

Laser-Doppler-Elektrophorese M3-PALS Technologie

R. Nitzsche, Malvern Instruments GmbH

Elektrophoretische Mobilität - Zetapotential



- Einleitung
- Elektrische Doppelschicht
- Elektrokinetische Phänomene
- Mikroelektrophorese
- Elektrophoretische Lichtstreuung,
- **M3 – PALS - Technologie**
- Mess- und Anwendungsbeispiele

Stabilisierungsmechanismen

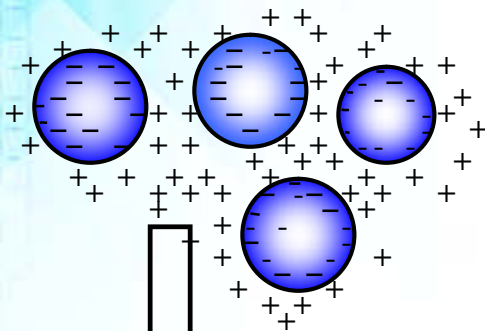


elektrostatisch

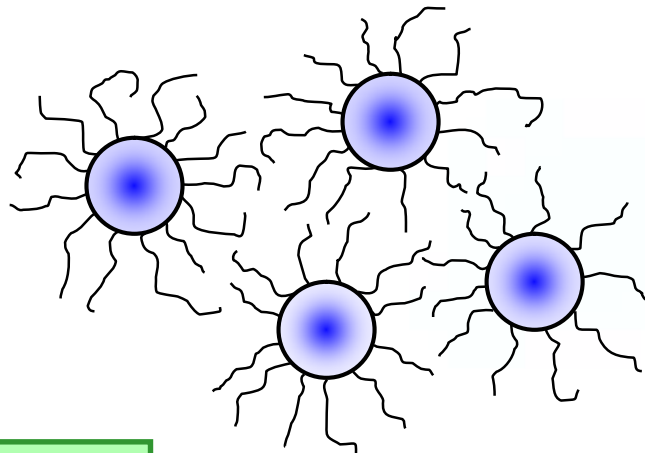
sterisch

Verarmung (depletion)

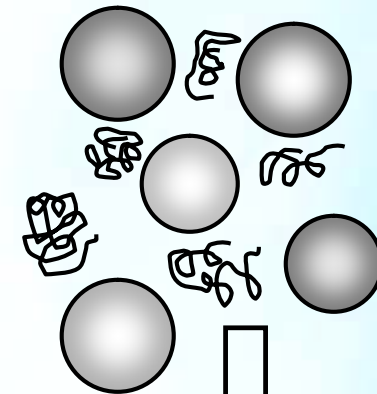
- Gewährleistung eines Teilchenmindestabstandes
- Verhinderung der van der Waals Anziehung



- Aufladung der Grenzfläche
- Abstoßung der diffusen Ionenschichten



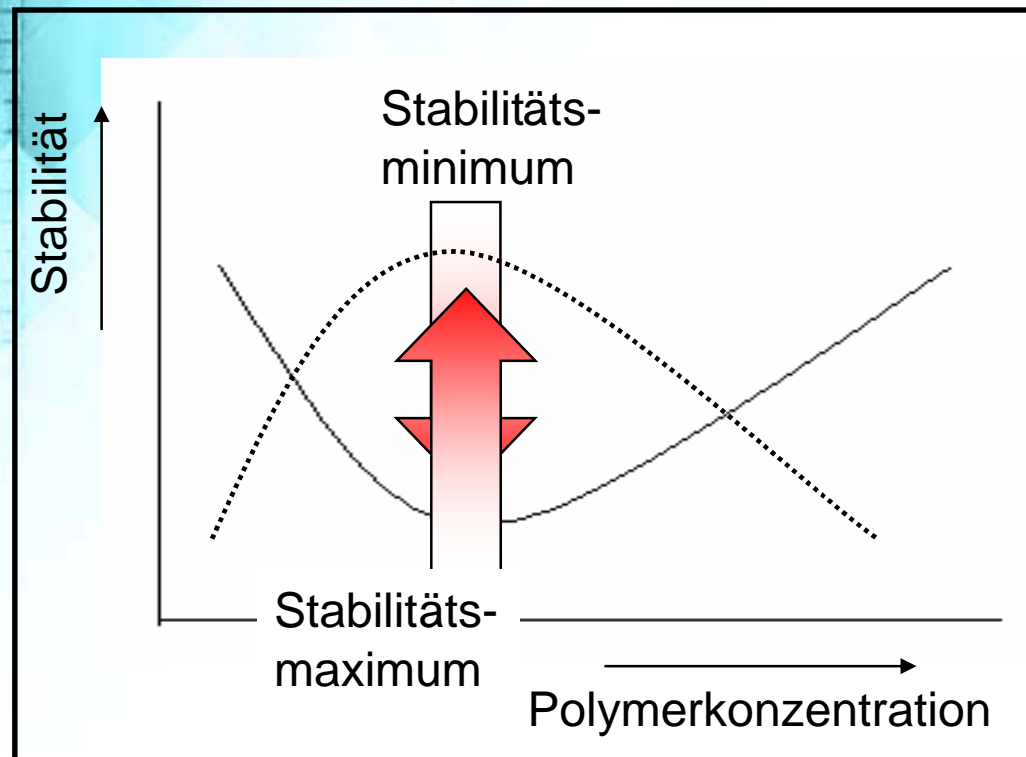
- Adsorption von hochmolekularen oder polymeren Molekülen



- hohe Konzentration nicht adsorbierender Makromoleküle

Stabilisierung – Destabilisierung von Kolloiden mit Polymeren

Bild 2



Polymer

- adsorbiert
- nicht adsorbiert
- geladen
- ungeladen

Charakterisierungsmethode

Elektrophoretische Mobilität - Zetapotential



Stabilität kolloidaler Systeme

DLVO - Theorie

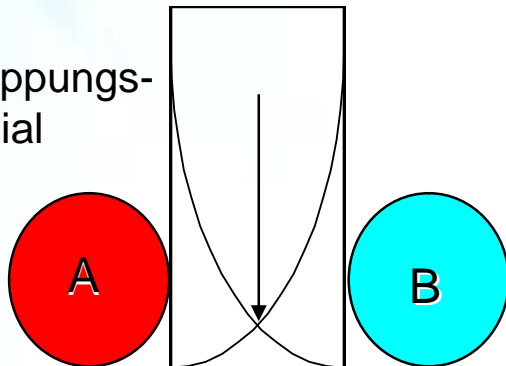
Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen

