

# Az elektrokinetikai potenciál számítására használt Smoluchowski egyenlet alkalmazhatóságáról

BÁRÁNY Sándor

Miskolci Egyetem, Kémiai Tanszék, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

Ismeretes, hogy a diszpergált részecskék elektroforetikus ( $ef$ ) sebességéből vagy a szemcsés közegen áthaladó folyadék elektroosztatikus sebességéből a részecskék zéta -potenciál ( $\zeta$ ) értékét az esetek túlnyomó többségében a klasszikus Smoluchowski-féle egyenletből számítják<sup>1,2,3</sup> :

$$V = \varepsilon \zeta E / 4 \pi \eta \quad (1)$$

Ahol  $V$ - a részecskék  $ef$  sebessége, ill. a külső tér hatása alatt a szemcsés rétegen áthaladó folyadék sebessége ,  $\varepsilon$ - a közeg permittivitása,  $\zeta$ - az elektrokinetikai potenciál értéke (mV),  $E$ - a külső elektromos tér gradiense (V/cm),  $\eta$ - a közeg viszkozitása. A fenti egyenlet nemvezető, illetve a közegnél kisebb vezetőségű részecskékre és vékony elektromos kettősréteg (az utóbbi Debye-sugár reciproka értékében kifejezett  $\kappa$  vastagságának kisebbnek kell lennie a részecske a sugaránál, azaz  $\kappa a \gg 1$ ) feltételeknél helytálló. Az  $V$  és  $E$  közötti egyenesen arányos összefüggés csak kis elektromos terekben (általában néhány V/cm) érvényes. Közelmúltban megjelent tanulmányunkban<sup>4</sup> tárgyaltuk azokat a feltételeket, melyeknél a  $V \sim E$  proporcionalitás helytálló, ill. melyeknél az erős elektromos terekben (általában néhány száz V/cm) nem-lineáris (elsősorban  $V \sim E^3$ ) elektroforézis megjelenésével kell számolnunk.

Látható, hogy az elektrokinetikai potenciál nem más mint a  $V=f(E)$  függvény koefficiense. Hückel figyelembe vette az elektromos kettősréteg (EKR) ion-felhőjének a részecskékkel ellentétes irányba való mozgását, ami a környező folyadékréteg mozgását eredményezi, ennek következményeként az elektromos térben a részecskék nem nyugvó, hanem ellentétes irányba mozgó folyadékban vándorolnak, tehát csökken az effektív sebességük. A Hückel által levezetett egyenlet a következő<sup>1-3</sup>:

$$V = \varepsilon \zeta E / 6 \pi \eta \quad (2)$$

Henry<sup>5</sup> kimutatta, hogy a két fenti egyenlet között nincs elvi különbség. A nevezőben lévő eltérést a kolloidrészecske által a külső elektromos térre kifejtett deformáció okozza, az elektroforetikus sebesség minden esetben egyenesen arányos a külső tér feszültségével:

$$V = f \varepsilon \zeta E / \pi \eta \quad (3)$$

ahol a  $f$  koefficiens értéke az  $\kappa a$  függvénye. Jelentős  $\kappa a$  értékeknél ( $\kappa a \gg 1$ ), függetlenül a részecske formájától  $f=1/4$ , míg gömb alakú részecskék esetében  $\kappa a \leq 1$  feltételnél  $f=1/6$ <sup>1,5</sup>.

Az irodalomban található nagyszámú (több ezer)  $\zeta$ -potenciál értéket széleskörűen alkalmazták diszpergált részecskék, olajcseppek, biokolloidok felületének, többek között felületi töltésének és elektromos kettősrétege

szerkezetének jellemzésére, a kolloidstabilitás DLVO-elmélet alapján való számítások során stb. Világcégek (Malvern, Brookhaven, Rank Brothers, Dispersion Analysis és mások) kifejlesztettek - különböző effektusokon alapuló - igen érzékeny műszereket a részecskék/cseppek/sejtek stb. elektroforetikus sebességének mérésére, amiből a Smoluchowski egyenlet alapján automatikusan kiszámítják és megadják a  $\zeta$ -potenciál értéket vagy akár ennek részecskék szerinti eloszlását. Ugyanakkor az irodalomban közölt értékek aránylag ritkán használhatók az EKR mennyiségi leírására, mert a szerzők legtöbbször nem vették figyelembe az elektrokinetikai potenciált lényegesen befolyásoló tényezőket, olyanokat mint hidrodinamikailag kevésbé mozgékony rétegek képződését határfelületeken, a szilárd felületek egyenetlenségét és a kettősréteg polarizációját külső elektromos térben. Mi az utóbbit vesszük részletesen szemügyre.

