

LS 13320 XR – Analizator pomiaru wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej

Przygotowanie próbki podstawą sukcesu!

*Bill F. Bars, Edgar Martinez, Hans Norbert Grzeski**

Najważniejsze przy dokonywaniu dokładnego pomiaru rozkładu danego materiału jest odpowiednie przygotowanie próbki. Dlaczego? W zależności od tego, jaka jest wielkość cząstek, ich kształt, skład chemiczny i wiele innych właściwości fizycznych, cząstki mogą zachowywać się inaczej.

Zasady postępowania są proste: należy z całej populacji wyselekcjonować próbę reprezentatywną dla całości materiału, dokonać analizy, a następnie sformułować wnioski z badania. Ale nawet przy użyciu najdokładniejszego analizatora na rynku (a za taki uważany jest obecnie analizator rozkładu wielkości cząstek LS 13 320 XR) otrzymamy niedokładny i niepewny wynik, jeśli próbka zostanie niewłaściwie przygotowana.

Dla przykładu: uzyskanie poprawnego wyniku nie jest możliwe, gdy pobrana do pomiaru próbka nie jest reprezentatywna dla danej partii materiału, jeśli powstają w niej duże aglomeraty, cząstki unoszą się na powierzchni, zlepiają albo gdy próbka ulega rozpuczeniu.

W rezultacie otrzymamy wynik o niewielkiej wartości, który wpłynie na nasze decyzje co do kolejnych czynności, a te mogą okazać się nieadekwatne i narazić nas na zbędne koszty.

Wprowadzenie

Wybór odpowiedniego sposobu przygotowania próbki zależy od typu materiału, który ma zostać zmierzony. Inaczej mówiąc, do rodzaju danej próbki należy dopasować odpowiednią metodę dyspersyjną. Podczas wykonywania pomiarów musimy pamiętać o 3 nadrzędnych celach:

CEL 1: Uzyskać wynik, który jest modelowy dla danej próbki;

CEL 2: Osiągać powtarzalne wyniki na tym samym materiale, na tym samym sprzęcie, obsługiwany przez tego samego operatora;

CEL 3: Uzyskać odtwarzalność na podobnych urządzeniach w innych lokalizacjach obsłu-

giwanych przez różnych operatorów.

Jaką metodę dyspersyjną wybrać? Mierzyć materiał w dyspersji ciekowej czy powietrznej?

Chcąc przeprowadzić pomiar nowej próbki musimy najpierw zdecydować, czy zmierzyć ją „na sucho” czy „na mokro”. Decyzja ta zależy między innymi od końcowego przeznaczenia próbki. Jeżeli produkt ma być używany i przechowywany w formie suchej, to bardziej właściwa będzie analiza „na sucho”.

1. Przy analizie na sucho w dyspersji powietrznej bierzemy pod uwagę:

a. Suche proszki występujące w wielu branżach; np. żywność i napoje, chemia, materiały budowlane, biotechnologia, biofarmacja, itp.;

b. Rozkład wielkości cząstek w zakresie od 0,4 do 3000 μm ;
c. Cząstki łatwo osypujące się lub zwarte, łatwo dyspergowalne w powietrzu;



Ilustracja 1. LS 13 320 XR z przystawką do dyspersji suchych proszków „Tornado”



Metoda	Szacunek		
	Względne odchylenie standardowe (%)	Maksymalny błąd (%)	Efektywność (%)
Usypywanie stożka – ćwiartowanie próbki	6,81	22,7	0,01
Pobieranie łyżeczką	5,14	17,1	0,02
Pobieranie stołowe	2,09	7,0	0,13
Rozdzielanie na zsuwni	1,01	3,4	0,56
Obrotowy separator próbek	0,13	0,42	36,3

- d. Cząstki luźno związane między sobą (nie podlegające siłom van der Waalsa¹⁾);
- e. Jaka jest minimalna kruchość materiału;
- f. Czy finalnie materiał będzie wykorzystywany w formie suchej;
- g. Przygotowanie próbek i wybór metody poboru próby reprezentatywnej.

