

Die Bedeutung des pH-Werts für die Analyse der Partikelgröße

Zusammenhänge, Abhängigkeiten, Einflüsse, Auswirkungen

Die Bestimmung der Partikelgröße einer Dispersion ist in vielen Industrie- und Forschungszweigen ein essentieller Vorgang der laborativen Analyse. Die Partikelgröße des untersuchten Materials kann sich je nach Anwendung auf die physikochemischen, biologischen oder sensorischen Eigenschaften des Endprodukts auswirken. Aus diesem Grund ist eine möglichst exakte Bestimmung der Größenverteilung der Primärpartikel unerlässlich. Neben der Evaluation geeigneter Prozessparameter und einer exakten Probennahme ist die korrekte Dispergierung der Probe ein kritischer Faktor für die Genauigkeit der Messung. Insbesondere bei einer Nass-Dispergierung lässt sich dabei der Einfluss der Änderung verschiedener Parameter, wie beispielsweise des pH-Werts, strategisch nutzen, um die Qualität zu steigern.

Zusammenhang von pH-Wert und optimaler Nass-Dispergierung

Für eine ideale Nass-Dispergierung ist das Aufbrechen möglicher Partikelagglomerate durch die Zuführung von chemischer oder physikalischer Energie das Ziel. Im einfachsten Fall kann eine Homogenisierung und De-Agglomeration der Probe bei der Nassanalyse durch die Pumpbewegung der im geschlossenen Flüssigkeitskreislauf befindlichen Suspension oder Emulsion erfolgen. Darüber hinaus sorgen Tenside für ein Herabsetzen der Grenzflächenenergie der fest-flüssigen Phase oder eine Behandlung mit Ultraschall für einen zusätzlichen Energieeintrag, der zu einem sogenannten enddispergierten Zustand der Dispersion führen soll. Die Stabilität einer Nass-Dispersion ist neben der Temperatur insbesondere vom pH-Wert abhängig. Dies bedeutet, die Partikelgrößenverteilung kann bei unterschiedlichen pH-Werten, der zu untersuchenden Suspension oder Emulsion, durch die Bildung von Agglomeraten mitunter stark schwanken. Neben der Bildung oder Auflösung von Agglomeraten kann sich der pH-Wert auch auf die Sinkgeschwindigkeit einer Sedimentation oder die Löslichkeit einer Dispersion auswirken. Für den Anwender kann bei unbekanntem Proben durchaus die Suche nach einem reproduzierbaren und sinnvollen Ergebnis unendlich erscheinen, weil es gilt, eine Gleichung mit mehreren Unbekannten zu lösen. Angefangen bei der Qualität des Wassers, über Wechselwirkungsphänomene bis hin zu den angesprochenen Zerfallsprozessen – die Schritte der Dispergierung müssen in die richtige Richtung angepasst werden. Folglich ist neben einer Kontrolle der Temperatur, auch ein Monitoring des pH-Werts ebenso ratsam. Im Vergleich zur messtechnischen Bestimmung des Zeta-Potentials (elektrisches Potential eines bewegten, dissoziierten Partikels einer kolloidalen Dispersion), ist der pH-Wert ein leicht zu bestimmender und weitläufig verwendeter Parameter, der bei Variation das Gleichgewicht zwischen Dissoziation und Adsorption und somit das Zeta-Potential direkt beeinflusst.

Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung vom pH-Wert der Emulsion am Beispiel von Milch

Ein aus dem Alltag bekanntes Phänomen ist saure Milch. Die Milchsäurebakterien zersetzen dabei allmählich den Milchzucker und das in der Milch enthaltene Kasein gerinnt. Eine Ausflockung wird sichtbar. Dieser Prozess der Milcheiweißgerinnung kann künstlich, durch Herabsetzen des pH-Werts der Milch herbeigeführt werden, indem beispielsweise Zitronensäure beigesetzt wird. Abbildung 1 zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung vom pH-Wert der Emulsion. Dargestellt ist sowohl die Summenkurve $Q_3(x)$ in Liniendarstellung als auch die Verteilung der Korngrößenklassen $dQ_3(x)$ als Säulendiagramm in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers x . Ausgehend von einem pH-Wert von $pH=7,07$ und einer monomodalen Partikelgrößenverteilung mit einem d_{50} -Wert von $0,583 \mu m$ (d_{50} : 50 % des gesamten Probevolumens haben einen Partikeldurchmesser kleiner oder gleich diesem Wert) wird durch eine stetige Reduzierung des pH-Werts bis auf $pH=2,53$ eine verstärkt auftretende Ausflockung beobachtet, welches sich in der bimodalen Verteilung der Partikelgröße und dem korrespondierenden d_{50} -Wert von $60,435 \mu m$ widerspiegelt. Eine möglichst

