

Zeta 电位计算过程中 Henry 函数的优化表达式

秦福元¹, 刘 伟¹, 王文静¹, John C. Thomas^{1,2}, 王雅静¹, 申 晋¹

¹ 山东理工大学 电气与工程学院, 山东 淄博, 255049;

² Group Scientific Pty Ltd., 南澳大利亚州, 葛兰许 5022

摘要 利用电泳光散射法可以确定带电颗粒的电泳迁移率,由电泳迁移率计算颗粒的 Zeta 电位需要准确确定 Henry 函数的数值。为此,利用最小二乘法对精确 Henry 函数值进行拟合,获得优化 Henry 函数表达式;基于 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型理论,求解不同浓度、不同类型电解质溶液中颗粒的双电层厚度,从而获得准确的颗粒半径 a 与双电层厚度 k^{-1} 的比值 ka ;最后利用优化的函数表达式获得准确的 Henry 函数值。使用该方法分别计算 4 种不同浓度电解质下颗粒的 Zeta 电位,实验结果表明,利用优化的 Henry 函数可以有效提高颗粒 Zeta 电位的计算精度,计算结果的相对误差小于 1.0%。

关键词 散射; Henry 函数; 最小二乘法; Zeta 电位; 双电层

中图分类号 O436.2 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.1029003

An Optimal Expression for Henry Function for the Calculation of Zeta Potential

Qin Fuyuan¹, Liu Wei¹, Wang Wenjing¹, John C. Thomas^{1,2}, Wang Yajing¹, Shen Jin¹

¹ College of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;

² Group Scientific Pty Ltd., Grange, South Australia 5022, Australia

Abstract The electrophoretic mobility of a charged particle can be determined using the electrophoretic light scattering method. To accurately determine the particle's Zeta potential from the mobility requires the use of Henry function. An optimal expression for Henry function can be fitted by using the least squares algorithm. The thickness of the electric double layer in different concentrations and different types of electrolyte can be calculated using the Gouy-Chapman-Stern double layer model. An accurate value of ka is obtained, here k^{-1} is the thickness of the double layer and a is the particle radius. The value of ka can be used in the optimal expression to determine an accurate value of Henry function. The particle's Zeta potentials for four different concentrations are measured using this approach. The experimental results show that the optimal Henry function can be used to improve the calculation precision of particle's Zeta potential, and the relative error of the calculation results is less than 1.0%.

Key words scattering; Henry function; least squares algorithm; Zeta potential; electric double layer

OCIS codes 290.5850; 290.5870; 300.6330

1 引 言

分散在液体中的颗粒做电泳运动时,固定吸附层和部分溶剂分子会随之一起移动,与液体之间形成滑动面,定义滑动面与液体内部电位差为 Zeta 电位^[1]。Zeta 电位是衡量胶体稳定性的重要参数,其绝对值越高,表明颗粒间的静电排斥力越大,胶体越稳定;反之,胶体越不稳定。因此,Zeta 电位的测量对确定和调节胶体系统的稳定性具有重要意义。但滑动面是一个假想面,Zeta 电位无法直接测量,使用电泳光散射的方法,可以测量出带电颗粒在电场中的电泳速度,进而计算出其电泳迁移率^[2]。研究表明,颗粒的 Zeta 电位与

收稿日期: 2017-05-17; 收到修改稿日期: 2017-07-06

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2016EL16)

作者简介: 秦福元(1992—),男,硕士研究生,主要从事电泳光散射技术方面的研究。E-mail: qfy8023@126.com

导师简介: 刘 伟(1971—),男,博士,副教授,主要从事动态光散射纳米颗粒测量技术方面的研究。

E-mail: weikey@sdut.edu.cn (通信联系人)

其电泳迁移率间存在着正比例关系,比例系数为 Henry 函数,只有确定了 Henry 函数的数值,才可以计算出确切的颗粒 Zeta 电位,因此,准确确定 Henry 函数对测量 Zeta 电位极其重要。