$$V_P = V_R + V_A$$

V_R Elektrostatische Abstoßung

V_A Van der Waals Anziehung

Überlappungs-
potenzial



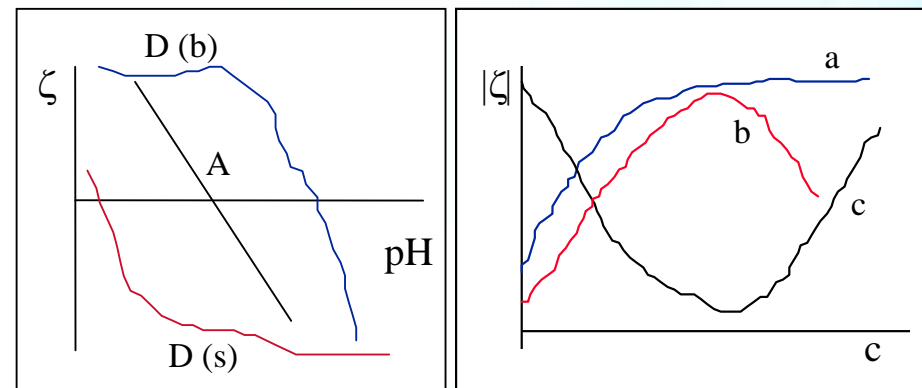
Abstand

Sterische Effekte
Depletion Effekte

Charakterisierung von Materialoberflächen

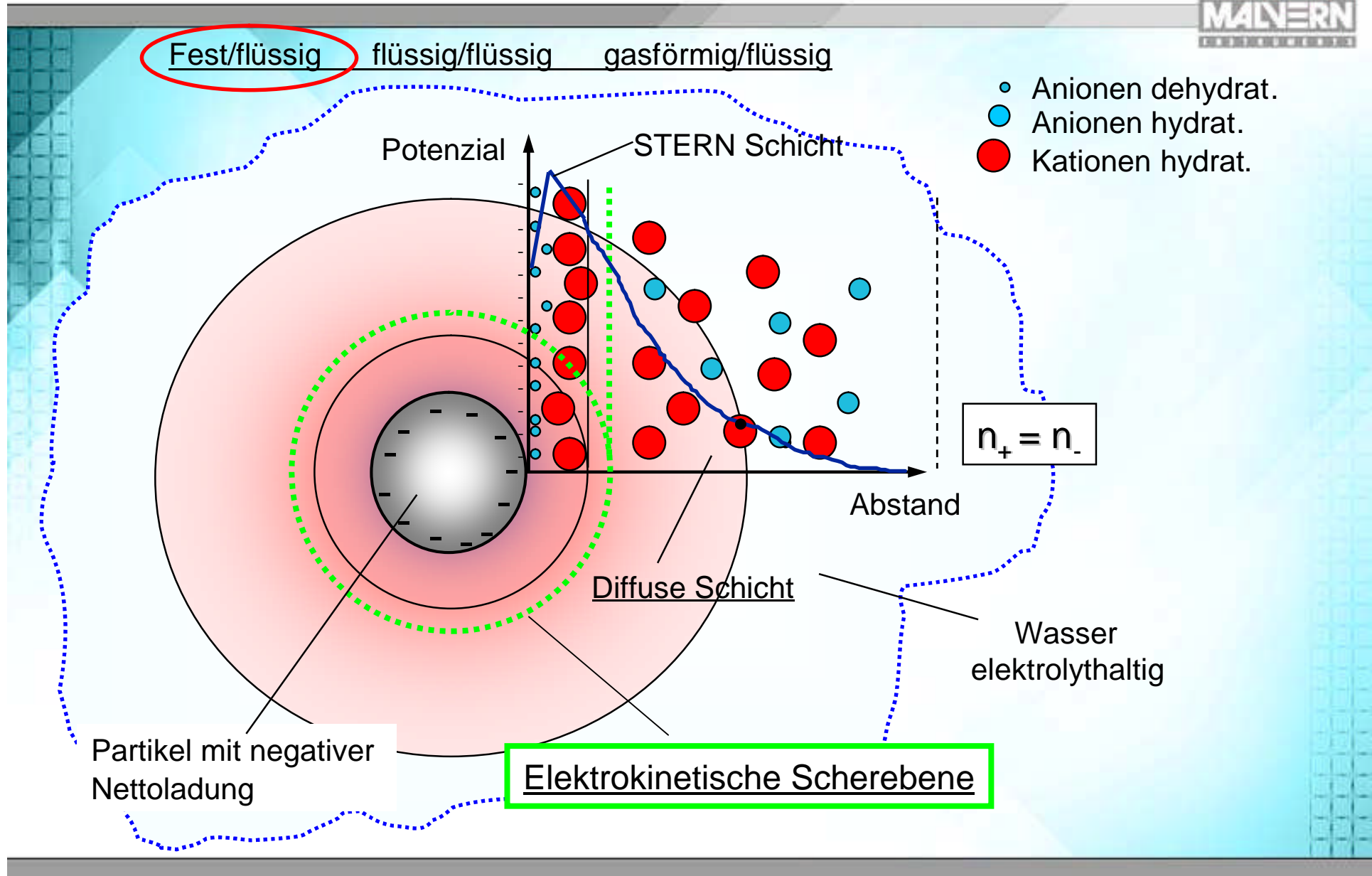
Dissoziation von funktionellen
Oberflächengruppen

Adsorptionsvorgänge



Mobilitätsprofile in Abhängigkeit
von potenzialbestimmenden Effekten

Grenzfläche - Elektrische Doppelschicht



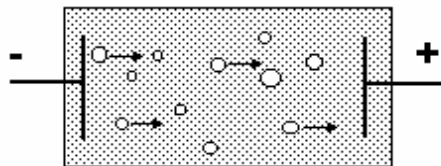
Wechselwirkung mechanischer - elektrischer Effekt



1

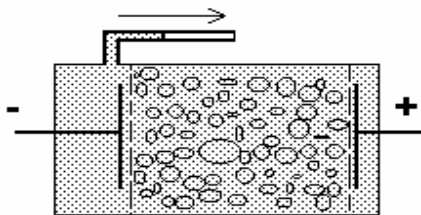
Ursache - elektrisches Feld
Wirkung - mechanische Bewegung

Elektrophorese



stationär - flüssige Phase
 mobil - feste Phase

Elektroosmose

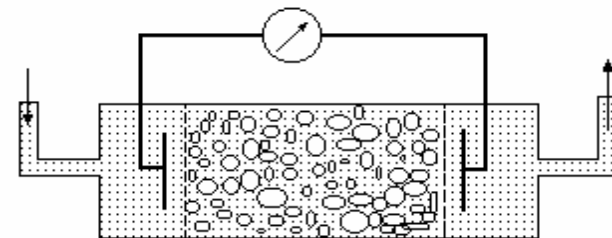


stationär - feste Phase
 mobil - flüssige Phase

2

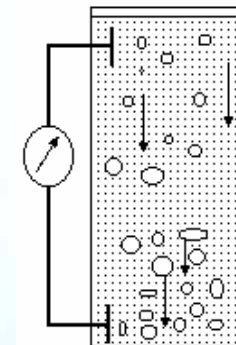
Ursache - mechanische Bewegung
Wirkung - elektrisches Signal

Strömungspotential



stationär - feste Phase
 mobil - flüssige Phase

Sedimentationspotential



stationär - flüssige Phase
 mobil - feste Phase

Acoustic and Electroacoustic Techniques



CVP - Colloid Vibration Potential

ESA - Electrokinetic Sound Amplitude

Liquid
Particles

Stationary
Mobile

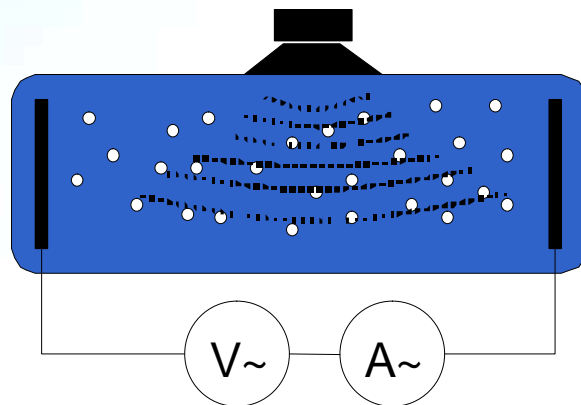
Liquid
Particles

Ultrasonic wave
Potential, current

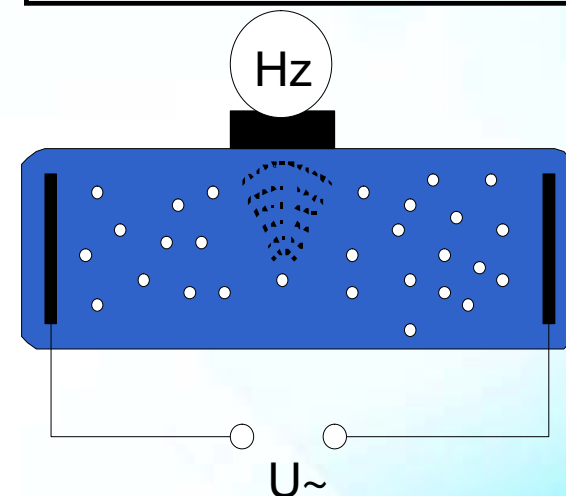
Reason
Effect

HF Alternating electric field
Sound wave

DORN - Effect



HF - Electrophoresis



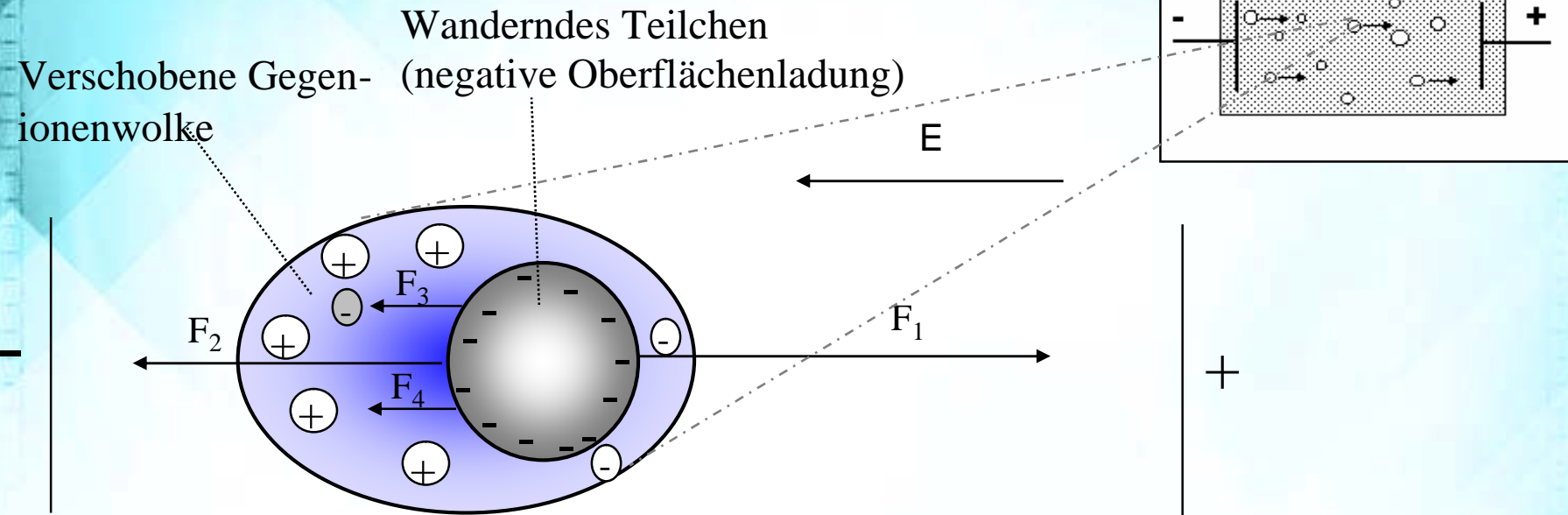
Partikel im elektrischen Feld

Elektrophorese



Verschobene Gegen-
ionenwolke

Wanderndes Teilchen
(negative Oberflächenladung)



