Zeta 电位测量操作指导原则 Guidelines for good practice in zeta-potential measurement

征求意见稿 编 制 说 明

国家标准编制工作组 2021年3月31日

一、编制标准的目的和意义

Zeta电位是衡量胶体分散系稳定性的关键参数,该参数被广泛应用于工业和研究领域,被用于监测胶体分散系的制造流程,以及优化胶体系统的性能,例如,在涂料、油墨和静电墨粉、纸张涂层、陶瓷以及许多食品、化妆品和制药的制作、分离或混合的过程中,可以通过监测和调整体系的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。

Zeta电位不是颗粒自身的性质,它还取决于颗粒表面和液体间的化学平衡。液体的化学和离子成分上的任何变化都能影响这种化学平衡,从而影响zeta电位。因此,样品制备和测量过程都会影响测量结果。错误的样品制备和测量过程,或者不正确地应用理论模型来计算测量结果中的zeta电位,都会导致错误的结果。

我国目前尚缺乏对zeta电位测量的统一操作指导原则。国际上仅有 ISO 制定了相应的规范, ISO/TR 19997: 2018《Zeta电位测量操作指导原则》,目前尚无对应的国家标准。

本标准制定了用于测定zeta电位的样品制备和测量过程的一般 指导原则,有望统一国内的测试方案,在科研、医药、化工等领域有 着重要的意义。

二、工作简况

1、 任务来源

本任务来源于国家标准化管理委员会2020年第四批推荐性国家标准计划项目(20205002-Z-469),由山东理工大学等负责《Zeta

电位测量操作指导原则》制定工作。

2、 国家标准草案主要起草人及工作内容

本项目由山东理工大学、中机生产力促进中心等单位负责起草。 本标准主要起草人:刘伟、侯长革、杨正红、吴立敏、朱培武。

3、工作过程

本标准编制小组于2021年4月初组建了标准起草工作组,由山东 理工大学等单位相关的科研人员、技术人员及从事标准相关工作的管 理人员担任。工作组成员讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作 计划和各自承担的工作内容。经过讨论修改意见的反馈以及评审会专 家意见,工作组确定了本标准的名称为《Zeta电位测量操作指导原 则》。山东理工大学主要负责本标准草案的制订、修改与申报,上海 市计量测试技术研究院负责本标准相关实验验证工作。

2021年4月20日,工作组成员完成标准草案,并召开讨论会对标准内容进行初步修改,提出的修改意见如下:

章节	原文	修改
全文	粘度	黏度
全文	PH	рН
5 原理	建议在制定工作中预测稳定性	建议在配方研究中预测稳定性
6.3 样品稀释步骤	是一种误导性的、通常是错误的 方法。	是误导性的,通常是错误的方法。
6.3 样品稀释步骤	即借助透析分离的方法	即借助透析的方法
6.3 样品稀释步骤	至少达到残留颗粒可以影响 zeta 电位测量的程度	至少达到残留颗粒不影响 zeta 电位测量的程度
7.1 概论	适当的信噪比是至关重要的。糟糕的信噪比通常导致精度不高。	适当的信噪比是至关重要的。信 噪比差通常导致精度不高。在许

		在许多情况下,可以检查原始信	多情况下,可以检查原始信号数
		号数据,并寻求和利用专家协	据,并寻求专家协助。过宽或过
		助。过宽的峰或过多的峰会受到	多的峰可能存在问题,需要仔细
		怀疑,总是需要仔细检查。浓度	检查。浓度过高或过低也可能会
		过高或过低可能会导致测量问	导致测量问题,因此,通常在一
		题,因此,通常在一系列不同浓	系列浓度下进行测量,以便将浓
		度下进行测量,以便将浓度控制	度控制在适当的范围内。
		在适当的范围内。	
7.6	操作人员不正确	微观黏度的大小取决于组成非	微观黏度的大小取决于颗粒大小
7.6	的参数输入	牛顿流体的添加剂大小与颗粒	与组成非牛顿流体的添加剂过筛
	的多数制八	大小之比	尺寸之比
7.6	操作人员不正确	这将确保颗粒大小与添加剂大	这将确保颗粒大小与添加剂过筛
	的参数输入	小之比不会发生显著变化	尺寸之比不会发生显著变化
7	7.9 二氧化碳	质子	氢离子

