

C10 - Stabino®: Fingerprint Methode für die umfassende Charakterisierung der Partikelladung

Eine kurze Übersicht zum Messprinzip und seinen wichtigsten Eigenschaften für den praktischen Einsatz

Dr. Hanno Wachernig, Particle Metrix GmbH

Ladungsverteilung an der Grenzfläche zur umgebenden Flüssigkeit: Die elektrische Doppelschicht

Ob die Grenzfläche eine ebene, eine Partikel- oder Moleküloberfläche ist, für alle gelten dieselben Gesetze. Eine geladene Oberfläche zieht aus der flüssigen Umgebung gegenpolige Überschuss - Ionen an, welche die Ladung nach außen hin abschirmen. In wässrigen Medien liegt die Ausdehnung der Ladungswolke, die Doppelschicht genannt wird, grob zwischen 0,5 und 20 nm. Bei hohen Leitfähigkeiten ist sie weniger ausgedehnt als bei geringen. Es kann dann auch sehr komplex werden, im Gegensatz zu dem unten dargestellten einfachen Modell einer glatten Oberfläche und einwertigen Umgebungslösungen. Die folgenden Überlegungen sind für die Praxis gut nutzbar, auch wenn man es mit unebenen Oberflächen, porösen Partikeln und gestreckten Makromolekülen oder Fasern zu tun hat.

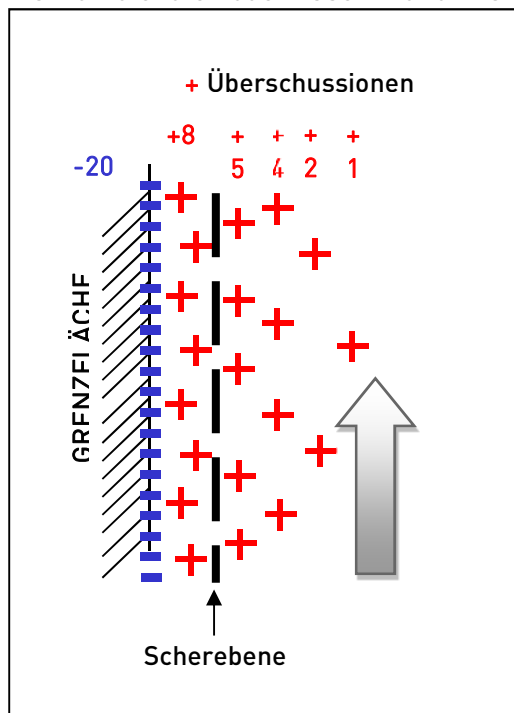


Abb.1: Anionische Grenzfläche mit kationischer Ladungswolke, die den Ladungsausgleich nach außen herstellt. An der Scherebene sind die äußeren - lose gebundenen Überschussionen abscherbar.

Im wässrigen Medium schwimmen gleich verteilt

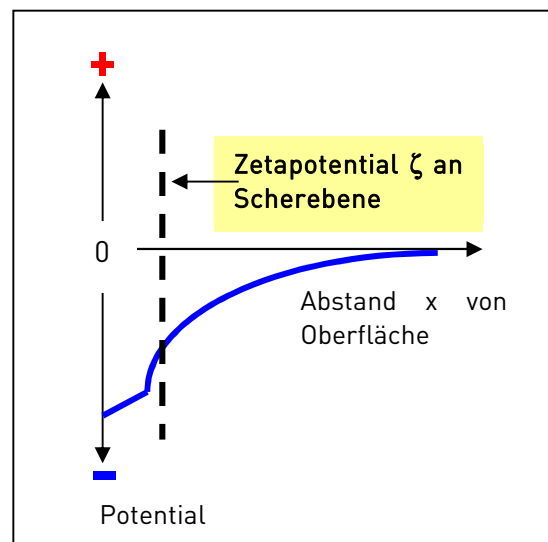


Abb.2: Vereinfachter Potentialverlauf an der Grenzfläche. Für die Praxis ist nur das nach der Abscherung messbare Potential an der Scherebene wichtig: das Zetapotential ζ