$$F_{\text{eff}} = F_1 + F_2 + F_3 + F_4$$

F_1 - treibende Kraft

• elektrisches Feld

F_2 - retardierende Kraft

• Stokes'sche
Reibung

$$F_1 = E \cdot q$$

$$F_2 = -6\pi r v \eta$$

$$v / E = q / 6\pi r \eta$$

- F_3elektrophoretische Retardation
- F_4Relaxationseffekt

$$F_1 = F_2$$

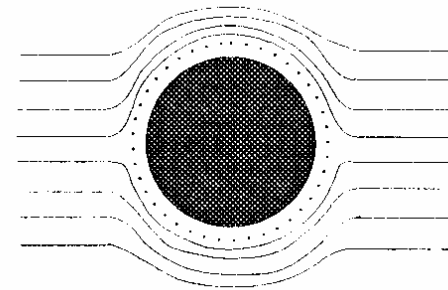
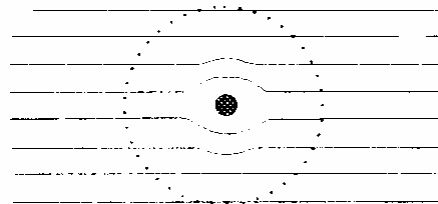
$$v / E = q / 6\pi r \eta$$

$$v / E = \mu_e = 2\varepsilon_0\varepsilon_r \zeta f[\kappa r] / 3\eta$$

HENRY Gleichung

Kleines Teilchen mit dicker DoppelschichtGroßes Teilchen mit dünner Doppelschicht

$$\kappa r < 0.1$$



$$\kappa r > 100$$

HUECKEL
Gleichung

$$\mu_e = 2 \zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r / 3 \eta$$

$$\mu_e = \zeta (\varepsilon_0 \varepsilon_r) / \eta$$

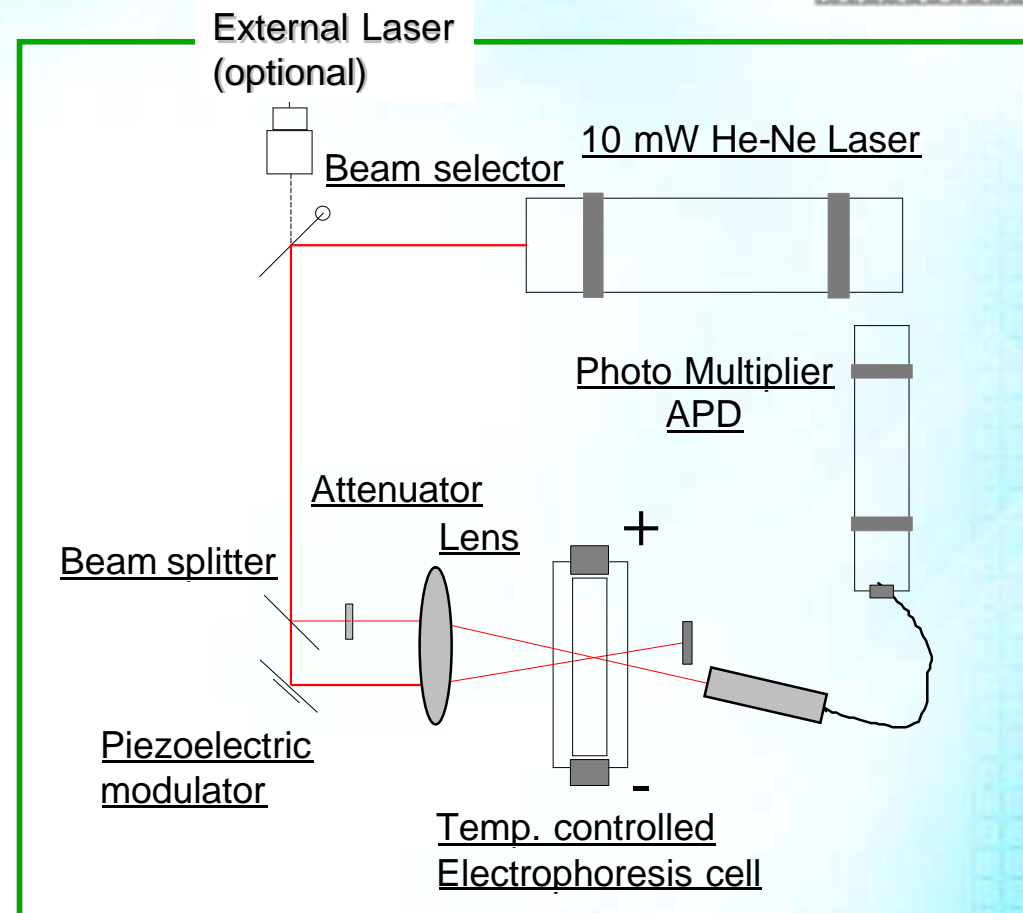
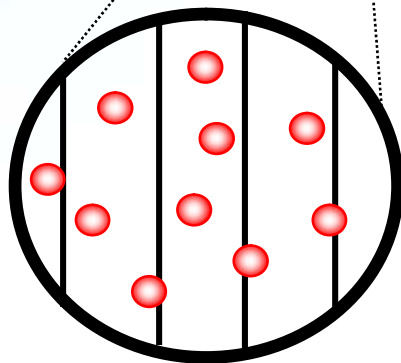
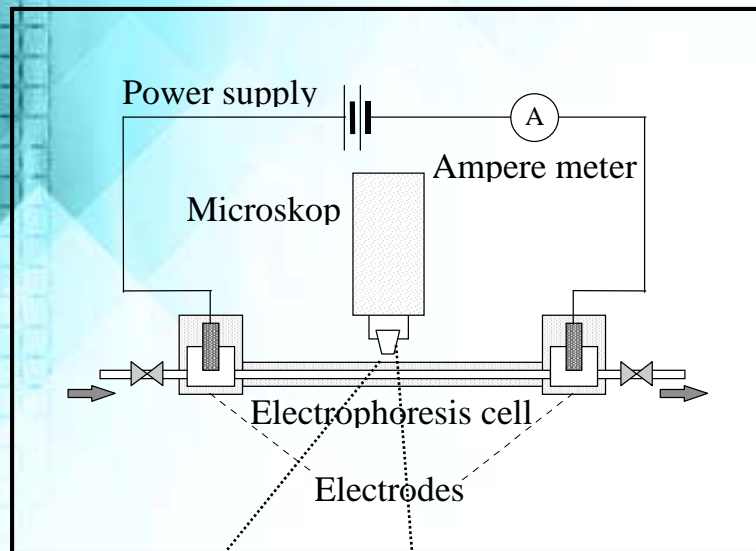
SMOLUCHOWSKI
Gleichung