4、 国家标准草案主要起草人及其工作内容

刘伟教授是全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会委员, 研究领域为颗粒粒度的测量理论与方法。

表 1 标准起草工作组主要人员名单

姓名	职称/职务	单位	联系方式	工作内容
刘伟	教授	山东理工大学	weikey@sdut.e du.cn	项目负责,草 案、编制说明 等修改及实验 审核
侯长革	高级工程师	中机生产力促进中 心	houchangge@p cmi.com.cn	工作协调、文 本格式及逻辑 审查。
杨正红	副研究员	仪思奇(北京)科技 发展有限公司	zhyang@insear ch-tech.com	标准草案修改
吴立敏	教授级高工	上海市计量测试技 术研究院	wulm@simt.co m.cn	标准草案修 改、验证试验
朱培武	讲师	中国计量大学	zhupeiwu@126 .com	标准草案修改

三、国家标准编制原则

标准中相应的 部分	依据的标准编号	依据的标准名称
标准的结构与起草规则	1. GB/T1.1—2020 2. GB/T1.2—2020	1. 《标准化工作导则第 1 部分: 标准化文件的结构和起草》 2. 《标准化工作导则 第 2 部分: 以 ISO/IEC标准化文件为基础的标准化文件起草规则》
国际单位	ISO 1000-1992	《国际单位制(SI)和国际单位制多功能与某 些其它单位的使用推荐规程》

四、标准内容框架

《Zeta电位测量操作指导原则》提供了基于光学电泳迁移法或电声法,用于测量zeta电位的样品制备和测量过程的通用指导原则,主要包括如下内容:

- 1 范围
- 2 规范性参考
- 3 名词和术语
- 4 符号
- 5 原理
- 6 样品制备
- 7 测量的不确定度和误差来源

五、 主要实验分析

本标准共进行了一项验证实验,通过实验可以得出:

对聚苯乙烯的浓溶液采用均衡稀释法进行稀释,在一系列浓度条件下测量样品的zeta电位,说明均衡稀释法使得样品的特性除了颗粒浓度外,其余的都保持原样,颗粒的zeta电位在稀释过程中没有改变。

具体实验内容见文后。

六、 与国际同类标准水平对比情况

国际标准化组织(ISO)颁布了ISO 13099-1《胶体体系 zeta电位测量方法 第1部分: 电声和电动现象》(Colloidal systems — Methods for etapotential determination —Part 1: Electroacoustic and electrokinetic phenomena)、ISO 13099-2 《胶体体系 zeta电位测量方法 第2部分: 光学法》(Colloidal systems — Methods for zetapotential determination —Part 2: Optical methods)和ISO 13099-3《胶体体系 zeta电位测量方法 第3部分: 声学法》(Colloidal systems — Methods for zeta potential determination —Part 3: Acoustic methods),规定了zeta电位测量方法。

我国颁布了GB/T 32671.1-2016《胶体体系 zeta电位测量方法 第1部分: 电声和电动现象》、GB/T 32668-2016《胶体颗粒zeta电位 分析 电泳法通则》,但尚未制定测定zeta电位的样品制备和测量过 程的通用指导原则。

国际标准化组织(ISO)颁布的 ISO/TR 19997: 2018《Zeta电位测量操作指导原则》(Guidelines for good practice in zeta-potential measurement),规定了新产品设计、已有产品优化、加工过程/或产品应用中质量控制等应用领域zeta电位测量的操作方法。因此,我们等同采用此国际先进标准,为我国的胶体颗粒zeta电位测试标准化奠定良好的基础。