1921 年, von Smoluchowski^[3]考虑了电渗,假设电场均匀且平行于颗粒表面,双电层厚度远远小于颗粒的半径,即 $ka \gg 1$,得出近似比例系数为 1.5。1924 年, Hückel^[4]针对双电层厚度远远大于颗粒半径的情况,即 $ka \ll 1$,得出近似比例系数为 1.0。1931 年, Henry^[5]发现并解决了颗粒使电场变形的问题,分别建立了 $ka < 1$ 和 $ka > 1$ 两种情况下的 Henry 函数。但是, Henry 没有考虑颗粒周围电场变形失真导致的弛豫效应,因此,当 $ka \approx 1$ 时,比例系数的相对误差高达 100%。1950 年, Overbeek^[6]考虑到 $ka \approx 1$ 时,电场力、摩擦阻力、电泳阻滞和弛豫效应大小相等,对 Henry 函数做出了改进,并分别得出了对称和非对称电解质电泳迁移率与 Zeta 电位的表达式。结果显示,当 Zeta 电位较高或 $0.2 < ka < 50$ 时,改进 Henry 函数的近似结果都过度补偿了弛豫效应。1966 年, Wiersema 等^[7]解决了 Overbeek 近似微分方程造成弛豫效应过度补偿的问题,得到了更加精确的比例系数,但是其处理过程过于复杂冗长。1978 年, O'Brien 等^[8]基于 Wiersema 理论,考虑了颗粒之间力的平衡关系,推导出一系列耦合非线性偏微分方程。1983 年, Ohshima 等^[9]根据 O'Brien 和 White 理论,推导出了一个半经验公式,在 $ka > 10$ 时,其相对误差不大于 3%。

本文利用最小二乘法对精确 Henry 函数值进行拟合,获得优化 Henry 函数表达式,并在 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型^[10]的基础上,给出双电层厚度的计算方法,从而获得准确的 ka 值,以便求解 Henry 函数,从而使所计算的颗粒 Zeta 电位更精确。

2 Henry 函数的优化近似表达式

电泳光散射方法测量颗粒的电泳速度后,电泳迁移率可以通过电泳速度计算出来,而 Zeta 电位的计算与双电层模型有关,选择的双电层模型不同,计算得到的 Zeta 电位就不同。应用 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型进行分析,对于刚性球体颗粒,其电泳迁移率与 Zeta 电位的表达式可表示为

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} f(ka), \quad (1)$$

式中 ζ 为颗粒的 Zeta 电位, μ 为颗粒电泳迁移率, ε_0 为真空介电常数, ε_r 为电解质溶液相对介电常数, η 为电解质溶液黏度, $f(ka)$ 为 Henry 函数, ka 表示颗粒半径 a 与双电层厚度 k^{-1} 之比。

带电颗粒在电场力作用下运动,同时,作用在颗粒上的液体黏滞力阻止颗粒运动;颗粒表面双电层中的反离子向着电场力反方向移动,产生电泳阻滞力;电场导致颗粒周围离子氛中心落后于颗粒中心,产生的弛豫效应进一步阻止颗粒的运动^[11]。当这 4 个力处于平衡状态时,颗粒在液体中以恒定速度运动。但是,电泳阻滞力和弛豫效应对双电层厚度的影响难以准确确定,也导致 Henry 函数无法准确确定。

Henry^[5]根据颗粒使电场变形的条件,给出了 Henry 函数的分段表达式

$$f(ka) = 1 + \frac{(ka)^2}{16} - \frac{5(ka)^3}{48} - \frac{(ka)^4}{96} + \frac{(ka)^5}{96} - \left[\frac{(ka)^4}{8} - \frac{(ka)^6}{96} \right] \exp(ka) E_n(ka), \quad ka < 1, \quad (2)$$