Elektrophoretische Lichtstreuung Optisches Schema

Bild 9



Klassische Mikroelectrophorese

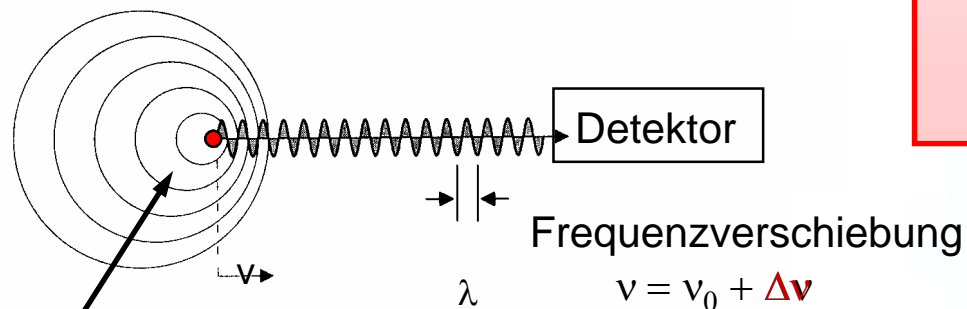
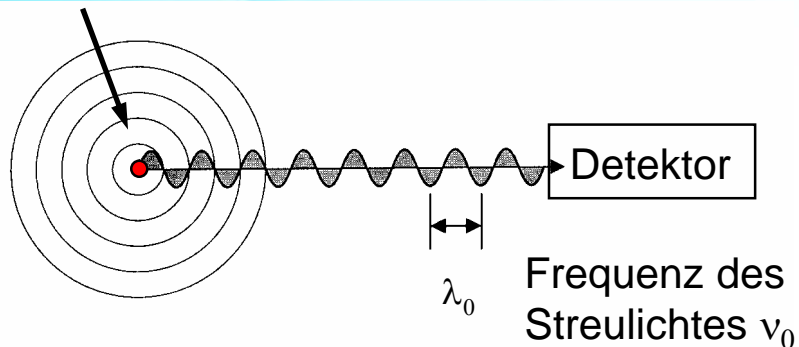


- Mit internem lokalem Oszillator
- „Optical mixing“ in der Messzelle

Elektrophoretische Lichtstreuung (ELS)



Transmitter (Partikel) in fester Position



Transmitter (Partikel) in Bewegung

Frequenzverschiebung hängt ab von:

1. Relativer Geschwindigkeit v zwischen Transmitter (Partikel) und Detektor (PM)

$$\Delta \nu = v * \nu_0 / c$$

2. Detektionswinkel Θ und Brechungsindex n des Mediums

$$\Delta \nu = 2n\nu \sin(\Theta/2) / \lambda$$

Elektrophoretische Mobilität

$$\mu_e = v / E$$

$$\mu_e = \Delta \nu \lambda / 2n E \sin(\Theta/2)$$

Zetapotentialbestimmung mit dem neuen Zetasizer Nano

Bild 11



M3 PALS - Technologie
(2. Generation PALS)



NIBS - Technologie

Neue Kombination aus

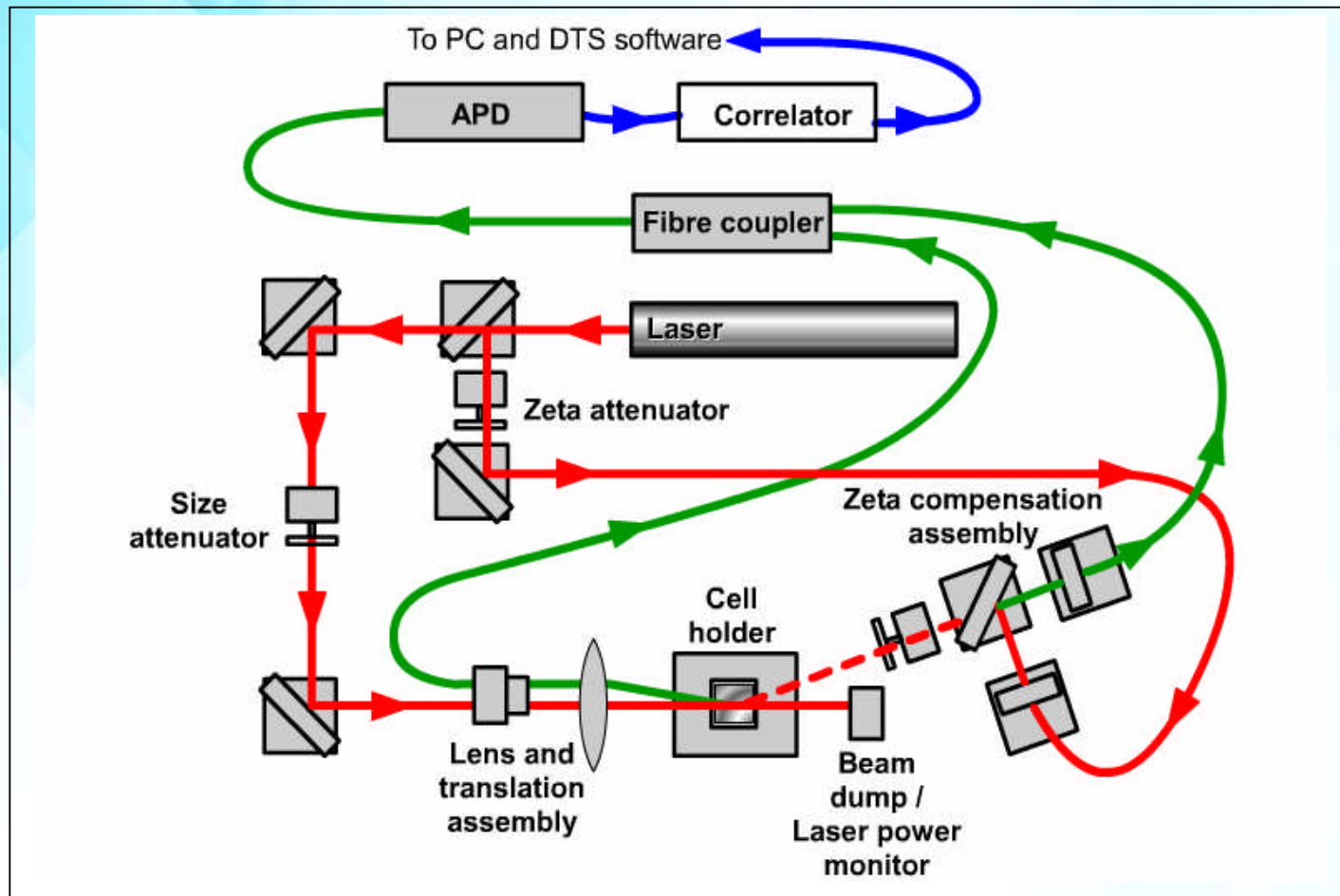
- M3 - Technologie
- PALS - Messung

Hauptzielstellungen

Vereinfachung der Messung

- keinerlei Justieraufwand für den Nutzer
- Ausschließen von Problemen durch Verunreinigung (keine Cross-Kontamination)
- Messung an möglichst kleinen Probevolumen
- Messung von Zeta und Größe
 - in gleicher Zelle und
 - an gleicher Probe

Zetasizer Nano ZS - Optisches Schema

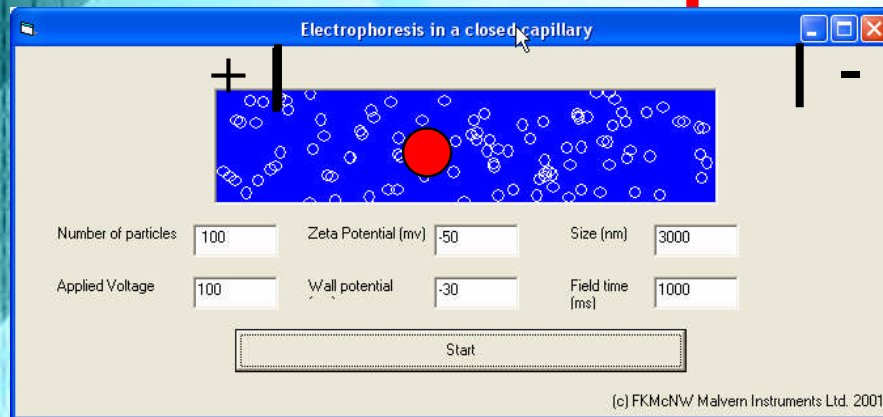


- Mit externem lokalem Oszillator
- „Optical mixing“ außerhalb der Messzelle

Messzelle im Zetasizer Nano



Vorbild - klassische Kapillarzelle

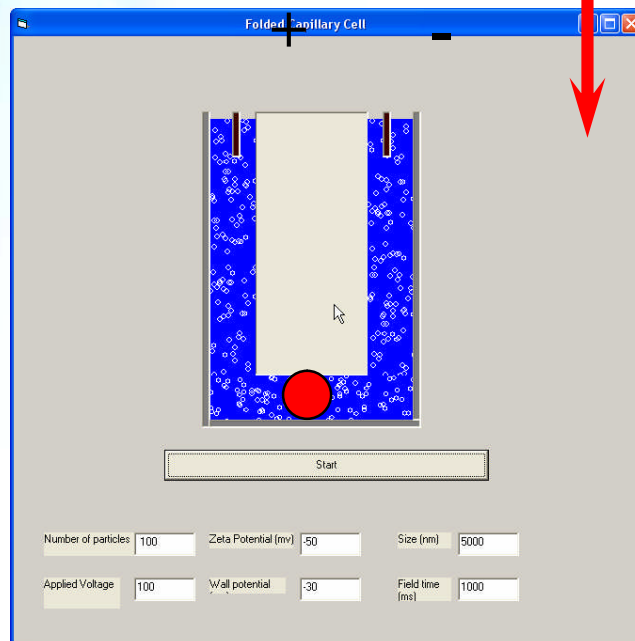


Vorteile:

- homogenes elektrisches Feld im Messpunkt
- als Durchflußzelle nutzbar
(Automatisierbarkeit)

Nachteil:

- Material Quarzglas
- Reinigung erforderlich,
- keine Größenmessung in der Zetazelle



Gefaltete Kapillarzelle

- Material Polycarbonat
- großer Elektrodenabstand (50 mm) bleibt erhalten
- geringes Probenvolumen (0.75 ml)
- als Durchflußzelle nutzbar
- als Einzelzelle akzeptierbar
- Größenmessung möglich

Fcap cell

Die neue Zetasizer Nano Serie



Zetapotential messen
so einfach wie nie zuvor

- Benutzung von Einwegzellen
("Gefaltete Kapillarzelle")
- Schneller Probenwechsel ohne
Reinigung
- Keine Probenkontamination
- Neue patentierte Technologie



Zetasizer Nano



- Zweite Generation PALS, kombiniert mit M3-Methode
- Vollständig automatisierte Messung
- Größere Anwendungsbreite
- Patentierte Technologien

Benutzerfreundliche Software

- manuelle Bedienung
- SOP-Konzept

M3 - PALS

Mixed
Mode
Measurement

Phase
Analysis
Light
Scattering

Stationäre
Ebene

Kleine
Mobilitäten

Cap cell

PALS

Electrokinetic Conditions in a closed Electrophoresis Cell

Bild 16



Interaction of **two**
Electrokinetic Effects in a closed Cell

Electroosmotic

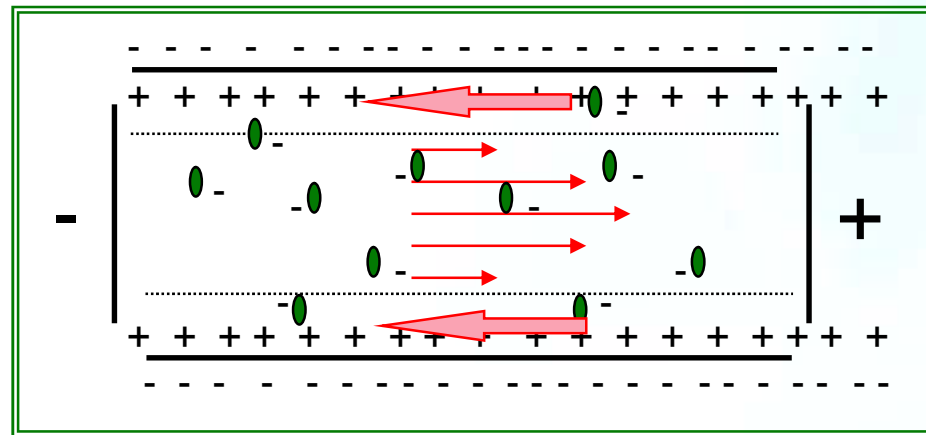
mobile
stationary
Liquid
Cell Body

Electrophoretic

mobile
stationary
Particles
Liquid

Particle Movement

- Retardation
- Acceleration



in Dependence on the distance
from the Cell Wall

Stationary Layer - distance of Zero Liquid Flow

Cap cell

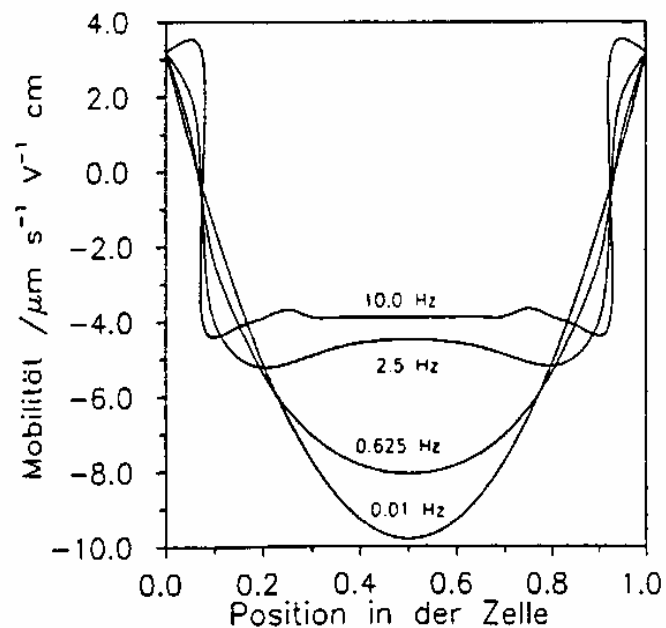
Einfluß der Frequenz des elektrischen Feldes auf das Mobilitätsprofil

Bild 17

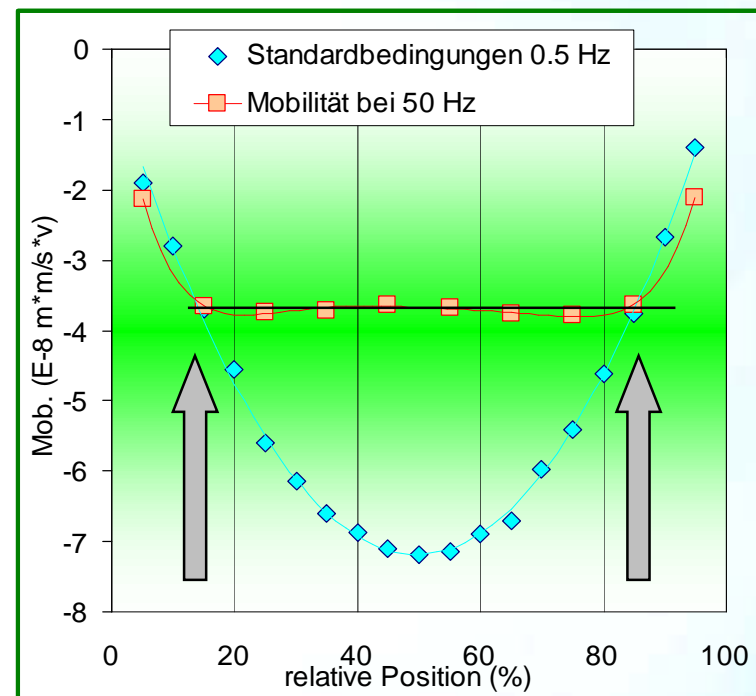


Theoretische Berechnungen

Diss. Tertsch, Aachen 1993
(nach Schätzel u. Weise, 1993)



Praxistest am Zetasizer 4 (Elektrophoresestandard AZ55)



- Runde Kapillare - stationäre Ebene 14.6 % (Komagata)
(Rechteck-Kapillare - stationäre Ebene 17 %)

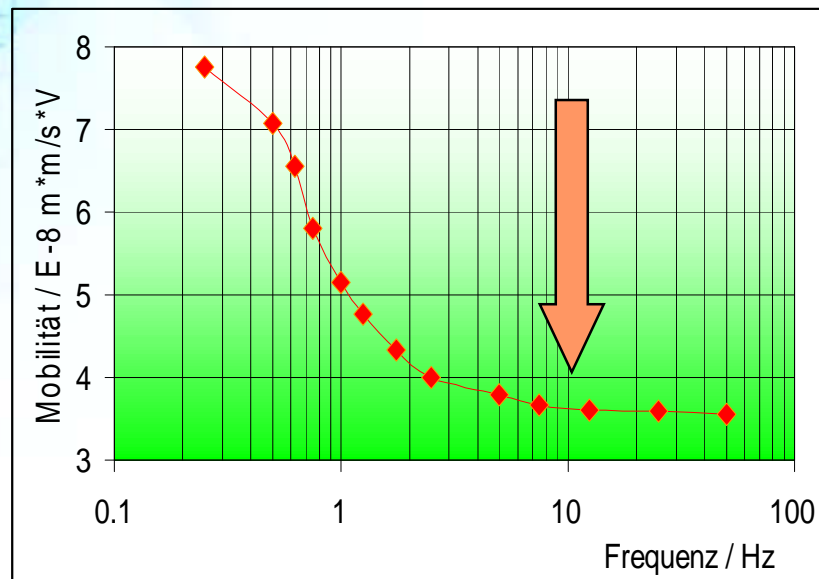
Elektroosmose

Relaxationsprozesse in der Elektrokinetik

Elektrophorese

- Charakteristische Zeit $\tau_{eo} \sim 10^{-1} \dots 1$ s
(Einstellung stationäres Elektroosmoseprofil)

