Как подготовить и диспергировать образец для измерения размера частиц методом Лазерной Дифракции

Ключевые слова: Анализатор размера частиц (PSA), размер частиц, отбор проб, подготовка образца, диспергирование образца, жидкостной режим, сухой режим, эффект Вентури, свободное падение, ультразвуковая обработка

Лазерная дифракция - это хорошо зарекомендовавший себя метод измерения размера частиц, основными преимуществами которого являются: широкий диапазон измерений, высокая точность и воспроизводимость, а также быстродействие. Несмотря на надежность метода, следует проявлять некоторую осторожность. Способ отбора проб, параметры диспергирования и несколько ключевых настроек измерения должны быть рационально подобраны для обеспечения точных и воспроизводимых результатов. Этот отчёт представляет собой краткое руководство по пробоподготовке и диспергированию частиц для измерений размеров с использованием лазерных дифрактометров PSA от Anton Paar. А также особенности жидкостных и сухих режимов измерения.

1 Введение

Размер частиц и распределение по размерам (PSD) значительно влияют на свойства продуктов: на их качество, производство, транспортировку, условия и срок хранения. Лазерная дифракция - это знаменитый и очень эффективный метод определения размера частиц, характеризующийся широким диапазоном измерения, охватывающим субмикронную и миллиметровую шкалы. Лазерная дифракция - довольно надежная технология измерения, но, чтобы добиться требуемых результатов, некоторые ключевые параметры необходимо отслеживать очень внимательно.
Пробоподготовка считается одной из основных причин неточных измерений в лазерной дифракции. Для крупных частиц отбор проб имеет существенное значение, поскольку результаты лазерной дифракции очень чувствительны к нестабильной выборке пробы. Даже мельчайшие различия в представлении больших частиц приводят к значительным расхождениям распределения частиц по размерам. Исследуемый образец необходимо стабильно диспергировать и установить соответствующие параметры измерения. Этот отчёт предназначен для рекомендаций при выборе метода диспергирования и оптимизации как смеси, так и параметров измерения на основе свойств образца. Следуя этим рекомендациям, можно достичь точных и воспроизводимых результатов с помощью анализаторов размера частиц PSA.

2 Главная дилемма: жидкий или сухой режим?

Приборы PSA дают возможность пользователю выбрать один из двух методов диспергирования образца - сухой или жидкий.
В жидкостном режиме частицы диспергируются в жидком растворителе и закачиваются в стеклянную измерительную ячейку, расположенную в зоне прохождения лазера. В сухом режиме порошок приводится в движение благодаря сжатому воздуху или с помощью гравитации, создавая поток частиц на пересечении лазерного луча.
Образец следует анализировать в состоянии его непосредственного применения. Если конечный продукт представляет собой дисперсию жидкости или, если измерять необходимо частицы, содержащихся в эмульсии или суспензии, следует проводить измерения в жидкостном режиме. Сухой режим следует использовать, если конечный продукт представляет собой порошок.

Таблица 1: Выбор режима диспергирования для сухого образца

№	Свойства образца	Ст-нь	Метод диспергирования
1	Количество	Мал.	Жидкий
		Бол.	Жидкий или сухой
2	Неоднородность	Низк.	Жидкий или сухой
		Выс.	Жидкий с высокой скоростью перемешивания и закачивания, или сухой с поворотным разделителем образца
3	Плотность	Низк.	Жидкий или сухой
		Выс.	
4	Прочность (устойчивость к разрушению)	Низк.	
		Выс.	Жидкий или сухой
5	Текучесть	Низк.	Жидкий
		Выс.	Жидкий или сухой
6	Реакционная способность (к растворителям)	Низк.	Жидкий или сухой
		Выс.	Сухой
7	Токсичность	Низк.	Жидкий или сухой
		Выс.	Жидкий

Выбирать режим измерения для сухого порошка сложнее, поскольку необходимо учесть множество особенностей. Эти показатели перечислены в таблице 1 выше и должны рассматриваться в том порядке, в котором они представлены (n ° 1-7).

