)

**Abstract** Determination of particle properties from electroacoustic effects is a new technique. The two effects of measurements that are possible, They are colloid vibration potential(CVP) and electrokinetic sonic amplitude(ESA). The physical mechanisms that give rise to these effects and their reciprocal relation were summarized. For spherical particles with thin double layers, their dynamic mobility from which the size and charge of particles determined can be formulated from the ESA signal. Electroacoustical method is a powerful tool for studying the electric properties of interfaces and colloidal stability.

**Key words** Electroacoustic effects, Particle properties, Size and charge of particles, Colloid vibration potential (CVP), Electrokinetic sonic amplitude(ESA)

胶粒大小和电荷是胶体的两个重要性质,它们影响着胶体的许多特性。比如,油漆、墨水及涂料的颗粒大小决定了它们的透明度;陶瓷的颗粒大小决定其硬度;粒子的电荷则对流体性质和胶体的稳定性有强烈影响。尽管现有许多技术用于测定胶粒大小和电荷,例如电泳和微电泳法,但它们都局限于极稀的悬浮液。本文综述了一种可用于测定胶体性质的新方法——电声方法,它可用于任意浓度的悬浮液,在国外与此相应的测试仪器已被研制出。本文着重在电声理论的基础上,以美国的 AcoustoSizer 测定仪为例,说明了如何用 ESA 信号来测定粒子的大小和  $\zeta$  电位,并对其发展前景作了展望。

将电声效应应用于测定胶粒的电荷是古老而又新颖的方法。早在 1933 年 Debye<sup>[1]</sup>就曾预言,当声波通过电解质时,可以产生交变的电压,并称之为“离子振动电势”。随后, Rutgers 等<sup>[2]</sup>又在胶体体系中发现了上述现象,即 CVP 现象, Booth<sup>[3]</sup>对此作了理论推导。80 年代 Oja<sup>[4]</sup>等又发现了与 CVP 效应相反的另一种电声效应,ESA 效应。1988 年, O'Brein<sup>[5]</sup>指出,电声效应可用

于测定胶粒的动力淌度。

## 1 粒子电荷

电声效应之所以产生是因为胶粒带电。电荷的来源主要有<sup>[6]</sup>：电离、离子吸附和晶格取代。一般而言，粒子的带电情况主要决定于粒子表面性质而非其内部性质。

胶粒所带电荷可以靠改变胶体电解质中“决定电势离子”的浓度而得以控制。比如，若胶粒表面有酸性或碱性基团，那么，氢离子就是决定电势离子。表面电荷也就可以通过调节 pH 而得以控制。

对于整个胶体溶液而言，胶粒表面所带电荷被周围溶液中电量相等而异号的离子所平衡显电中性。这些离子本身由于热运动而在胶粒附近运动形成一扩散层，它和微粒表面的电荷层构成了“双电层”。扩散层的厚度是电力学和热力学二者平衡的结果。扩散层内的电荷密度随其离表面的距离呈指数下降<sup>[7]</sup>，下降的快慢由  $\kappa$  的大小决定， $\kappa^{-1}$  即为 Debye 长度，或双电层厚度。它可通过下式得到<sup>[8]</sup>：

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum n_{i0} z_i^2 e^2}{\epsilon k T}} \quad (1)$$

式(1)中  $n_{i0}$  是溶液中  $i$  种离子在溶液内部的浓度； $z_i$  为其价数， $\epsilon$  为介质的介电常数。对于 25℃ 的 1-1 价电解质水溶液而言：

$$\kappa^{-1} = 0.3074 / \sqrt{c} \text{ (nm)} \quad (2)$$

式(2)中  $c$  是离子浓度，单位为 mol/L。因此，若电解质浓度为 0.001mol/L，双电层的厚度为 10nm；若电解质浓度为 0.1mol/L，双电层的厚度为 1nm。

## 2 ESA 和 CVP 效应

电声效应包括两种情况：由电场产生声波(ESA)和由声波产生电场及电流(CVP)。这里对它们产生的机理作一简要介绍。

ESA 效应的产生源于粒子带电。当交变电压作用于胶体时，带电的胶粒便会在两电极间来回移动，周围的液体对其将有阻力影响，这种阻力便以声波的形式从粒子表面传播出来，所有粒子产生声波的叠加，形成超声波，其振幅就是电动声振幅 ESA。