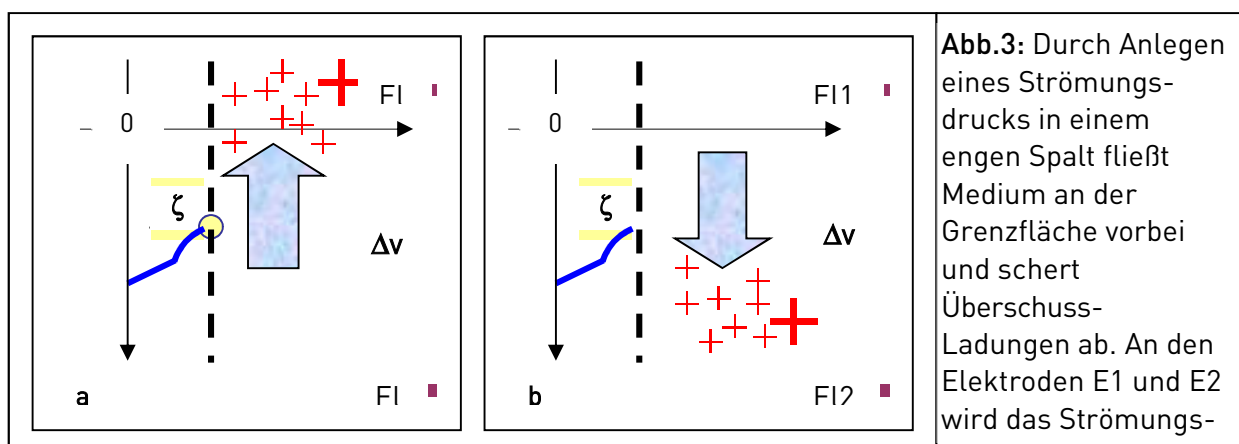
Kationen und Anionen, Na⁺ und Cl⁻ beispielsweise. Aus diesem See von Ionen bildet sich an einer anionisch geladenen Grenzfläche eine Ionenwolke mit kationischem Überschuss, um die Ladung der Grenzfläche nach außen zu neutralisieren (Abb.1). Die erste und darauffolgende Schicht von Kationen sind fest, die weiter außen befindlichen lose gebunden. Diese elektrische Ladungswolke wird „Doppelschicht“ genannt. Die lose gebundenen Ionen lassen sich abscheren, durch ein elektrisches Feld (Elektrophorese) oder durch mechanische Kräfte (Strömung, Ultraschall). Der Verlauf der Nettoladung lässt sich als Potentialverlauf darstellen (Abb.2). Interessant für die praktische Auswirkung ist nur das an der Scherebene offen gelegte und auch messbare Potential, das sogenannte Zetapotential. Der Potentialverlauf innerhalb der Scherebene ist experimentell nicht erfassbar, ist somit höchstens noch von theoretischem Interesse. Im Nachfolgenden wird auf das mechanische Strömungsprinzip eingegangen, das im Stabino® – praxisnah umgesetzt wurde.

Das Strömungspotential-Prinzip

Wird eine Flüssigkeit in einer Art Kapillare in Bewegung gesetzt, wird die Überschuss-Ladungswolke in Richtung der Strömung verschoben (Abb.3). Je mehr Ladungen sich an der Scherebene befinden, umso höher ist die verschobene Ladungsmenge. Die Menge der abscherbaren Überschussladungen hängt vom Zetapotential und dies wiederum von der Ionenstärke des umgebenden Lösungsmittels ab. Mit Hilfe von Elektroden E1 und E2 längs der Strömung wird eine elektrische Spannungsdifferenz, das „Strömungspotential“ ΔU abgegriffen. Nach Helmholtz-Smoluchowski ist das Strömungspotential dem Zetapotential ζ und der dielektrischen Permeabilität $\epsilon \epsilon_0$ proportional und zur Viskosität η umgekehrt proportional. Je mehr Strömungsdruck angelegt wird, umso höher kann sich das Strömungspotential aufbauen. In die Formel geht deshalb die Druckdifferenz Δp zwischen den Elektroden ein. Die Leitfähigkeit des Mediums κ_m wirkt dem erzeugten Strömungspotential entgegen.