2 Отбор образца

Отбор проб относится к выбору эталонной части всей пробы, с целью определения характеристик всего образца. Это означает, что анализируемый образец, должен быть извлечен из объема таким образом, чтобы доля малых и больших частиц в образце была идентичной (или максимально приближена) к объему всей массы. Как упоминалось выше, этот шаг является основным источником ошибок для грубых и гетерогенных материалов, измеренных методом лазерной дифракции, поскольку небольшие количественные изменения крупных частиц оказывают значительное влияние на распределение частиц по размерам.

3.1 Отбор жидкой суспензии

В жидкой форме проблему седиментации частиц и неоднородности сыпучего материала легко позволяет избежать перемешивание (например, с использованием вихря, магнитной мешалки, путем повторной пипетирования) и/или обработка ультразвуком. Фактически, проба, отобранная путем заливки или с помощью шприца, пипетки, в целом не вызывает осложнений, если выборка производится сразу после смешивания.
Исключением являются вязкие жидкости в цистернах, которые при смешивании и перемешивании могут образовывать пузырьки воздуха, негативно влияющие на измерение. Поэтому очень вязкие жидкости должны быть гомогенизированы с малой интенсивностью, в течение более длительных периодов времени перед отбором проб. Кроме того, дегазация жидкости после отбора проб и до проведения измерения может оказаться необходимой для предотвращения образования пузырьков воздуха в камере для образцов.

3.2 Отбор сухого порошка

Избежать неоднородности сыпучего материала в сухих порошках намного сложнее. К тому же перед отбором пробы цистерну придется наклонить, встряхнуть и перемешать, что может негативно сказаться на образце. Более того порошкообразный материал, подвергнутый тряске или вибрации, вызывает так называемую гранулярную конвекцию - довольно противоречивое явление, при котором самые крупные частицы поднимаются к верхней части смеси. Он также известен как «Эффект бразильского ореха», по аналогии с поведением бразильских орехов в чаше смешанных орехов, которые всегда имеют тенденцию подниматься наверх(1).

На практике это означает, что простейшая методика отбора порошковых проб (зачерпывание образца из верхнего слоя цистерны) должна выполняться только для сухих порошков с высокой степенью однородности (то есть ожидаемых мономодальных). Для всех других порошков необходимо следовать заранее определенной методологии отбора проб.
Выборки порошковых образцов можно разделить на статические и динамические методы. В статических методах образец отбирается из не движущейся ёмкости. Самые известные из них: использование пробоотборника (шприце подобного устройства с боковым отверстием) и так называемого "метода кольца и конуса". Однако широко признанные технологии динамического отбора порошковых проб во время движения, намного превосходят статические методы (2).

Anton Paar QuantaTec (Quantachrome) Rotary Micro Riffler. Прибор позволяет точно отбирать грубые и гетерогенные сухие порошки, что является необходимым условием для их измерения методом лазерной дифракции в сухом режиме.

Каждый отобранный образец может быть проанализирован методом лазерной дифракции, в соответствии с определенным протоколом или даже снова скомбинирован для получения показательной выборки.

4 Сухой режим: Краткое руководство по диспергированию

Для диспергирования порошка в сухом режиме образец должен свободно протекать в воздушном потоке и пропускать лазерный луч.

Частицы, сталкивающиеся друг с другом или со стенкой дисперсионной камеры, будут деагломерировать. Кроме того, использование сухого режима позволяет избежать распространенной проблемы агломерации частиц из-за электростатических взаимодействий частиц растворителя в жидком режиме (3). Однако параметры диспергирования необходимо тщательно регулировать для достижения точных и воспроизводимых результатов.

4.1 Формирование порошкового потока

Первым шагом сухого диспергирования является образование порошкового потока. С этой целью воронка PSA, в которой размещен образец, снабжена регулируемым вибрационным бункером. Вибрации бункера приводят порошок в движение, который затем падает на коллектор к соплу Вентури или в трубку свободного падения.
Могут регулироваться два параметра: частота вибратора (в Гц) и рабочий цикл вибратора (в %). Пользователям необходимо настроить оба параметра таким образом, чтобы обеспечить стабильный поток порошка и получить достаточно данных во время измерения. Чтобы подобрать правильные настройки, визуального наблюдения за потоком во время процедуры подготовки (в бункере и в коллекторе) будет достаточно.