exakte Detektion des pH-Werts ist dabei essentiell, da schon Änderungen im Hundertstel-Bereich eine deutliche Veränderung der Partikelgrößenverteilung zur Folge haben. Die abschließende Beurteilung der Messergebnisse lässt also den Schluss zu, dass man selbst bei trivialen Analysen, wie Milch in Leitungswasser, durchaus kritisch gegenüber der Qualität des Messmediums sein darf. Durch das zusätzliche pH-Wert Monitoring profitieren logischerweise viele weitere proteinbasierte Proben, beispielsweise aus den Bereichen Food und Pharma.

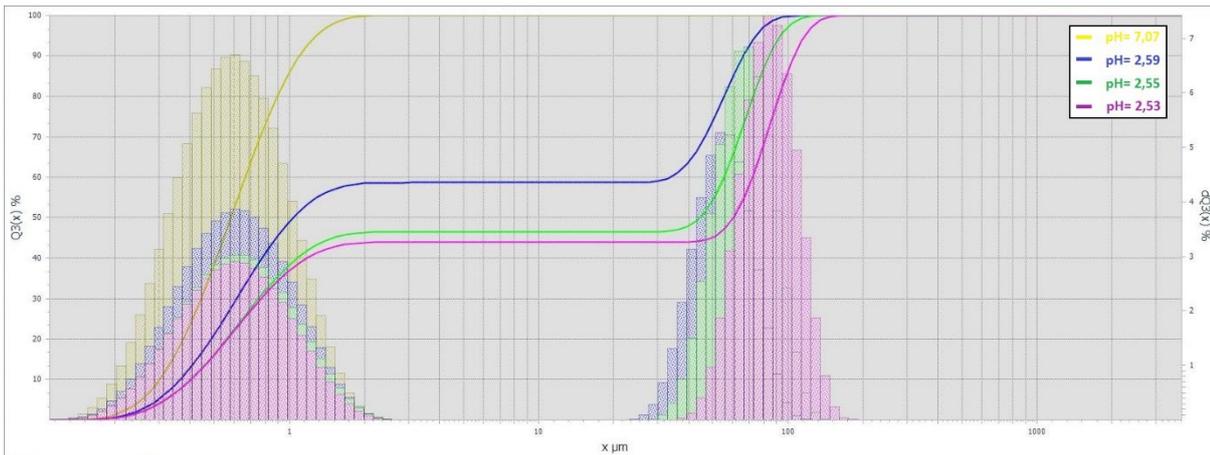


Abbildung 1: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung vom pH-Wert der Emulsion am Beispiel von Milch. Mit sinkendem pH-Wert erhöht sich der Anteil der agglomerierten Partikel. Gemessen mit einer ANALYSETTE 22 NeXT mit pH-Modul.

Direkter Zusammenhang von pH-Wert und Dispergierung am Beispiel von Schnellzement

Neben der Überwachung des pH-Werts bei pH-Wert-kritischen Proben oder der Einhaltung stets gleicher Umgebungsbedingungen im Sinne der Qualitätssicherung, kann anhand des pH-Werts auch auf den Grad der nicht-dispergierten, also noch agglomerierten Teilchen geschlossen werden. Abbildung 2 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Schnellzement zum einen direkt nach Zugabe ins Dispergierbad und zum anderen nach 60 s Ultraschallbehandlung bei einer Leistung von 50 W, welche zum De-Agglomerieren der Partikel eingesetzt wird. Im Zuge der Ultraschallbehandlung wird der d50-Wert von 36,029 µm auf 35,237 µm reduziert.