$$\Delta U = \Delta p \cdot \epsilon \epsilon_0 \zeta / \eta \cdot \kappa_m \quad (\text{Helmholtz Smoluchowski}) \quad (1)$$

Auf diese Weise lässt sich das Zetapotential von Oberflächen bestimmen.



Der obige Vorspann ist für das Verständnis der Funktionsweise des Stabino® sehr wichtig. Denn es wird in nur leicht geändertter Weise im Stabino® angewendet.

Das Strömungspotential von Partikeln im Stabino®

Für die Funktionsweise des Stabino® ist es wichtig zu verstehen, dass es eine einfache Methode gibt, Partikeln im Raum festzuhalten, um an Ihnen ein Strömungspotential zu generieren. Und das funktioniert so: Bekanntlich legen sich Makromoleküle und feine Partikeln auf Oberflächen an. Im Profil-Modus des ZetaView® Partikel Tracking Analysators kann dies leicht mittels einer pH-Titration nachgewiesen werden: Bei Ladungsumkehr von Proteinen am iso-elektrischen Punkt kehrt in der Elektrophoreseanordnung des ZetaView die Elektroosmose – Bewegung um. Elektroosmose ist der zum Strömungspotential umgekehrte Effekt: Dabei entsteht eine Strömung durch Anlegen eines Feldes.

Nach dem Ausflug zur Elektroosmose zurück zum Strömungspotenzial, das im Stabino® durch das Zetapotential von Partikeln, die an einer Teflonwand haften, und einer erzwungenen Strömung mit Geschwindigkeit Δv bewirkt wird.

Das Prinzipbild in Abb. 4 sieht ähnlich aus wie in Abb. 3. Die Oberfläche des Teflons ist nur etwas vergrößert gezeichnet, um die Anlagerung der Partikeln zu verdeutlichen. Im Gegensatz zu den Strömungspotenzialgeräten für glatte Oberflächen hat die Strömung im Stabino® einen oszillatorischen Charakter. Dies hat mehrere praktische Gründe, die nachfolgend abgehandelt werden.

