

基于频谱细化算法的电泳光散射 Zeta 电位测量方法

刘 伟¹, 张珊珊¹, John C Thomas^{1,2}, 陈文钢¹, 王雅静¹, 申 晋¹

¹ 山东理工大学电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049;

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

摘要 电泳光散射法测量 Zeta 电位时, 散射光频移只有几百赫兹, 在全频段求取散射光功率谱会降低频率分辨率。为此, 提出先用傅里叶变换在全频段对散射光信号进行频谱估计, 获取需要细化分析的频谱范围, 然后用线性调频变换频谱细化算法在窄带范围内进行高分辨率的频谱细化分析, 从而获得准确的散射光频移。设计了基于激光多普勒技术的散射光频移测量装置, 使用该方法分别测量了 3 种标准聚苯乙烯乳胶微球的 Zeta 电位。实验结果表明, 线性调频变换频谱细化算法可以有效地提高 Zeta 电位的测量精度, 测量重复性小于 5%。

关键词 散射; 电泳光散射; Zeta 电位; 光拍; 功率谱

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0229001

Zeta Potential Measurement Method of Electrophoretic Light Scattering Based on Chirp Z-Transform

Liu Wei¹, Zhang Shanshan¹, John C Thomas^{1,2}, Chen Wengang¹, Wang Yajing¹, Shen Jin¹

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

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

Abstract When zeta potential is measured by the method of electrophoretic light scattering, the frequency shift of scattered light is typically no more than a few hundreds of hertz. If the power spectrum of the scattered light is calculated in the full-band, the frequency resolution will be reduced. To improve the frequency resolution, the full-band power spectrum is estimated first through the discrete Fourier transform, then the refined spectrum is analyzed in a narrow-band by a linear frequency modulating chirp Z-transform, and finally the frequency shift of the scattered light is obtained with good resolution. We have designed an instrument based on laser Doppler electrophoresis and have used it to measure the zeta potential of three types of polystyrene latex standard particles. The experimental data show that the chirp Z-transform improves the precision of zeta potential measurement and gives a measurement repeatability better than 5%.

Key words scattering; electrophoretic light scattering; Zeta potential; light beating; power spectrum

OCIS codes 290.5850; 290.5870; 300.6330

1 引 言

Zeta 电位是衡量胶体分散系稳定性的重要参数, 被广泛应用于工业生产和研究领域, 监测胶体分散系的制造过程, 优化胶体的性能。例如, 在涂料、油墨、静电墨粉、纸张涂层、陶瓷材料、化妆品以及药品的制造过程中, 常通过监测和调整胶体颗粒的 Zeta 电位来控制胶体的稳定性。因此准确测量胶体中带电颗粒的 Zeta 电位非常重要。

根据 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型^[1], Zeta 电位被定义为滑动面与液体内部的电位差。由于滑动

收稿日期: 2016-07-12; 收到修改稿日期: 2016-09-27

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014FL027)

作者简介: 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: weike@sdut.edu.cn

面是一个假想面,并不存在,因此不能直接测量 Zeta 电位,一般采用间接方法进行测量。在电场作用下,胶体中的带电颗粒产生定向移动,产生几种电动现象,即电泳、电渗、流动电位(电流)等,与此相对应,测量 Zeta 电位的方法有电泳法^[2]、电渗法^[3]、流动电位(电流)法^[4]等,其中,电泳法特别适合于测量胶体颗粒的 Zeta 电位。

1931年, Henry^[5]建立了电泳迁移率与 Zeta 电位的公式。1965年, Sennett 等^[6]进行了电动力学研究,并报道了 Reuss 做的微电泳实验。1971年, Ware 等^[7-8]首次报道了电泳光散射(ELS)的应用,他们采用激光多普勒测速法^[9]测量了牛血清蛋白的电泳迁移率和扩散系数。与微电泳法相比,电泳光散射法的优点是分析速度快、统计精度高,因此得到了广泛的应用^[10-12]。