4.2 Метод диспергирования Вентури: Настройка давления воздуха

Эффект Вентури является предпочтительным методом анализа частиц размером менее 500 мкм. Он использует сжатый воздух регулируемого давления (до 6 бар) и трубку Вентури для формирования стабильного потока порошка. Эффективность метода повышается благодаря запатентованной технологии Dry Jet Technology, которая обеспечивает отличное диспергирование при низком давлении воздуха. Система схематично показана на рисунке 2.

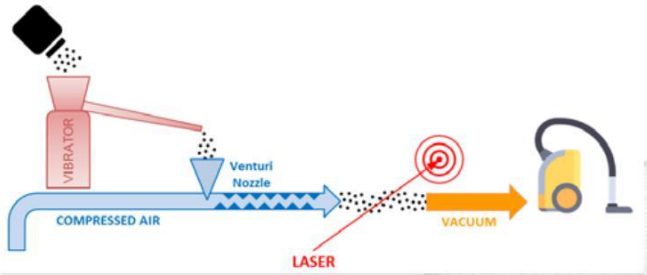

Рисунок 2: Схема дисперсионного метода Вентури. Метод оптимален для частиц размером до 500 мкм.

Давление воздуха необходимо отрегулировать в соответствии со свойствами порошка. Деагломерацию можно оптимизировать, меняя давление воздуха. Его следует выбирать с осторожностью, чтобы избежать разрушения частиц (см. Рисунок 3).

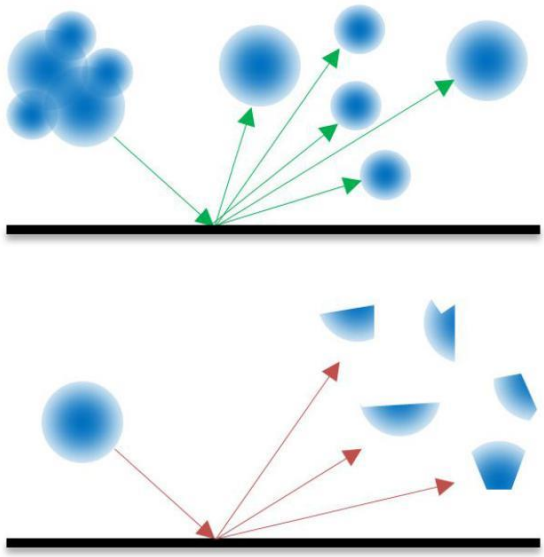

Рисунок 3: Схематичная иллюстрация деагромерации (верхний рисунок) и разрушение частиц (нижний рисунок) в процессе диспергирования в режиме Вентури.

Тонкодисперсные частицы проявляют склонность к сильным взаимодействиям, приводящим к агломерации, которую можно избежать, применяя давление воздуха. Можно провести серию измерений с различными значениями, чтобы подобрать оптимальное давление воздуха. Пользователь может начать с низкого давления воздуха, а затем постепенно увеличивать его. Как показано на Рис. 4, первоначальное уменьшение размера частиц в ответ на увеличение давления можно объяснить деагломерацией, затем следует фаза, в которой размер частиц становится стабильным. Это плато соответствует оптимальному диапазону измеряемого давления, поскольку он отражает размер правильно диспергированных частиц.

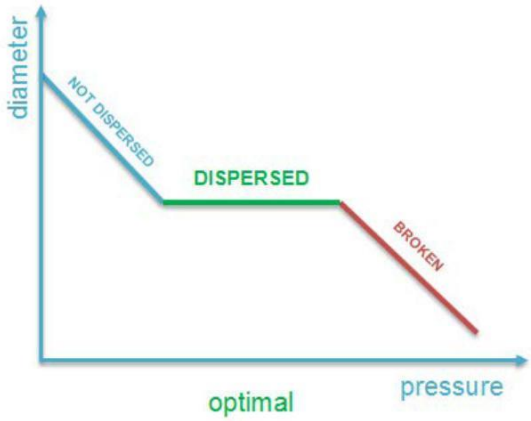

Рисунок 4: Схематичная иллюстрация зависимости размера частиц с увеличением давления воздуха