式中 $E_n(ka)$ 是 n 阶积分形式, $E_n(ka) = (ka)^{n-1} \int_{ka}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t^n} dt = a^{n-1} \int_a^{\infty} \frac{\exp(-ka)}{a^n} da$ 。

当 $ka \rightarrow 0$ 时, $f(ka) = 1$, 即 Hückel 近似,此时 $\mu = 2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta / 3\eta$ 。

$$f(ka) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2ka} + \frac{75}{2(ka)^2} - \frac{330}{(ka)^3} + \dots, \quad ka > 1. \quad (3)$$

当 $ka \rightarrow \infty$ 时, $f(ka) = 1.5$, 即 Smoluchowski 近似,此时 $\mu = \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta / \eta$ 。

一般情况下,被测颗粒的 $ka \gg 1$,故通常采用 Smoluchowski 近似;当颗粒半径及浓度都很小时,才会出现 $ka \ll 1$ 的情况,故 Hückel 近似应用较少,但适用于非极性溶液中颗粒 Zeta 电位的测量;当 $1 < ka < 20$ 时,上述两个分段表达式所求得的 $f(ka)$ 值误差较大, Henry 函数不再适用。

为了解决这一问题, Wiersema 等^[7]根据 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型以及颗粒在溶液中的受力情况,推导了颗粒电泳迁移率和 Zeta 电位的精确微分方程,得到精确的 Henry 函数值

$$f(ka) = \frac{E}{y}, \quad (4)$$

式中 $E=3\eta e\mu/(2\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$, $y=e\zeta/(k_B T)$, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, e 表示元电荷。Wiersema 等式计算过程极为复杂, 为了简化 Henry 函数的求解过程, Ohshima^[12] 根据基本电动力学公式及边界条件, 采用试错法得到近似 Henry 函数的表达式

$$f(ka) = 1 + \frac{1}{2[1 + \delta/(ka)]^3} = 1 + \frac{1}{2\{1 + 2.5/\{ka[1 + 2\exp(-ka)]\}\}^3} \quad (5)$$

式中 $\delta=b_1/[b_2+b_3\exp(-ka)]$, 三个参数 $b_1=2.5, b_2=1, b_3=2$ 。通过比较 Ohshima 推导的近似 Henry 函数与 Wiersema 计算的精确 Henry 函数值发现, 试错法对 δ 表达式形式的确定具有重要意义, 但是三个参数的确定依然存在较大的主观性, 导致当 $1 < ka < 100$ 时, 其相对误差最大为 3%。在 Ohshima 推导的基础上, 使用最小二乘曲线拟合算法^[13] 对 Wiersema 计算的精确 Henry 函数值进行拟合, 通过寻找数据的最佳匹配, 确定 δ 表达式中三个参数的最优解分别为 $b_1=2.8, b_2=0.9, b_3=1$, 得到优化 Henry 函数表达式, Henry 函数值更接近精确值。利用不同 Henry 函数表达式得到的曲线如图 1 所示。

$$f(ka) = 1 + \frac{1}{2\{1 + 2.8/\{ka[0.9 + \exp(-ka)]\}\}^3} \quad (6)$$

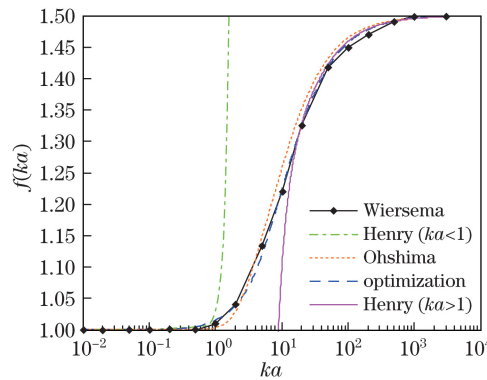


图 1 不同 Henry 函数得到的曲线

Fig. 1 Curves obtained by different Henry functions

由图 1 可以看出, 当 $ka < 1$ 或 $ka > 20$ 时, 本文优化 Henry 函数与 Henry 推导出的分段函数基本重合; 在 $1 \leq ka \leq 20$ 范围内, 本文优化 Henry 函数与 Wiersema 得到的精确 Henry 函数值基本重合, 故得到的优化 Henry 函数表达式可以适用于所有的 ka 取值。不同 Henry 函数的误差对比如表 1 所示。