电泳光散射法使用激光多普勒技术测得散射光的频率变化,得到颗粒在电场作用下的电泳迁移率,进而计算出颗粒的 Zeta 电位。该方法在非常短的时间尺度上对散射光强做自相关运算,然后对自相关函数作傅里叶变换得到散射光的功率谱,进而确定散射光的频移。当采样频率较高时,功率谱的截止频率较大,若采样点数不足,则频率分辨率较低,由于散射光的频移只有几百赫兹,无需在全频段内求取散射光的功率谱。为此,本文利用线性调频变换(CZT)算法,在窄带范围内计算散射光的功率谱,获得高分辨率的细化频谱,提高了 Zeta 电位的测量精度。

2 电泳光散射法原理

2.1 电泳迁移率与 Zeta 电位的关系

在电场作用下,胶体中的带电颗粒将向相反极性的电极侧做定向运动,发生电泳。定义单位电场强度下的电泳速度为电泳迁移率:

$$\mu = u/E, \quad (1)$$

式中 μ 为电泳迁移率, u 为颗粒的电泳速度, E 为电场强度。Henry^[5]给出了颗粒电泳迁移率与 Zeta 电位的公式为

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\zeta \epsilon}{\eta} f(kr), \quad (2)$$

式中 ζ 为 Zeta 电位, ϵ 为液体的介电常数, η 为液体的黏度, 参数 k 称为 Debye 长度, 其倒数 $1/k$ 用来表征双电层的厚度, r 为颗粒半径, $f(kr)$ 为亨利函数。对于非水相分散介质, 或者电导率非常低的分散介质, 带电颗粒附着的双电层较厚, $kr \ll 1$, $f(kr) = 1.0$ 。一般情况下, 当分散介质为水时, 带电颗粒附着的双电层较薄, $kr \gg 1$, 此时 $f(kr) = 1.5$, 则(2)式可简化为 Smoluchowski 等式^[13], 即

$$\mu = \frac{\zeta \epsilon}{\eta}, \quad (3)$$

则

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon} \mu = \frac{\eta}{\epsilon E} u. \quad (4)$$

根据(4)式可知, 只要测量颗粒在电场中的电泳速度就可以计算得到颗粒的 Zeta 电位。因此, 确定带电颗粒 Zeta 电位的关键是获得颗粒在电场中的电泳速度。

2.2 激光多普勒测速

在电场作用下, 带电颗粒朝着阳极或阴极运动, 相干的入射光照射到颗粒上, 由于多普勒效应, 探测器接收到的颗粒散射光频率发生了偏移, 颗粒的电泳速度矢量与散射光矢量的关系如图 1 所示。

散射光相对入射光的频移为

$$\Delta f = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}}{2\pi} = \frac{ku \cos \varphi}{2\pi}, \quad (5)$$

式中 \mathbf{u} 为颗粒电泳速度矢量, \mathbf{k} 为散射光矢量, $k = 4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda_0$, θ 为散射角, n 为溶液的折射率, λ_0 为入射光在真空中的波长, φ 为电场与散射光矢量的夹角。当电场与入射光束垂直时, $\varphi = \theta/2$, 则

$$\Delta f = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda_0} \cdot \frac{u \cos(\theta/2)}{2\pi} = \frac{nu}{\lambda_0} 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} = \frac{nu}{\lambda_0} \sin \theta. \quad (6)$$

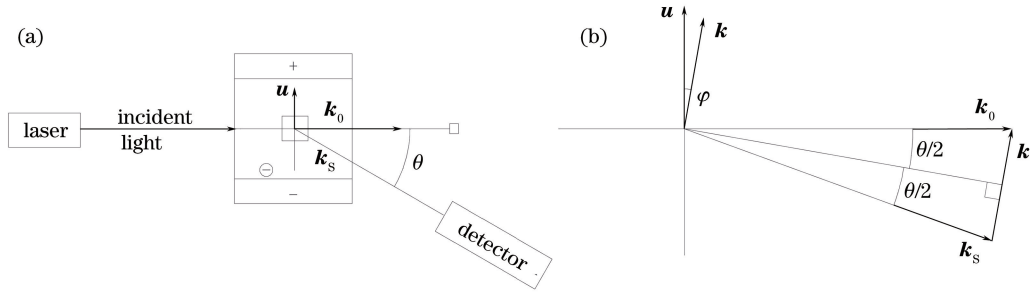


图 1 电泳光散射原理图。(a) 实验装置示意图；(b) 散射光矢量图

Fig. 1 Schematic of electrophoretic light scattering. (a) Schematic of experimental setup; (b) diagram of scattered light vector

