

Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti

ZORAN STOJANOVIĆ, SMILJA MARKOVIĆ,
DRAGAN USKOKOVIĆ, Institut tehničkih
nauka SANU, Beograd

Pregledni rad
UDC:620.191.2-492

U ovom tekstu opisan je princip rada instrumenta za merenje raspodele veličina čestica Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK, koji radi na principu analize difraktovane svetlosti. Na konkretnim primerima, pokazali smo da metoda nije rutinska, da se ne svodi na unošenje uzorka u uređaj i pritiskanje dugmeta. Pokazali smo da način pripreme uzoraka za merenje i tačnost rezultata zavise od fizičkih i hemijskih karakteristika analiziranog materijala.

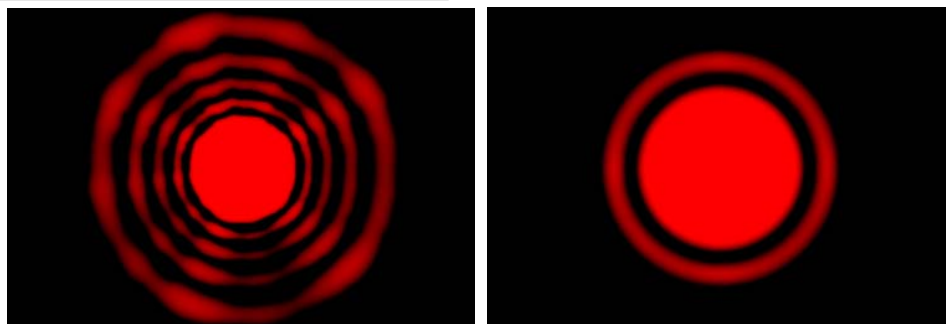
Ključne reči: Raspodela veličina čestica, Mastersizer 2000, Laserska difrakcija i rasejanje svetlosti

1. UVOD

Interes za merenjem raspodele veličina čestica potiče od činjenice da svojstva disperznih materijala zavise od veličine čestica i uniformnosti raspodele. Počev od naučnih istraživanja u oblastima kao što su npr. koloidna hemija i nano-materijali, preko Industrijskih istraživanja, kontrole i optimizacije proizvodnje lekova, sirovina, prehrambenih i drugih proizvoda, postoji potreba za brзом i tačnom *on-line* metodom za određivanje raspodele veličina čestica. Danas je, zbog jednostavnosti i preciznosti, metoda analize difrakcije laserske svetlosti na česticama primarna metoda za ispitivanje raspodela veličina u disperznim sistemima (čestica, emulzija, sola).

Poslednjih nekoliko godina značajna finansijska sredstva su uložena u kupovinu kapitalne opreme za kvalitetnija istraživanja. Redakcija poziva sve istraživače koji su odgovorni za rad ovih uređaja da izlože njihove mogućnosti i rezultate koji su dobijeni na njima, kako bi se optimalno iskoristili.

Analiza laserske difrakcije se svodi na unošenje uzoraka u sistem za merenje i pritiskanje dugmeta tako da se dobiju precizni (što ne znači i tačni) rezultati u roku od desetak sekundi. Pritom je metod merenja potpuno automatizovan zahvaljujući određenom programskom paketu, tako da su sva merenja apsolutno ponovljiva. Međutim, da bi se došlo do tačnih podataka o analiziranim sistemima čestica najbitnije je razumeti i uzeti u obzir više veoma važnih faktora, a to su priroda materijala, instrument, metodologija merenja i verifikacija rezultata. Pod prirodom materijala podrazumevaju se njegova fizička i hemijska svojstva koja su bitna za pripremanje i njegovu analizu, tačnije, to su: reaktivnost, rastvorljivost, fazni sastav, i što je najbitnije za analizu podataka *optička svojstva* materijala. Pored ovoga, dalje u tekstu će biti uvedeni osnovni termini koji se tiču metode laserske difrakcije, biće navedene i objašnjene njene prednosti i mane, kao i različiti aspekti procesa merenja kroz rezultate dobijene na različitim materijalima.



Slika 1 - Difrakciona slika dobijena sa većom česticom (levo) u poređenju sa manjom česticom (desno)

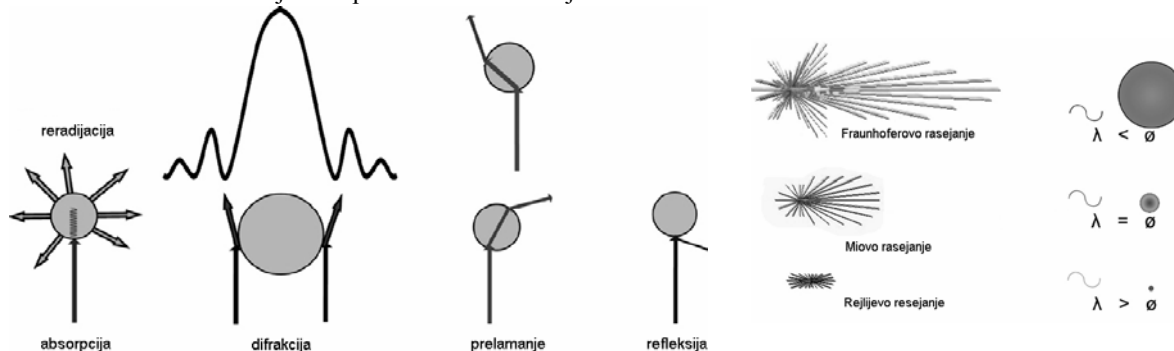
Adresa autora: Zoran Stojanović, Institut tehničkih nauka Srpske Akademije nauka i umetnosti, Knez Mihailova 35/IV, Beograd, Srbija

Rad primljen: 06. 04. 2010.

2. TEORIJSKE OSNOVE METODE LASERSKE DIFRAKCIJE I KONSTRUKCIJA UREĐAJA ZA MERENJE RASPODELE VELIČINA ČESTICA

Laserska difraktometrija (LD) se bazira na činjenici da je prostorni raspored difraktovane svetlosti funkcija veličine čestice uzorka koji se analizira. Sam fenomen difrakcije svetlosti je veoma komplikovan, ali se slikovito može objasniti pomoću kamena koji

pada vertikalno u vodu. Prilikom udara u površinu vode pojavljuju se prstenovi talasa oko kamena. Talasi bliže kamenu su intenzivniji, dok će se visina talasa smanjivati kako se udaljuju. U zavisnosti od veličine kamena raspored i veličina talasa će biti različiti. Veći kamen će napraviti veće talase u poređenju sa manjim kamenom. Talasi će biti intenzivniji i jasno odvojeni u slučaju većeg kamena [1].



Slika 2 - Pojave koje se dešavaju prilikom osvetljavanja čestice i tipovi rasejanja svetlosti koji se javljaju u zavisnosti od odnosa veličine čestice i talasne dužine upadne svetlosti [1]

U principu se isto dešava kada je čestica osvetljena, što je prikazano na slici 1: što su čestice manje to su difrakcione slike difuznije. U suštini LD meri intenzitete i rastojanja difrakcionih prstenova (prostorne uglove i pravac upadne svetlosti) [2]. LD bi bila jednostavna metoda, da nije dodatnih pojava koje se javljaju prilikom osvetljavanja čestice. Pored difrakcije dešavaju se još i:

- refleksija,
- prelamanje,
- apsorpcija i
- re-radijacija.

Na slici 2 prikazani su navedeni fenomeni [1]. Svi zajedno, ovi fenomeni koji se dešavaju na osvetljenim česticama nazivaju se rasejanje svetlosti, zato se i govori o rasejanju, a ne difraktovanoj svetlosti, mada se metoda naziva laserska difrakcija ili difraktometrija. Za razliku od difraktovane svetlosti koja se prostire pod malim uglovima u odnosu na pravac prostiranja upadne svetlosti, rasejanje je kompleksnije - svetlost se prostire u svim pravcima. Prostorni raspored rasejane svetlosti sa čestice se naziva *mapa rasejanja*. Prostorni raspored zavisi od odnosa veličine čestice (D) i talasne dužine upadne svetlosti (λ). Tako da će se ovaj prostorni raspored rasejane svetlosti menjati ne samo sa veličinom čestice već i sa promenom

talasne dužine upadne svetlosti. U zavisnosti od odnosa D/λ razlikuju se:

- Fraunhoferovo (Fraunhofer),
- Miovo (Mie) i
- Rejljevo (Rayleigh) rasejanje.

Fraunhoferovo rasejanje se dešava kada su čestice najmanje 5 do 6 puta veće od λ ; do Rejljevog rasejanja dolazi kad je veličina čestice mnogo manja od λ (npr. 10 puta); dok se Miovo rasejanje javlja kada je odnos D/λ oko 1. Odnos rasejane svetlosti ispred i iza čestice je mnogo manji kod Miovog rasejanja nego kod Fraunhoferovog, dok se kod Rejljevog svetlost rasejava skoro isto iza i ispred čestice. Pošto detektori ne razlikuju svetlost, da li je difraktovana ili potiče od druge pojave, potrebno je uračunati ih sve u analizu. Rešenje ovog problema daje Miovo izraz (1908). On sadrži članove koji opisuju sve navedene fenomene koji se javljaju prilikom osvetljavanja sferne čestice. Izraz je kompleksan i sadrži Beselovu (Bessel) funkciju, a njegov pojednostavljen oblik je prikazan jednačinom (1), gde je I intenzitet rasejane svetlosti, E fluks po jedinici površine upadne svetlosti, k i K konstante, D prečnik čestice, J_1 Beselova funkcija prvog reda prve vrste, W ugao rasejanja i m je kompleksni indeks prelamanja [1].

$$I(w) = E \left\{ \underbrace{k^2 D^4 [J_1]^2 W^{-1}}_{\text{Fraunhoferov član}} + [K_1 W]^1 + [K_2 W]^3 + [K_3 W]^5 + \underbrace{k^4 D^6 (m-1)^2 W^6 / 8\pi^2}_{\text{Rejljev član}} \right\} \quad (1)$$

Nevezano za matematičko rešavanje jednačine (1), čija je primena čitavog prošlog veka bila ograničena mogućnostima računara, postoje tri ključna fizička parametra za izračunavanje intenziteta, a to su:

1. *prečnik čestice* D čija se veličina određuje,
2. *ugao rasejanja* W koji se određuje na nizu detektora,
3. *optički parametar* m t.j. kompleksni indeks prelamanja koji sadrži realni i imaginarni deo.

