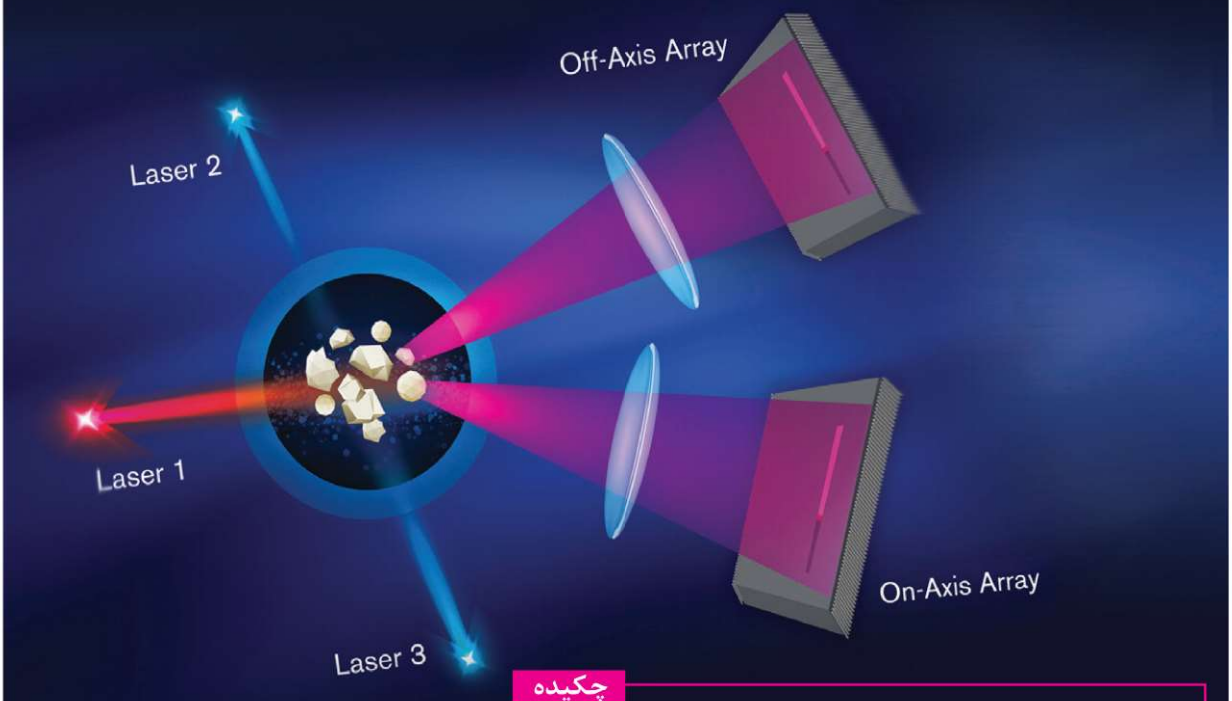
تئوری پتانسیل زتا و چگونگی کارکرد دستگاه تفرق نور پویا در اندازه‌گیری این پتانسیل

نویسندگان
داود قرایلو[1*]، ساسان مرادده[2]
davoud.gharailou@gmail.com



چکیده

پتانسیل زتا به بار سطح ذرات موجود در یک سیال گفته می‌شود. اندازه‌گیری پتانسیل زتا یکی از عوامل مهم در پایداری مواد کلوئیدی است. این پتانسیل می‌تواند شرایط نمونه را در حالت‌های مهم نشان دهد. روش‌های محدودی برای اندازه گیری پتانسیل زتا وجود دارد. در این مقاله، تئوری پتانسیل زتا و چگونگی اندازه‌گیری آن با دستگاه DLS مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی

پتانسیل زتا، DLS، تفرق نور پویا، پایداری محلول.

مقدمه

یکی از دستگاه‌هایی که امروزه در مراکز تحقیقاتی و واحدهای آزمایشگاهی استفاده قرار می‌شود، دستگاه تفرق نور پویا[3] است. اندازه‌گیری پتانسیل زتا[4]، تعیین توزیع اندازه ذرات در ابعاد نانو و اندازه‌گیری وزن مولکولی، آزمون‌هایی هستند که با استفاده از دستگاه DLS می‌توان روی نمونه‌های آزمایشی انجام داد. البته لازم به ذکر است نمونه‌هایی که این دستگاه قادر به انجام آزمون روی آنها است، باید به حالت کلوئیدی سوسپانسیون و امولسیون باشند. دستگاه DLS از جمله دستگاه‌هایی است که کاربرد آن در علوم و صنایع مختلف، روز به روز در حال افزایش است که دلایل این افزایش کاربرد، به شرح زیر است:

- کوتاه بودن مدت زمان انجام آزمون؛
- انجام سه آزمون با یک دستگاه؛
- عدم وجود مراحل آماده‌سازی پیچیده؛

←

مقالات

- عدم نیاز به شرایط محیطی خاص در محل نصب دستگاه؛
- هزینه پایین انجام آزمون.