因此,只要测得散射光的频率偏移,就可以求得带电颗粒的电泳速度,进而依据(4)式确定其 Zeta 电位。

2.3 散射光信号的功率谱

电泳造成散射光的频移为几百赫兹,远低于入射光频率,需要使用光拍技术才能辨别散射光的频移。光拍技术实质上是中心频率为入射光频率的光谱迁移到中心频率为低频频率差的光谱,从而检测出散射光的频率偏移。依据散射光与参考光的频率差是否为零,光拍可以分为零拍和差拍两种模式。

当散射光与参考光混合产生光拍后,归一化光强自相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 与电场自相关函数 $g^{(1)}(\tau)$ 的关系为^[14]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \left[\frac{\langle I_s \rangle^2}{\langle I \rangle^2} |g^{(1)}(\tau)|^2 + 2 \frac{\langle I_s \rangle I_L}{\langle I \rangle^2} |g^{(1)}(\tau)| \cos(\Delta\omega\tau) \right], \quad (7)$$

式中 I_L 是参考光强, $\langle I_s \rangle$ 是平均散射光强, $\langle I \rangle = I_L + \langle I_s \rangle$ 是总光强, $\Delta\omega$ 是散射光中心角频率与参考光角频率的差。在零拍模式下,参考光与散射光的角频率相同, $\Delta\omega = 0$, 因此拍频接近零,容易受到噪声的干扰;由于颗粒的移动方向与颗粒电荷的正负和电场极性相关,但光拍只检测频率的变化,不检测变化的正负,当中心频率为零时,难以确定颗粒的移动方向。为了克服零拍模式的缺陷,在电泳光散射实验中采用差拍模式,即散射光和参考光之间有固定的频率差,通常为几百赫兹,要使频率参考点从零移动到此频率差。当颗粒在电场作用下发生电泳时,散射光的频移会增加或减小此频率差,根据已知电场的极性就可以分辨颗粒电荷的正负。

在差拍模式下,参考光的角频率为 $\omega_0 + \omega_p$, 与入射光的频率差为 ω_p , 颗粒电泳运动引起的散射光角频率偏移为 $2\pi\Delta f$, 则参考光与散射光的频率差变为 $\Delta\omega = \omega_p + 2\pi\Delta f$, 当 $I_L \gg \langle I_s \rangle$ 时,依据(7)式可得

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + 2\beta \frac{\langle I_s \rangle}{I_L} |g^{(1)}(\tau)| \cos [(\omega_p + 2\pi\Delta f)\tau], \quad (8)$$

对(8)式作傅里叶变换,得到差拍模式下的功率谱为

$$I_{\text{het}}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \exp(i\omega\tau) \{ I_L^2 + 2\beta I_L \langle I_s \rangle \exp(-\Gamma|\tau|) \cos [(\omega_p + 2\pi\Delta f)\tau] \} d\tau = I_L^2 \delta(\omega) + \frac{2\beta I_L \langle I_s \rangle}{\pi} \frac{\Gamma}{[\omega - (\omega_p + 2\pi\Delta f)]^2 + \Gamma^2}. \quad (9)$$

式中, Γ 为衰减线宽, $\delta(\omega)$ 为单位冲击函数, β 为光强自相关函数的截距。综上所述,只要由(9)式测得散射光的频率偏移 Δf , 就可以通过(6)式求得带电颗粒的电泳速度,进而确定其 Zeta 电位。