CVP 效应则相反。声波的存在可以引起颗粒和液体的来回移动，若两者密度不同，就会有相对移动。相对于微粒而言，液体以声波的频率在其周围来回振动，此时就会引起双电层的变形。每一个微粒和它的双电层就可以看作一可变的电偶，所有粒子的叠加便可产生宏观的电场。在声波作用范围内的任意两点间测得的断路电压即被称为胶体振动电势 CVP。

## 3 ESA 和 CVP 的大小

胶体振动电势 CVP 和电动声振幅 ESA 是电声方法测定的两个重要参量。前者是每单位超声波速所产生的电势，单位为(Vs/m)；后者是每单位场强所产生的声压，单位为(Pa/mV)。实验表明两者的数值都很小：若悬浮液中粒子的体积分数为 0.05，密度为 2g/cm<sup>3</sup>，由 100V/cm 的电场产生的声压大小为 10.13Pa；同种颗粒由 1.01×10<sup>4</sup>Pa 压强的声波产生的电压仅为 1mV。

或许正是由于测量如此微小的信号有一定难度，而使得在发现 CVP 效应后的几十年时间

里, 这一现象都未被很好地应用。但值得可喜的是在过去的十几年, 能用于精确测定上述信号的仪器已被研制出来, 如美国的 AcoustoSizer 装置。

#### 4 电声效应的测定

本文以 AcoustoSizer 测定仪为例来说明电声效应的测定。图 1 所示为 AcoustoSizer 测定池的简图。

被测胶体置于测量杯中, 与两平行电极接触, 此外, 杯中还应测定 pH、温度、电导率的仪器以及由电脑系统控制的滴定管, 此处均省略。两电极分别与玻璃延迟杆相连。脉冲式的交变电压输入电极通过胶体可产生声波, 声波再沿玻杆经能量转换器后被检测。

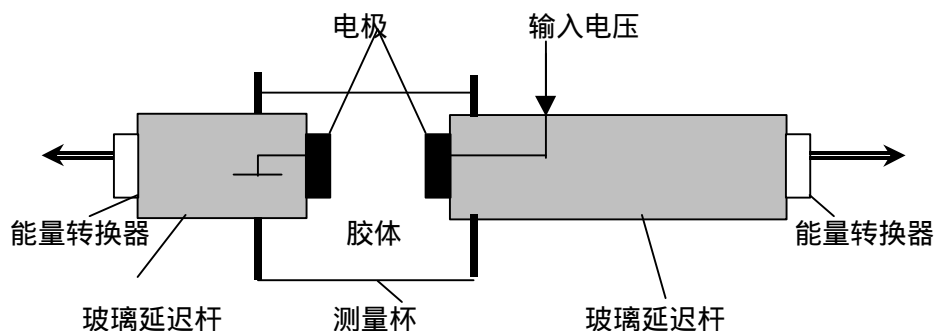


图 1 AcoustoSizer 测定池

由于测得的 ESA 信噪比大于 CVP 信噪比, 所以上述仪器常用于测定 ESA 信号。信号处理系统可将其转变为傅立叶变换式, 计算机记录数据。AcoustoSizer 测定仪可用于 300kHz~11MHz 范围内 13 个频率的脉冲测定<sup>[9]</sup>。

#### 5 ESA 和 CVP 的关系

尽管 ESA 和 CVP 产生的原因不同, 前者是由于离子的运动, 后者源于双电层的变形。但二者有如下关系<sup>[10]</sup>:

$$V_{\text{ESA}} = zV_{\text{CVP}} \quad (3)$$

式(3)中  $V_{\text{ESA}}$  是能量转换器中输出的电压值(傅立叶变换式)与输入电压值的比值;  $V_{\text{CVP}}$  是通过声波产生的电压值与输入转换器欲产生声波的电压值之比。Z 是能量转换器与池电阻抗的比值。

从上述关系式可以看出, 如果 Z 大于 1,  $V_{\text{ESA}}$  将大于  $V_{\text{CVP}}$ , 在水为介质的悬浮液中正是如此。即测定中 ESA 的信噪比强于 CVP 的信噪比, 因此, 实验中多通过 ESA 信号测定胶粒性质。