همان‌طور که گفته شد، یکی از موارد قابل اندازه‌گیری با استفاده از دستگاه DLS، پتانسیل زتا است که از جمله آزمون‌های پرکاربرد در حوزه‌های مختلف علمی و صنعتی به شمار می‌رود. هدف از نگارش این مقاله، بیان مفاهیم اصلی پتانسیل زتا و همچنین چگونگی کارکرد دستگاه برای اندازه عامل پتانسیل زتا است. با توجه به توضیحات داده شده، ای له به سه بخش تقسیم می‌شود:

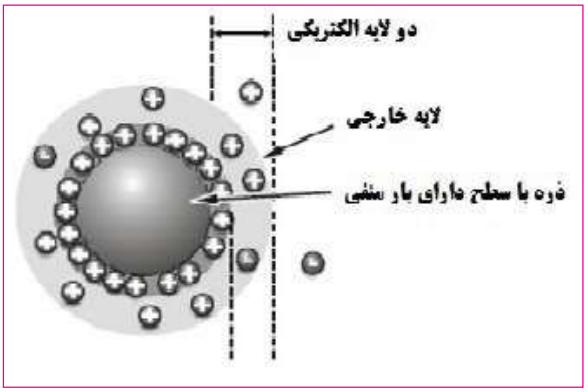
۱. تئوری و محاسبه پتانسیل زتا؛
۲. تحرک الکتروفورتیکی؛
۳. چگونگی کارکرد دستگاه برای تعیین پتانسیل زتا.

در ادامه مقاله به توضیح سه بخش فوق پرداخته می‌شود.

تئوری و محاسبه پتانسیل زتا

---- پتانسیل زتا و لایه مضاعف الکتریکی[۵] ----

ذره در داخل سیال دارای بار سطحی است و همواره در اطراف سطح ذره‌ای که درون سیال قرار گرفته است، افزایش غلظت یون‌های با بار مخالف سطح ذره، دیده می‌شود. بنابراین، یک لایه اضافی از این یون‌ها سطح ذره را احاطه می‌کند و لایه اضافی دیگری در دور ذره به‌وجود می‌آورد. همان‌طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، این لایه به‌وجود آمده دور ذره را می‌توان به دو قسمت تقسیم نمود:



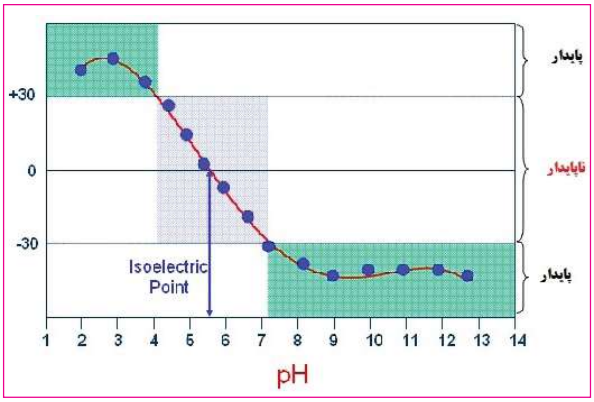
شکل ۱: نمایی از لایه‌های درونی و بیرونی.

- در لایه درونی که به آن لایه استرن[۶] نیز گفته می‌شود، یون‌ها به شدت محدود هستند و به‌صورت کاملا متراکم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند.
- لایه بیرونی که یون‌ها تا حدودی از لایه قبلی آزادی بیشتری دارند و توانایی جابجایی آنها بیشتر است.

وقتی ذره درون سیال حرکت می‌کند، لایه‌های درونی و بیرونی اطراف آن نیز به همراه ذره جابجا می‌شوند و با ذره حرکت می‌کنند. بنابراین، می‌توان یک فاصله فرضی بین ذره و محیط سیال تصور نمود که این فاصله فرضی همان لایه مضاعفی است که ذره را احاطه کرده است. این فاصله را در اصطلاح، فاصله هیدرودینامیکی[۷] می‌نامند و پتانسیلی را که در این فاصله وجود دارد به‌نام پتانسیل زتا می‌شناسند. در واقع پتانسیل زتا عاملی برای ثبات بالقوه سامانه کلوئیدی است. سامانه‌های کلوئیدی که دستگاه DLS می‌تواند پتانسیل زتای آنها را محاسبه کند، سوسپانسیون و امولسیون هستند.

اگر همه ذرات داخل سوسپانسیون دارای بار منفی و یا مثبت باشند، ذرات تمایل به دفع یکدیگر دارند و تمایلی به هم‌انباشتگی از خود نشان نمی‌دهند. تمایل ذرات هم‌بار به دفع یکدیگر رابطه مستقیمی با پتانسیل زتا دارد. به‌طور کلی مرز پایداری و ناپایداری سوسپانسیون را می‌توان برحسب پتانسیل زتا تعیین نمود. ذراتی که پتانسیل زتای آنها از ۳۰ میلی‌ولت بیشتر و یا از ۳۰- میلی‌ولت کمتر باشد، پایدارند.

pH عاملی است که بیشترین اهمیت را در تعیین اندازه پتانسیل زتا دارد. در واقع، اندازه پتانسیل زتا بدون اینکه اعلام شود در چه pH به‌دست آمده، کاملا بی‌معنی است. تصور کنید یک ذره با پتانسیل زتای منفی در یک سوسپانسیون قرار دارد. اگر با اضافه کردن افزودنی، محیط سوسپانسیون قلیایی‌تر شود، ذره میل کمتری برای هم‌انباشتگی خواهد داشت و در نتیجه پتانسیل زتای آن منفی‌تر می‌شود. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود پتانسیل زتا در نقطه‌ای از نمودار به صفر می‌رسد که اصطلاحا به این نقطه، نقطه ایزوالکتریک[۸] گفته می‌شود. نقطه ایزوالکتریک، نقطه‌ای است که در آن سامانه کلوئیدی کمترین پایداری را دارد.