Az EKR polarizációját elsőként Overbeek és Booth<sup>6,7</sup> vették figyelembe, akik a kettősréteg külső elektromos térben megvalósuló csak kismértékű deformációját feltételezték, azaz olyan deformációt, amikor a polarizált töltések  $\rho$  sűrűsége és az ezeknek megfelelő  $\rho_p(x)$  töltés- és  $\psi_p(x)$  potenciál-eloszlás lényegesen kisebb az egyensúlyi EKR  $\rho_{eq}(x)$  töltésénél, ill.  $\psi_{eq}(x)$  potenciáljánál. Elméletük a hasadási síkon kívül eső határrétegben, azaz csak az EKR hidrodinamikailag mozgékony részében lokalizált töltések polarizációját, deformálódását vette figyelembe, és csak kis zéta- potenciállal rendelkező részecskékre érvényes. Erre a határesetre megadták az  $ef$  sebességnek a  $\kappa a$  paramétertől való függését. Ugyanakkor nem helyes az a feltevés, hogy a kettősréteg gyenge polarizációja csak kismértékben befolyásolja a részecskék elektroforetikus mozgékonyágát. Ha a zéta- potenciál értéke nem túl kicsi, akkor a  $\psi_{eq}(x)$  és  $\psi_p(x)$  értékei lehetnek összemérhetőek, azaz már a kettősréteg kismértékű polarizációja is nagymértékben megváltoztathatja a részecskék  $ef$  sebességét. Az Overbeek-Booth-féle elméletet Wiersema<sup>8</sup> fejlesztette tovább nagy  $\zeta$ - potenciállal rendelkező részecskék esetére, aki - már számítógépet is alkalmazva - táblázatokba foglalva megadta az  $ef$  sebesség numerikusán számított változását az  $\kappa a/\lambda$  paraméter függvényében, ahol  $\lambda^2 = (z^+ + z^-)/2z$  ( $z$ - az ionok töltése).

Az  $\kappa a \gg 1$  szükséges, de nem elégséges feltétele a Smoluchowski- féle egyenlet alkalmazhatóságának, amelynek levezetése a hidrodinamikai és elektromos terek analógiáján alapszik. Minél nagyobb a (külső tér hatására) polarizált kettősréteg elektromos tere, azaz minél jobban közelíti a külső tér erősségét, annál pontatlanabb a fenti analógia és a Smoluchowski egyenlet alkalmazhatósága<sup>9</sup>. A fenti nehézség áthidalására célszerű az EKR bonyolult

szerkezete helyett szemügyre venni a kettősréteg egyik fontos integráns jellemzőjét, az indukált dipólus nyomaték ún.  $d_p$  „töltés” komponensét. Mint ismeretes<sup>9,10,11</sup>, egy kolloidrészecske dipólus nyomatéka egy, az EKR töltésétől független  $d_0$  és az EKR töltésétől függő  $d_p$  komponensből tevődik össze.

Könnyű kimutatni, hogy vékony kettősréteg esetében az indukált dipólus által létrehozott tér tangenciális összetevője csak kismértékben változik az EKR polarizációja hatására, ha  $d_p \ll d_0$ . Az EKR polarizációja érzékeny a részecske formájára és a külső elektromos térben felvett orientációjára. Az aszimmetrikus részecskék dipólus nyomatékának hosszanti és merőleges komponense eltér egymástól, ennek következtében az elektroforetikus sebesség is változni fog a részecskék formájával és orientációjával a külső térben. Tehát, ha klasszikus feltételeknél (a polarizáció hiányában) az elektroforézis sebessége bármilyen formájú részecske esetében számítható a Smoluchowski összefüggés alapján, akkor a polarizáció fennállása feltételnél minden formájú részecskére külön-külön egyenlet levezetése szükséges.

