

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 92, 431 - 433 (1998)

STANOVENÍ VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE ČÁSTIC ANORGANICKÝCH DISPERZÍ METODOU DYNAMICKÉHO ROZPTYLU SVĚTLA

LIBOR KVÍTEK^a, RADKO NOVOTNÝ^b
a PETR PIKAL^c

^aKatedra anorganické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, e-mail: kvitek@risc.upol.cz, ^bOddělení mikroskopických metod, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, I. P. Pavlova 35, Olomouc, ^cPrecheza a.s. Dr. E. Beneše 24, Přerov

Došlo dne 24.X. 1996

Úvod

Problematika stanovení velikosti částic mikrodisperzních soustav je dlouhodobě v popředí zájmu nejen základního výzkumu, ale stále častěji i průmyslové praxe. Vedle tradičních metod se objevují ve výzkumných laboratořích metody nové^{1,2}, z nich však jen některé dojdou širšího uplatnění i v laboratořích provozních. Jedna z nově vyvinutých metod, stále častěji se objevující při řešení problematiky velikosti částic i v průmyslové praxi, je založena na využití tzv. dynamického rozptylu světla³ (DLS). Cílem tohoto příspěvku je proto porovnat výsledky dosažené touto metodou s metodami dnes již klasickými a napomoci tak při výběru metody pro stanovení velikosti mikrodisperzních částic v praxi.

Základem metody DLS (rovněž nazývané kvazielastický rozptyl světla) je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje okolo její průměrné hodnoty. Tyto fluktuace souvisí s interferenčním zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na nestacionárních částicích disperzní fáze, podléhajících Brownovu pohybu. Okamžitou hodnotu fluktuace intenzity v čase $(t + x)$ vzhledem k času t popisuje pro velmi malé hodnoty τ tzv. autokorelační funkce $g(\tau)$. Experimentálně zjištěný průběh této funkce je pro monodisperzní systémy aproximovatelný exponenciálou ve tvaru

$$g(x) = \exp [-x/\tau_c] \quad (1)$$

kde τ_c je tzv. relaxační čas (doba návratu fluktuace k průměrné hodnotě intenzity rozptýleného světla). Hodnota relaxačního času je v úzkém vztahu k difuznímu koeficientu D rozptylujících částic (menší částice se pohybují rychleji a tudíž fluktuace vyvolané jejich pohybem zanikají rychleji)

$$\tau_c = 1/DQ^2 \quad (2)$$

kde Q značí vlnový vektor, jehož hodnota je určena vlnovou délkou primárního světelného paprsku λ a úhlem θ , pod nímž je měřena intenzita rozptýleného světla: $Q = (4\pi/\lambda) \sin (\theta/2)$. Ze získané hodnoty difuzního koeficientu lze pak určit na základě Stokesovy-Einsteinovy rovnice hodnotu hydrodynamického poloměru r rozptylujících částic

$$r = (kT/6\pi\eta)Q^2\tau_c \quad (3)$$

V případě polydisperzních vzorků je tvar autokorelační funkce vlivem příspěvků od různě velikých částic podstatně komplikovanější, ale rovněž řešitelný⁴.

Do skupiny přístrojů pracujících metodou DLS patří v této studii použitý Zeta Potential Analyzer Zeta Plus (Brookhaven Instr. Corp., USA). Mimo měření Zeta potenciálu umožňuje tento přístroj rovněž měření velikosti částic v rozsahu 2 nm až 2 μ m. Jako výstupní údaj o velikosti měřených částic je standardně poskytována unimodální distribuční křivka s lognormálním rozdělením četnosti částic v jednotlivých velikostních třídách, statisticky váženým podle intenzity rozptýleného světla.

Experimentální část

Velikostní distribuce částic byla měřena ve vodných disperzních pigmentů na bázi oxidu titaničitého (typ TIONA RCL 472, SCM, USA) a oxidu železitého (bez povrchových úprav, Precheza, ČR). Suspenze byly připravovány dispergací ultrazvukem po dobu 3 min v prostředí vodného roztoku hexametafosforečnanu sodného (HMF) o koncentraci 0,003 mol.dm⁻³. U elektromikroskopických měření bylo pro zlepšení dispergovatelnosti pigmentu použito místo HMF, který rušil pozorování, smáčedlo (TWEENGO). Vzhledem ke specifickým požadavkům jednotlivých metod nebylo možné provést měření velikosti částic se stejnou koncentrací pigmentu v disperzi. Optimální použitá koncentrace byla v případě měření dynamického rozptylu světla 0,01 hm.%, v případě sedimentačních měření 1 hm.%.

Elektronmikroskopické studium velikostní distribuce bylo provedeno na elektronovém transmisním mikroskopu Zeiss Opton 109 (Carl Zeiss, Germany). Celkové zvětšení použité při vyhodnocování velikosti částic bylo v případě TiO_2 24800x, v případě Fe_2O_3 42000x. Pro vyhodnocení velikostní distribuce z elektronmikroskopických snímků byl použit digitizér a programové vybavení Videoplan (Kontron Elektronik, Germany). Do vyhodnocení bylo v obou případech zahrnuto celkem 1200 částic.