شکل ۲: نمودار پایداری و ناپایداری سامانه کلوئیدی بر حسب اندازه پتانسیل زتا.

اثرات الکتروسینتیک[۹]

هنگامی‌که ذرات، درون الکترولیت قرار بگیرند و جریان الکتریکی از الکترولیت عبور کند، شارژ الکتریکی روی سطح ذرات ایجاد می‌شود. در چنین شرایطی، سطح ذرات، اثرات خاصی از خود نشان می‌دهند که ناشی از اعمال میدان الکتریکی خارجی است. اثرات به‌وجود آمده در شرایط فوق، اثرات الکتروسینتیک هستند که می‌توان آن را به چهار قسمت مجزا تقسیم نمود:

۱. اثر الکتروفورتیک[۱۰]

به حرکت ذره باردار درون سیال نسبت به مایعی که در آن معلق است، در شرایط اعمال یک میدان الکتریکی خارجی، اثر الکتروفورتیک گفته می‌شود.

۲. اثر الکترواسمز[۱۱]

هنگامی که به یک سیال دارای ذرات، در درون آن است، میدان الکتریکی اعمال شود، سیال متاثر از میدان الکتریکی اعمال شده نسبت به سطح باردار ذره، جابجایی دارد که این جابجایی ناشی از اثر الکترواسمزی است.

۳. پتانسیل جریانی[۱۲]

جریان نشات گرفته از عبور سیال از کانال یا حفره ای که دارای دیواره باردار است.

۴. پتانسیل ترسیب[۱۳]

این میدان الکتریکی زمانی تولید می‌شود که ذرات باردار درون مایعی ثابت در حرکت باشند.

لازم به ذکر است که برای تعیین پتانسیل زتا در نمونه‌ها، دستگاه DLS از پدیده تفرق نور الکتروفورزی[۱۴] استفاده می کند. در این پدیده، اثرات الکتروفورتیکی و الکترواسمز که روی تحرک ذره و سیال سامانه کلوئیدی نقش به‌سزایی دارند، مورد استفاده قرار گرفته است.

اثرات الکتروسینتیک

زمانی‌که میدان الکتریکی در سراسر یک الکترولیت اعمال می‌شود، ذرات باردار معلق درون الکترولیت، جذب الکترود با بار مخالف می‌شوند. در این زمان، نیروهایی در برابر این جابجایی مقاومت نموده و با حرکت ذرات باردار مخالفت می‌کنند. وقتی بین نیروی جابجایی ذرات و نیروی مخالف حرکت ذرات با هم در حال رقابت باشند، ذرات با سرعت ثابتی درون الکترولیت حرکت می‌کنند. به سرعت حرکت ذرات در یک میدان الکتریکی، اصطلاحا تحرک الکتروفورتیکی گفته می‌شود.

این حرکت ذرات درون الکترولیت به عواملی وابسته است که عبارتند از:

- میدان الکتریکی اعمال شده؛
- ثابت دی‌الکتریک الکترولیت؛
- ویسکوزیته الکترولیت؛
- پتانسیل زتای ذرات.

با این پیش فرض می‌توان پتانسیل زتای ذرات معلق درون دیسپرسانت را با محاسبه تحرک الکتروفورتیکی، با استفاده از معادله هنری به‌دست آورد.

معادله هنری

معادله هنری به شکل زیر است:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

که در آن، Z: پتانسیل زتا، U_E: تحرک الکتروفورتیکی، ε: ثابت دی الکتریک، η: ویسکوزیته و $f(ka)$: تابع هنری است که بر حسب نمونه مورد آزمایش، می‌تواند ۱ یا ۱/۵ باشد. اگر ذرات مورد آزمون حدود ۲۰۰ نانومتر، غلظت ۳ تا ۱۰ مولار و دیسپرسانت آبی باشد از تقریب اسملوچوفسکی[۱۵] استفاده می‌شود و تابع هنری را برابر ۱/۵ قرار می‌دهند. ولی برای ذرات ریزتر و دیسپرسانت‌های غیرآبی از تقریب هوکل[۱۶] استفاده شده و تابع هنری برابر ۱ قرار داده می‌شود.

همان‌طور که در رابطه بالا مشاهده می‌شود، برای به‌دست آوردن پتانسیل زتای نمونه مورد آزمایش، عوامل تحرک الکتروفورتیک، ثابت دی‌الکتریک، ویسکوزیته و تابع هنری، مورد نیاز است. این‌ها مقادیری هستند که به دستگاه DLS داده می‌شود و در اصل، کار دستگاه برای به‌دست آوردن پتانسیل زتا، محاسبه مقدار تحرک الکتروفورتیک است.

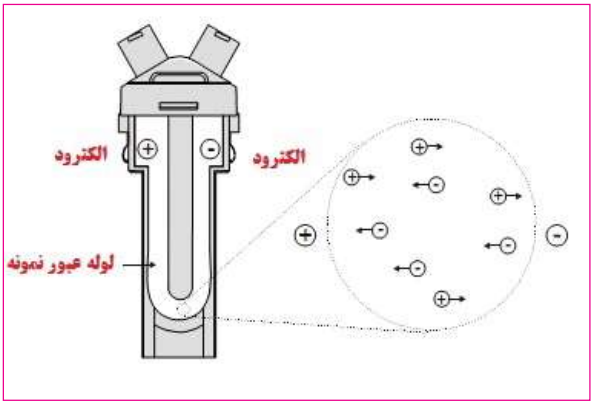
تحرک الکتروفورتیک

برای به‌دست آوردن اندازه پتانسیل زتا، باید تحرک الکتروفورتیکی ذرات درون سوسپانسیون محاسبه شود. در واقع یکی از روش‌های تعیین اندازه پتانسیل زتا، روش محاسبه تحرک الکتروفورتیکی است. تعیین اندازه دقیق تحرک الکتروفورتیکی یک ذره، خود، کار مشکلی است که روش‌های مختلفی برای محاسبه آن وجود دارد. در این بخش، سه روشی که با استفاده از آن‌ها می‌توان به اندازه تحرک الکتروفورتیکی رسید، آورده شده‌است که عبارتند از:

- سرعت‌سنجی داپلر لیزر[۱۷]؛
- M3؛
- M3-PALS.