Верхний предел оптимального диапазона давления достигается, когда наблюдается резкое уменьшение размера частиц, указывающее на их разрушение.
Если воспроизводимость находится в допустимом диапазоне 1, значение давления воздуха может быть установлено в качестве параметра. Если вы не можете пронаблюдать такое плато, тогда выполняются измерения в режиме и сухого, и жидкого диспергирования, а затем сравниваются получившиеся результаты. Параметры сухого диспергирования, при которых размер частиц наиболее приближен к результатам измерения жидкости, можно считать оптимальными.
Пример отклонения в сторону более маленьких размеров при высоких давлениях воздуха показан на Рисунке 5. Порошкообразный сахар диспергировали и измеряли с использованием метода Вентури при различных давлениях воздуха. Значения D50 уменьшаются с увеличением давления воздуха от 33 мкм при 500 мбар (a) до 20 мкм при 2000 мбар (b) и 18 мкм при 4000 мбар (c), что указывает на разрушение частиц.

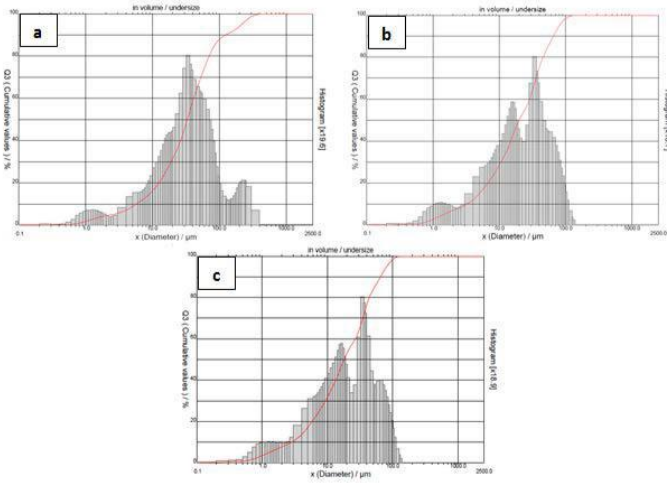

Рисунок 5: Сдвиг распределения частиц по размерам в сторону меньших размеров с увеличением давления воздуха в трубке Вентури. a) 500 мбар; b) 2000 мбар; c) 4000 мбар

4.3 Метод свободного падения

Частицы размером более 500 мкм слишком крупные для диспергирования в трубке Вентури. Для таких грубых порошков следует использовать режим свободного падения. Поскольку на образец не воздействует давление воздуха, этот метод также полезен для измерения хрупких порошков, чувствительных к деструкции; или агломератов, которые нельзя разрушать. Однако мы рекомендуем применять метод свободного падения только к частицам размером более 300 мкм.
В режиме свободного падения образец приводится в движение вибрационным бункером и направляется длинным коллектором, конец которого располагается прямо над лазерами. Затем порошок падает под действием силы тяжести непосредственно сквозь лазерные лучи (см. Рис. 6).
При измерении в режиме свободного падения можно регулировать поток порошка, используя вибрационные настройки бункера. Подробнее см. Раздел 4.1.

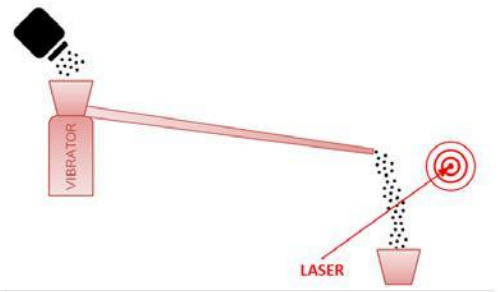

Рисунок 6: Схематическое изображение метода свободного падения, действительного для частиц размером более 300 мкм

5 Жидкостной режим: растворители, диспергирующие агенты и параметры дисперсии

Блок жидкого диспергирования состоит из механической мешалки с регулируемой скоростью и ультразвуковой установки с настраиваемой продолжительностью. Перистальтический насос нагнетает дисперсионный образец в измерительную проточную ячейку, через которую проходит лазер. Образец закачивается в дисперсионный блок и продолжает циркулировать до тех пор, пока измерение не будет выполнено. После измерения образец сливается, и система промывается. Схема жидкостного диспергирования показана на рис. 7.