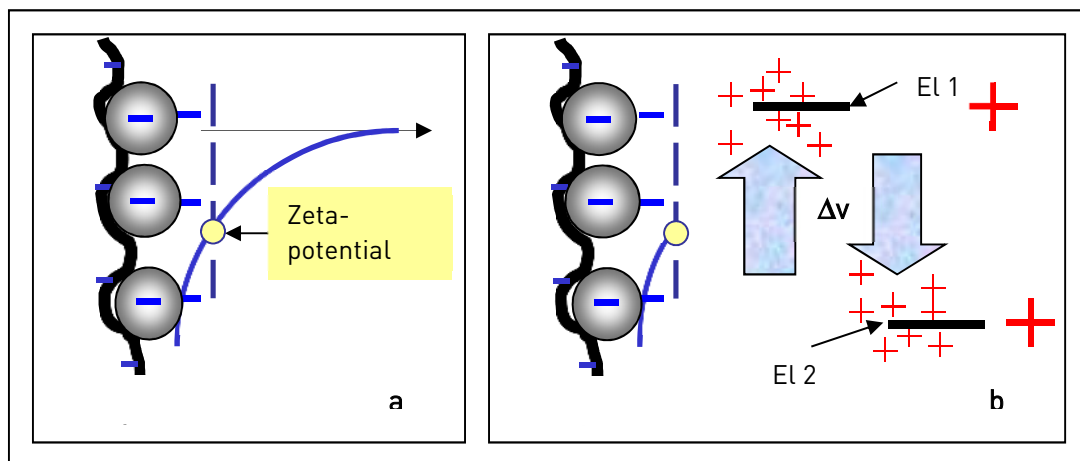


Abb. 4: **a:** Teflon - Oberfläche des Messzylinders mit Partikeln belegt. Potentialverlauf ohne Strömung. Das Zetapotential liegt an der potentiellen Scherebene.
b: Abscherung der losen positiven Überschussionen durch die mit Geschwindigkeit Δv strömende Flüssigkeit. Unterbrochener Potentialverlauf an der Scherebene. Das Strömungspotential U wird zwischen einer oberen (EL 1) und einer unteren Elektrode (EL2) abgegriffen. Die Polarität des Strömungspotentials wechselt entsprechend der Strömungsrichtung.

Der Druck lässt sich nicht leicht messen. Anstatt dessen kann die Geschwindigkeit der Strömung aus den Zelldimensionen und der Oszillationsfrequenz berechnet werden. Die Frequenz ist konstant, die Geschwindigkeit ist einstellbar.

Die obige Helmholtz - Smoluchowski – Formel lässt sich wie folgt schreiben:

$$\Delta U = 0.5 \cdot \rho \cdot (\Delta v_{\max})^2 \cdot [\epsilon \epsilon_0 \zeta / \eta \cdot K_m] \quad (\text{Smoluchowski}) \quad (2)$$

Δp wurde durch $0.5 \rho (\Delta v_{\max})^2$ abgeändert.

Zetapotential - Strömungspotential

Aus dem gemessenen Strömungspotential kann das Zetapotential abgeleitet werden. Misst man immer unter denselben Bedingungen und in wässrigen Stoffsystemen, kann man die Formel (2) vereinfachen:

$$\Delta U = k \cdot \zeta, \text{ bzw. } \zeta = k^{-1} \cdot \Delta U \quad (3)$$

k ist eine Gerätekonstante, die wegen ϵ , η leicht temperaturabhängig ist. Die Konstante k wird meistens durch Kalibration bestimmt.

$$k = 0.5 \cdot \rho \cdot (\Delta v_{\max.})^2 \cdot (\epsilon \epsilon_0 / \eta \cdot K_m) \quad (4)$$

Messanordnung des Stabino®

Durch die Auf- und Abbewegung eines Teflon - Stempels in einem Messzylinder aus Teflon entsteht im engen Spalt zwischen Stempel und Zylinder eine hohe Flüssigkeitsströmung (Abb.5). Diese verursacht wie oben beschrieben ein oszillierendes Strömungspotential.

Diese Vorrichtung hat mehrere vorzügliche Anwendungseigenschaften

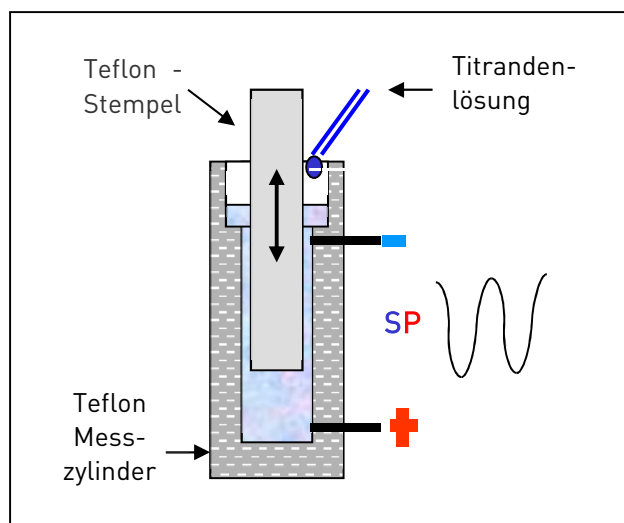


Abb.5: Messeinheit mit Zylinder (10 ml Probenvolumen) und Stempel und den Elektroden, an denen das oszillierende Strömungspotential SP abgenommen wird. Die entsprechende Titrandenlösung (pH- oder Polyelektrolytlösung) wird von oben zugetropft. 10 µl Minimalschritt.