سرعت‌سنجی داپلر لیزر

برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا در دستگاه DLS، یک سل الکتروشیمیایی وجود دارد که شامل یک کیووت با دو الکترود است (شکل۳). زمانی‌که ولتاژ اعمال می‌شود، ذرات که دارای بار الکتریکی منفی هستند به سمت الکترود مثبت حرکت می‌کنند و سرعت حرکت ذرات اندازه‌گیری می‌شود.

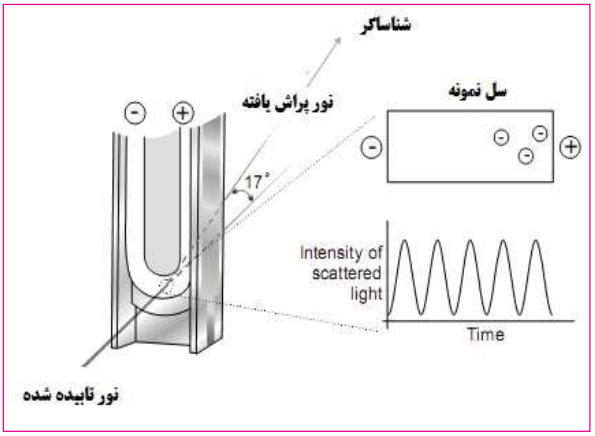


شکل ۳: سامانه ژل الکتروشیمیایی، شامل کیووت الکترودار.

سرعت‌سنجی داپلر لیزر، روش مناسبی در شاخه مهندسی برای مطالعه گردش مایع در بازه‌های متنوع، از گردش تیغه‌های توربین‌های موتورهای جت مافوق صوت تا سرعت حرکت شیره در ساقه گیاه است.

با توجه به دو مثال فوق، در حقیقت با این روش می‌توان سرعت ذرات کوچک را داخل سیال در حال حرکت به‌دست آورد. بنابراین، سرعت‌سنجی داپلر لیزر، برای اندازه سرعت حرکت ذرات در داخل یک سیال، بسیار مناسب است.

با توجه به شکل (۴)، پرتوهای مورد بررسی در روش ذکر شده، پرتوهایی هستند که با زاویه ۱۷ درجه از پرتو مرجع متفرق شده‌اند و این پرتوها با استفاده از شناساگر دریافت می‌شوند. نمودار شدت-بسامد به‌دست آمده از این تفرق پرتو، متناسب با سرعت ذرات است. در این مکانیزم یک پردازنده سیگنال‌های دیجیتال برای استخراج بسامدهای مشخص از این تفرق نور مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۴: تهیه نمودار شدت-بسامد به‌دست آمده از پرتوهای متفرق شده.

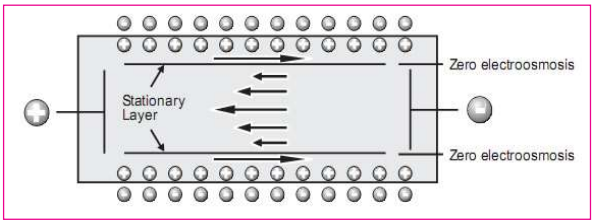
---- تلفیق‌کننده نوری[۱۸] ----

تلفیق‌کننده نوری به این صورت عمل می‌کند که با تلفیق پرتوهای موجود در دستگاه و نمونه، که شامل پرتوهای لیزر با یک بازتاب نوسانی است، می‌توان اندازه روشنی از پتانسیل زتا را به‌دست آورد. مزیت دیگری که استفاده از تلفیق‌کننده نوری دارد، برای ذراتی است که جابجایی خیلی کمی دارند و یا بدون جابجایی هستند. تلفیق‌کننده نوری می‌تواند سیگنال مناسبی دریافت کند تا بتوان اندازه‌گیری پتانسیل زتای این‌گونه ذرات را تعیین نمود. حال به یک نکته بسیار مهم باید اشاره کرد که اندازه حرکتی که با این روش ثبت می‌شود، اندازه حرکت ذره بر اثر تحرک الکتروفورتیکی به تنهایی نیست و اثر الکترواسمزی نیز در این جابجایی نقش دارد.

---- اثر الکترواسمز ----

اطراف دیواره‌های باریک کیووت که دارای بار سطحی هستند، متناسب با میدان الکتریکی اعمال شده و در اثر الکتروفورتیک، حرکت الکتروفورتیکی انجام می‌شود و بارهای سطحی درون کیووت در مجاورت دیواره جابجا می‌شوند. همچنین مایع قرار گرفته در این مکان نیز که دارای اثرات الکتروسینتیک است، تحت تاثیر الکترواسمز قرار گرفته و به این ترتیب، مایع اطراف این دیواره‌ها نیز حرکت می‌کند. ذرات کلوئیدی که در معرض این جریان قرار می‌گیرند، به تحرک الکتروفورتیک اضافه می وند و حال باید اندازه این تحرک الکتروفورتیکی ذرات محاسبه شود. در این شرایط، برای محاسبه تحرک الکتروفورتیکی ذره مشکلی بوجود می‌آید که عبارت است از، این تحرکی که اندازه‌گیری می‌شود، متاثر از اثر الکتروفورتیکی و اثر الکترواسمز هر دو با هم است.

