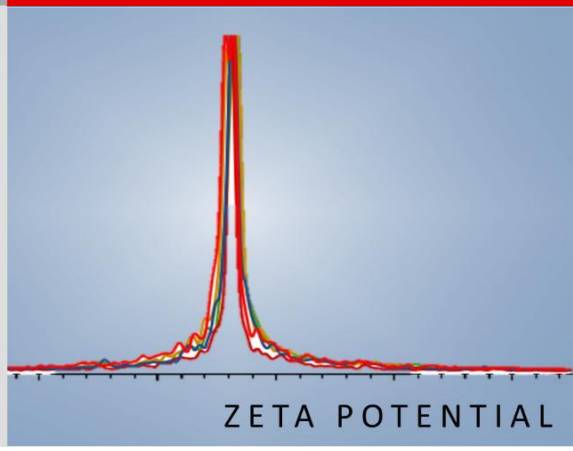
Anton Paar

Более быстрые и чувствительные измерения дзета-потенциала, благодаря технологии cmPALS анализатора частиц Litesizer™ 500

Ключевые слова:

электрофоретическое рассеяние света, электрофоретическая мобильность, PALS, латексные частицы



1 Введение

Дзета-потенциал - это ключевой показатель стабильности коллоидных систем. Чем больше величина дзета-потенциала (более положительная или более отрицательная), тем устойчивее коллоид. Низкое значение дзета-потенциала указывает на меньшую стабильность коллоидного раствора. Другими словами, коллоидные частицы будут склонны к агрегации или коагуляции. Таким образом, характеристика дзета-потенциала важна для оптимизации процессов и контроля качества.

Тем не менее, измерения дзета-потенциала имеют некоторые ограничения. Для определения дзета-потенциала необходимо воздействовать на образец электрическим полем. Но напряжение может привести к нагреву и разложению образца. Значит, значение приложенного электрического поля необходимо минимизировать по напряжению и продолжительности воздействия.

До недавнего времени современные измерения дзета-потенциала основывались на фазовом анализе светового рассеяния (PALS), который заключается в измерении электрофоретического светорассеяния (ELS). После методов ELS PALS был усовершенствован - уже не было необходимости в мощных электрических полях, а нагрев и разрушение пробы были ослаблены. Измерения PALS могут быть ненадежны при анализе чувствительных образцов, где требуется короткое время измерения и низкая напряженность электрического поля.

В этом отчёте мы описываем новую запатентованную технологию, называемую cmPALS (EP2735870), установленную в недавно разработанный анализатор частиц Litesizer 500. Результаты cmPALS выделяются своими возможностями в чувствительности и стабильности измерений дзета-потенциала. Сперва мы объясним базовую информацию об технологии cmPALS, а затем сравним результаты технологии cmPALS в анализаторах Litesizer 500 с приборами, основывающимися на PALS.

1.1 Непрерывно контролируемый Фазовый Анализ Рассеяния Света (cmPALS)

Дзета-потенциал частиц и макромолекул в растворах измеряется методом электрофоретического светорассеяния света (ELS), который также называют Допплеровским электрофорезом. Он измеряет скорость частиц (электрофоретическую подвижность) в пределах приложенного электрического поля.

Лазерный луч проходит через ячейку электрофореза, облучает диспергированные в нем частицы и рассеивается. Из-за приложенного электрического поля частицы движутся. Частота рассеянного света будет слегка смещаться из-за допплеровского сдвига, а значит его величина говорит нам о скорости движения частицы и, следовательно, о дзета-потенциале.
Фазовый анализ светового рассеяния (PALS) представляет собой метод оценки дзета-потенциала, в котором анализируется скорость изменения фазы интерференции между светом, рассеянным образцом и модулированным эталонным пучком. Эта скорость сравнивается с математически генерируемой синусоидальной волной, предварительно вычисленной частотным модулятором.

Однако результаты измерений методом PALS становятся недостоверными в случае чувствительных образцов, поскольку с увеличением движения, модулятор становится все более нелинейным. Любая нелинейность или любое изменение параметров модулятора со временем будет означать, что генерируемая синусоидальная волна больше не будет отражать реальные условия, а получаемые измерения дзета-потенциала станут менее надежными.

Чтобы устранить эти недостатки, мы разработали модификацию PALS, в которую установлен дополнительный монитор модулятора (см. Рис.1). В новом запатентованном методе **«непрерывно отслеживаемый PALS» (cmPALS)** этот дополнительный монитор модулятора считывает интерференцию между модулированным и немодулированным (опорным лучом) лазерным светом (рис.1, рис.2)

Таким образом, частота биений является исключительно частотой модуляции и не зависит от электрофоретического движения частиц. Другими словами, *разность частот* между интерференцией образца и монитором модулятора является *именно доплеровским сдвигом*, вызванным электрофоретическим движением частиц. Любая нелинейность модулятора автоматически компенсируется и не влияет на результаты. На качество результатов не влияет долгосрочный износ работы модулятора. Таким образом, изобретение cmPALS означает, что могут использоваться модуляторы с большими движениями, несмотря на их нелинейность. Как следствие, чувствительность и стабильность измерений лазерного допплеровского электрофореза могут быть значительно улучшены, так как появляется возможность измерений значительно короткой продолжительности и при более низком прикладываемом электрическом поле.