Fridrichsberg és munkatársai<sup>12,13</sup>, jómagam<sup>14,15</sup> és mások<sup>16</sup> komplex elektromos felületi mérései (amely magába foglalta a felületi töltéssűrűség, felületi vezetés és elektrokinetikai potenciál méréseit) alapján nyilvánvaló, hogy: (1) a részecskék többségének felületén meglehetősen vastag hidrodinamikailag immobil folyadék réteg található, (2) ennek következtében a felületi- $(\psi_0)$ , Stern  $(\psi_s)$ - és zéta-potenciál értékek különböznek egymástól, általában  $\psi_0 \geq \psi_s > \zeta$ , (3) a Stern- réteg határa és hasadási sík közötti vízrétegben lokalizált ionok koncentrációja jelentősen meghaladja az EKR „mobil” részében, azaz a hasadási sík utáni periférikus tartományban lévő ionok koncentrációját és (4) a fenti „immobilizált” vízrétegben lévő ionok vezetőképessége közelíti a folyadékfázisban lokalizált ionok vezetőképességét. Tehát a Stern- réteg határán túli tartományban lévő „mobil” ionok száma, melyek a kettősréteg deformációjára, polarizációjára képes ionfelhőt alkotják, jelentősen meghaladja az elektrokinetikai potenciálnak és töltésnek megfelelő ionok számát. Ez szükségszerűen azt jelenti, hogy az EKR polarizációját ezen ionok hozzájárulásával szükséges figyelembe venni. Megjegyzem, hogy a  $\psi_s = \zeta$  feltétel, ami a jelentős immobil hidrát-réteg hiányára utal a felületen, a gyakorlatban csak igen kevés rendszerben fordul elő, ilyenek pl. az AgI részecskék, vagy kis mennyiségű adszorbeált ionos tenzidet tartalmazó olaj/ víz emulziók<sup>2,9,10,15</sup>.

Mint említettem, az EKR polarizációjának jellemzésére az egyik legalkalmasabb integráns paraméter a részecskék dipólus-momentuma, amely számítható a diszperzió elektromos vezetése méréseiből a részecskék koncentrációjának függvényében. Monodiszperz gömb alakú részecskék esetében ezt az összefüggést a felületi vezetőképesség Dukhin által kifejlesztett elmélete adja meg<sup>9</sup>.

$$\bar{K}/K = 1 + [4\pi n/E [(d_0 + d_p)] = 1 - 3/2p (1 + d_p/d_0) \quad (4)$$

Ahol  $n$ - a részecskék száma egységnyi térfogatban,  $\bar{K}$ - a diszperzió elektromos vezetése,  $K$ - a közeg vezetése,  $E$ - a külső elektromos tér gradiense.

A nemvezető gömb alakú részecskék indukált dipólmomentuma<sup>9,10,11</sup>

$$d_p = -3a^3E/2 [Du / (1+Du)] \quad (5)$$

ahol  $Du$ - az EKR polarizációját jellemző dimenzió-nélküli paraméter (l. alább).

Az ellipszis vagy nyújtott alakú részecskék polarizációja nagymértékben függ a részecske külső elektromos térben felvett orientációjától. Ennek megfelelően megkülönböztetjük a dipólmomentum hosszanti ( $d_{||}$ ) és merőleges ( $d_{\perp}$ ) komponensét. Dukhin<sup>9,11</sup> kimutatta, hogy túszerű vagy hosszú ellipszis alakú részecskék dipólmomentumát, ha a részecske hosszanti irányú tengelyének orientációja egybeesik a külső tér irányával, a dipólmomentum hosszanti komponense határozza meg. A henger alakú részecskék dipólmomentumainak hosszanti ( $d_{||}$ ) és merőleges ( $d_{\perp}$ ) komponense a diszperzió vezetőképessége - részecskék térfogat törtje függvényekből számíthatók<sup>9</sup>:

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + \frac{4\pi n}{E} \left( \frac{d_{||}}{3} + \frac{2d_{\perp}}{3} \right) = 1 + 4\pi n \left( \frac{\gamma_{||}}{3} + \frac{2\gamma_{\perp}}{3} \right) \quad (6)$$

ahol a részecskék  $\gamma_{||}$  és  $\gamma_{\perp}$  a hosszanti és merőleges polarizálhatósága.