表 1 不同 Henry 函数的误差对比

Table 1 Comparison of the errors of different Henry functions

ka	Wiersema	Ohshima		Optimization	
	$f(ka)$	$f(ka)$	Error / %	$f(ka)$	Error / %
0.01	1.000	1.000	0	1.000	0
0.1	1.000	1.001	0.1	1.000	0
0.2	1.000	1.003	0.3	1.001	0.1
0.5	1.000	1.014	1.4	1.005	0.5
1	1.009	1.034	2.5	1.015	0.6
2	1.040	1.064	2.3	1.038	0.2
5	1.134	1.150	1.4	1.118	1.4
10	1.220	1.256	3.0	1.222	0.2
20	1.325	1.351	2.0	1.324	0.08
50	1.418	1.432	1.0	1.417	0.07
100	1.450	1.464	1.0	1.456	0.5
200	1.470	1.482	0.8	1.477	0.5
500	1.490	1.493	0.2	1.491	0.07
1000	1.500	1.496	0.3	1.495	0.3

由表 1 可以看出,当 $ka \ll 1$ 时, Henry 函数值可以近似取值为 1; 当 $ka > 1000$ 时, Henry 函数值可近似取值为 1.5。优化 Henry 函数比 Ohshima 推导的近似 Henry 函数精确度高, 相对偏差小于 1.5%, 因此, 在颗粒电泳迁移率相同的情况下, 依据优化 Henry 函数计算的颗粒 Zeta 电位更接近真实值。

3 参数 ka 的确定

依据优化 Henry 函数计算 $f(ka)$ 的值, 就必须先确定 ka 的值。假设颗粒为刚性球体带电颗粒, 其半径 a 可由动态光散射法测量得到, 双电层厚度 k^{-1} 可表示为^[14]

$$k^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{\sum_{i=1}^N z_i^2 e^2 n_i^\infty} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

式中 n_i^∞ 为溶液浓度, z_i 为离子化合价。如果胶体中只含有一种电解质, 双电层厚度可简化为

$$k^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2000 e^2 I \cdot N_A} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

式中 N_A 表示阿伏伽德罗常数, I 表示离子强度。因此, 双电层厚度与离子强度有关, 离子强度越大, 双电层厚度越小; 反之, 双电层厚度越大。离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum n_i z_i^2, \quad (9)$$

式中 n_i 为离子浓度, z_i 为离子化合价。表 2 给出了电解质溶液浓度为 c 时, 不同电解质类型的离子强度表达式。

表 2 不同电解质类型的离子强度表达式

Table 2 Expressions of ionic strength for different types of electrolyte

Type of electrolyte	Ionic strength
1:1	$I = \frac{1}{2}(c \times 1^2 + c \times 1^2) = c$
1:2 or 2:1	$I = \frac{1}{2}(2 \times c \times 1^2 + c \times 2^2) = 3c$
2:2	$I = \frac{1}{2}(c \times 2^2 + c \times 2^2) = 4c$
1:3 or 3:1	$I = \frac{1}{2}(3 \times c \times 1^2 + c \times 3^2) = 6c$
3:3	$I = \frac{1}{2}(c \times 3^2 + c \times 3^2) = 9c$
2:3 or 3:2	$I = \frac{1}{2}(3 \times c \times 2^2 + 2 \times c \times 3^2) = 15c$