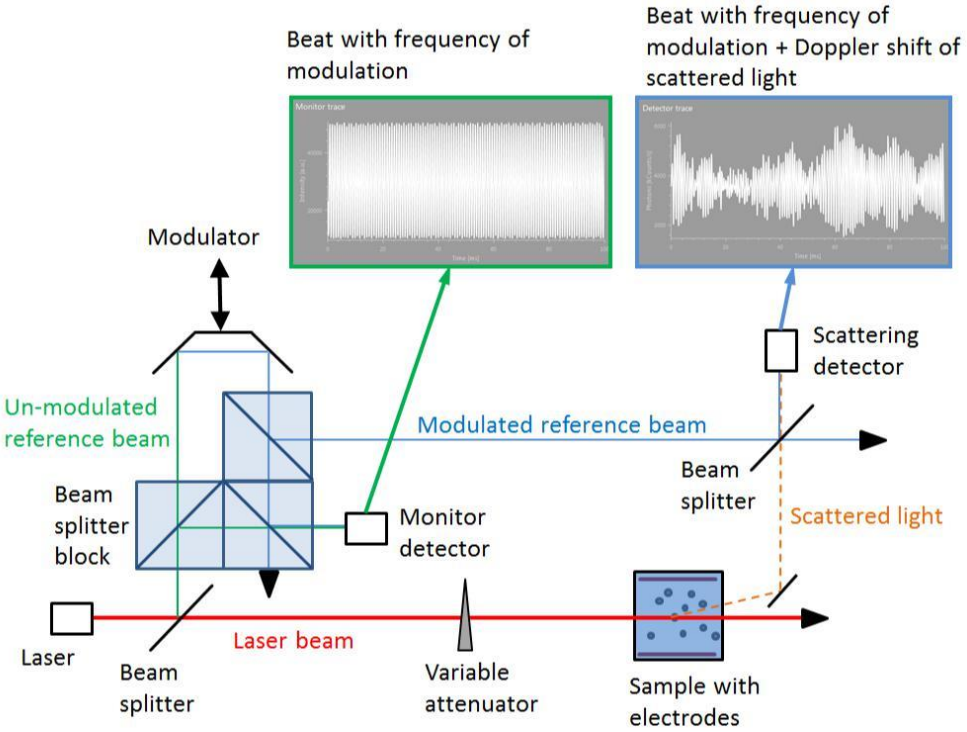


Рис. 1 Схематическое представление cmPALS - как это реализовано в Litesizer™ 500. Детектор видит рассеяние от образца и модулированного эталонного луча. Таким образом, частота биений детектора – это частота модуляции плюс доплеровский сдвиг от образца. С другой стороны, детектор монитора видит излом, образованный модулированным и немодулированным опорным лучом. Следовательно, его частота - это только частота модуляции. Частота доплеровского сдвига - это разность частот между обоими считываемыми сигналами. Поэтому частота доплеровского сдвига не зависит от линейности модулятора, что является ключевым преимуществом cmPALS.

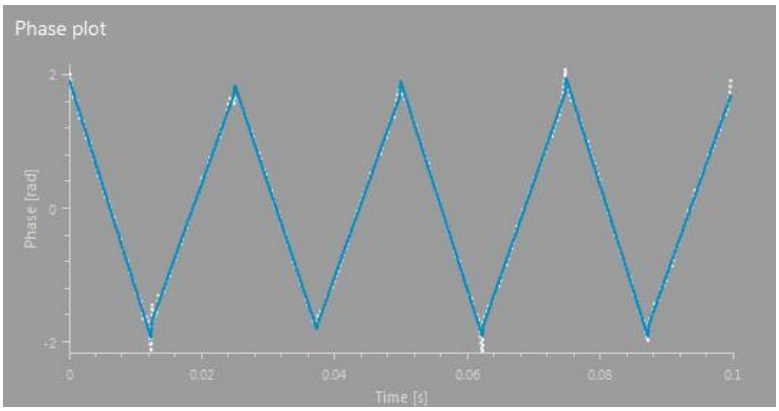


Рис. 2 Стандартная фазовая диаграмма измерения ELS с анализом данных cmPALS. Со временем разность фаз между колебанием монитора и детектора увеличивается. Это связано с допплеровским сдвигом, из-за рассеяния света. Наклонные линии в фазовой диаграмме напрямую связаны с допплеровским сдвигом. Точки перегиба в вызваны инверсией электрического поля. В этих точках частицы меняют свое направление. В идеальном случае фазовый график представляет собой ряд прямых линий с чередующимися углами наклона.