2. Przy analizie na mokro w dyspersji ciekowej bierzemy pod uwagę:

- a. Materiały mokre i potencjalnie suche (wilgotne proszki) występujące w wielu branżach; np.: żywność i napoje, chemia, materiały budowlane, biotechnologia, biofarmacja, itp.;
- b. Rozkład wielkości w zakresie 0,01 - 2000 µm;
- c. Lepkie proszki – gdy cząstki są mocno związane ze sobą (podlegające siłom van der Waalsa);
- d. Gdy cząstki występują w zawiesinie indywidualnie, nie w postaci aglomeratów;
- e. Stan dyspersji nie może



Ilustracja 2. LS 13 320 XR z przystawką do dyspersji ciekowych „ULM”

- f. Wybór cieczy dyspergującej:
 - Rozpuszczalność;
 - Woda lub organika;
 - Wymagania dotyczące dyspersji;
 - Współczynnik refrakcji.

Przygotowanie próbki – metoda i techniki dyspergowania ciekłych próbek

Odpowiednia dyspersja próbki jest niezwykle istotna przy analizie – niezależnie od tego, jak dobrego analizatora użyjemy w naszym eksperymencie. Pozwala nam ona zobaczyć poprawny rozkład cząstek w danej próbce. Czynniki, które wpływają na wybór metody dyspersji, są:

- Rozpuszczalność substancji w płynie (np. nawozu);
- Reaktywność (np. cementu, czy wodoru litu z wodą);
- Możliwość zawieszenia (np. dzięki użyciu glicerolu);
- Końcowe zastosowania (np. pigmenty, mąka).

Dyspersja w cieczach

Ciekła dyspersja próbki ma miejsce, gdy przed rozpoczęciem analizy próbujemy zawiesić suchy proszek w cieczy. Na początku musimy zdecydować, w jakim ośrodku próbka będzie zawieszana – czy dyspergant będzie wodny czy niewodny. O rodzaju rozcieńczalnika decyduje charakterystyka suchego proszku, czynniki takie, jak: rozpuszczalność, reaktywność, zdolność do zawieszania i końcowe zastosowanie produktu.

Na przykład dyspergant niewodny, taki jak izopropanol, wybierany jest zamiast wody jako rozcieńczalnik przy analizie rozkładu wielkości cząstek w próbce nawozu – który jest rozpuszczalny w wodzie.

Wiele proszków farmaceutycznych (na przykład niacy-na) rozpuszcza się w wodzie i wymaga użycia niewodnego nośnika jako cieczy dyspergującej. Proszki mogą też być bardzo reaktywne: na przykład wodorek litu eksploduje przy kontakcie z wodą, a cement wiąże i utwardza się w wyniku reakcji z wodą. Przy zawieszaniu dużych i ciężkich proszków w dyspergan- cie może wystąpić potrzeba użycia płynu nośnikowego o większej lepkości, takiego jak glicerol. Wreszcie, pigmenty są często dyspergowane w toluenie, ponieważ toluen jest głównym składnikiem produktu końcowego.

Jak widać, zastosowanie niewodnego ośrodka dyspergującego w wielu przypadkach jest korzystniejsze od użycia wody. Z kolei dyspergant wodny nie wymaga ani tylu środków ostrożności przy użytkowaniu, ani konieczności bezpiecznej likwidacji po zakończeniu pomiaru. Poza tym woda jest o wiele tańsza, niż jakikolwiek rozpuszczalnik organiczny.

¹⁾ Siły van der Waalsa – oddziaływanie między blisko położonymi grupami cząstek, dlatego należy brać pod uwagę tylko interakcje pomiędzy najbliższymi cząstkami (a nie wszystkimi cząstkami). Oddziaływanie przyciągające van der Waalsa jest większe, gdy cząsteczki są bliżej siebie.

Fizyczne metody dyspersji cieczowej

- **Spatulacja:** rozrywanie aglomeratów przy użyciu szpatułki;
- **Sonikacja:** rozbijanie aglomeratów za pomocą fal dźwiękowych – poprzez umieszczenie w kąpeli lub sondzie ultradźwiękowej;
- **Rozcieńczanie:** wysokie rozcieńczenie może pomóc w dyspersji, umożliwiając powstanie większej przestrzeni między cząstkami;
- **Rozmagnesowanie lub ogrzanie:** może pomóc w rozpraszaniu cząstek magnetycznych.