A Dukhin által kifejlesztett és ma már általánosan elfogadott elmélet szerint<sup>2,9,10,11,15</sup>, az EKR polarizációjának mértéke az ún. Rel dimenzió nélküli számmal (Lyklema ezt  $Du$  számnak nevezte el<sup>2</sup>) jellemezhető:

$$Rel = Du = \kappa \sigma / K a = [\exp(\bar{\psi}_s/2 - 1)] / \kappa a \quad (7)$$

itt  $\kappa \sigma$  - a fajlagos felületi vezetőképesség,  $K$ - a közeg vezetése,  $\bar{\psi}_s$  - a dimenzió nélküli Stern-potenciál ( $\bar{\psi} = ze\psi/kT$ ).

Ha a  $Du$  szám lényegesen kisebb az egynél ( $Du \ll 1$ ) a kettősréteg polarizációja elhanyagolható, ha pedig  $Du \gg 1$ , akkor az elektromos kettősréteg polarizációját a külső térben kötelezően figyelembe kell venni. A  $Du$  paraméter a szuszpenziók vezetőképességéből, illetve a szuszpenzió permittivitásának kis frekvenciákon mért szórásából számítható. Az első esetben gömb, illetve henger alakú, nemvezető és nem aggregálódó részecskékre az alábbi összefüggések érvényesek<sup>2,9,15</sup>:

$$\bar{K}/K = 1 + 3p [-1/2 + 3/2 \{Du / (1 + 2 Du)\}] \quad (8)$$

és

$$\bar{K}/K = 1 + p [-5/3 + 2/3 \{Du(1+2/[1+2Du])\}] \quad (9)$$

itt  $p$ - a diszpergált fázis térfogati törtje. A kísérletileg mért  $\bar{K}/K$  ( $p$ ) függések (nem aggregálódó részecskéknél ezek általában egyenesek, lásd alább) hajlásszögéből kiszámítható a  $Du$  szám értéke és megbecsülhető az EKR polarizációjának mértéke.

Egy másik kísérleti módszer azon alapszik, hogy a kettősréteg külső elektromos térben bekövetkező polarizációja lokális koncentráció-különbségeket idéz elő a részecskék méreteivel összemérhető távolságokon. Ez az

ún. koncentrációs polarizáció kis  $\nu$  frekvenciákon jelentős, ahol a dipólus momentum is frekvenciafüggő. A Dukhin-Shilov-féle elmélet a részecskék számával arányosan növekvő permittivitás és Stern-potenciál között az alábbi összefüggést adja<sup>17</sup>:

$$\Delta\varepsilon = 9/4\rho\varepsilon[\exp(z\bar{\psi})/\{(1+2/\kappa a)\exp(z\bar{\psi}/2)\}]$$

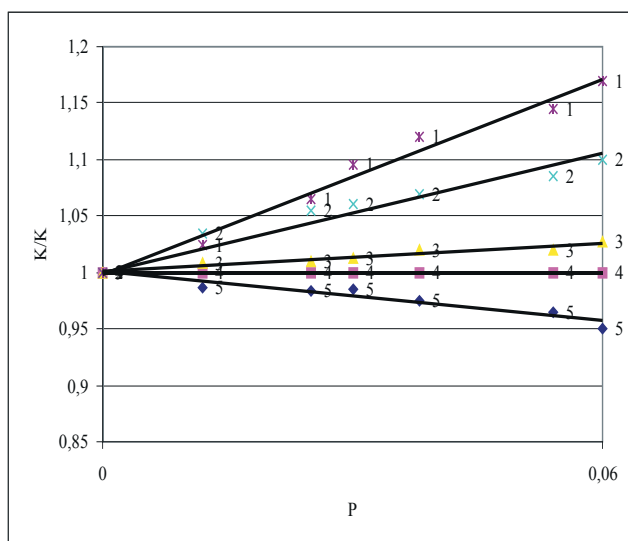
$$\nu \rightarrow 0 \quad (10)$$

ahol  $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$ , a szuszpenzió és közeg permittivitásának különbsége.