3 实验装置及数据采集

电泳光散射法 Zeta 电位实验装置结构如图 2 所示,固体激光器发出的 532 nm 激光经过分光棱镜(BS)分为入射光束和参考光束,入射光束被 45°角安放的反射镜 M_1 反射后,穿过透镜,被聚焦于样品池的中心,在前向 15°角方向放置合束镜(BC),用于接收被测样品的散射光。参考光束穿过衰减片,被压电陶瓷促动器顶端的反射镜 M_4 反射,再经反射镜 M_2 、 M_3 反射后,垂直入射至合束镜(BC),参考光与散射光在合束镜(BC)内混合后,被梯度折射率(GRIN)透镜耦合进连接在其尾端的单模光纤中,并导入光电倍增管,然后散

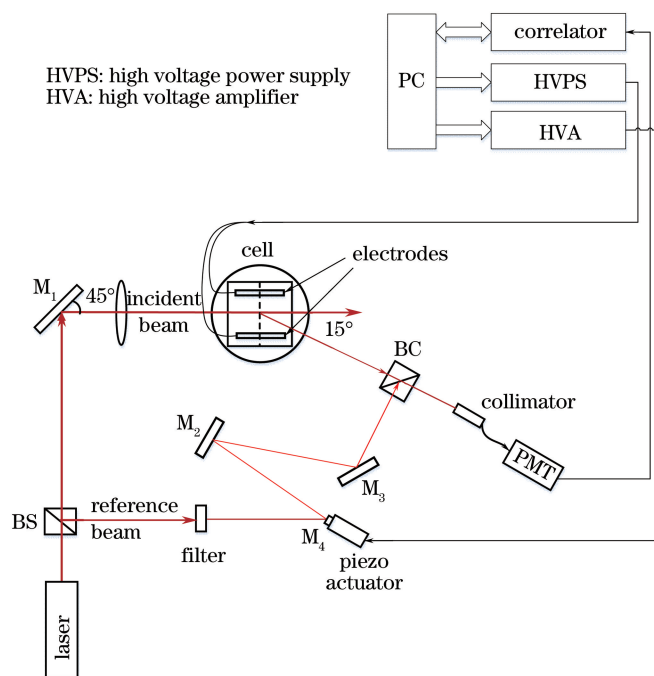


图 2 电泳光散射法实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of the electrophoretic light scattering experiment setup

射光被转换为电脉冲信号传输给相关器,对信号做自相关运算,再通过傅里叶变换得到散射光的功率谱。

数据采集的时序如图 3 所示,设置打开电场的时间为 t ,为了防止电极极化,需要周期性地改变电场极性,即正向施加电场的的时间 $t_+ = t$,再反向施加电场的的时间 $t_- = t$ 。为了防止样品温度升高,在施加正向电场和反向电场间,关闭电场的的时间为 t_{off} ,散发施加电场时产生的热量。

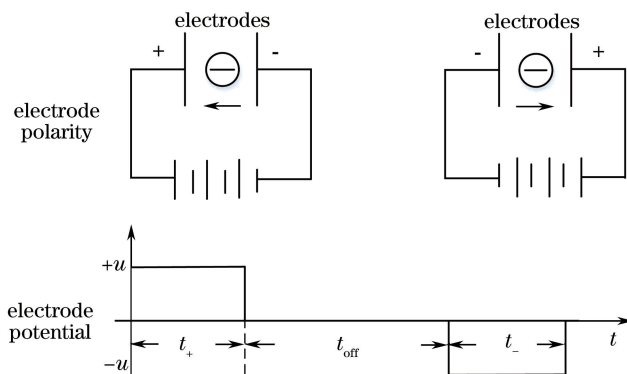


图 3 实验数据采集时序

Fig. 3 Timing sequence of the experimental data acquisition

使用计算机控制整个数据采集过程,在平行板电极两端施加正向电压,同时驱动压电陶瓷促动器周期性往复振动,在参考光的传播过程中,以恒定速率改变参考光的光路长度进而改变参考光的频率,并同步采集散射光数据,持续时间为 t 。然后关闭电场,并停止数据采集, t_{off} 时间后,施加反向电场 t 时间,并采集数据。