Sedimentační analýza byla provedena na přístroji Sedi-graph 5000 ET (Micromeritics, USA), pracujícím na gravitačním principu. Výstup tohoto přístroje poskytuje přímo integrální distribuční křivku velikosti částic měřené disperze.

Pro vyhodnocení velikostní distribuce metodou dynamického rozptylu světla byl použit již zmíněný přístroj Zeta Plus. Výsledky měření byly zpracovány standardním programovým vybavením tohoto přístroje.

Veškeré doplňující statistické výpočty byly provedeny na počítači PC za využití programu STATGRAPHICS vers. 5.0.

Výsledky a diskuse

Reálné velikostní distribuce částic studovaných disperzí pigmentů byly pro jednotlivá měření aproximovány lognormálním rozdělením. Poněvadž každá z použitých metod poskytuje primárně jinak statisticky vážené hodnoty průměrných velikostí částic, bylo nutno pro účely přímého srovnání výsledků provést přepočet velikostní distribuce na stejně statisticky vážené hodnoty. Pro přesné provedení tohoto přepočtu je nutná znalost vlivu velikosti částice na měřenou veličinu. Protože takové údaje jsou velmi obtížně získatelné, byl vzhledem k cíli této práce přepočet proveden pouze přibližnou metodou násobením distribuční funkce příslušnou mocninou velikosti částice⁵.

Jako standard pro srovnání výsledků získaných jednotlivými metodami byly zvoleny údaje o velikosti částic získané ze sedimentačních měření, která poskytují statisticky hmotnostně vážené hodnoty d_w průměrné velikosti částic⁶:

$$d_w = \sum_i N_i d_i^4 / \sum_i N_i d_i^3 \quad (4)$$

kde N_i je počet částic o dané velikosti (průměru d_i) ve studovaném vzorku.

Měření distribučních křivek velikosti částic metodou elektronové mikroskopie poskytuje statisticky číselně vážené hodnoty průměrné velikosti částic d_n :

$$d_n = \sum_i N_i d_i / \sum_i N_i \quad (5)$$

Pro převod na hmotnostně váženou veličinu byla distribuční křivka transformována násobením faktorem d^3 a z takto transformované distribuční křivky byla určena hodnota d_w .

V případě metody DLS je primárně získávána průměrná veličina d_z statisticky vážená podle páté mocniny velikosti částice⁷:

$$d_z = \sum_i N_i d_i^6 / \sum_i N_i d_i^5 \quad (6)$$

V tomto případě byla distribuční křivka transformována násobením faktorem $1/d_z$ na tvar odpovídající rozdělení částic podle jejich hmotnosti.

V tabulce I jsou uvedeny získané výsledky jednak v původní podobě, poskytované přímo danou metodou, jednak ve formě hodnot přepočtených na rozdělení do velikostních tříd podle hmotnosti částic.

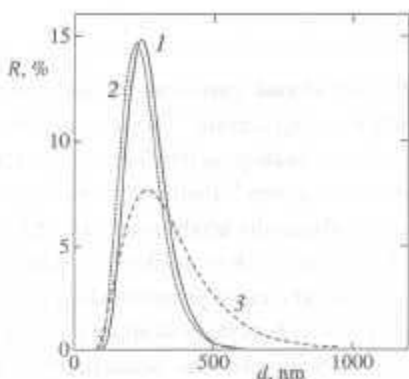
Tabulka I

Souhrn výsledků měření velikosti částic vodných disperzí TiO_2 a Fe_2O_3 metodami elektronové transmisní mikroskopie, sedimentační analýzy a dynamického rozptylu světla (DLS) (údaje o velikosti částic v nm)

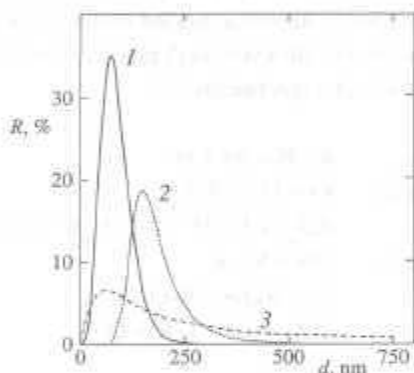
Vzorek	Metoda	$d_n/h.w^a$	$d_w/h.w^a$	$d_z/h.w^a$	Modus ^b
TiO_2	el. mikroskopie	186/81	255/76	–	227
	sedimentace	–	343/168	–	258
	DLS	–	236/75	277/93	205
Fe_2O_3	el. mikroskopie	53/27	77/34	–	67
	sedimentace	–	715/1753	–	75
	DLS	–	165/60	224/97	150