Iz gore navedenog jasno je da ako se ne poznaju optički parametri ne mogu se dobiti ni tačni rezultati na osnovu teorije. U Miovom rešenju samo u jednom članu figurišu optički parametri i to u Rejljevom. Ukoliko je ovaj član jednačine zanemarljiv, on se može isključiti iz proračuna tako da optički parametri ne bi bili potrebni za analizu. To je slučaj kada su čestice veoma velike, tako da uglovi rasejanja postaju mali. Ovakva analiza je poznata kao Fraunhoferova analiza ili aproksimacija i , kao što je već rečeno, može se primeniti na česticama gde je odnos D/λ veći od 6. Sve manje čestice se moraju analizirati korišćenjem kompletne Miove jednačine gde je neophodno poznavanje optičkih parametara. U praksi, talasne dužine izvora svetlosti u uređajima se kreću od 633 do 900 nm [1] tako da se samo čestice veće od 4.5 μm mogu analizirati Fraunhoferovom aproksimacijom, a manje Miovom teorijom. Za Malvernov uređaj Mastersizer 2000 kritična veličina je oko 3 μm [3].

Optički parametar m je izražen u vidu dva člana, realnog i imaginarnog. Realni indeks prelamanja se često obeležava kao n , a imaginarni n_i . Oba indeksa prelamanja zavise od talasne dužine λ i temperature. Realni indeks prelamanja (RI) neke supstance predstavlja odnos brzine svetlosti u referentnoj sredini (što je najčešće vakuum) i u toj supstanci (čestici). Kod merenja LD čestice moraju biti dispergovane u nekom fluidu: ili u tečnosti (voda, alkohol i druge) ili u gasu (najčešće vazduh). U ovom slučaju referentna sredina je medijum u kojem su čestice dispergovane. Na granici promene sredine dolazi do promene pravca kretanja svetlosti u odnosu na pravac kretanja upadne svetlosti pod nekim uglom. Ovaj ugao se određuje Snelovim (Snell) zakonom i naziva se ugao prelamanja. Imaginarni indeks prelamanja (IRI) je mera jačine apsorpcionih gubitaka i takođe se naziva koeficijent slabljenja (ekstinkcije) k . Prilikom određivanja veličina submikronskih čestica oba indeksa su bitna. RI pokazuje na kom prostornom uglu se očekuje svetlost koja ne potiče od difrakcije već od prelamanja, dok se pomoću IRI izračunava koliko svetlosti će apsorbovati čestica, na osnovu čega se prilikom softverske obrade snimljenih podataka dobijaju tačniji rezultati. Zada vanjem optičkih parametara sredine i čestica

od strane operatora uređaja postavlja se takozvani optički model. Problem je u tome što za većinu sistema ovi optički parametri nisu poznati, naročito za nove materijale, dok se kod višefaznih sistema situacija dodatno komplikuje.

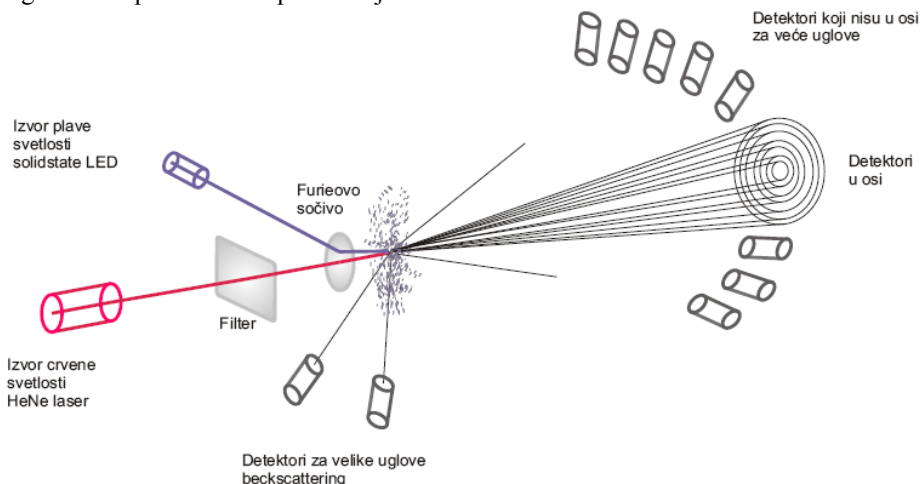
Manje čestice rasejavaju svetlost koja je slabijeg intenziteta ka većim uglovima, dok veće čestice rasejavaju svetlost koja je relativno jačeg intenziteta ka manjim uglovima. Pošto se intenzitet rasejane svetlosti ka napred smanjuje sa smanjenjem veličine čestica, samim tim i osetljivost uređaja se smanjuje tako da postoji određena granica detekcije za čestice ispod neke veličine, na primer za $\lambda=750$ nm je 400 nm. Međutim, sadašnji uređaji imaju granicu detekcije do nekoliko desetina nanometara (Malvern Mastersizer 2000, Horiba Instruments The Partica LA-950V2). Ova granica je daleko izvan opsega detekcije metode LD. Naravno za ovakav pomak neophodne su neke druge tehnike koje dopunjuju metodu LD, i one se razlikuju od proizvođača do proizvođača, međutim sve se baziraju na istom principu [1]. Dodavanjem detektora za svetlost rasejanu bočno i unazad dobijaju se informacije o odnosu intenziteta rasejane svetlosti ka napred i u drugim pravcima. Odavde se može izmeriti da li čestice proizvode Rejljevo ili Fraunhoferovo rasejanje. Ako je slabije rasejanje ka napred, a intenzivno u nazad onda je u pitanju Rejljevo rasejanje. Opet, za potpunu analizu potrebno je još informacija, pa se uvode dodatni izvori svetlosti da bi se dobio spektar rasejanja svetlosti druge talasne dužine, da bi se uporedo analizirao. Međutim različiti spektri se dobijaju od svetlosti iste λ koja je različito polarizovana, tako da se uvode filteri koji razdvajaju svetlost koja je polarizovana horizontalno i vertikalno. U slučaju da su čestice veličine 450 nm i osvetljene izvorom svetlosti talasne dužine od 633 nm proizvešće Rejljevo rasejanje. Ako se zatim osvetle izvorom svetlosti λ od 450 nm proizvođače Miovo rasejanje.



Slika 3 - Uređaj za LD analizu Mastersizer 2000, Malvern Instruments, UK: optički instrument i merne ćelije Scirocco, HydroS i Hydro μ P

Na slici 3 prikazan je instrument Mastersizer 2000 kojim je opremljena naša laboratorija; ovaj sistem za LD analizu raspodele veličina čestica čine: optički instrument, jedinice za dispergovanje uzoraka HydroS, Hydro μ P i Scirocco, kao i računar sa odgovarajućim programskim paketom. Disperzione jedini-

ce sa oznakom Hydro služe za dispergovanje čestica u tečnostima, dok jedinica Scirocco služi za dispergovanje suvih čestica u vazduhu. Optički instrument radi u kombinaciji sa navedenim jedinicama i računarom.



Slika 4 - Delovi istrumenta za analizu laserske difrakcije

Na slici 4 dat je šematski prikaz konstrukcije optičkog instrumenta Mastersizer 2000. Uzorak čestica, dispergovanih u odgovarajućem medijumu, prolazi kroz fokusirani snop svetlosti i rasejava svetlost pod karakterističnim prostornim uglovima. Mastersizer 2000 koristi dva izvora svetlosti: HeNe laser je izvor crvene svetlosti talasne dužine 633 nm, i smešten je u osu instrumenta, prečnik zraka je 0.63 mm, divergencija je 1.5 mrad, a maksimalna optička snaga lasera je 4 mW; drugi izvor svetlosti, koji nije u osi, je LED koji emituje plavu svetlost talasne dužine 455 nm.

Pored konvencionalnih detektora za male uglove u obliku koncentričnih prstenova koji su smešteni ispred merne zone u osi uređaja, postoje i dodatni bočni detektori za svetlost rasejanu pod uglovima manjim od 90° i detektori za svetlost rasejanu pod uglovima većim od 90°, tako da pokriva opseg merenja od 0.01 do 135°. Furijeovo sočivo je postavljeno iza merne zone, za razliku od klasične geometrije ovakvih uređaja gde je sočivo ispred merne zone. Ovim je proširen opseg detekcije na veće uglove, što je neophodno za tačna merenja rasejanja na submikronskim česticama. Opseg veličina čestica koje se mogu izmeriti instrumentom je od 0.02 do 2000 μ m. Filter prikazan na slici 4 služi za razdvajanje vertikalno i horizontalno polarizovane svetlosti.

