

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ (Αιωρήματα & Γαλακτώματα)

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Αναλυτικής
Χημείας, Τμήματος Χημείας
Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2024-25



Γιατί να μετράμε τις ιδιότητες (μέγεθος, σχήμα) των σωματιδίων;

Καλύτερος έλεγχος της ποιότητας του προϊόντος

Σε μια ολοένα και πιο ανταγωνιστική παγκόσμια οικονομία, ο καλύτερος έλεγχος της ποιότητας του προϊόντος προσφέρει πραγματικά οικονομικά οφέλη, όπως:

- δυνατότητα χρέωσης υψηλότερης τιμής για το προϊόν σας
- μείωση των ποσοστών απόρριψης από πελάτες και χαμένων παραγγελιών
- απόδειξη συμμόρφωσης σε ρυθμιζόμενες αγορές.

Καλύτερη κατανόηση των προϊόντων, των συστατικών και των διαδικασιών

Εκτός από τον έλεγχο της ποιότητας των προϊόντων, μια βαθύτερη κατανόηση του πώς οι ιδιότητες των σωματιδίων επηρεάζουν τα προϊόντα, τα συστατικά και τις διαδικασίες σας θα σας επιτρέψει να:

- βελτιώσετε την απόδοση των προϊόντων
- αντιμετωπίσετε προβλήματα στην παραγωγή και την εφοδιασμό
- βελτιστοποιήσετε την αποτελεσματικότητα των διαδικασιών παραγωγής
- αυξήσετε την παραγωγή ή βελτιώσετε την απόδοση
- διατήρηση προβαδίσματος από τον ανταγωνισμό

Ποιες ιδιότητες των σωματιδίων είναι σημαντικό να μετρηθούν

Εκτός από τη χημική σύσταση, η συμπεριφορά των σωματιδιακών υλικών κυριαρχείται συχνά από τις φυσικές ιδιότητες των συστατικών σωματιδίων.

Αυτές μπορούν να επηρεάσουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων του υλικού συμπεριλαμβανομένων, για παράδειγμα, των ρυθμών αντίδρασης και διάλυσης, του πόσο εύκολα ρέουν και αναμειγνύονται τα συστατικά, ή της συμπιεστότητας και της διαβρωτικότητας. Από μια προοπτική κατασκευής και ανάπτυξης, ορισμένες από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες που πρέπει να μετρηθούν είναι:

- μέγεθος σωματιδίων
- σχήμα σωματιδίων
- επιφανειακές ιδιότητες
- μηχανικές ιδιότητες
- ιδιότητες φορτίου
- μικροδομή.

Ανάλογα με το υλικό που μας ενδιαφέρει, ορισμένες ή όλες από αυτές θα μπορούσαν να είναι σημαντικές και μπορεί ακόμη να είναι αλληλένδετες: π.χ. επιφάνεια και μέγεθος σωματιδίων.

Το μέγεθος των σωματιδίων

Η μακράν σημαντικότερη φυσική ιδιότητα των σωματιδιακών δειγμάτων είναι, το μέγεθος των σωματιδίων.

Η μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων πραγματοποιείται συστηματικά σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών και συχνά αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στην παραγωγή πολλών προϊόντων. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες των υλικών όπως:

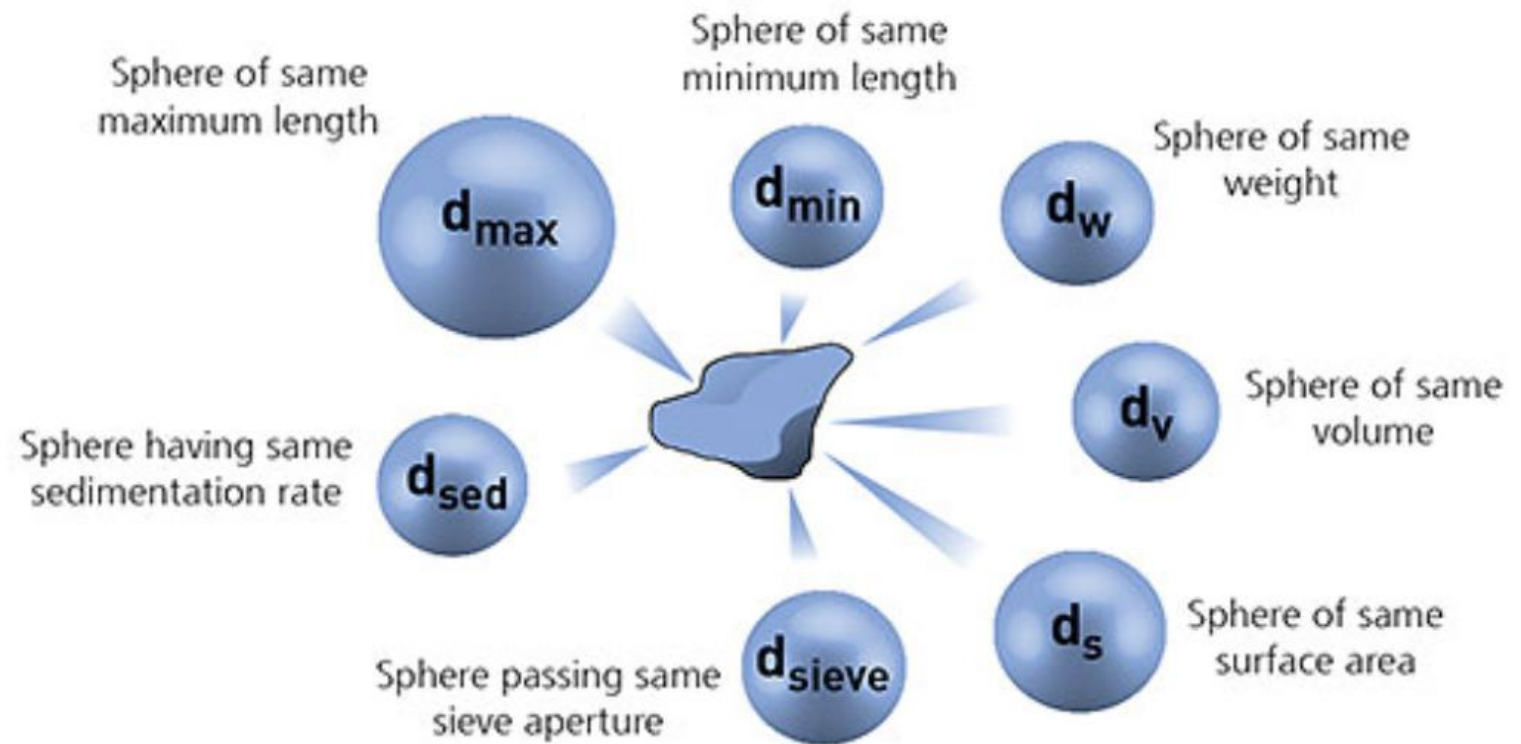
- αντιδραστικότητα ή ταχύτητα διάλυσης π.χ. καταλύτες, δισκία • σταθερότητα σε εναιώρημα π.χ. ιζήματα, χρώματα
- αποτελεσματικότητα χορήγησης π.χ. εισπνευστήρες άσθματος • υφή και αίσθηση π.χ. συστατικά τροφίμων
- εμφάνιση π.χ. επιχρίσματα σκόνης και μελάνια
- ρευστότητα και χειρισμός π.χ. κοκκώδη υλικά
- ιξώδες π.χ. ρινικά σπρέι
- πυκνότητα συσκευασίας και πορώδες π.χ. κεραμικά.

Η μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων και η κατανόηση του τρόπου που επηρεάζει τα προϊόντα και τις διαδικασίες σας μπορεί να είναι κρίσιμη για την επιτυχία πολλών παραγωγικών επιχειρήσεων.

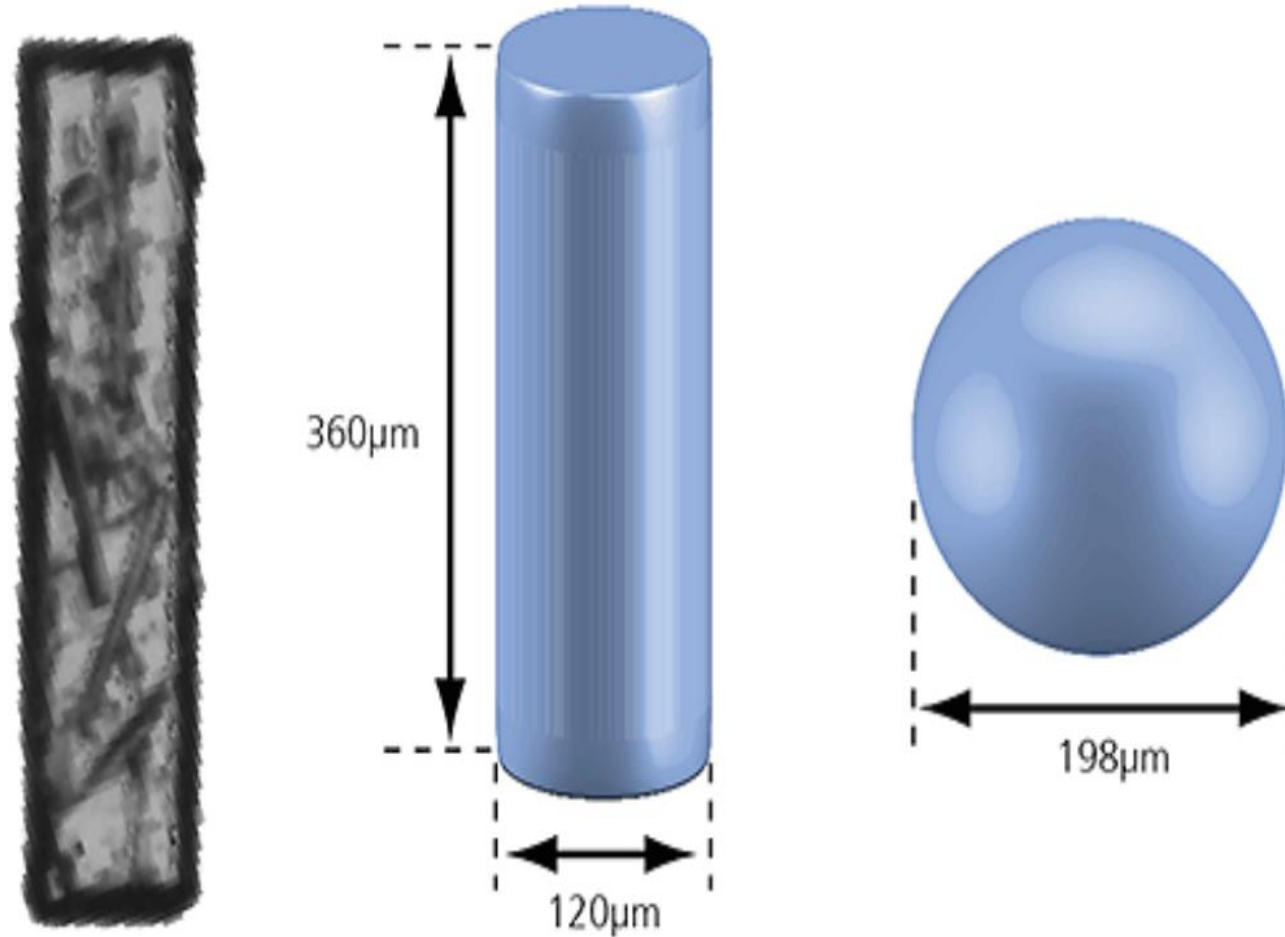
Πώς ορίζουμε το μέγεθος σωματιδίων;

- Τα σωματίδια είναι τρισδιάστατα αντικείμενα και, εκτός εάν είναι τέλειες σφαίρες (π.χ. γαλακτώματα ή φυσαλίδες), δεν μπορούν να περιγραφούν πλήρως από μία μόνο διάσταση όπως η ακτίνα ή η διάμετρος.
- Προκειμένου να απλοποιηθεί η διαδικασία μέτρησης, είναι συχνά βολικό να ορίζεται το μέγεθος του σωματιδίου χρησιμοποιώντας την έννοια των ισοδύναμων σφαιρών. Σε αυτή την περίπτωση, το μέγεθος του σωματιδίου ορίζεται από τη διάμετρο μιας ισοδύναμης σφαίρας που έχει την ίδια ιδιότητα με το πραγματικό σωματίδιο, όπως για παράδειγμα τον όγκο ή τη μάζα.
- Είναι σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι διαφορετικές τεχνικές μέτρησης χρησιμοποιούν διαφορετικά μοντέλα ισοδύναμων σφαιρών και επομένως δεν θα δώσουν απαραίτητα ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα για τη διάμετρο του σωματιδίου.

Απεικόνιση της έννοιας των ισοδύναμων σφαιρών



Απεικόνιση
της ράβδου
και της
σφαίρας
ισοδύναμου
όγκου ενός
σωματιδίου
σχήματος
βελόνας.



Οι μετρήσεις του μεγέθους των σωματιδίων

- Πολλές τεχνικές μέτρησης μεγέθους σωματιδίων βασίζονται σε μια απλή μονοδιάστατη έννοια μέτρησης ισοδύναμης σφαίρας, και αυτό είναι συχνά απολύτως επαρκές για την απαιτούμενη εφαρμογή.
- Η μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων σε δύο ή περισσότερες διαστάσεις μπορεί μερικές φορές να είναι επιθυμητή, αλλά μπορεί επίσης να παρουσιάσει σημαντικές προκλήσεις μέτρησης και ανάλυσης δεδομένων.
- Επομένως, είναι σκόπιμη και συνιστάται η προσεκτική εξέταση κατά την επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής μέτρησης μεγέθους σωματιδίων για την εφαρμογή σας.

Κατανομές μεγέθους σωματιδίων

- Εκτός εάν το δείγμα που επιθυμείτε να χαρακτηρίσετε είναι τέλεια μονοδιασπαρμένο, δηλαδή κάθε μεμονωμένο σωματίδιο έχει ακριβώς τις ίδιες διαστάσεις, θα αποτελείται από μια στατιστική κατανομή σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών.
- Είναι συνήθης πρακτική να αναπαριστάται αυτή η κατανομή με τη μορφή είτε καμπύλης κατανομής συχνότητας, είτε καμπύλης σωρευτικής (μεγέθους κάτω από μια τιμή) κατανομής.

Σταθμισμένες κατανομές

- Μια κατανομή μεγέθους σωματιδίων μπορεί να αναπαρασταθεί με διαφορετικούς τρόπους όσον αφορά τη στάθμιση των μεμονωμένων σωματιδίων.
- Ο μηχανισμός στάθμισης θα εξαρτηθεί από την αρχή μέτρησης που χρησιμοποιείται.

Κατανομές βάσει αριθμού σωματιδίων

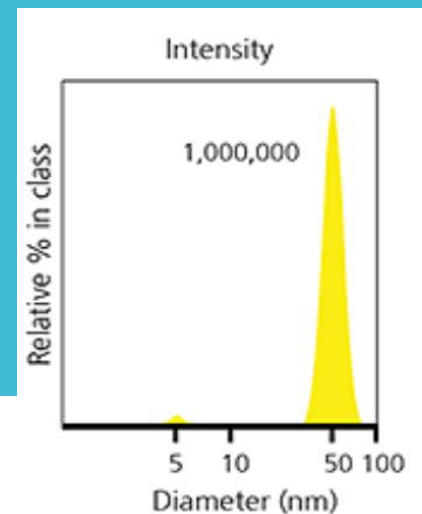
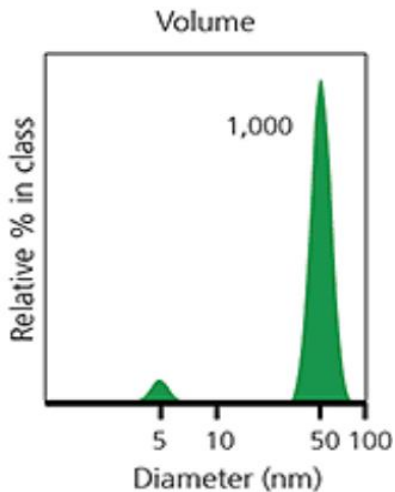
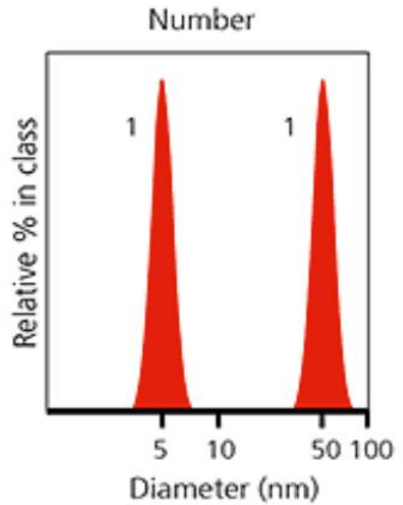
- Μια τεχνική καταμέτρησης όπως η ανάλυση εικόνας θα δώσει μια κατανομή βάσει αριθμού όπου κάθε σωματίδιο έχει ίσο βάρος ανεξάρτητα από το μέγεθός του.
- Αυτό είναι συχνότερα χρήσιμο όταν η γνώση του **απόλυτου αριθμού σωματιδίων** είναι σημαντική - στην ανίχνευση ξένων σωματιδίων για παράδειγμα - ή όταν απαιτείται **υψηλή ανάλυση** (σωματίδιο προς σωματίδιο).

Κατανομές βάσει όγκου

- Οι τεχνικές **στατικής σκέδασης φωτός** όπως η περίθλαση laser παρέχουν κατανομή βάσει όγκου.
- Εδώ η συνεισφορά κάθε σωματιδίου στην κατανομή σχετίζεται με τον όγκο αυτού του σωματιδίου (ισοδύναμο με τη μάζα εάν η πυκνότητα είναι ομοιόμορφη), δηλαδή **η σχετική συνεισφορά θα είναι ανάλογη του (μεγέθους)³**.
- Αυτό είναι συχνά εξαιρετικά χρήσιμο από εμπορική άποψη καθώς η κατανομή αντιπροσωπεύει τη σύσταση του δείγματος από την άποψη του όγκου/μάζας του, και επομένως την πιθανή οικονομική του αξία.

Κατανομές βάσει έντασης

- Οι τεχνικές **δυναμικής σκέδασης φωτός** παρέχουν κατανομή βάσει έντασης, όπου η συνεισφορά κάθε σωματιδίου στην κατανομή σχετίζεται με την ένταση του φωτός που σκεδάζεται από το σωματίδιο.
- Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Rayleigh, η σχετική συνεισφορά για πολύ μικρά σωματίδια θα είναι ανάλογη του (μεγέθους)⁶.



- Όταν συγκρίνουμε δεδομένα μεγέθους σωματιδίων για το ίδιο δείγμα που μετρήθηκαν με διαφορετικές τεχνικές, είναι σημαντικό να συνειδητοποιούμε ότι οι τύποι κατανομής που μετρούνται και αναφέρονται μπορούν να παράγουν πολύ διαφορετικά αποτελέσματα μεγέθους σωματιδίων.
- Αυτό φαίνεται καθαρά στο παρακάτω παράδειγμα, για ένα δείγμα που αποτελείται από ίσους αριθμούς σωματιδίων με διαμέτρους 5 nm και 50 nm.
- Η κατανομή βάσει αριθμού δίνει ίση στάθμιση και στους δύο τύπους σωματιδίων, τονίζοντας την παρουσία των λεπτότερων σωματιδίων των 5 nm, ενώ η κατανομή βάσει έντασης έχει σήμα ένα εκατομμύριο φορές υψηλότερο για τα χονδρότερα σωματίδια των 50nm.
- Η κατανομή βάσει όγκου είναι ενδιάμεση μεταξύ των δύο.

Σημειώστε!

- Είναι δυνατή η μετατροπή δεδομένων μεγέθους σωματιδίων από έναν τύπο κατανομής σε άλλον,
- ωστόσο αυτό απαιτεί ορισμένες υποθέσεις σχετικά με τη μορφή του σωματιδίου και τις φυσικές του ιδιότητες.
- Δεν πρέπει κανείς να αναμένει απαραίτητα, για παράδειγμα, μια κατανομή μεγέθους σωματιδίων σταθμισμένη κατά όγκο που μετρήθηκε με ανάλυση εικόνας να συμφωνεί ακριβώς με μια κατανομή μεγέθους σωματιδίων που μετρήθηκε με περίθλαση λέιζερ.

Στατιστική Κατανομής Μεγεθών Σωματιδίων

«Υπάρχουν τρία είδη ψεμάτων: ψέματα, χοντρά ψέματα και στατιστικές.» Twain, Disraeli

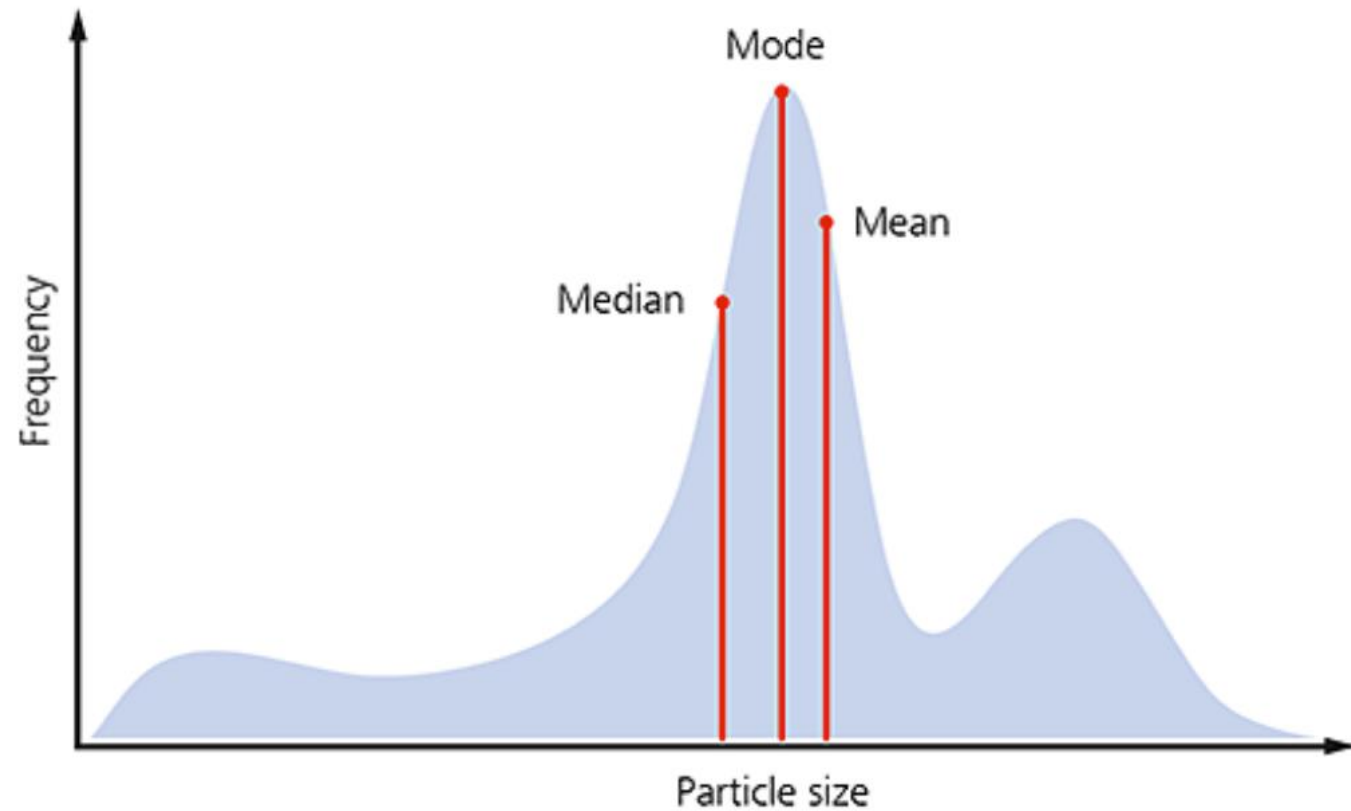
Προκειμένου να απλοποιηθεί η ερμηνεία των δεδομένων κατανομής μεγέθους σωματιδίων, μπορεί να υπολογισθεί και να αναφερθεί μια σειρά στατιστικών παραμέτρων.

Η επιλογή της καταλληλότερης στατιστικής παραμέτρου για οποιοδήποτε δεδομένο δείγμα θα εξαρτηθεί από το πώς θα χρησιμοποιηθούν αυτά τα δεδομένα και με τι θα συγκριθούν.

Για παράδειγμα, εάν θέλατε να αναφέρετε το πιο συνηθισμένο μέγεθος σωματιδίων στο δείγμα σας θα μπορούσατε να επιλέξετε μεταξύ των ακόλουθων παραμέτρων:

- μέσος όρος - «μέσο» μέγεθος ενός πληθυσμού
- διάμεσος - μέγεθος όπου το 50% του πληθυσμού είναι κάτω/πάνω
- επικρατούσα τιμή - μέγεθος με την υψηλότερη συχνότητα.

Σχηματική
απεικόνιση της
διάμεσης, της
επικρατούσας
τιμής και της
μέσης τιμής για
κατανομή
μεγέθους
σωματιδίων.



Μέσοι Όροι

Μπορούν να οριστούν πολλοί διαφορετικοί μέσοι όροι ανάλογα με τον τρόπο συλλογής και ανάλυσης των δεδομένων κατανομής. Οι τρεις πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι για την κοκκομετρία είναι:

Αριθμητικός μέσος όρος μήκους $D[1,0]$ ή X_{nl}

Ο αριθμητικός μέσος όρος μήκους, που συχνά αναφέρεται ως αριθμητικός μέσος, είναι πιο σημαντικός όταν ενδιαφέρει ο αριθμός των σωματιδίων, π.χ. σε εφαρμογές καταμέτρησης σωματιδίων. Μπορεί να υπολογιστεί μόνο εάν γνωρίζουμε τον συνολικό αριθμό σωματιδίων στο δείγμα και επομένως περιορίζεται σε εφαρμογές καταμέτρησης σωματιδίων.

Μέσος όρος επιφανειακής ροπής $D[3, 2]$ ή X_{sv}

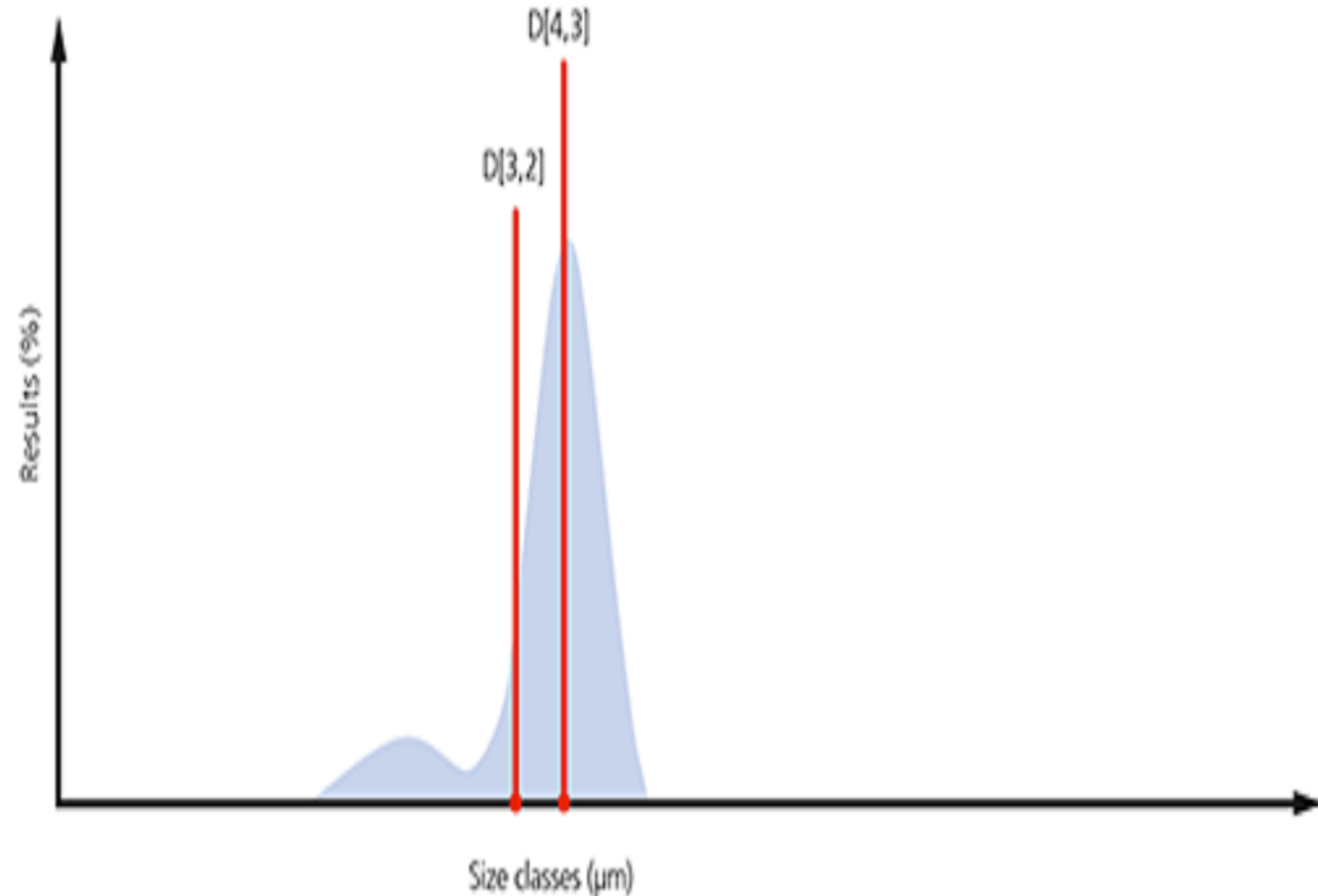
Ο μέσος όρος επιφάνειας (Διάμετρος Sauter) είναι πιο σχετικός όταν η ειδική επιφάνεια είναι σημαντική, π.χ. βιοδιαθεσιμότητα, αντιδραστικότητα, διάλυση. Είναι πιο ευαίσθητος στην παρουσία λεπτών σωματιδίων στην κατανομή μεγέθους.

Μέσος όρος ογκομετρικής ροπής $D[4, 3]$ ή X_{vm}

Ο μέσος όρος ογκομετρικής ροπής (Διάμετρος De Brouckere) είναι σχετικός για πολλά δείγματα καθώς αντανακλά το μέγεθος εκείνων των σωματιδίων που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του δείγματος. Είναι πιο ευαίσθητος στην παρουσία μεγάλων σωματιδίων στην κατανομή μεγέθους.

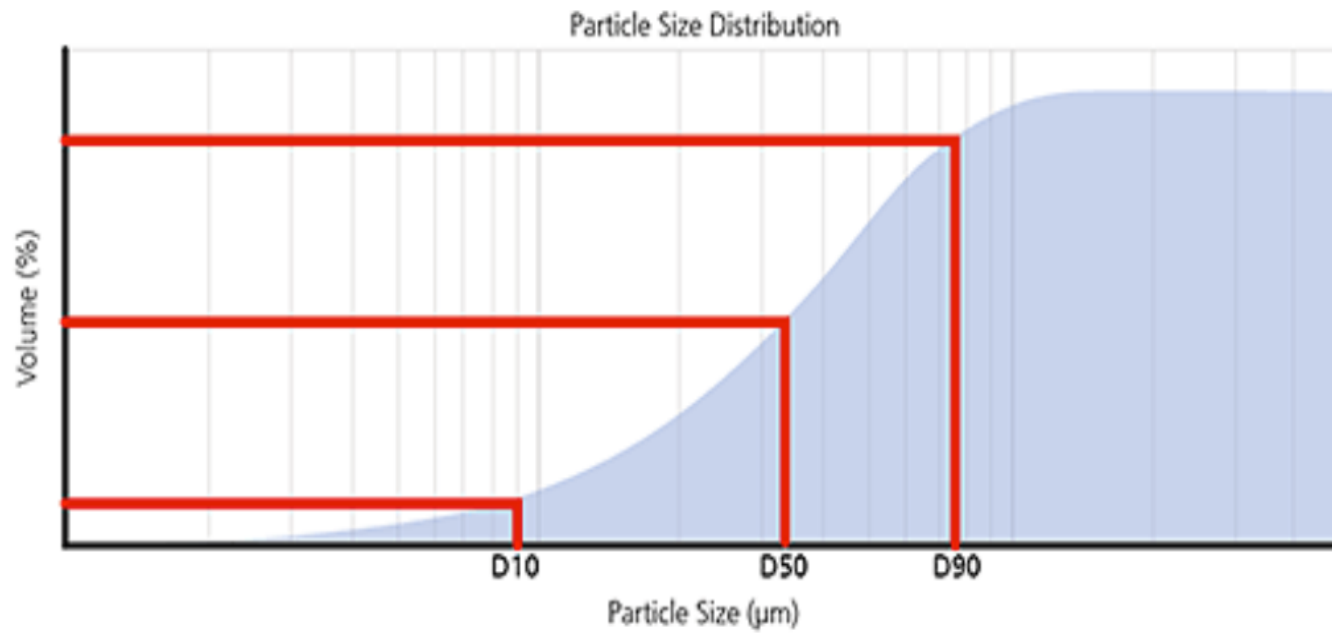
Απεικόνιση των $D[4,3]$ και $D[3,2]$ σε κατανομή μεγέθους σωματιδίων όπου υπάρχει σημαντικό ποσοστό λεπτόκοκκου υλικού.

Εάν ο στόχος είναι η παρακολούθηση του μεγέθους των χονδρόκοκκων σωματιδίων που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος αυτού του δείγματος, τότε η $D[4,3]$ θα ήταν η πλέον κατάλληλη. Εάν, από την άλλη πλευρά, είναι πραγματικά σημαντικότερη η παρακολούθηση του ποσοστού των λεπτόκοκκων σωματιδίων που υπάρχουν, τότε θα μπορούσε να είναι πιο κατάλληλη η χρήση της $D[3,2]$.

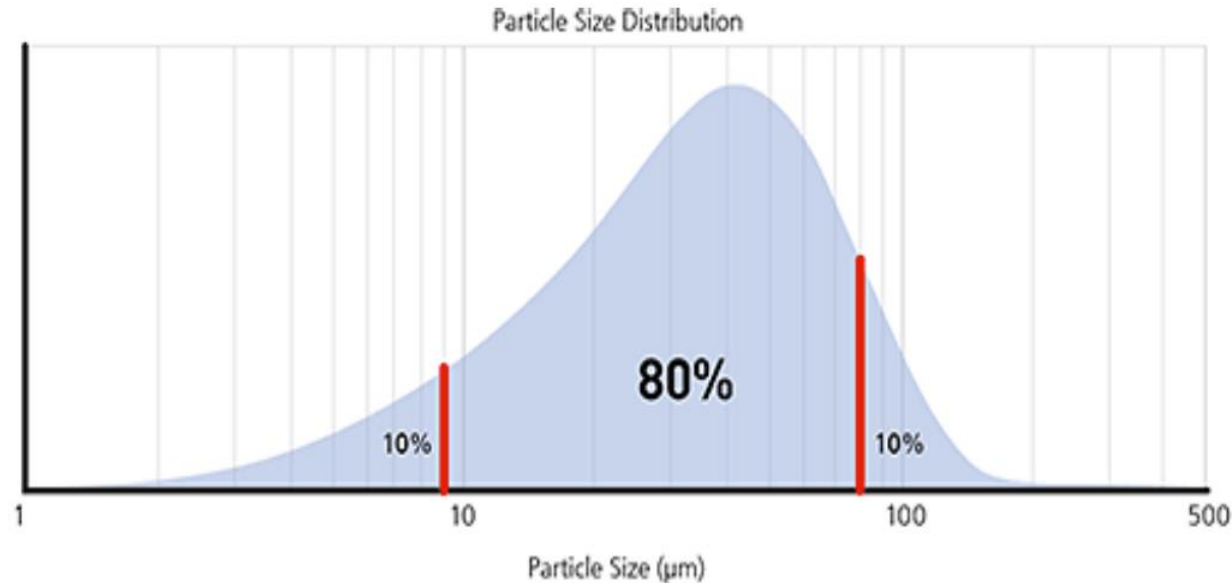


Εκατοστιαία σύσταση

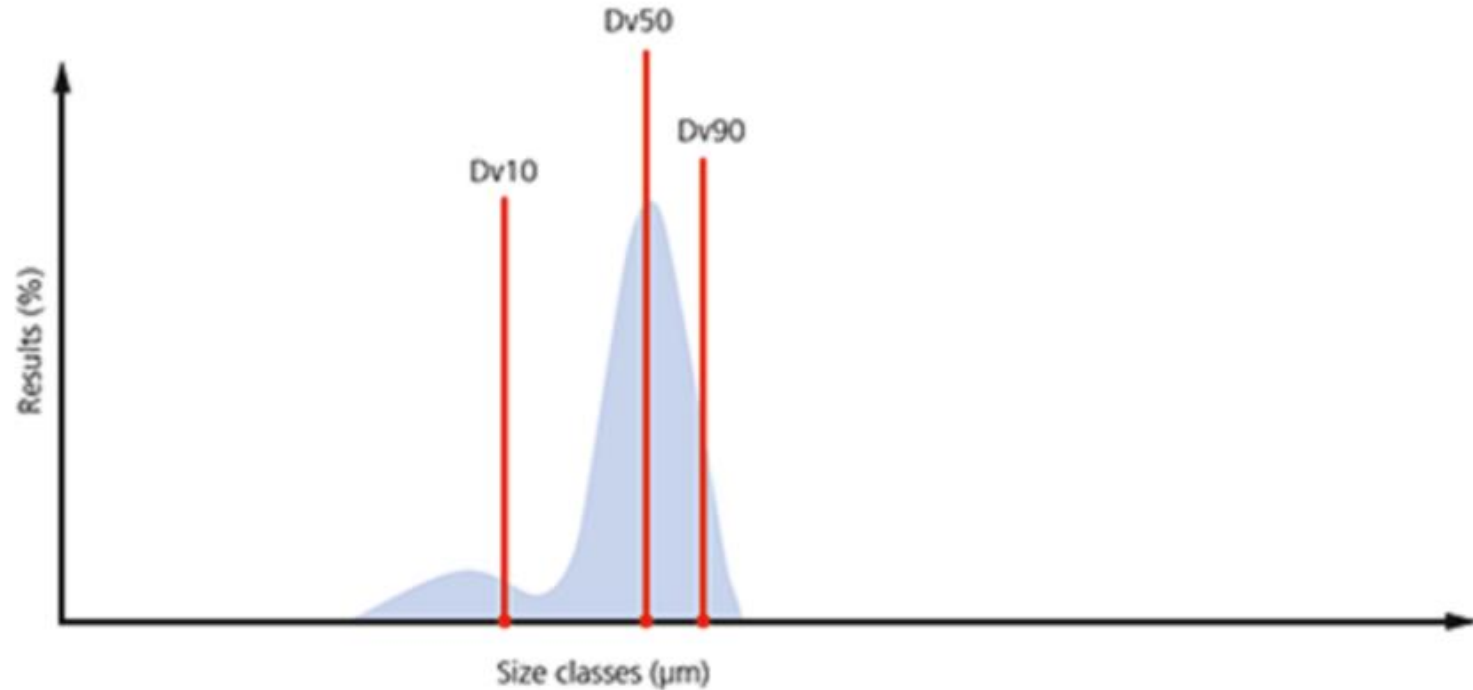
- Για κατανομές μεγέθους σωματιδίων σταθμισμένες **κατά όγκο**, όπως αυτές που μετρούνται με περίθλαση λέιζερ, διευκολύνει συχνά να αναφέρονται παράμετροι βασισμένες στο **μέγιστο μέγεθος σωματιδίων για ένα δεδομένο ποσοστό όγκου του δείγματος**.
- Τα επί τοις % ποσοστά ορίζονται ως X_aB όπου: X = παράμετρος, συνήθως D για διάμετρο a = στάθμιση κατανομής, π.χ. **n** για αριθμό, **v** για όγκο, **i** για ένταση B = ποσοστό του δείγματος κάτω από αυτό το μέγεθος σωματιδίων π.χ. 50%, μερικές φορές γράφεται ως δεκαδικό κλάσμα δηλ. 0,5
- Για παράδειγμα, το D_{n50} θα ήταν η μέγιστη διάμετρος σωματιδίων κάτω από την οποία υπάρχει το 50% του όγκου του δείγματος - γνωστό επίσης ως η διάμεσος τιμή μεγέθους σωματιδίων κατά όγκο.
- Τα συνηθέστερα εκατοστιαία ποσοστά που αναφέρονται είναι τα **D_{n10} , D_{n50} και D_{n90}** , όπως απεικονίζονται στα διαγράμματα συχνότητας και σωρευτικά παρακάτω.



Απεικόνιση των επί τοις % ποσοστών όγκου ως προς τα σωρευτικά διαγράμματα και τα διαγράμματα συχνότητας.