#### 6 胶粒大小和 $\zeta$ 电位的测定

ESA 信号与胶粒的大小和  $\zeta$  电位密切相关, 故这些数值可通过从测得的 ESA 信号中推导出。这需要两步工作: 首先要从 ESA 计算出动力淌度, 再利用动力淌度确定粒子大小和电荷。

##### 6.1 从 ESA 测定动力淌度 $\mu_D$

首先, 先了解动力淌度的概念。若将胶体置于一交变的电场中, 胶粒便以正弦方式来回振动。电场变化的频率( $\omega$ )越高, 惯性作用的影响越明显, 到一定程度, 粒子的相变会滞后于电场

的变化, 若用  $E \cos \omega t$  表示场强, 胶粒的速度便以  $v \cos \omega (t - \Delta t)$  表示, 这里  $\Delta t$  是胶粒速度相变落后于场强相变的时间间隔。如果场强较小, 对于球形颗粒, 速度振幅  $v$  与场强振幅  $E$  成正比, 而时间间隔  $\Delta t$  与  $E$  无关。故动力淌度是一复量, 它由下式定义<sup>[9]</sup>:

$$\text{mag}(\mathbf{m}_b) = v/E \quad \arg(\mathbf{m}_b) = -\omega \Delta t \quad (4)$$

这里  $\text{mag}$  和  $\arg$  分别表示动力淌度的大小和幅角 (用弧度表示)。

ESA 信号不仅与动力淌度有关, 也与仪器结构有关。在 AcoustoSizer 测定仪中, 电极的大小远远大于声波波长, ESA 信号可以由下式得到<sup>[11]</sup>:

$$\text{ESA} = C f \frac{\Delta r}{r} < \mathbf{m}_b > Z \quad (5)$$

式(5)中  $f$  为胶体中颗粒的体积分数,  $r$  为液体密度,  $r + \Delta r$  为胶粒密度,  $C$  是仪器常数, 与能量转换器和信号处理系统有关,  $< \mathbf{m}_b >$  是粒子平均动力淌度,  $Z$  为玻璃杆及胶体的声抗。上式中 ESA 也为一个复量, 大小等于用于测定电声信号的电压传感器的输出电压振幅, 幅角为此正弦信号的位相。在 AcoustoSizer 测定仪中,  $Z$  可由专门的声学仪器测定,  $C$  可由校准装置确定。因此, 对于一已知  $f$  和  $\Delta r$  的胶体,  $\mathbf{m}_b$  便可由式(5)中测得的 ESA 而得以确定。

## 6.2 从动力淌度测定胶粒大小和电荷

对于具有较薄双电层的球形颗粒, 其动力淌度可用下式表示<sup>[5]</sup>:

$$\mathbf{m}_b = e \frac{Z}{h} G \quad (6)$$

这里  $e$  和  $h$  分别是液体的介电常数和粘度,  $G$  是  $(\omega a^2 / \nu)$  的函数, 其中  $a$  是颗粒的半径,  $\omega$  是交变电压的频率,  $\nu (= h/r)$  是液体的动力学粘度。若用  $a$  表示  $e a^2 / \nu$ , 函数  $G$  则可表示为<sup>[11]</sup>:

$$G(a) = \frac{1 + (1+i)\sqrt{\frac{a}{2}}}{1 + (1+i)\sqrt{\frac{a}{2}} + i(a/9)(3 + 2(\Delta r/r))} \quad (7)$$

数值  $G$  的大小反映了惯性作用的影响: 在低频时, 即  $\omega a^2 / \nu \ll 1$  时,  $G \approx 1$ , 上式便成为求解电泳淌度的 Smoluchowski 公式, 此时,  $\mathbf{m}_b$  仅仅依赖于  $\zeta$  而不依赖于粒子大小; 若  $\omega a^2 / \nu$  增大到一定程度时, 惯性作用加强, 使得  $\mathbf{m}_b$  值减小, 粒子运动落后, 产生相差, 这个相差只决定于粒子大小; 若  $\omega a^2 / \nu$  值再加大将使得  $\mathbf{m}_b$  消失, ESA 信号太弱以至于不能测定。