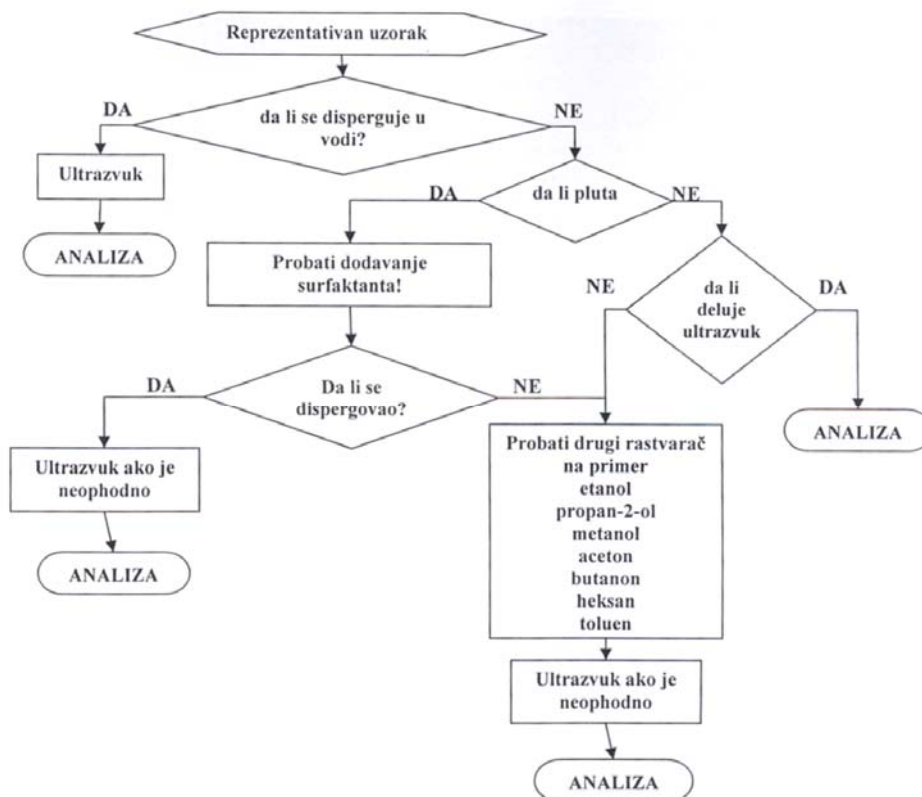
3. PRIPREMA UZORKA, MERENJE I INTEPRETACIJA REZULTATA

Na šemi 1 prikazan je tok pripreme nepoznatog uzorka. Priprema uzorka pre dodavanja u sistem i

merenja je veoma bitna za dobijanje tačnih rezultata. Više od polovine problema koji se javljaju prilikom merenja različitih uzoraka su usled loše pripreme. Ako se čestice međusobno slepljuju, plutaju po površini disperzione tečnosti, rastvaraju se, ili ako uzorak nije reprezentativan rezultat će biti netačan. Kada se pronađe optimalan način za dispergovanje uzorka u disperzionim jedinicama, postupak se može automatizovati tako da se merenja mogu upoređivati.

Kako će se neki uzorak analizirati, u suvom stanju ili dispergovan u tečnosti, zavisi od prirode uzorka i njegove namene. Ako se proizvod skladišti u suvom obliku i u tom stanju se dalje koristi onda je bolje vršiti njegovu analizu u tom stanju. Neki uzorci se ne mogu dispergovati u tečnostima zbog reaktivnosti, rastvaranja ili bubrenja.

Disperzibilnost čestica u tečnostima može se povećati dodavanjem surfaktanata i aditiva koji će neutralisati naboj na površini čestica. Ove supstance se dodaju u minimalnim količinama, reda veličine kap na liter disperzanta. Veća količina može dovesti do stvaranja mehurića u sistemu. Najčešće korišćeni surfaktanti su [3]: Igepal, Teepol, Synperonic N koji su ne jonski; Aerosol OT, natrijum-dodecilsulfat – anjonski, i Hyamine 2389 – katjonski. Uobičajeni aditivi koji se koriste u ovu svrhu su natrijum-heksametafosfat (kalgon), natrijum-pirofosfat, natrijum-fosfat, amonijak, natrijum-oksalat, kalcijum-hlorid i drugi. Kada se ustanovi na koji način se uzorak najbolje disperguje, prelazi se na merenje [3, 4].



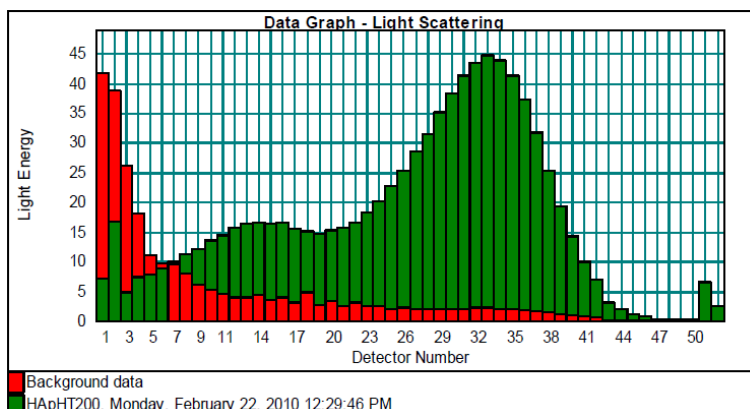
Šema 1 - Postupak pravilne pripreme disperzije za merenje [3]

Prilikom merenja uzorka razlikuju se tri koraka:

1. Pripremljen i dispergovan uzorak u odgovarajućoj koncentraciji se unosi u mernu zonu instrumenta. Za ovu namenu služe disperzione jedinice. Ukoliko je uzorak nereprezentativan ili loše dispergovan osnovna merenja neće biti tačna, tako da svaka dalja analiza neće dati tačan rezultat.

2. Funkcija optičkog instrumenta je snimanje spektra rasejane svetlosti s pripremljenog uzorka t.j. merenje. Kao što je pomenuto, deo instrumenta je niz

pojedinačnih detektora. Svaki prikuplja rasejanu svetlost određenog dela ugla. Jedan snimak prikupljen ovim detektorima prikazuje spektar svetlosti rasejane tokom prolaska čestica kroz laserski snop tokom određenog vremena. Jedan snimak ne bi bio dovoljan da prikaže reprezentativno očitavanje spektra. Da bi se prevazišao ovaj problem tokom svakog merenja instrument beleži oko 2000 snimaka, jedan snimak svaki milisekundu, koje usrednjava u konačni rezultat. Slika 5 prikazuje jedan takav spektar očitani sa detektora.



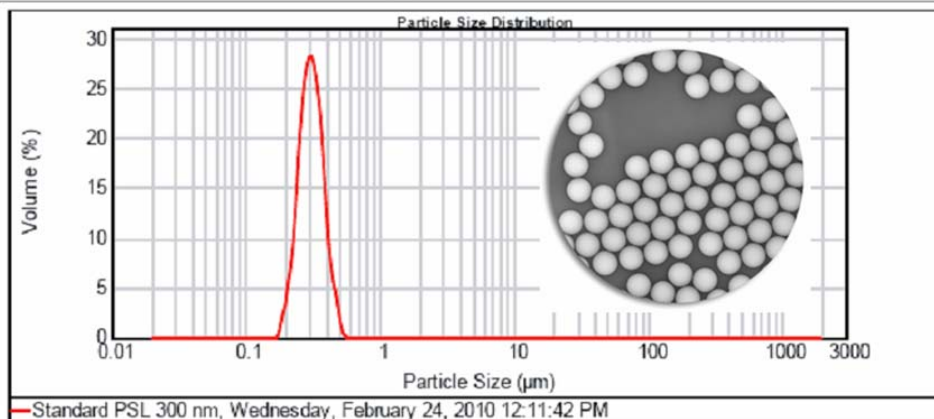
Slika 5 - Grafički prikaz neobrađenih podataka o rasejanju svetlosti na česticama. Svaki bar na histogramu prikazuje intenzitet rasejane svetlosti očitane sa detektora

3. Kada je merenje potpuno, neobrađeni podaci se softverski analiziraju koristeći definisane optičke parametre ili Fraunhoferovu aproksimaciju.

Metoda laserske difrakcije je pogodna za upotrebu jer se podaci prikupljeni merenjem mogu dalje softverski obrađivati beskonačno puta menjanjem optičkih parametara.

Result Analysis Report

Sample Name: Standard PSL 300 nm	SOP Name:	Measured: Wednesday, February 24, 2010 12:11:42 PM	
Sample Source & type: Works = Duke Scientific	Measured by: Zoran	Analysed: Wednesday, February 24, 2010 12:11:44 PM	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement		
Particle Name: Polystyrene latex	Accessory Name: Hydro 2000S (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.590	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 μm	Obscuration: 4.05 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 5.217 %	Result Emulation: Off
6 Concentration: 0.0014 %Vol	5 Span: 0.524	9 Uniformity: 0.172	8 Result units: Volume
10 Specific Surface Area: 19.1 m^2/g	4 Surface Weighted Mean D[3,2]: 0.299 μm	3 Vol. Weighted Mean D[4,3]: 0.312 μm	
	2		
d(0.1): 0.236 μm	d(0.5): 0.305 μm	d(0.9): 0.396 μm	



Size (μm)	Volume in %	Size (μm)	Volume in %	Size (μm)	Volume in %	Size (μm)	Volume in %	Size (μm)	Volume in %	Size (μm)	Volume in %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.095	0.00	11.482	0.00	120.225	0.00	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.269	0.00	13.182	0.00	138.038	0.00	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.136	0.00	1.485	0.00	15.136	0.00	158.489	0.00	1659.557	0.00
0.015	0.00	0.156	0.00	1.660	0.00	17.378	0.00	181.970	0.00	1905.451	0.00
0.017	0.00	0.162	0.01	1.905	0.00	19.553	0.00	208.930	0.00	2167.762	0.00
0.020	0.00	0.209	2.97	2.198	0.00	22.959	0.00	239.663	0.00	2511.896	0.00
0.023	0.00	0.240	8.55	2.512	0.00	26.303	0.00	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	19.56	2.864	0.00	30.200	0.00	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	22.99	3.311	0.00	34.674	0.00	353.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	13.72	3.802	0.00	39.611	0.00	416.969	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	5.24	4.365	0.00	45.709	0.00	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	1.13	5.012	0.00	52.451	0.00	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.00	60.256	0.00	630.957	0.00	6606.534	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.00	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.00	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.00	91.201	0.00	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.00	10.000	0.00	104.713	0.00	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.00	120.225	0.00	1258.925	0.00		