^a h.w. - Pološifka lognormální aproximace reálné distribuční křivky velikosti měřených částic; ^b modus - hodnota velikosti částice v maximu pro statisticky hmotnostně váženou distribuční křivku

Ze získaných hodnot velikosti částic d_w v suspenzi TiO_2 je zřejmá uspokojivá shoda mezi použitými metodami. Tato shoda vynikne ještě výrazněji při porovnání polohy maxima (modus) lognormálního rozdělení aproximujícího reálnou distribuční funkci velikosti částic studovaného systému (obr. 1). Vyšší hodnota průměrné velikosti částic v případě sedimentačního stanovení je s největší pravděpodobností ovlivněna aglomerací částic při zvýšené koncentraci TiO_2 v disperzi při tomto měření. Vzhledem k možnostem použitých metod nelze tento předpoklad ověřit přímým měřením koncentrační závislosti velikosti částic. Samotný tvar distribuční křivky určené ze sedimentačních měření a existence malého % aglomerátů na elektronmikroskopické



Obr. 1. Srovnání velikostních distribucí částic (d , nm) vodné disperze TiO_2 získaných metodami transmisní elektronové mikroskopie (1), dynamického rozptylu světla (2) a sedimentační analýzy (3), R = rel. četnost v %



Obr. 2. Srovnání velikostních distribucí částic (d , nm) vodné disperze Fe_2O_3 získaných metodami transmisní elektronové mikroskopie (1), dynamického rozptylu světla (2) a sedimentační analýzy (3), R = rel. četnost v %

kých snímcích nepřímý vliv aglomerace potvrzuje.

V případě pigmentu na bázi Fe_2O_3 se již výsledky dosažené použitými metodami rozcházejí podstatně výrazněji (viz obr. 2). Tato skutečnost může být dána více příčinami. Ačkoliv distribuční křivka získaná z elektronové mikroskopie ukazuje na nízkou polydisperzitu vzorku, je jeho chování ve vodné disperzi patrně ovlivněno silným sklonem k aglomeraci (chybějící povrchová úprava). Tuto domněnku podporuje tvar samotné distribuční křivky získané ze sedimentačních měření, který ukazuje na přítomnost částic i několikanásobně rozměrnějších, než je průměrná velikost částice v měřeném systému. Rovněž na elektronmikroskopických snímcích je výskyt aglomerátů častější než v případě TiO_2 .

Z hlediska dosažených výsledků je rovněž zajímavá časová náročnost jednotlivých měření. V tomto ohledu vychází nejlépe metoda DLS, kdy k provedení celého měření i s přípravou vzorku bylo třeba přibližně 20 min.

Mnohem časově náročnější je sedimentační analýza v gravitačním poli s dobou analýzy jednoho vzorku přibližně 3 hod (v ultracentrifuze lze však tento čas zkrátit na hodnotu srovnatelnou s metodou DLS). Jako časově nejnáročnější je pak zcela jasně elektronová mikroskopie, která při 1200 částicích zahrnutých do analýzy vyžadovala přibližně 8 hod pracovního času.

Závěr

Získané výsledky potvrzují možnost úspěšné aplikace metody DLS pro stanovení distribuce velikosti anorganických submikroskopických částic v běžné praxi. Výhodou této metody je zejména její nízká časová náročnost a u materiálů s nepřilíhlým sklonem k aglomeraci reprodukovatelné výsledky porovnatelné s podstatně časově náročnější elektronovou mikroskopií. Nutnost poměrně vysokého zředění vzorku při měření může být výhodou z hlediska potlačení aglomerace a tedy přesnějšího určení primární velikosti měřených částic.

LITERATURA

1. Barth H. G., Sun S.-T.: *Anal. Chem.* 65, 55R (1993).
2. Barth H. G., Flippen R. B.: *Anal. Chem.* 67, 257R (1995).
3. Everett D. H.: *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society of Chemistry, London 1992.
4. Štěpánek P., Koňák Č.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 21, 195 (1984).
5. Novák A.: *Metody přípravy a charakterizace práškových materiálů*. Sborník 3. čs. konference, České Budějovice 1990.
6. Hiemenz P. C.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, New York 1986.
7. Selser J. C.: *Macromolecules* 12, 909 (1979).

L. Kvítek^a, R. Novotný^b, and P. Píkal^c (^aDepartment of Inorganic and Physical Chemistry, Faculty of Science, ^bDepartment of Microscopic Methods, Faculty of Medicine, Palacký University, Olomouc, ^cPrecheza a.s., Přerov): **Size Determination of Inorganic Particles by Dynamic Light Scattering**

The size distributions of particles in aqueous dispersions of TiO_2 and Fe_2O_3 determined by dynamic light scattering were compared with the size distributions obtained by electron microscopy and gravitation sedimentation. Very good accordance of these methods has been found for TiO_2 whereas Fe_2O_3 showed significant deviations in the similar sets of values, probably due to a strong tendency to particle agglomeration.