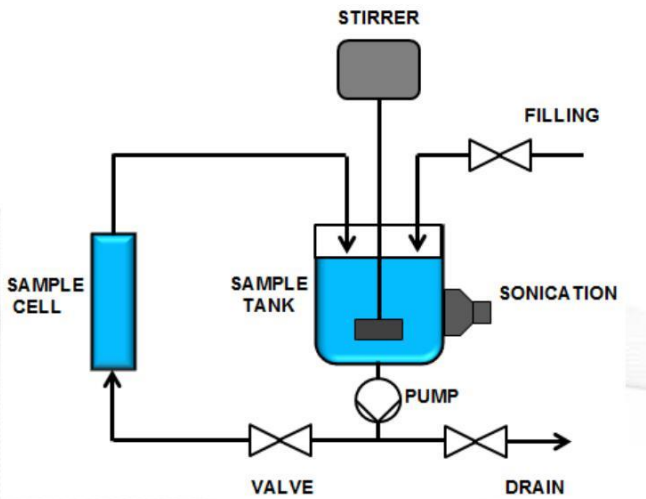

Рисунок 7. Смеха жидкостного диспергирования

5.1 Использование жидкостного режима для Порошка: Выбор растворителя

При выборе режима измерения жидкости для сухого образца первая (и, вероятно, самая важная) стадия заключается в выборе подходящей жидкости-носителя или растворителя. В Таблице 2 ниже перечислены основные критерии подбора в соответствии со стандартом ISO 13320: 2009 (4), а также возможные способы их проверки.

Критерии выбора растворителя	Порядок действия
Растворитель должен быть прозрачным на длине волны лазера	Узнайте комплексный показатель преломления растворителя*. Убедитесь, что коэффициент поглощения (к или мнимая часть) введены на соответствующих длинах волн лазера.
Частицы не должны растворяться или изменять свой размер при диспергировании в растворителе	Проверьте химическое строение как растворителя, так и частиц, и/или используйте оптическую микроскопию
Растворитель не должен содержать пузырьков воздуха	При склонности к образованию пузырьков воздуха, используйте малозатратные дисперсионные методы или дегазацию до измерения
Растворитель и образец должны быть совместимы со смачиваемыми частями прибора	Проверьте части дифрактометра, смачиваемые образцами, и таблицу химической совместимости, в Справочном руководстве по PSA
Вязкость дисперсии должна обеспечивать достаточную циркуляцию	Предпочтительно использовать растворители с вязкостью ниже 100 мПа·с при 20 ° C (приблизительно вязкость оливкового масла)
Показатель преломления растворителя должен значительно отличаться от показателя преломления образца	Получите и сравните комплексные показатели преломления * растворителя и образца
Растворитель должен обеспечивать легкую и стабильную дисперсию частиц	Используйте смачивающий/ диспергирующий агент для облегчения диспергирования, если одного растворителя недостаточно. Проверьте правильность дисперсии с помощью микроскопии.
Растворитель не должен химически взаимодействовать с порошком	Изучите химическое строение как растворителя, так и частиц, и/или проверьте в безопасных условиях

* Поиск в базе данной, например. https://refractiveindex.info/

Таблица 2: Руководство по выбору растворителя для сухих образцов, измеренных в жидкости

Самым распространенным растворителем является вода. Другие актуальные растворители для жидкостных измерений лазерного дифрактометра PSA включают спирты (например, этанол, изопропанол) и масла (например, растительное масло, минеральное масло, углеводороды).
После выбора растворителя остается ещё три шага диспергирования порошкообразного образца перед измерением:

1. Смачивание образца
2. Ускорение диспергирования путем приложения энергии
3. Стабилизация дисперсии

Обратите внимание, что международный стандарт ISO 14887: 2000 (3) может помочь вам понять и оптимизировать процедуру диспергирования жидкости, предоставив ценную информацию о выборе растворителя и диспергирующего агента.