Operator notes: ultra zvuk 5 sec

Slika 6 - Rezultati raspodele veličina čestica standarda PSL od 300 nm i TEM slika [5]

Da bi se razumeo način prikaza podataka potrebno je definisati osnovne veličine koje figurišu u proračunu i izlaznim podacima. Na slici 6 prikazana je

raspodela čestica standarda, polistiren lateksa od 300 ± 6 nm iz disperzije koje proizvodi firma Duke Scientific (TEM slika je preuzeta sa sajta proizvođa-

ča, Duke Scientific [5]). Radi provere preciznosti optičkog instrumenta za verifikaciju se koriste disperzije čestica sa standardizovanim po veličini uniformnim česticama. Na slici 6 brojem 1 u crvenom krugu obeležen je parametar fita koji pokazuje koliko je odstupanje proračunatih podataka u odnosu na eksperimentalne. Vrednost oko 1 % ukazuje na dobro slaganje, dok vrednost veća od 1 % može značiti da nisu dobro podešeni optički parametri [3]. Statistika raspodele se izražava izvedenim prečnicima D [m,n]. Izraz za izračunavanje srednjeg prečnika i drugih momenata raspodele veličine čestica data je jednačinom (2):

$$D[m,n] = \left[\frac{\sum V_i d_i^{m-3}}{\sum V_i d_i^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (2)$$

Prečnici čestica $D(v,0.5)$, $D(v,0.1)$ i $D(v,0.9)$ su standardni podaci koji se prikazuju u izveštajima rezultata merenja LD, skraćeno se obeležavaju sa $d(0.1)$, $d(0.5)$ i $d(0.9)$, a na slici 6 su označeni brojem 2. $D(v,0.5)$ je srednji maseni prečnik zapreminske raspodele (na šta se odnosi malo slovo v); izražava se u mikronima i ukazuje da je 50 % uzorka manje od te vrednosti, a 50 % veće. $D(v,0.1)$ označava da je 10 % uzorka manje od te vrednosti, dok $D(v,0.9)$ označava da je 90 % manje a 10 % veće od te vrednosti. Umesto slova v , u zavisnosti da li je raspodela površina stoji s , dužine čestica l ili ako je brojčana raspodela n . Brojem 3 je označen zapreminski srednji prečnik ili srednji prečnik masenog momenta $D[4,3]$ i predstavlja usrednjenu vrednost prečnika svih čestica, računa se na osnovu izraza (3):

$$d_{mm} = \frac{\sum m_i d_i}{M} = \frac{(\pi \rho_p / 6) \sum n_i d_i^3 d_i}{(\pi \rho_p / 6) \sum n_i d_i^3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (3)$$

Brojem 4 je označen površinski srednji prečnik $D[3,2]$ koji se računa kao:

$$d_{sm} = \frac{\sum s_i d_i}{S} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (4)$$

Brojem 5 je označena širina raspodele ili span koja se računa pomoću izraza (5):

$$Span = \frac{d(x,0.9) - d(x,0.1)}{d(x,0.5)} \quad (5)$$

Slovo x može biti v , s , l ili n u zavisnosti od vrste raspodele.

Brojem 6 je označena koncentracija uzorka koja se računa preko Lamber-Berovog (Lambert-Beer) zakona koji je matematički izražen sa (6):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha b} \quad (6)$$

gde je: I intenzitet svetlosti na rastojanju b u polju čestica apsorbanca α , I_0 je intenzitet svetlosti izvora na ulazu u polje čestica. Sa T se može označiti odnos I/I_0 koji se naziva relativna transparentnost snopa. Vrednost I_0 meri uređaj na centralnom detektoru (u osi) kada u sistemu nema čestica, dok je I vrednost intenziteta kada su čestice u snopu. Preuređivanjem dobija se izraz za apsorbanu (7):

$$\alpha = \frac{-1}{b} \ln \langle T \rangle \quad (7)$$

Veličina α sadrži informaciju o koncentraciji i veličini čestica. Iz teorije o rasejanju smanjenje intenziteta svetlosti usled interakcije sa česticom i se može opisati izrazom (8):

$$\alpha_i = Q_i \pi r_i^2 n_i \quad (8)$$

gde je Q_i efikasnost slabljenja svetlosti (rasejanjem ili apsorpcijom), izračunata Miovom teorijom za poluprečnik čestice r_i , drugi član πr_i^2 predstavlja površinu poprečnog preseka čestice i n_i je broj čestica poluprečnika r_i . Zamenom drugog člana poslednje jednačine iz jednačine za zapreminu čestice $V_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 n_i$ dobijamo jednačinu za apsorbanu skupa čestica (9):

$$\alpha_i = \frac{3}{4} \sum \frac{Q_i V_i}{r_i} = \frac{3}{2} C_v \sum \frac{Q_i V_i}{d_i} = \frac{-1}{b} \ln \langle T \rangle \quad (9)$$

odakle možemo da izrazimo koncentraciju čestica (10):

$$C_v = \frac{-2 \ln \langle T \rangle}{3b \sum \frac{Q_i v_i}{d_i}} \quad (10)$$

gde je C_v ukupna zapremina čestica po jedinici zapremine disperzanta, v_i je relativna zapremina čestica klase i prečnika d_i (funkcija zapreminske raspodele na tom intervalu), Q_i je srednji koeficijent slabljenja klase veličina i koji je izračunat iz teorije rasejanja i funkcija je optičkih svojstava čestica i disperznog medijuma.

Zatamnjenje ili opskuracija, broj 7 na slici, služi kao pomoć korisniku da podesi koncentraciju čestica u sistemu neposredno pre merenja. Ona predstavlja meru količine slabljenja laserske svetlosti usled dodavanja disperzanta i može se matematički predstaviti izrazom (11):

$$Ob = 1 - \frac{L_s}{L_b} \quad (11)$$

gde je L_s intenzitet svetlosti izmeren na centralnom detektoru kada je uzorak prisutan u mernoj ćeliji, dok je L_b intenzitet svetlosti izmeren na centralnom detektoru kada nema uzorka u ćeliji, već samo disperzant. Opskuracija se izražava procentualno, i idealno je kada se nalazi u opsegu od 3 do 20 %, u zavisnosti od toga kakvi se uzorci mere i koja se disperziona jedinica koristi.

Koja vrsta raspodele je prikazana naznačeno je brojem 8 na slici. U ovom primeru u pitanju je zapreminska raspodela veličina čestica. Malvern softver omogućuje promenu prikaza u raspodelu površina, dužina ili broja čestica. Osnovni proračun Miovim rešenjem daje vezu raspodele intenziteta rasejane svetlosti i raspodele veličina čestica koja je bazirana na zapreminama čestica. Preračunavanjem ovih podataka dobijaju se raspodele površina, dužina ili broja čestica pri čemu svaka greška u merenju biva računskim putem povećana u odnosu na osnovne podatke.

Uniformnost raspodele, naznačena brojem 9 na slici 6, je mera apsolutnog odstupanja od sredine raspodele i izračunava se prema izrazu (12):

$$Uniformnost = \frac{\sum X_i |d(x,0.5) - d_i|}{d(x,0.5) \sum X_i} \quad (12)$$

Specifična površina (SP) je ukupna površina čestica podeljena sa ukupnom masom čestica; za izračunavanje SP neophodno je znati teorijsku gustinu materijala. Izračunava se izrazom (13):

$$SP = \frac{6 \sum \frac{V_i}{d_i}}{\rho \sum V_i} = \frac{6}{\rho D[3,2]} \quad (13)$$

gde je ρ gustina, V_i je relativna zapremina u klasi i sa srednjim prečnikom čestica d_i .

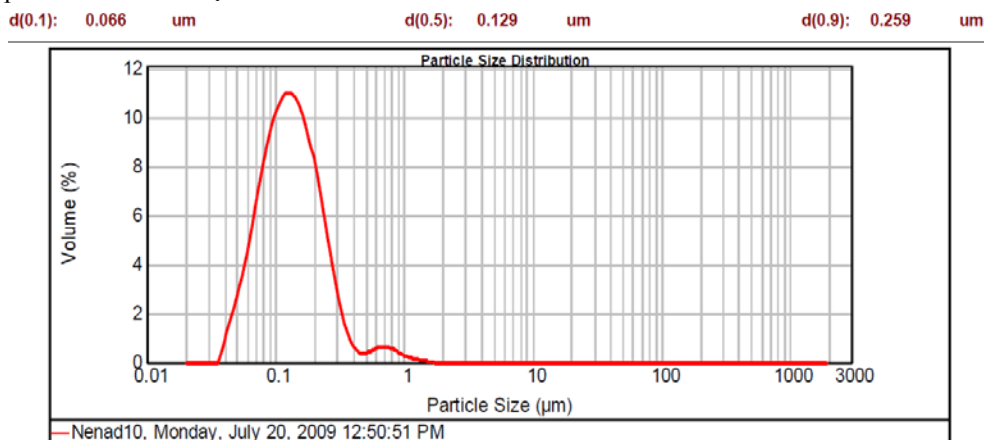
Miova teorija predpostavlja da su čestice idealne sfere. U praksi to najčešće nije slučaj, što otežava definisanje veličine čestica. Jedan od načina da se pri aproksimaciji što tačnije izračuna veličina čestica je da se rezultati merenja uporede sa karakterističnim veličinama nepravilnih čestica. Neke od karakterističnih veličina su:

ekvivalentna površina – izračunati prečnik sfere koja bi imala istu površinu kao čestica;