七、 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准无冲突。

八、 **重大分歧意见的处理经过和依据** 无。

- 九、 国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议 建议本标准作为推荐性国家标准发布、实施。
- 十、 贯彻国家标准的要求和措施建议(包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容)

本标准给出了测定zeta电位过程中的样品制备和测量过程的一般指导原则,在贯彻实施时,应严格遵守该指导原则,避免错误的样品制备和测量过程,或者不正确地应用理论模型来计算测量结果中的zeta电位,导致错误的结果。

结合展会、讲座、论坛等机会开展标准宣贯工作,让用户在zeta 电位测量过程中严格遵守该指导原则,避免错误的样品制备和测量过程,导致错误的测量结果。

十一、 废止现行有关标准的建议

因无相关的现行标准,本款不适用。

十二、 其他应予说明的事项

本文件起草过程中未发现相关内容涉及专利,审阅人如发现与本文件相关的专利,请将相关专利信息随意见反馈提交给本文件主要起草人或全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会秘书处。

主要起草人联系方式: weikey@sdut.edu.cn

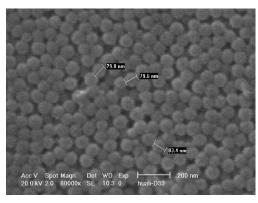
标委会秘书处凉席方式: tc168@pcmi.com.cn

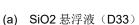
实验一 均衡稀释法

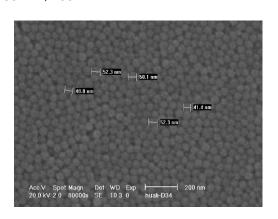
实验地点/实验室	实验室资质	
实验时间	实验仪器	
实验员	审核员	

实验步骤:

实验样品为纳米二氧化硅高浓度悬浮液,在扫描电镜下(放大倍数 80000 倍)观察纳米二氧化硅颗粒为球形颗粒,颗粒粒径分别为 80nm 和 50nm。







(b) SiO2 悬浮液(D34)

样品制备方法:用离心法得到上层母液,在一定体积的母液中滴入含有样品的浓缩液。对于在实际应用中以高浓度悬浮液使用的样品,样品制备的关键是稀释液的制备,应尽力保持悬浮液的原有性质,以保证溶液中颗粒的原有分散状态。因为在这个特定体系中,颗粒的化学平衡是建立在颗粒表面与溶液之间的,如果仅简单地以水稀释,颗粒表面吸附的物质将被释放而形成新的平衡,Zeta 电位因此而改变,悬浮液中颗粒的状态也随之而改变。通常可采用离心法得到上层母液,在一定体积的母液中滴入含有样品的浓缩液;如果因样品量太少、颗粒粒径太小或颗粒密度太小而无法得到上述母液,应制备pH值、电解质浓度与母液尽可能接近的溶液作为稀释液,切不可直接以水稀释样品。表 1 为使用均衡稀释法制备样品后的测量结果。

表 1 二氧化硅悬浮液的测量结果

测量项目	溶液特性		测量结果	
样品编号			平均粒径(nm)	重复性(%)
D33	439	-39.8	78.4	0.3
D34	500	-41.6	50.8	0.2

实验结果及讨论:

通过实验数据分析,验证了均衡稀释法的有效性。

实验二 Zeta 电位标准物质的测量

实验地点/实验室	实验室资质	
实验时间	实验仪器	
实验员	审核员	

实验目的:

验证 Zeta 电位标准物质的测量。

实验步骤:

2.1 实验用仪器和实验用标准物质

实验用仪器包括 NanoBrook Omni 型电泳光散射法 Zeta 电位分析仪(BROOKHAVEN); JTECNAI G2 20 场发射透射电子显微镜(FEI); Nanosight 型纳米颗粒可视跟踪分析仪; 826 型 pH 计(Metrohm 公司)。

实验用标准物质包括: NIST 生产的电泳迁移率标准物质,编号 SRM 1980; 英国 MALVERN 仪器公司生产的 Zeta 电位标准物质,编号 DTS-1235; 美国 BROOKHAVEN 仪器公司生产的 Zeta 电位标准物质,编号 ZR5。