4 基于频谱细化算法的数据处理方法

在数据采集期间,使用相关器同步计算光强自相关函数,然后对自相关函数作傅里叶变换得到其功率谱。由于功率谱的频谱分辨率,即频谱中两点间的最小间隔,等于采样时间 t 的倒数,则频谱分辨率 F 为

$$F = \frac{1}{t} = \frac{F_s}{N} = \frac{1}{t_s N}, \quad (10)$$

式中 t_s 为光强自相关函数的采样周期, N 为采样点数, F_s 为功率谱的采样频率。时域采样周期 t_s 设定为

10 μs , 依据(10)式, 当功率谱的采样频率 F_s 为 100 kHz、采样点数 N 为 10^4 时, 频谱分辨率 F 为 10 Hz。当参考光频率偏移 100 Hz, 无外加电场时, 测得的光拍信号自相关函数, 以及通过傅里叶变换计算得到的功率谱如图 4 所示。由于光拍信号的频率变化范围为几百赫兹, 为准确求出散射光的频移, 放大了图 4 中的频率轴。

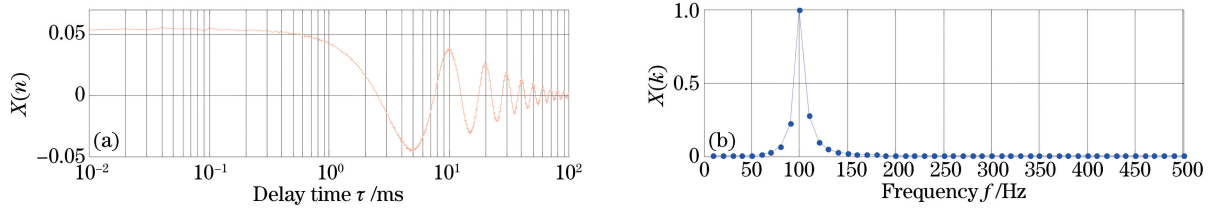


图 4 对参考光进行调制时的 (a) 自相关函数与 (b) 功率谱

Fig. 4 (a) Autocorrelation function and (b) power spectrum obtained by modulating the reference beam

当在平行板电极两端施加电压, 建立电场时, 带电颗粒在电场作用下发生移动, 并使散射光频率偏移, 测得自相关函数与功率谱如图 5 所示。

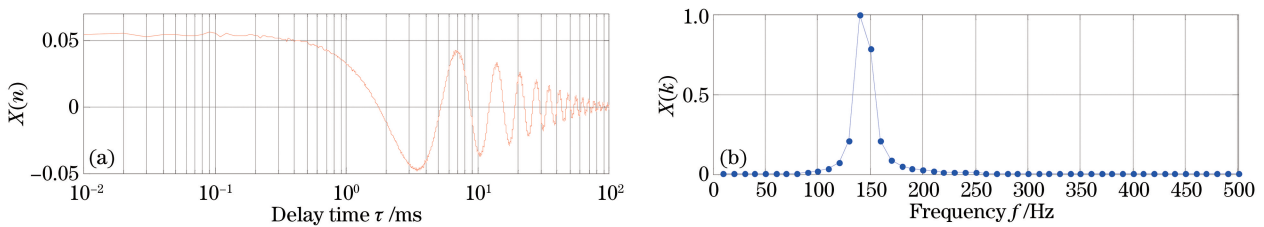


图 5 对参考光进行调制并施加电场时的 (a) 自相关函数与 (b) 功率谱

Fig. 5 (a) Autocorrelation function and (b) power spectrum obtained by applying an electric field and modulating the reference beam

对比图 4 和图 5 的功率谱可以看出, 由于外加电场的作用, 散射光与参考光发生光拍后的频率从 100 Hz 偏移到了 140 Hz, 因此可以得到带电颗粒电泳引起的散射光频率偏移 Δf 为 40 Hz。

求功率谱的过程是在 $0 \sim F_s$ 的整个频带上作离散傅里叶变换。当 F_s 为 100 kHz 时, 要得到足够的频率分辨率, 采样点数必须足够多, 因此计数量大, 耗费的时间长, 难以实现实时计算。散射光的频移只有几百赫兹, 只利用低频部分的频谱即可求出散射光的频率偏移, 高频频谱并没有提供有用的信息, 因此无需计算高频部分的频谱。CZT 算法^[15-16]是一种频谱细化算法, 该算法在部分频带上等间隔采样, 快速进行高分辨率的频谱细化分析, 不仅可以提高频率分辨率, 而且能够减少计算量。