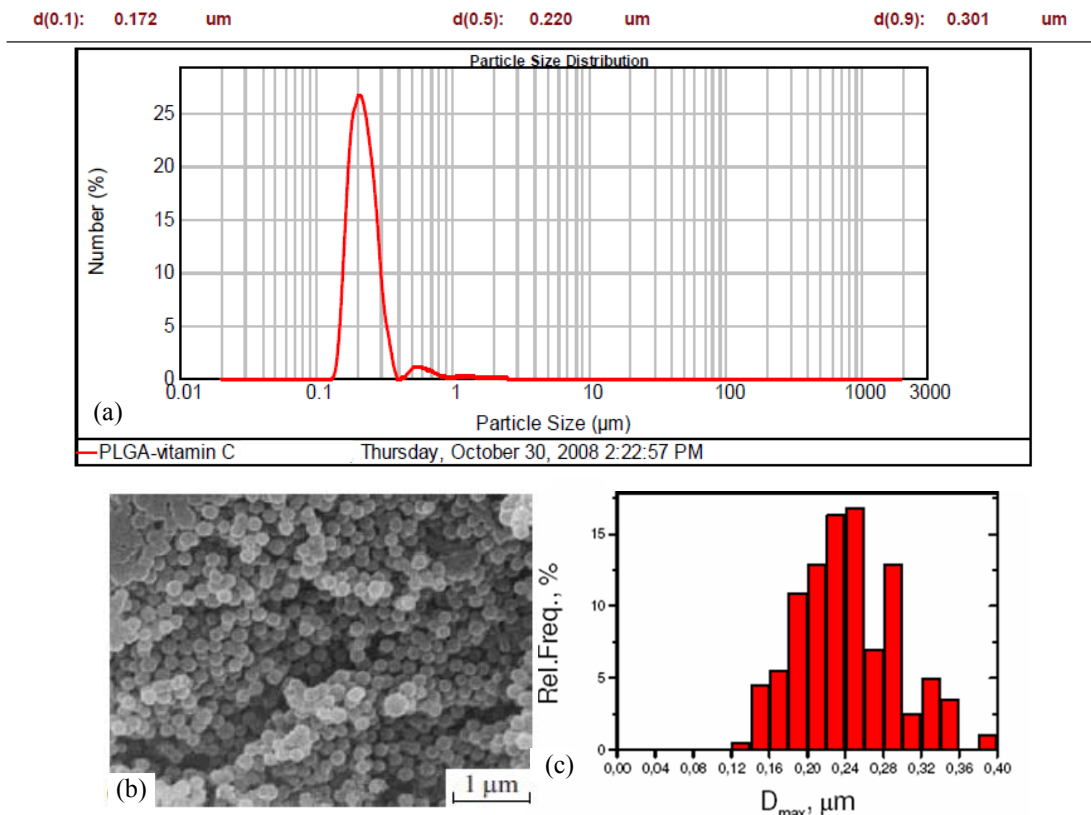
ekvivalentna maksimalna ili minimalna dužina – aproksimacija čestice sferom koja ima prečnik isti kao minimalna ili maksimalna dužina čestice.

Pored navedenih postoji još niz problema vezanih za ovu tehniku. Primer su čestice koje imaju zašiljene vrhove, gde se javlja Rejljevo rasejanje, što sistem registruje kao male čestice. Zatim, pretpostavka da su čestice prilikom prolaska kroz snop orijentisane stohastički ne važi za vlakna ili čestice koje imaju veliku anizotropiju tako da se orijentišu u pravcu strujanja, ako je strujanje kroz ćeliju laminarno. Iz ovoga sledi da se kod ovakvih sistema ne može očekivati jednostavna analiza gde će tri broja dati informaciju o raspodeli veličina čestica. Naravno, pored ovih mana metoda LD ima niz prednosti kao što su brzina analize, reproducibilnost, robusnost. Na sledećim primerima su prikazane mogućnosti LD za analizu raspodela čestica različitih materijala.

Kod polimernih sistema često optički parametri nisu lako dostupni. Na slici 7 je prikazana zapreminska raspodela polimernih čestica polilaktidne kiseline (PLA) koje su dispergovane u izo-propanolu. Indeks prelamanja za PLA koji je korišćen u ovom proračunu je 1.43, a indeks apsorpcije 0.01. Promenom indeksa prelamanja i apsorpcije rezultati merenja se drastično menjaju, tako da bi se uspostavio pravilan optički model za ovakve sisteme neophodne su dodatne metode karakterizacije.



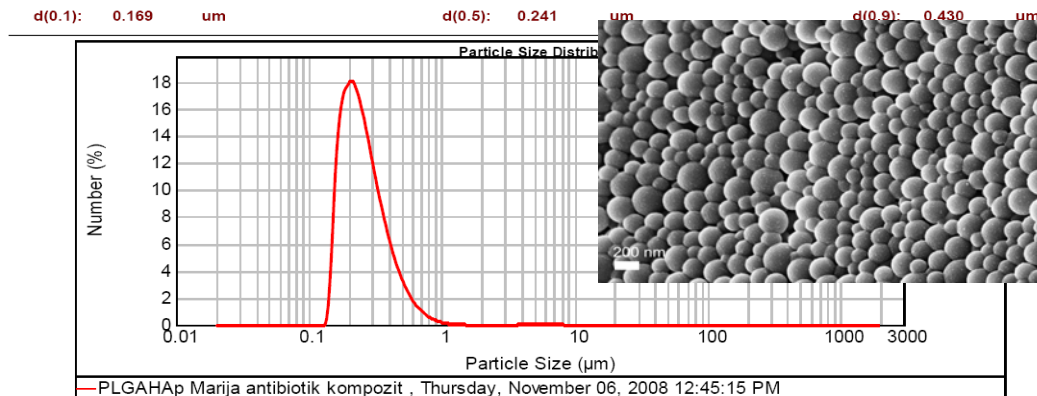
Slika 7 - Raspodela čestica PLA.



Slika 8 – (a) Raspodela veličina sfera PLGA/vitamin C, (b) SEM mikrografija i (c) stereološka analiza

Na slici 8 (a) prikazana je raspodela polimernih sfera PLGA u kojima je inkapsuliran vitamin C [6]. Uočava se da su šestice uniformne po veličini (uska raspodela), da je srednji dijametar oko 200 nm, kao i da sistem sadrži mali broj aglomerisanih čestica dijametra oko 550 nm. Ovi rezultati su u savršenoj saglasnosti sa rezultatima SEM analize i podacima stereološke analize urađene na osnovu SEM mikrografije (slike 8 (b,c)). Za razliku od čistog PLA, kao optički parametri su za ovaj kompozitni sistem odabrani su 1.400 za RI i 0 za IRI.

Na slici 9 su prikazana je raspodela veličina čestica PLGA/HAP kompozitnog materijala sa inkapsuliranim antibiotikom. Hidroksiapatit je jezgro prekriveno polimernim omotačem sa kojim gradi tzv. "core-shell" strukturu, maseni odnos polimernog i keramičkog dela je 90:10 [7]. Indeks prelamanja za PLGA je u ovom slučaju 1.40, a indeks apsorpcije 0.001. Merenje je rađeno iz disperzije dobijene neposredno nakon precipitacije polimera pre stabilizacije. Prilikom merenja je kao disperzant korišćena smeša rastvarača sa najvećim udelom vode.

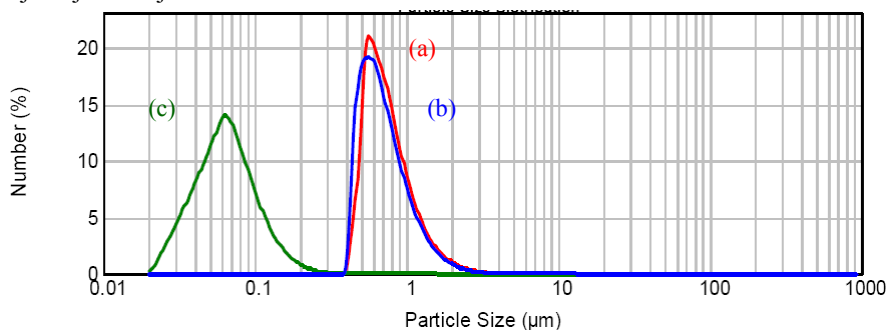


Slika 9 – Raspodela veličina čestica PLGA/HAP kompozit sa antibiotikom

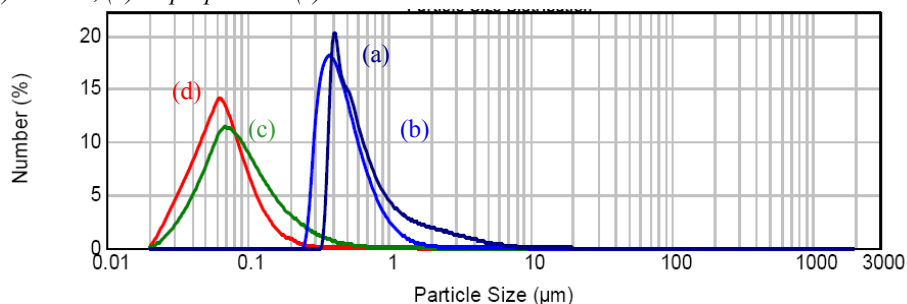
Kod ovakvih sistema javljaju se problemi prilikom merenja jer disperzije polimernih čestica mogu da budu veoma nestabilne i nakon nekoliko minuta dolazi do njihovog slepljivanja i bubrenja, tako da se obrazuju aglomerati nepravilnog oblika dimenzija koje su i do tri reda veličina veće od primarnih čestica. Da bi se prevazišao ovaj problem potrebno je naći odgovarajuće disperziono sredstvo.