A  $Du$  szám értékét durván megbecsülhetjük a mért elektrokinetikai potenciál alapján is, behelyesítve a (7) képletben a  $\psi_0$ -potenciált a  $\zeta$ -potenciál értékével. Természetesen ennek az eljárásnak a korlátit meghatározza mind a  $\zeta$ -potenciál számításának pontossága, mind az  $\psi_0$  és  $\zeta$  közötti különbség.

Alapul véve a fentieket, fontos aláhúzni, hogy az elektrokinetikai potenciál számításánál figyelembe kell venni az EKR egész diffúz részének, tehát a Stern-réteg határain túl elterülő tartományának polarizációját, és nemcsak a hasadási síkon túli tartomány polarizációját, mint ezt a korábbi szerzők tették. Az utóbbi hozzájárulása a polarizációhoz a legtöbb esetben sokkal kisebb az immobilizált folyadékrétegben lévő ionok hozzájárulásához képest.

A  $\zeta$ -potenciál számítása az EKR teljes diffúz



1. Ábra. Polisztirol latex szuszpenzió relatív elektromos vezetéseinek változása a részecskék térfogati törtségének függvényében különböző NaCl koncentrációknál:  $5 \cdot 10^{-5}$  (1),  $10^{-4}$  (2),  $2 \cdot 10^{-4}$  (3),  $5 \cdot 10^{-4}$  (4),  $10^{-3}$  (5) mol/dm<sup>3</sup>

része polarizációjának figyelembevételével  $\kappa a \gg 1$  feltételnél a Dukhin és Semenikhin által levezetett egyenlet alapján valósítható meg<sup>18</sup>:

$$\bar{u} = 3/2 \bar{\zeta} [(1 - Du \{4 \ln \cosh \bar{\zeta}/4\} / \bar{\zeta}) / (1 + 2 Du)] \quad (11)$$

ahol  $\bar{u}$  a dimenzió nélküli mozgékonyosság,  $\bar{\psi}_0$  és  $\bar{\zeta}$  a dimenzió nélküli potenciálok.

Látható, hogy a  $\zeta$ -potenciál számításához ismernünk kell a

$\Psi_0$ -potenciál értékét, ami független-konduktometriás vagy relatív permittivitás - mérésekből határozható meg.

A fentiek illusztrálására bemutatom emulgeátortól mentes gömb alakú polisztirol latex részecskéken végzett konduktometriás és elektroforetikus vizsgálataim eredményét, melyek jól szemléltetik az EKR polarizációja figyelembevételének fontosságát az elektrokinetikai potenciál számításánál. A részecskék sugara 530 nm volt, az elektroforetikus vándorlás sebességét mikroelektroforetikus cellában, az elektromos vezetést pedig 2, 5 kHz frekvenciájú váltófeszültség mellett platina elektródok között a<sup>14</sup> tanulmányban leírt módon mértem. Az alkalmazott frekvencia lényegesen kisebb a részecskék kettősrétegének polarizációjából származó kritikus frekvenciájánál, amit a  $\nu_{cr} = D/\pi a^3$  (D az ellenionok diffúziós koefficiense) összefüggésből<sup>19,18</sup> számoltam.

