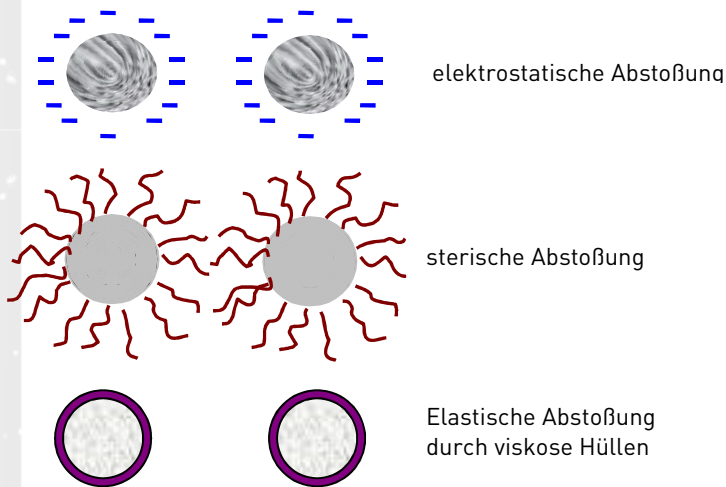


Gesamtladung von Dispersionen und Zetapotential

Die Grenzfläche von Partikeln und das umgebende Medium

Die Grenzfläche der Partikel einer kolloidalen Suspension oder Emulsion hat einen wesentlichen Einfluss auf deren Stabilität bzw. Homogenität. Stoßen sich die Teilchen durch ihre Oberflächenbeschaffenheit ab, so bleibt das Stoffsystem gegen Koagulation und nachfolgender Phasentrennung stabil. Sind die Teilchen groß genug und der Dichteunterschied zum Medium ausreichend, kann Sedimentation oder Flotation eintreten. In dieser Abhandlung geht es jedoch nur um die Betrachtung der Grenzfläche, nicht um Phänomene der Teilchenmigration.

Drei der abstoßenden Mechanismen sind unten dargelegt. Die Beschaffenheit der Grenzfläche soll eine Abstoßung der Partikeln untereinander verhindern oder fördern, je nachdem ob ein stabiler Zustand gewünscht ist oder im Rahmen eines Trennverfahrens zum Beispiel eine Flockung herbeigeführt werden soll.



Abstoßungsmechanismen

Elektrostatisch geladene und sterische Hüllen hindern die Partikeln daran sich gegenseitig so nahe zu kommen, dass die kurzreichweitige Van der Waals - Anziehung zu einer Flockung oder Koaleszenz führen könnte. Die elastische Abstoßung hat einen ähnlichen Effekt.

In vielen realen Stoffsystemen sind sterische und elektrostatische Abstoßung nebeneinander vorhanden. Dazu kommen häufig noch Additive, die alle zusammen den einzelnen Effekt, der zur Stabilität beiträgt, „vernebeln“. Wenn einfache Stoffsysteme vorliegen, in denen die elektrostatische Abstoßung den wesentlichen Beitrag zur Stabilität liefert, können mit den unten aufgeführten Methoden gute Erkenntnisse gewonnen werden. In dieser Abhandlung geht es nur um die elektrostatische Abstoßung. Sie ist von außen beeinflussbar und kann gemessen werden. Damit ist sie kontrollierbar.

Die Grenzflächenladung entsteht dadurch, dass elektronegative Endgruppen (O^- , OH^- , NH_2^+ ...) an der Partikeloberfläche nach außen zeigen. Die Ladungsverhältnisse an der Partikelgrenzfläche sind zusätzlich vom elektrochemischen Zustand der umgebenden Flüssigkeit abhängig, im Wesentlichen vom pH-Wert und der Leitfähigkeit.

Zetapotential, kolloidales Vibrationspotential und Strömungspotential als ladungscharakterisierende Parameter

Drei Verfahren zur Charakterisierung der Oberflächenladung werden verbreitet eingesetzt: die Elektrophorese, die Akustophorese und die Strömungspotentialtitration. In jedem Verfahren wird eine ladungscharakterisierende Größe gemessen. Die höchste Verbreitung im wissenschaftlichen Bereich haben Elektrophoresemethoden, bei denen aus der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit das sogenannte Zetapotential abgeleitet wird. Das Zetapotential hat deshalb einen Ruf als Standardgröße für die elektrostatische Stabilität einer Dispersion erlangt. Die Proben müssen allerdings stark verdünnt werden.