- Hydrodynamische Relaxation $t_H \sim 10^{-8}$ s
- Relaxation bzgl. Partikelmasse $t_p \sim 10^{-8}$ s
- Doppelschicht-Polarisation $t_{DL} \sim 10^{-7}$ s
- Konzentrations-Polarisation $t_{CP} \sim 10^{-5}$ s



- Totale Mobilität als Funktion der Frequenz des Wechselfeldes,
- gemessen im Zentrum einer runden Kapillare \varnothing 4mm

PALS - Phase Analysis Light Scattering

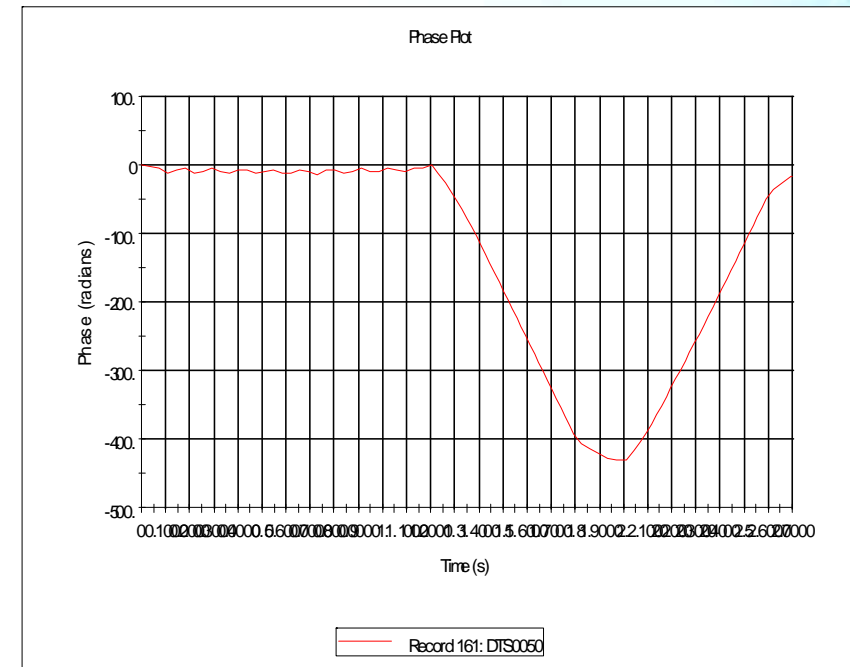
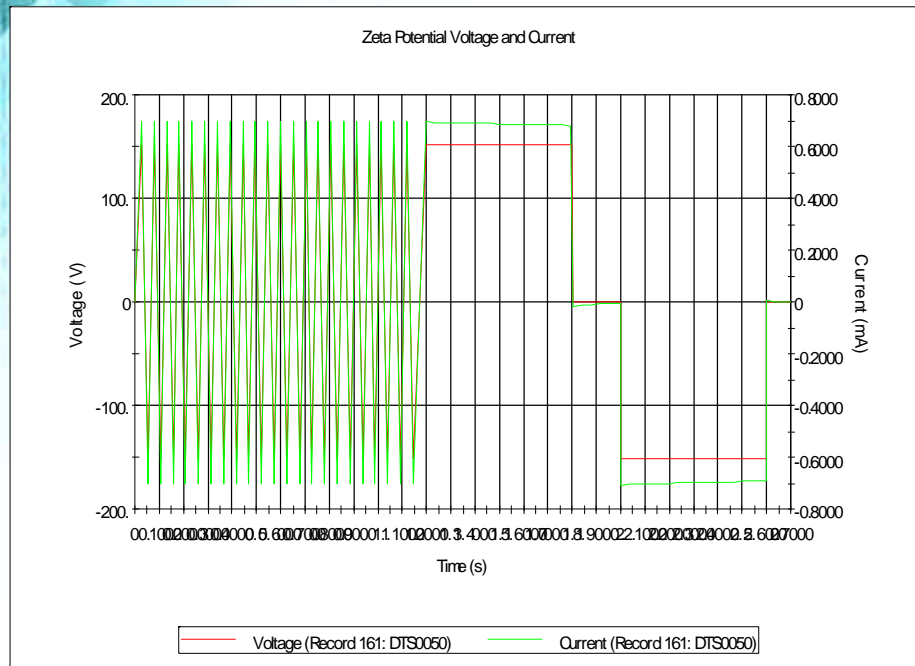


Messzyklus am Zetasizer Nano

- FFR-Messung (1.2 s)
- Feldrichtung 1 - Phasenanalyse (0.6 s)
- Pause ohne elektrisches Feld (0.2 s)
- Feldrichtung 2 - Phasenanalyse (0.6 s)

Messung besteht aus mehreren Messzyklen

- benutzerdefiniert
- automatisch



PALS

Prinzip der elektrophoretischen Titration mittels ZETASIZER Autotitrator

Bild 20



Input

1

Start - pH
End - pH

pH-Bereich

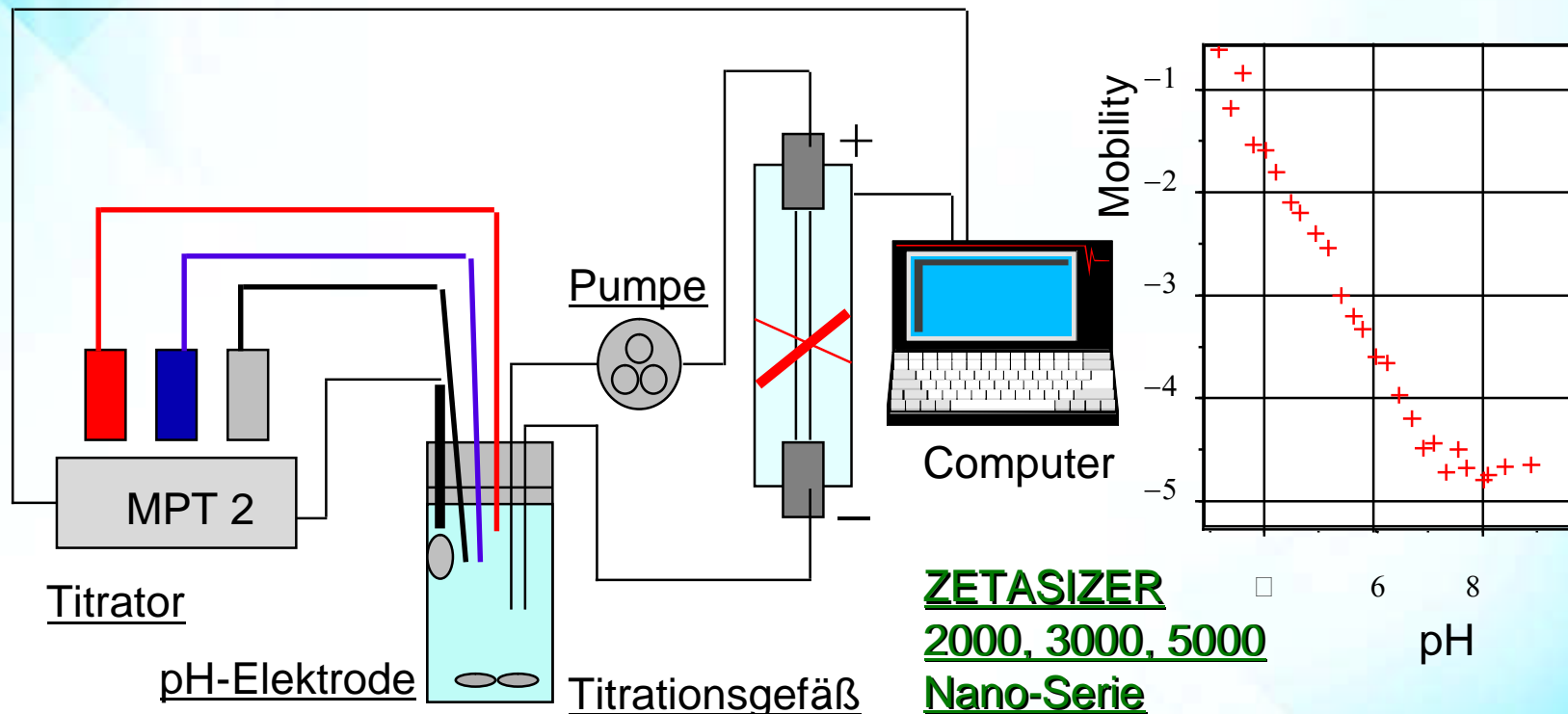
2

Start - Konz.
End - Konz.