Από αυτές τις τρεις παραμέτρους είναι δυνατόν να δούμε αν υπάρχουν σημαντικές μεταβολές στο κύριο μέγεθος σωματιδίων, καθώς και μεταβολές στα άκρα της κατανομής, που θα μπορούσαν να οφείλονται στην παρουσία λεπτόκοκκων σωματιδίων ή υπερμεγέθων σωματιδίων/συσσωματωμάτων όπως φαίνεται στην κατανομή μεγέθους σωματιδίων παρακάτω.



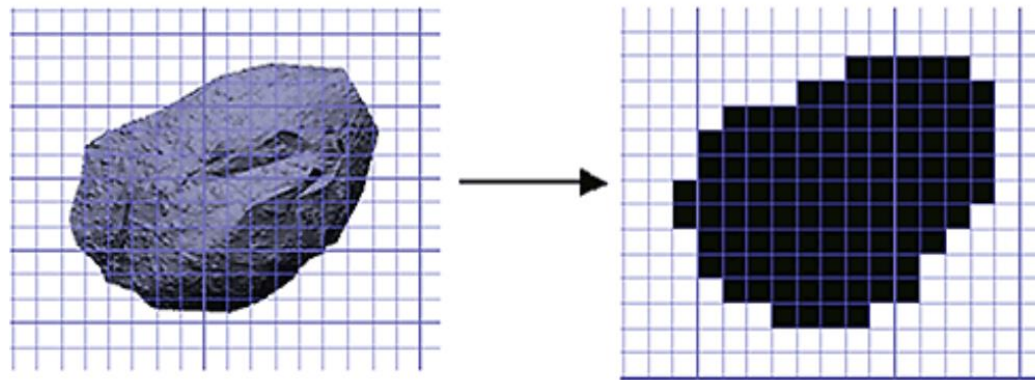
Απεικόνιση των D_{v10} , D_{v50} και D_{v90} σε μια τυπική κατανομή μεγέθους σωματιδίων όπου υπάρχει σημαντικό ποσοστό λεπτόκοκκων σωματιδίων.

Σχήμα Σωματιδίων

- ❑ Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, το **σχήμα** τους μπορεί επίσης να έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση ή στην επεξεργασία των κοκκωδών υλών. Πολλές βιομηχανίες πλέον πραγματοποιούν μετρήσεις του σχήματος των σωματιδίων, εκτός από το μέγεθός τους, προκειμένου να αποκτήσουν μια καλύτερη κατανόηση των προϊόντων και των διεργασιών τους.
- ❑ Ορισμένες περιοχές όπου το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο περιλαμβάνουν:
- ❑ Δραστικότητα και διαλυτότητα, π.χ. φαρμακευτικές δραστικές ουσίες
- ❑ Ροή και χειρισμό κόνεων, π.χ. συστήματα χορήγησης φαρμάκων
- ❑ Ιδιότητες σύντηξης κεραμικών, π.χ. κεραμικά φίλτρα
- ❑ Αποτελεσματικότητα στη λείανση, π.χ. πριόνια σύρματος από SiC (πυριτιούχου άνθρακα)
- ❑ Υφή και αίσθηση, π.χ. συστατικά τροφίμων
- ❑ Επιπλέον, το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατάστασης διασποράς των κοκκωδών υλικών, ειδικά για τον εντοπισμό συσσωματωμάτων (agglomerates) ή πρωτογενών σωματιδίων.

Πώς ορίζουμε το σχήμα των σωματιδίων;

- Τα σωματίδια είναι πολύπλοκα τρισδιάστατα αντικείμενα και, όπως συμβαίνει και με τη μέτρηση του μεγέθους τους, απαιτείται κάποια απλοποίηση της περιγραφής τους για να είναι εφικτή η μέτρηση και η ανάλυση δεδομένων.
- Το σχήμα των σωματιδίων μετρείται συχνότερα με **τεχνικές απεικόνισης**, όπου τα συλλεγόμενα δεδομένα αντιπροσωπεύουν μια δισδιάστατη προβολή του περιγράμματος του σωματιδίου. Παράμετροι σχήματος μπορούν να υπολογιστούν από αυτή τη δισδιάστατη προβολή μέσω απλών γεωμετρικών υπολογισμών.



Μετατροπή της εικόνας ενός σωματιδίου σε δισδιάστατη δυαδική προβολή για ανάλυση σχήματος.

Μορφή Σωματιδίων

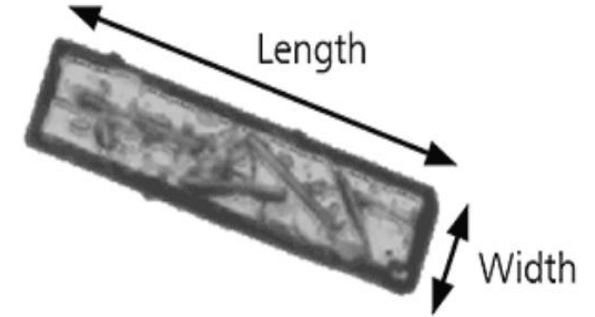
- Η συνολική μορφή ενός σωματιδίου μπορεί να χαρακτηριστεί με σχετικά απλές παραμέτρους, όπως ο λόγος διαστάσεων (aspect ratio). Για παράδειγμα, αν εξετάσουμε την εικόνα ενός σωματιδίου, ο λόγος διαστάσεων μπορεί να οριστεί ως:
- **Λόγος διαστάσεων (Aspect ratio)** = Πλάτος / Μήκος
- Αυτή η παράμετρος παρέχει μια βασική ένδειξη της επιμήκυνσης ή της σφαιρικότητας του σωματιδίου.
- Όπου:
- Μήκος: Η μεγαλύτερη διάσταση του σωματιδίου (κύριος άξονας)
- Πλάτος: Η κάθετη διάσταση στον κύριο άξονα
- Ερμηνεία τιμών:
- Τιμή 1: Ιδανικά σφαιρικό σωματίδιο
- Τιμές <1: Επιμήκη ή ελλειψοειδή σχήματα
- Τιμές >1: Πεπλατυσμένα ή πλακοειδή σχήματα

Πρακτικές Εφαρμογές:

- 1. Φαρμακευτικά: Επιμήκη σωματίδια έχουν διαφορετική διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητα
- 2. Κεραμικά: Η μορφή επηρεάζει την πυκνότητα σύντηξης
- 3. Τροφίμων: Καθορίζει την υφή και τη συμπεριφορά κατά το άλεσμα
- 4. Βιομηχανικές εφαρμογές*: Επηρεάζει τη ροή σκόνης και τη συμπύκνωση

Μέθοδοι μέτρησης

- **ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΙΚΟΝΑΣ**
- 1. Το σωματίδιο προβάλλεται σε 2D
- 2. Προσδιορίζεται ο κύριος άξονας
- 3. Μετρούνται οι κάθετες διαστάσεις
- Προσοχή: Η μέθοδος αυτή αποτελεί πρώτη προσέγγιση, αλλά για πλήρη χαρακτηρισμό απαιτούνται και άλλοι δείκτες (π.χ. σφαιρικότητα, τραχύτητα επιφάνειας).



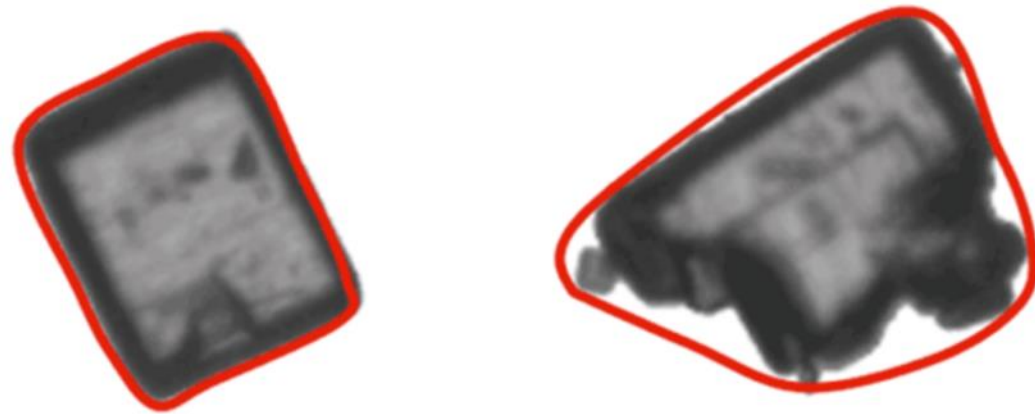
Απεικόνιση μήκους και πλάτους σε εικόνα βελονοειδούς σωματιδίου

Ορισμός Μετρήσεων

- -Μήκος (L): Μεγαλύτερη διάσταση (κύριος άξονας)
- - Πλάτος (W): Κάθετη διάσταση στο μέσο του κύριου άξονα
- Τύπος Λόγου Διαστάσεων:
- Χαρακτηριστικά:
 - - Τυπικές τιμές για βελονοειδή σωματίδια: 0.1–0.3
 - - Επιμήκης μορφή → χαμηλός λόγος (πλησιάζει στο 0)
 - - Κρίσιμη παράμετρος για:
- Ρεολογία κόνεων(π.χ. σε φαρμακευτικές συνθέσεις)
- Μηχανικές ιδιότητες (π.χ. ενισχυτικά υλικά)

Περίγραμμα Σωματιδίου

- Εκτός από την ανίχνευση συσσωματωμάτων σωματιδίων, το περίγραμμα ενός σωματιδίου μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με ιδιότητες όπως η επιφανειακή τραχύτητα. Για τον υπολογισμό παραμέτρων του περιγράμματος, χρησιμοποιείται η έννοια της περιμέτρου του κυρτού περιβλήματος. Με απλά λόγια, η περίμετρος του κυρτού περιβλήματος υπολογίζεται από μια φανταστική ελαστική ταινία που τεντώνεται γύρω από το περίγραμμα της εικόνας του σωματιδίου, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Απεικόνιση του κυρτού περιβλήματος (convex hull) σε ένα σωματίδιο με τραχύ περίγραμμα

Παράμετροι Σχήματος Σωματιδίων

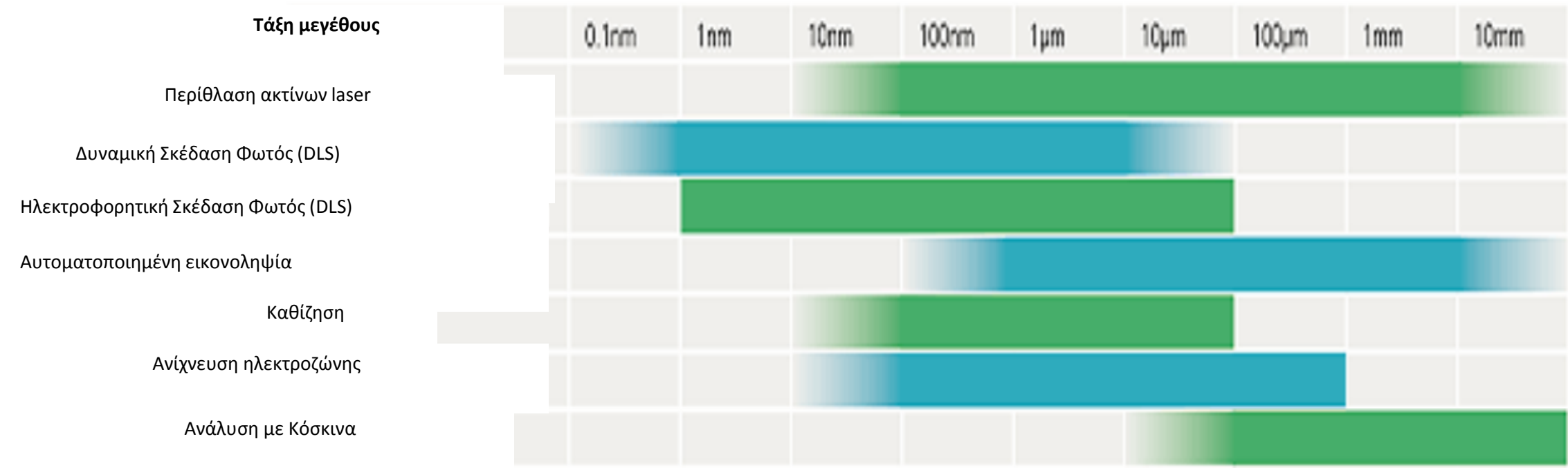
- Μόλις υπολογιστεί η περίμετρος του κυρτού περιβλήματος, μπορούμε να ορίσουμε παραμέτρους όπως:
- Κυρτότητα (Convexity) = $\text{Περίμετρος κυρτού περιβλήματος} / \text{Πραγματική περίμετρος}$
- Στερεότητα (Solidity) = $\text{Εμβαδόν πραγματικού περιγράμματος} / \text{Εμβαδόν κυρτού περιβλήματος}$
- **Ερμηνεία Τιμών**
 - - Σωματίδια με ομαλά περιγράμματα έχουν τιμές κυρτότητας/στερεότητας κοντά στο 1
 - - Σωματίδια με τραχιά περιγράμματα ή αθροίσματα πρωτογενών σωματιδίων εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές
- Καθολικές Παράμετροι Σχήματος:
 - Ορισμένες παράμετροι καταγράφουν αλλαγές τόσο στη μορφή όσο και στο περίγραμμα. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη είναι η **Σφαιρικότητα (Circularity)**:
 - - Βασικός ορισμός:
$$\text{Σφαιρικότητα} = \text{Πραγματική περίμετρος} / \text{Περίμετρος ισοδύναμου κύκλου (ίσου εμβαδού)}$$
 - - Εναλλακτικός ορισμός (HS Circularity):
$$(\text{Πραγματική περίμετρος} / \text{Περίμετρος ισοδύναμου κύκλου})^2$$

Εφαρμογές και Προβληματισμοί:

- - Η σφαιρικότητα χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της ομοιότητας με ιδανική σφαίρα
- - Εφαρμόζεται στη μελέτη διάλυσης σωματιδίων
- - Οι αποκλίσεις μπορεί να οφείλονται είτε σε αλλαγές τραχύτητας είτε σε μεταβολές μορφής
- - Δεν υπάρχει καθολική παράμετρος σχήματος κατάλληλη για όλες τις εφαρμογές
- - Απαιτείται προσεκτική επιλογή παραμέτρων ανάλογα με την ειδική περίπτωση
- *Σημαντική Σημείωση:*
- Η ερμηνεία των δεδομένων απαιτεί προσοχή, καθώς οι μετρήσεις μπορεί να επηρεάζονται ταυτόχρονα από πολλούς παράγοντες (μορφή, τραχύτητα, συσσωματώματα).

Τεχνικές Χαρακτηρισμού Σωματιδίων και Πώς να επιλέξετε την κατάλληλη τεχνική

- Πριν από την επιλογή, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα κριτήρια:
- -Ποιες ιδιότητες των σωματιδίων είναι σημαντικές για την εφαρμογή σας;
- Σε ποιο εύρος μεγέθους σωματιδίων θέλετε να εργαστείτε;
- Είναι το δείγμα πολυδιεσπαρμένο, δηλαδή χρειάζεστε μεγάλο δυναμικό εύρος;
- Πόσο γρήγορα χρειάζεται να πραγματοποιούνται οι μετρήσεις;
- Χρειάζεται υψηλή ανάλυση στις μετρήσεις;
- Απαιτείται καλή στατιστική δειγματοληψία για αξιόπιστο ποιοτικό έλεγχο;
- Η διασπορά του δείγματος πρέπει να γίνει σε υγρή ή ξηρή κατάσταση;
- Ποιος είναι ο διαθέσιμος προϋπολογισμός για την αγορά εξοπλισμού;



Τεχνική	Μέγεθος	Σχήμα	Δυναμικό ζ	Δυναμική περιοχή	Ταχεία	Ανάλυση	Δειγματοληψία Υγρό	Ξηρό	
Περίθλαση ακτίνων laser	●			●●●●	●●●	●●	●●●	●	●
Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	●			●●●	●●●	●●	●●	●	
Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (DLS)			●	●●●	●●●	●●	●●	●	
Αυτοματοποιημένη εικονοληψία	●	●		●●	●●	●●●	●●	●	●
Καθίζηση	●			●●	●	●●	●●	●	
Ανίχνευση ηλεκτροζώνης	●			●	●●	●●●	●	●	
Ανάλυση με Κόσκινα	●			●	●	●	●	●	●

Μέτρηση Μεγέθους Σωματιδίων με Περίθλαση Ακτίνων Laser

Η περίθλαση ακτίνων laser είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού μεγέθους σωματιδίων για υλικά που κυμαίνονται από εκατοντάδες νανόμετρα έως χιλιοστά. Οι κύριοι λόγοι της δημοτικότητάς της είναι:

Πλεονεκτήματα:

- Ευρύ δυναμικό εύρος: Από υπομικρομετρικές έως χιλιοστομετρικές διαστάσεις
- Γρήγορες μετρήσεις: Αποτελέσματα σε λιγότερο από 1 λεπτό
- Επαναληψιμότητα: Μεγάλος αριθμός σωματιδίων ανάλυσης σε κάθε μέτρηση
- Άμεση ανατροφοδότηση: Παρακολούθηση και έλεγχος της διασποράς σωματιδίων
- Υψηλή απόδοση: Εκατοντάδες μετρήσεις ημερησίως
- Χωρίς βαθμονόμηση: Εύκολη επαλήθευση με τυποποιημένα υλικά αναφοράς
- Τυποποιημένη μέθοδος: Καθορίζεται από το πρότυπο ISO13320 (2009)

Αρχή Λειτουργίας:

Η μέθοδος μετρά την κατανομή μεγέθους σωματιδίων μέσω της **γωνιακής μεταβολής της έντασης** του σκεδαζομένου φωτός όταν μια δέσμη ακτίνων laser διέρχεται από το δείγμα.

Μεγάλα σωματίδια: Σκεδάζουν το φως σε μικρές γωνίες ως προς την προσπίπτουσα δέσμη laser

-Μικρά σωματίδια: Σκεδάζουν φως σε μεγάλες γωνίες

Η ανάλυση των δεδομένων γωνιακής διασποράς γίνεται με βάση τη θεωρία *Mie* της σκέδασης του φωτός για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως διάμετρος σφαίρας ισοδυνάμου όγκου.

Διάγραμμα γωνιακής σκέδασης φωτός από σωματίδια διαφορετικών μεγεθών

Προσπίπτον φως



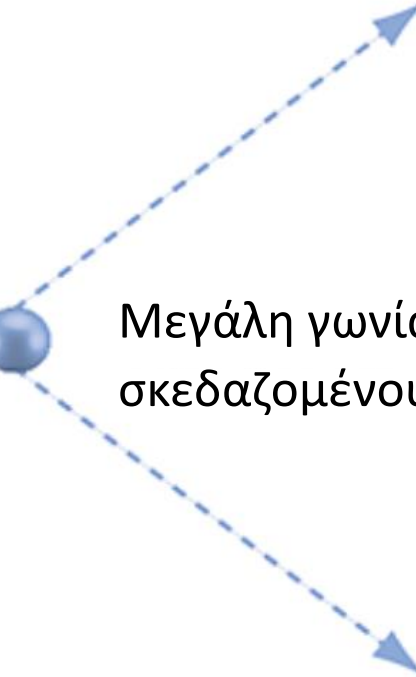
Μικρή γωνία
σκεδαζομένου φωτός



Προσπίπτον φως



Μεγάλη γωνία
σκεδαζομένου φωτός



Εφαρμογές:

- Φαρμακευτικά προϊόντα
- Κεραμικά υλικά
- Γεωργικά προϊόντα
- Βιομηχανικές σκόνες

Θεωρία Mie: Θεωρητική Βάση της Περίθλασης Ακτίνων Laser

Η **Θεωρία Mie** είναι μια μαθηματική περιγραφή της σκέδασης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (όπως το φως) από σφαιρικά σωματίδια. Χρησιμοποιείται ευρέως στην **ανάλυση μεγέθους σωματιδίων με περίθλαση laser**, καθώς προσφέρει ακριβή αποτελέσματα για ένα ευρύ φάσμα μεγεθών (από νανόμετρα έως χιλιοστά).

Βασικές Αρχές της Θεωρίας Mie

Η θεωρία Mie, που αναπτύχθηκε από τον Γερμανό φυσικό Gustav Mie (1908), βασίζεται στις εξισώσεις Maxwell και περιγράφει:

- Πώς διαθλάται το φως όταν αλληλεπιδρά με σφαιρικά σωματίδια.
- Την γωνιακή κατανομή της έντασης του διασκορπισμένου φωτός.
- Την εξάρτηση της σκέδασης από:
 - ο Το μέγεθος του σωματιδίου (σε σχέση με το μήκος κύματος του φωτός, λ).
 - ο Το δείκτη διάθλασης του σωματιδίου (n) και του μέσου διασποράς.
 - ο Το συντελεστή απορρόφησης (k) του υλικού.

Κρίσιμη Παράμετρος: Ο αδιάστατος αριθμός Mie (Size Parameter, α)

$$\alpha = \frac{\pi \cdot d_p}{\lambda}$$

όπου:

- d_p = διάμετρος σωματιδίου
- λ = μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός

Θεωρία Mie: Θεωρητική Βάση της Περίθλασης Ακτίνων Laser

2. Εφαρμογή στην περίθλαση ακτίνων Laser

Στις μετρήσεις με **περίθλαση ακτίνων laser**, η θεωρία Mie χρησιμοποιείται για να:

1. Προσομοιώσει το **μοτίβο σκέδασης** για διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων.
2. Μετατρέψει τα **δεδομένα σκέδασης** σε κατανομή μεγέθους, συγκρίνοντας το πειραματικό προφίλ σκέδασης με θεωρητικά υπολογισμένα μοντέλα.

Σύγκριση με την Απλούστερη Θεωρία Fraunhofer (για μεγάλα σωματίδια):

- Η **Fraunhofer** αγνοεί τον δείκτη διάθλασης και την απορρόφηση (καλή προσέγγιση για $d_p \gg \lambda$).
- Η **Mie** είναι **ακριβέστερη**, ειδικά για:

Σωματίδια $< 50 \mu\text{m}$

Υλικά με σημαντικό δείκτη διάθλασης (π.χ. μέταλλα, οργανικές ενώσεις).

Μαθηματική Προσέγγιση

Η ένταση της σκέδασης (I) υπολογίζεται από τους **συντελεστές σκέδασης Mie** (a_n και b_n), οι οποίοι εξαρτώνται από:

- Τις **σφαιρικές συναρτήσεις Bessel**.
- Τις **συντεταγμένες της γωνίας σκέδασης (θ)**.

Ένταση Σκέδασης (Για πολωμένο φως):

$$I(\theta) = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} (|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2)$$

όπου S_1, S_2 είναι **πλάτη σκέδασης** που περιγράφουν την πολωτική συμπεριφορά.

Περίθλασης Ακτίνων Laser

4. Πρακτικές Προκλήσεις και Όρια

- Απαιτεί γνωστό δείκτη διάθλασης: Λανθασμένη τιμή → σφάλματα στον υπολογισμό.
- Υποθέτει σφαιρικά σωματίδια: Σε μη σφαιρικά σωματίδια, χρειάζονται διορθώσεις (π.χ. ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος).
- Υπολογιστικά απαιτητική: Απαιτεί ισχυρούς αλγορίθμους για μετατροπή των δεδομένων.

5. Εφαρμογές Πέρα από τη Περίθλαση Laser

- Ατμοσφαιρικές επιστήμες (ανάλυση αεροζόλ).
- Βιοϊατρική (χαρακτηρισμός κυττάρων ή νανοσωματιδίων).
- Υλικά υψηλής τεχνολογίας (νανοϋλικά, ημιαγωγοί).

τυπικό σύστημα περίθλασης ακτίνων laser αποτελείται από τρία κύρια στοιχεία

1. Οπτική τράπεζα (Optical Bench)

- Το δείγμα (σε διασπορά) διέρχεται από την ζώνη μέτρησης της οπτικής τράπεζας.
- Μια δέσμη ακτίνων laser προσπίπτει στα σωματίδια.
- Μια σειρά ανιχνευτών μετρά με ακρίβεια την ένταση του σκεδαζομένου φωτός σε ένα ευρύ φάσμα γωνιών.

Λειτουργία Ανιχνευτών:

- Μικρές γωνίες: Ανιχνεύουν μεγάλα σωματίδια.
- Μεγάλες γωνίες: Ανιχνεύουν μικρά σωματίδια (π.χ. νανόμετρα).

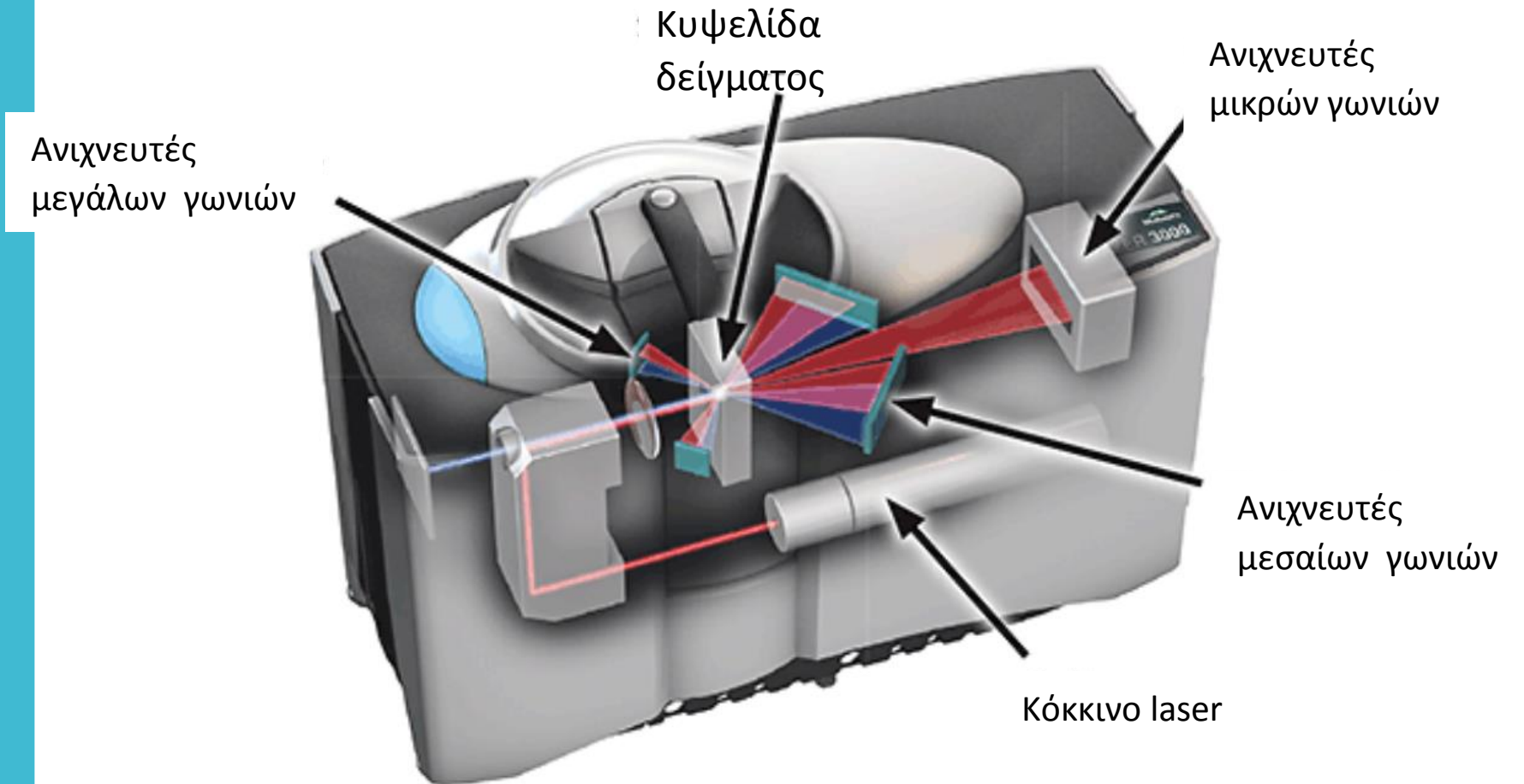
2. Σύστημα Διασποράς Δείγματος

- Ξηρά δείγματα: Χρήση αερολύματος (pneumatic dispersion).
- γρά δείγματα: Κυκλοφορία μέσω κυψελίδας μέτρησης (liquid flow cell).
- Επιλογή ρυθμίσεων διασποράς για αποφυγή κατακρήμνισης ή υπερβολικής θραύσης σωματιδίων.

3. Λογισμικό Ανάλυσης

- Μετατρέπει τα δεδομένα σκέδασης σε **κατανομή μεγέθους** με βάση την θεωρία Mie/Fraunhofer.
- Παρέχει παραμέτρους όπως: D_{n10} , D_{n50} , D_{n90} , δείκτες πολυδιασποράς (PDI).

Οπτική διάταξη μιας σύγχρονης συσκευής περίθλασης laser



Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), που μερικές φορές αναφέρεται ως Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων (PCS) ή οιονεί-Ελαστική Σκέδαση Φωτός (QELS), είναι μια μη επεμβατική, καλά εδραιωμένη τεχνική για τη μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων και μακρομορίων τυπικά στην μικρότερη του μικρομέτρου περιοχή μεγεθών μέχρι κάτω από 1 νανόμετρο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση δειγμάτων που αποτελούνται από σωματίδια αιωρούμενα σε υγρό π.χ. πρωτεΐνες, πολυμερή, μικκύλια, υδατάνθρακες, νανοσωματίδια, κολλοειδείς διασπορές και γαλακτώματα

Βασικά πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν:

- εύρος μεγέθους σωματιδίων ιδανικό για νανο και βιοϋλικά
- απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος
- γρήγορη ανάλυση και υψηλή απόδοση
- μη επεμβατική επιτρέποντας πλήρη ανάκτηση δείγματος.

Αρχές

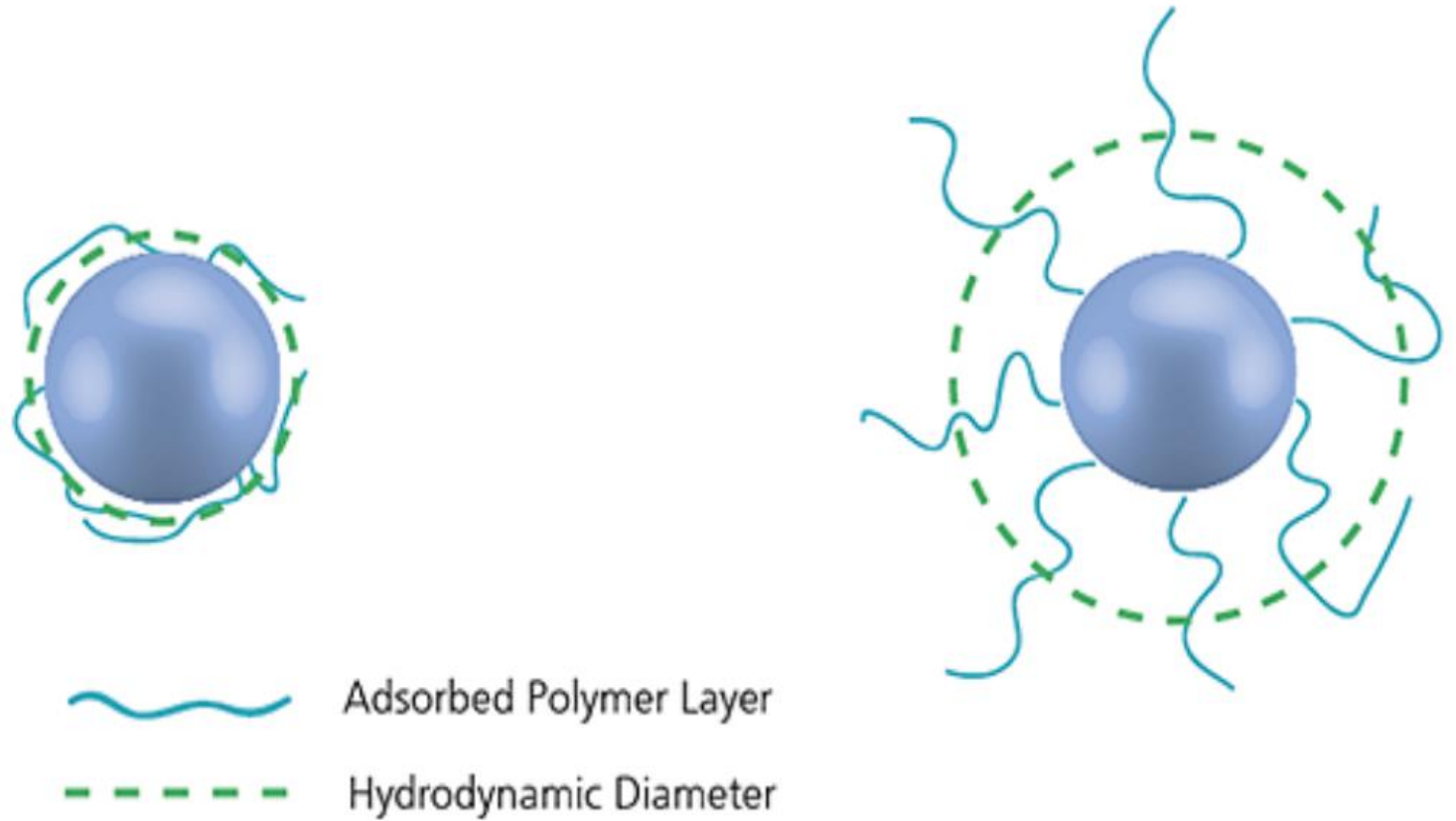
Τα σωματίδια σε αιώρηση υφίστανται **Θερμική κίνηση Brown** που προκαλείται από θερμικά επαγόμενες συγκρούσεις μεταξύ των αιωρούμενων σωματιδίων και των μορίων του διαλύτη. Εάν τα σωματίδια ακτινοβοληθούν με λέιζερ, η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός διακυμαίνεται σε πολύ σύντομες χρονικές κλίμακες με ρυθμό που εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων.

Τα μικρότερα σωματίδια μετατοπίζονται περισσότερο από τα μόρια του διαλύτη και κινούνται πιο γρήγορα. Η ανάλυση αυτών των διακυμάνσεων έντασης αποδίδει την ταχύτητα της θερμικής κίνησης και Brown επομένως το μέγεθος των σωματιδίων χρησιμοποιώντας τη σχέση Stokes-Einstein.

Η διάμετρος που μετρείται στη Δυναμική Σκέδαση Φωτός ονομάζεται **υδροδυναμική διάμετρος** και αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο ένα σωματίδιο διαχέεται μέσα σε ένα ρευστό.

Η διάμετρος που λαμβάνεται με αυτή την τεχνική είναι αυτή μιας σφαίρας που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης μεταφοράς με το σωματίδιο που μετρείται.

Απεικόνιση της αναφερόμενης υδροδυναμικής διαμέτρου στη DLS να είναι μεγαλύτερη από τη διάμετρο του 'πυρήνα'.



Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Ο συντελεστής διάχυσης λόγω μεταφοράς θα εξαρτάται όχι μόνο από το μέγεθος του 'πυρήνα' του σωματιδίου, αλλά και από οποιαδήποτε επιφανειακή δομή, καθώς και από τη συγκέντρωση και τον τύπο των ιόντων στο μέσο. Αυτό σημαίνει ότι το μέγεθος θα είναι μεγαλύτερο από αυτό που μετρείται με ηλεκτρονική μικροσκοπία, για παράδειγμα, όπου το σωματίδιο αφαιρείται από το φυσικό του περιβάλλον.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η δυναμική σκέδαση φωτός παράγει μια κατανομή μεγέθους σωματιδίων σταθμισμένη κατά ένταση, που σημαίνει ότι η παρουσία υπερμεγέθων σωματιδίων μπορεί να κυριαρχήσει στο αποτέλεσμα μεγέθους σωματιδίων.

Αρχή Λειτουργίας

1. **Κίνηση Brown:** Τα αιωρούμενα σωματίδια κινούνται τυχαία λόγω θερμικών συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη.
2. **Σκέδαση Laser:** Μια μονοχρωματική δέσμη laser (συνήθως 633 nm) φωτίζει το δείγμα.
3. **Παλμοί Έντασης:** Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός μεταβάλλεται με ρυθμό που εξαρτάται από:
 - **Ταχύτητα κίνησης Brown** (μικρότερα σωματίδια → ταχύτερη κίνηση → γρηγορότερες μεταβολές έντασης).
4. **Συσχέτιση Φωτονίων:** Το όργανο αναλύει τις ταχύτητες αυτών των διακυμάνσεων με **συνάρτηση αυτοσυσχέτισης**.
5. **Υπολογισμός Μεγέθους:** Μέσω της **σχέσης Stokes-Einstein**:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h}$$

- D : Συντελεστής διάχυσης
- k_B : Σταθερά Boltzmann
- T : Απόλυτη θερμοκρασία (K)
- η : Ιξώδες διαλύτη
- d_h : **Υδροδυναμική Διάμετρος**

Όργανα

Ένα συμβατικό όργανο δυναμικής σκέδασης φωτός αποτελείται από μια πηγή φωτός λέιζερ, η οποία συγκλίνει εστιάζοντας στο δείγμα με τη βοήθεια ενός φακού.

Το φως σκεδάζεται από τα σωματίδια σε όλες τις γωνίες και ένας μόνο ανιχνευτής, παραδοσιακά τοποθετημένος στις 90° ως προς τη δέσμη λέιζερ, συλλέγει την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός.

Οι διακυμάνσεις έντασης του σκεδαζόμενου φωτός μετατρέπονται σε ηλεκτρικούς παλμούς, οι οποίοι τροφοδοτούνται σε έναν ψηφιακό συσχετιστή (correlator). Αυτός παράγει τη **συνάρτηση αυτοσυσχέτισης**, από την οποία υπολογίζεται το μέγεθος των σωματιδίων.

Όργανα

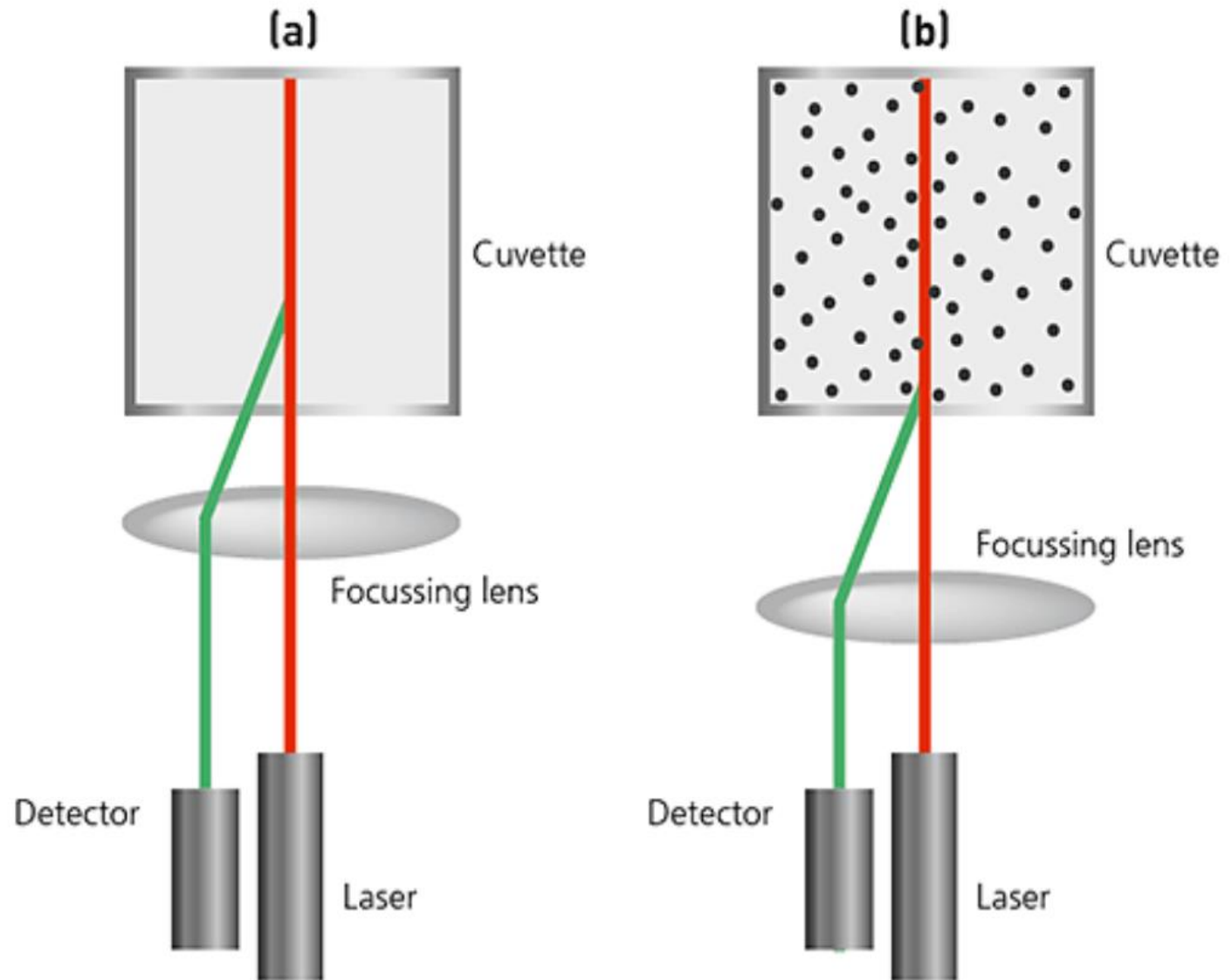
NIBS (Non Invasive Back Scattering)

Σε τελευταίας τεχνολογίας όργανα, η τεχνολογία NIBS (Μη-Επεμβατική Οπισθοσκέδαση) επεκτείνει το εύρος μεγεθών και συγκεντρώσεων δειγμάτων που μπορούν να μετρηθούν. Η ικανότητα μέτρησης μεγέθους σε αυτά τα όργανα **ανιχνεύει το φως που σκεδάζεται στις 173°** όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα. Αυτό είναι γνωστό ως **ανίχνευση οπισθοσκέδασης**. Επιπλέον, τα οπτικά δεν έρχονται σε επαφή με το δείγμα και επομένως τα οπτικά ανίχνευσης χαρακτηρίζονται ως **μη επεμβατικά**. Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα στη χρήση μη επεμβατικής ανίχνευσης οπισθοσκέδασης:

- η ευαισθησία βελτιώνεται
- μπορεί να μετρηθεί ένα ευρύτερο εύρος συγκεντρώσεων δειγμάτων
- η προετοιμασία του δείγματος απλοποιείται

(a) **Για μικρά σωματίδια**, ή δείγματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι ωφέλιμο να μεγιστοποιηθεί η ποσότητα σκέδασης από το δείγμα. Καθώς το λέιζερ διέρχεται μέσα από το τοίχωμα της κυψελίδας, η διαφορά στον δείκτη διάθλασης μεταξύ του αέρα και του υλικού της κυψελίδας προκαλεί 'αντανάκλαση'. Αυτή η αντανάκλαση μπορεί να παρεμβάλλεται στο σήμα από τα σκεδάζοντα σωματίδια. Η μετακίνηση της θέσης μέτρησης μακριά από το τοίχωμα της κυψελίδας προς το κέντρο της κυψελίδας θα εξαλείψει αυτό το φαινόμενο.