- Durch die Stempelbewegung wird
 - das Messsignal in 1 Sekunde erzeugt
 - die Probe homogen gehalten
 - die Probe sofort durchmischt
 - Es gibt keine Konvektionsprobleme
 - Die Methode ist im Vergleich zu optischen Methoden etwa 30 mal schneller
- Das elektrische Signal wird nicht beeinflusst durch Farbe oder Transparenz
- Das Messprinzip ist anwendbar von 0,3 nm bis 300 µm. Es eignet sich also für Makromoleküle (Polyelektrolyte) genauso wie für Pulversuspensionen.
- Die Spaltbreite ist durch 3 verschiedene Stempeldurchmesser auf die Messproblematik einstellbar:
 - Bei hohen Viskositäten (50 – 100 mPa.s) mit einem breiten Spalt
 - Bei hohen Leitfähigkeiten (5 – 50 mS/cm) mit einem engen Spalt.
- Damit wird die Empfindlichkeit des Messsignals gesteigert
- Kalibrierung in Zetapotential

Abgeleitet von den oben genannten Qualitäten ist das Gesamtsystem maßgeschneidert für effiziente Ladungstitrationen. Um die Titrangefäße nicht zu oft wechseln zu müssen, sind gleich zwei Titratoren im System eingebaut.

Alles in allem: Der Stabino® eignet sich für Formulierungsarbeiten wie kein anderes Gerät als „charge mapping master“.

Anwendungen generell

Neben vergleichenden Potentialmessungen sind die häufigsten Anwendungsbereiche:

- pH – Titrationen
- Polyelektrolyttitrationen
 - Zur Ladungsnullpunkt-Bestimmung
 - Zur quantitativen Bestimmung von funktionellen ionischen Endgruppen
- Festlegen von stabilen und instabilen Zonen
- Kinetik des Grenzflächenpotentials

Die Anwendungsgebiete sind vielfältigst und reichen von Chitosan, Proteinen, Getränken, Nano- und Mikrocoating bis hin zu Algen und geologischen Proben. Mehr über Anwendungen ist aus den speziellen Anwendungsberichten zu erfahren.

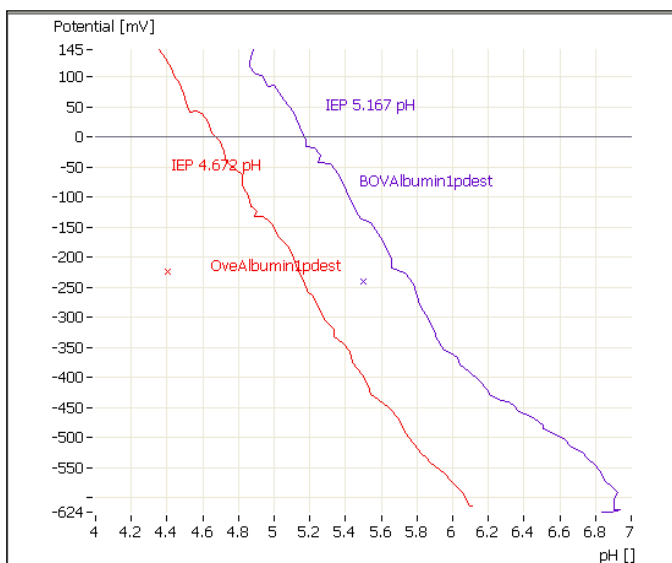


Abb.6: pH – Ladungstitrationen an Proteinen mit Größe 1 und 5 nm zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes.

pH-Ladungstitrationen

Beispielhaft sind in Abb.6 pH Titrationen an Proteinen von 1 und 5 nm Partikelgröße gezeigt. Daran interessiert der isoelektrische Punkt, um über die Löslichkeit Aussagen zu erhalten. Die Titrationskurven sind quasi-kontinuierlich. Eine Titration dauert 5 Minuten.