Az 1. ábrán a szuszpenzió  $\bar{K}/K$  relatív elektromos vezetéseinek változását mutatom be a részecskék  $p$  térfogati törtségének függvényében különböző NaCl koncentrációknál. Látható, hogy a függvények az adott rendszerben egyenesek (ez arra utal, hogy a részecskék között nincs számottevő aggregáció), hajlásszögük az elektrolit-koncentrációval csökken, és  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l NaCl tartalom alatt  $\bar{K} > K$ , azaz a szuszpenzió vezetése az EKR fejlett diffúz részében lévő ionok hozzájárulása következtében - nagyobb, mint a közegé. A függvények meredekségéből a  $Du$ -szám értékét az (8) egyenletből számítottam, s ebből az (7) összefüggés alapján meghatároztam továbbá az adott elektrolit-koncentrációra érvényes Stern-potenciál, ill. a részecskék fajlagos felületi vezetése nagyságát. Az elektrokinetikai potenciál értékét a részecskék  $ef$  mozgékonyaságából három elképzelés alapján számoltam: (1) a Smoluchowski-féle egyenlettel, azaz az EKR polarizációjának mellőzésével- $\zeta_{sm}$ , (2) Wiersema táblázatainak adatai felhasználásával, azaz a kettősréteg hidrodinamikailag mobil része polarizációjának figyelembevételével- $\zeta_w$  és (3) a Dukhin-Semenikhin összefüggés alapján, azaz a kettősréteg egész diffúz része polarizációjának figyelembevételével- $\zeta_{d,s}$ . A  $\psi_0$  felületi potenciál értékét a részecskék potenciometriusan meghatározott  $\sigma_0$  felületi töltéssűrűségéből számoltam a klasszikus Guy-Champan összefüggésből a<sup>14,15,20</sup> tanulmányaimban leírtak alapján. A kapott eredményeket az alábbi táblázatban összegeztem (1. Táblázat). A fenti (és más rendszerekre érvényes hasonló<sup>15,20</sup>) adatokból az alábbi következtetések vonhatók le:

1. A latex részecskék felületi potenciálja közelíti a szuszpenzió relatív vezetéseiből számolt Stern-potenciál értékeket, de mindkettő lényegesen meghaladja az elektrokinetikai potenciál nagyságát még abban az esetben is, ha az utóbbit ( $\zeta_{d,s}$ ) az EKR teljes diffúz része polarizációjának figyelembevételével számoltam. Ez jelentős vastagságú hidrodinamikailag immobil folyadékréteg jelenlétére utal a felület és hasadási sík közötti térrészben. Ez azt jelenti, hogy téves az irodalomban elterjedt nézet, hogy elegendő a  $\zeta$ -potenciált helyesen, azaz a kettősréteg polarizációjának figyelembevételével meghatározni és ez egyenlő lesz a  $\psi_0$ -potenciál értékével<sup>19</sup>. A  $\psi_0 \gg \zeta$  feltételt számos rendszerben, pl. agyagásvány-, oxid-, antimon-szulfid részecskék, élesztő-sejtek, különböző olaj a vízben emulziócseppek esetében figyeltem meg (lásd<sup>15,20</sup> összefoglalót).

1. Táblázat: Polisztirol részecskék elektromos felületei paraméterei

NaCl konc. mól/l	$\kappa a$	$\psi_0, \text{mV}\sigma_0\text{-ból}$	Du	$\psi_0, \text{mV K/K-ból}$	$u, \mu\text{m.cm/V.sec}$	$\kappa \cdot 10^9, \text{Ohm}^{-1}$	$\zeta_{\text{Sm}}, \text{mV}$	$\zeta_{\text{W}}, \text{mV}$	$\zeta_{\text{D-S}}, \text{mV}$
$5 \cdot 10^{-5}$	6,3	257			3,5		45	70	
$10^{-4}$	9,0	240			4,2		53	86	
$2 \cdot 10^{-4}$	12,6	222	7,0	225	4,4	4,9	56	88	137
$5 \cdot 10^{-4}$	19,3	199	1,3	163	5,1	3,7	66	100	126
$10^{-3}$	28,6	182	0,64	158	3,2	4,5	42	50	66
$5 \cdot 10^{-3}$	64,1	142	0,31	145	2,9	4,5	36	40	48
$10^{-2}$	90,8	125	0,14	120	2,6	4,4	33	34	38
$5 \cdot 10^{-2}$	202	86	0,03	76	1,4	4,3	18	18	18
$10^{-1}$	320	47	0,01	45	0,9	4,3	11	11	11

2. Az elektrokinetikai potenciál értékek az ionerősség növekedésével maximumot mutatnak, ami nézetem szerint szintén az EKR polarizációjának következménye, ti. az elektrolit-koncentráció csökkenésével a Du szám és az ennek megfelelő dipólmomentum növekszik, lásd az (5) egyenletet. Mivel ez az indukált dipólus nyomtaték ellentétes irányú a külső elektromos tér vektorával, a növekvő dipólmomentum a részecskék fékezéshez, elektroforetikus mozgékonyaságuk csökkenéséhez vezet, ami magyarázza az  $\zeta(C)$  függvények maximum előtti felszálló ágát.