因此, 通过快速傅里叶变换(FFT)对原始信号进行粗略的频谱估计, 获取需要细化分析的窄带范围, 再在该窄带范围内通过 CZT 算法进行频域细化分析, 从而获得更精细的频谱。由图 5 可知, 散射光发生光拍后的频率为 140 Hz, 因此在 (140 ± 50) Hz, 即 90~190 Hz 范围内, 进行 1000 点 CZT 变换, 频率分辨率为 0.1 Hz, 细化功率谱如图 6 所示, 得到散射光频率偏移 Δf 为 44.3 Hz。

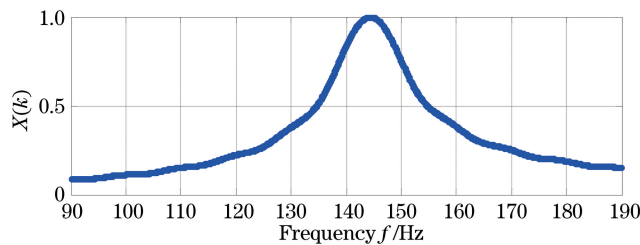


图 6 利用 CZT 变换后的细化功率谱

Fig. 6 Zoom power spectrum obtained by CZT transform

5 实验结果及分析

实验样品为 Thermo Fisher Scientific 公司的 3000 系列 Nanosphere™ 聚苯乙烯乳胶球标准颗粒, 型号分别

为 3030, 3100, 3300A, 其标称粒径分别为 (30 ± 1) nm, (102 ± 3) nm, (296 ± 6) nm, 分散介质为蒸馏水。

依据图 5 得到 Δf 为 40 Hz, 可计算出电泳迁移率 $\mu = 2.7417 \times 10^{-8} \text{ m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, Zeta 电位为 35.4 mV。依据图 6 得到 Δf 为 44.3 Hz, 则电泳迁移率 $\mu = 3.0364 \times 10^{-8} \text{ m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, Zeta 电位为 39.2 mV。由此可见, 采用 CZT 算法后, 频率分辨率由 10 Hz 提高到 0.1 Hz, 测量结果的误差小于 0.1 mV, 提高了测量结果的精度。依据上述方法, 分别测量 3 种标准样品的 Zeta 电位, 样品的 pH 值均为 6.8, 测量温度为 25 °C, 每种样品重复测量 6 次, 分别使用 FFT 和 CZT 计算信号的功率谱, 得到被测样品的 Zeta 电位、计算标准偏差和重复性^[17], 并使用英国 Malvern 公司的 Zatesizer Nano ZSP 型测试仪英国进行对比测试, 计算相对偏差, 实验结果列于表 1。

表 1 标准样品的 Zeta 电位 (25 °C, pH 6.8)
Table 1 Zeta potential of standard sample (25 °C, pH 6.8)

No.	3030A			3100A			3300A		
	Malvern	CZT	FFT	Malvern	CZT	FFT	Malvern	CZT	FFT
1	-14.9	-15.2	-16.2	-39.6	-38.9	-44.3	-49.8	-52.3	-51.8
2	-17.3	-16.7	-16.8	-37.6	-37.4	-35.4	-51.8	-52.7	-57.2
3	-15.2	-17.2	-14.9	-39.8	-40.1	-41.1	-51.3	-51.8	-54.3
4	-15.7	-16.9	-13.7	-39.2	-40.6	-36.7	-50.9	-51.0	-52.9
5	-17.5	-15.7	-17.1	-38.5	-38.3	-39.2	-49.9	-50.2	-48.4
6	-15.7	-15.9	-15.3	-39.4	-42.7	-42.8	-53.3	-51.9	-55.3
Average value /mV	-16.1	-16.3	-15.7	-39.0	-39.7	-39.9	-51.2	-51.7	-53.3
Relative error /%		1.2	2.5		1.8	2.3		0.9	4.1
Standard deviation /mV	1.1	0.8	1.3	0.8	1.9	3.5	1.3	0.9	3.1
Repeatability /%	6.8	4.8	8.2	2.1	4.8	8.7	2.6	1.8	5.7