由于带电颗粒不溶解于电解质溶液, 故计算离子强度时的离子不包括带电颗粒本身。表 3 所示为 25 °C 下, 不同浓度、不同类型电解质对应的双电层厚度^[15]。

表 3 不同浓度、不同类型电解质对应的双电层厚度

Table 3 Double layer thickness of different concentrations and different types of electrolyte

Type of electrolyte	Double layer thickness / nm						
	$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1:1	962	304	96.2	30.4	9.62	3.04	0.962
1:2 or 2:1	555	176	55.5	17.6	5.55	1.76	0.555
2:2	481	152	48.1	15.2	4.81	1.52	0.481
1:3 or 3:1	393	124	39.3	12.4	3.93	1.24	0.393
3:3	321	101	32.1	10.1	3.21	1.01	0.321
2:3 or 3:2	248	78.5	24.8	7.85	2.48	0.785	0.248

由表 3 可以看出,当 pH=7 时,在超纯水中,只存在 H⁺ 和 OH⁻ 离子,离子浓度为 10⁻⁷ mol·L⁻¹,双电层厚度为 962 nm。当加入浓度为 10⁻³ mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液时,双电层厚度减小为 9.62 nm。若颗粒粒径为 203 nm,由(8)式得到不同浓度、不同类型电解质下的 *ka* 曲线,如图 2 所示。

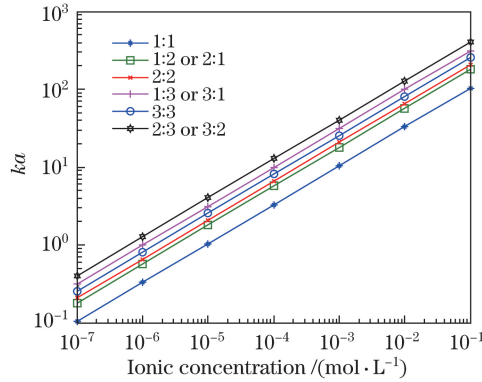


图 2 不同浓度、不同电解质类型下的球形颗粒对应的 *ka* 曲线

Fig. 2 *ka* curves for spherical particles of different concentrations and different types of electrolyte

由图 2 可以看出,相同类型的电解质,其 *ka* 值随电解质溶液浓度的升高而增大;相同浓度的溶液,电解质类型不同,其 *ka* 值也不相同。因此,电解质溶液浓度和电解质类型对 *ka* 值都有影响。图 2 可为所配制被测样品的 *ka* 值提供参考。

4 实验与数据分析

4.1 待测样品的制备

将质量为 745, 74.5, 7.45 mg 的 KCl 溶解后分别转移到 100 mL 容量瓶中,再分别加入 0.02 mL 质量分数为 10% 的聚苯乙烯乳胶球标准颗粒(5020A, Duke, 美国)后加水定容,配置聚苯乙烯乳胶球体积质量为 0.02 mg·mL⁻¹, KCl 电解质浓度分别为 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ mol·L⁻¹ 的样品,编号分别为 1、2、3。再配置一个体积为 100 mL、分散在超纯水中、体积质量为 0.02 mg·mL⁻¹ 的聚苯乙烯乳胶球样品,编号为 4。配制样品时必须用超纯水,避免溶液中出现 Ca²⁺、Ba²⁺ 等杂质而影响双电层的厚度。

4.2 Henry 函数的计算

依据表 1 离子强度的计算式,编号为 1、2、3 的电解质溶液中含有 K⁺、Cl⁻ 离子的强度分别为

$$\begin{cases} I_1 = \frac{1}{2}(c \times 1^2 + c \times 1^2) = \frac{1}{2}(0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ I_2 = \frac{1}{2}(c \times 1^2 + c \times 1^2) = \frac{1}{2}(0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ I_3 = \frac{1}{2}(c \times 1^2 + c \times 1^2) = \frac{1}{2}(0.001 \times 1^2 + 0.001 \times 1^2) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}, \quad (10)$$