3. Híg és mérsékelt híg elektrolit-oldatokban (vizsgált polisztirol latex szuszpenzióban  $< 10^{-2}$  mól/l), melyeknél a Du paraméter értéke nem sokkal kisebb egynél, jelentős különbségek figyelhetők meg az elektrokinetikai potenciálnak az EKR polarizációjának figyelembevétele vagy e nélkül számított értékei között, az adott rendszerben  $\zeta_{\text{Sm}} < \zeta_{\text{W}} < \zeta_{\text{D-S}}$ . Hasonló összefüggéseket tapasztaltam a legtöbb-AgI kivételével- általam vizsgált kolloid rendszerben<sup>14,15,20</sup>. A különböző módszerekkel számolt  $\zeta$ -potenciál értékek csak aránylag tömény elektrolit oldatokban, melyekben Du  $\ll 1$ , közelítenek egymáshoz, azaz - bizonyítva a fent vázolt elképzelések helyességét - amikor az EKR polarizációja elhanyagolható.

Összegezve a fent vázolt elképzeléseket, elmondható, hogy: (1) az irodalomban található nagyszámú adat a diszpergált részecskék elektrokinetikai potenciáljáról sok esetben nem helytálló, mert a szerzők a  $\zeta$ -potenciál számításánál nem vették figyelembe az EKR polarizációját, (2) az elektrokinetikai potenciál számításoknál nem elegendő az EKR hidrodinamikailag mobil részében lévő ionfelhő polarizációjának figyelembevétele (Wiersema módszere szerint), mert a reális kolloidrendszerek többségében az ellenionok döntő hányada a Stern-réteg és hasadási sík között elterülő immobilizált folyadékrétegben található, (3) az EKR teljes diffúz rétegében lokalizált ionfelhő polarizációjának figyelembevétele Du  $> 1$  feltételnél kötelező, ebben az esetben a pontos  $\zeta$ -potenciál számításokhoz (pl. a Dukhin-Semenikhin összefüggésből) szükséges a Stern-potenciál értékének ismerete, ami független felületi vezetés vagy dielektromos permittivitás- szórás mérések alapján határozható meg.

### Összefoglaló.

Összefoglaltam az elektromos kettősréteg külső elektromos térben megvalósuló polarizációjának hatását a kolloid részecskék elektroforetikus mozgékonyaságára és ebből számított  $\zeta$ -potenciál értékére. Kimutattam, hogy: (1) az irodalomban található nagyszámú adat a diszpergált részecskék elektrokinetikai potenciáljáról sok esetben nem helytálló, mert a szerzők a  $\zeta$ -potenciál számításánál - a klasszikus Smoluchowski-egyenlet alkalmazásával - nem vették figyelembe az elektromos kettősréteg (EKR) polarizációját, (2) az elektrokinetikai potenciál számításoknál nem elegendő az EKR hidrodinamikailag mobil részében lévő ionfelhő polarizációjának figyelembevétele (Wiersema módszere szerint), mert a reális kolloidrendszerek többségében az ellenionok döntő hányada a Stern-réteg és hasadási sík között elterülő immobilizált folyadékrétegben található, (3) az EKR teljes diffúz rétegében lokalizált ionfelhő polarizációjának figyelembevétele Du  $> 1$  feltételnél kötelező, ebben az esetben a pontos  $\zeta$ -potenciál számításokhoz (pl. a Dukhin-Semenikhin összefüggésből) szükséges a Stern-potenciál értékének ismerete, ami független felületi vezetés vagy dielektromos permittivitás- szórás mérések alapján határozható meg, (4) a fent vázolt elképzelések helyességét polisztirol latex szuszpenzió elektrokinetikai potenciál és felületi vezetőképesség mérések és számítások alapján bizonyítottam.