5.2 Облегчение смачивания и/или дисперсионной стабильности

В зависимости от поверхностного натяжения между частицей и жидкостью-носителем порошок может смачиваться по-разному. Если жидкость недостаточно смачивает поверхность частицы, могут быть полезны различные смачивающие агенты. Такие диспергирующие агенты также могут быть необходимы для обеспечения стабильности дисперсии при выполнении измерения.
Диспергаторы должны удовлетворять следующим критериям:

- Не взаимодействовать с продуктом и жидкостью-носителем
- Не абсорбироваться на рабочей длине волны
- Повышать смачиваемость продукта (см. Рисунок 8)
- Быть однородными и стабильными

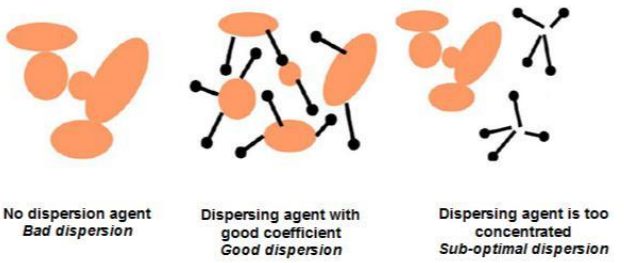

Рисунок 8: Диспергирующее поведение ПАВ в различных концентрациях

В зависимости от свойств порошка и жидкости-носителя необходимо использовать различные поверхностно-активные вещества. Значительная доля диспергирующих агентов представляет собой ПАВ, снижающие поверхностное натяжение. ПАВ могут стабилизировать дисперсии либо пространственно, либо электростатически. Крайне важным пунктом, который следует учитывать при использовании ПАВ в качестве диспергирующих агентов, является их концентрация. Она должна быть достаточно высока, чтобы уменьшать поверхностное натяжение, однако слишком высокая концентрация приведет к образованию пены и пузырьков воздуха, которые могут быть зафиксированы как крупные частицы, вызвав ошибочные результаты (рисунок 8).

Наиболее популярными диспергирующими агентами для измерения в жидкостном режиме PSA являются: гексаметафосфат натрия (Calgon®), тетраполифосфат натрия, Igepal®, Daxad®, Dispex®, Tween® 20 или 80 и Triton ™. В идеале при анализе распределения частиц по размерам следует использовать несколько концентраций диспергирующего агента в нескольких соответствующих временных точках. Минимально приемлемая концентрация диспергирующего агента является самой низкой концентрацией, при которой средний размер частиц и стандартное отклонение не выходят за пределы допустимых значений воспроизводимости. Дополнительно для проверки правильности диспергирования можно использовать микроскоп или аналогичный прибор.
Обычно концентрации диспергирующего агента менее 1% являются достаточными для достижения удовлетворительной дисперсии. Когда дисперсия получена и оказывается стабильной в течение периода времени, значительно превышающего время измерения, пользователь может возобновить измерение.

5.3 Влияние энергии на диспергирование частиц при измерении

5.3.1 Перемешивание

Перемешивание осуществляется лопастной мешалкой непосредственно в резервуаре для проб. Поэтому регулировка скорости мешалки является первым шагом для механической дисперсии.
Довольно часто для получения надлежащего диспергирования достаточно медленного перемешивания. С некоторыми образцами пользователь должен значительно увеличить скорость, например, при анализе крупных, тяжелых и/или гетерогенных частиц, склонных к седиментации. Однако на некоторые хрупкие образцы даже слабое перемешивание оказывает слишком большое механическое воздействие. Рисунок отображает графики образцов табачного порошка, измеренных в трех повторах при медленной скорости мешалки. Для всех трех образцов наблюдалось небольшое отклонение по всему распределению между первым и двумя последующими пробами. Это указывает на то, что продолжительное механическое воздействие мешалки во время измерения приводит к деструкции частиц.