因此,编号为 1、2、3 的样品中带电颗粒的双电层厚度分别为 0.962, 3.04, 9.62 nm, 编号为 4 的样品中带电颗粒的双电层厚度为 962 nm。

以 1 号样品为例,温度为 25 °C 时,测得水的黏度为 0.8937 × 10⁻³ Pa·s, KCl 溶液的黏度为 0.8854 × 10⁻³ Pa·s, 相对介电常数为 78.5, 真空中介电常数为 8.854 × 10⁻¹² F·m⁻¹, 玻尔兹曼常数为 1.38 × 10⁻²³, 样品中离子强度为 I₁ = 10⁻¹ mol·L⁻¹, 颗粒的电泳迁移率为 5.590 × 10⁻⁸ m²·(s·V)⁻¹, 由(8)式求得双电层厚度为

$$k^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2000 e^2 I \cdot N_A} \right)^{1/2} = \left[\frac{78.5 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298.13}{2000 \times (1.6022 \times 10^{-19})^2 \times 10^{-1} \times 6.022 \times 10^{23}} \right]^{1/2} \approx 0.962 \text{ nm}. \quad (11)$$

使用纳米粒度仪测得 5020A 聚苯乙烯颗粒的粒径为 203 nm, 则颗粒半径与双电层厚度之比为 *ka* = *a*/*k*⁻¹ = 101.5/0.962 = 105.51。

利用三次样条曲线插值算法,对 Wiersema 提供的 Henry 函数值进行插值,当 *ka* = 105.51 时,得到精确

Henry 函数值为 $f(ka)_0 = 1.4528$ 。根据(5)式求得近似 Henry 函数值为

$$f(ka)_1 = 1 + \frac{1}{2\{1 + 2.5/\{ka[1 + 2\exp(-ka)]\}\}^3} = 1 + \frac{1}{2\left\{1 + \frac{2.5}{105.51 \times [1 + 2\exp(-105.51)]}\right\}^3} = 1.4661, \quad (12)$$

根据(6)式求得优化 Henry 函数值为

$$f(ka)_2 = 1 + \frac{1}{2\{1 + 2.8/\{ka[0.9 + \exp(-ka)]\}\}^3} = 1 + \frac{1}{2\left\{1 + \frac{2.8}{105.51 \times [0.9 + \exp(-105.51)]}\right\}^3} = 1.4583, \quad (13)$$

依据上述方法,得到所有样品的不同 Henry 函数值,如表 4 所示。

表 4 待测样品的 Henry 函数值

Table 4 Henry function for the samples to be measured

Parameter	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
a /nm	101.5	101.5	101.5	101.5
$1/k$ /nm	0.962	3.04	9.62	962
ka	105.51	33.388	10.551	0.1055
$f(ka)_0$	1.4528	1.3961	1.2267	1.0000
$f(ka)_1$	1.4661	1.4026	1.2642	1.0006
$f(ka)_2$	1.4583	1.3827	1.2303	1.0001