اما همان‌طور که در شکل (۵) نیز دیده می‌شود، زمانی‌که در یک سیستم بسته، جریانی در مجاورت دیواره ای باریک بوجود می‌آید، برای جبران این جریان، جریان معکوسی که مقدار آن با افزایش فاصله از مجاورت دیواره بیشتر می‌شود، وجود دارد.



شکل ۵: حرکت ذرات درون کیووت و نقاط لایه ساکن.

در این شرایط، در نقطه‌ای در دیواره کیووت، جریان الکترواسمز در اثر خنثی شدن دو جریان به‌وسیله یکدیگر صفر می‌شود. پس اگر در این نقطه، اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیک انجام شود، اندازه سرعت ذرات به‌دست آمده، سرعت الکتروفورتیک واقعی ذرات است؛ به این نقطه، به اصطلاح نقطه لایه ساکن[۱۹] گفته می‌شود. این نقطه محلی است که دو پرتو لیزر متقاطع اندازه‌گیری، پتانسیل زتا را بدون اشتباهات اثر الکترواسمز محاسبه ی‌کند. بنابراین، همان‌طور که دیده می‌شود روش سرعت‌سنجی داپلر لیزر دارای مشکل است، زیرا اندازه تحرک الکتروفورتیکی را می‌تواند فقط در نقاط لایه ساکن، به‌درستی محاسبه کند و اندازه تحرک الکتروفورتیکی نقاط دیگر کیووت را به همراه تحرک متاثر از اثر الکترواسمز به‌دست می‌آورد. البته روش دیگری وجود دارد که به روش M3 معروف است که با استفاده از آن می‌توان تعیین اندازه تحرک الکتروفورتیک در هر نقطه از کیووت را به‌دست آورد.

---- روش M3 ----

یکی دیگر از روش‌های تعیین تحرک الکتروفورتیکی، روش M3 است که برای محاسبه پتانسیل زتا به کار می‌رود. تعیین اندازه تحرک الکتروفورتیکی به‌وسیله ذرات در روش سرعت‌سنجی داپلر لیزر در منطقه لایه ساکن انجام می‌شود. موقعیت دقیق این حالت، در نزدیکی دیواره کیووت است و این مقدار، مقدار متوسط تحرک الکتروفورتیکی نیست. با استفاده از روش M3 می‌توان تعیین اندازه تحرک الکتروفورتیکی را در هر نقطه از کیووت انجام داد. روش M3 شامل دو بخش می‌شود:

- معکوس شدن کند میدان الکتریکی اعمال شده[۲۰]
- معکوس شدن تند میدان الکتریکی اعمال شده[۲۱]

در روش اندازه ری M3، اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی در مرکز کیووت انجام می‌شود که سریعتر از اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی به روش قبلی در منطقه لایه ساکن است. در واقع اندازه‌گیری به روش M3 می‌تواند در هر نقطه‌ای از کیووت انجام شود، اما با توجه به دلایلی، اندازه پتانسیل زتا در مرکز کیووت مورد تایید است و اندازه تحرک الکتروفورتیکی در مرکز کیووت می‌تواند حکم تحرک الکتروفورتیکی متوسط نمونه آزمایشی را داشته باشد. این دلایل عبارتند از:

۱. منطقه مرکزی بزرگتر از منطقه مجاور دیواره‌ها است، بنابراین احتمال وقوع خطا کمتر بوده و اندازه به‌دست آمده به اندازه واقعی نزدیکتر است.

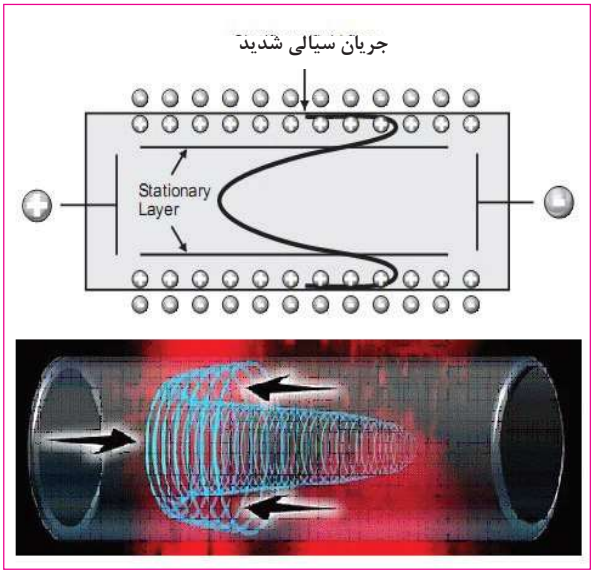
۲. هم‌ترازی در این منطقه بحرانی نیست.

۳. با اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی در مرکز کیووت، بار موجود در دیواره‌ها را نیز می‌توان اندازه‌گیری نمود.