### Köszönetnyilvánítás.

A kutatást az OTKA T043360 sz. téma keretében valósítottam meg. A támogatást hálisan köszönöm.

### Irodalom

1. Kryut, H.R. (Ed.) *Colloid Science*, vol. 1, Elsevier: Amsterdam-Houston- New York- London, **1952**, pp. 1-538.
2. Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol. II, Academic Press: London-San Diego-New York, etc., **1995**, pp.4.1-4.135.
3. Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishers: New York-Weinheim-Cambridge, **1994**, pp. 350-365.

4. Shilov, V.; Barany, S. *Grosse C. Advances Colloid a. Interface Sci.* **2003**, *104*, 159-173.
5. Henry, D. C. *Proc. Roy. Soc. London* **1931**, *133*, 106-122.
6. Overbeek, J. Th.G. *Kolloidchem. Beihefte* **1943**, *54*, 287-303.
7. Booth, F. *Proc. Roy. Soc.* **1950**, *A20*, 514-526.
8. Wiersema, P.H. *On the Theory of Electrophoresis*. Utrecht, Rijksuniversitet, **1934**, pp. 1-98.
9. Dukhin, S.S. *Elektroprovodnosty i elektrokineticseskiye svoystva diszpersznh szisztem*, Naukova Dumka Kiadó: Kijev, **1975**, 1-246 ol. (orosz nyelven).
10. Dukhin, S.S.; Derjagin, B.V. *Elektroforez*, Nauka Kiadó: Moszkva, **1976**, 1-328 ol. (orosz nyelven).
11. Dukhin, S.S. (Ed), *Elektrooptika kolloidov*, Naukova Dumka Kiadó: Kijev, **1977**, 1-200 (orosz nyelven).
12. Fridrichsberg, D.A.; Barkovskii V.Ya. *Kolloidn. Zhurnal.* **1964**, *26*, 722-730.
13. Sidorova, M.P.; Semina, L.A.; Fridrichsberg D.A. *Kolloidn. Zhurnal* **1976**, *38*, 722-725.
14. Baran, A.A.; Dudkina, L.M.; Soboleva, N.M. *Kolloidn. Zhurnal* **1981**, *43*, 211-219.
15. Barany, S. *Advances in Colloid a. Interface Sci.* **1998**, *75*, 45-78.
16. Hidalgo-Alvarez; Moleon, J.A.; Nieves, F.J.; Bijsterbosch J. *Colloid Interface Sci.* **1992**, *149*, 23-34.
17. Dukhin, S.S.; Shilov, V.N. *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley: New York, **1974**, 1-204 pp.
18. Dukhin, S.S.; Semenikhin, N.M. *Kolloidn. Zhurnal* **1975**, *37*, 1127-1132.
19. Hunter, R.J. *Foundation of Colloid Science*, Chapt. 13, Oxford University Press: Oxford, 1989.
20. Bárány, S. *Kémiai Közlemények* **1989**, *70*, 237-254.

### On the use of the Smoluchowski equation in the calculation of the electrokinetic potential

The effect of the electrical double layer polarization in external electric field on the electrophoretic mobility of dispersed particles and calculated zeta-potential values is considered. It has been shown that: (1) a considerable number of literature data on electrokinetic potential of dispersed particles is not acceptable because the authors did not take into account the electric double layer (EDL) polarization, using by calculations the classical Smoluchowski equation, (2) to determine the  $\zeta$ -potential it is not enough to take into consideration the polarization of the ionic cloud in the hydrodynamically mobile part of the EDL (using the Wiersema method) because in the majority of real

colloid systems the main part of counterions is localized in the hydrodynamically immobilized liquid layer situated between the Stern-layer and the slip plane, (3) the account of the EDL whole diffuse layer polarization is compulsory at  $Du > 1$  condition, in this case calculations of the exact values of the  $\zeta$ -potential can be performed by Dukhin-Semenikhin equation with using also the Stern-potential values that should be determined by independent measurements of surface conductivity or dispersion of low-frequency permittivity of the suspension, (4) validity of the above mentioned considerations was proved by electrokinetic and surface conductivity measurements and calculations of polystyrene latex suspensions.