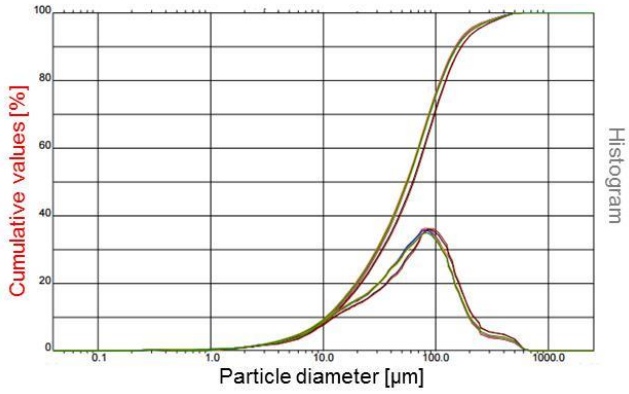

Рисунок 9: Гистограмма с объемным весом и наложение кумулятивных кривых трех образцов табачного порошка, измеренных при медленной скорости мешалки в трех повторах. Кривые, соответствующие 1-му измерению, нанесены красным, темно-красным и черным.

Будьте внимательны при работе с вязкими растворителями или дисперсиями, склонными к образованию пузырьков (например, образцов, содержащих поверхностно-активное вещество). Высокие скорости перемешивания могут вызвать образование пузырьков воздуха, уменьшающие точность измерений. Поэтому перед измерением всегда следует проводить визуальный осмотр образца в резервуаре.
В других случаях, например, для образцов, состоящих из агломератов, которые для измерения необходимо разбить, даже высокая скорость перемешивания может быть недостаточной для получения желаемого диспергирования. В этом случае будет полезна ультразвуковая обработка (см. Раздел 5.3.2 ниже).

5.3.2 Обработка ультразвуком

Ультразвуковой преобразователь - это мощный инструмент, который облегчает диспергирование частиц в жидкостях. Ультразвук непригоден при анализе частиц агломератов, разрушающихся при его воздействии, но часто используется для диспергирования агломерированных образцов с простейшими частицами. Пример деагломерационной способности ультразвука показан на Рисунке 10, на образце горной сточной воды, обработанном флоккулирующим веществом.

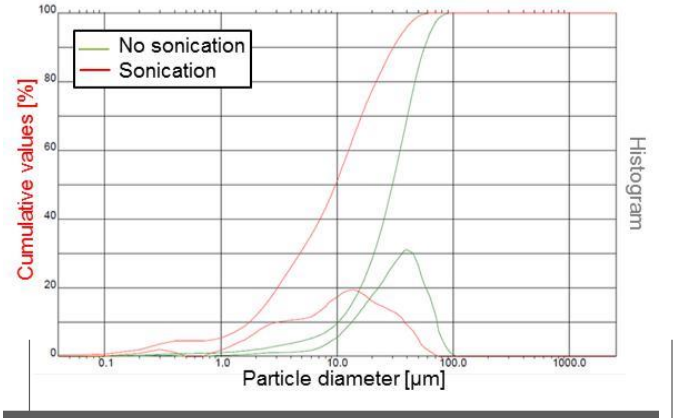

Рисунок 10: Гистограммы с объемным весом и кумулятивные кривые для образца горной сточной воды, агломерированного с использованием флокулянта, и диспергировали либо с использованием только одного перемешивания (зеленая кривая), либо при перемешивании в сочетании с ультразвуком (красная кривая).

Однако важно проследить, чтобы исходные частицы не были повреждены чрезмерной обработкой ультразвуком. Поэтому пользователю необходимо полностью отследить влияние ультразвука на образец, чтобы использовать его для жидкостного диспергирования.

5.4 Диспергирование жидких образцов: Эмульсии

Эмульсии представляют собой композицию двух несмешивающихся жидкостей. Эмульсией может быть «масло-в-воде», состоящее из масляных капелек, диспергированных в воде, или эмульсия типа «вода-в-масле», которые являются каплями воды, диспергированными в масляной среде.