4.3 Zeta 电位的测量

利用图 3 所示的电泳光散射装置,测量带电颗粒在电场中的电泳迁移率,测量原理可参考文献[16]。

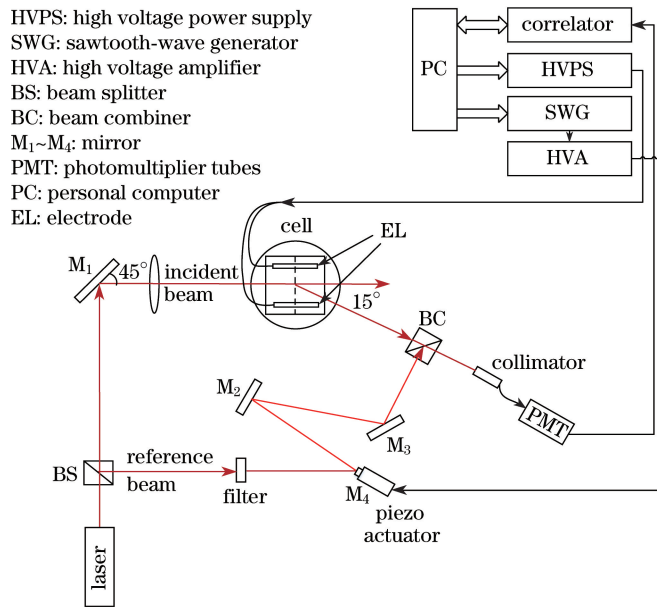


图 3 电泳光散射法测量装置结构图

Fig. 3 Schematic of the electrophoretic light scattering experiment setup

以 1 号样品为例, $f(ka)$ 的不同取值见表 4, 当颗粒电泳迁移率 μ 为 $-2.992 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot (\text{s} \cdot \text{V})^{-1}$ 时, 依据精确 Henry 函数值 $f(ka)_0 = 1.4528$, 根据(1)式求得颗粒 Zeta 电位 ζ_0 为

$$\zeta_0 = \frac{3\eta\mu}{2\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{f(ka)} = \frac{3 \times 0.885 \times 10^{-3} \times (-2.992 \times 10^{-8})}{2 \times 78.5 \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \frac{1}{1.4528} \times 10^3 \approx -39.4 \text{ mV}. \quad (14)$$

依据 Ohshima 推导的近似 Henry 函数值 $f(ka)_1 = 1.4661$ 求得颗粒 Zeta 电位 $\zeta_1 = -39.0 \text{ mV}$, 依据优

化 Henry 函数值 $f(ka)_2 = 1.4583$ 求得颗粒 Zeta 电位 ζ_2 为 -39.2 mV, 对 4 种样品分别进行了 6 次实验, 实验结果如表 5 所示。

表 5 采用不同 Henry 函数时颗粒 Zeta 电位值的比较
Table 5 Comparison of Zeta potentials calculated by different Henry functions

No.	Sample 1				Sample 2				Sample 3				Sample 4			
	μ	ζ_0	ζ_1	ζ_2	μ	ζ_0	ζ_1	ζ_2	μ	ζ_0	ζ_1	ζ_2	μ	ζ_0	ζ_1	ζ_2
1	-2.992	-39.4	-39.0	-39.2	-4.284	-58.8	-58.3	-59.2	-5.590	-87.3	-84.5	-86.8	-3.316	-64.1	-63.7	-64.1
2	-3.085	-40.6	-40.2	-40.4	-4.165	-57.1	-56.7	-57.5	-5.533	-86.4	-83.6	-85.9	-3.345	-64.7	-64.3	-64.6
3	-2.895	-38.2	-37.7	-37.9	-4.140	-56.8	-56.4	-57.2	-5.567	-86.9	-84.1	-86.4	-3.368	-65.1	-64.7	-65.1
4	-2.930	-38.6	-38.2	-38.4	-4.222	-58.0	-57.5	-58.3	-5.392	-84.2	-81.5	-83.7	-3.409	-65.9	-65.5	-65.9
5	-3.063	-40.4	-39.9	-40.1	-4.133	-56.7	-56.3	-57.1	-5.388	-84.1	-81.4	-83.6	-3.399	-65.7	-65.3	-65.7
6	-2.984	-39.3	-38.9	-39.1	-4.312	-59.1	-58.7	-59.6	-5.546	-86.6	-83.8	-86.1	-3.434	-66.4	-66.0	-66.3
Average	-2.992	-39.4	-39.0	-39.2	-4.209	-57.8	-57.3	-58.2	-5.503	-85.9	-83.2	-85.4	-3.379	-65.3	-64.9	-65.3
Relative error / %	-	-	1.0	0.5	-	-	0.9	0.7	-	-	3.1	0.6	-	-	0.5	0
Repeatability / %	-	-	2.5	2.4	-	-	1.8	1.8	-	-	1.6	1.6	-	-	1.3	1.3