Pravilan izbor disperzanta – Metodom LD određena je raspodela veličina čestica SiO_2 , nemodifikovanih i modifikovanih sa tri različite metode (konvencionalnom, SC gel i SC sol metodom) [8-10]. Trebalo je odrediti optimalan disperzant u kome će se raditi priprema uzorka za merenje. Izabrali smo jedan od uzoraka (SiO_2 modifikovan SC sol metodom) i, kao prvo, dispergovali ga u najčešće korišćenom sredstvu - etanolu. Dobijena je srednja veličina čestica od 704

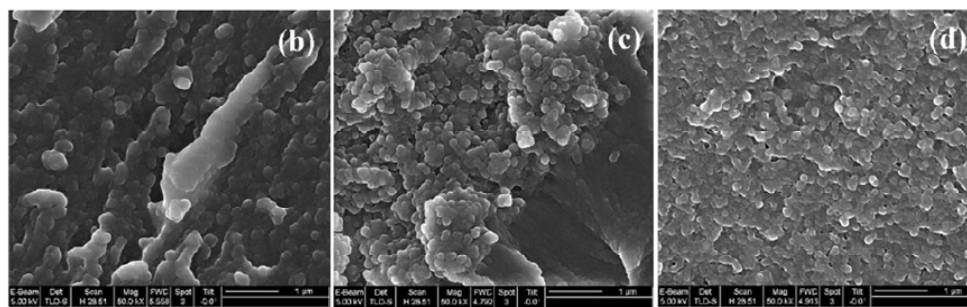
nm, što nije bilo u skladu sa prethodno snimljenim SEM mikrografijama, na osnovu kojih je utvrđeno da su čestice manje od 100 nm. U drugom koraku, kao disperziono sredstvo koristili smo izopropanol a kao d_{50} dobijena je vrednost od 660 nm. Kada je kao disperzant upotrebljen metanol srednja veličina čestica bila je 63 nm, što je bilo u skladu sa rezultatima prethodno urađenih metoda karakterizacije. Uporedni prikaz raspodela veličina čestica SiO_2 modifikovanih SC sol metodom, dispergovanih tokom pripreme za merenje u etanolu, izopropanolu i metanolu, dat je na slici 10. Na osnovu dobijenih rezultata odlučili smo da sve uzorke SiO_2 modifikovane silanima dispergujemo u metanolu. Na osnovu prikazanog primera jasno je koliko je bitan izbor disperzanta tokom pripreme uzorka za merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti.



Slika 10 - Raspodela veličina SiO_2 čestica modifikovanih SC sol metodom, dispergovanih tokom pripreme za merenje u: (a) etanolu, (b) izopropanolu i (c) metanolu



Slika 11 - Raspodela veličina nemodifikovanih i modifikovanih čestica SiO_2 , dispergovanih u metanolu tokom pripreme za merenje: (a) SiO_2 , (b) konvencionalna metoda, (c) SC gel metoda i (d) SC sol metoda



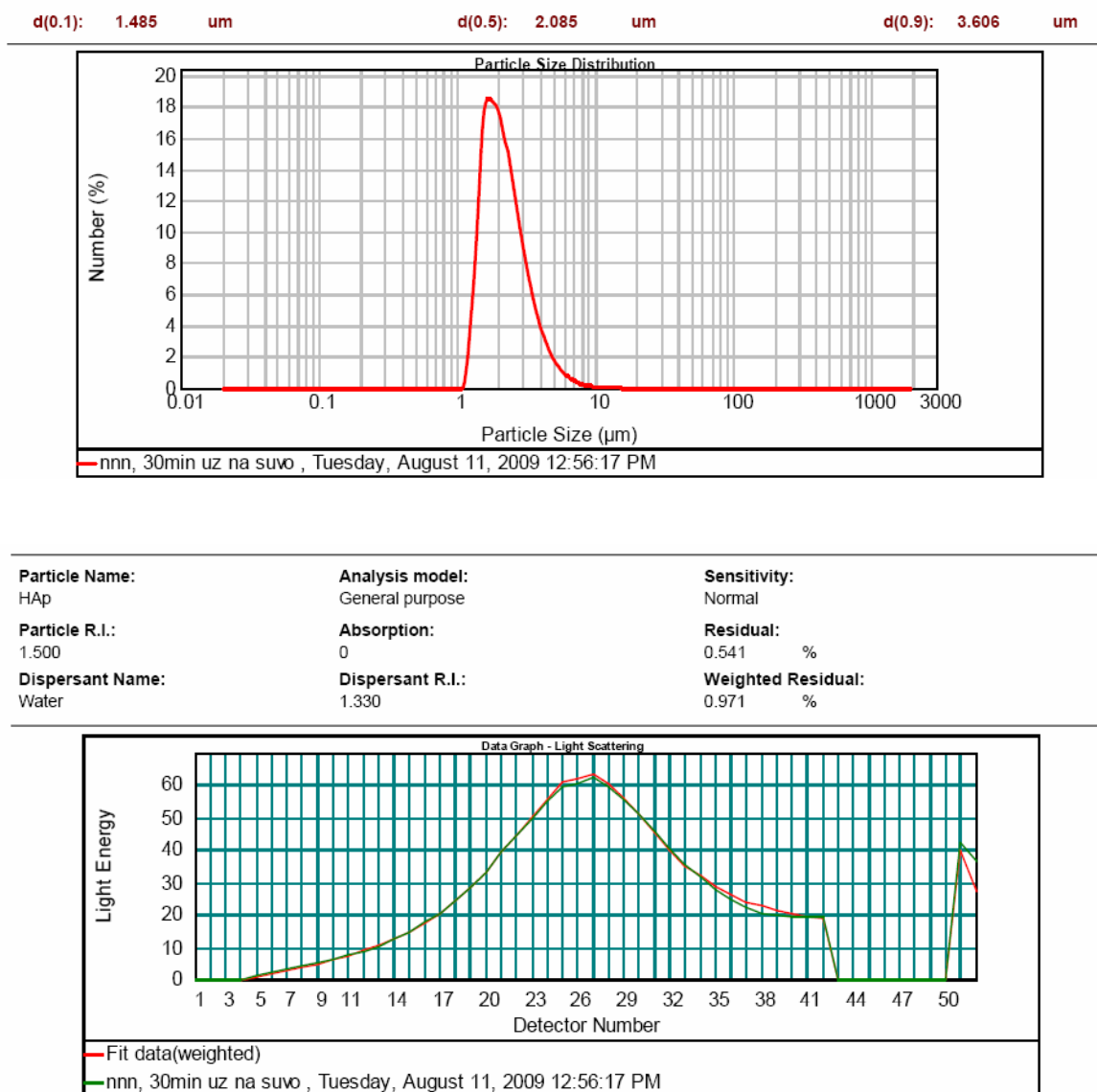
Slika 12 - SEM mikrografije PMMA kompozitnog materijala koji sadrži: (b) konvencionalno modifikovane nanočestice, (c) čestice modifikovane SC gel metodom i (d) čestice modifikovane SC sol metodom (oznake b-d. odgovaraju oznakama sa slike 11)

Upoređivanjem srednjih veličina čestica dobijenih metodom laserske difrakcije (slika 11) za uzorke SiO_2 (nemodifikovane i modifikovane), dispergovane u metanolu tokom pripreme za merenje, i SEM mikrofografija (slika 12), može se reći da su LD merenja vršena u optimalnim uslovima.

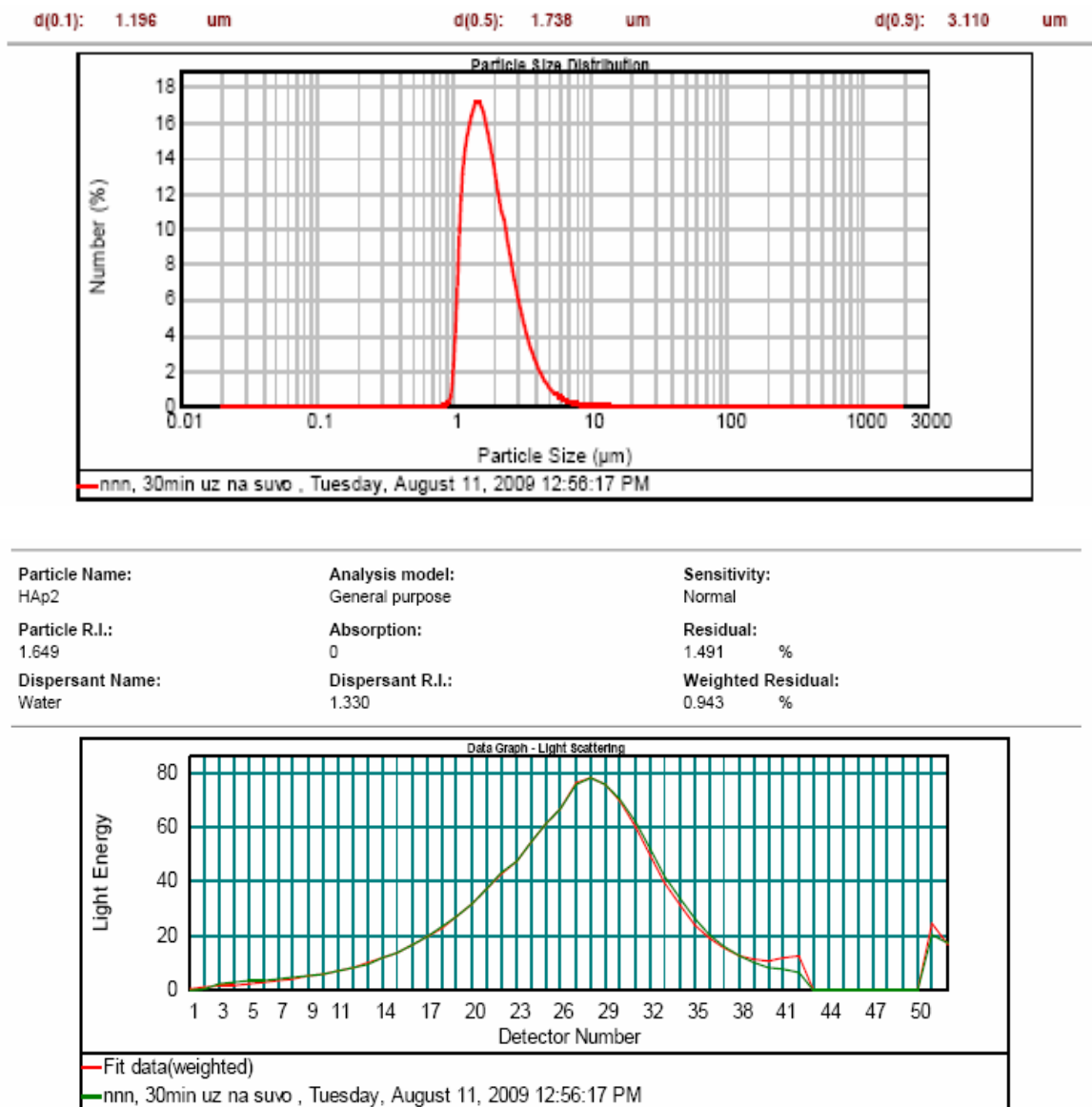
Pravilan izbor indeksa refrakcije (RI) – Urađena je raspodela veličina čestica hidroksiapatita (HAp) sintetisanog metodom precipitacije. Iz Malvernove