标称值 序号 品名 生产商 材料 电泳迁移率/Zeta 电位 SRM 1980 美国 NIST (2.53±0.12) µm•cm/V•s a-FeOOH 棒 DTS-1235 **MALVERN** (-42±4.2) mV PS Latex 球 3 ZR5 **BROOKHAVEN** (-44±8) mV 染料

表 3.1 标准物质相关信息

2.2 实验部分

选用具有量值溯源性的标准物质,评估电泳光散射法 Zeta 电位的测量重复性和示值误差,对该测量方法的可行性加以验证,分析测量结果的重复性和示值误差。

(1) SRM 1980 (NIST)

SRM 1980 为美国国家标准及技术研究所(NIST)生产的电泳迁移率标准物质,主要 化学成份为悬浮于 100 µmol/g 饱和磷酸盐溶液中的针铁矿颗粒,用 50mmol/L 高氯酸钠电解质调节溶液 pH 值为 2.5。

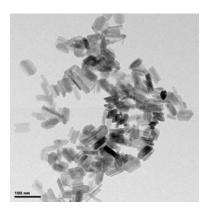
样品预处理: 震荡 SRM 瓶使颗粒悬浮液均匀分布,用移液管取 10ml 试样到 100ml 的容量瓶中,加去离子水至刻度处。悬浮液充分混合后,转移到聚乙烯(非玻璃)瓶,在 40W 下超声 1 分钟,冷却至 20-25℃。测量样品的 pH,用 0.1mol/L 的硝酸和 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值到 3.5±0.1 范围内。稀释后的样品外观为半透明亮黄色,没有

可见沉积物。

测量:在开始第一次测试前,为使样品、电极和样品池建立新的平衡,应将样品倒入含有电极的样品池放置约 1 分钟。然后用新的样品开始进行分析,在 10-15 秒达到平衡后,进行 3 次连续的电泳迁移率测量,取三次测量的平均值。

在实验过程中应注意:实验中所用器材都应清洗干净,避免使用含磷酸盐的肥皂、硫酸和盐酸作为清洗剂;取样时应注意颗粒悬浮液的均匀性;应使用去离子水进行稀释(<18MΩ);注意电泳迁移率对于温度的依赖性,控制测量温度在20~25℃,在此范围内样品的迁移率变化不超过 0.02μm•cm/V•s。测量的不确定度主要来源于取样的不均匀性和测量的重复性。

测量结果:图 3.2 为该样品中针铁矿颗粒的 TEM 形貌图,显示为长约 50-100nm 宽约 10-30nm 针形颗粒。表 3.2 和图 3.3 为电泳迁移率的测量结果,测量相对误差-2.77%,测量重复性 1.08%。



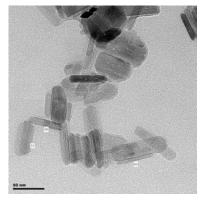


图 3.2 针铁矿颗粒 TEM 形貌图/ NIST 1980

表 3.2 重复性和示值误差测量/ SRN	/ 198N

かい ラロ	测量	+++\	
实验序号	电泳迁移率(μm•cm/V•s)	Zeta 电位(mV)	── 技术指标
1	2.43	31.07	
2	2.47	31.59	
3	2.48	31.75	
平均值(µm)	2.46	31.47	
重复性(%)	1.08	1.13	≤10%(标准 8.2.2)
标准值(µm•cm/V•s)	2.53±0.12	1	
相对误差 (%)	-2.77	1	≤10%(标准 8.2.4)