Konzentrationsbereich

Anzahl Punkte
im Bereich

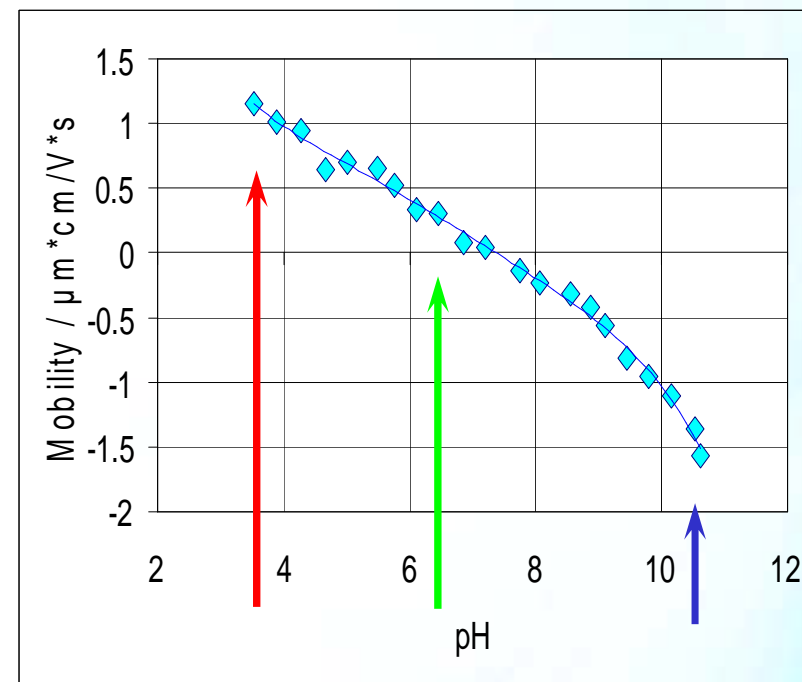
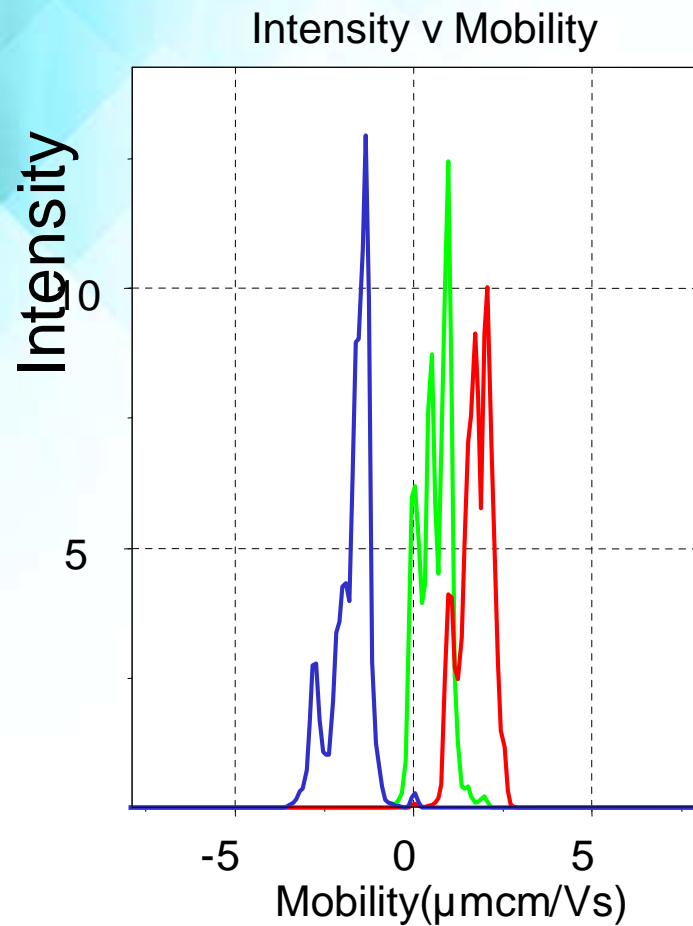
Start
Titrations-
schleife