Polyelektrolyt-Titrations zur Bestimmung der Gesamtladung

Diese Art von Titrations ist zwar weniger bekannt, dafür umso nützlicher für Formulierungen. Im Beispiel von Abb.7 wurde die optimale Methode zur Beladung der Carbon Nanotubes (CNTs) mit ionischen Endgruppen (hier COOH-) gesucht.

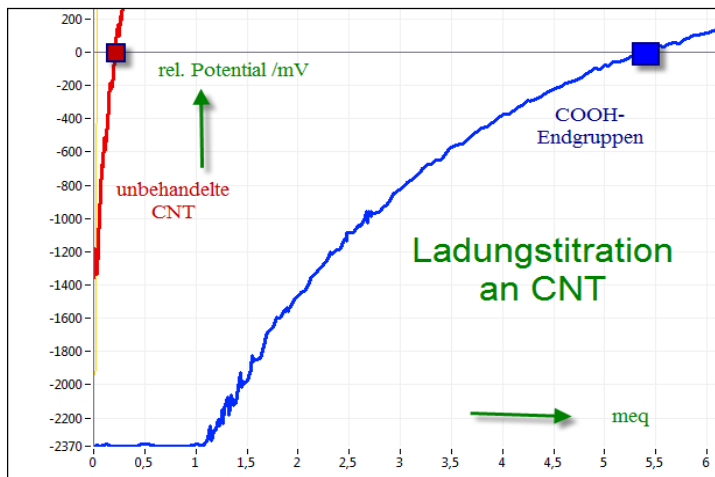


Abb.7: CNT-Proben mit ladungskalibrierter kationischer Poly-DADMAC - Lösung bis 0 mV titriert, um aus dem Verbrauch die Beladung der CNTs mit ionischen funktionellen End-gruppen bestimmen zu können. Der Verbrauch in ml wurde in meq umgerechnet.

Einfluss von Salzen in der umgebenden Lösung

Das hohe Signal/Rausch-Verhältnis des elektrisch gemessenen Strömungspotentials wird genutzt, um noch bei hohen Salzgehalten Messungen durchführen zu können (Abb.8).

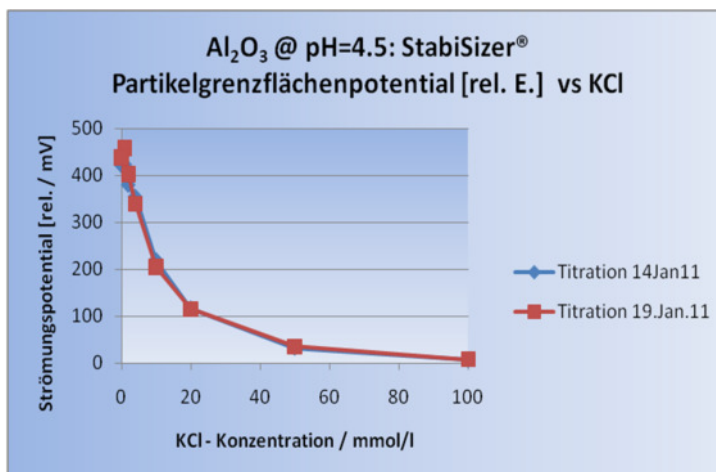


Abb.8: Al₂O₃ bei pH=4,5. Das Potential (in relativen Einheiten) liegt bei 0 mM KCl bei 450 mV, bei 100 mM KCl noch bei gut messbaren 9 mV. Zur Orientierung: Zwischen dem angezeigten Strömungs-potential und dem Smoluchowski - Zetapotential liegt ein Faktor 10. 450 mV Anzeige entsprechen also 45 mV Zetapotential.