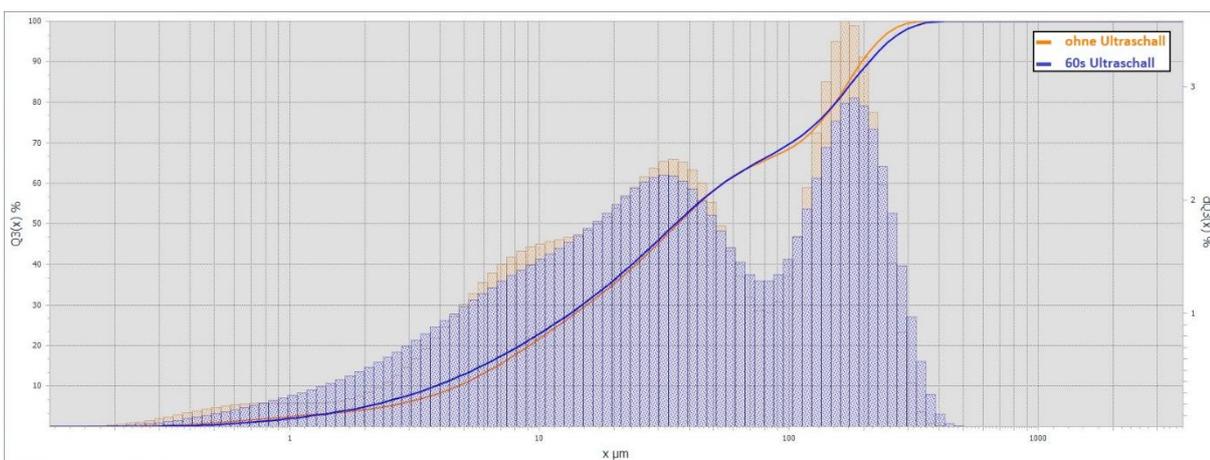


Abbildung 2: Vergleich der Partikelgrößenverteilung vor und nach der Behandlung mit Ultraschall am Beispiel von Schnellzement. Dabei steigt der pH-Wert von pH=10,99 auf pH=11,30 an. Gemessen mit einer ANALYSETTE 22 NeXT mit pH-Modul.

Im gleichen Zeitraum steigt der pH-Wert von 10,99 auf 11,30 an, was auf einen direkten Zusammenhang der beiden Parameter hindeutet. Es sei darauf hingewiesen, dass neben dem Dissoziationsprozess, weitere chemische Umwandlungen stattfinden, die u.a. das Aushärten des Zements initiieren, die Partikelgröße beeinflussen und somit einen Einfluss auf den pH-Wert haben können.

Die pH-Wert-Messung ist wertvoll für die Partikelgrößenbestimmung

Mittels zweier Anwendungsbeispiele ist gezeigt worden, dass nicht nur das klassische Monitoring der Temperatur einer Dispersion, sondern vielmehr eine dezidierte Überwachung und Kontrolle des pH-Werts bei der Partikelgrößenbestimmung von Nöten ist. Es wurde gezeigt, dass pH-Wert und Partikelgrößenverteilung bei bestimmten Suspensionen und Emulsionen in direkter Korrelation stehen. Darüber hinaus kann bei dispergierten Proben die Beobachtung einer pH-Wert-Veränderung ein Indikator für eine nicht enddispergierte Phase innerhalb des analysierten Probevolumens sein.

Die von FRITSCH neu eingeführte Kombination aus Partikelgrößenanalyse und pH-Messung, die zwischenzeitlich patentiert wurde, greift die Bedeutung des pH-Werts für eine optimale Dispergierung auf. Aufgrund des modularen Aufbaus des FRITSCH Laser-Partikelmessgerätes ANALYSETTE 22 NeXT kann die Nass-Dispergiereinheit zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Suspensionen und Emulsionen mittels Laserbeugung nach ISO 13320 nun für relevante Proben um das neue pH-Modul ergänzt werden (Abbildung 3). Durch eine unidirektionale Schnittstelle können dabei Werte des pH-Messgeräts über einen SOP-Befehl direkt an die Software MaS control der ANALYSETTE 22 NeXT übertragen werden. Dadurch ist eine exakte Bestimmung des pH-Werts des Probenbads sowohl vor, während und auch nach dem Dispergiervorgang möglich.

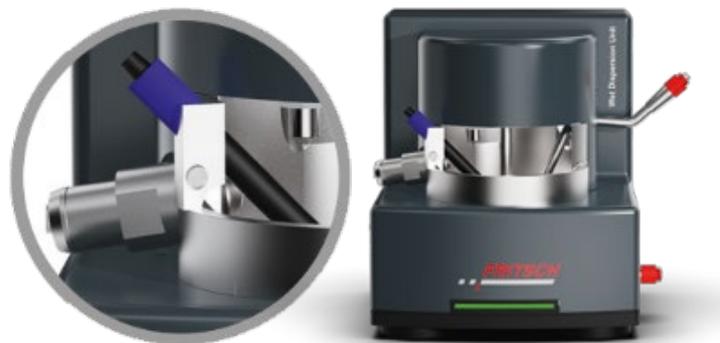


Abbildung 3: Laser-Partikelmessgeräte ANALYSETTE 22 NeXT Nass-Dispergiereinheit mit pH-Modul.

Autoren:

Dr. Dominique Decker, Anwendungsberater Partikelanalyse, decker@fritsch.de
 Leos Benes, Global Laboratory Manager, FRITSCH GmbH, benes@fritsch.de
 FRITSCH GmbH • www.fritsch.de