从上述讨论可知, 若  $\omega a^2 / \nu$  太大或太小, 都不能由 ESA 测定粒子大小, 因此, 由 ESA 信号测定的粒子大小范围受电压变化频率范围所限制。AcoustoSizer 测定仪所要求的频率范围允许测定的粒子半径为 0.1 到 10  $\mu$ 。对于半径小于 0.1  $\mu$  的粒子, 由于其惯性作用太小, 不能测出起粒径而只能测定  $\zeta$  值。在允许测定范围内, 从动力淌度  $\mathbf{m}_b$  测定粒子大小和  $\zeta$  电位实际上也就变得比较简单。因为  $\mathbf{m}_b$  的幅角不依赖于  $\zeta$  而只与粒子大小有关, 故可以由其求出胶粒大小, 再由  $\mathbf{m}_b$  的大小求出  $\zeta$  电位值。AcoustoSizer 测定仪中的计算机也正是基于这一原理而应用相应软件去求解两者的。

## 7 电声测定的发展

胶粒的大小和电荷是胶体的两个重要性质。电声方法用于测定胶粒性质有其独特的优点,使其应用倍受青睐。首先,它能同时得到微粒大小分布(PSD)情况和 $\zeta$ 电位,而其它方法,比如沉降法只能得到颗粒分布情况,电泳法只能得到 $\zeta$ 电位;其次,可以对较浓体系进行测定,微电泳法等许多测定技术都局限于较稀的分散体系,且要求粒子的体积分数 $\leq 0.01\%$ ,而电声法可以在10%内的任意浓度进行测定。

将电声效应用于测定胶粒性质是新近发展的技术,也有许多方面有待完善:(1)目前还没有精确的理论用于测定粒子体积分数大于10%的体系;(2)恒定的 $\zeta$ 电位的限制。上述公式均在假定所有颗粒的 $\zeta$ 电位相等的基础上推导。这种假设对于双电层厚度远远小于粒子半径的单分散体系成立,但对于极小的胶粒或非水体系的测定就有不确定性,尤其对于测定多组分的混合体系,比如陶瓷淤浆将就不合适了;(3)双电层模型的局限。目前,电声理论在一定程度上简化了双电层模型,用的较广的是Gouy-Chapman双电层模型,在此通常把表面电导忽略,但当颗粒表面有表面活性剂时此模型不适用;(4)热损耗为零的限制。此电声理论忽略了压力波对电声效应的贡献,从声学理论可知在声场中,分散的颗粒既可产生压力波也可产生剪切波<sup>[12]</sup>,而此处只考虑了剪切波而忽略了压力波,而后者也会引起衰减的热损失<sup>[12~15]</sup>,尽管对于水相中不导电的刚性颗粒这种忽略可以成立,但对于水相中导电的颗粒或非刚性颗粒或非水介质去研究电声效应,就会产生严重偏差。综上所述,要想使电声效应的理论更好地应用,还要在上述一些方面做出努力。

### 参考文献

- [1] Debye P. J. Chem. Phys., 1933, 1:13.
- [2] Rutgers A. Physica, 1938, 5:674.
- [3] Booth C, Enderby. J. Proc. Phys. Soc., 1957,208:35.
- [4] Oja T, Petersen G L, Cannon D W. USP: 4 497 208,1985.
- [5] O' Brien R W. J. Fluid Mech., 1988, 190:71.
- [6] 郑树亮, 黑恩成. 应用胶体化学. 上海:华东理工大学出版社, 1996:50.
- [7] Hunter R J. Zeta Potential in Colloid Science. New York: Academic Press, 1981.
- [8] 顾惕人, 李外郎, 马季铭 等. 表面化学. 北京: 科学出版社, 1994:135.
- [9] O' Brien R W, Cannon D W, Rowlands W N. J. Colloid Sci., 1992, 150:158.
- [10] O' Brien R W. J. Fluid Mech., 1990,212:81.
- [11] Carasso M L, Rowlands W N, O' Brien R W. J. Colloid and Interface Sci., 1997, 193:200.
- [12] Allegra J R, Hawley S A. J. Acoust. Soc. Am., 1972, 51:1545.
- [13] McClements D J. Adv. Colloid Interface Sci., 1991, 37:33.
- [14] Epstein P S, Carhart R R. J. Acoust. Soc. Am., 1953, 25:553.
- [15] Harker A H, Temple J A G. J. Phys. D:Appl. Phys., 1988, 21:1576.