Zetapotential und Kalibrierung

Um das Zetapotential zu bestimmen, wird eine Kalibrierung mit bekannten Standards empfohlen. Wegen des sehr breiten Anwendungsspektrums (Makromoleküle bis Pulversuspensionen und Algen) wird empfohlen, die Kalibrierung mit einem Stoff ähnlicher Größe bzw. Art vorzunehmen. Der Stabino® Analysator wird mit Polyelektrolytlösungen eingestellt. Diese sind bezüglich Ladungsmenge absolut. Mit 0,001 n kationischen und anionischen Kalibrierlösungen werden sowohl das Mess-Potential als auch die Titriermenge überprüft. Alternativ können zum Kalibrieren auch Standard Zetapotential - Suspensionen herangezogen werden.

Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit.

Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit liegen bei 10% in der Potentialhöhe und im Verbrauch von Titrantenlösung bei 6%, sofern für eine Titration ein Verbrauch von mehr als 3 ml (= 30% des vorgelegten Probenvolumens) erforderlich ist.

Die Reproduzierbarkeit hängt von der Reinigung ab. Es gibt eine eigens dafür vorgesehene Reinigungsvorrichtung. Die Motorfrequenz des Stempels ist konstant. Das Potenzial ändert sich zwar mit der Spaltbreite, die bei einer Titration verbrauchte Menge nicht.

Konzentration und Viskosität

Die optimale Konzentration liegt bei 0,1 bis 10%. Wegen der Gefahr der Viskositäts-erhöhung beim Ladungsulldurchgang ist bei Titrationen eine Obergrenze von 5% empfohlen. Die dort oft eintretende starke Viskositäts-erhöhung behindert die Durchmischung der Probe.

Größenbestimmung 0,8 nm bis 6,5 µm optional

Da die meisten Anwendungen mit nanoskaligen Proben zu tun haben, kann das System zusätzlich mit einem 180° heterodyn DLS Größensensor ausgestattet werden.

180° heterodyn bedeutet:

- kürzeste Lichtwege in der Probe und damit keine verfälschende Mehrfachstreuung und Größenbestimmung bei bis zu 40% Stoffkonzentration.
- Besondere Empfindlichkeit für Partikel unterhalb von 100 nm.

Beide Softwarepakete lassen sich parallel betreiben.

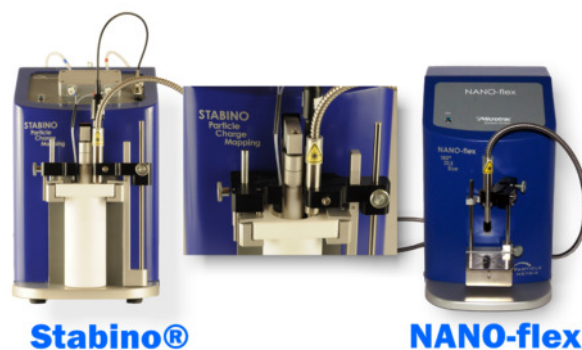


Abb.9: Stabino® & NANO-flex
Kombination Ladung und Größe

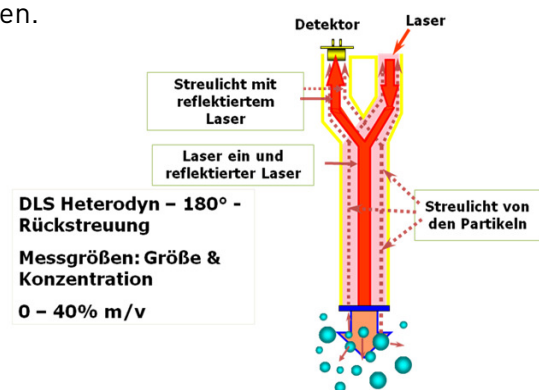


Abb.8: 180° DLS heterodyn
Anordnung für die Größenmessung
im Stabino®.

Fazit

Der weite Größenbereich des Stabino® ermöglicht neuartige Anwendungen. Die Schnelligkeit der Methode lädt dazu ein, eher eine Titration durchzuführen als mit der klassischen Zetapotential - Titration. Damit eignet sie sich hervorragend als Fingerprint - Methode bei Formulierungs- und Kategorisierungsarbeiten.