(b) **Τα μεγάλα σωματίδια** ή τα δείγματα σε υψηλές συγκεντρώσεις σκεδάζουν πολύ περισσότερο φως. Η μέτρηση πιο κοντά στο τοίχωμα της κυψελίδας μειώνει την επίδραση της πολλαπλής σκέδασης ελαχιστοποιώντας το μήκος διαδρομής μέσα από το οποίο πρέπει να διέλθει το σκεδαζόμενο φως.



Αυτοματοποιη μένη Απεικόνιση Σωματιδίων (Automated Imaging)

Η αυτοματοποιημένη απεικόνιση, αποτελεί τεχνική υψηλής ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό σωματιδίων μεγέθους από 1 μm έως χιλιοστά. Βασίζεται στην άμεση καταγραφή εικόνων μεμονωμένων σωματιδίων και την ανάλυσή τους για τον προσδιορισμό:

- Μεγέθους
- Σχήματος
- Άλλων φυσικών χαρακτηριστικών (π.χ. τραχύτητας, συσσωματωμάτων).

Τύποι Συστημάτων Απεικόνισης

1. Στατική Απεικόνιση (Static Imaging)

- Το δείγμα παραμένει στάσιμο κάτω από τον αισθητήρα.
- Ιδανική για ακριβείς μετρήσεις σχήματος και μέτρηση υψηλής ανάλυσης.

2. Δυναμική Απεικόνιση (Dynamic Imaging)

- Το δείγμα, σε μορφή αιωρήματος μια κυψελίδα ροής μπροστά από τον αισθητήρα.
- Επιτρέπει ταχύτερη ανάλυση και βελτιωμένη στατιστική δειγματοληψία (χιλιάδες σωματίδια ανά λεπτό).

Κύρια Πλεονεκτήματα

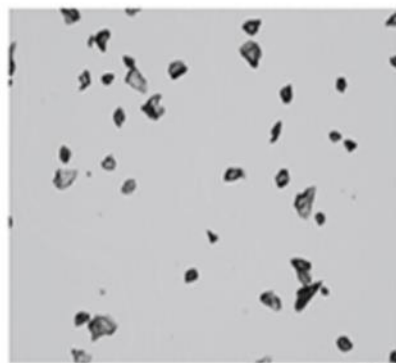
- ✓ Άμεση οπτική επαλήθευση σχήματος και κατανομής μεγεθών των σωματιδίων
- ✓ Ιδανική για μη σφαιρικά σωματίδια (π.χ. βελονοειδή, πλακοειδή)
- ✓ Ανίχνευση συσσωματωμάτων, ξένων σωματιδίων ή υπερμεγέθων σωματιδίων
- ✓ Συμπληρωματική των ομαδικών μεθόδων ανάλυσης (π.χ. διάθλαση laser)

Αντιπροσωπευτικές Εφαρμογές

- Φαρμακευτική βιομηχανία: Έλεγχος κρυστάλλων (πολυμορφία, επιμήκυνση).
- Βιοτεχνολογία: Ανάλυση κυττάρων ή μικροσφαιριδίων.
- Επιστήμη υλικών: Χαρακτηρισμός μεταλλικών κόνεων ή κεραμικών.
- Βιομηχανία τροφίμων: Ανίχνευση ξένων σωματιδίων.

Σύγκριση με τη Περίθλαση Laser

Παράμετρος	Αυτοματοποιημένη Απεικόνιση	Περίθλαση Ακτίνων Laser
Εύρος μεγέθους	1 μm – mm	10 nm – mm
Ανάλυση σχήματος	Ναι (άμεση μέτρηση)	Όχι (υποθέτει σφαιρικότητα)
Ταχύτητα	Αργότερη (ανά εικόνα)	Γρήγορη (δευτερόλεπτα)
Στατιστική αξιοπιστία	Χιλιάδες σωματίδια ανά μέτρηση	Εκατομμύρια σωματίδια



Παράδειγμα αναλύσεων σχήματος (α) ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος vs. (β) πραγματική μορφολογία).

Οπτική Λήψης Εικόνας

Εικόνες μεμονωμένων σωματιδίων λαμβάνονται χρησιμοποιώντας μια ψηφιακή κάμερα CCD με κατάλληλα οπτικά μεγέθυνσης για το εκάστοτε δείγμα. Στα **δυναμικά** συστήματα απεικόνισης το δείγμα τυπικά φωτίζεται από πίσω από το δείγμα, ενώ τα **στατικά** συστήματα απεικόνισης προσφέρουν μεγαλύτερη ευελιξία όσον αφορά τον φωτισμό του δείγματος π.χ. επισκοπικός, διασκοπικός, σκοτεινό πεδίο, κτλ.

Οπτικά πόλωσης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για διαθλαστικά υλικά όπως κρύσταλλοι. Τα πιο προηγμένα δυναμικά συστήματα απεικόνισης χρησιμοποιούν έναν υδροδυναμικό μηχανισμό ροής περιβλήματος για να επιτύχουν σταθερή εστίαση ακόμη και για πολύ λεπτά σωματίδια.

Διαφορές Μεταξύ Στατικών και Δυναμικών Συστημάτων:

- Δυναμικά συστήματα απεικόνισης:

- Το δείγμα οπισθοφωτίζεται (back illumination)
- Χρησιμοποιεί κυψέλη ροής με υδροδυναμική θήκη (sheath flow) για σταθερή εστίαση ακόμη και σε λεπτά σωματίδια

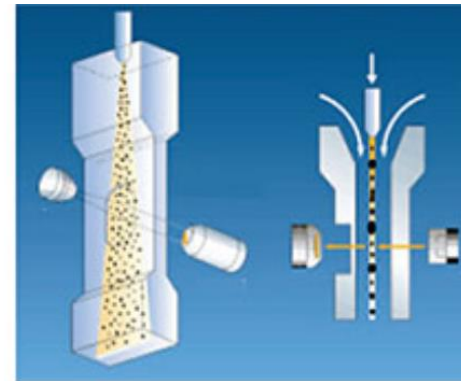
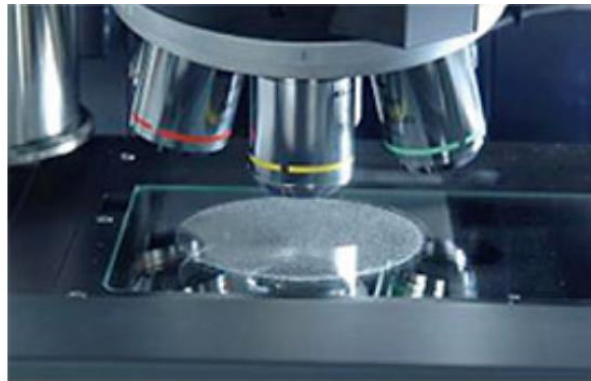
- Στατικά συστήματα απεικόνισης:

- Παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία φωτισμού:
 - Επισκοπικός (episcopic): Φωτισμός από την ίδια πλευρά με την κάμερα
 - Διασκοπικός (diascopic): Φωτισμός από την αντίθετη πλευρά
 - Σκοτεινό πεδίο (darkfield): Ανίχνευση λεπτών λεπτομερειών
 - Υποστηρίζουν πολωτική οπτική για διπλοθλαστικά υλικά (π.χ. κρύσταλλοι)

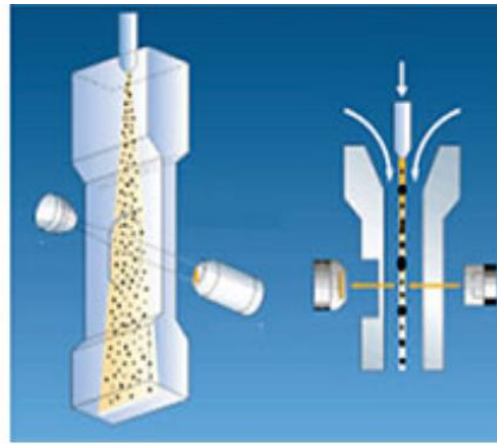
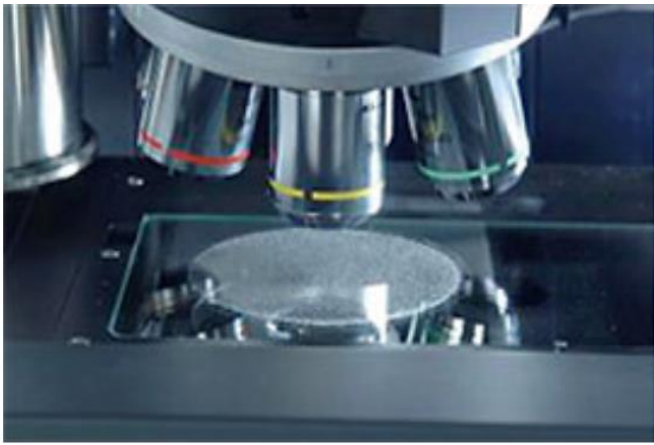
Τεχνολογικές Προηγμένες Λύσεις:

Τα πιο εξελιγμένα δυναμικά συστήματα ενσωματώνουν:

- ✓ Αυτόματο σύστημα εστίασης για εικόνες υψηλής ευκρίνειας
- ✓ Ρυθμιζόμενη ταχύτητα ροής για βέλτιστη ανάλυση
- ✓ Πολλαπλούς τρόπους φωτισμού (π.χ. συνδυασμός brightfield/darkfield)



Απεικόνιση οπτικής διάταξης **στατικής** απεικόνισης (αριστερά) και **δυναμικής** απεικόνισης (δεξιά)



Στατική Απεικόνιση (Αριστερά)

- Διάταξη φωτισμού: Ευέλικτη (επισκοπικός, διασκοπικός, σκοτεινό πεδίο)
- Θέση δείγματος: Σταθερή σε πλατφόρμα μέτρησης
- Εστίαση: Χειροκίνητη ή αυτόματη ρύθμιση
- *Τυπικές εφαρμογές:*
 - Ανάλυση μορφολογίας κρυστάλλων
 - Υψηλής ανάλυσης μετρήσεις σχήματος
 - Έλεγχος επιφανειακής τραχύτητας

Δυναμική Απεικόνιση (Δεξιά)

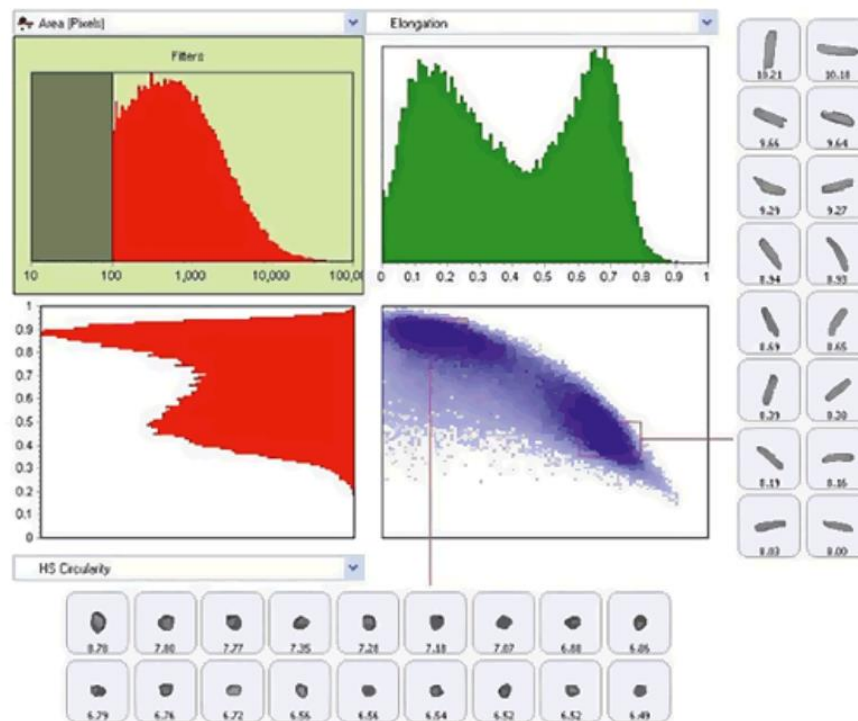
- Διάταξη φωτισμού: φωτισμός εκ των όπισθεν (back illumination)
- Διαδικασία μέτρησης:
 - Δείγμα ρέει μέσω κυψέλης
 - Υδροδυναμική θήκη (sheath flow) για ευθυγράμμιση σωματιδίων
- *Πλεονεκτήματα:*
 - Αυτόματη εστίαση σε κινούμενα σωματίδια
 - Υψηλή ταχύτητα ανάλυσης (χιλιάδες σωματίδια/λεπτό)
 - Ιδανική για συνεχείς διαδικασίες παραγωγής

Σύγκριση στατικής / δυναμικής μεθόδων

Παράμετρος	Στατική Απεικόνιση	Δυναμική Απεικόνιση	
-----	-----	-----	
Ταχύτητα	Χαμηλότερη	Υψηλή	
Ανάλυση	Υψηλότερη	Μέτρια	
Ευελιξία	Μεγάλη	Περιορισμένη	
Αυτοματοποίηση	Όχι	Ναι	

Λογισμικό ανάλυσης δεδομένων

- ❖ Τα αντιπροσωπευτικά όργανα του είδους αυτού, μετρούν και καταγράφουν μια σειρά μορφολογικών ιδιοτήτων για κάθε σωματίδιο.
- ❖ Στα πιο προηγμένα όργανα, οι επιλογές γραφημάτων και ταξινόμησης δεδομένων στο λογισμικό εξασφαλίζουν ότι η εξαγωγή των σχετικών δεδομένων από τη μέτρησή σας είναι όσο το δυνατόν πιο απλή, μέσω μιας διαισθητικής οπτικής διεπαφής.
- ❖ Οι μεμονωμένα αποθηκευμένες εικόνες σε κλίμακα του γκρι για κάθε σωματίδιο παρέχουν ποιοτική επαλήθευση των ποσοτικών αποτελεσμάτων.



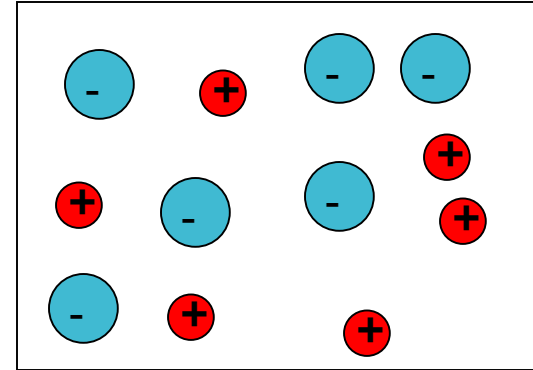
Χρήση του εργαλείου
διαγράμματος διασποράς
για την εμφάνιση της
ταξινόμησης του
δείγματος τόσο κατά
μέγεθος (επιμήκυνση)
όσο και κατά σχήμα (HS
σφαιρικότητα).

Συνοψη

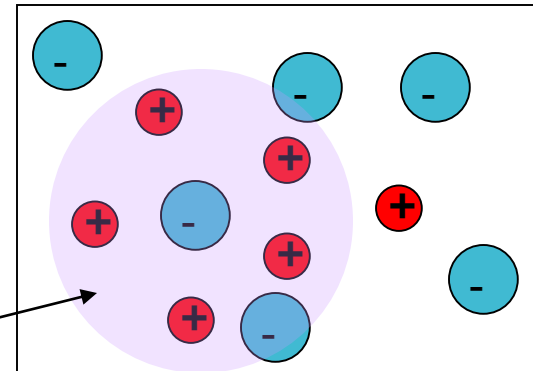
Τι συμβαίνει σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα; Το μοντέλο Debye- Hückel
Από τα ιόντα στα φορτισμένα σωματίδια
Συνέπειες της παρουσίας σωμάτων σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα.
Η ηλεκτρική διπλή ιοντοστιβάδα και η δομή της
Τι είναι οι διασπορές; Είδη και κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα
Το δυναμικό ζ και τρόποι μέτρησής του
Σταθερότητα των συστημάτων διασποράς και παράγοντες που την καθορίζουν

Ιδανικά vs. Πραγματικά Ηλεκτρολυτικά Διαλύματα

- Ιδανικό διάλυμα: Απουσία αλληλεπιδράσεων ανιόντων-κατιόντων
- Πραγματικά διαλύματα: Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.
 - Ιόντα αντιθέτου φορτίου βρίσκονται πλησιέστερα



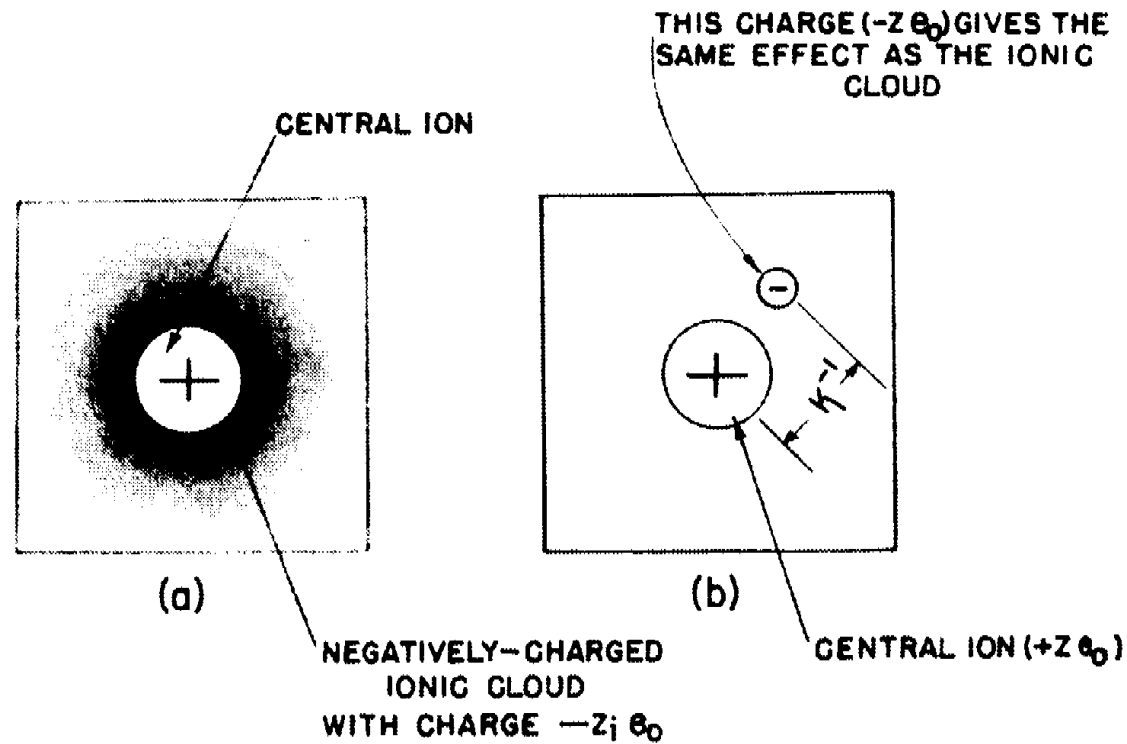
Ιδανικό



Πραγματικό

Σκιασμένη περιοχή:
κλωβός ενυδάτωσης

Σχηματική απεικόνιση μοντέλου Debye- Huckel για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων (ηλεκτροστατικών) μεταξύ των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη ☐

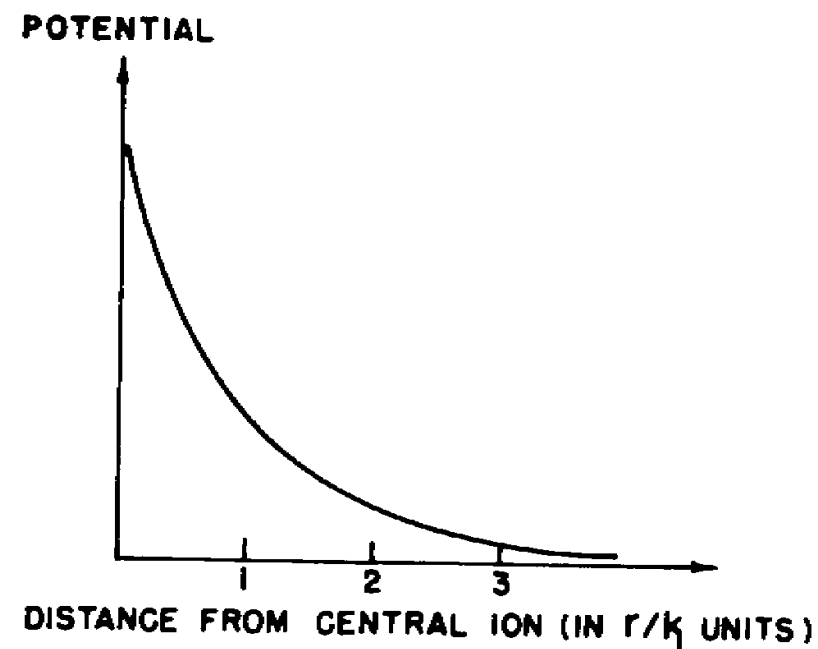


Το μοντέλο Debye - Hückel

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε απόσταση r από ένα ιόν (αναφοράς) είναι:

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2$$

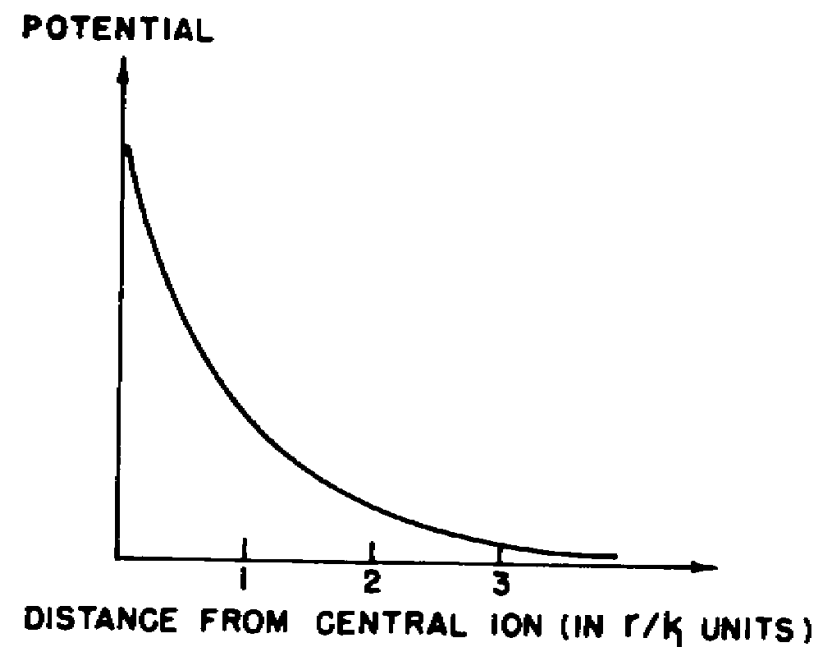


Το μοντέλο Debye - Hückel

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε απόσταση r από ένα ιόν (αναφοράς) είναι:

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{\varepsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2$$

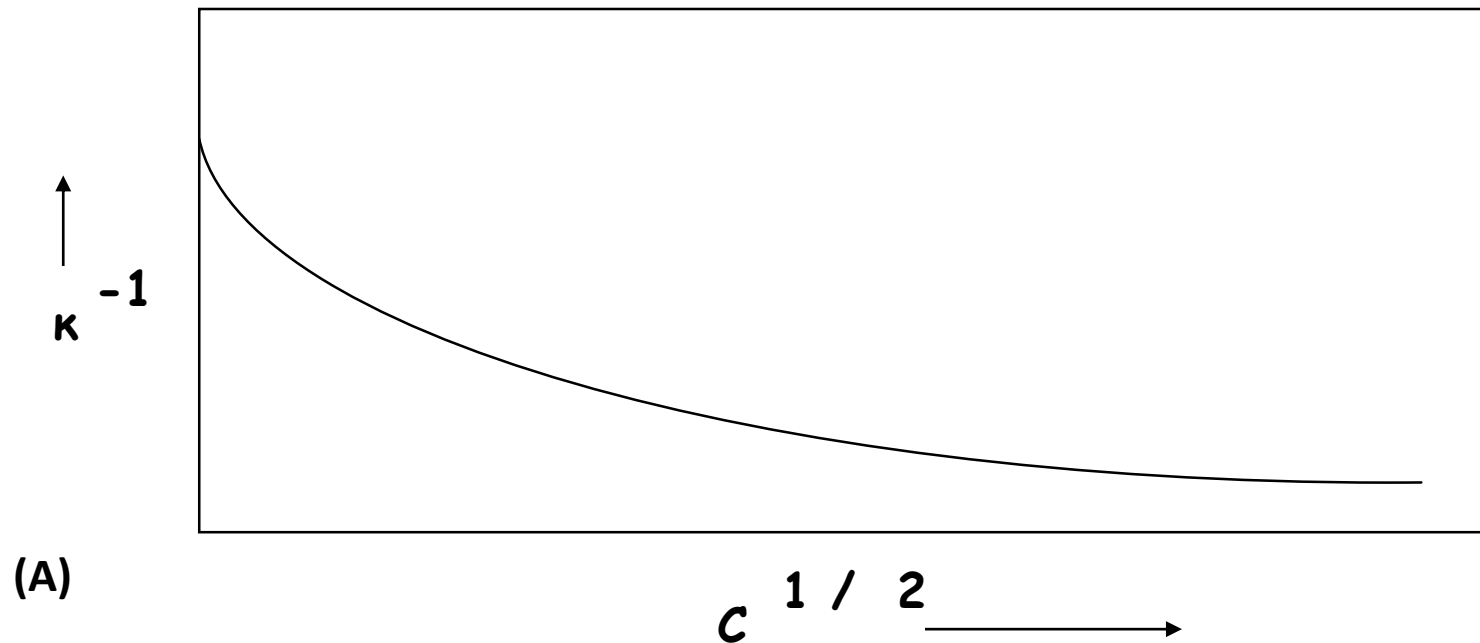


Ιοντική ισχύς
ηλεκτρολυτικού
διαλύματος

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{4\pi \sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Για αραιά διαλύματα ($n_i^0 \rightarrow 0$) το νέφος τείνει να απλώνεται



Μήκος Debye

$$\kappa = zF \left(\frac{2n^* z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_o kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Μονάδες 1/cm

$$\kappa = z(3.29 \times 10^7)(C^*)^{1/2}$$

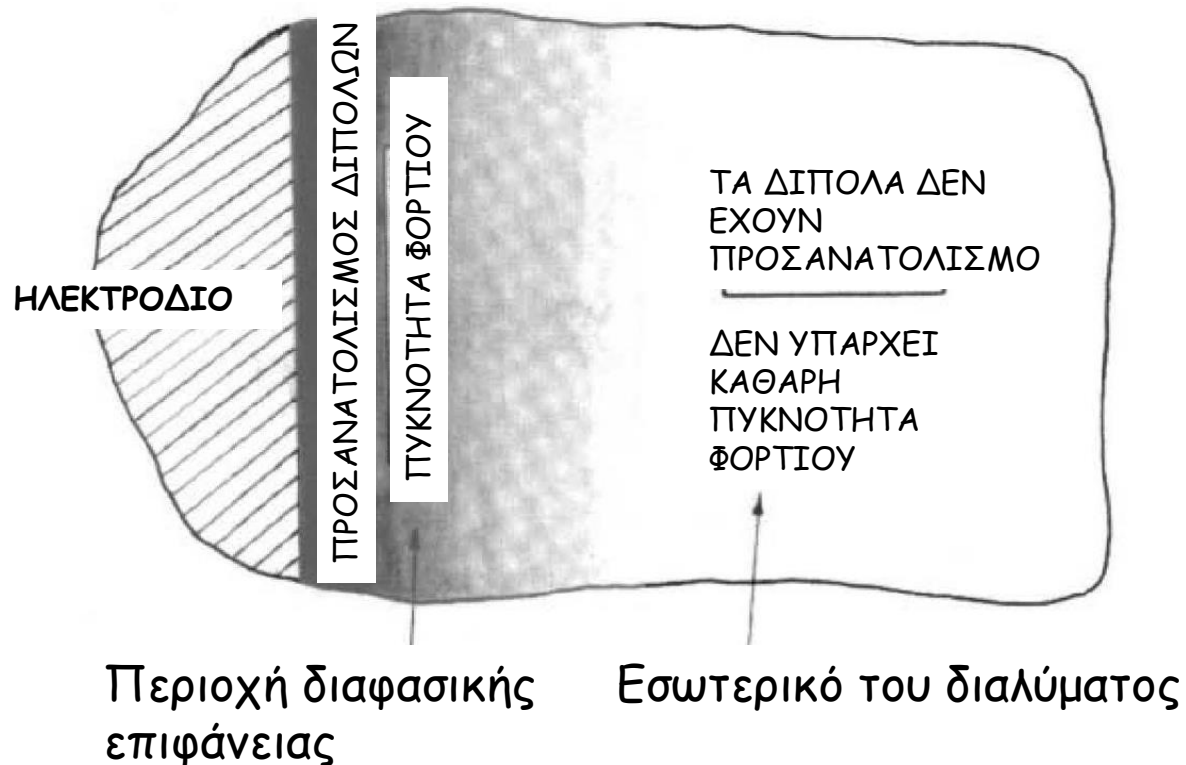
Table 2: Extent of the Debye length as a function of electrolyte	
C(M)	1/κ (Å)
1	3
0.1	9.6
0.01	30.4
0.001	96.2
0.0001	304

Πάχος ιοντικής ατμόσφαιρας (Å) για διάφορες συγκεντρώσεις διάφορων ηλεκτρολυτών

C molesl ⁻¹	Τύπος Ηλεκτρολύτη			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10 ⁻⁴	304	176	152	124
10 ⁻³	96	55.5	48.1	39.3
10 ⁻²	30.4	17.6	15.2	12.4
10 ⁻¹	9.6	5.5	4.8	3.9

Ένα ηλεκτρόδιο, είναι το αντίστοιχο ενός γιγαντιαίου κεντρικού ιόντος

Κατ'αναλογία προς τη διαταραχή την οποία δημιουργεί η παρουσία ενός ιόντος στο νερό, του οποίου τα δίπολα βρίσκονται σε τυχαίο προσανατολισμό, η παρουσία ενός ηλεκτροδίου στο νερό, έχει ως συνέπεια την αναδιάταξη των σωματιδίων στη γειτονία του, κατά τρόπο ώστε να αποκτηθεί μια δομή ισορροπίας.



Και οι δύο πλευρές της διαφασικής επιφάνειας αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο: Η Ηλεκτρική Διπλή Στιβάδα ή η Διπλή Ιοντοστιβάδα

- Εφόσον η φάση του ηλεκτρολύτη, από το ένα μέρος της διαφασικής περιοχής φορτίζεται ηλεκτρικά (περίσσεια ηλεκτρικού φορτίου), στη διεπιφάνεια, εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο «αντιλαμβάνονται» όλα τα σωματίδια τα οποία είναι φορτισμένα.
- Ωστόσο, και η άλλη φάση (το ηλεκτρόδιο) αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια. Τα φορτία δε της φάσης αυτής «αποκρίνονται» στο πεδίο, το οποίο δημιουργείται λόγω της φόρτισης στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, με τρόπο, ο οποίος εξαρτάται από το κατά πόσο η φάση αυτή είναι αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής. Σε κάθε περίπτωση, υπάρχει απόκριση!

Περιοχή διαφασικής επιφάνειας

(a)

Ηλεκτρολύτης

ηλεκτρόδιο

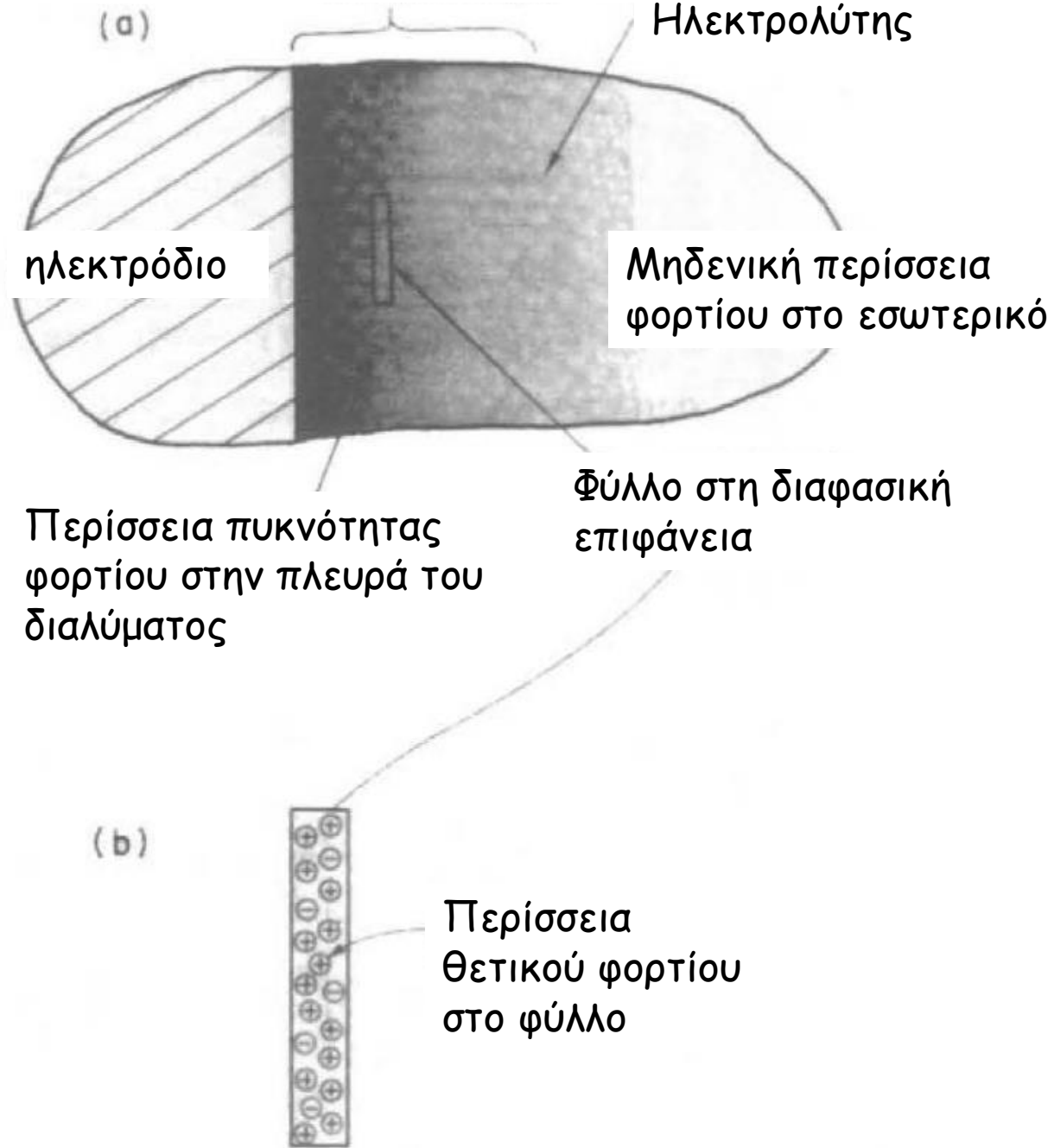
Μηδενική περίσσεια
φορτίου στο εσωτερικό

Περίσσεια πυκνότητας
φορτίου στην πλευρά του
διαλύματος

Φύλλο στη διαφασική
επιφάνεια

(b)

Περίσσεια
θετικού φορτίου
στο φύλλο



Ανακατανομή
σωματιδίων
ηλεκτρολύτη



Φόρτιση της
διεπιφανειας
από τη μεριά του
ηλεκτρολύτη



Φόρτιση εξ
επαγωγής της
διεπιφανειας
από τη μεριά του
μετάλλου



Διαχωρισμός
φορτίου



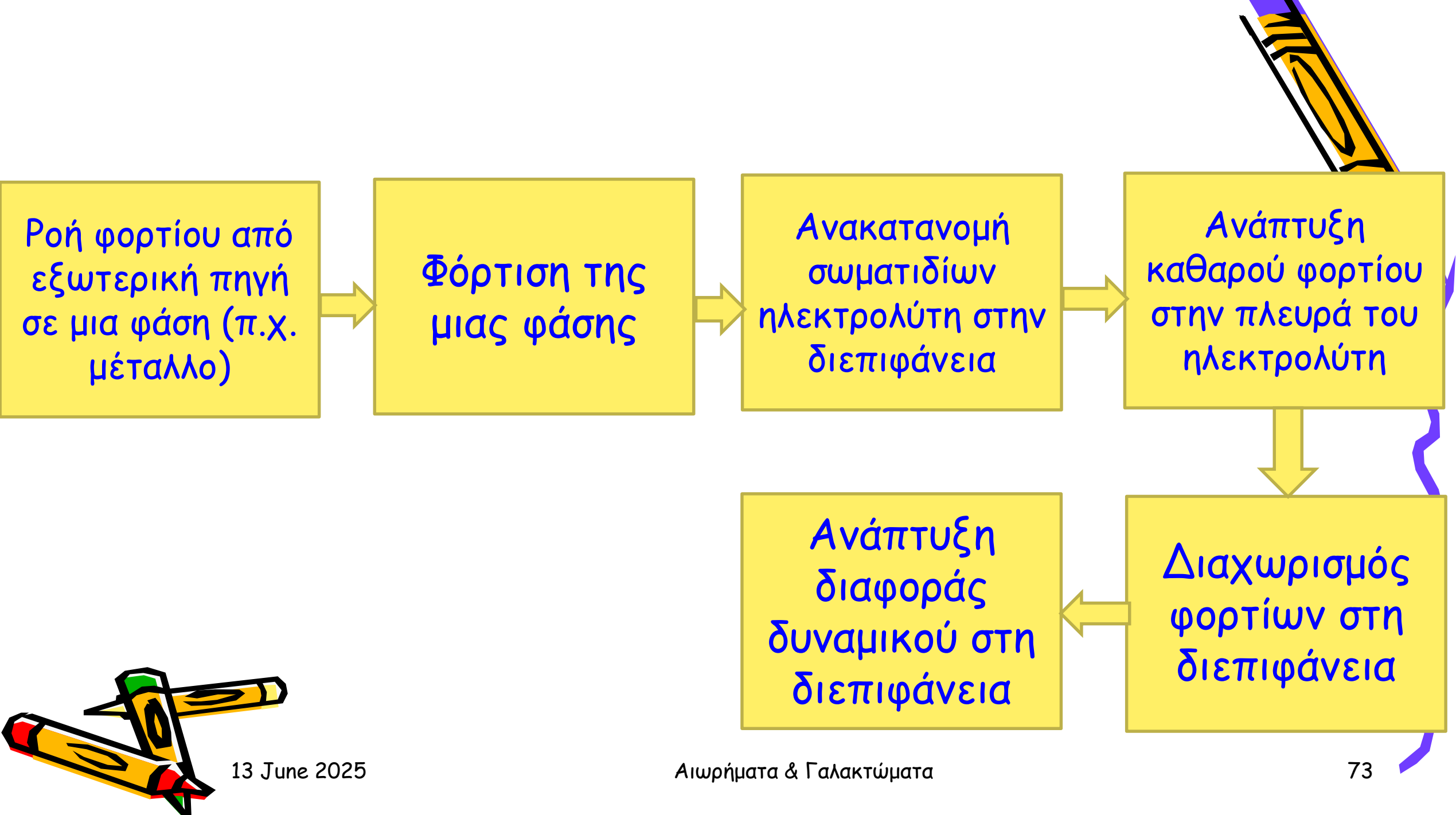
Δημιουργία
διαφοράς
δυναμικού στη
διαφασική
επιφάνεια