Basic ELS Report

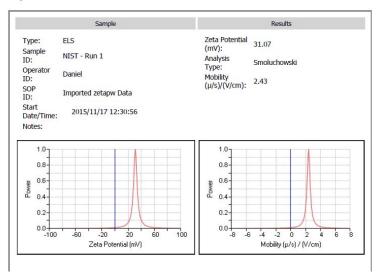
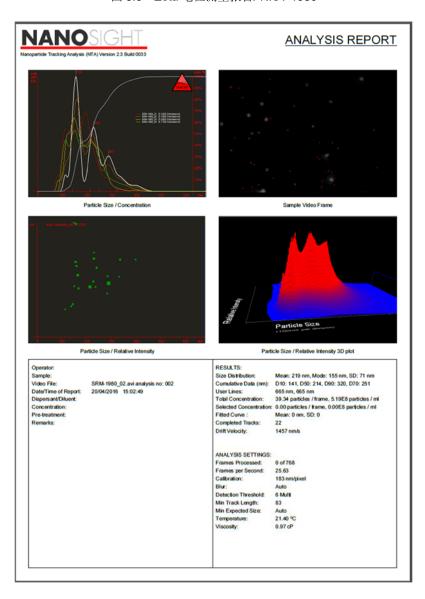


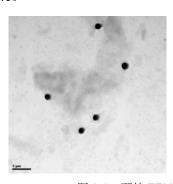
图 3.3 Zeta 电位测量报告/ NIST 1980



(2) DTS-1235

DTS-1235 是 MALVERN 仪器公司生产的 Zeta 电位标准物质,主要成份为分散于 pH 值为 9.2 缓冲溶液中的聚苯乙烯颗粒悬浮液,其中水含量>99.8%,包装于 10mL 的塑料注射器中。它无需稀释,可直接进行 Zeta 电位测量。

测量结果:图 3.4 为该样品中聚苯乙烯颗粒的 TEM 形貌图,显示为球形颗粒,粒径分布较均匀,约为 280nm 左右。表 3.3 和图 3.5 为 Zeta 电位的测量结果,测量相对误差-3.24%,测量重复性 1.85%。



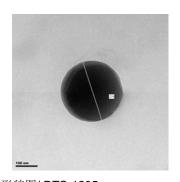


图 3.4 颗粒 TEM 形貌图/ DTS-1235 表 3.3 重复性和示值误差测量/ DTS-1235

	测量结果		
实验序号	电泳迁移率	Zeta 电位	技术指标
	(µm•cm/V•s)	(mV)	
1	-3.18	-40.72	
2	-3.11	-39.85	
3	-3.23	-41.35	
平均值(µm)	-3.17	-40.64	
重复性(%)	1.90	1.85	≤10%(标准 8.2.2)
标准值(mV)	1	-42±4.2	
相对误差 (%)	1	-3.24	≤10%(标准 8.2.4)

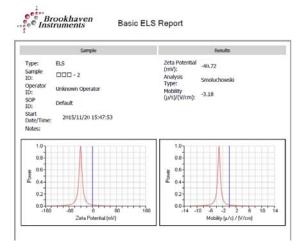
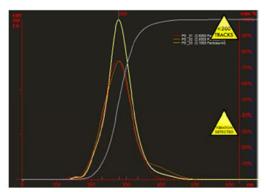


图 3.5 Zeta 电位测量报告/ DTS-1235



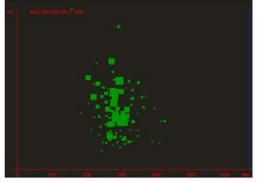
ANALYSIS REPORT



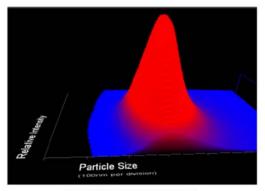
Particle Size / Concentration



Sample Video Frame



Particle Size / Relative Intensity



Particle Size / Relative Intensity 3D plot

Operator: Sample:

Video File: PS _03.avi analysis no: 003 Date/Time of Report: 20/04/2016 14:46:04 Dispersant/Diluent:

Concentration: Pre-treatment: Remarks:

Size Distribution: Mean: 285 nm, Mode: 280 nm, SD: 39 nm Cumulative Data (nm): D10: 232, D50: 282, D90: 336, D70: 302 User Lines: 665 nm, 665 nm