Chemiczne metody dyspersji cieczowej

- **Środki zwilżające:** stosuje się do obniżania napięcia powierzchniowego (np. hydrofobowości) pomiędzy rozcieńczalnikiem (zazwyczaj wodą) i cząstkami (zwykle środkiem niejonowym);
- **Środki powierzchniowo czynne:** inaczej **surfaktanty** – zwiększają ładunek powierzchniowy cząstek, aby spowodować ich wzajemne odpychanie się – w celu wytworzenia prawidłowej i stabilnej dyspersji w zawiesinie.

Rodzaje surfaktantów:

- **Anionowy:** nadaje ładunek ujemny (środek dyspergujący Beckman – typ IIA);
- **Kationowy:** nadaje ładunek dodatni (środek dyspergujący Beckman – typ IIIA);
- **Amfoteryczny:** wprowadza zarówno ładunki ujemne, jak i dodatnie;
- **Niejonowy:** zwilża cząstki bez nadawania ładunku (środek dyspergujący Beckman – typ IA, IB, i IC).

Stabilizacja za pomocą ładunku powierzchniowego

- Dostosowanie pH w celu jonizacji / odpowiedniego naładowania powierzchni
 - Grupy aminowe, hydroksylowe i karboksylowe adsorbują jony wodorowe przy pH poniżej punktu izoelektrycznego (wartości uzyskanej dzięki analizie potencjału zeta), co skutkuje wywołaniem dodatniego (+) ładunku w grupie;
 - Grupy aminowe, hydroksylowe i karboksylowe oddają jony wodorowe przy pH powyżej punktu izoelektrycznego, co skutkuje wywołaniem ujemnego (-) ładunku w grupie;
 - Zazwyczaj 2 jednostki pH powyżej lub poniżej punktu izoelektrycznego spowodują stabilizację. Stabilizacja zachodzi, gdy potencjał zeta wynosi co najmniej +30 lub -30 mV.
- Jony wspólne
 - Rozwór zawierający takie same jony, jak te występujące w sieci molekularnej próbki, może pomóc w dyspersji tej próbki dzięki adsorbowaniu się i naładowaniu powierzchni. Należy jednak uważać na efekty solwatacji – łączenie się cząsteczek rozpuszczalnika z jonami lub cząsteczkami próbki.
- Jony wielokrotnie naładowane
 - W przypadku cząstek z wiązaniami polarnymi w wodzie – jony wielokrotnie naładowane niebędące częścią sieci krystalicznej, mogą adsorbować się, dając powierzchnię naładowaną solami rozpuszczalnymi (np.: polifosforany,

heksametafosforany, pirofosforany, jony polikrzemianowe);

- W przypadku cząstek organicznych w polarnych mediach organicznych – powierzchnia może być ładowana poprzez adsorpcję neutralnej pary jonów. W jednej części pary jonowej zachodzi wówczas dysocjacja, desorbując i pozostawiając naładowaną cząstkę.

Przykład: hydroksybenzoesany trimetylododecyloaminy dysocjuje w czwartorzędową aminę (+) i polarny kwas organiczny (-).

d. Ładowanie powierzchni jonami surfaktantu

- Proszki organiczne: mogą adsorbować jon organiczny środka powierzchniowo czynnego z nieorganicznym przeciwjonem rozpuszczonym w roztworze, umożliwiając zwilżenie i naładowanie cząstek, a więc wzajemne odpychanie;
- Aminy organiczne adsorbują jon wodorowy, aby uzyskać ładunek dodatni, gdy pH jest poniżej pKb;
- Kwasy organiczne tracą jon wodorowy, aby uzyskać ładunek ujemny, gdy pH przekroczy wartość pKa;
- Potencjał zeta ± 30 mV można osiągnąć, gdy pH wynosi 2 jednostki powyżej pKa lub 2 jednostki poniżej pKb.

Stabilizacja steryczna

Sprawdza się w przypadku roztworów organicznych i nieorganicznych. Mogą to być anionowe, kationowe lub niejonowe środki dyspergujące lub kopolimery blokowe. Optymalna struktura ma region kotwiczny, który silnie

adsorbuje stałą organiczną (np: łańcuchy alkanowe, grupy aryłowe), zaś pozostały region jest wysoce rozpuszczalny w cieczy (np: łańcuchy politlenku etylenu są rozpuszczalne w wodzie).