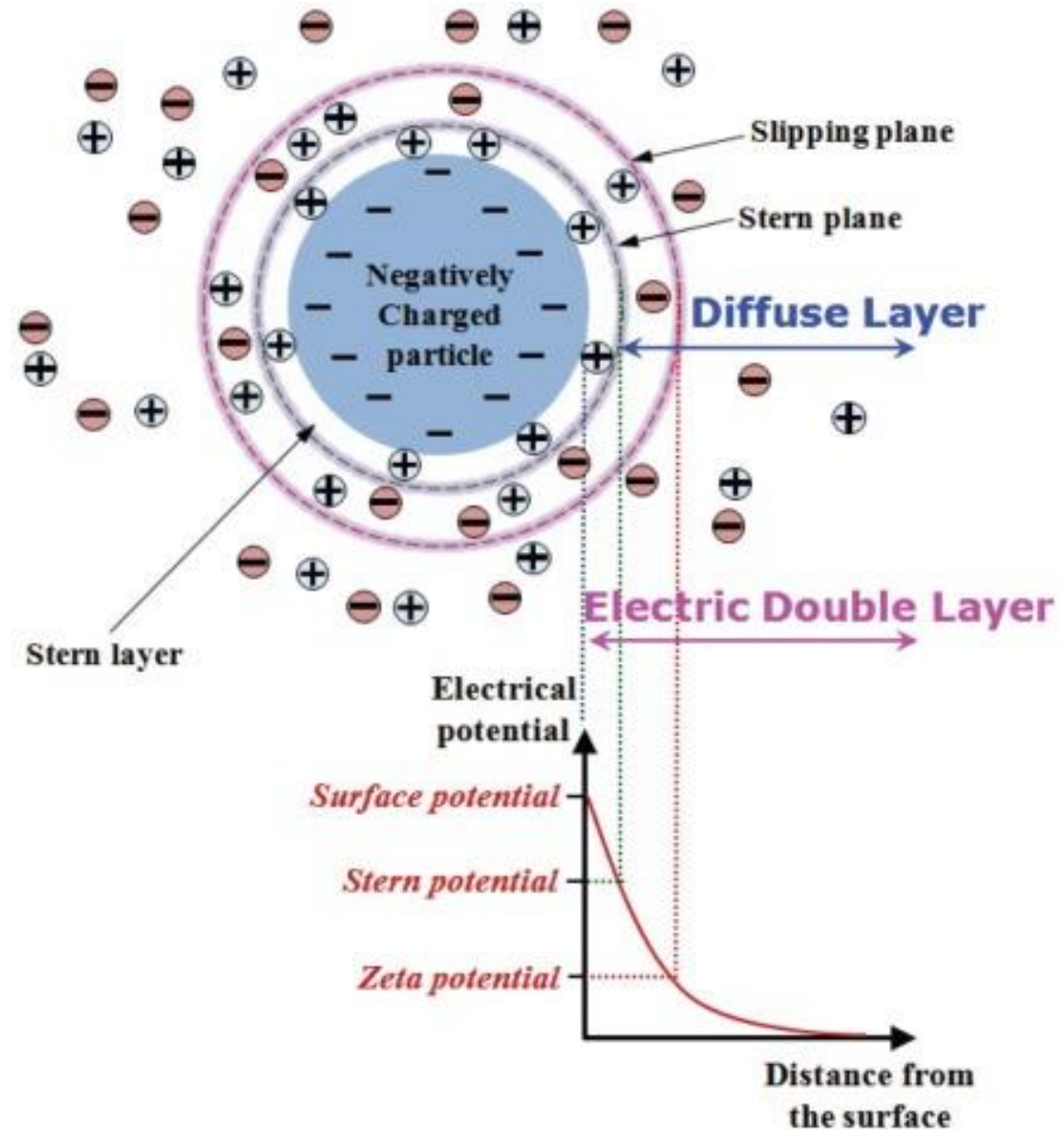
13 June 2025

Αιωρήματα & Γαλακτώματα

72

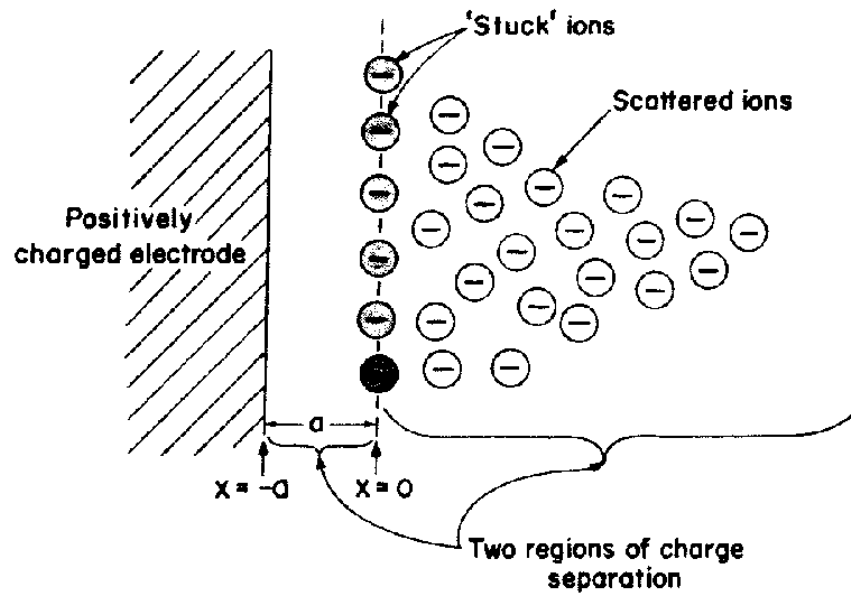


Η παρουσία φορτισμένων σωματιδίων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, έχει ως αποτέλεσμα την ανακατανομή των ιόντων στη γειτονία του



Στην απλούστερη εκδοχή της η θεωρία Stern δέχεται το πεπερασμένο του μεγέθους των ιόντων τα οποία προσεγγίζουν το ηλεκτρόδιο μέχρι μια κρίσιμη απόσταση a :

CHAPTER 7



$-q_M = q_s$ Κατά το μοντέλο Stern ένα μέρος του φορτίου είναι στο ηλεκτρόδιο και το άλλο είναι διάχυτο

$$q_s = q_H + q_G$$

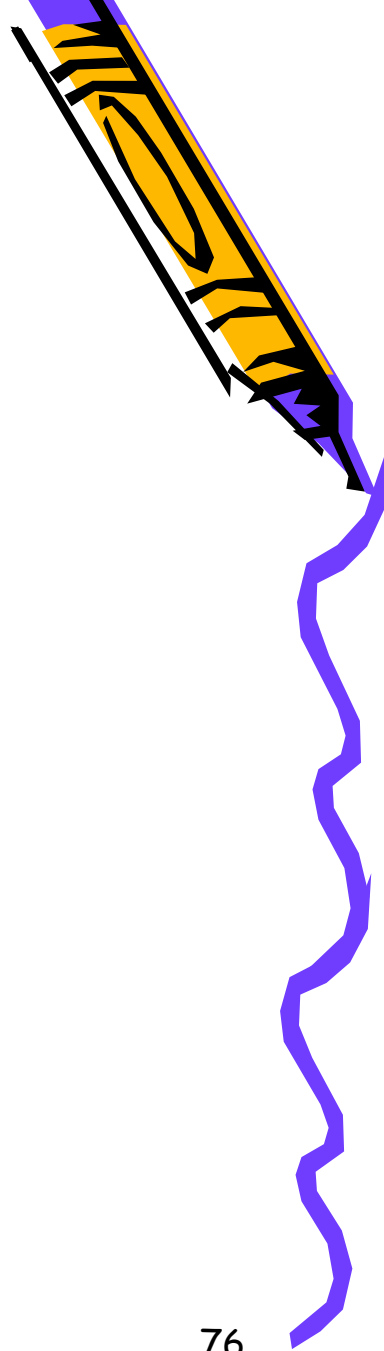
• **Διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη: Νέες δυνάμεις**

• Νέα κατανομή των διπόλων του διαλύτη και των φορτισμένων ιόντων

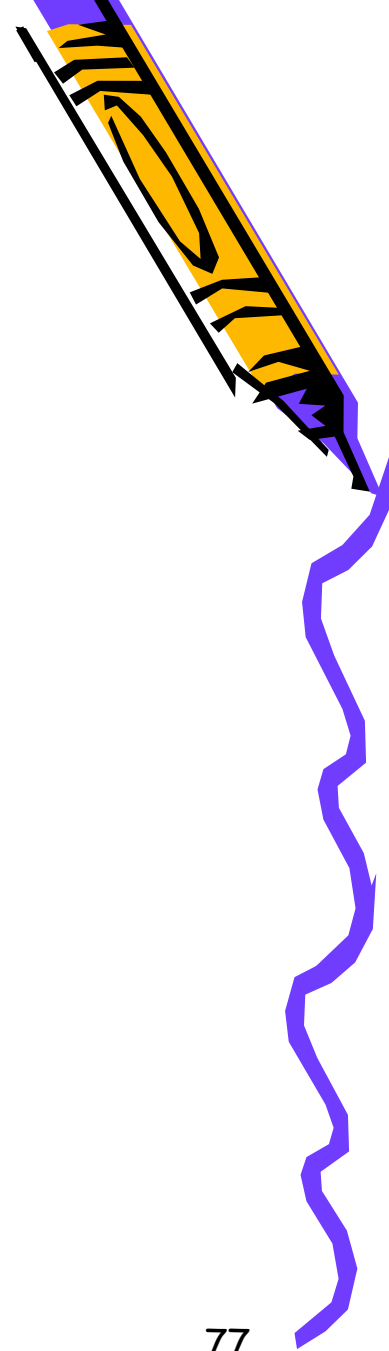
• Αντί σε ένα φύλλο μέσα στο διαλύτη να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα λόγω τυχαίας κατανομής τώρα υπάρχει καθαρό ηλεκτρικό φορτίο (σε μικροσκοπικό επίπεδο).

• Το αποτέλεσμα της παρουσίας της διεπιφάνειας είναι η κατάργηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας

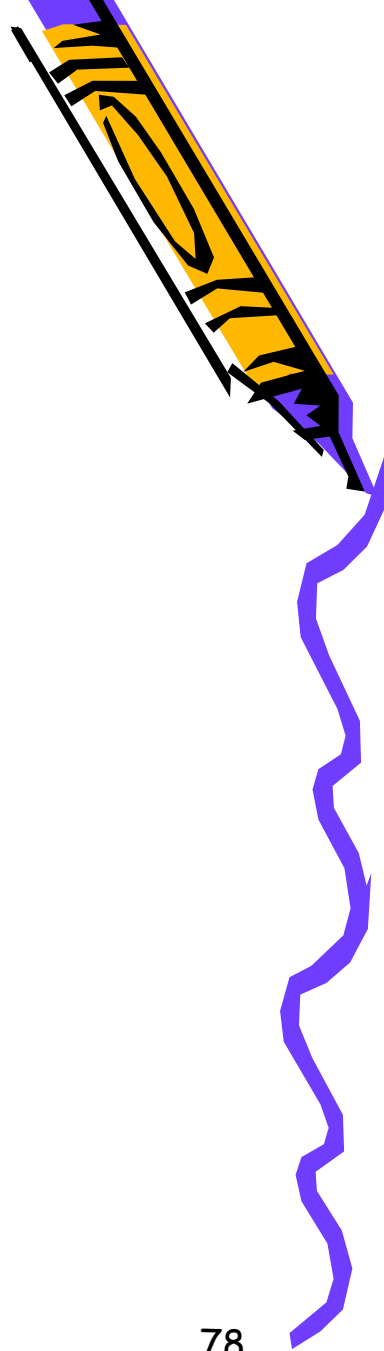
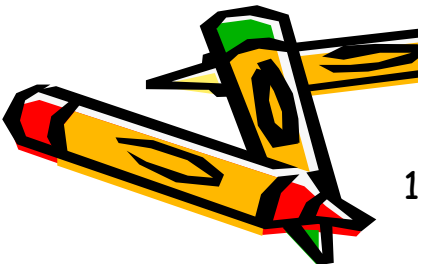
• **Μεταλλικό ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης:** Τα ευκίνητα ηλεκτρόνια του μεταλλικού δεσμού επηρεάζονται από το ηλεκτρικό πεδίο



- Η διεπιφάνεια **συνολικά** είναι ηλεκτρικώς ουδέτερη
- Κατά τον διαχωρισμό των φορτίων αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού στην διεπιφάνεια
- Οι ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ μετάλλου και διαλύματος συνιστούν το ηλεκτροστατικό δυναμικό του ορίου των φάσεων ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη
- Παρόλο που οι διαφορές δυναμικού στις διεπιφάνειες δεν είναι μεγάλες (περ. 1 V) οι διαστάσεις της διεπιφάνειας είναι μικρές (της τάξεως των $10\text{\AA}$ με αποτέλεσμα **η βαθμίδα του πεδίου να είναι τεράστια** (της τάξης των 10^7 Vcm^{-1})



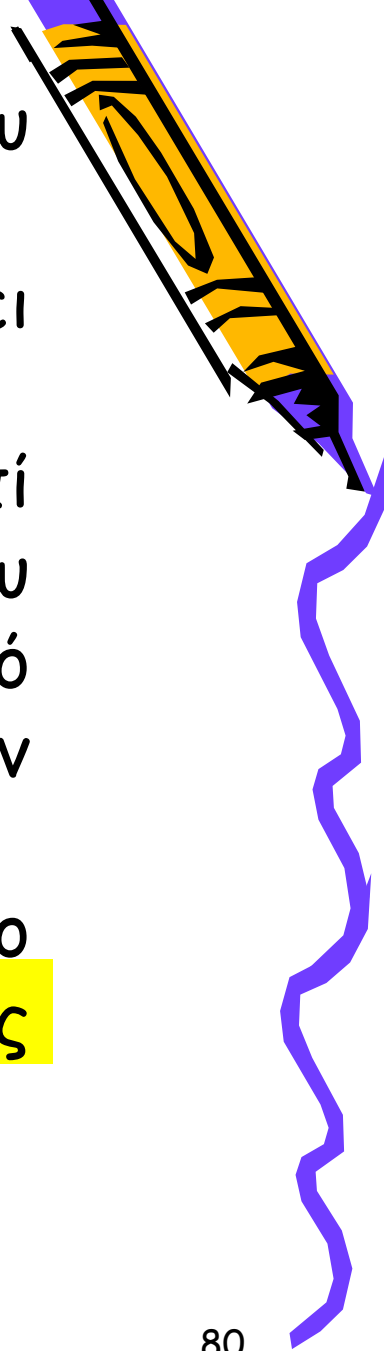
- ❖ Σταγονίδια ελαίου και φυσαλίδες αέρα διεσπαρμένες σε νερό, έχουν αρνητικό φορτίο: οφείλεται στη αρνητική προσρόφηση ιόντων.
- ❖ Προσθήκη απλών ηλεκτρολυτών (π.χ. NaCl) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής τάσης του νερού και της διεπιφανειακής τάσης συνεπώς, μεταξύ υδατικής και ελαϊκής φάσης. Αυτό ερμηνεύεται την παρουσία αρνητικής επιφανειακής περίσσειας ιόντων .
- ❖ Οι επιφανειακές περίσσειες ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίων θα είναι επίσης αρνητικές.
- ❖ Προφανώς, τα κατιόντα απομακρύνονται από τις διεπιφάνειες φυσαλίδας αέρα- νερού και λαδιού νερού περισσότερο σε σύγκριση με τα ανιόντα με αποτέλεσμα να απομένει καθαρό αρνητικό φορτίο.



Διάλυση Ιόντων από το Κρυσταλλικό Πλέγμα Ιοντικών Ενώσεων

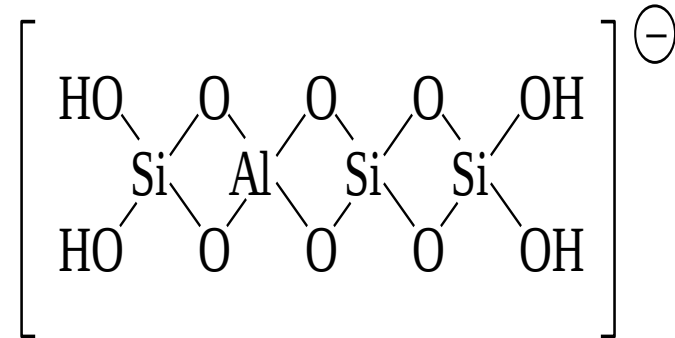
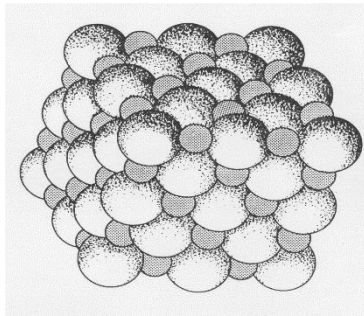
- Οι ιοντικές ουσίες αποκτούν επιφανειακό φορτίο λόγω άνισης διάλυσης των αντίθετα φορτισμένων ιόντων από τα οποία αποτελούνται.
- Τα σωματίδια του ιωδιούχου αργύρου σε υδατικά αιωρήματα είναι σε ισορροπία με ένα κορεσμένο διάλυμα το γινόμενο διαλυτότητας του οποίου, $a_{Ag^+}a_{I^-}$, είναι περίπου 10^{-16} σε θερμοκρασία δωματίου. Με περίσσεια ιόντων I^- , τα σωματίδια του AgI είναι αρνητικά φορτισμένα και με αρκετή επιφανειακή περίσσεια ιόντων Ag^+ θα είναι θετικά φορτισμένα.
- Το σημείο μηδενικού φορτίου δεν είναι στο pAg 8 αλλά μετατοπίζεται στο pAg 5.5 (pI 10.5), επειδή τα μικρότερα και πλέον ευκίνητα ιόντα Ag^+ συγκρατούνται λιγότερο ισχυρά απ' ότι τα ιόντα I^- στο κρυσταλλικό πλέγμα του ιωδιούχου αργύρου.
- Τα ιόντα αργύρου και ιωδιδίου ορίζονται ως **ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό**, επειδή οι συγκεντρώσεις τους καθορίζουν το ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια των αντίστοιχων σωματιδίων.

- ❑ Καθαρό ηλεκτρικό φορτίο, είναι δυνατό να προκύψει λόγω άνισης προσρόφησης ιόντων αντιθέτου φορτίου.
- ❑ Η προσρόφηση ιόντων είναι δυνατό να περιλαμβάνει θετικές ή αρνητικές επιφανειακές περίσσειες.
- ❑ Επιφάνειες σε επαφή με υδατικά διαλύματα είναι ως επί το πλείστο **αρνητικά φορτισμένες**. Αυτό προκύπτει λόγω του ότι τα κατιόντα ενυδατώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με τα ανιόντα με αποτέλεσμα να εμφανίζουν εντονότερη τάση παραμονής στο υδατικό μέσο διασπορά.
- ❑ Τα μικρότερα, λιγότερο ενυδατωμένα και περισσότερο πολωμένα ανιόντα, εμφανίζουν μεγαλύτερη **τάση ειδικής προσρόφησης**.



(3) Διαφορές στη διαλυτότητα

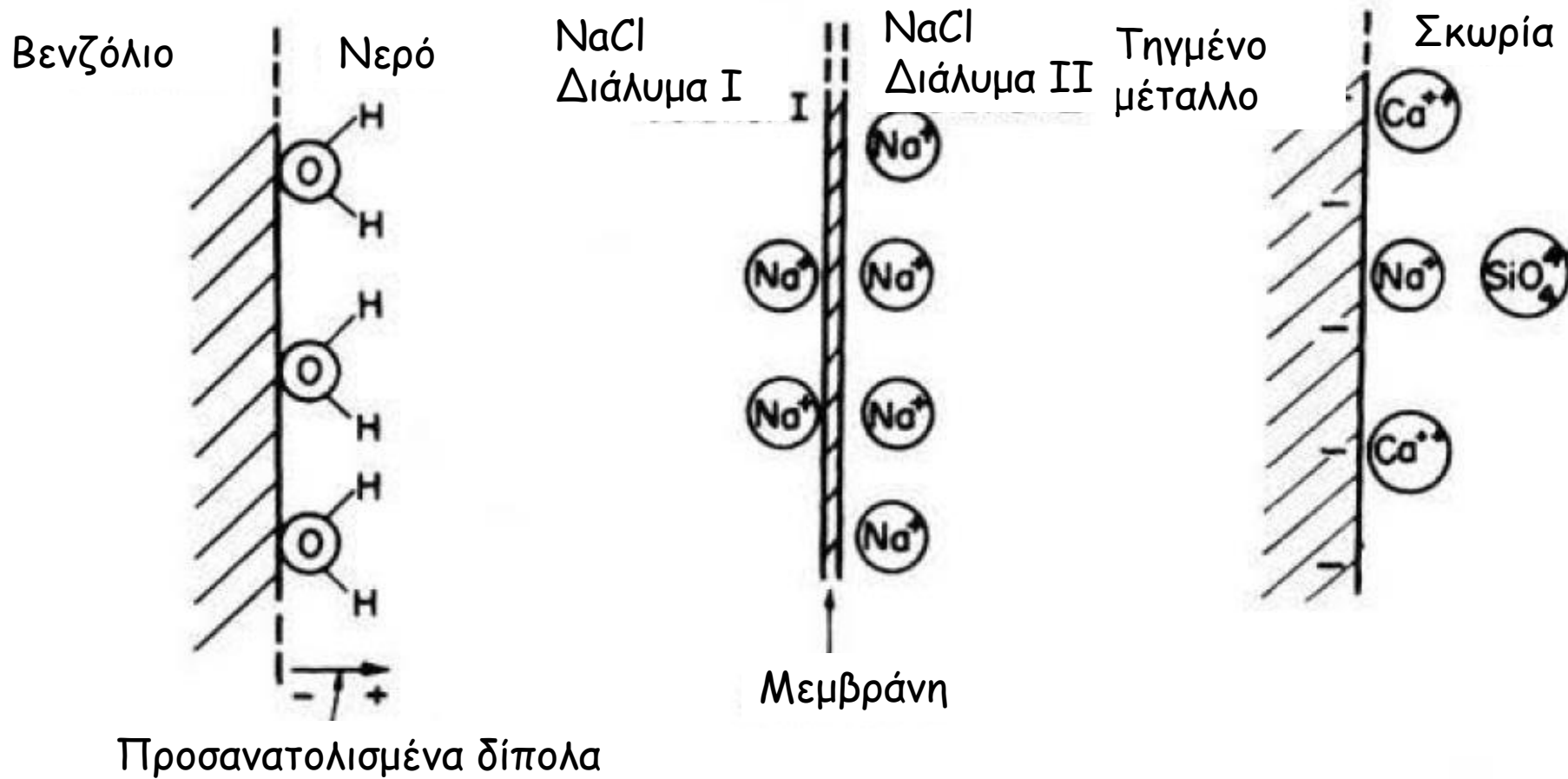
Σε μερικούς κρυστάλλους λόγω ατελειών ή δομής δεν υφίσταται ακριβής αντιστάθμιση μεταξύ των ιόντων αντιθέτου φορτίου στην επιφάνειά τους
π.χ. AgI , BaSO_4 , CaF_2 , NaCl , KCl



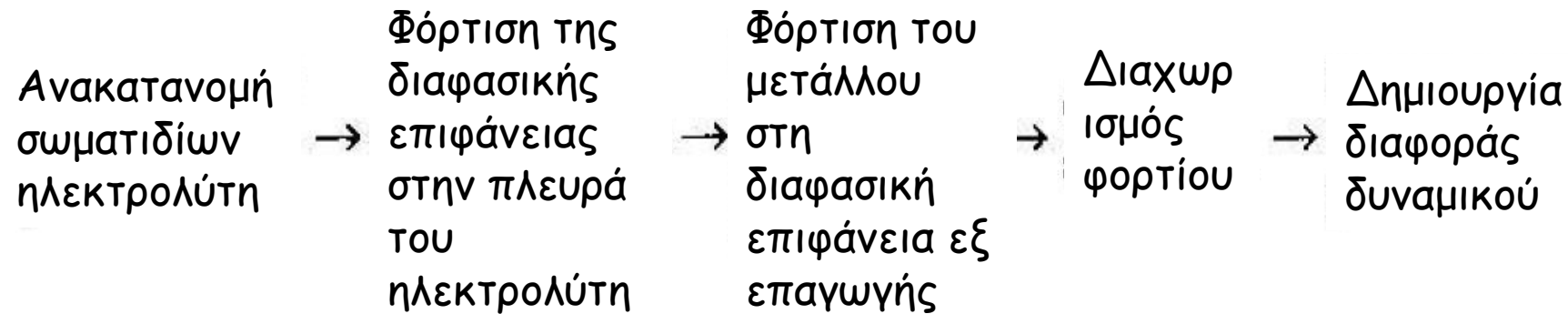
(4) Αντικατάσταση ιόντων της επιφάνειας

π.χ. Πλεγματική υποκατάσταση στον καολίνη

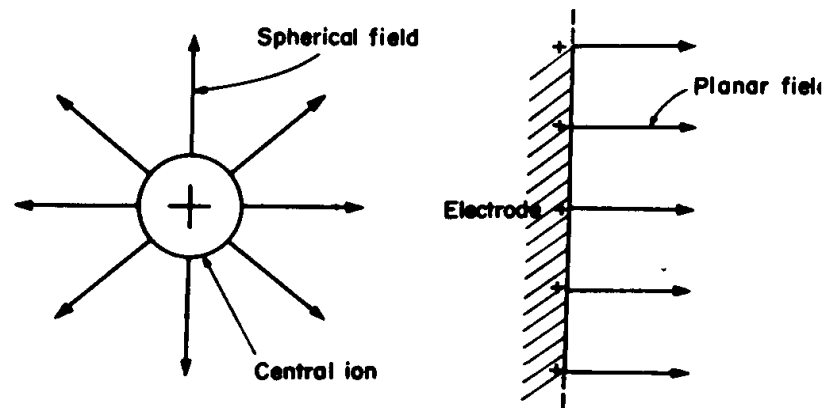
Παραδείγματα ηλεκτρικά φορτισμένων διαφασικών επιφανειών



Βήματα κατά το σχηματισμό ηλεκτρικά φορτισμένης διπλοστιβάδας

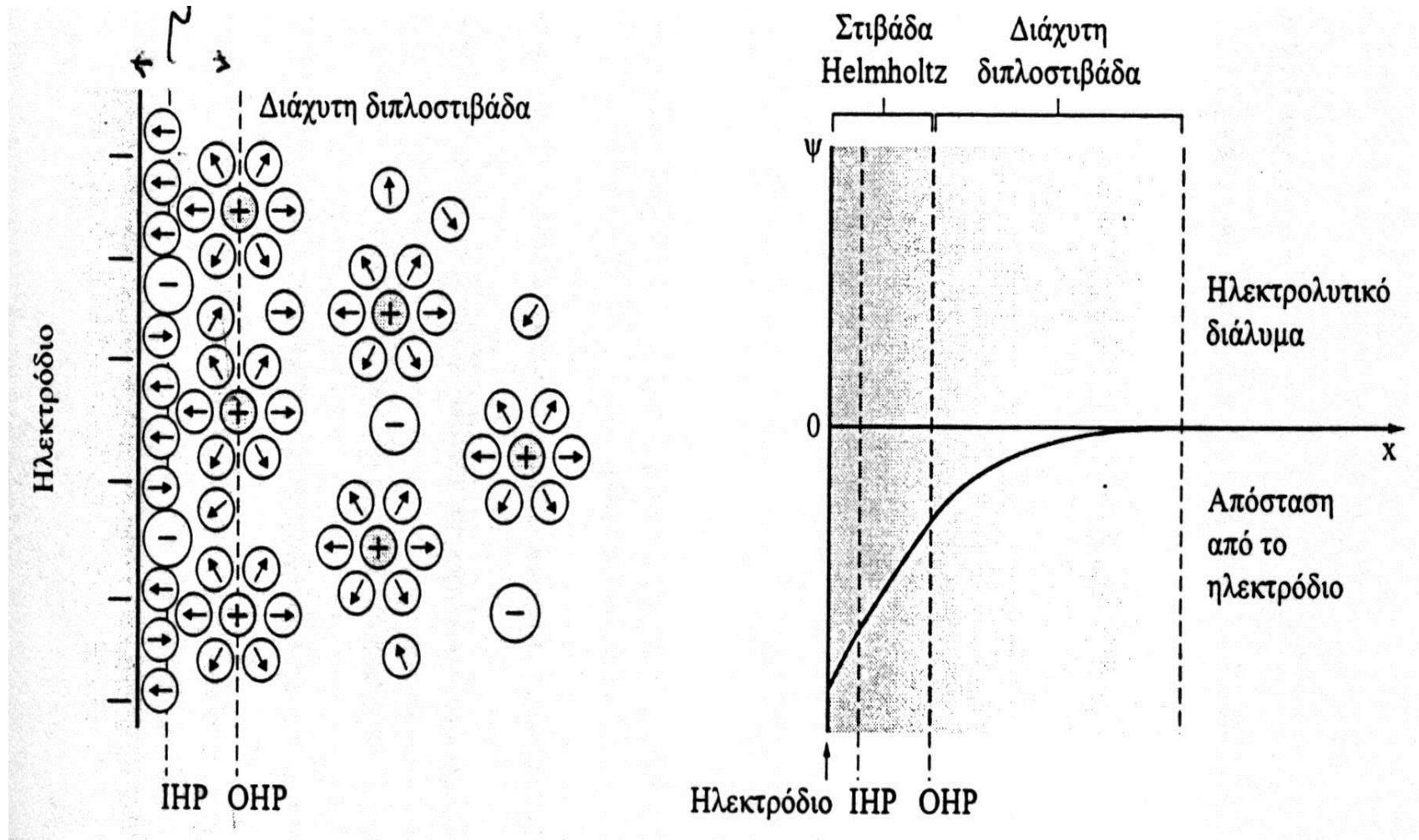


Θεωρία Debye-Hückel: πρόβλημα
αλληλεπίδρασης ιόντος-ιόντος
ΗΔΣ: Αλληλεπίδραση ιόντος- ηλεκτροδίου
Διαφορά: Γεωμετρία



Ιστορική σημείωση: Η θεωρία της διάχυτης διπλοστιβάδας παρουσιάσθηκε ανεξάρτητα από τους Gouy & Chapman το 1910, 23 χρόνια πριν την θεωρία Debye-Hückel

Πρότυπο Stern-Grahame για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα



Μια προσέγγιση που γίνεται συνήθως όταν τα φ_0 και κx είναι μεγάλα, οπότε η τελευταία εξίσωση δίνει:

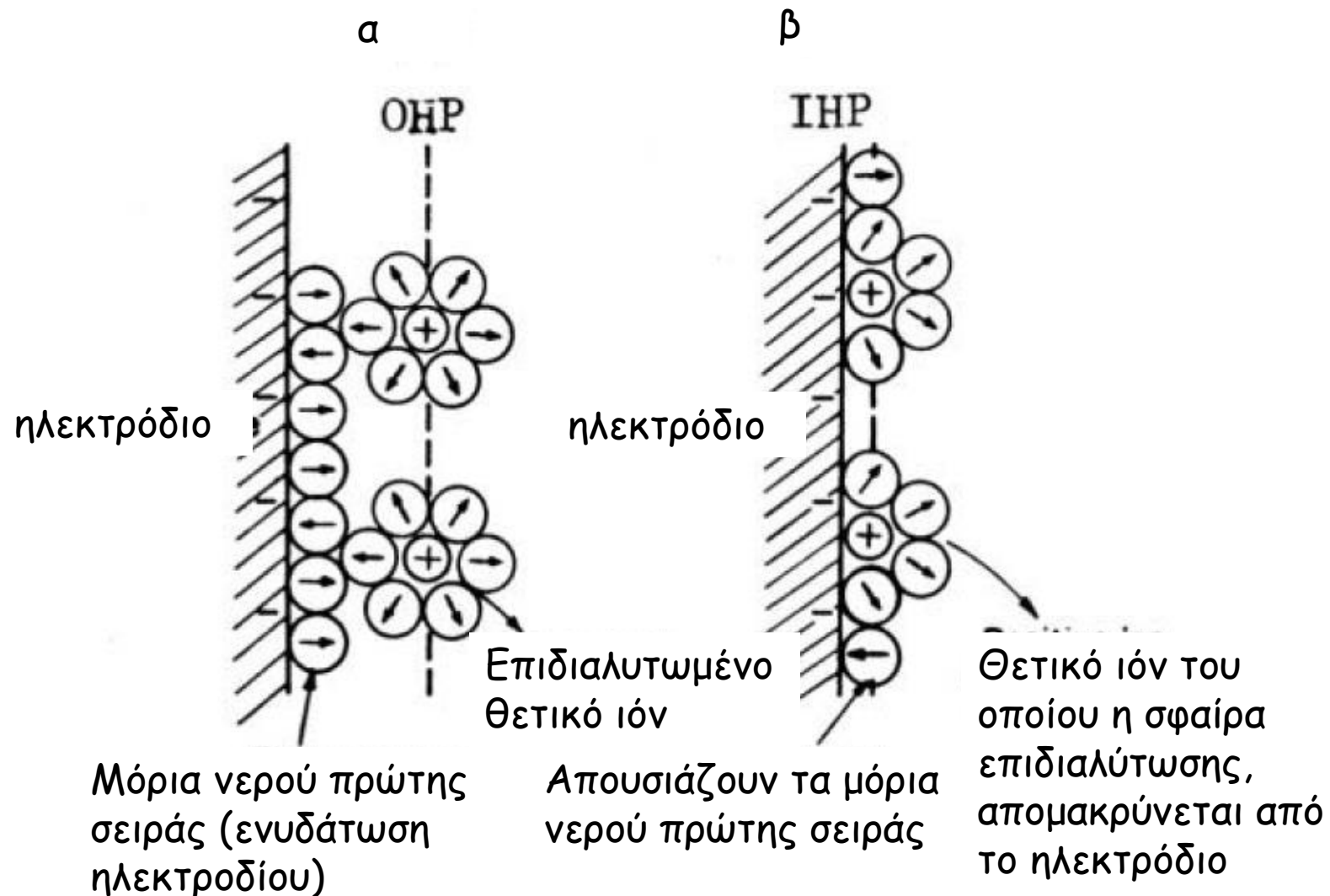
$$\varphi = \left(\frac{4RT}{zF} \right) e^{-\kappa x}$$

Η εξίσωση αυτή μοιάζει με την $\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$ αλλά με

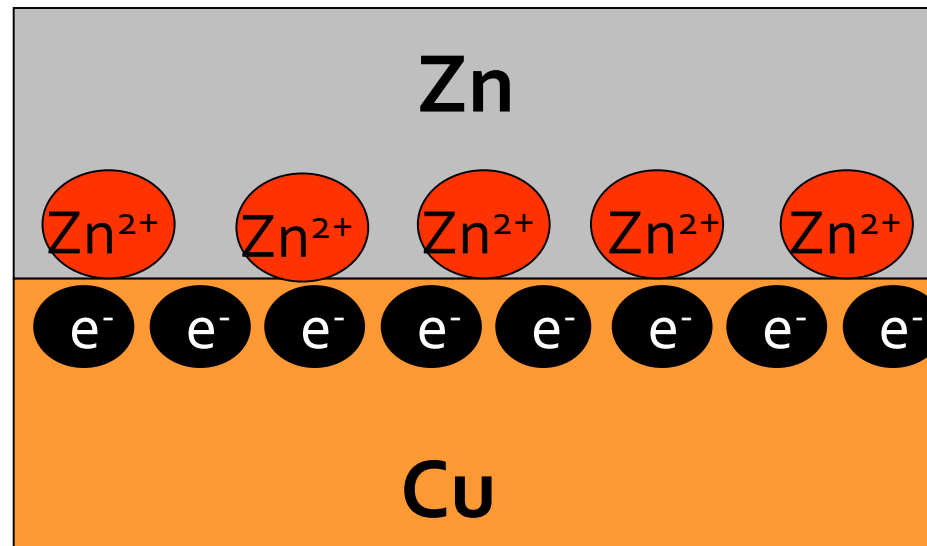
$$\varphi_0 = \frac{4RT}{zF}$$

Η εικόνα αυτή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ερμηνεύει ικανοποιητικά τα περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα.