baze podataka korišćeni su indeksi apsorpcije i refrakcije za HAp: 0 i 1.500, respektivno. Na slici 13 prikazane su dobijena raspodela i fit za RI 1.500 i A 0.

S obzirom da je razlika između izmerene i izračunate raspodele (Weighted Residual) velika, dobijeni rezultati su softverski obrađeni za RI 1.649 i A 0. Dobijena raspodela i odgovarajući fit prikazani su na slici 14. Zatim je raspodela preračunata za RI 2.000 i A 0.1, slika 15.



Slika 13 - Raspodela veličina čestica HAp-a i odgovarajući fit za RI 1.500



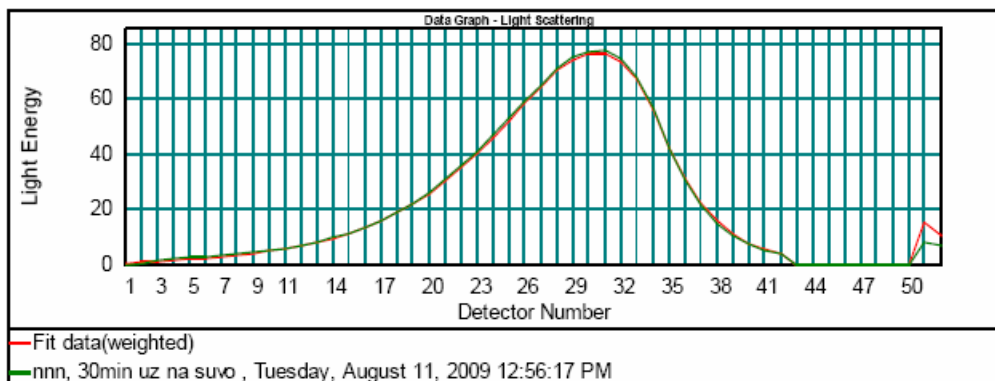
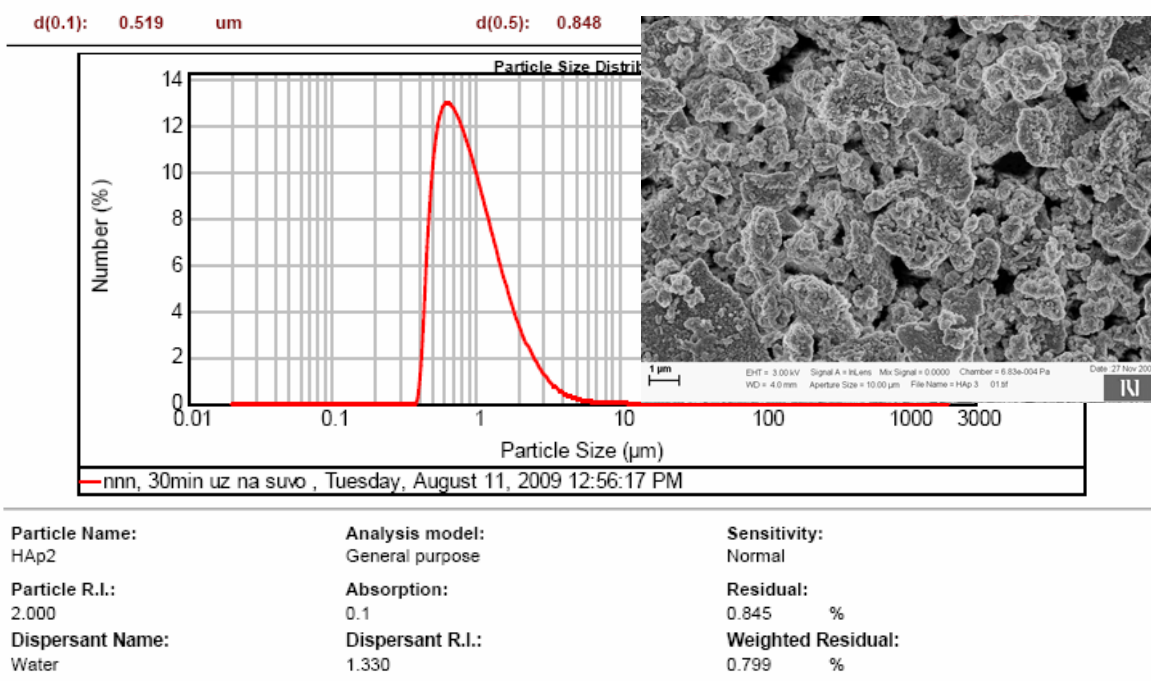
Slika 14 - Raspodela veličina čestica HAp-a i odgovarajući fit za RI 1.65.

Na slici 16 uporedno su prikazane raspodele veličina čestica HAp-a za tri različita RI. Na ovaj način prikazano je koliko je bitan pravilan odabir optičkih karakteristika materijala, apsorpcije i indeksa refrakcije. Materijali istog hemijskog sastava i kristalne strukture mogu imati različite optičke karakteristike, koje u velikoj meri zavise od morfologije.

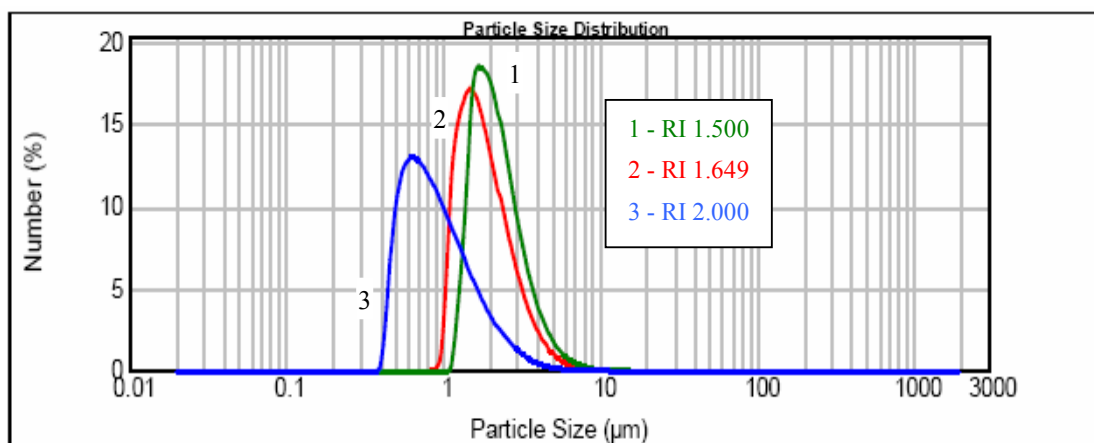
Na slici 17 prikazana je raspodela veličina čestica HAp-a sintetisanog hidrotermalnim procesiranjem, u ovom slučaju optički parametri su RI 1.500 i A 0. Rezultati dobijeni metodom LD su u skladu sa

veličinama čestica određenim na osnovu FE-SEM mikrografije.