由实验结果可以看出, 相对于英国 Malvern 公司的 Zatesizer Nano ZSP 型测试仪的测量结果, FFT 算法测量结果的相对偏差小于 5%, 重复性小于 9%, 而基于 FFT 预估计的 CZT 频谱细化算法测量结果的相对偏差提高到小于 2%, 测量结果更加准确; 测量的重复性提高到小于 5%, 测量结果更加稳定。

6 结 论

为提高散射光功率谱的分辨率, 利用电泳光散射法测量 Zeta 电位时, 先使用 FFT 预估计光拍后散射光的频率, 然后在该频率 ± 50 Hz 的窄带范围内使用 CZT 算法进行频谱细化, 进行散射光功率谱分析。由于采用 FFT 确定了需要细化分析的频谱范围, 在 100 Hz 窄带范围内使用 CZT 算法进行频谱分析, 当采样点数为 1000 时, 频率分辨率可达 0.1 Hz, 提高了散射光频率偏移的测量精度, 进而提高了 Zeta 电位的测量精度, 使得测量的重复性小于 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] Xu R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta-potential measurement[J]. *Particuology*, 2008, 6(2): 112-115.
- [3] Bowen W R, Clark R A. Electro-osmosis at microporous membranes and the determination of zeta-potential[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1984, 97(2): 401-409.
- [4] Peeters J M M, Mulder M H V, Strathmann H. Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 150(1-3): 247-259.
- [5] Henry D C. The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis[J]. *Proceedings of the Royal*

- Society of London, 1931, 133(821): 106-129.
- [6] Sennett P, Olivier J P. Colloidal dispersions, electrokinetic effects, and the concept of zeta potential[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1965, 57(8): 32-50.
- [7] Ware B R, Flygare W H. The simultaneous measurement of the electrophoretic mobility and diffusion coefficient in bovine serum albumin solutions by light scattering[J]. *Chemical Physics Letters*, 1971, 12(1): 81-85.
- [8] Ware B R, Flygare W H. Light scattering in mixtures of BSA, BSA dimers, and fibrinogen under the influence of electric fields[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 39(3): 670-675.
- [9] Uzgiris E E. Laser Doppler spectrometer for study of electrokinetic phenomena[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1974, 45(1): 74-80.
- [10] Xu R, Wu C, Xu H. Particle size and zeta potential of carbon black in liquid media[J]. *Carbon*, 2007, 45(14): 2806-2809.
- [11] Xu R. Methods to resolve mobility from electrophoretic laser light scattering measurement[J]. *Langmuir*, 1993, 9(11): 2955-2962.
- [12] Martín-Molina A, Quesada-Pérez M, Galisteo-González F, *et al.* Looking into overcharging in model colloids through electrophoresis: Asymmetric electrolytes[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(19): 4183-4189.
- [13] Smoluchowski M V. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lösungen[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1918, 92: 129-168.
- [14] Johnson C S Jr, Gabriel D A. *Laser light scattering*[M]. Dover Publications, Dover, 1995.
- [15] Macpherson P C, Meldrum S J, Tunstall-Pedoe D S. A real-time spectrum analyser for ultrasonic Doppler signals, using a chirp-z-transform technique[J]. *Journal of Medical Engineering & Technology*, 1980, 4(1): 24-26.
- [16] 王依恺. 基于 Chirp-z 变换的快速谱峰搜索方法[J]. *移动通信*, 2012, 36(14): 59-62.
- [17] Liu Wei, Wang Yajing, Chen Wengang, *et al.* Evaluation criteria of inversion algorithm for dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s1): s129001.
- 刘 伟, 王雅静, 陈文钢, 等. 动态光散射反演算法的评价指标[J]. *光学学报*, 2015, 35(s1): s129001.