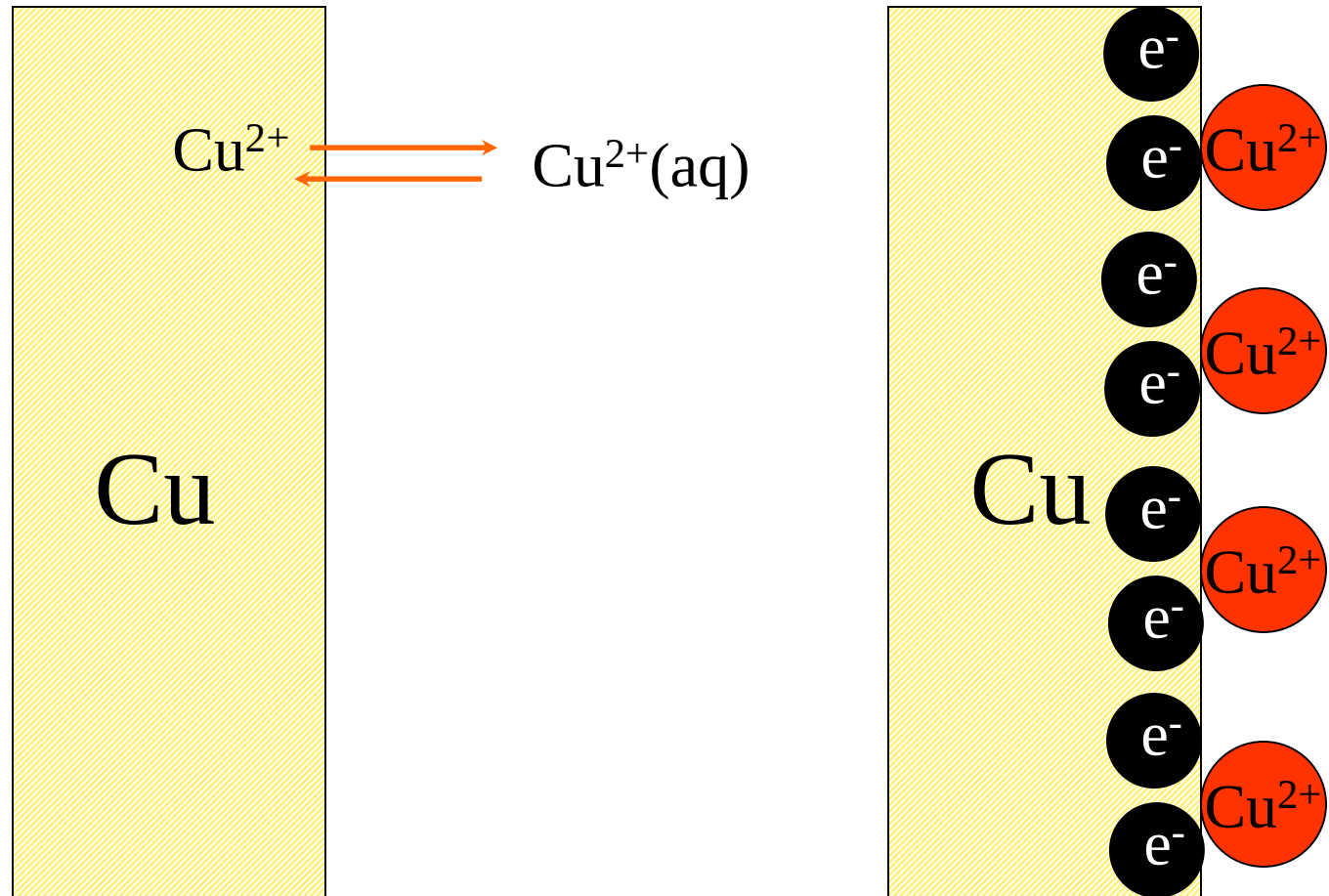
Πόσο είναι δυνατό τα ιόντα να πλησιάσουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου; Η προσρόφηση των ιόντων



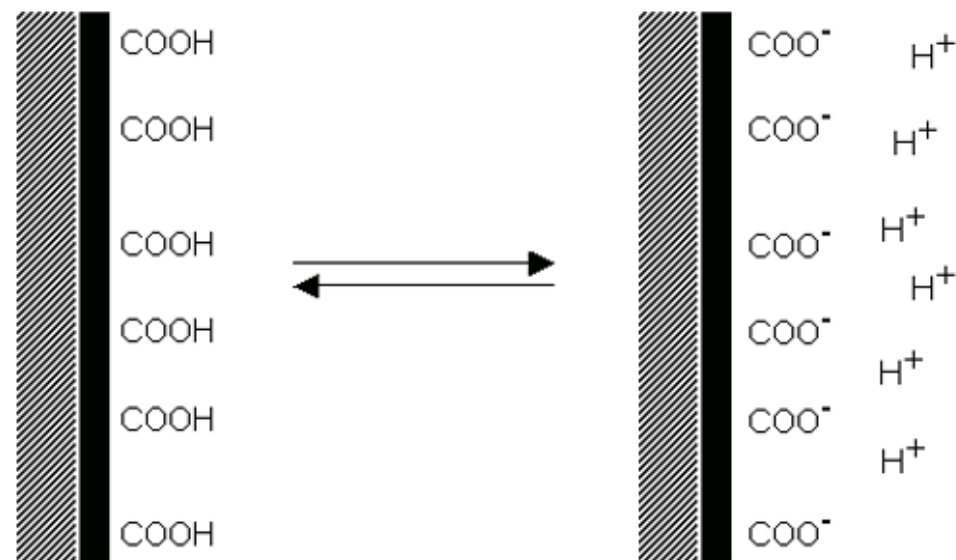
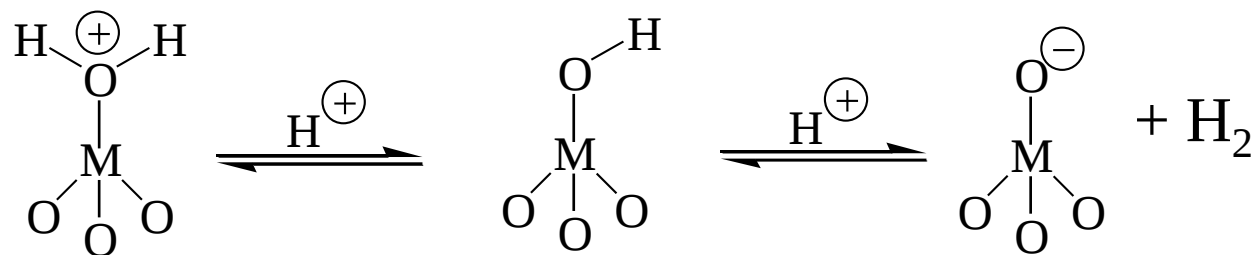
1) Μεταφορά ηλεκτρονίων



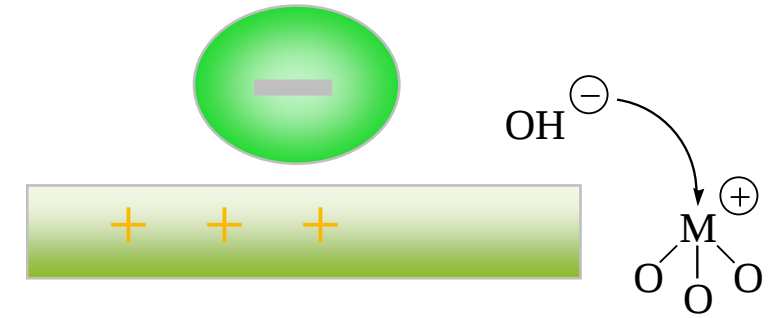
2) Μεταφορά φορτισμένων ειδών



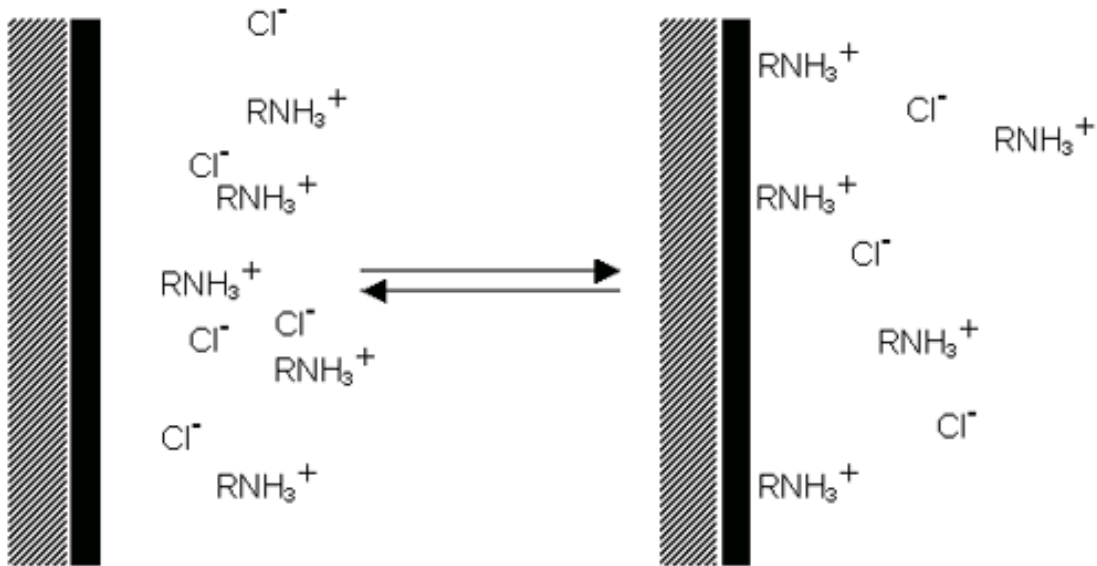
3. Ιοντισμός επιφανειακών ομάδων.



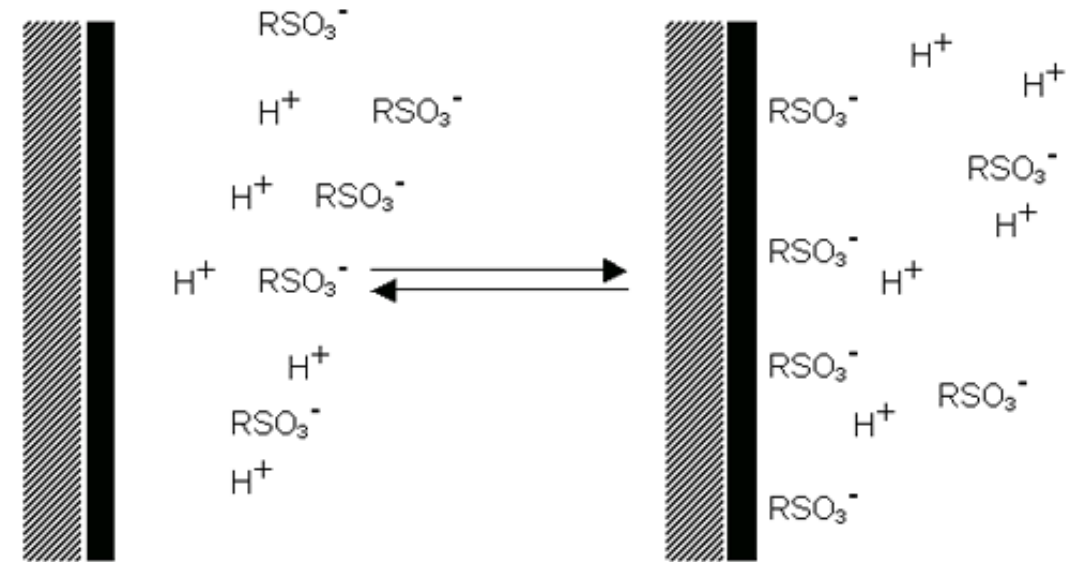
4. Ειδική προσρόφηση ιόντων- μορίων



Κατιοντικό τασιενεργό



Ανιοντικό τασιενεργό



Για όλα τα κρυσταλλικά στερεά, τα πλεγματικά ιόντα είναι εκείνα που καθορίζουν το δυναμικό (potential determining ions)

Μετρείται το φορτίο στην επιφάνεια σωματιδίων μιας διασποράς;

$$\sigma^d = -\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_m CRT} \sinh \frac{F\Psi^d}{2RT}$$

Ναι, εφόσον μετρηθεί το δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης, δυναμικό ζ

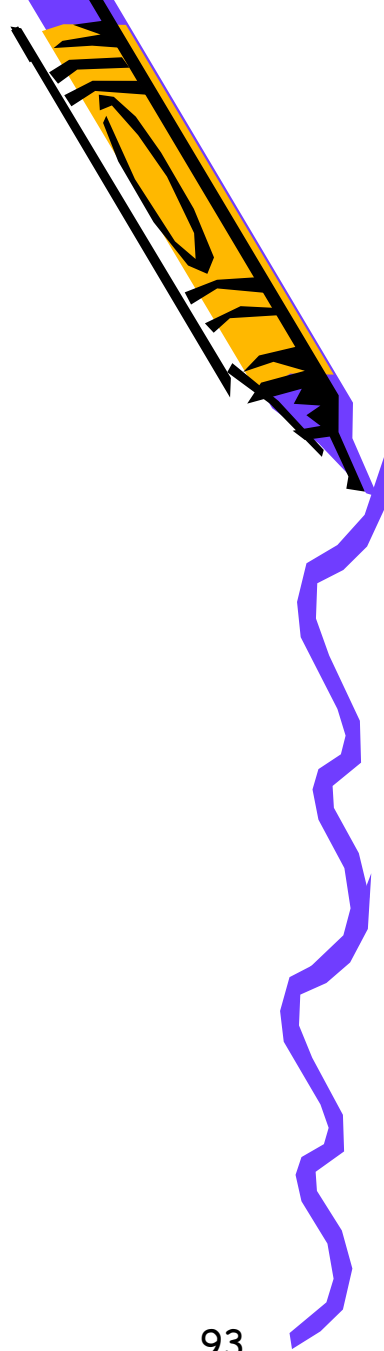
Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα

Ηλεκτροκινητική: Όρος ο οποίος αναφέρεται σε όλες τις διεργασίες, στις οποίες η οριακή στιβάδα μεταξύ μιας ηλεκτρικά φορτισμένης φάσης και μιας άλλης εξαναγκάζεται να κάνει κάποια εργασία διάτμησης (ολίσθηση).

Το φορτίο το οποίο είναι προσκολλημένο στη μια φάση (π.χ. Του στερεού) κινείται στην περίπτωση αυτή προς μια κατεύθυνση και το αντίστοιχο φορτίο το οποίο συνδέεται με την άλλη φάση, με την οποία η πρώτη είναι σε επαφή, κινείται προς την αντίθετη.

Από την **ανάλυση της σχετικής κίνησης** (της μιας φάσης ως προς την άλλη) είναι δυνατόν να εξαχθούν πληροφορίες για τον τρόπο με τον οποίο η διπλοστιβάδα αντιδρά στο πεδίο διάτμησης.

Στην καλύτερη περίπτωση, είναι δυνατόν να υπολογισθεί η κατανομή του κινούμενου φορτίου μεταξύ των δύο φάσεων. Υπό την προϋπόθεση ότι τα μοντέλα τα οποία έχουμε για τη διπλοστιβάδα είναι ακριβή, θα πρέπει τα ηλεκτροκινητικά αποτελέσματα να είναι σε συμφωνία.



Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα

Κίνηση
σωματιδίων
ως προς
ηλεκτρολύτη

Ηλεκτροφόρηση: Παρουσία ηλεκτρικού πεδίου τα σωματίδια κινούνται σχετικά με ένα στάσιμο ή και κινούμενο ρευστό

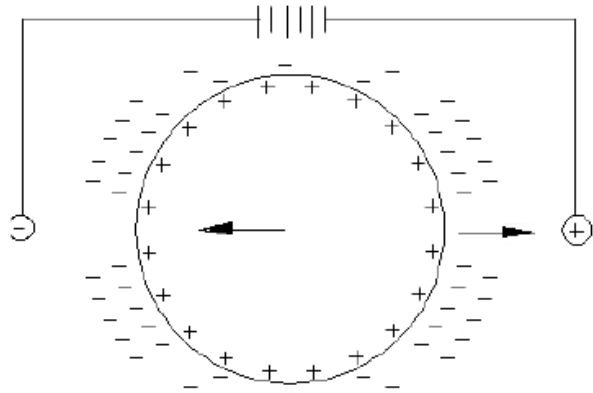
Δυναμικό Καθίζησης Δυναμικό το οποίο αναπτύσσεται κατά την καθίζηση φορτισμένων σωματιδίων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση της ΗΔΣ

Ηλεκτρο-ωσμωση: Σχετική κίνηση ρευστού ως προς μια φορτισμένη (ηλεκτρικά) επιφάνεια με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού

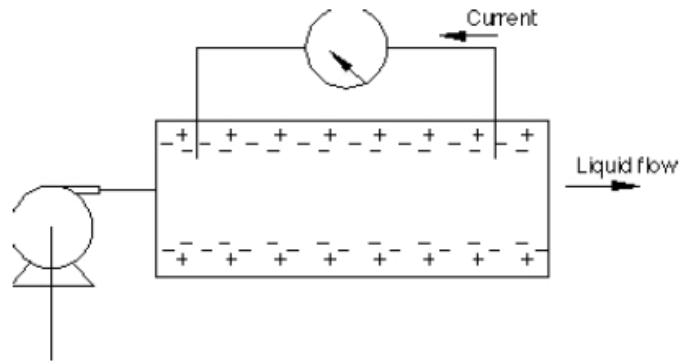
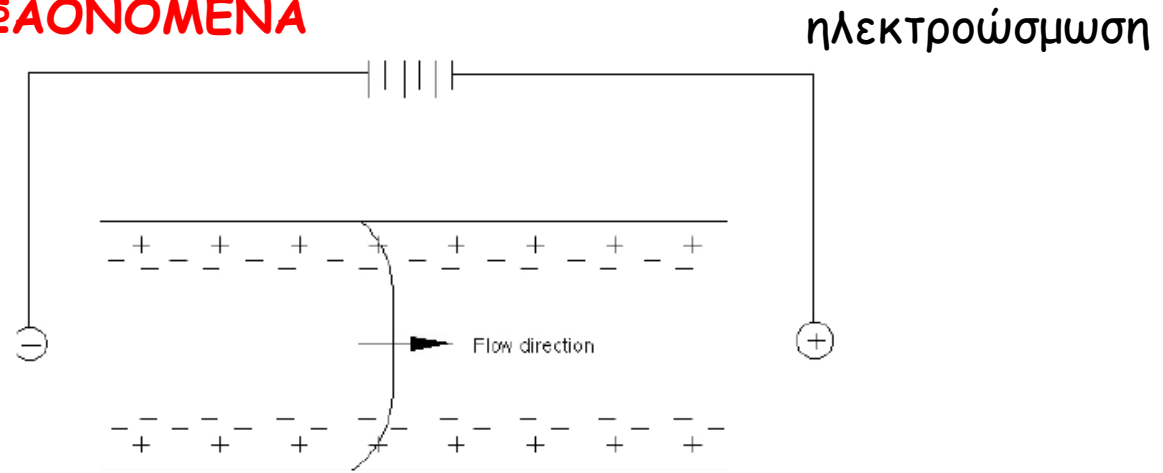
Κίνηση
ηλεκτρολύτη
ως προς τα
σωματίδια

Δυναμικό ροής (ρεύμα ροής): Ιόντα, τα οποία περιέχονται σε διαλύματα εξαναγκάζονται να κινηθούν μέσα από τριχοειδείς μικρο-διαύλους λόγω εφαρμοζόμενης υδροστατικής πίεσης απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Στην ροή αντιτίθενται ηλεκτροϊξώδη φαινόμενα

ΣΥΝΟΨΗ-ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

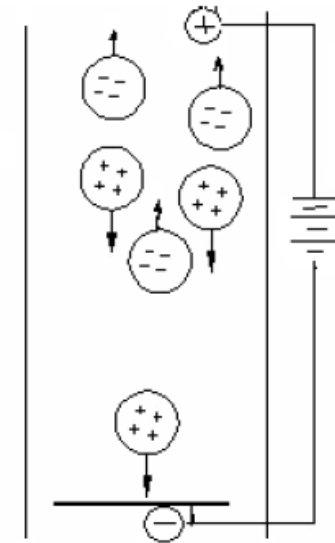
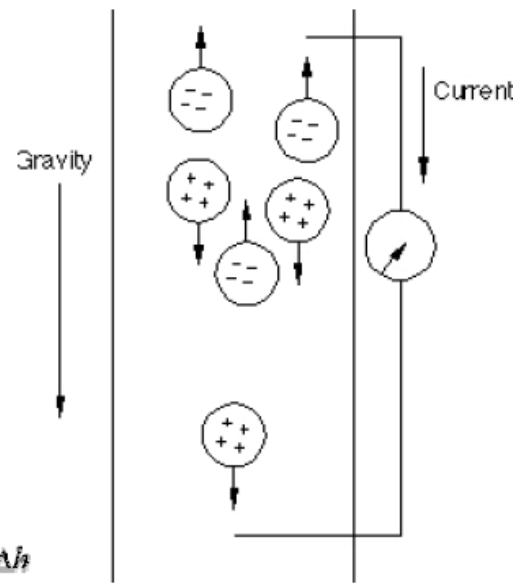


Ηλεκτροφόρηση

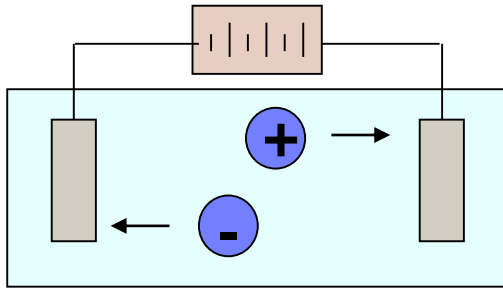


Δυναμικό ροής

$$U_{sed} = C \cdot \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_o \cdot \zeta \cdot N}{\eta \cdot \kappa} \cdot V \cdot (\rho - \rho_o) \cdot g \cdot \Delta h$$

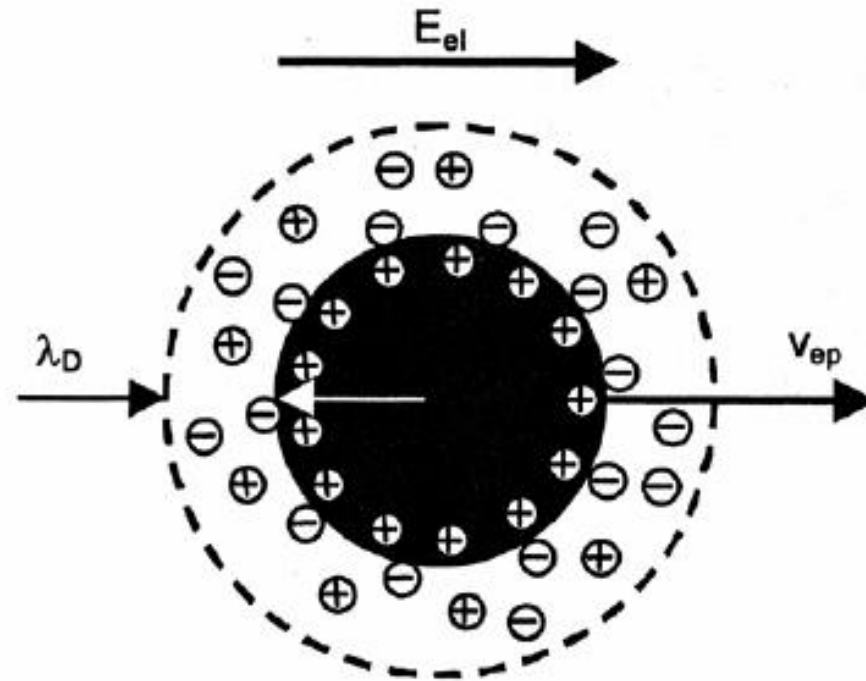


Δυναμικό καθίζησης και ηλεκτροεναπόθεση



Ηλεκτροφόρηση

Κατανομή φορτίων σε φορτισμένο σωματίδιο
αιωρήματος κατά την ηλεκτροφόρηση



Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα, u , ενός σωματιδίου είναι δυνατόν να υπολογισθεί από την εξίσωση **Helmholtz-Smoluchowski**:

$$u \equiv \frac{v_{ep}}{E_z} = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu}$$

v_{ep} , η ηλεκτροφορητική ταχύτητα του σωματιδίου λόγω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, E_z : Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (V/m), ϵ_r , η σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού (8.85×10^{-12} F/m), ζ το δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης (V) και μ το δυναμικό ιξώδες ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Ηλεκτροφόρηση

ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ζ συνδέεται με την
ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ
Με την ΕΞΙΣΩΣΗ HENRY

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(\kappa a)}{3 \eta}$$

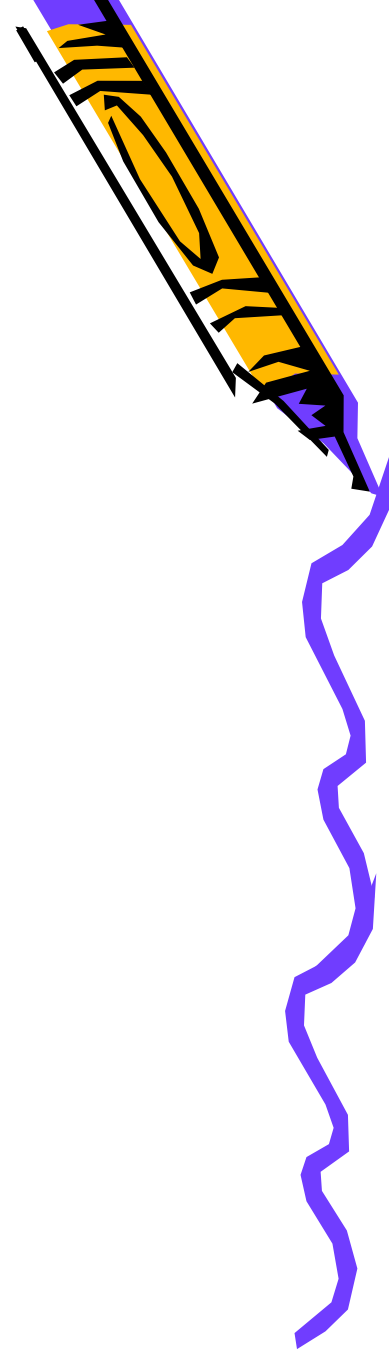
U_E = ηλεκτροφορητική κινητικότητα

ζ = δυναμικό ζ

ε = διηλεκτρική σταθερά

η = ιξώδες

$f(\kappa a)$ = Συνάρτηση Henry

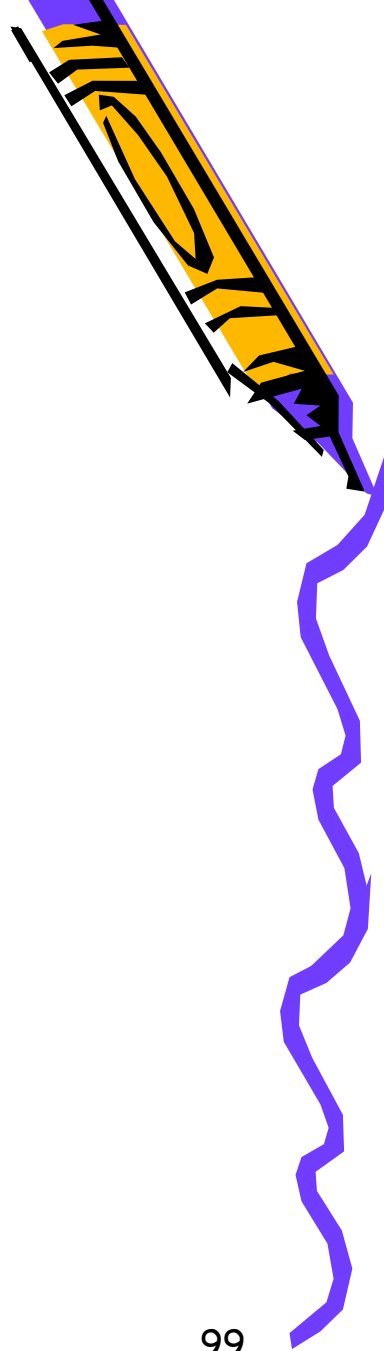


Η συνάρτηση Henry

Γενικότερος τύπος για την ηλεκτροφορητική κινητικότητα, είναι ο τύπος του Henry:

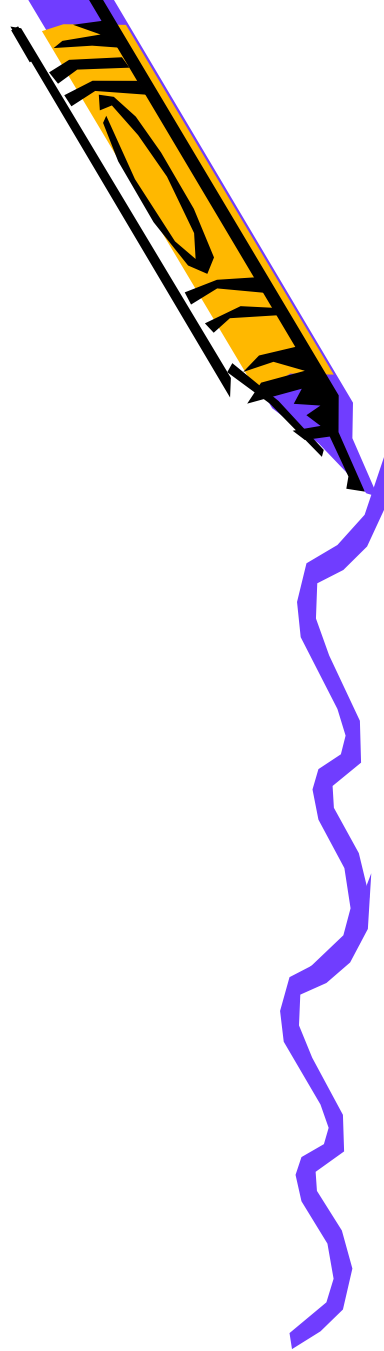
$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\mu} f(\kappa a)$$

Όπου $f(\kappa a)$ είναι η συνάρτηση του Henry. Η τιμή της συνάρτησης πλησιάζει την 1 για μικρές τιμές του κa και την τιμή $3/2$ για μεγάλες τιμές κa



Η συνάρτηση Henry $f(ka)$

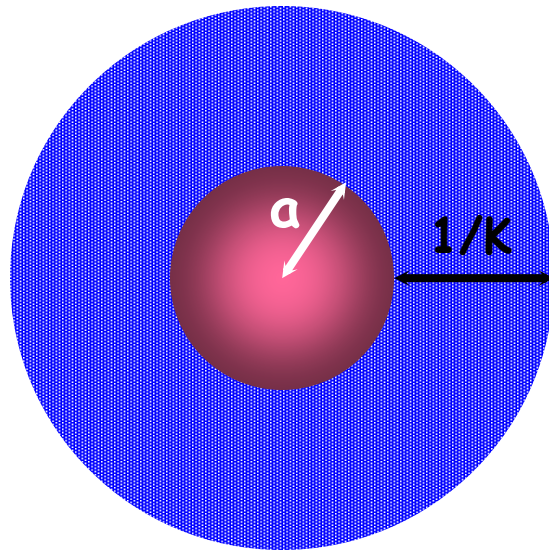
- Οι μονάδες της k είναι αντιστρόφου μήκους και η $1/k = \text{"πάχος"}$ της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (Μήκος Debye)
- a = ακτίνα σωματιδίου
- ka = ο λόγος της ακτίνας του σωματιδίου προς το πάχος της διπλοστιβάδας



Συνάρτηση Henry $F(\kappa a)$

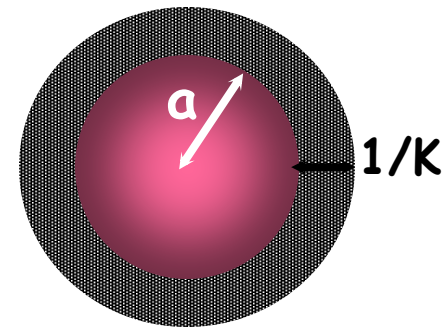
Μη-πολικό μέσο

Πολικό μέσο



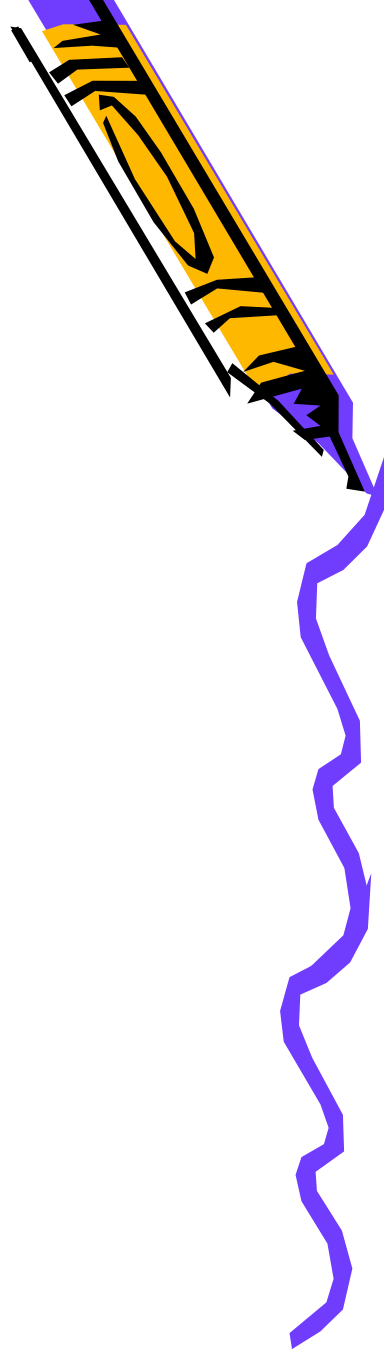
Προσέγγιση Huckel

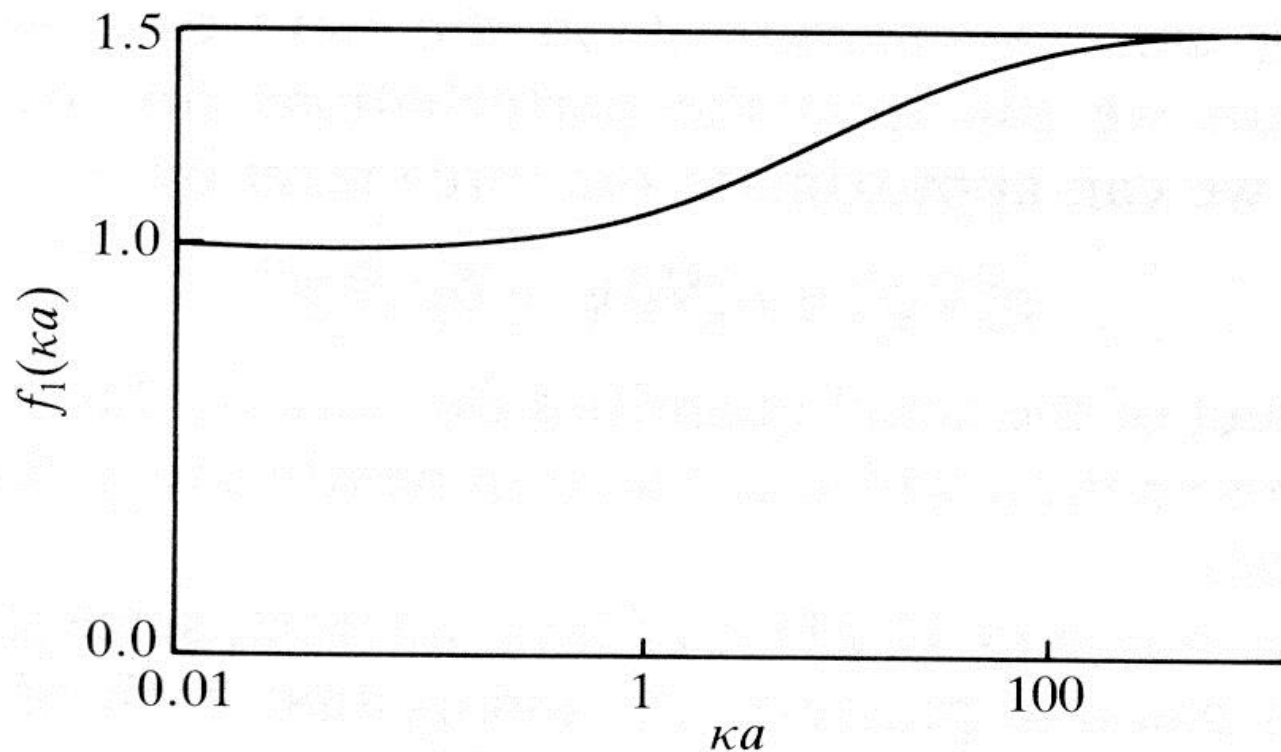
$$F(\kappa a) = 1.0$$



Προσέγγιση Smoluchowski

$$F(\kappa a) = 1.5$$





v = ταχύτητα

ϵ_r = Διηλεκτρική σταθερά μέσου

ϵ_0 = διαπερατότητα κενού

ζ = δυναμικό ζ

η = Ιξώδες του μέσου

E = Ένταση ηλεκτρικού πεδίου

μ_E = ηλεκτροφορητική

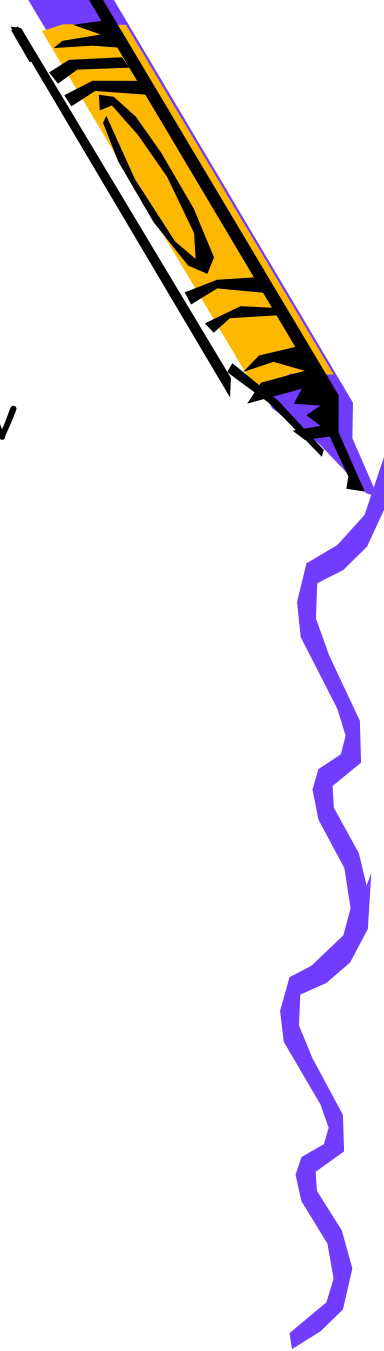
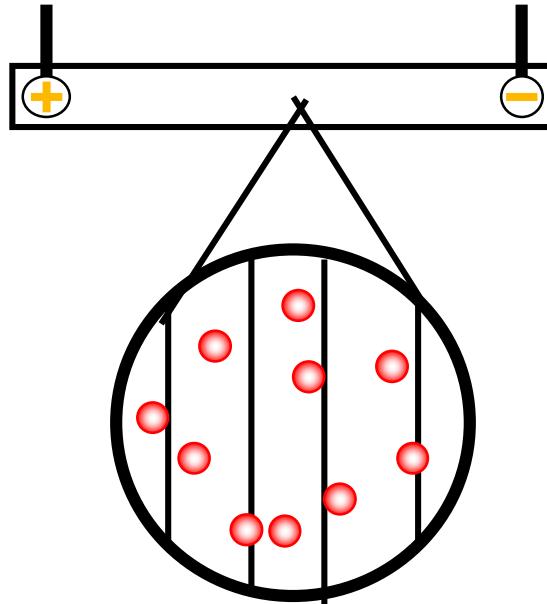
κινητικότητα

$$v = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\eta} f_1(ka) E$$

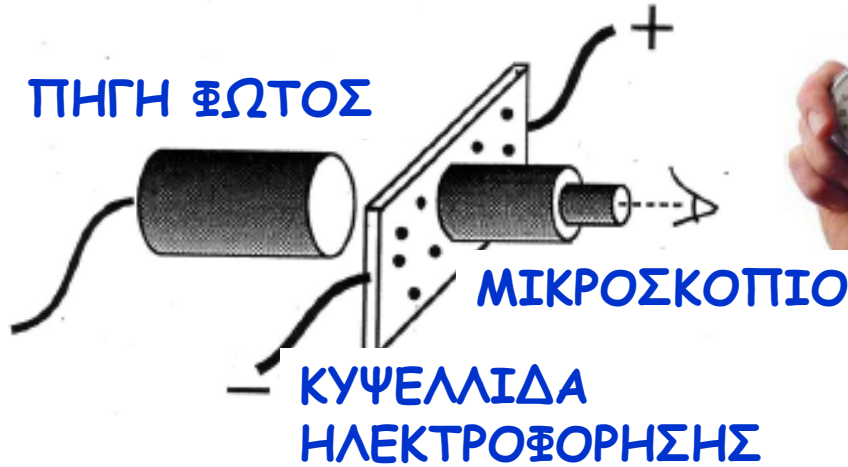
$$\mu_E = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\eta} f_1(ka)$$

Μέτρηση ηλεκτροφορητικής κινητικότητας

- Κυψελίδα με ηλεκτρόδια στα δύο άκρα, μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται διαφορά
- Οι παλαιότερες μέθοδοι έκαναν χρήση της απ'ευθείας παρατήρησης των σωματιδίων με οπτικό μικροσκόπιο



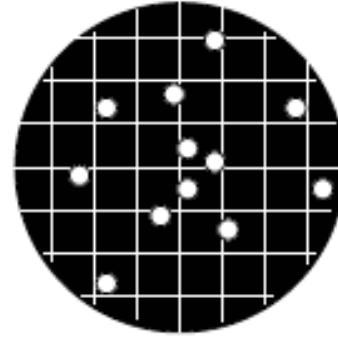
ΠΗΓΗ ΦΩΤΟΣ



ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

ΚΥΨΕΛΛΙΔΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗΣ



$$u_{elf} = \frac{v_{elf}}{E_x} [=] \frac{(\mu m/s)}{(V/cm)} \quad \text{electrophoretic mobility}$$

$$v_{elf} = \frac{dx}{dt} [=] \mu m/s \quad \text{electric drift velocity}$$

$$E_x = \frac{U}{\ell} [=] V/cm \quad \text{electric field strength}$$

Smoluchowski equation

$$\zeta = u_{elf} \frac{\eta}{\epsilon_r}$$

(big particle
thin double layer)

Hückel equation

$$\zeta = \frac{3}{2} u_{elf} \frac{\eta}{\epsilon_r}$$

(small particle
thick double layer)

Συσκευή μέτρησης ηλεκτροφορητικής κινητικότητας- δυναμικού ζ , RANK BROTHERS MK II