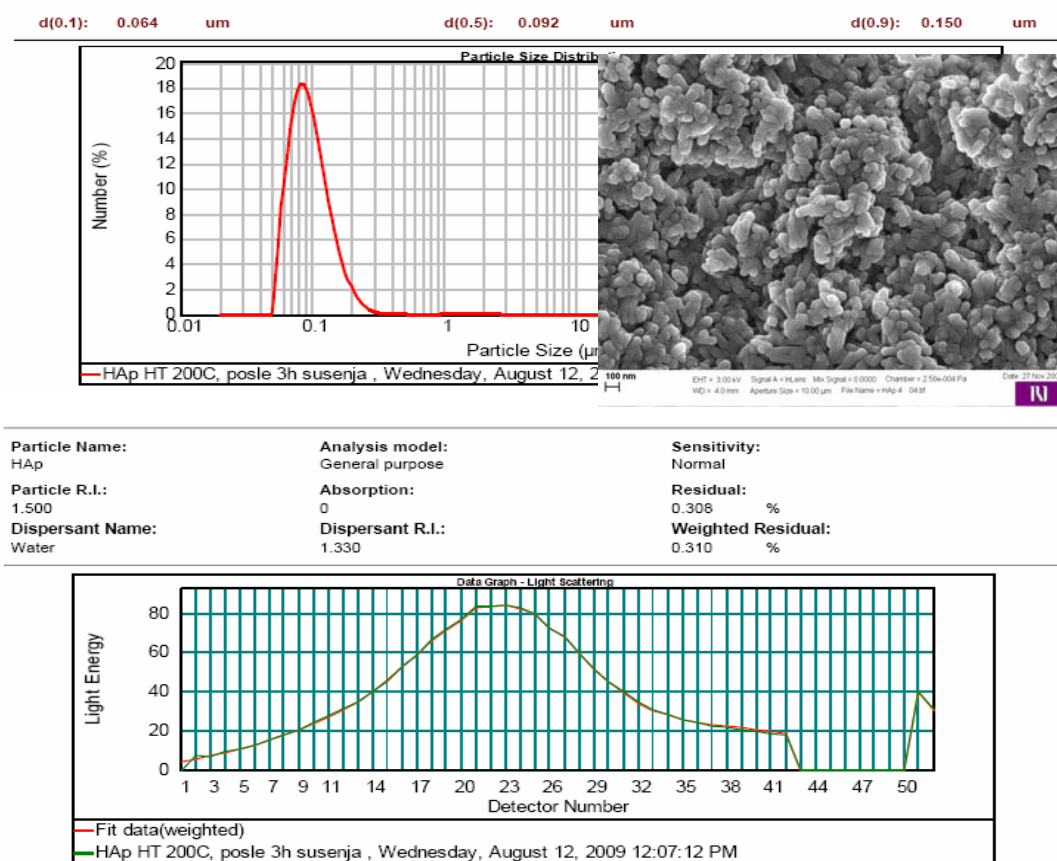
Primer raspodele veličina štapićastih čestica – Dugačke štapićaste čestice će imati bimodalnu raspodelu gde jedna raspodela odgovara projekciji najmanje dimenzije čestice, a druga odgovara većim. Na slici 18 su uporedno prikazani FE-SEM štapića ZnO i njihova raspodela dobijena analizom LD. Ove čestice su sintetisane u našoj laboratoriji hidrotermalnim metodom. U literaturi je ovo često diskutovana tema, i tiče se njihove karakterizacije, uvođenja standarda i optimalne procedure merenja [11, 12].



Slika 15 - Raspodela veličina čestica HAp-a i odgovarajući fit za RI 2.000.



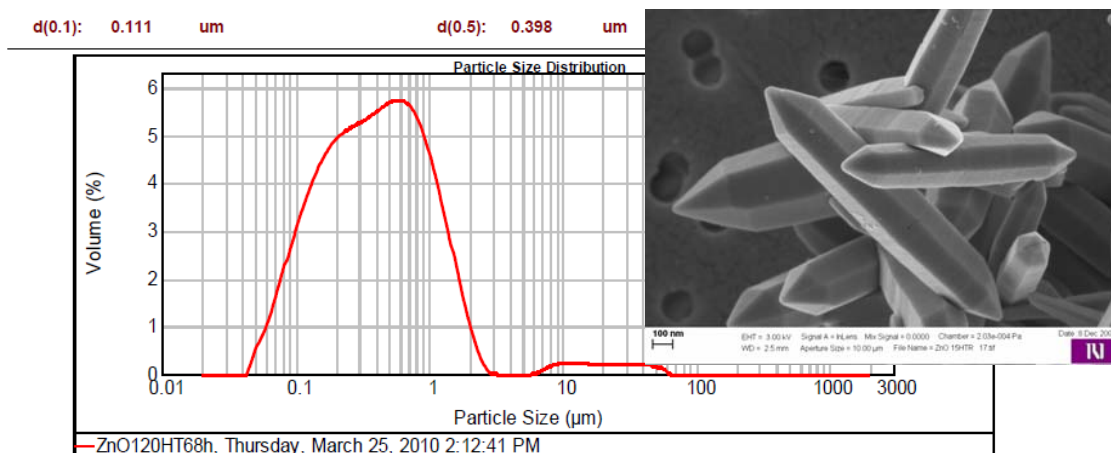
Slika 16 - Raspodela veličina čestica HAp-a izračunata za tri različita RI.



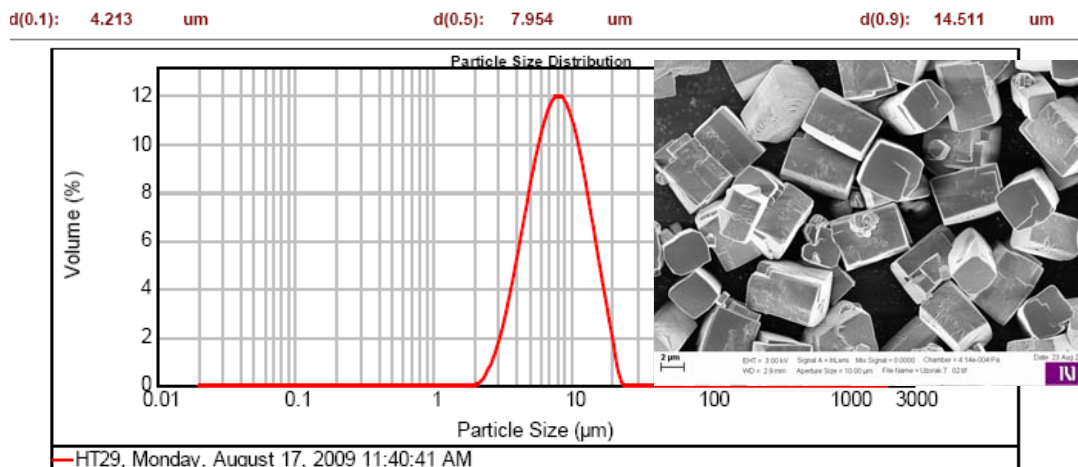
Slika 17 - Raspodela veličina čestica HAp-a sintetisanog hidrotermalnim procesiranjem, odgovarajući fit za RI 1.500 i FE-SEM mikrografija praha

Kod sistema kod kojih se javlja Fraunhoferov tip rasejanja veoma pouzdano se može utvrditi raspodela čestica bez tačnog poznavanja optičkih parametara. Na slici 19 prikazana je zapreminska raspodela čestica LiFePO_4 za koje je uzet indeks prelamanja 1.6

i indeks apsorpcije 0.02. Sa SEM fotografije se može videti da je najveća dimenzija ovih čestica oko 10 μm (najduža dijagonala čestice). Ove čestice su sintetisane hidrotermalnim tretmanom precipitata u prisustvu PVP.



Slika 18 - Izgled raspodele štapićastih čestica ZnO



Slika 19 - Raspodela veličina čestica olivine

ZAKLJUČAK

U ovom članku objašnjene su teorijske osnove i osnovni principi rada instrumenta za merenje raspodele veličina čestica na osnovu analize difraktovane laserske svetlosti - Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK. Na konkretnim primerima pokazali smo da metoda nije rutinska i da u velikoj meri zavisi od načina pripreme uzorka za merenje kao i od poznavanja osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika samog uzorka (reaktivnost, rastvorljivost, fazni sastav i optička svojstva). Kada se jednom utvrde adekvatni uslovi pripreme uzorka za analizu, metoda se može standardizovati.

Zahvalnost

Ova istraživanja su urađena u okviru projekta 142006 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj. Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj se zahvaljujemo za kupovinu uređaja Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK, koja je ostvarena kroz projekat NIP-a za 2007. god.

LITERATURA

- [1] Keck C.M., Müller R.H., Int. J. Pharm. 355, p. 150-163, 2008.
- [2] <https://www.brainshark.com/brainshark/vu/view.asp?pi=116813610&text=M939162>.
- [3] Mastersizer 2000 User Manual, Malvern Instruments Ltd. 2007.

- [4] Kaleem A., Pharmainfo.net Latest Reviews 8, 1, 2010.
- [5] <http://www.particletechnology.com/content/40/nist-traceable-monodisperse-standards>; http://www.thermo.com/com/cda/products/image_popup/0,2772,10135957-Next-0-1,00.html.
- [6] Stevanović M., Uskoković D., Russ. J. Phys. Chem. A, 83, 9, p. 1457-1460, 2009.
- [7] Vukomanović M., Škapin S.D., Jančar B., Maksin T., Ignjatović N., Uskoković V., Uskoković D., submitted to J. R. Soc. Interface.
- [8] Stojanović D., Orlović A., Marković S., Radmilović V., Uskoković P.S., Aleksić R., J. Mater. Sci. 44, p. 5223-6232, 2009.
- [9] Stojanović D., Orlović A., Glišić S.B., Marković S., Radmilović V., Uskoković P.S., Aleksić R., J. Supercrit. Fluids 52, p. 276-284, 2010.
- [10] Stojanović Dušica, doktorska disertacija „Dinamičko-mehanička i termička svojstva termoplastičnih kompozita ojačanih nanočesticama silicijum-dioksida”, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2009.
- [11] Kelly R. N., DiSante K. J., Stranzl E., Kazanjian J. A., Bowen P., Matsuyama T., Gabas N., AAPS PharmSciTech 7, 3, article 69 (E1-E14), 2006.
- [12] Kelly R. N., Kazanjian J. A., AAPS PharmSciTech 7, 2, article 49, (E1-E12), 2006.

SUMMARY

MEASUREMENT OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION USING LASER LIGHT DIFFRACTION

The paper deals with the main principles of determination of particle size distribution using Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK. On the example of several problems we have demonstrated that the method is not a routine one and that the measurement procedure is not limited to entering a sample into the dispersion unit and pressing the button. Furthermore, we have shown that the sample preparation method and, therefore, the accuracy of results conclusively depend on physical and chemical properties of the analyzed materials.

Key words: Particle size distribution, Mastersizer 2000, Laser diffraction and scattering.