در تمام دستگاه‌هایی که تحرک الکتروفورتیکی با استفاده از روش سرعت‌سنجی داپلر لیزر به‌دست می‌آید، با معکوس شدن میدان الکتریکی اعمال شده، این کار انجام می‌شود. لازم به ذکر است که در اغلب این موارد، معکوس شدن میدان الکتریکی آهسته به کار می‌رود. این معکوس شدن میدان، به‌منظور کاهش قطبش الکترودها از محلول رسانا است. در روش M3، نیز معکوس شدن میدان الکتریکی اعمال شده صورت می‌گیرد. برای تعیین تحرک الکتروفورتیکی به روش M3، این روش به دو قسمت تقسیم می‌شود. ابتدا تحرک الکتروفورتیکی با معکوس شدن کند میدان الکتریکی اعمال شده محاسبه می‌شود و در مرحله دوم اندازه تحرک الکتروفورتیکی با معکوس شدن تند میدان الکتریکی اعمال شده به‌دست می‌آید.

---- معکوس شدن کند میدان الکتریکی اعمال شده ----

این مرحله به خاطر کاهش قطبش اجتناب‌ناپذیر الکترودها در محلول رسانا انجام می‌شود. معمولا معکوس شدن میدان الکتریکی یا در واقع جهت جریان میدان اعمال شده در این شرایط، در هر ثانیه یک بار معکوس می‌شود که این زمان به مایع درون دیواره‌ها اجازه می‌دهد تا در هر بار معکوس شدن میدان، اندازه جریان را به ثبات برساند (شکل ۶). در این اندازه‌گیری، سرعت واقعی ذرات به‌دست نمی‌آید، چون اثر الکترواسمز که باعث حرکت مایع درون دیواره‌های کیووت می‌شود، مقدار قابل توجهی است و نمی‌توان از مقدار آن صرف نظر نمود.



شکل ۶: معکوس شدن کند میدان الکتریکی در کیووت.

---- معکوس شدن میدان الکتریکی اعمال شده تند ----

زمانی‌که میدان الکتریکی با سرعت بالا معکوس می‌شود، به‌دلیل اینکه در این شرایط حرکت الکترولیت متاثر از اثر الکترواسمز بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است، تحرک الکتروفورتیکی ذرات به‌دست آمده به تحرک الکتروفورتیکی واقعی ذره بسیار نزدیک است. اما مشکلی که وجود دارد این است که این تحرک الکتروفورتیکی ذرات ثبت شده، تحرک الکتروفورتیکی ذرات در یک بازه زمانی بسیار کوچک است که نمی‌تواند به جای میانگین تحرک الکتروفورتیکی ذره و یا میانگین سرعت توزیع ذرات مورد استفاده قرار بگیرد. پس از اندازه‌گیری پتانسیل زتا به‌وسیله دو روش فوق، میانگین اندازه پتانسیل زتا از دو روش انجام گرفته، محاسبه می‌شود.

اندازه‌گیری پتانسیل زتا به روش M3 شامل بخش‌های زیر است:

- اندازه‌گیری پتانسیل زتا در حالت معکوس شدن آهسته که اندازه‌گیری دقیق‌تری نسبت به حالت معکوس شدن سریع است، اما اثر الکترواسمز روی حرکت ذرات در این حالت زیاد است.
- اندازه‌گیری پتانسیل زتا در حالت معکوس شدن سریع که اندازه دقیق‌تری از سرعت حرکت ذرات در یک بازه زمانی خیلی کوتاه می‌دهد.
- محاسبه پتانسیل زتای متوسط از اندازه‌گیری‌های دو روش بالا، با به‌دست آوردن مقدار اثر الکترواسمز از تفریق پتانسیل‌های زتا به‌دست آمده.
- استفاده از مقدار اثر الکترواسمز به‌دست آمده برای تعیین توزیع سرعت در حالت معکوس شدن آهسته و همچنین محاسبه اندازه پتانسیل زتا در مجاورت دیواره‌ها.

---- مزایای روش M3 ----

- روش M3 در کل برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا، روش ساده‌ای محسوب می‌شود.

◗ برخلاف روش سرعت‌سنجی داپلر لیزر که فقط از نقاط لایه ساکن قادر به اندازه‌گیری پتانسیل زتا است، در این روش می‌توان از تمام نقاط کیووت اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی را انجام داد.

◗ با کاهش تعداد متغیرهای اندازه‌گیری، قابلیت تکرار و در نتیجه دقت اندازه‌گیری بهبود می‌یابد.

◗ در این روش نیاز نیست که اپراتور برای هر سامانه کلوئیدی مورد آزمایش، دستگاه را متناسب با عوامل مناسب آن سامانه تنظیم کند.

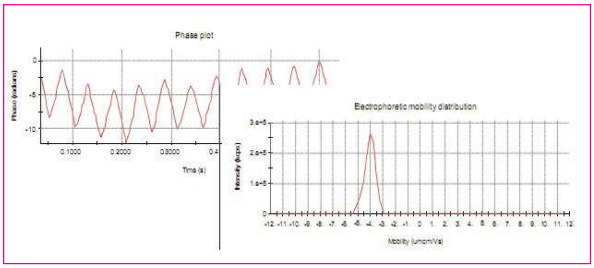
همان‌طور که بیان شد، روش‌های قبلی سرعت‌سنجی داپلر لیزر و M3، نتوانستند تحرک الکتروفورتیکی متوسط نمونه‌های آزمایشی را با دقت بالا به‌دست آورند. بعضی از سازندگان دستگاه DLS از روشی استفاده کرده‌اند که می‌تواند اندازه تحرک الکتروفورتیک را در هر نقطه از کیووت، با دقتی بالاتر از دو روش قبل به‌دست آورد. این روش در واقع ترکیبی از دو روش سرعت‌سنجی داپلر لیزر و تفرق نور تحلیلی فاز[۲۲] است که به آن روش M3-PALS گفته می‌شود که برای بهبود نتایج آزمایش روش M3 با PALS ترکیب می‌شود.