Mobilitätsverhalten eines Braunpigments



Mischung FeOOH , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$



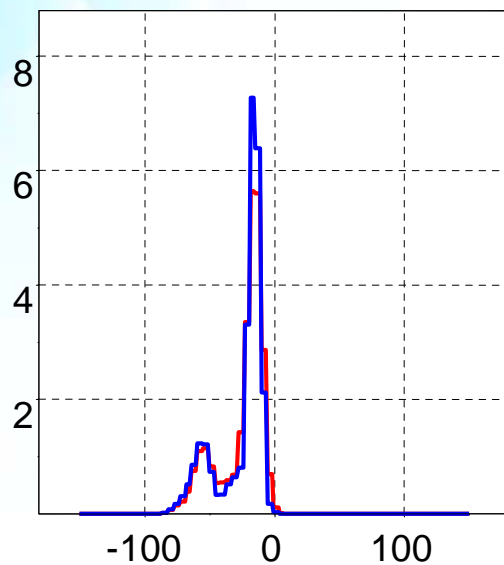
ELS - Modelltest - Auflösungsvermögen



Mischung zweier Latexproben

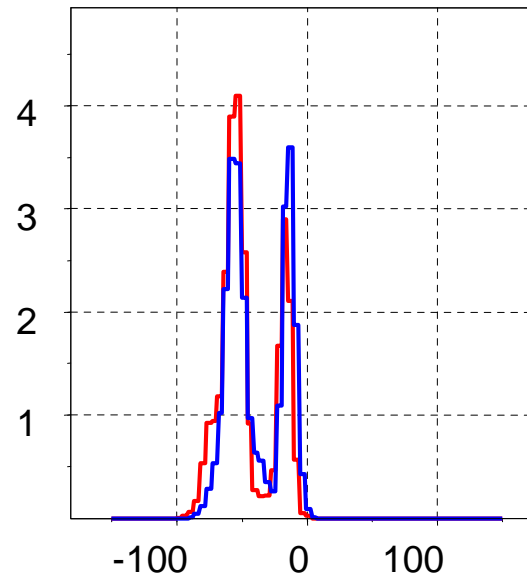
Verhältnis der Streuintensitäten

1 : 10



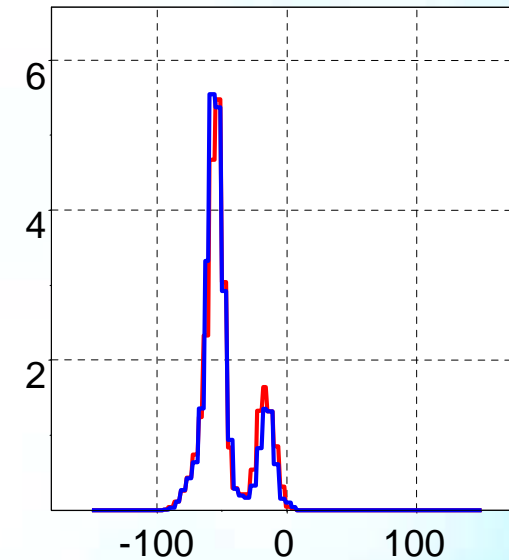
Zeta Potential / mV

1 : 1



Zeta Potential/ mV

10 : 1

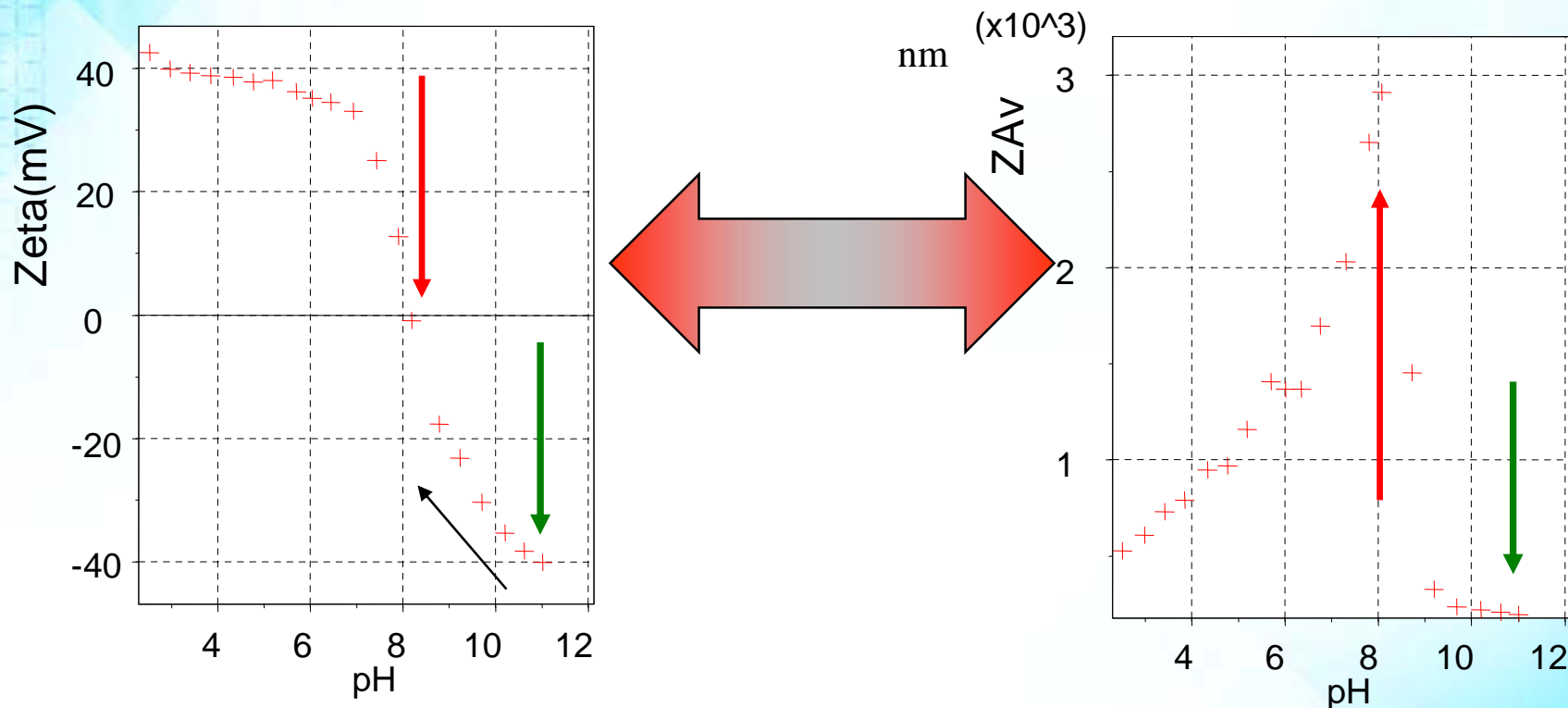


Zeta Potential/ mV

Oberflächenmodifiziertes Nano - Al_2O_3



- pH-Profil - Charakterisierung des Oberflächenzustandes
- Charakterisierung des Agglomerationsverhaltens
- schneller Nachweis des Erfolges von Modifizierungen
- Aussagen zum Stabilitätsverhalten
- Informationen zur Verarbeitbarkeit



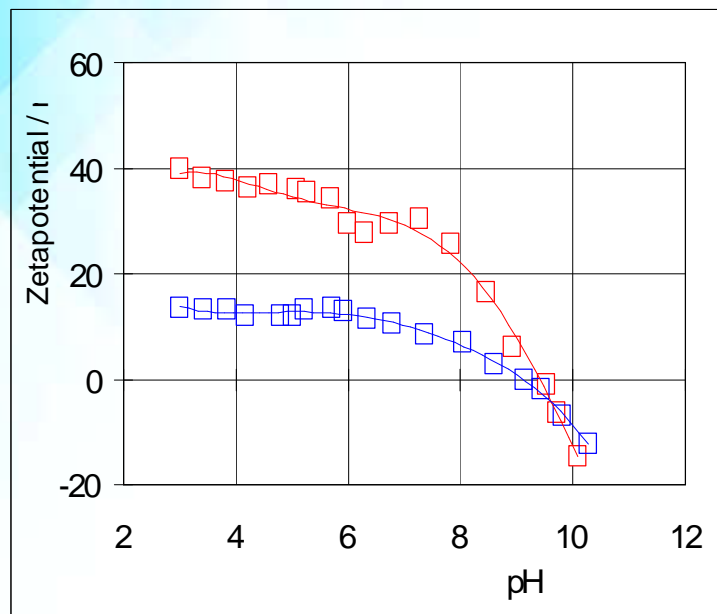
Effekt eines sterischen Stabilisators



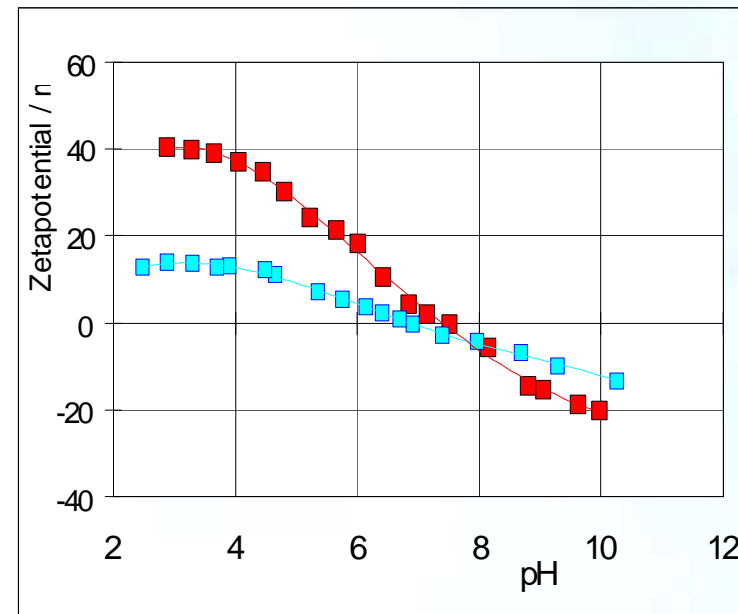
Blockcopolymer
(PEO) - (PPO) - (PEO)

Messbedingungen: 0.001m KCl
Messungen im Zetasizer3000 mit Autotitrator

Titration mit 0.1m KOH



Rücktitration mit 0.1m HCl



- Unterscheidung **mit** und **ohne** adsorbierte Polymerschicht möglich
- Hysterese (Vgl. Hin- und Rücktitration) - spezifische Adsorption
- Hysterese in beiden Fällen, **mit** und **ohne** adsorbierte Polymerschicht
- spezifische Adsorption bei Verwendung zu berücksichtigen

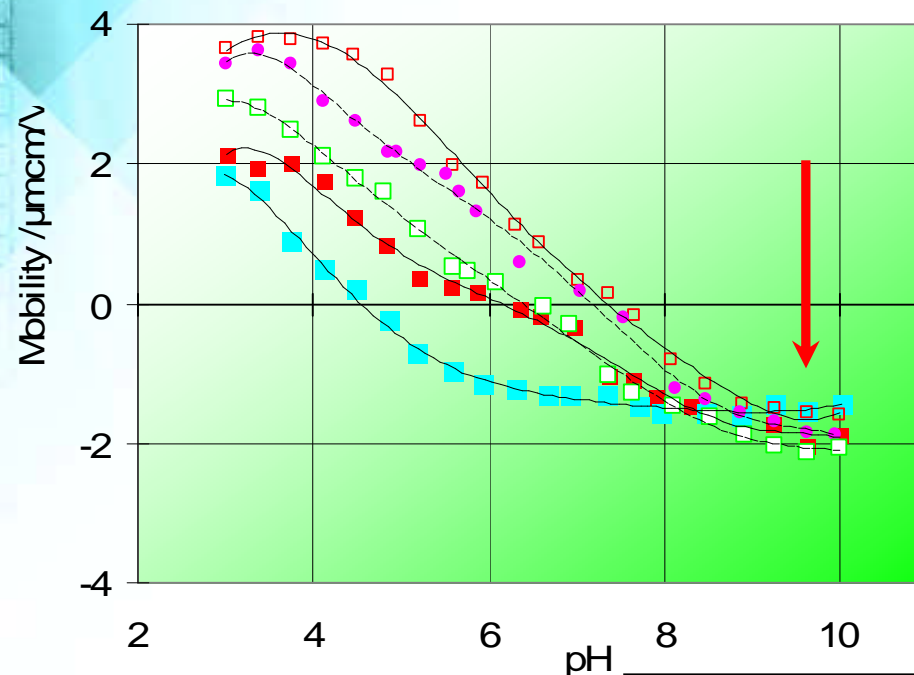
Mobility - Solubility Equilibrium



Sample : Tosoh-Zircon oxid
 Medium: 10^{-3} m KCl
 $\text{pH}_0 \sim 10$ with 0.1m KOH
 Titration with 0.1m HCl pH 3

Mobility = f(pH) at different particle concentrations

Particle concentration /m-%



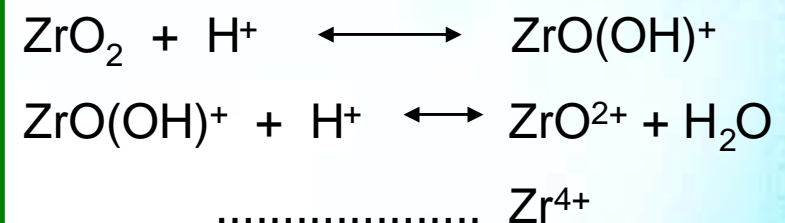
0.0025

0.005

0.015

0.020

0.030



- Overlaid pH dependent solubility equilibrium
- change of the pH-Mobility Profile caused by specific adsorption of cations - pH_{iep}-shift

Polyelektrolytnanokapseln