Fizyczne i chemiczne metody dyspersji cieczowej

Zwykle najlepsze wyniki w dyspersji próbki osiąga się stosując obydwie metody: fizyczną i chemiczną, np. kombinację zwilżania próbki dyspergantem, a następnie spatulacji i sonikacji.

Praktyczne wskazówki dotyczące dyspergowania próbek w cieczy

- **Sprawdzenie dysperganta**
Przy użyciu szkiełka zegarkowego / szalki wagowej sprawdź, który środek dyspergujący ma najlepszą interakcję z cząsteczkami;
- **Zwilżanie**
Dodaj do próbki środka dyspergującego lub rozcieńczalnika w takiej ilości, aby uzyskać gęstą pastę;
- **Spatulacja**
Użyj szpatułki, gumowego lub szklanego mieszadła itp., aby zmiksować próbkę i środek dyspergujący do postaci pasty;
- **Rozcieńczanie**
Dodaj rozcieńczalnik i dokładnie wymieszaj, aby uzyskać homogeniczną zawiesinę;
- **Kontrola optyczna**
Użyj mikroskopu, aby wizualnie sprawdzić stan dyspersji. Jeśli dyspersja wydaje się być niepełna, spróbuj innego dysperganta lub wprowadź do dyspersji więcej energii (np. ultradźwięki) uważając, aby nie uszkodzić cząstek.



• **Wprowadzenie energii do dyspersji**

Użyj sonikacji (zwykle daje najlepsze efekty), mieszania, ogrzewania – aby rozbić aglomeraty i uzyskać stabilną zawiesinę.

• **Sprawdzenie stabilności**

Czasami w próbce może wystąpić ponowna aglomeracja lub flokulacja z powodu zmiany pH, rozcieńczenia, stężenia jonowego lub użycia niewłaściwego środka dyspergującego. Mówimy wówczas, że dyspersja nie jest stabilna.

Luźno zawieszony struktury cząstek w postaci „kłaczków” mogą być analizowane z dobrymi wynikami, jeśli cząstki będą w wystarczający sposób odrywane / odseparowywane przez mieszadło wywołujące cyrkulację zawiesiny.

Ścisłe lub re-aglomerowane struktury cząstek w postaci „kłaczków” mogą wymagać dodania większej ilości energii do dyspersji; można spróbować rozproszyć je za pomocą innego środka dyspergującego lub poddać je pod inne

warunki, takie jak zmiana pH, stężenie jonowe itp. Dodatek polimerów adsorbujących na powierzchni cząstek może pomóc w stabilizacji dyspersji.

• **Pobieranie próbek do przystawki dyspergującej**

Podczas pobierania próbki do zbiornika przystawki dyspergującej zawsze staraj się uzyskać reprezentatywną próbkę przy każdym dodaniu. Podczas próbkowania można wykorzystać mieszadło utrzymujące w ruchu zawiesinę i pobierać próbkę pipetą.

* **Bill F. Bars** – starszy pracownik naukowy, specjalista aplikacyjny, Beckman Coulter Life Sciences w Grants Pass, Oregon, USA.

Edgar Martinez – starszy pracownik naukowy, specjalista aplikacyjny, Beckman Coulter Life Sciences w Miami, Floryda, USA.

Hans N. Grzeski – specjalista do spraw wsparcia systemu, Beckman Coulter Life Sciences w Krefeld, Niemcy.

Autoryzowany dystrybutor LS 13 320 XR w Polsce – ITS SCIENCE Sp. z o.o. Sp.K.



ITS SCIENCE Sp. z o.o. Sp.K. – wyłączny dystrybutor marki Beckman Coulter – światowego lidera w dziedzinie sprzętu analityczno-pomiarowego w branży Life Science – specjalizującego się w tworzeniu rozwiązań do wyznaczania rozkładu wielkości cząstek, potencjału zeta, masy cząsteczkowej, zawartości węgla organicznego – TOC, ilości i żywotności komórek, zawartości cząstek w gazach, cieczach iniekcyjnych, olejach, płynach hydraulicznych; a także monitorowania stref czystych.

ITS Science Sp. z o.o. Sp.K.

Poświętne 25 B
26-670 Pionki
Telefon / faks: 48 612 71 65
Email: biuro@itsscience.pl
Strona www:
www.itsscience.pl