При диспергировании эмульсии в резервуаре важно, чтобы жидкость-носитель обеспечивала такую же среду (например: полярность, pH, ионную силу, концентрацию поверхностно-активного вещества и т. д.) в качестве диспергирующей среды эмульсии, не изменяя при этом размер и природу вкраплений. Только так можно быть уверенным, что полученная эмульсия останется стабильной (без агломерации или расслоения эмульсии) и что размер капель в резервуаре будет характерным для всего образца. Даже когда эти критерии соблюдены, неожиданное растворение образца в резервуаре, может вызвать агломерацию. В этом случае может быть полезно дополнительное механическое диспергирование эмульсии (перемешивание и регулировка скорости откачки). Однако скорость перемешивания и закачки должна оставаться умеренной, гарантируя, что мелкие частицы не повредятся. Также не рекомендуется обработка ультразвуком, так как она приводит к фрагментации.
Обратите внимание, что вышеперечисленные меры предосторожности для эмульсий также применяются к суспензиям частиц, самообразовывающихся амфифилами, такими как мицеллы, липосомы и эукариотические клеточные полости.

6 Подбор оптимальных параметров измерения

6.1 Концентрация образца/ Затемнение

Уровень затемнения, также известный как оптическая концентрация, представляет собой количество лазерного света, которое блокируется или рассеивается частицами в образце. Затемнение, необходимое для измерения, зависит от метода диспергирования, предполагаемого размера частиц и рассеивающих свойств образца. Хорошее отношение сигнал-шум требует минимальной концентрации частиц, но слишком высокая концентрация также проблематична, потому что увеличивает вероятность многократного рассеяния. Это означает что лазерный луч, проходящий через образец, рассеивается частицами, и затем это свет рассеивается ещё несколько раз и фиксируется детекторами. Многократное рассеяние отрицательно влияет на точность результатов измерений (4).
При измерении в жидком режиме затемнение может варьироваться от менее 5% для мелких частиц до 20% для крупных частиц и полидисперсных образцов. В сухом режиме оптимальные значения затемнения могут варьироваться от 0% до 15-20%. Чтобы найти оптимальное значение уровня затемнения, рекомендуется проводить измерения при разных оптических концентрациях для нахождения подходящего диапазона. Значения затемнения, при которых повторяемость результатов измерения размера частиц находится в допустимых пределах, могут считаться подходящими.

6.2 Длительность измерения

Согласно стандарту ISO 13320: 2009 (4) время измерения для сбора данных должно быть достаточным, чтобы результат измерения был репрезентативным для образца.
На практике это означает, что время измерения должно быть увеличено при измерении мультимодальных дисперсий, чтобы было измерено достаточное количество мелких классов частиц. Это особенно важно для полидисперсных образцов, содержащих небольшое количество очень больших частиц, которые доминируют в распределении по объему. Использование слишком малого времени измерений на таких образцах может привести к сильно отклоняющимся результатам, воспроизводимость которых выходит за пределы допустимых пределов для метода лазерной дифракции 1.
Обычно продолжительность измерения составляет до 30 секунд для одного измерения. Поскольку измерение лазерной дифракции обычно состоит из нескольких последовательных измерений (для проверки повторяемости), серия измерений будет соответственно дольше.

7 Заключение

Лазерная дифракция - это технология измерения размеров частиц для широкого спектра жидких и сухих образцов. Различные модули и методы диспергирования позволяют пользователям находить наиболее подходящий режим для их образца.
Хотя лазерная дифракция является надежной и проверенной методикой измерения, ошибки в отборе, подготовке образца и неправильное диспергирование могут привести к неверным результатам измерений. В этой статье мы выделили наиболее важные пункты диспергирования образцов и показали, как настроить метод, обеспечивающий воспроизводимые экспериментальные данные.

8 Литература

1. Wikipedia. *Granular convection .* [Online] [Cited: August 8, 2018.] https://en.wikipedia.org/wiki/Granular_convection.
2. **Brittain, HG.** The problem of sampling powdered solids. *Pharmaceutical Technology* July 2002:67-73.
3. ISO 14887:2000 Sample Dispersion -- Dispersing procedures for powders in liquids. *International Organization for Standardization*, 2000.
4. ISO 13320:2009 Particle size analysis -- Laser diffraction methods. *International Organization for Standardization*, 2009.

Авторы

Carina Santner

Aleksandra Mitrovic

Nathalie Etchart

Контакт Anton Paar GmbH Tel: +43 316 257 7129
pc-application@anton-paar.com www.anton-paar.com

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