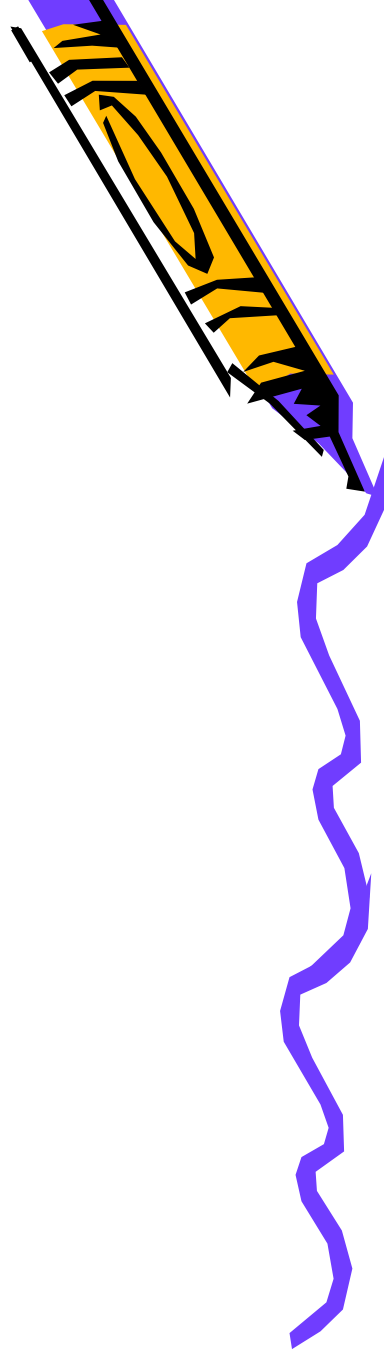
13/6/2025

Αιωρήματα- Γαλακτώματα

105

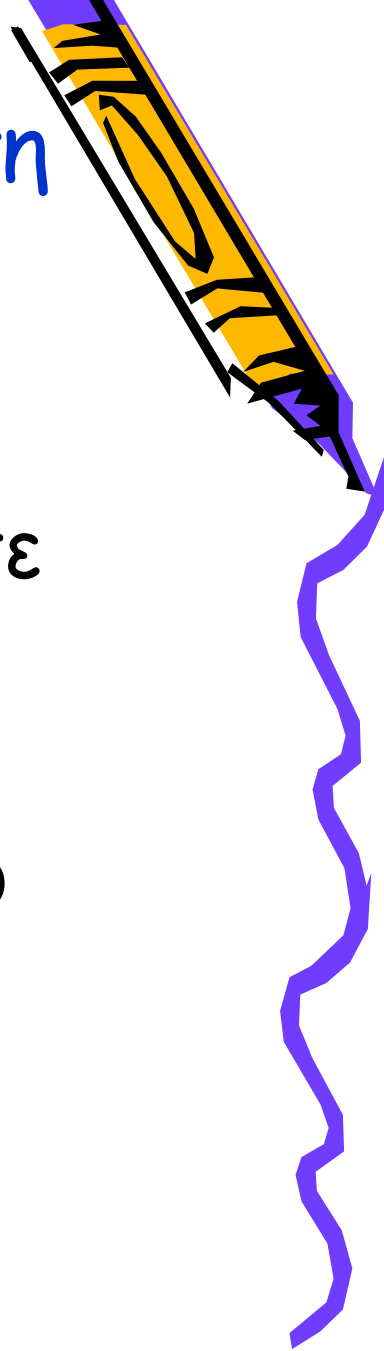
Μέτρηση ηλεκτροφορητικής κινητικότητας

- Η πρόσφατη τεχνολογία χρησιμοποιεί ακτινοβολία lasers και επεξεργασία σήματος
- Η σειρά οργάνων της Malvern **ZETASIZER** χρησιμοποιεί την τεχνική της **ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗΣ LASER DOPPLER**



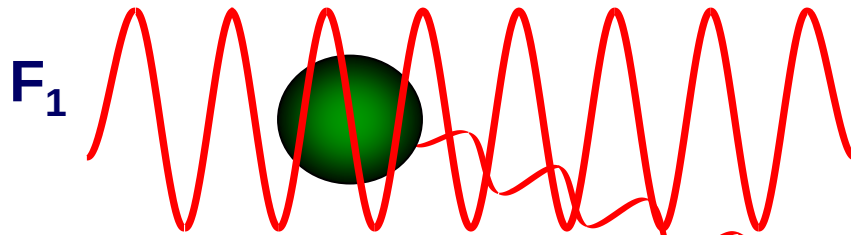
Μέτρηση δυναμικού ζ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

- Η ηλεκτροφόρηση Laser Doppler είναι τεχνική μέτρησης της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων σε ηλεκτρικό πεδίο, με τη χρήση του γνωστού φαινομένου Doppler.
- Το φως που σκεδάζεται από κινούμενο σωματίδιο υφίσταται μετατόπιση συχνότητας



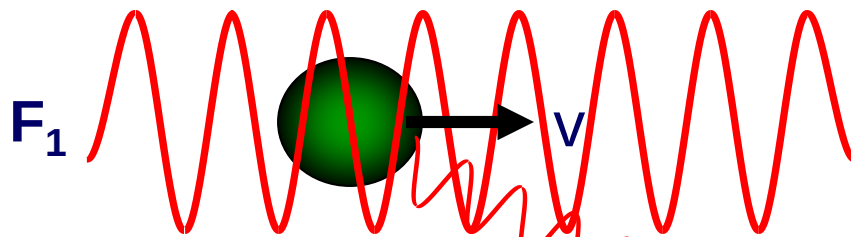
Μέτρηση δυναμικού ζ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

Ταχύτητα σωματιδίου $V=0$

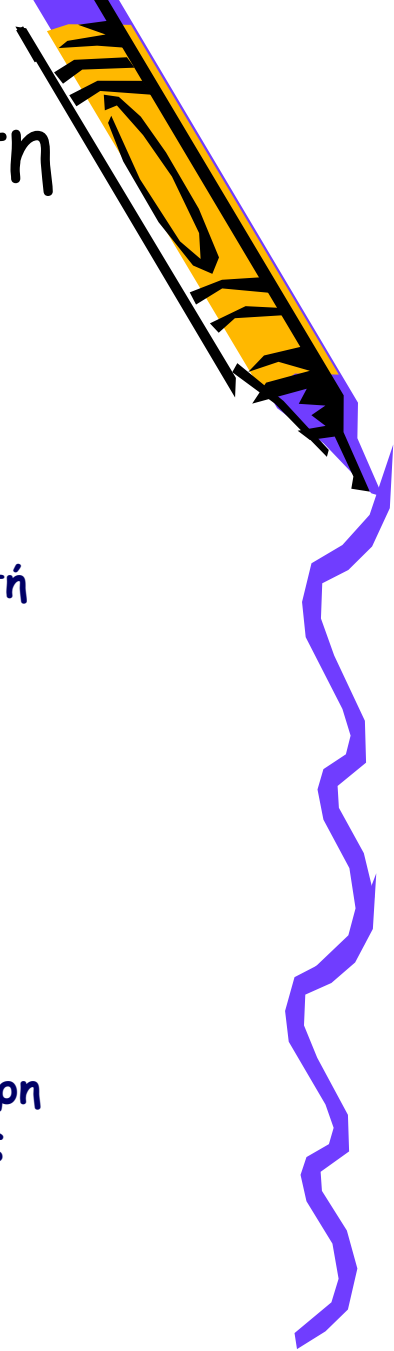


Το σκεδαζόμενο φως έχει την αυτή
συχνότητα με την προσπίπτουσα
ακτίνα laser

Ταχύτητα σωματιδίου $V>0$



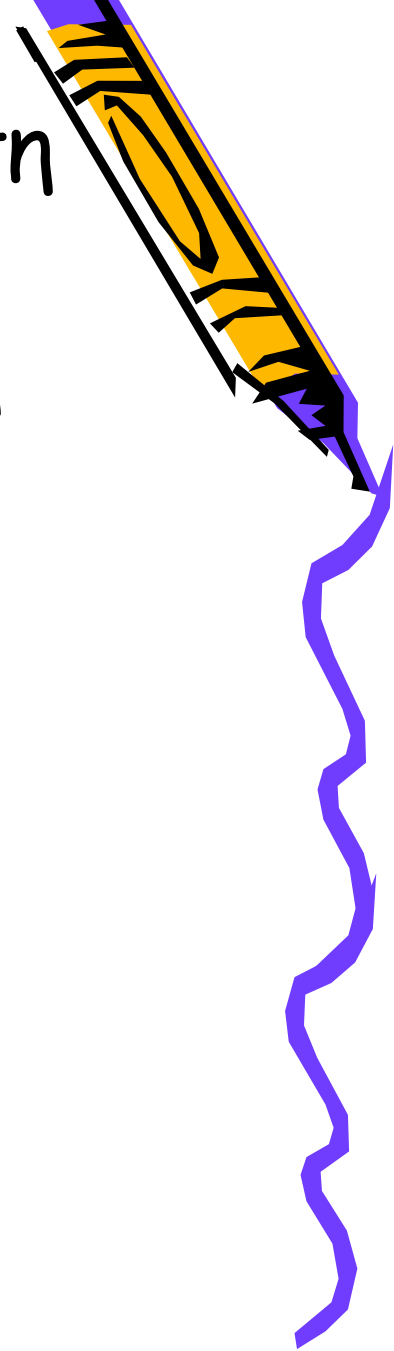
Το σκεδαζόμενο φως έχει μεγαλύτερη
συχνότητα από την αντίστοιχη της
προσπίπτουσας ακτίνας laser



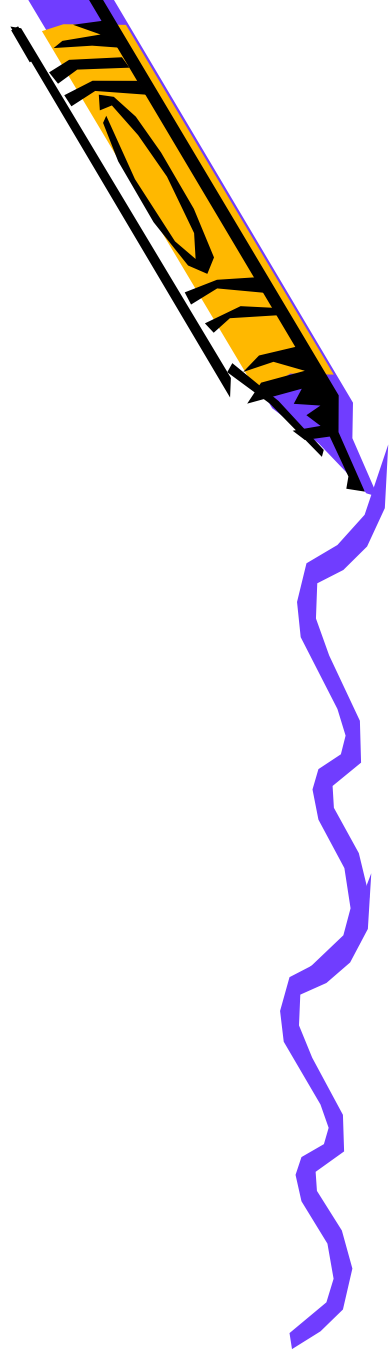
Μέτρηση δυναμικού ζ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

- Επειδή η συχνότητα του φωτός είναι πού υψηλή (10^{14}Hz), η μετατόπιση της συχνότητας είναι δυνατόν να μετρηθεί μόνο με οπτική μίξη ή με μια συμβολομετρική τεχνική
- Αυτό γίνεται με δύο συγκλίνουσες ακτίνες laser οι οποίες παράγονται από την ίδια πηγή και ακολουθούν παρόμοιες διαδρομές
- Μία από τις δέσμες αυτές διέρχεται από το αιώρημα των σωματιδίων (σκεδάζουσα ακτίνα)
- Η άλλη ακτίνα (ακτίνα αναφοράς) δρομολογείται γύρω από την κυψελίδα

Το σκεδαζόμενο από τα σωματίδια φως συνδέεται με την ακτίνα αναφοράς και δημιουργούνται διαφορές στην ένταση

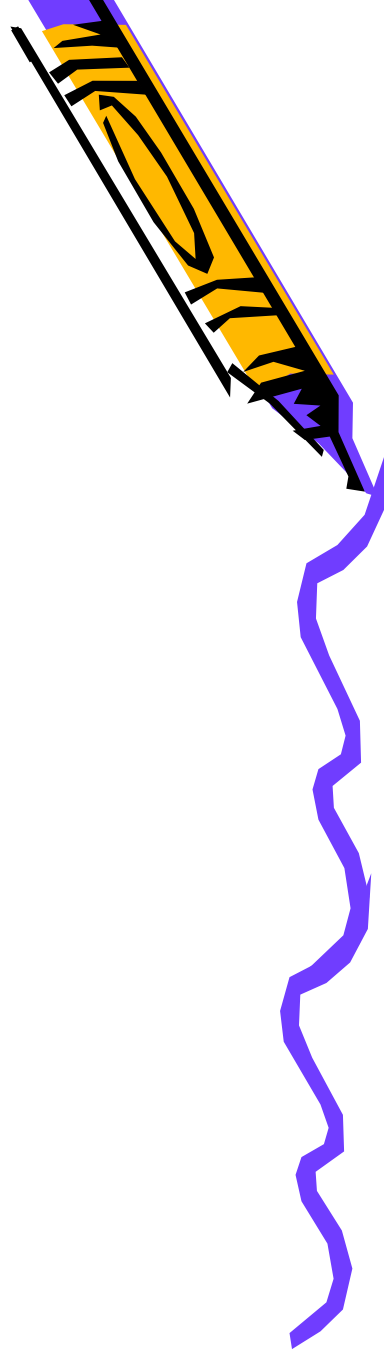
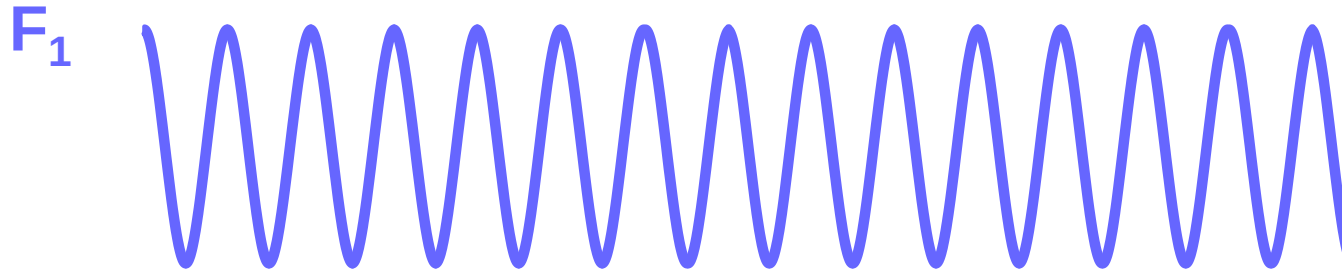


Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην
ένταση;



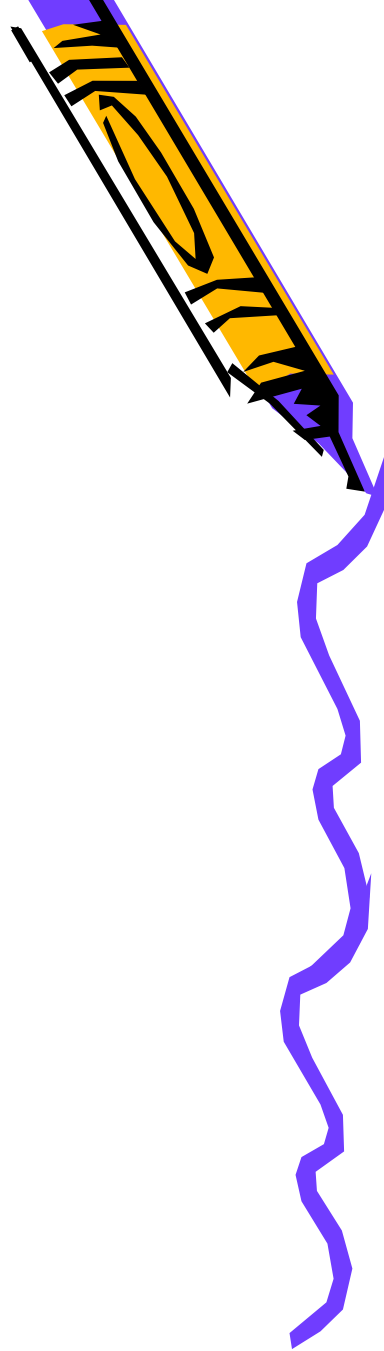
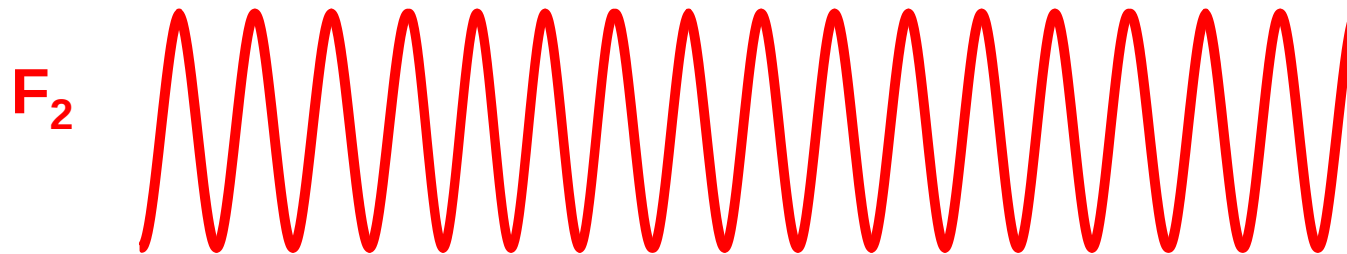
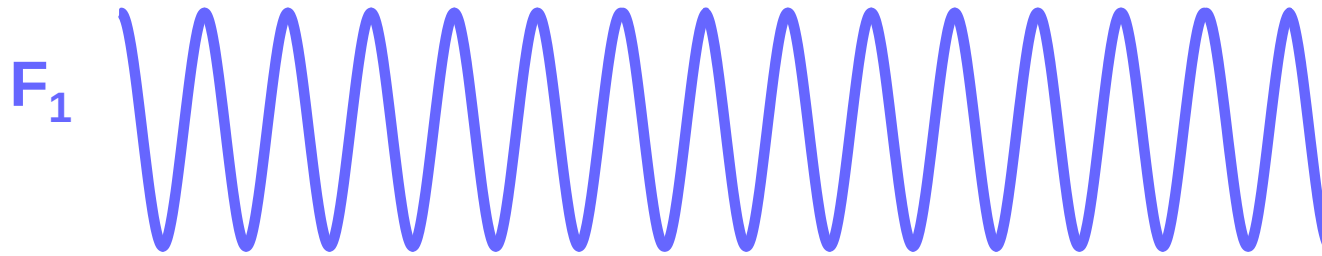
Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς F_1



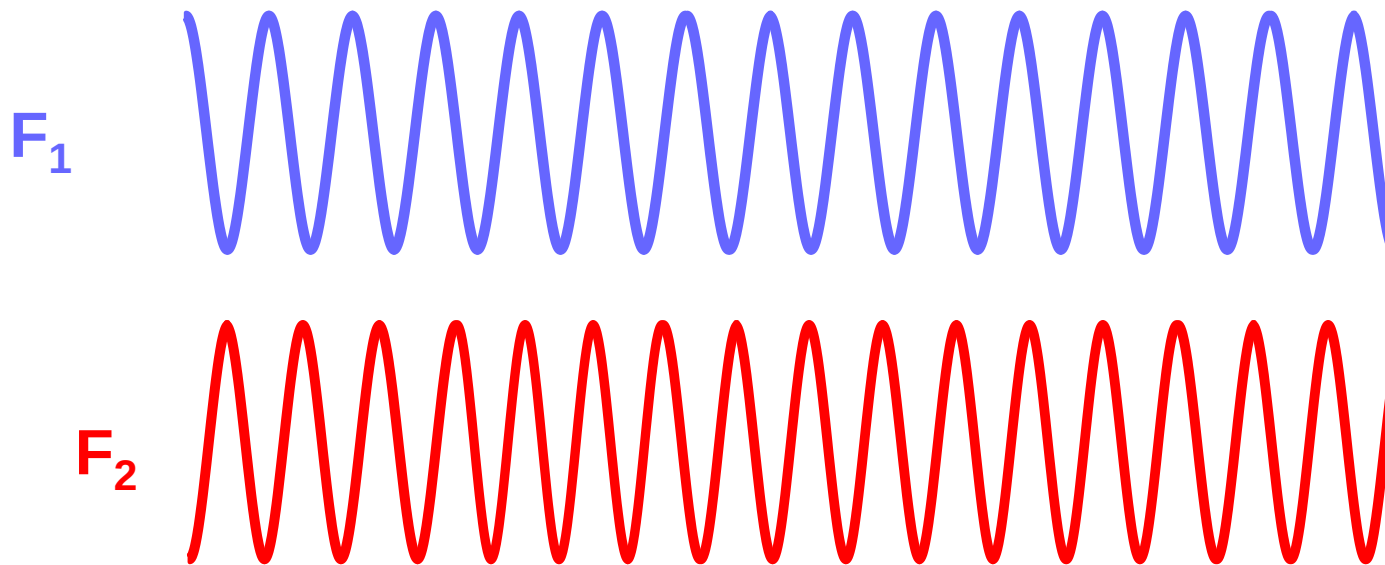
Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς F_1 και σκεδαζόμενη ακτινοβολία F_2

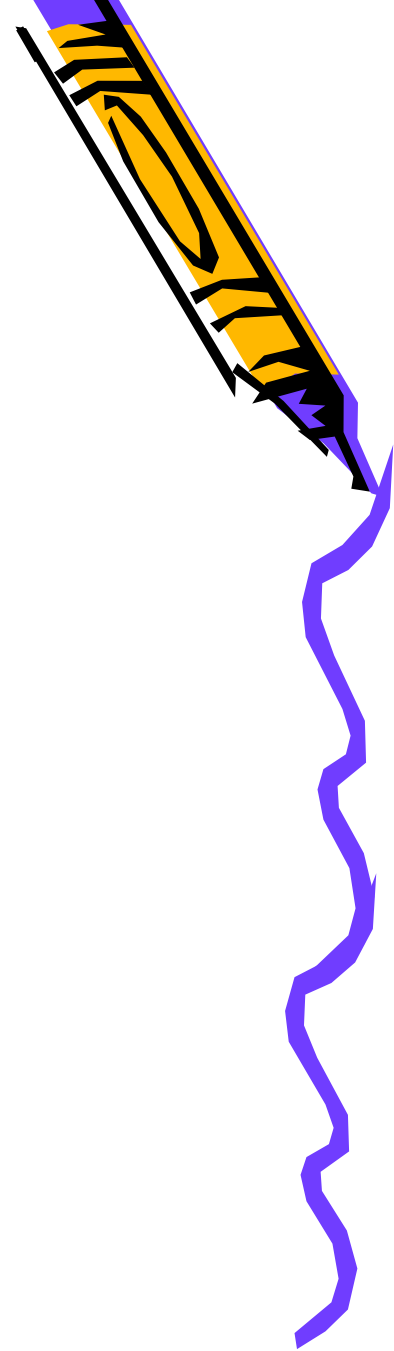


Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς F_1 σκεδαζόμενη ακτινοβολία F_2

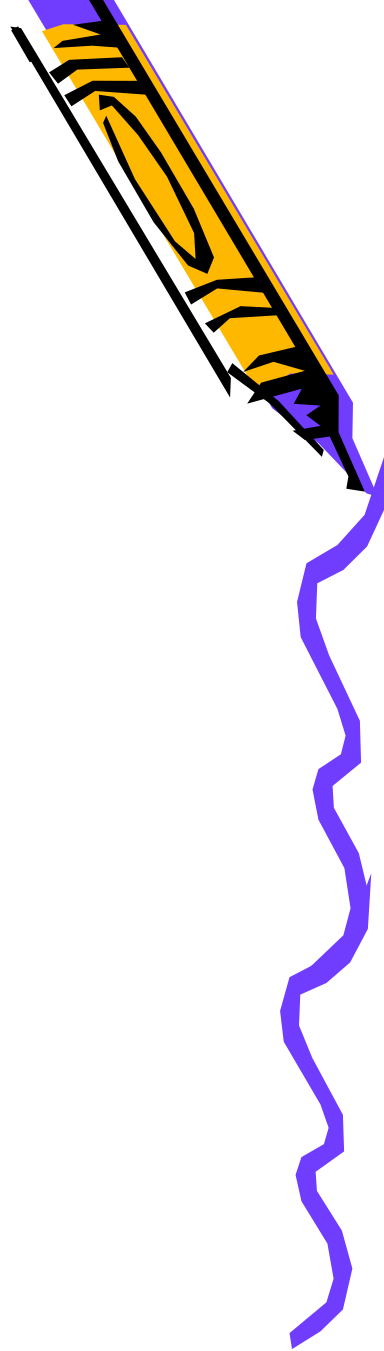
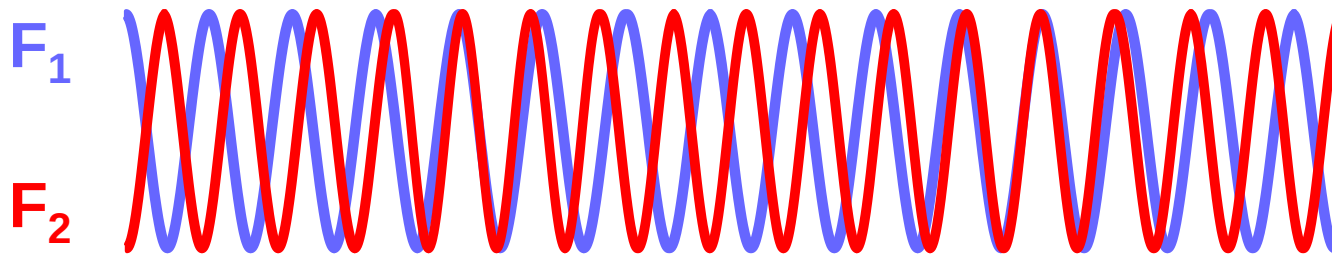


Συνδυασμός:



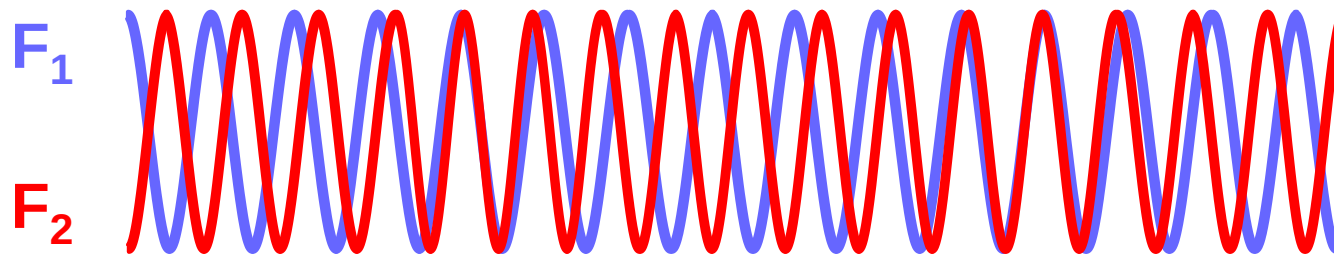
Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς F_1 σκεδαζόμενη ακτινοβολία F_2

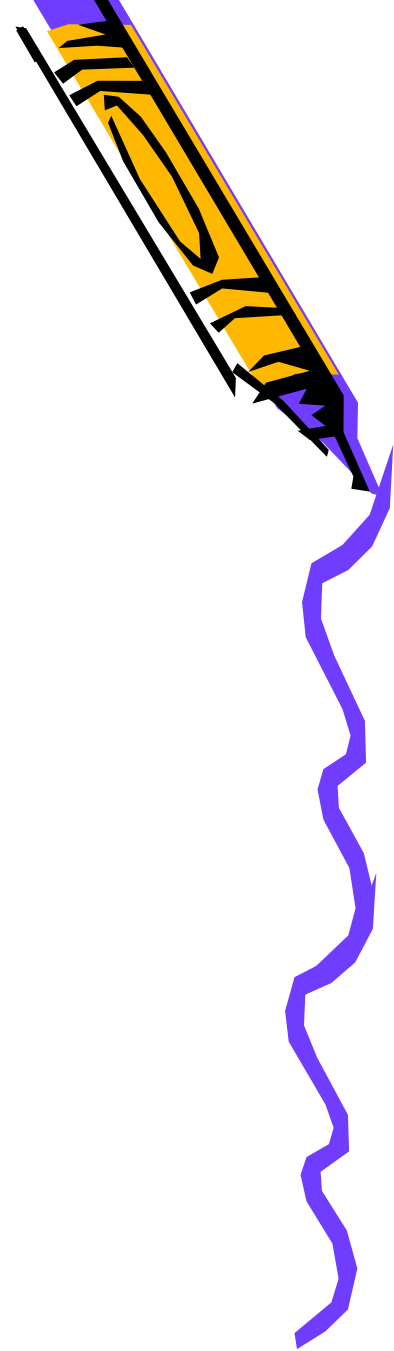
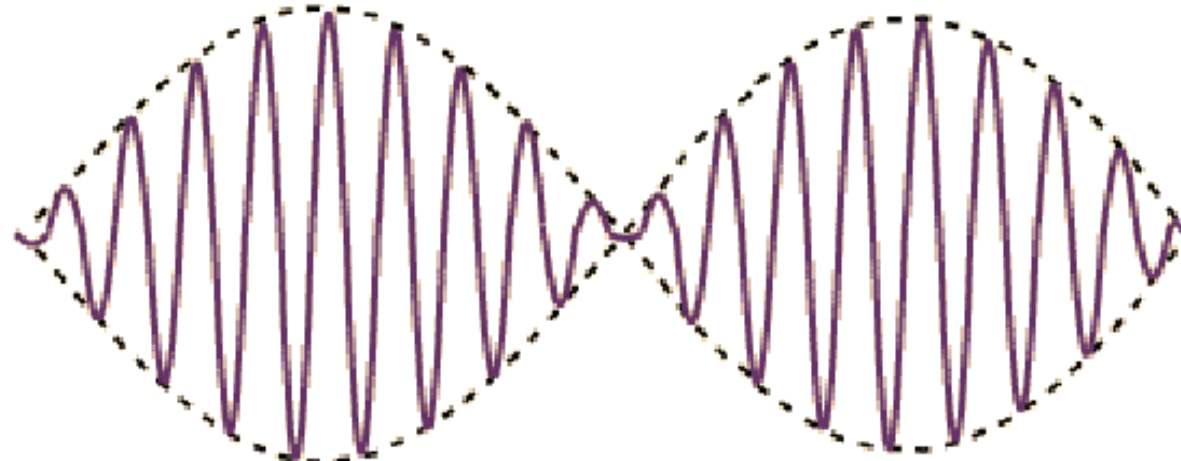


Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς F_1 σκεδαζόμενη ακτινοβολία F_2

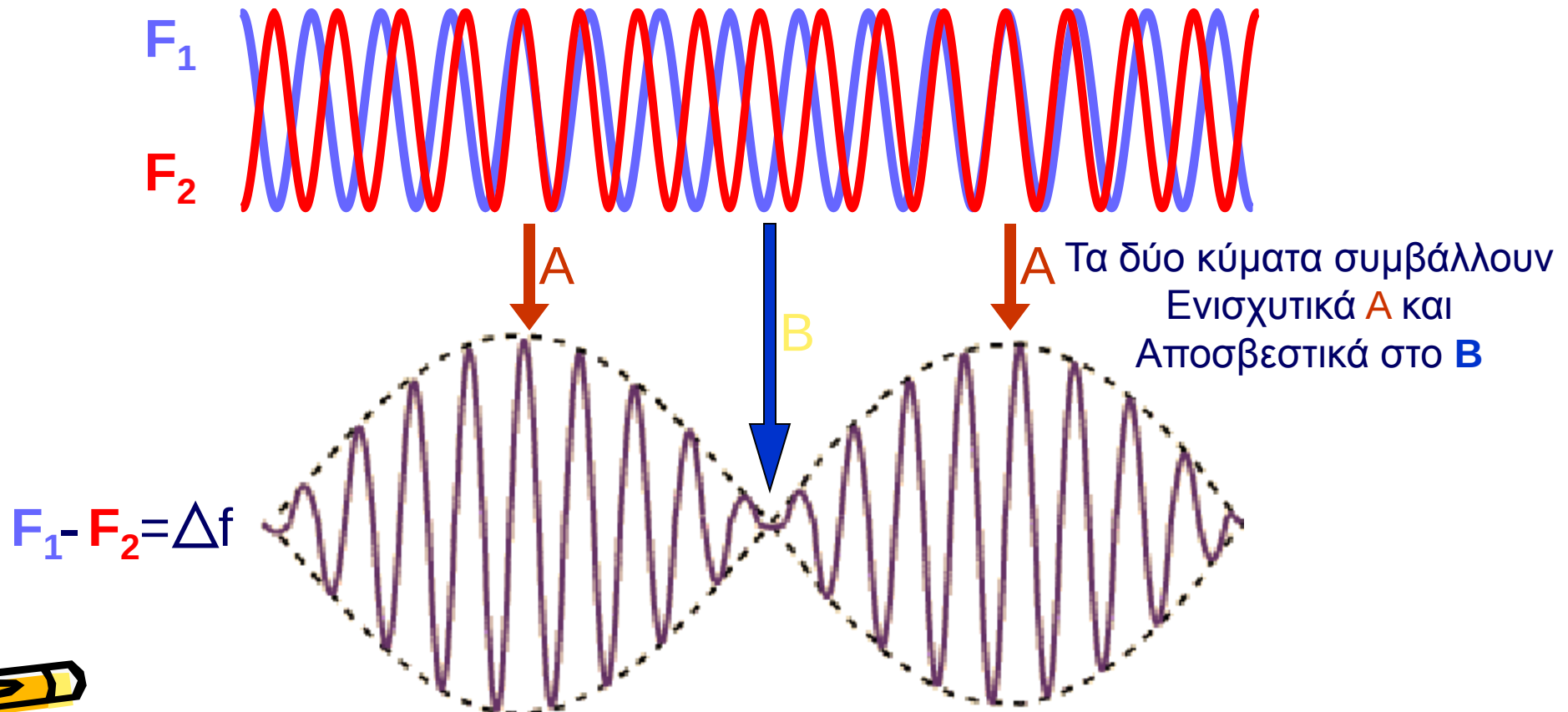


$$F_1 - F_2 = \Delta f$$



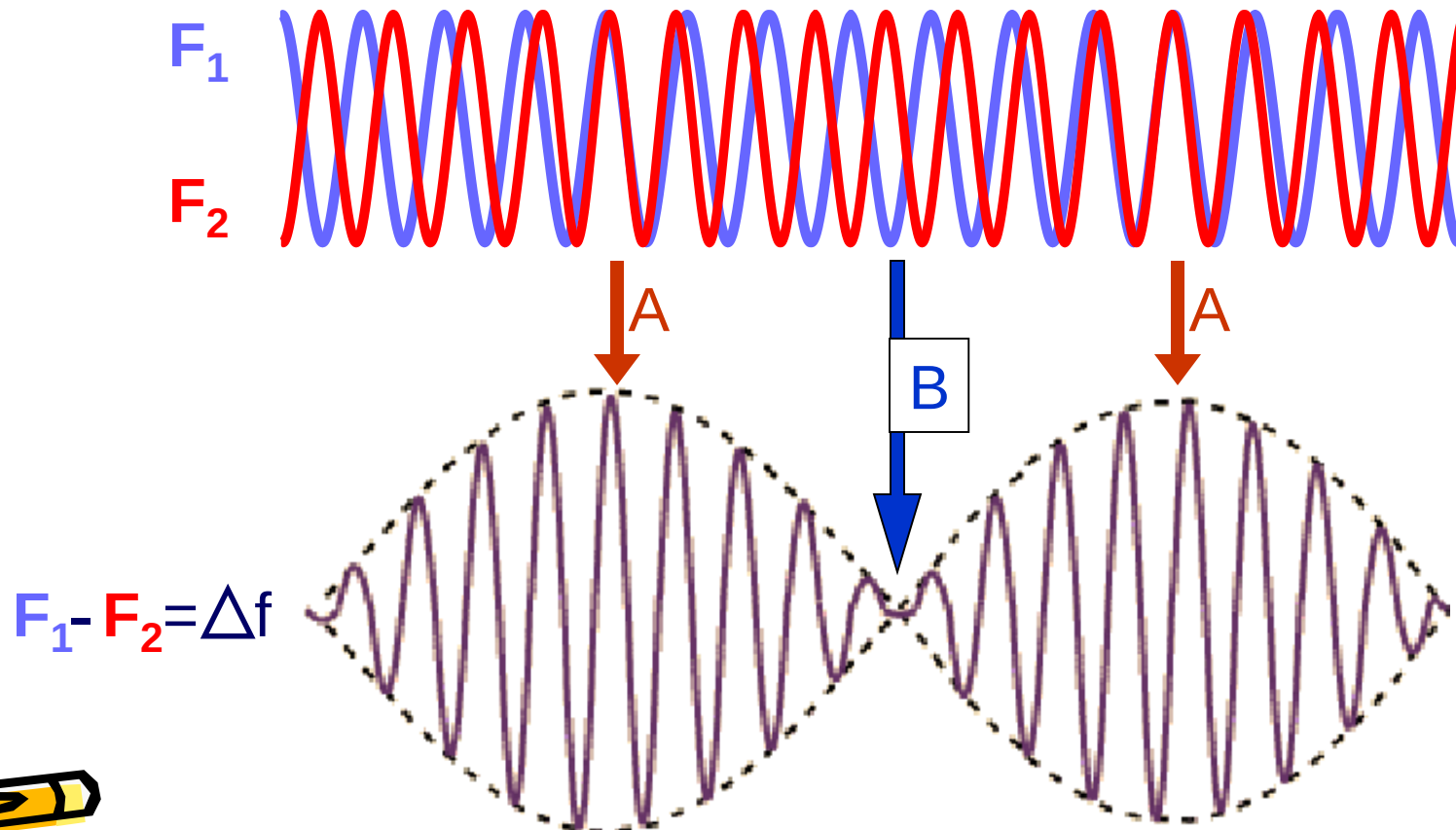
Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Ακτινοβολία αναφοράς F_1 σκεδαζόμενη ακτινοβολία F_2



Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

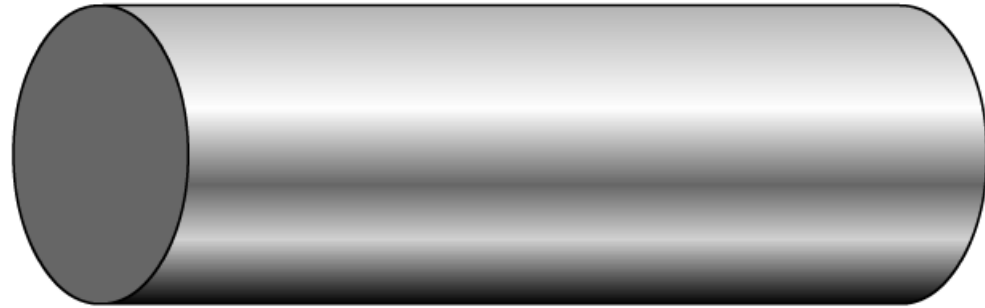
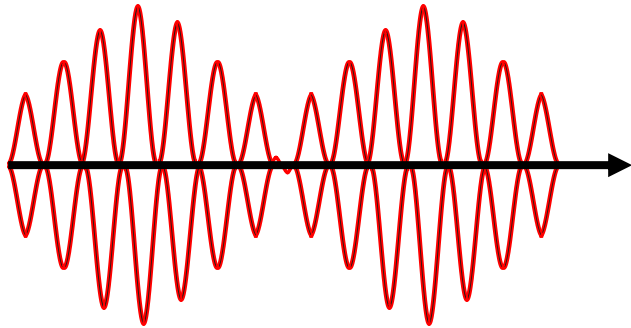
Δέσμη αναφοράς F_1 σκεδαζόμενη ακτινοβολία F_2



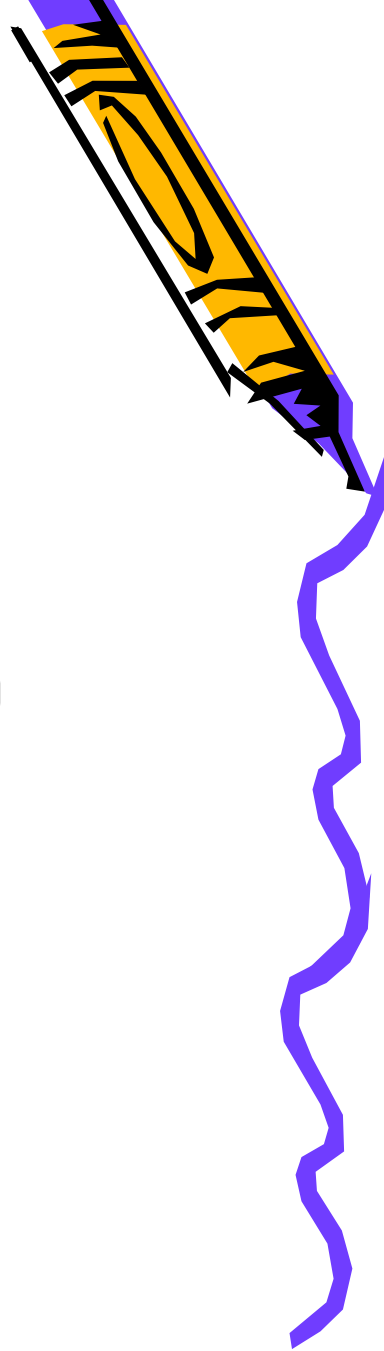
Τα δύο κύματα
συμβάλλουν
Ενισχυτικά
στο A και
αποσβεστικά
στο B

Η συμβολή παράγει δέσμη η οποία έχει πολύ μικρότερη
συχνότητα ίση προς τη διαφορά $F_1 - F_2$