---- روش PALS ----

روش PALS می‌تواند سبب بهبود نتایج آزمایش اندازه‌گیری پتانسیل زتا به روش رعت‌سنجی داپلر لیزر و M3 شود که بالا بردن دقت اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی ذرات سبب بهبود این عامل می‌شود. همچنین استفاده از روش PALS، به کاربر این امکان را می‌دهد تا بتواند از ذراتی که سرعت حرکت آنها خیلی کم است و یا ذراتی که دارای خاصیت رسانایی الکتریکی بالایی هستند نیز آزمایش اندازه‌گیری پتانسیل زتا را انجام دهد. همچنین با استفاده از اعمال ولتاژ کم در این روش می‌توان از بروز هرگونه خطر در هنگام انجام آزمون روی ذراتی که دارای مقاومت الکتریکی بالا هستند، جلوگیری نمود.

---- ساز و کار روش PALS ----

در روش ولوسیمتری داپلر لیزر برای اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی ذرات از تغییرات شدت-بسامد، ناشی از حرکت ذرات استفاده می‌شود، اما در روش PALS، همان‌طور که از اسمش هم پیداست، تغییرات فاز برای اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار و اندازه فاز در تفرق نور برای جابجایی ذره ثابت است و مقدار آن حفظ می‌شود، اما مقدار و اندازه فاز نسبت به سرعت ذره متغیر است. تغییرات فازی بر اثر سرعت ذره به‌دست می‌آید و با فاز پرتو مرجع مقایسه می‌شود. از این مقایسه، پرتوی که نسبت کوچکی از پرتو لیزر اصلی که به عنوان مرجع استفاده شده ست، بدست می‌آید. از روی تجزیه و تحلیل سیگنالی فاز، دستگاه قادر خواهد بود که اثر الکتروفورتیکی و حتی حضور اثرات دیگری نظیر رانش‌های حرارتی را که در نه‌های با مقاومت الکتریکی بالا به چشم می‌خورد، محاسبه کند. توانایی انجام این قابلیت به این خاطر است که نمودار تغییرات فاز با به کارگیری میدان الکتریکی اعمال شده شخص، می‌تواند اثرات مختلف را از هم تفکیک نماید. در روش M3، در حالتی که سرعت معکوس شدن میدان اعمالی تند باشد، اثر الکترواسمز ناچیز است و به همین دلیل، اختلاف بین دو فاز در یک ذره ساکن، ثابت می‌ماند. سپس با کوچکترین حرکت ذره نمودار فاز تغییر خواهد نمود. تغییرات فاز شدت نسبت به تغییرات بسامد که در روش سرعت‌سنجی داپلر لیزر مورد استفاده قرار می‌گیرد، بسیار حساس‌تر است و به این ترتیب میزان تحرک الکتروفورتیکی به‌دست آمده از روش M3-PALS که مخلوطی از دو روش قبلی است، دقیق‌تر است. در شکل (۷) نیز تحرک الکتروفورتیکی و در نتیجه پتانسیل زتا که از مجموع اندازه‌گیری تغییرات فاز در طول معکوس شدن تند میدان الکتریکی اعمال شده به‌دست آمده، مشاهده می‌شود.



شکل ۷: تغییرات فاز در معکوس شدن میدان اعمال شده تند و پتانسیل زتا

عملکرد دستگاه DLS سری نانو برای اندازه ری پتانسیل زتا همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، سیستم اندازه‌گیری پتانسیل زتا نیز مانند سیستم اندازه‌گیری تعیین توزیع اندازه ذرات شامل (۷) بخش اصلی است که عبارتند از:

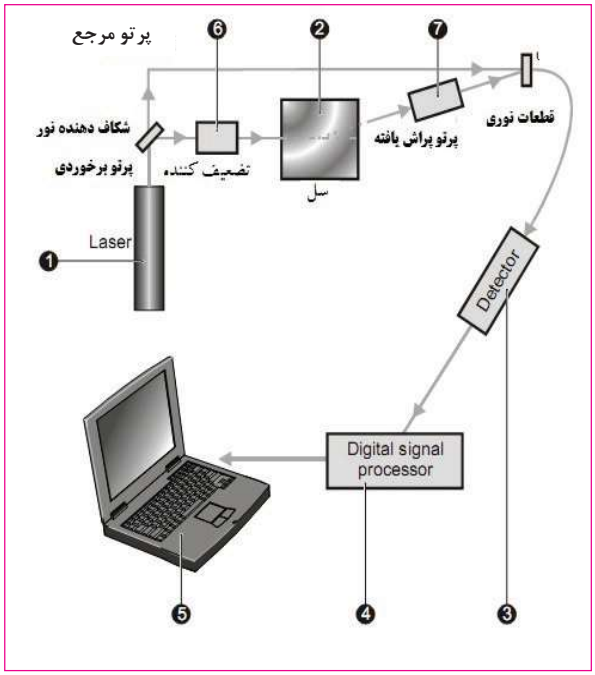
۱. لیزر
۲. سل[۲۳] یا کیووت[۲۴]
۳. شناساگر[۲۵]
۴. پردازنده دیجیتالی سیگنال[۲۶]
۵. رایانه
۶. تضعیف کننده[۲۷] لیزر
۷. قطعات اصلاح کننده[۲۸]