Total Concentration: 26.17 particles / frame, 3.15E8 particles / ml Selected Concentration: 0.00 particles / frame, 0.00E8 particles / ml

Fitted Curve : Mean: 0 nm, SD: 0 Completed Tracks: Drift Velocity:

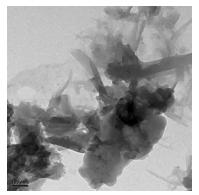
ANALYSIS SETTINGS:

RESULTS:

Frames Processed: 768 of 768 Frames per Second: 25.63 Calibration: 183 nm/pixel Blur: Auto Detection Threshold: 6 Multi Min Track Length: 40 Auto Min Expected Size: 20.80 ℃ Temperature: Viscosity: 0.98 cP

(3) ZR5

ZR5 为美国 BROOKHAVEN 仪器公司生产的 Zeta 电位标准物质,为瓶装紫色粉末。测量结果:图 3.6 为该粉末样品的 TEM 形貌图。表 3.4 和图 3.7 为 Zeta 电位的测量结果,测量相对误差-1.14%,测量重复性 2.84%。



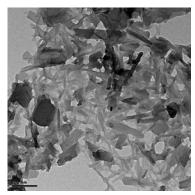


图 3.6 颗粒 TEM 形貌图/ ZR5

表 3.4 重复性和示值误差测量/ ZR5

	测量结果		
实验序号	电泳迁移率	Zeta 电位	技术指标
	(µm•cm/V•s)	(mV)	
1	-3.36	-42.96	
2	-3.33	-42.59	
3	-3.51	-44.94	
平均值(µm)	-3.40	-43.50	
重复性(%)	2.84	2.91	≤10%(标准 8.2.2)
标准值(mV)	1	-44±4.2	
相对误差 (%)	1	-1.14	≤10%(标准 8.2.4)

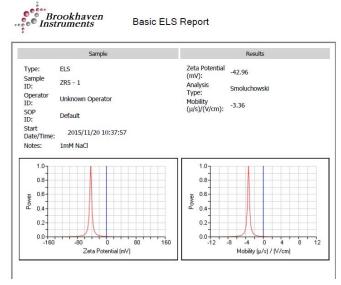
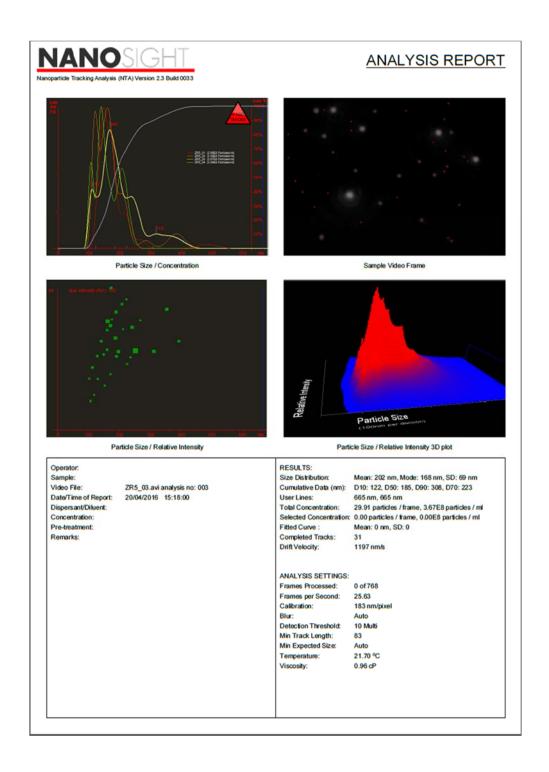


图 3.7 Zeta 电位测量报告/ DTS-1235



2.3 结论

对于标准样品,电泳光散射法 Zeta 电位测量重复性小于 3%,测量误差小于 4%。研究结果对 Zeta 电位标准物质研制和校准规范的制订具有积极的参考意义。