Η συχνότητα της ακτινοβολίας
αυτής εισέρχεται

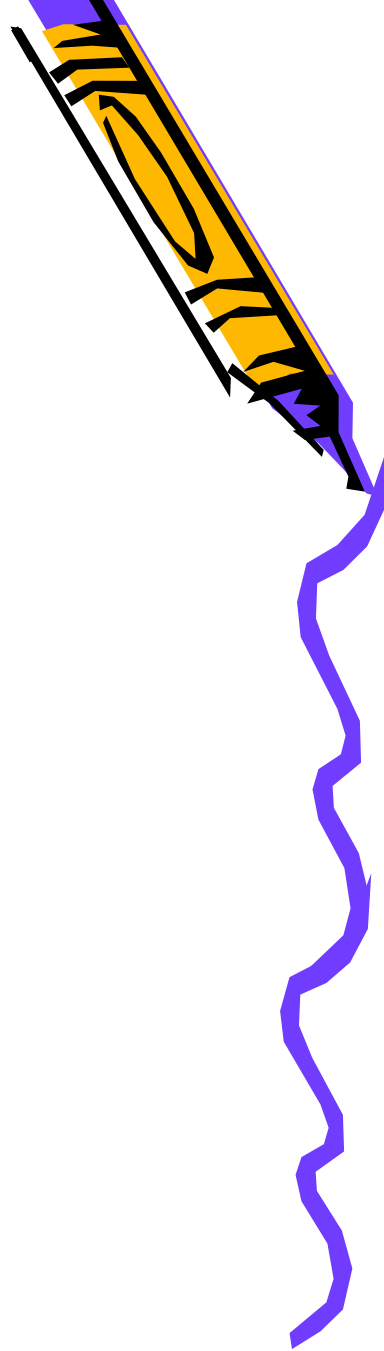


Η μεταβολές της έντασης της εισερχόμενης
συχνότητας μεταφέρονται στον ανιχνευτή

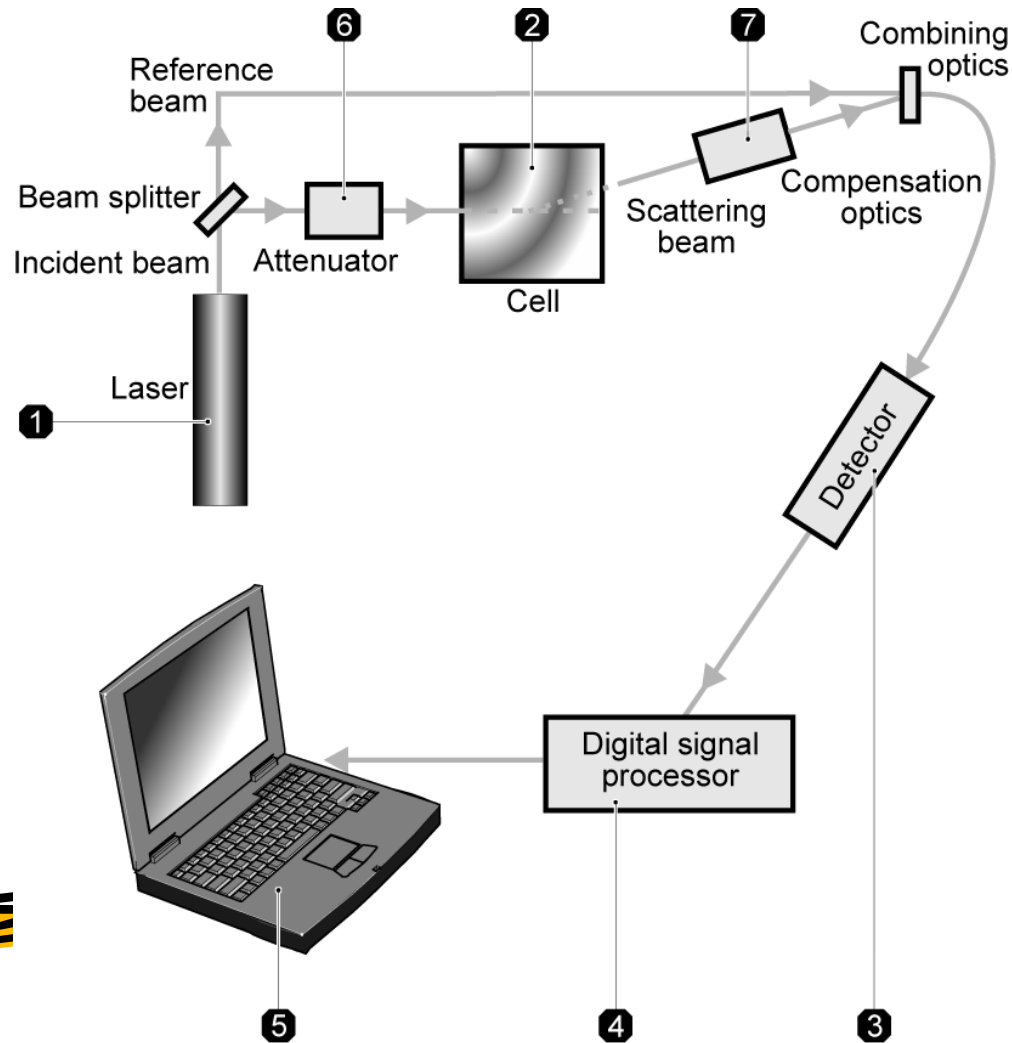


Προσδιορισμός του προσήμου της μετατόπισης Doppler

- Το πρόσημο της μετατόπισης Doppler προσδιορίζεται με σύγκριση της συχνότητας της ακτινοβολίας συμβολής με μια συχνότητα αναφοράς
- Η συχνότητα αναφοράς δημιουργείται από την αλληλεπίδραση μιας από τις ακτίνες laser με ένα ταλαντούμενο κάτοπτρο
- Η κινητικότητα των σωματιδίων σε εφαρμοζόμενο πεδίο έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση μετατόπισης της συχνότητας σε σύγκριση με τη συχνότητα αυτή (320 Hz)
- Η μετατόπιση αυτή δίδει ένα μοναδικό μέτρο του προσήμου του δυναμικού ζ



➤ Phase Analysis Light Scattering (PALS)



- Η ακτίνα αναφοράς δρομολογείται γύρω από την κυψελίδα
- Η διάταξη απόσβεσης (attenuator) ρυθμίζει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτίνας η οποία περνάει μέσα από το δείγμα
- Είναι δυνατή η μέτρηση δειγμάτων μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων

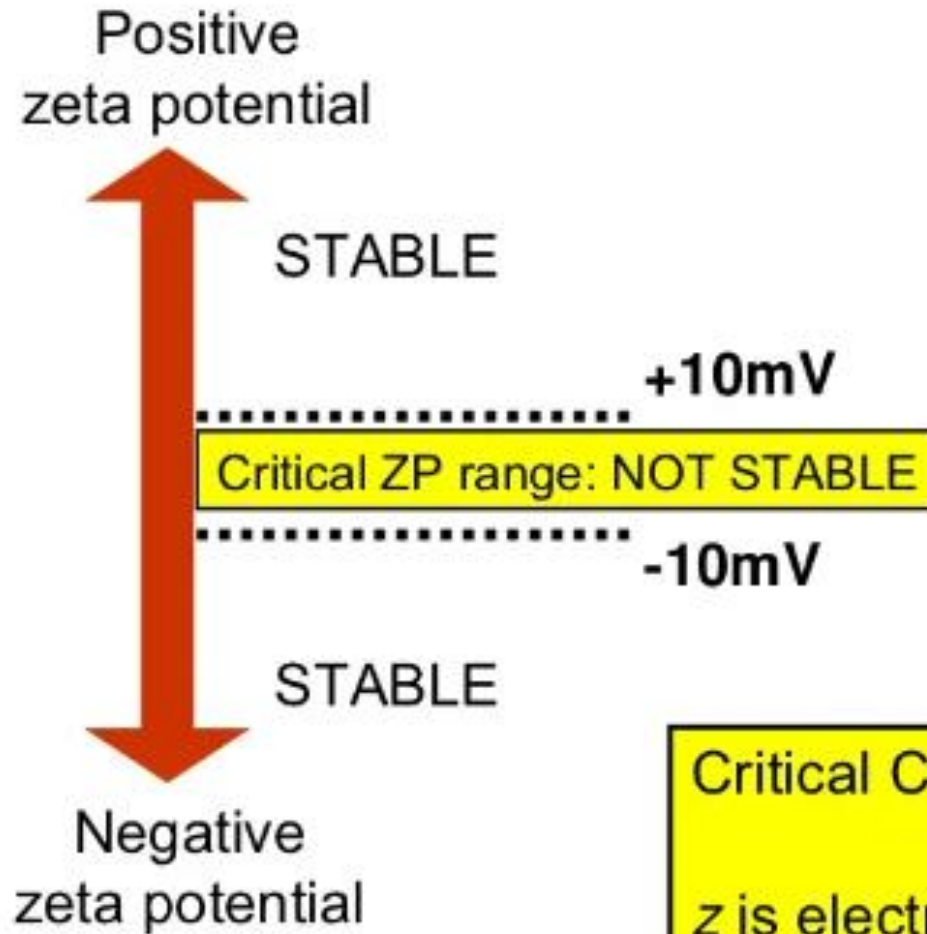
Μέτρηση δυναμικού ζ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

- Η ηλεκτροφόρηση Laser Doppler είναι τεχνική μέτρησης της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων σε ηλεκτρικό πεδίο, με τη χρήση του γνωστού φαινομένου Doppler.
- Το φως που σκεδάζεται από κινούμενο σωματίδιο υφίσταται μετατόπιση συχνότητας

Coagulation in the human blood system

	Numerical "Grade" (arbitrary)	"Degree" of Clump (Observed in Sclera)	Probable ZP of Red Blood Cells (in situ) mV
A low Zeta Potential will cause blood cells to clump together.	0	Absent	-17
	1	Slight	-16
	2	Moderate	-15
	3	Significant	-14
	4	Heavy	-13
	5	Very Heavy	-12
	6	Terminal (death)	-11
	8	Fluid gel (5 min.)	-7
	10	Rigid gel (10 min.)	-7

Zeta potential and stability

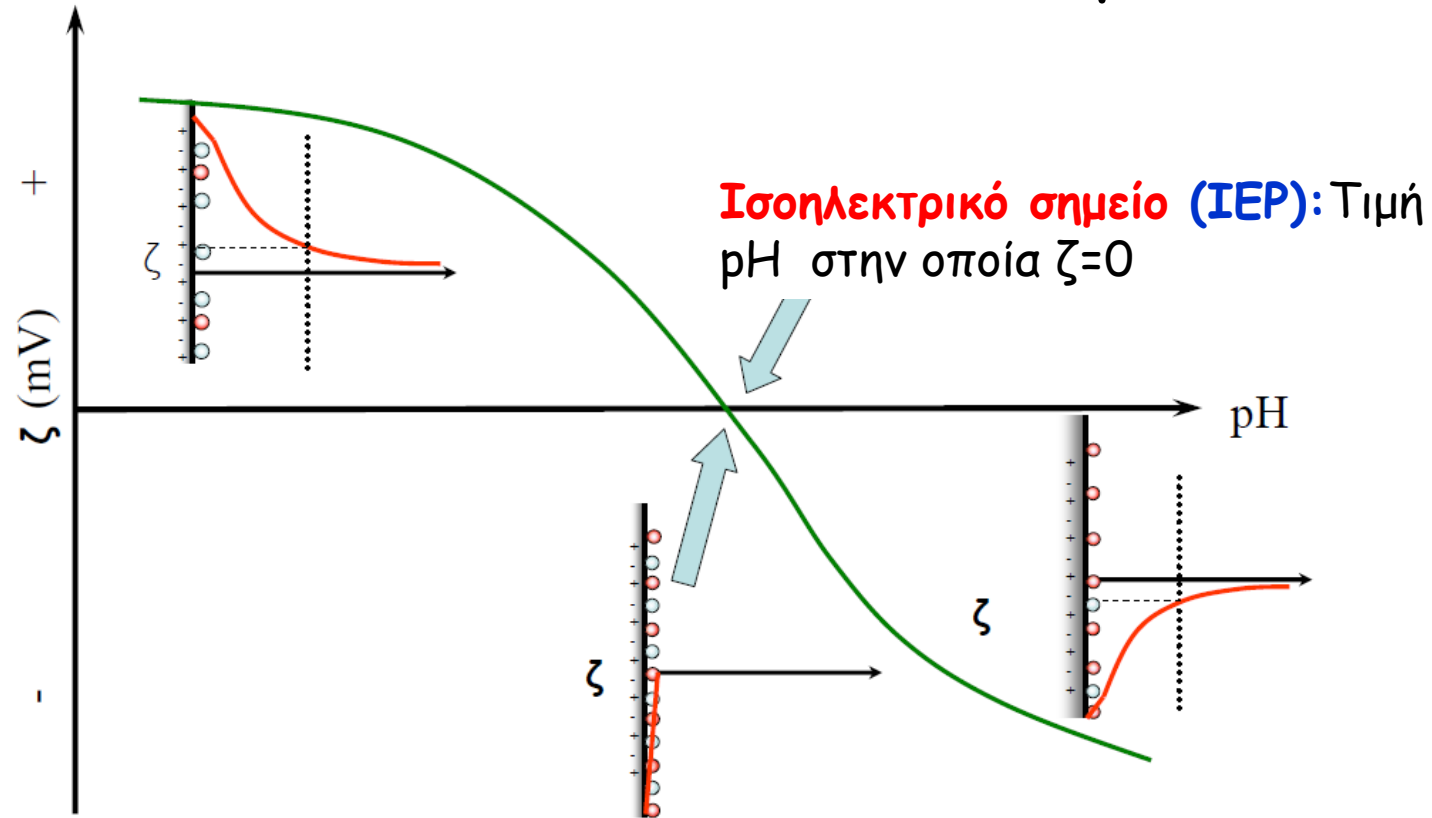


Electrostatic Stabilization

Material	ZP (mV)
O/W emulsions	>15
Polymer Latices	>20
Metal oxides	>40
Metal Sols	>70

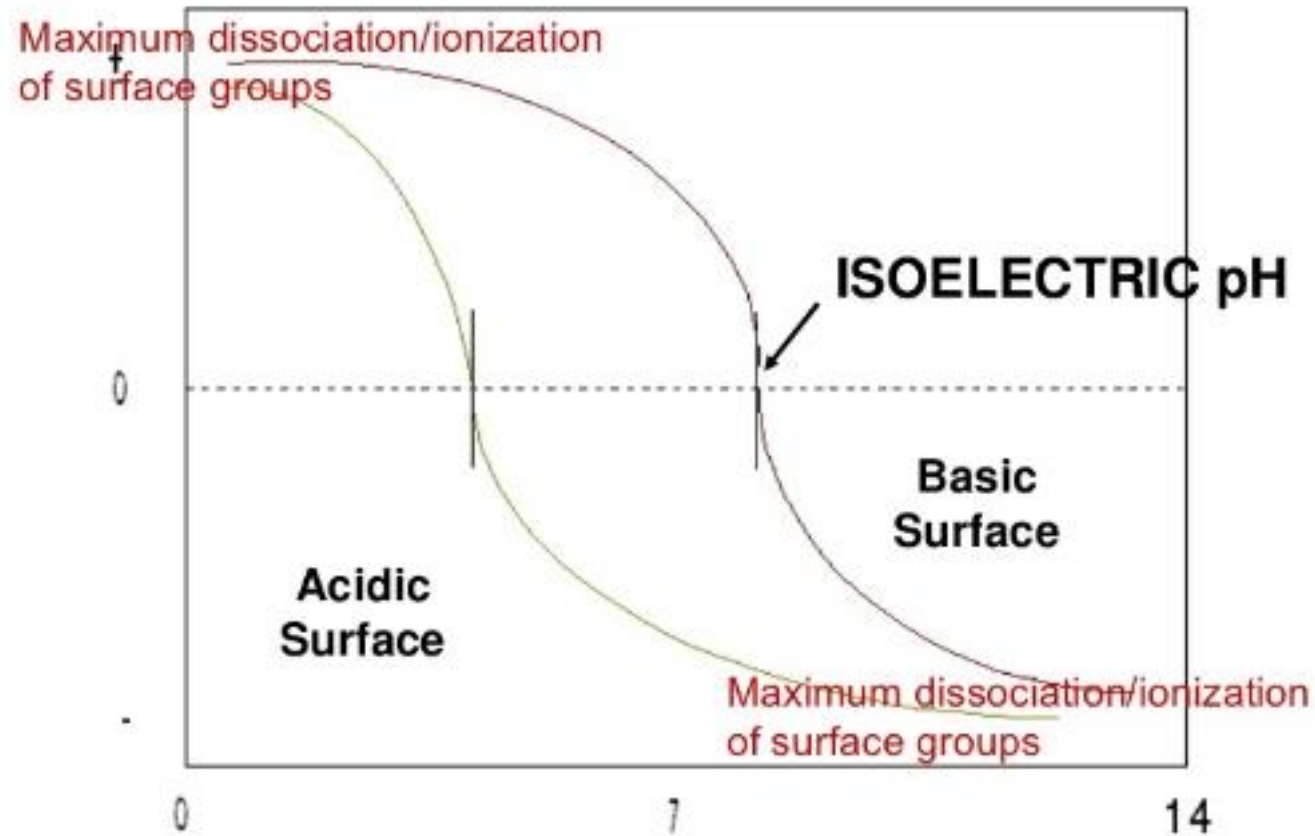
Critical Coagulation Concentration
 $ccc \approx \zeta^4 / z^2$
z is electrolyte *counterion* valence

Δυναμικό ζ: Επίδραση του pH



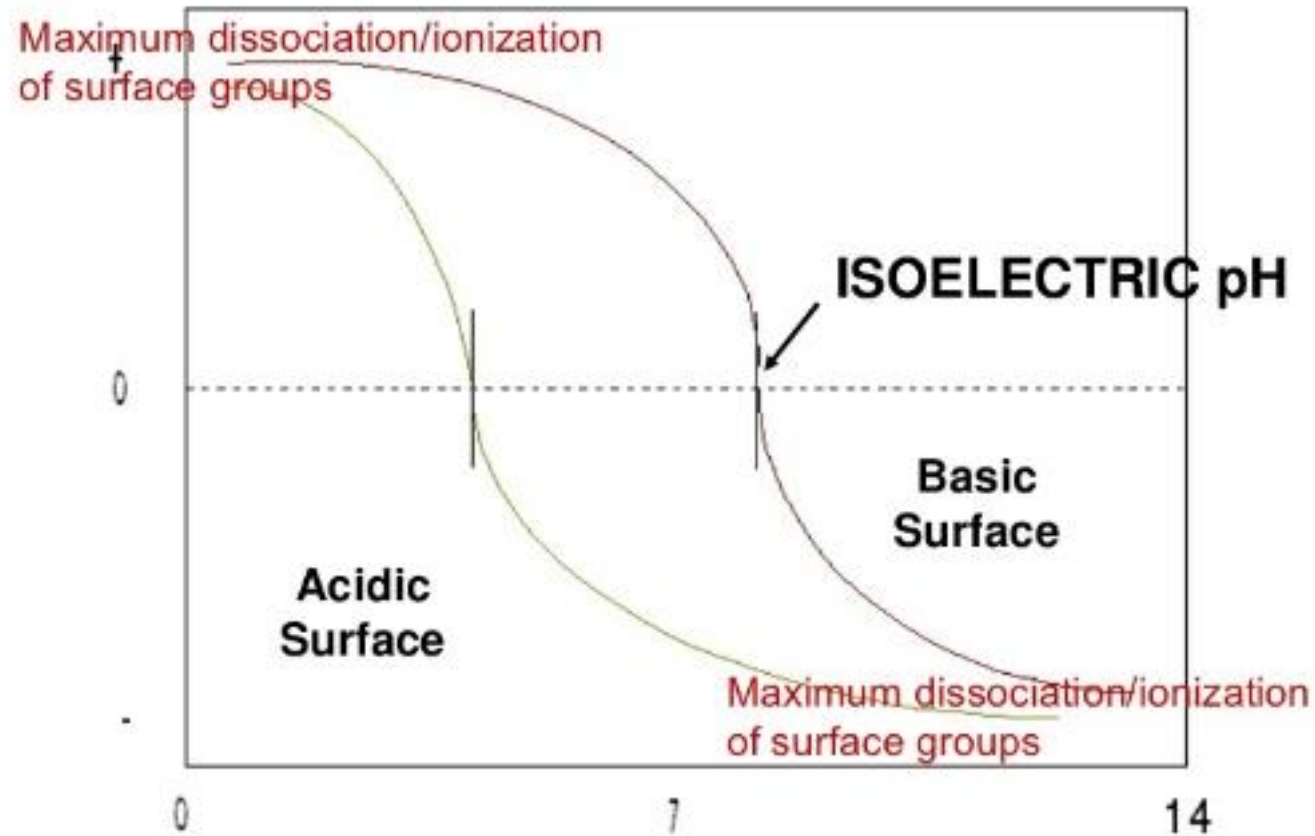
Προσοχή! : Για να έχουν νόημα μετρήσεις του είδους θα πρέπει να διατηρείται η ιοντική ισχύς του συστήματος διασποράς σταθερή!

Effect of pH on Particle Charge



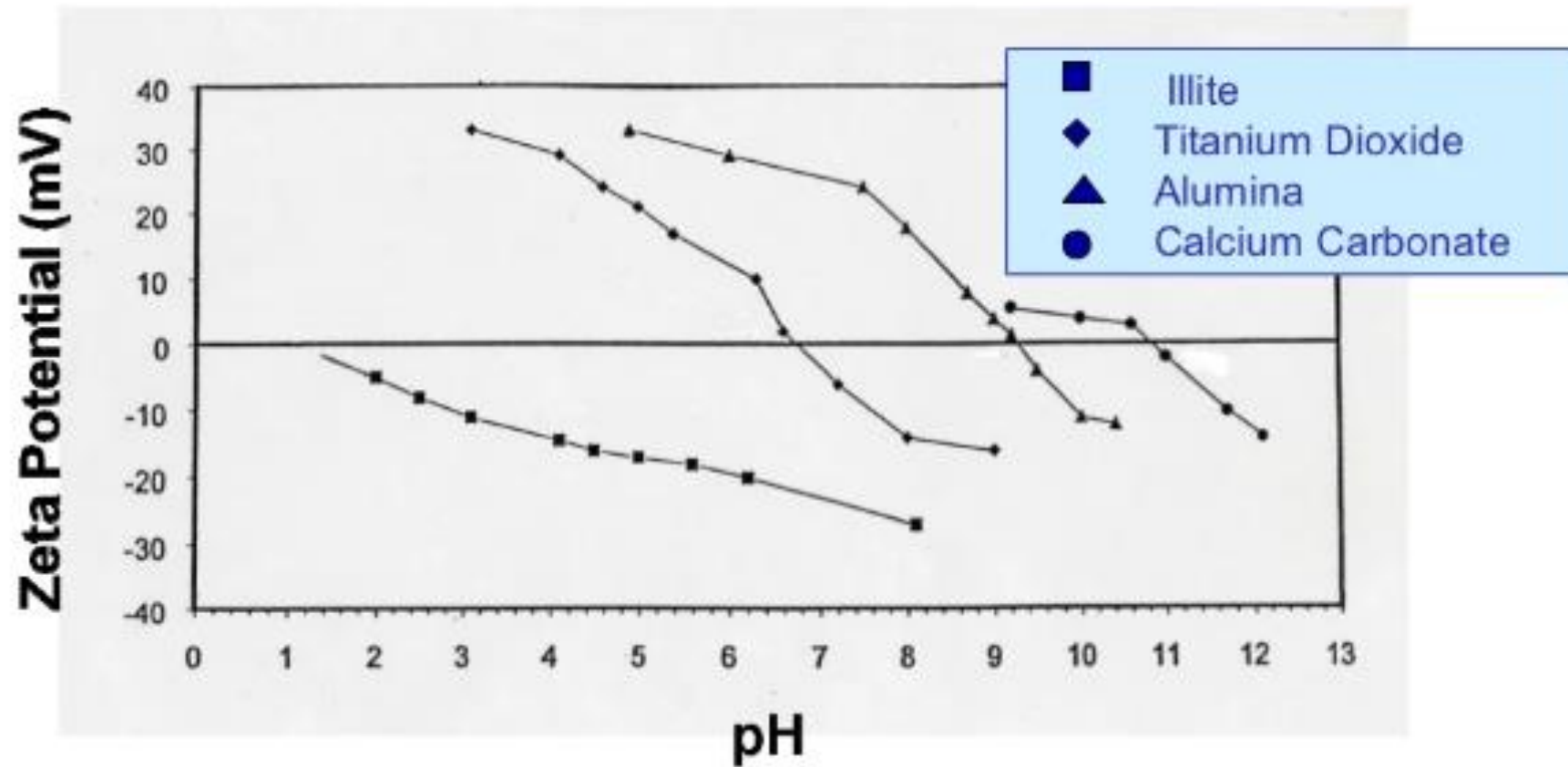
Sign of Zeta potential: $\text{pH}(\text{iep}) - \text{pH}(\text{solution})$

Effect of pH on Particle Charge



Sign of Zeta potential: $\text{pH}(\text{iep}) - \text{pH}(\text{solution})$

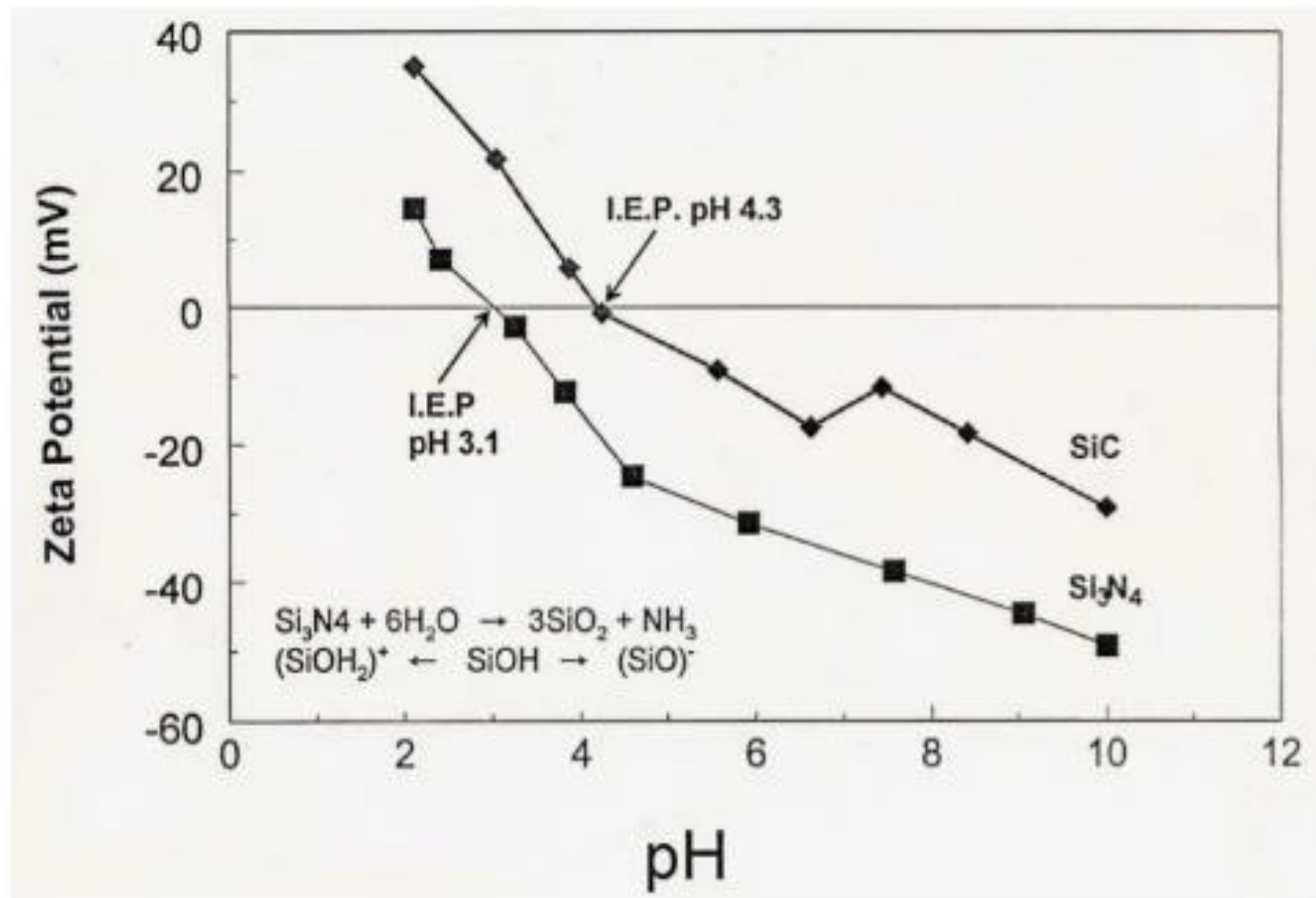
Aqueous Isoelectric Points



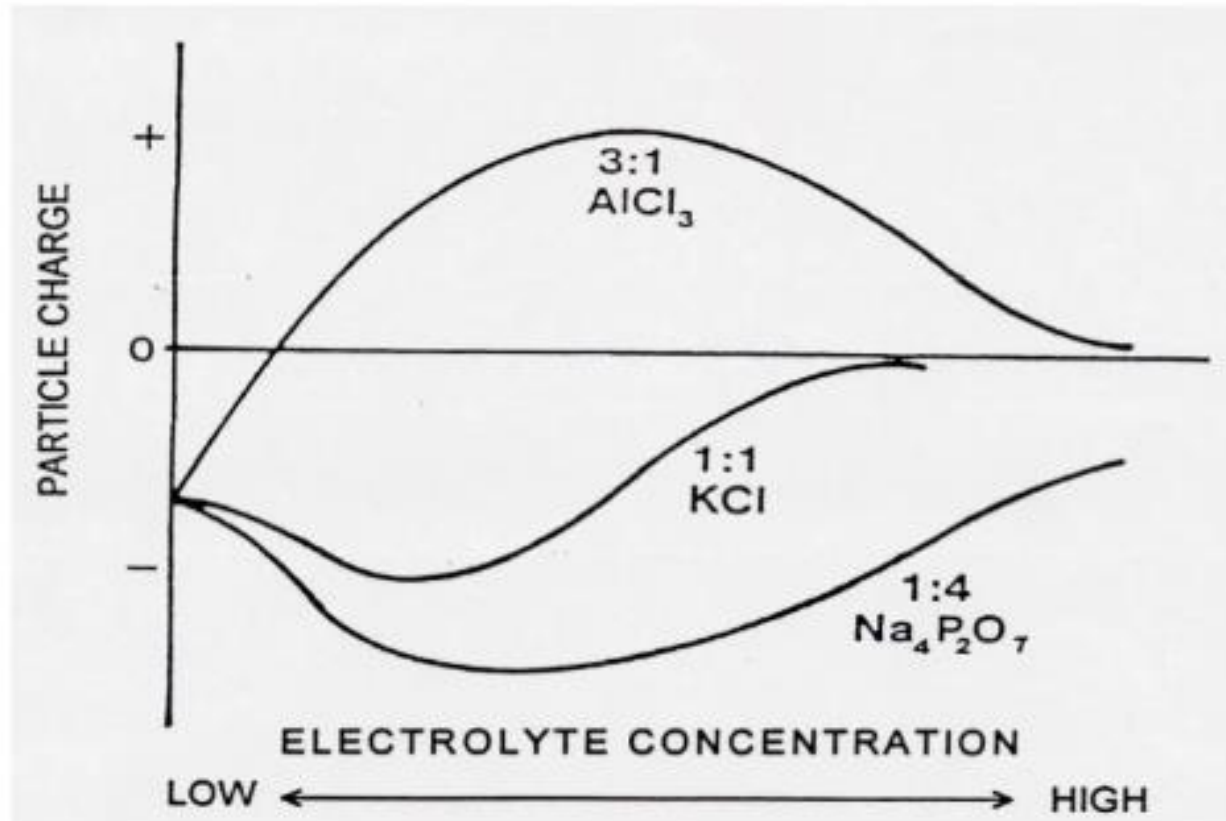
Isoelectric Points of some Oxides

Oxide	pH value of I.E.P.
Silicon Dioxide	2
Manganese Dioxide	3
Zirconium Dioxide	4
Titanium Dioxide (Rutile)	6
Chromium Oxide	7
Iron Oxide	8
Aluminium Oxide	9
Lead Oxide	10
Cadmium Oxide	11
Magnesium Oxide	12

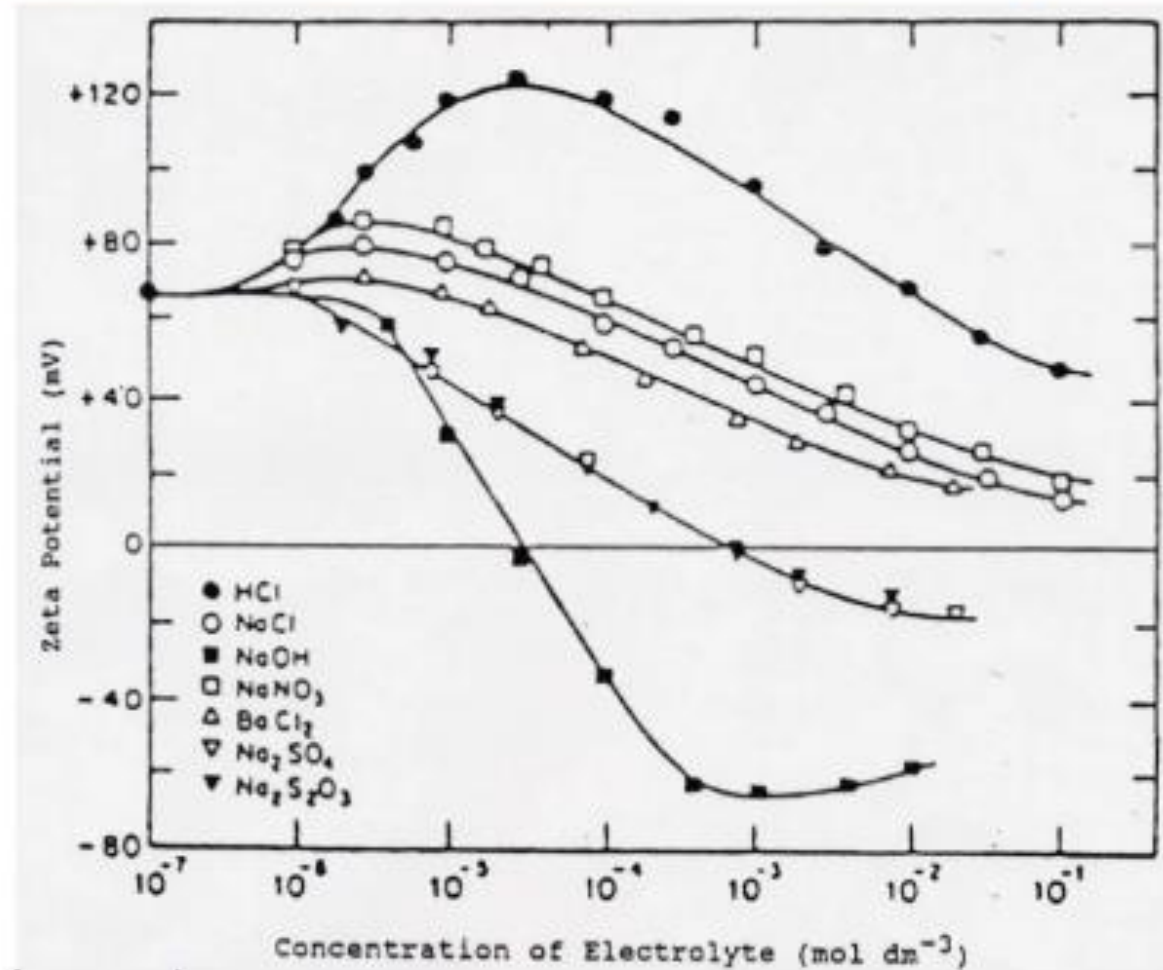
Zeta Potential of Non-oxides



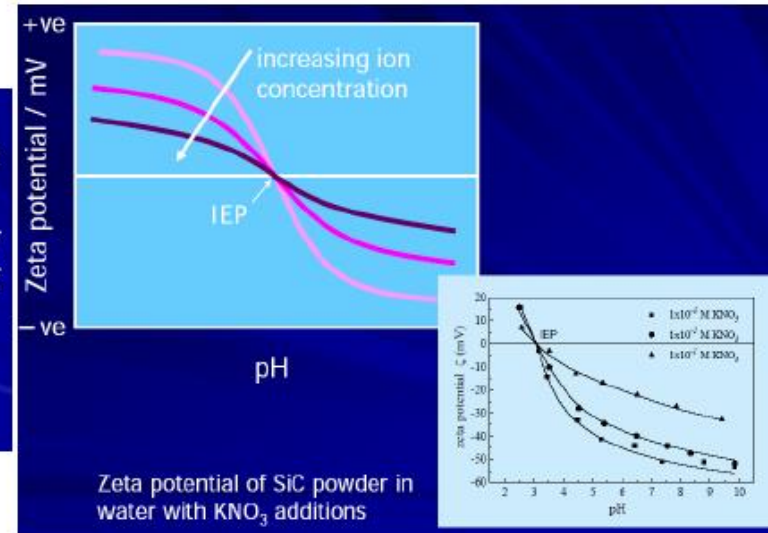
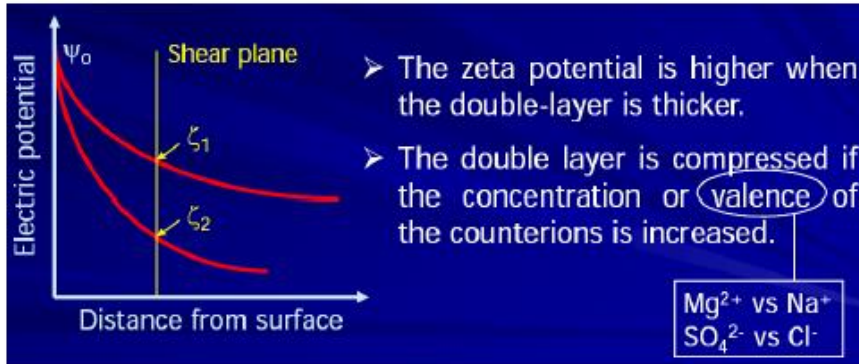
Effect of Electrolyte Concentration on Particle Charge



Zeta Potential of Corundum (Al_2O_3) in Solution of Various Electrolytes

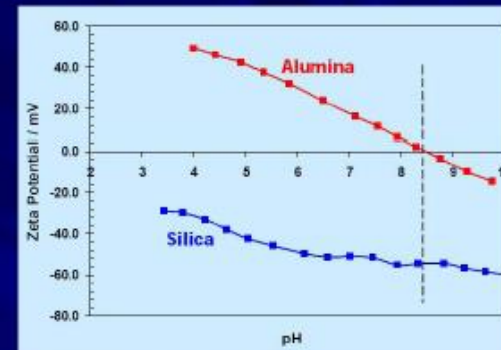


Ισοηλεκτρικό σημείο



Isoelectric Point

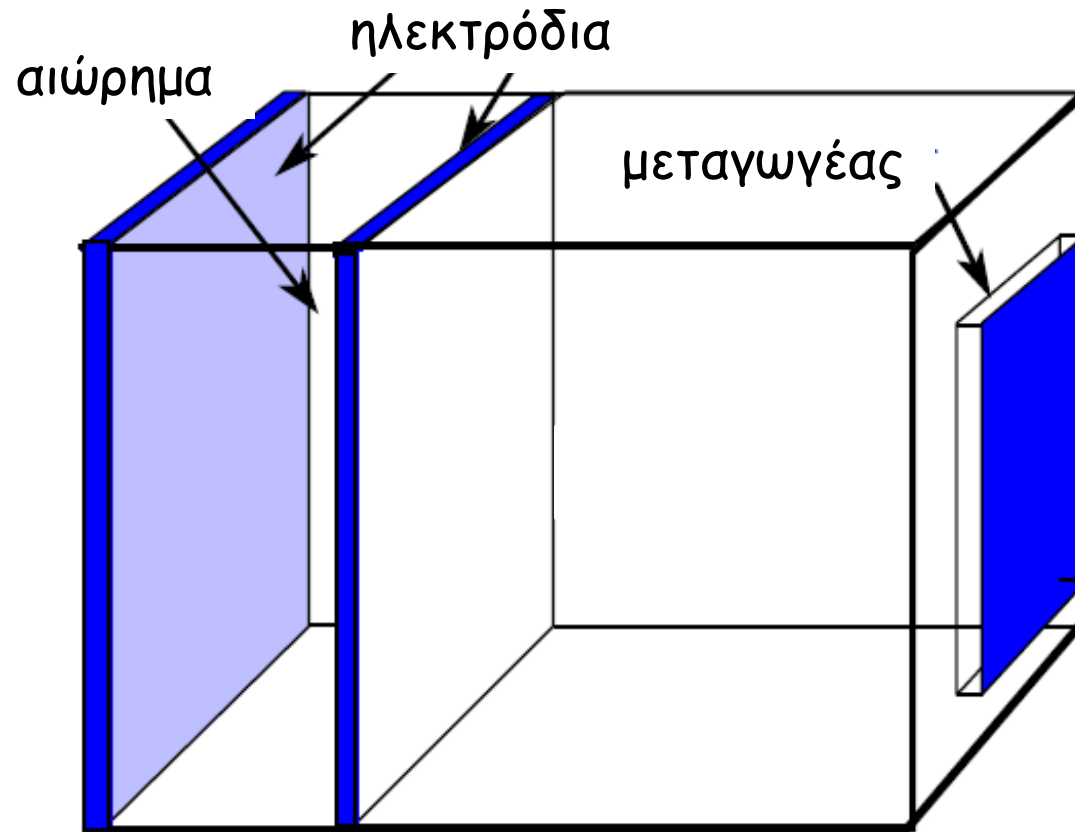
- The pH at which the zeta potential is zero (i.e. where there is no net charge at the slipping plane) is termed the **isoelectric point, IEP**.
- For a charged hydrated surface, changing the pH from the isoelectric point will initially increase the absolute value of the zeta potential and then it will level off due to the compression of the double layer.
- When a polyelectrolyte is adsorbed onto a particle surface, the zeta potential also initially increases rapidly and then more slowly.