نخستین بخش دستگاه DLS، لیزر است. پرتویی که از این منبع تابیده می‌شود به دو قسمت پرتوی مرجع و پرتوی پراشیده[۲۹] سیم می‌شود. همان‌طور که در شکل (۸) دیده می‌شود، پرتوی لیزری که از قسمت پرتوی ساطع تابانده شده از وسط نمونه‌ای که درون کیووت قرار گرفته است، عبور می‌کند و آن قسمت از پرتویی که با زاویه ۱۷ درجه متفرق شده‌است، توسط شناساگر دریافت می‌شود. زمانی‌که یک میدان الکتریکی خارجی به نمونه اعمال می‌شود، ذرات درون دیسپرسانت حرکت می‌کنند و در نتیجه نوسانات شدت پرتو با یک بسامد مشخص با استفاده از شناساگر ثبت می‌شود که این بسامد متناسب با سرعت حرکت ذرات است. سپس شناساگر این اطلاعات را به پردازنده دیجیتالی سیگنال برای تبدیل به زبان دیجیتالی ارسال می‌کند.

این اطلاعات به رایانه داده می‌شود تا با نرم‌افزار دستگاه DLS یک طیف بسامد از تحرک الکتروفورتیکی به‌دست آید که از روی این اطلاعات، پتانسیل زتا محاسبه می‌شود.

شدت نور متفرق شده درون کیووت باید در یک محدوده خاص باشد تا شناساگر بتواند مقدار آن را دقیق اندازه‌گیری کند. اگر نور دریافتی توسط شناساگر زیاد باشد، از تضعیف کننده لیزر استفاده می‌شود تا شدت نور تابانده شده راکاهش دهد، از این‌رو کاهش شدت نور متفرق شده به‌دست می‌آید.

اما برای ذراتی که نور را خیلی کم متفرق می‌کنند یا ذراتی که خیلی کوچک هستند و یا ذراتی که غلظت کمی دارند، باید مقدار نور متفرق شده افزایش پیدا کند. تضعیف کننده صورت خودکار اجازه دارد که مقدار نور تابانده شده به نمونه را در این موارد افزایش دهد. برای نمونه‌هایی که نور زیادی متفرق می‌کنند، ذرات درشت و ذراتی که غلظت بالایی دارند، مقدار نور متفرق شده را باید کاهش داد. تضعیف کننده به‌طور خودکار قادر است که مقدار نور تابانده شده به نمونه را کاهش دهد. برای هر اختلاف در ضخامت دیواره کیووت و ضریب شکست‌های مختلف دیسپرسانت نیز، قطعات اصلاح کننده نوری در مسیر پرتوهای متفرق شده برا هم‌تراز قراردادن این پرتوها نصب شده‌است.



شکل ۸: نمایی از قسمت‌های دستگاه DLS.

نتیجه‌گیری

یکی از آزمون‌هایی که دستگاه DLS انجام می‌دهد، آزمون اندازه‌گیری پتانسیل زتا است. پتانسیل زتا در حوزه‌های مختلفی کاربرد دارد. در حوزه‌هایی که معلق ماندن فاز جامد در مایع و فاز مایع در مایع دارای اهمیت باشد، مانند داروسازی، سرامیک، موادغذایی و غیره، اندازه‌گیری پتانسیل زتا می‌تواند سبب بهبود کیفیت این محصولات شود و زمینه پیشرفت تحقیقات را در این زمینه‌ها فراهم سازد. دستگاه DLS با ابداع یک روش برای انجام آزمون اندازه‌گیری پتانسیل زتا که ترکیبی از دو روشی است که پیش از این مورد استفاده قرار می رفته، توانسته با کاهش زمان انجام آزمون، بالا بردن دقت آزمون و کاهش خطای اندازه‌گیری، کیفیت نتایج به‌دست آمده از آزمون را ارتقا بخشد و انجام آزمون را برای نمونه‌هایی مانند، نمونه‌هایی که رسانایی خیلی بالا دارند و یا نمونه‌هایی که دارای مقاومت الکتریکی زیادی هستند و اندازه ری پتانسیل‌زتا در آنها کار دشواری محسوب می‌شود را آسان سازد.

پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد فناوری‌نانو، آزمایشگاه فناوری‌نانو کفا

۲. کارشناس ارشد مهندسی مواد، آزمایشگاه فناوری‌نانو کفا

3. Dynamic light scattering(DLS)
4. Zeta potential
5. Electrical double layer
6. Stern layer
7. Hydrodynamic shear
8. Isoelectric point
9. Electrokinetic
10. Electrophoretic
11. Electroosmosis
12. Streaming potential
13. sedimentation potential
14. electroforesis
15. Smoluchowski
16. Huckel
17. Laser Doppler Velocimetry
18. Optical Modulator
19. Stationary layer
20. Slow Field Reversal(SFR)
21. Fast Field Reversal(FFR)
22. Phase Analysis Light Scattering
23. Cell
24. Cuvette
25. Detector
26. Digital signal processor
27. Attenuator
28. Compensation optics
29. Incident Beam

مراجع

[1] Zetasizer Nano User Manual May 2008

[3] www.wikipedia.com