由实验结果可以看出, 随着电解质溶液浓度的升高, 其颗粒电泳迁移率和 Zeta 电位逐渐减小。通过优化 Henry 函数计算得到的颗粒 Zeta 电位值, 与 Ohshima 推导的近似 Henry 函数计算的颗粒 Zeta 电位值相比, 相对误差由大于 3.0% 减小到小于 1.0%, 计算结果更加精确。

5 结 论

为提高 Henry 函数的精度, 利用最小二乘算法在 $0.01 < ka < 10000$ 范围内拟合 Wiersema 计算的精确 Henry 函数值, 获得了优化的 Henry 函数表达式。实验结果表明, 与 Ohshima 推导的近似 Henry 函数相比, 优化后的 Henry 函数可以有效提高 Zeta 电位的计算精度, 计算结果的相对误差小于 1.0%。如果被测颗粒分散在超纯水或有机分散剂中, 此时 $ka \ll 1$, Henry 函数值可近似为 1.0; 如果被测颗粒粒径远远大于 200 nm, 且电解质溶液浓度大于 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $ka > 1000$, Henry 函数值可近似为 1.5。

参 考 文 献

- [1] Paz-Garcia J M, Johannesson B, Ottosen L M, *et al.* Modeling of electric double-layers including chemical reaction effects[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 150: 263-268.
- [2] Thomas J C, Hanton K L, Crosby B J. Measurement of the field dependent electrophoretic mobility of surface modified silica/AOT suspensions[J]. *Langmuir*, 2008, 24(19): 10698-10701.
- [3] Grestz L. *Handbuch der elektrizität und des magnetismus*[M]. Leipzig: 1921.
- [4] Hückel E. Die kataphorese der kugel[J]. *Physik Z*, 1924, 25: 204-210.
- [5] Henry D C. The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis[C]. *Proceedings of the Royal Society of London, A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 1931, 133(821): 106-129.
- [6] Overbeek J T G. Quantitative interpretation of the electrophoretic velocity of colloids[J]. *Advances in Colloid Science*, 1950, 3: 797-823.
- [7] Wiersema P H, Loeb A L, Overbeek J T G. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, 22(1): 78-99.
- [8] O'Brien R W, White L. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1978, 74(1): 1607-1626.
- [9] Ohshima H, Healy T W, White L. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1983, 79(11): 1613-1628.
- [10] Henderson D, Blum L. The Gouy-Chapman theory as a special case of the hypernetted chain approximation[J]. *Journal*

of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1978, 93(2): 151-154.

- [11] Miller J F. The determination of very small electrophoretic mobilities of dispersions in non-polar media using phase analysis light scattering[D]. Bristol: University of Bristol, 1990.
- [12] Ohshima H. A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 168(1): 269-271.
- [13] Coleman T F, Li Y Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds[J]. SIAM Journal on Optimization, 1994, 6(2): 418-445.
- [14] Hunter R J. Zeta potential in colloid science: principles and applications[M]. London: Academic Press, 2013.
- [15] Brookhaven Instruments Corporation. Zeta Plus: Zeta potential analyzer instruction manual[M]. [2017-05-17]. New York: 1997. <http://docplayer.net/2200719-Brookhaven-instruments-corporation-zetaplus-zeta-potential-analyzer-instruction-manual-brookhaven-instruments-corporation.html>.
- [16] Liu Wei, Zhang Shanshan, John C. Thomas, *et al.* Zeta potential measurement method of electrophoretic light scattering based on Chirp Z-transform[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(2): 0229001.
刘伟, 张珊珊, John C. Thomas, 等. 基于频谱细化算法的电泳光散射 Zeta 电位测量方法[J]. 光学学报, 2017, 37(2): 0229001.