Different materials have their IEPs at different pH values. This means that mixtures of powders will coagulate if there are opposite charges on the different particles, e.g. Al_2O_3 and SiO_2 at pH < 8.5.

Ηλεκτροακουστική Μέθοδος Μέτρησης Δυναμικού ζ

Δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου 100 volt/cm
0.2 - 20 MHz



Το ηλεκτρικό πεδίο αναγκάζει τα σωματίδια να ταλαντώνονται με την ίδια συχνότητα. Εντός του αιωρήματος οι ταλαντώσεις αυτές αλληλοσυναιρούνται αλλά κοντά στα ηλεκτρόδια δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο με αποτέλεσμα να δημιουργείται ηχητικό κύμα.

Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (1)

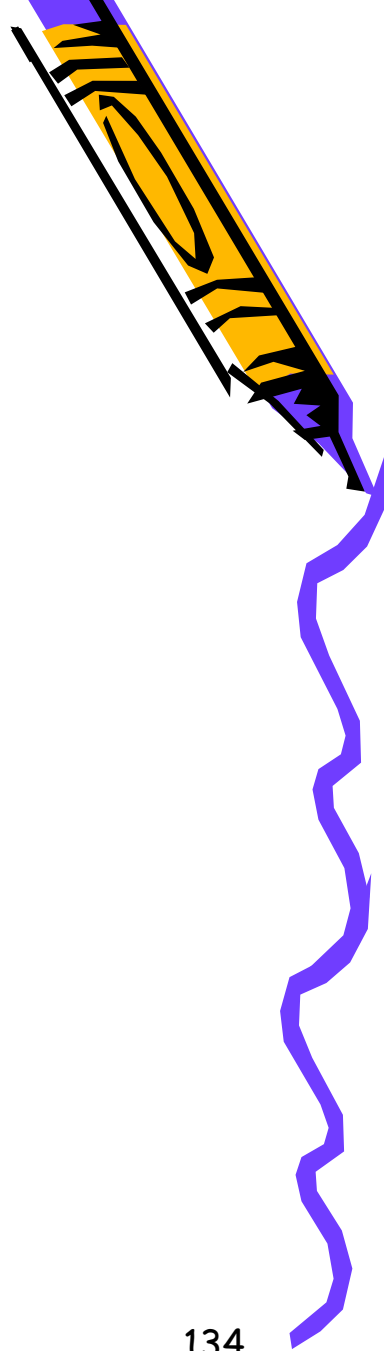
- Εφαρμογή ακουστικών σημάτων υψηλής συχνότητας (μέχρι 15MHz)
- Κίνηση των σωματιδίων και των ιόντων στις διπλοστοιβάδες των με την ίδια συχνότητα - διαφορετικό εύρος κίνησης
- Δημιουργία διπόλων
- Δυναμικό δόνησης διπόλων κολλοειδών σωματιδίων (Colloid vibration potential)
- Εφαρμογή εναλλασόμενου ηλεκτρικού πεδίου δημιουργεί ακουστικά σήματα (πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι) : Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) effect
- Εφαρμογή σε πυκνά και αδιαφανή αιωρήματα (χρώματα, μελάνια, πυκνά αιωρήματα - χαρτοποία, επεξεργασία ορυκτών, κεραμικά)



13/6/2025

Αιωρήματα- Γαλακτώματα

134



Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (1)

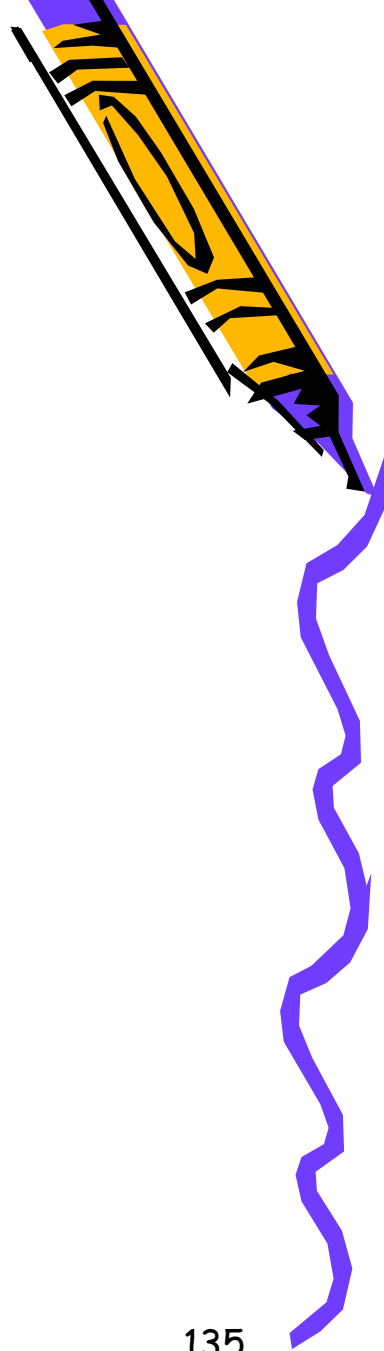
- Εφαρμογή ακουστικών σημάτων υψηλής συχνότητας (μέχρι 15MHz)
- Κίνηση των σωματιδίων και των ιόντων στις διπλοστοιβάδες των με την ίδια συχνότητα - διαφορετικό εύρος κίνησης
- Δημιουργία διπόλων
- Δυναμικό δόνησης διπόλων κολλοειδών σωματιδίων (Colloid vibration potential)
- Εφαρμογή εναλλασόμενου ηλεκτρικού πεδίου δημιουργεί ακουστικά σήματα (πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι) : Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) effect
- Εφαρμογή σε πυκνά και αδιαφανή αιωρήματα (χρώματα, μελάνια, πυκνά αιωρήματα - χαρτοποία, επεξεργασία ορυκτών, κεραμικά)



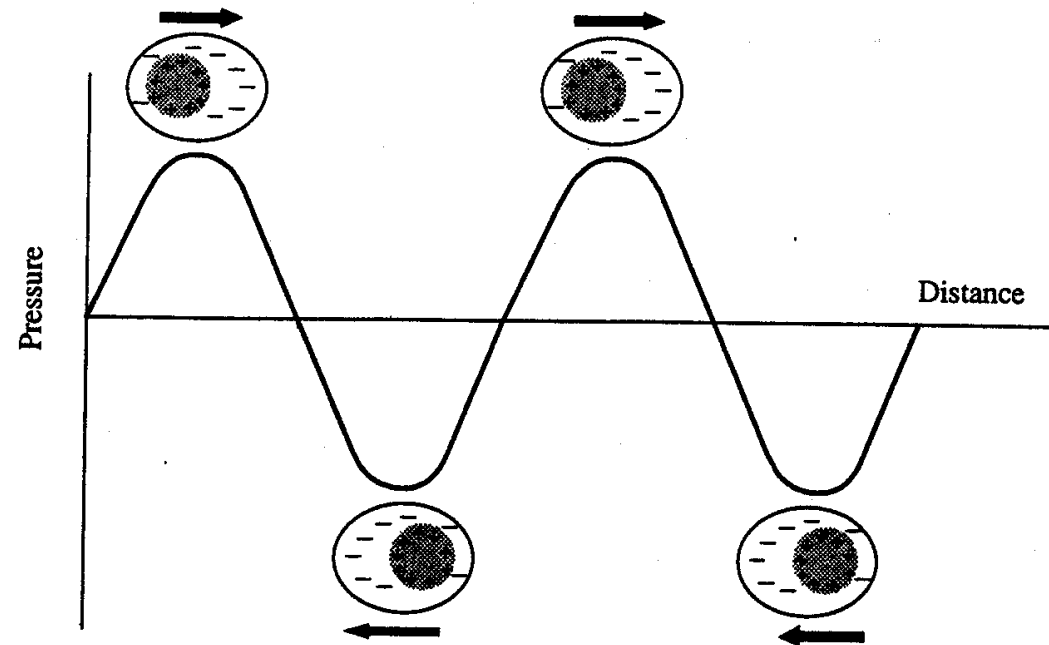
13/6/2025

Αιωρήματα- Γαλακτώματα

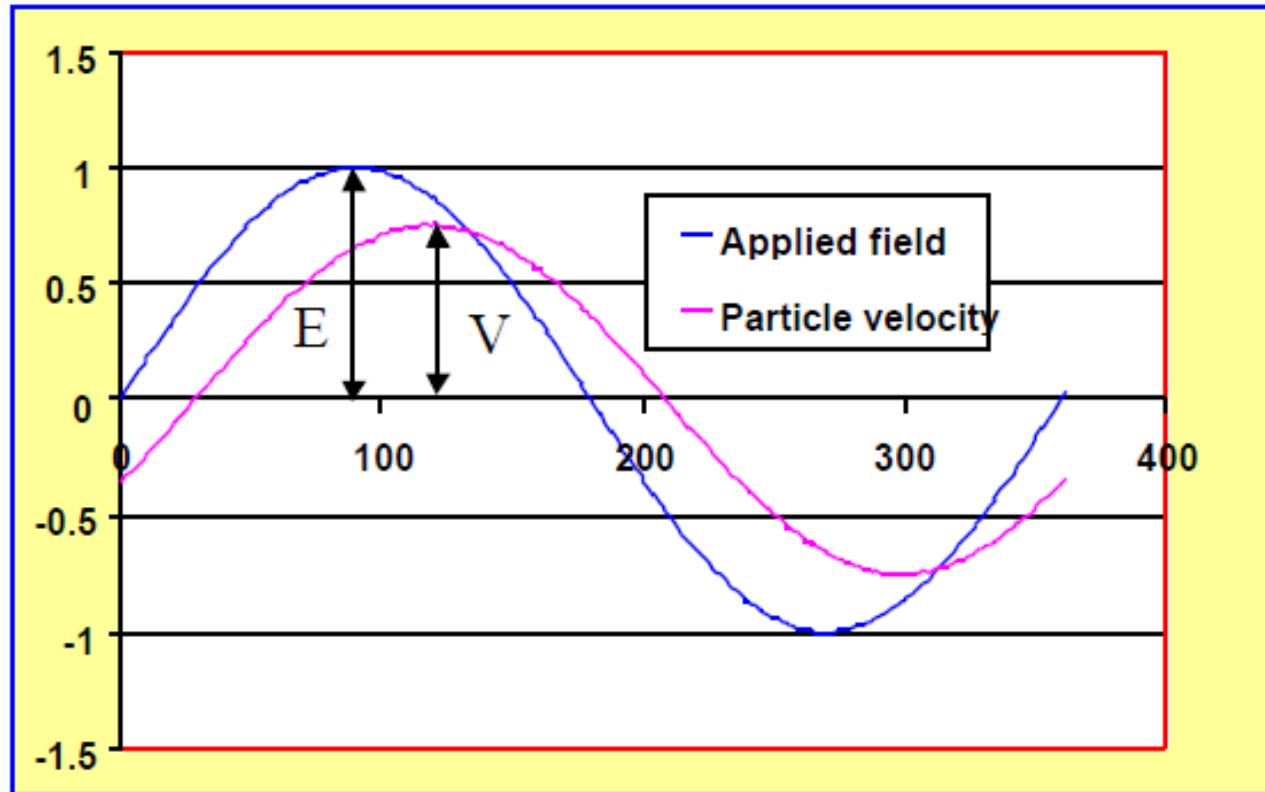
135



Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (2)



- Μέτρηση της διαφοράς φάσης
- Προσδιορισμός του μέσου μαζικού μεγέθους των σωματιδίων
- Εκτίμηση του φορτίου του σωματιδίου



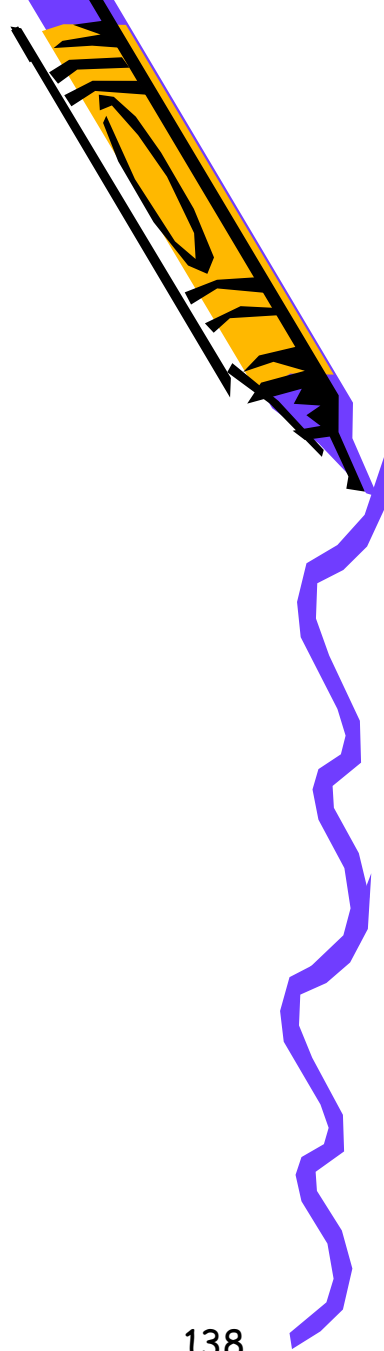
Η ταχύτητα του σωματιδίου, V , στην περίπτωση αυτή έχει διαφορά φάσης σε σχέση με το πεδίο E κατά περίπου 30°

Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (3)

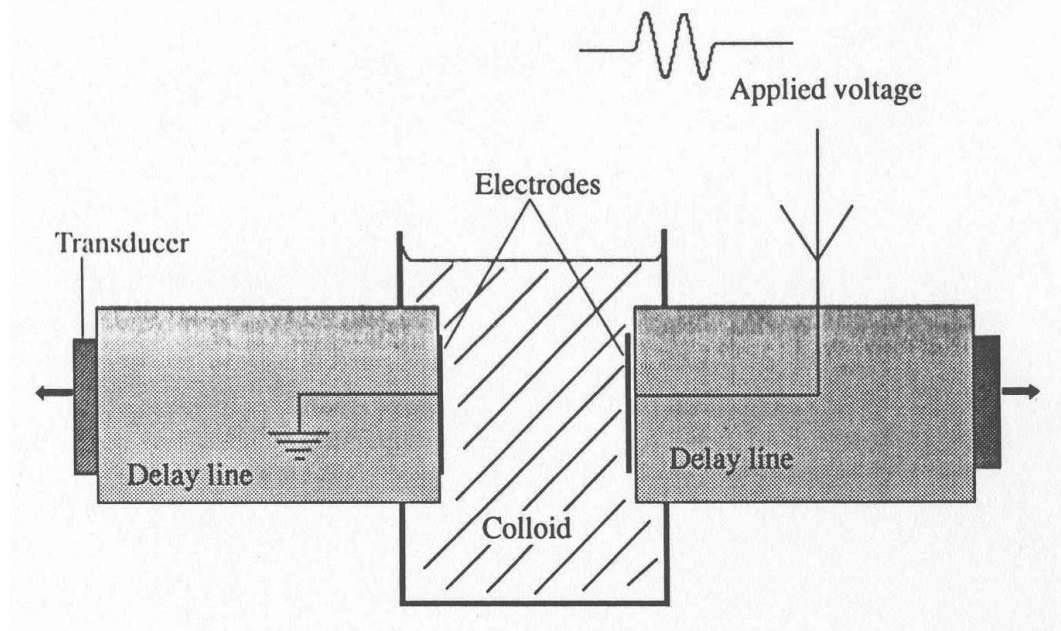
- Το μέγεθος του δυναμικού δόνησης είναι ανάλογο της κινητικότητας των σωματιδίων
- Προσδιορισμός της δυναμικής κινητικότητας
- Για σωματίδια μεγαλύτερα από $0.1\mu\text{m}$, η κινητικότητα είναι συνάρτηση της συχνότητας
- Προσδιορισμός της κατανομής της κινητικότητας και του μεγέθους των σωματιδίων
- Τροποποιημένη εξίσωση Smoluchowski (δυναμική κινητικότητα)

$$\mu_d = (\epsilon\zeta/\eta)G(\omega a^2 / \nu)$$

ν : κινηματικό ιξώδες $= \eta/\rho$, a : ακτίνα σωματιδίου,
 G : συντελεστής για δυνάμεις αδρανείας, ω
συχνότητα κύματος



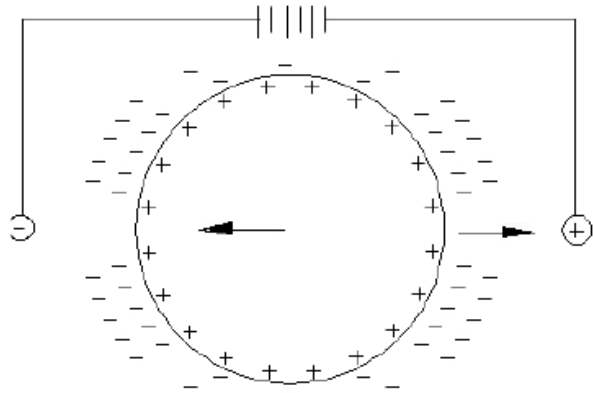
Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (4)



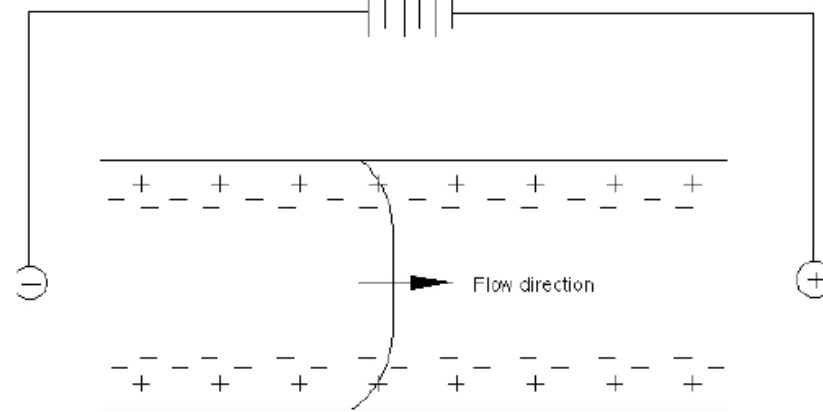
- Φαινόμενο ESA [Ηλεκτροακουστικό φαινόμενο](τροποποιημένη τεχνική)
- Πλεονεκτήματα :
 - Πυκνά και/ή Αδιαφανή δείγματα
 - Δεν χρειάζεται αραιώση των δειγμάτων
 - On-line μετρήσεις



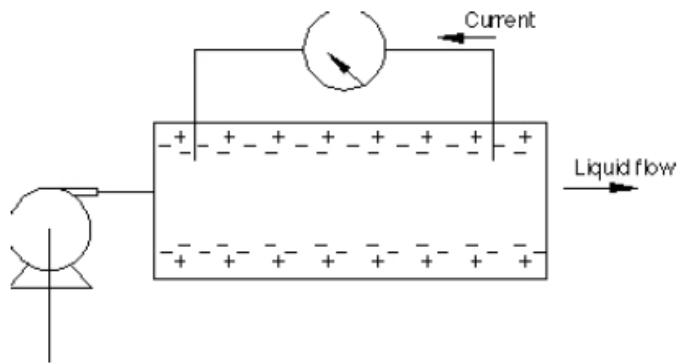
ΣΥΝΟΨΗ-ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ



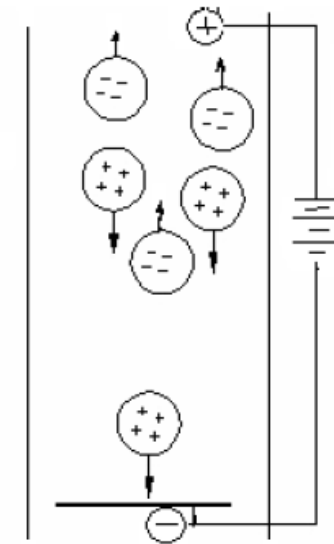
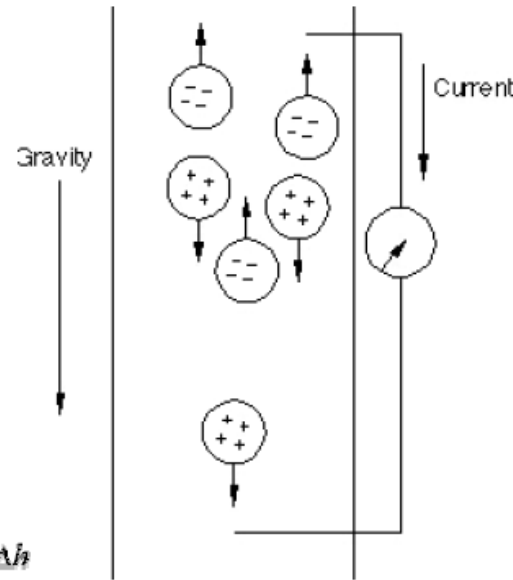
Ηλεκτροφόρηση



ηλεκτροώσμωση



Δυναμικό ροής



$$U_{sed} = C \cdot \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot \zeta \cdot N}{\eta \cdot \kappa} \cdot V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot \Delta h$$

Δυναμικό καθίζησης και ηλεκτροεναπόθεση

Σε μια διασπορά, τα ομόσημα φορτισμένα
σωματίδια απωθούνται ηλεκτροστατικά

Υπάρχουν και ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους!
(δυνάμεις van der Waals)

Στη συνολική δυναμική ενέργεια ενός συστήματος δύο σωματιδίων ενός αιώρηματος συνεισφέρουν:

$$V_a \propto \frac{1}{r^6}$$

1. Ελκτικές δυνάμεις (κυρίως δυνάμεις van der Waals), και η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια είναι V_a . Οι δυνάμεις αυτές, είναι σημαντικές μόνο σε πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων

2. Απωστικές δυνάμεις (ηλεκτροστατικές) και η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια είναι V_R . (Νόμος Coulomb).

$$V_R \propto \frac{1}{r^2}$$

Η βασικότερη διαφορά μεταξύ ελκτικών και απωστικών δυνάμεων είναι η **εξάρτησή τους από την απόσταση**.

$$V_{\alpha} = -\frac{A}{12\pi H^2} \quad (1 \text{ cm}^2)$$

Η σταθερά Hamaker, A , είναι της τάξεως μεγέθους $10^{-14} - 10^{-11} \text{ erg}$ και συνήθως παίρνει τιμές μεταξύ $10^{-13} - 10^{-12} \text{ erg}$.

Τιμές σταθεράς Hamaker για κολλοειδή σε νερό
(μονάδες 10^{-20} J , $1 \text{ kT} = 10^{-20} \text{ J}$)

Μέταλλα	10 - 20
Αδάμας	~ 14
Ιοντικοί κρύσταλλοι	
(AgI, Fe ₂ O ₃)	2 - 4
Silica	0.3 - 0.9
Πολυμερή latex	0.2 - 2.5
Οργανικά υγρά	0.08 - 1.8

Συνδυασμός ελκτικών (van der Waals) και απωστικών (ηλεκτροστατικών) δυνάμεων

Θεωρία DLVO

DLVO - Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek

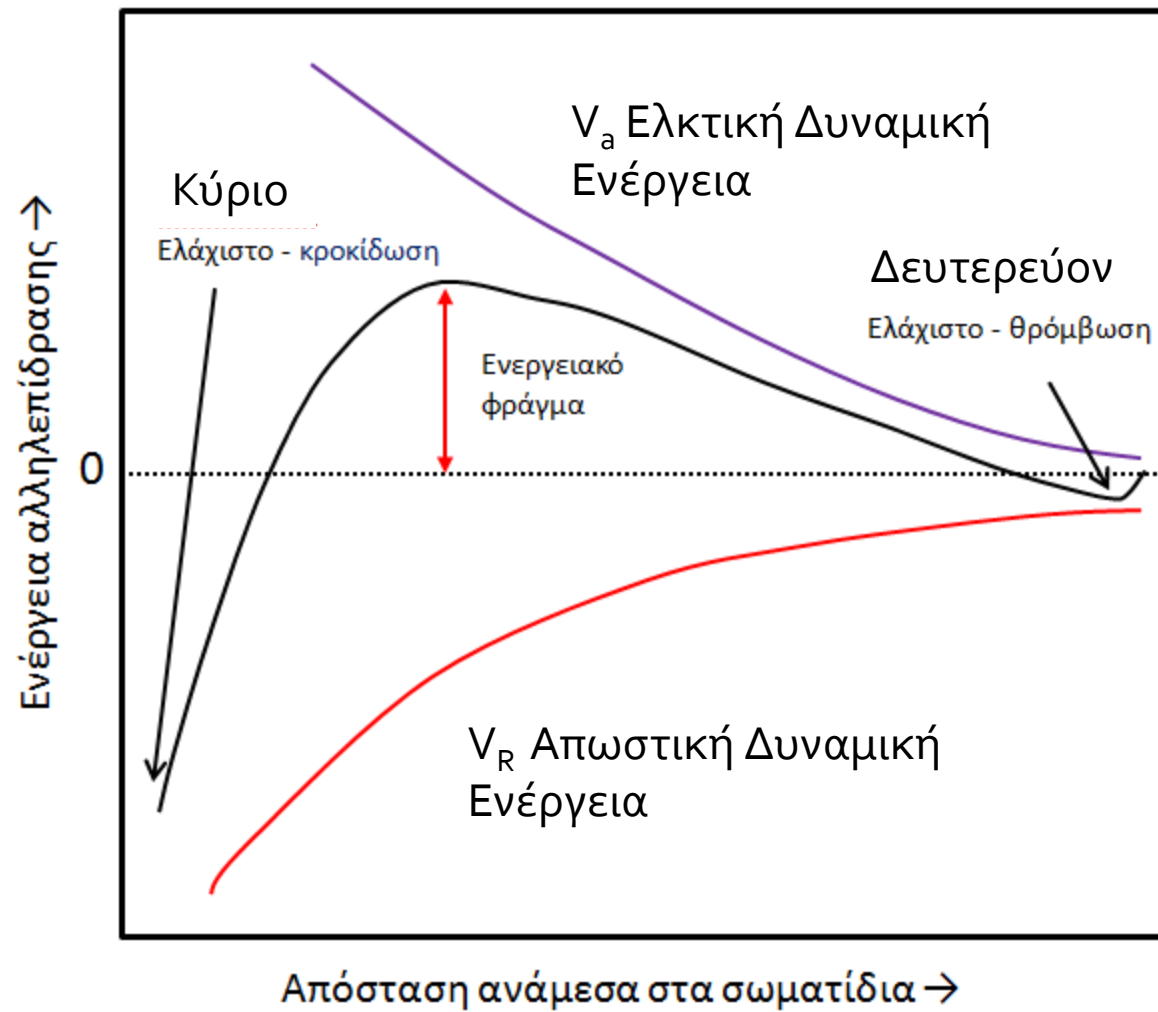
Η ολική ενέργεια ενός συστήματος σε διασπορά βάσει των ελκτικών αλληλεπιδράσεων και των απωστικών μεταξύ των “ηλεκτρικών διπλοστιβάδων” οι οποίες θωρακίζονται από τα ιόντα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, είναι:

$$U(x) = -\frac{Aa}{12H} + \frac{64\pi kT a n \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa H)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right)$$

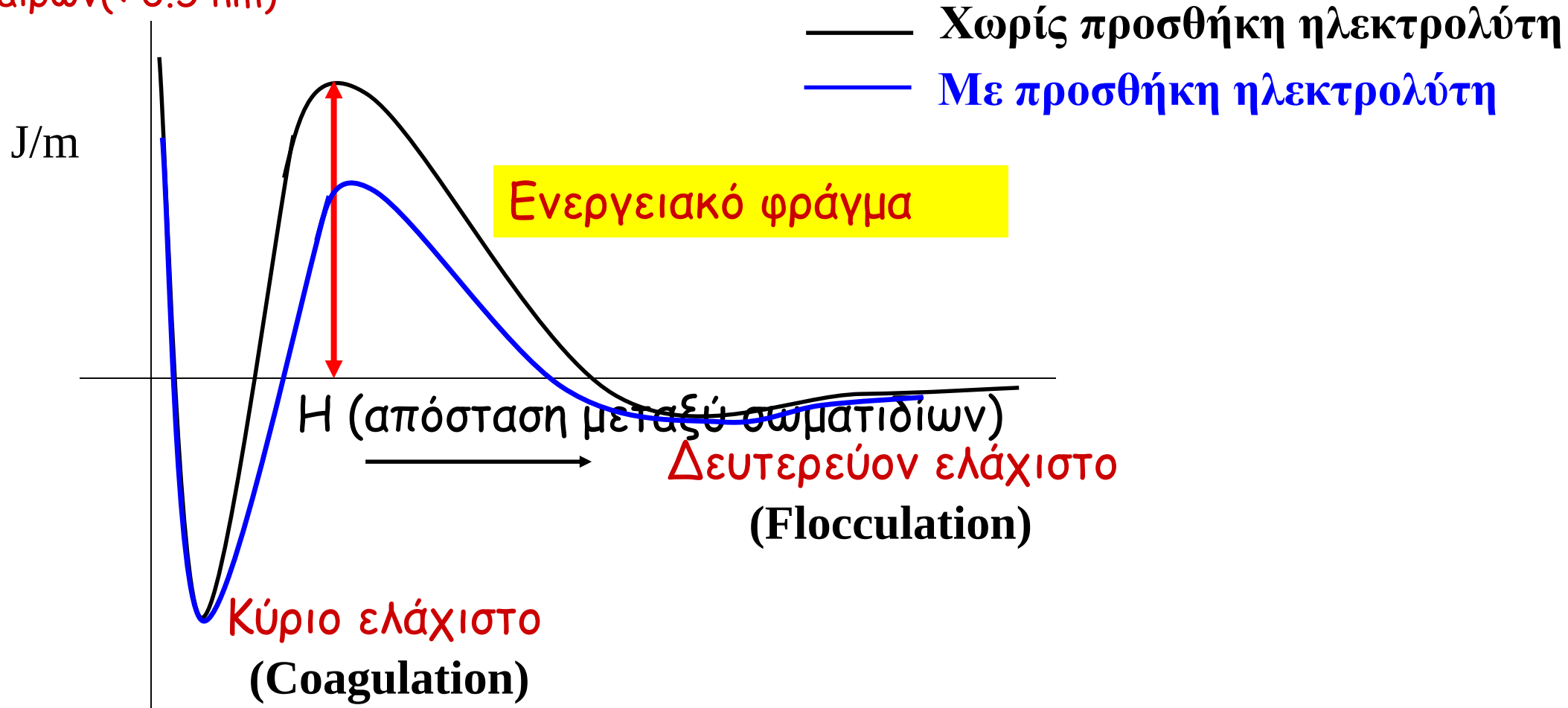
Van der Waals
(Συνεισφορά στις
έλξεις)

Electrostatics
(Συνεισφορά των
απώσεων)



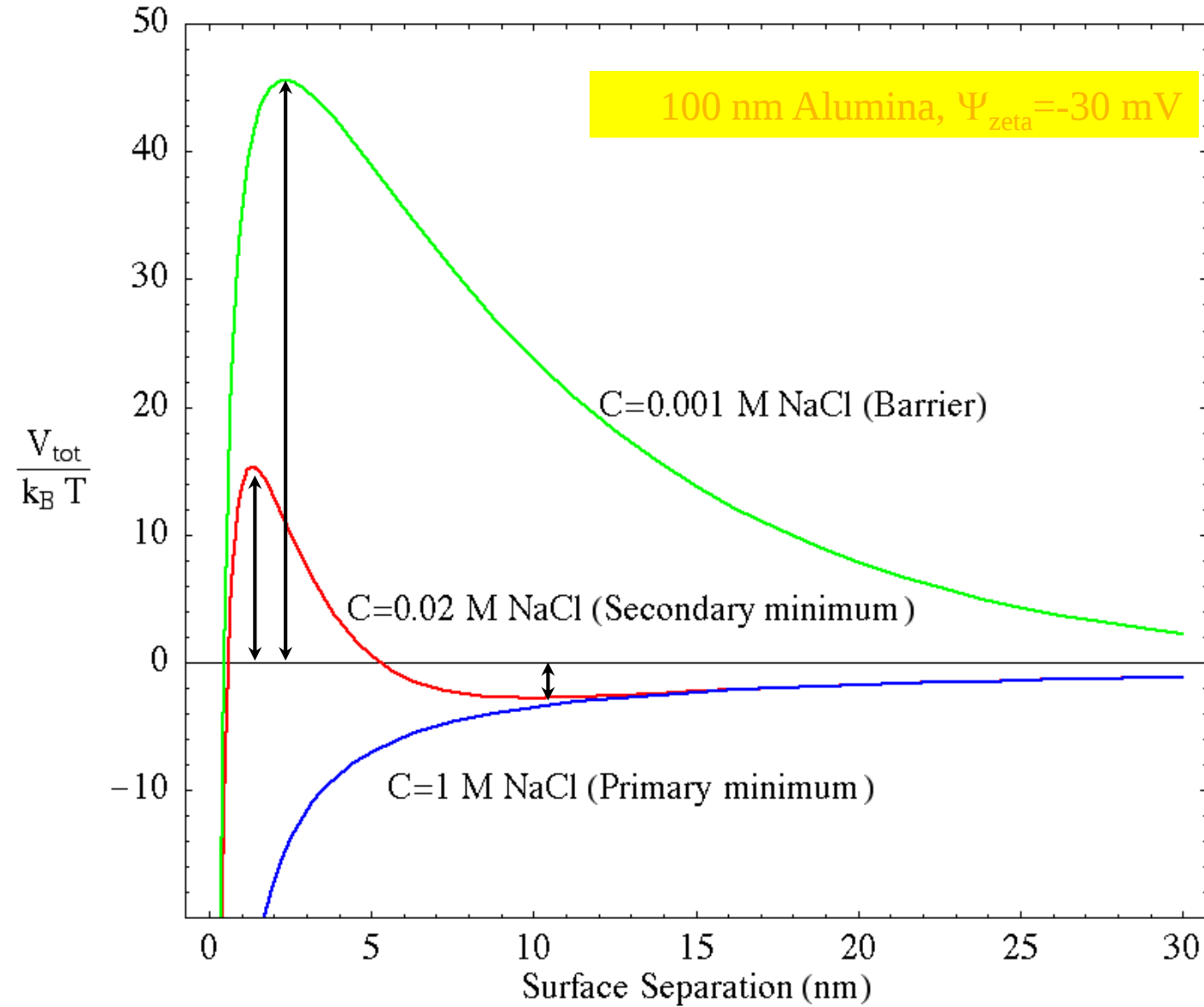
Επίδραση της παρουσίας ηλεκτρολύτη

Άπωση ανελαστικών
σφαιρών (< 0.5 nm)



Η προσθήκη ηλεκτρολύτη μειώνει το ενεργειακό φράγμα το οποίο οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις. Με ποιο τρόπο;

Πραγματικό σύστημα



Η επίδραση της προσθήκης ηλεκτρολύτη

Η προσθήκη ηλεκτρολύτη μειώνει το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας θωρακίζοντας το φορτίο των σωματιδίων

Μειώνει το ενεργειακό φράγμα (ενδεχομένως θα προκαλέσει συσσωμάτωση-ισχυρή)

Αυξάνει επίσης την απόσταση στην οποία αντιστοιχεί το δευτερεύον ελάχιστο (ευνοεί τη χαλαρή συσσωμάτωση)

Αυξανομένης της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη, μειώνεται το κ^{-1} (ή μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απώσεις), στην κρίσιμη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στην οποία $U(x) = 0$

Ο ρόλος της συγκέντρωσης και του είδους του ηλεκτρολύτη

$$-\frac{A\alpha}{12H} + \frac{64\pi kT\alpha C\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa H) = 0$$

H: Απόσταση διαχωρισμού στην κρίσιμη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Στην κρίσιμη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, $\kappa H = 1$.

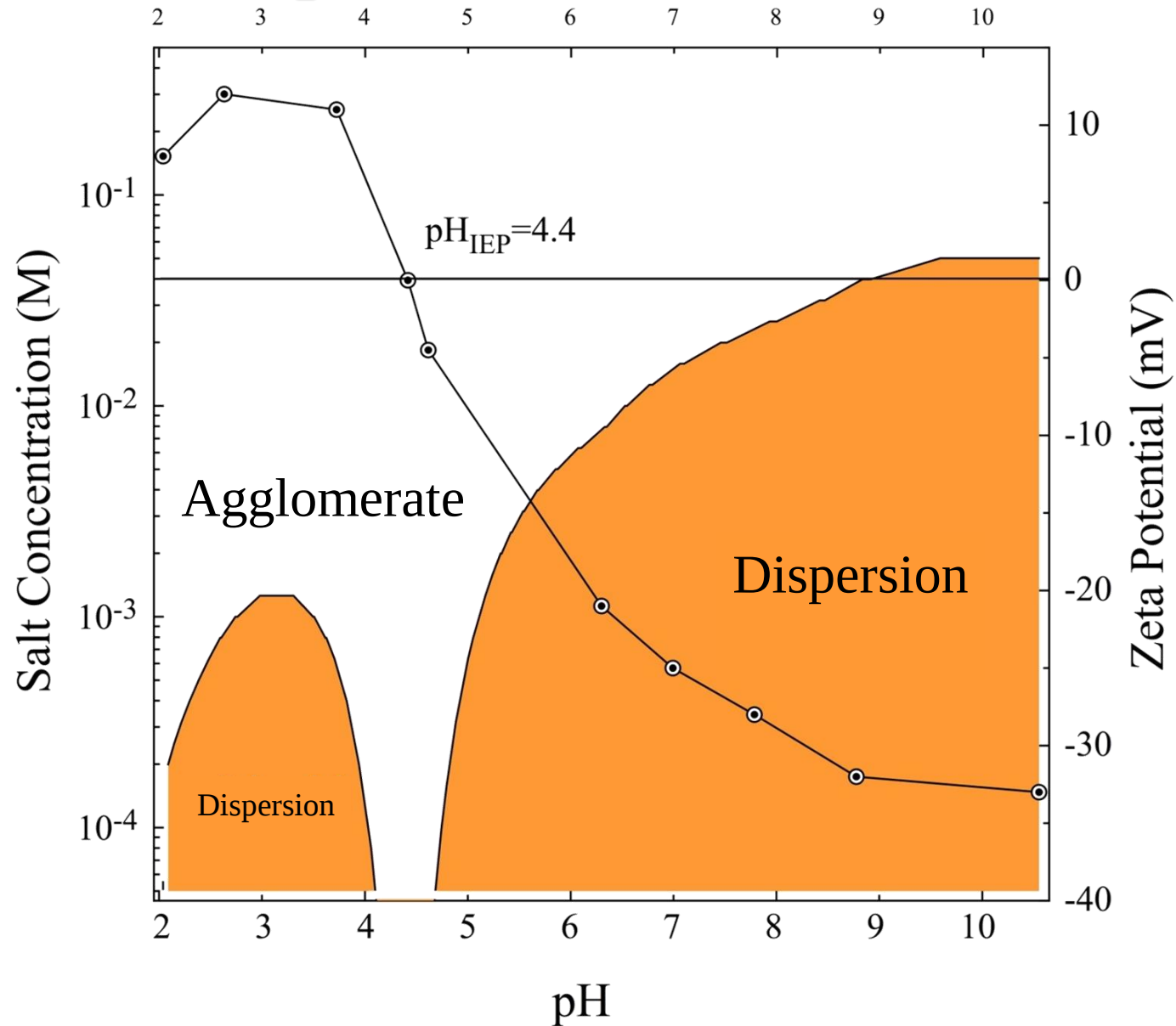
Με απλοποίηση:

$$C \propto \frac{1}{Z^6}$$

Κανόνας Schultze - Hardy :

Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, η οποία απαιτείται για την ταχεία συσσωμάτωση, είναι αντιστρόφως ανάλογη του φορτίου του κατιόντος

pH and Salt Concentration Effect



Stability diagram for Si_3N_4 particles as produced from calculations (IEP 4.4) assuming 90% probability of coagulation for solid formation.

Calculation of zeta-potentials from electrokinetic data

N. Spanos, P.G. Klepetsanis and P.G. Koutsoukos

Encyclopedia of Surface and Colloid Science

Marcel Dekker 2002