2 Эксперимент

Эталонный раствор латекса Thermo Fisher Scientific был разбавлен до 0,05% в 10 мМ NaCl. Измерения дзета-потенциала с помощью технологии cmPALS проводились на анализаторе частиц Litesizer ™ 500, а также технологию PALS на приборе конкурента.

3 Анализ полученных результатов

Для сравнения качества cmPALS и PALS, дзета-потенциал стандарта латекса (0,05% в 10 мМ NaCl) измеряли на оборудовании с помощью cmPALS и PALS (таблица 1).
Дзета-потенциал отслеживался с уменьшением количества прогонов и, следовательно, времени измерения. Результаты показывают, что для получения результатов повышенной точности, технологии cmPALS требуется существенно меньше времени, чем для прибора, основывающемуся на PALS. Фактически, когда количество прогонов уменьшается до коротких интервалов измерений в 2 секунды, Litesizer™500 по-прежнему обеспечивает высококачественные результаты с очень низкой погрешностью (стандартное отклонение <1%).

Характеристики cmPALS и PALS также были протестированы путем измерения дзета-потенциала в слабых электрических полях при уменьшении напряжения. Образец также представлял собой стандарт латекса (0,05% в 10 мМ NaCl).
Хотя оба метода показывают уменьшение дзета-потенциала при снижении напряжения (см. Таблицу 2), существует значительное различие в качестве результатов. При самом низком напряжении Litesizer™500 измеряет по-прежнему быстро (11 с), а также показывает небольшое стандартное отклонение. Напротив, измерения с помощью устройства PALS занимают гораздо больше времени (31–70 с), а стандартное отклонение остается более высоким. Таким образом, измерения cmPALS показывают лучшую повторяемость и скорость по сравнению с PALS.

Таблица 1: cmPALS vs PALS: Измерения Дзета-потенциала с различной
Образец: Стандарт латекса (0.05 % in 10 мМ NaCl). СО = стандартное отклонение, ОСО = относительное стандартное отклонение

cmPALS			PALS		
ДП [мВ][a.]	СО [мВ] (ОСО)	Продолжит. измерения [с]	ДП [мВ][a.]	СО [мВ] (ОСО)	Продолжит. измерения [с]
-61.2[b]	±0.7 (1.1 %)	10	-57.9[b]	±1.8 (3.1 %)	31
-61.0	±0.7 (1.1 %)	8	-57.3	±2.3 (4.0 %)	26
-61.3	±0.1 (0.2 %)	6	-59.7	±1.3 (2.2 %)	13
-60.9	±0.5 (0.8 %)	4	-57.1	±2.1 (3.7 %)	5
-60.9	±0.4 (0.7 %)	2	-58.1	±2.6 (4.5 %)	3
Среднее: -61.0 ± 0.5			Среднее: -58.0 ± 2.0		
ОСО: 0.8%			ОСО: 3.4%		

a. Каждый результат – среднее значение трёх последовательных измерений
b. Измерение выполнялось в автоматическом режиме

Таблица 2: cmPALS vs PALS: Измерения Дзета-потенциала с уменьшением напряжений.
Образец из Таблицы 1. СО = стандартное отклонение, ОСО = относительное стандартное отклонение

cmPALS				PALS			
ДП [мВ][a]	СО [мВ] (ОСО)	Приложенное напряжение [В]	Продолжит. измерения [с]	ДП [мВ][a]	СО [мВ] (ОСО)	Приложенное напряжение [В]	Продолжит. измерения [с]
-61.2[b]	±0.7 (1.1 %)	200	10	-57.9[b]	±1.8 (3.1 %)	148	31.2
-58.0	±0.5 (0.9 %)	100	10	-54.0	±1.0 (1.9 %)	100	31.2
-55.0	±0.3 (0.5 %)	50	14	-49.0	±1.6 (3.3 %)	50	36.4
-55.0	±1.2 (2.2 %)	20	11	-46.4	±3.0 (6.5 %)	20	70.2

a. Каждый результат – среднее значение трёх последовательных измерений
b. Измерение выполнялось в автоматическом режиме

4 Вывод

Непрерывно контролируемый фазовый анализ рассеяния света (cmPALS) является усовершенствованной технологией стандартного метода PALS. Результат заключается в повышении чувствительности и стабильности измерений методом лазерного доплеровского электрофореза. Это позволяет пользователю значительно сократить время измерения и уменьшить напряжение электрического поля, и, следовательно, надежно проанализировать более чувствительные образцы.

5 Литература

[1] W. Tscharnuter, Mobility measurements by phase analysis, Applied Optics 2001, 40:24, 3995-4003.

[2] H. Noack; C. Moitzi, Modulator monitoring during measuring electromobility. European Patent EP2735870, April 25th, 2015.

Измерения & текст: Dr. Betty Petrillo and Dr. Christian Moitzi

Contact: Anton Paar GmbH

Tel: +43 316 257 7073 pc-application@anton-paar.com
http://www.anton-paar.com

Эксклюзивный дилер в России**:**
ООО **"**АВРОРА**"**
paar@avrora-lab.com
www.paar.ru
+7(495)-258-83-05/-06/-07