Die Elektroakustik kommt bei Konzentrationen zwischen 1 und 60% zum Einsatz. Das original gemessene kolloidale Vibrationspotential wird in ein Zetapotential umgerechnet, um den Vergleich mit den standardisierten Elektrophorese - Verfahren herzustellen.

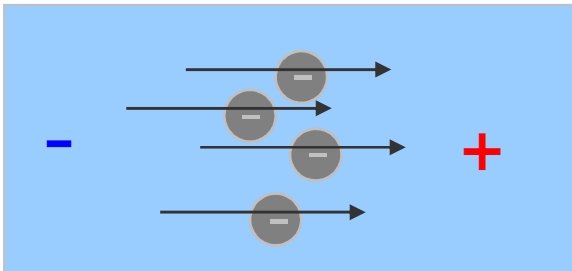
Der Absolutwert der Potentiale ist jedoch nur dann ein hilfreicher Stabilitätsparameter, wenn das Stoffsystem in seinem Verhalten schon bekannt ist. Ist das nicht der Fall oder wechselt das Stabilitätsverhalten eines Stoffes häufig, dann gibt nur eine Ladungstitration sichere Auskunft über die stabilen und instabilen Bereiche eines Systems. Zetapotential, kolloidales Vibrationspotential oder Strömungspotential sind nur die Monitorparameter der Ladungstitration. Bei einer Titration geben die Maxima und Minima der Titrationskurve die stabilen Bereiche an. Die Nulldurchgänge bedeuten Instabilität. Ganz gleich, welchen Monitorparameter man wählt, die Titrationskurven zeigen alle denselben qualitativen Verlauf. Im Folgenden werden die drei verschiedenen Methoden kurz beschrieben.

Elektrophorese und Zetapotential

In einer Elektrophorese – Anordnung sorgt ein elektrisches Feld dafür, dass geladene Teilchen zur gegensinnig gepolten Elektrode wandern. Die elektrophoretische Geschwindigkeit μ_e ist dabei ein Maß für die elektrostatische Ladung. Aus der Geschwindigkeit ein Zetapotential abgeleitet. Die Geschwindigkeit ist in erster Näherung unabhängig von der kolloidalen Teilchengröße.

$\mu_e = v/E$ (wird gemessen)
 $ZP \rightarrow 13 \cdot \mu_e$ (berechnet nach Smoluchowski)

v Geschwindigkeit in $\mu\text{m/s}$
 E elektrisches Feld in Volt/cm
 Gültigkeit der Formel für wässrige Medien bei Raumtemperatur

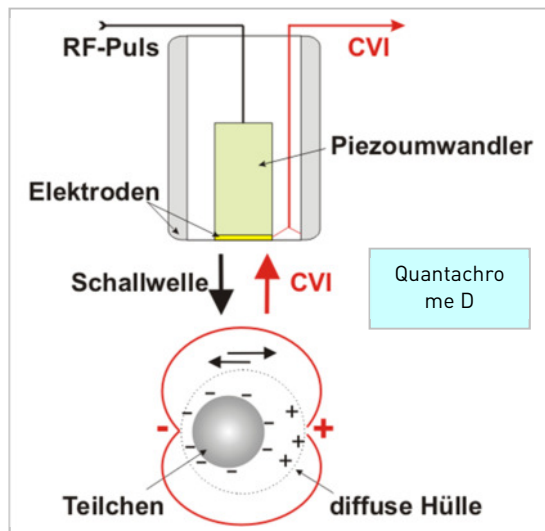


Elektrophoretische Partikelwanderung im elektrischen Feld

Für wässrige Medien mittlerer Leitfähigkeit und Partikelgrößen um $1 \mu\text{m}$ gilt die Smoluchowski Formel. Genau genommen gibt es Abweichungen von dieser Formel, wenn Ionenwertigkeit, Elektrolytkonzentration und die Partikelgröße vom „Normalfall“ abweichen. Weil die nachfolgend beschriebenen Ladungsmesssysteme auf den „Normalfall“ zugeschnitten sind, wird nicht auf andere Berechnungsarten eingegangen. In der Praxis bezieht man sich einfachheitshalber meist auf Smoluchowski, auch wenn etliche Parameter abweichen.

Direkte Beobachtung der Teilchenwanderung unter dem Laser - Mikroskop mit bildanalytischer Auswertung und das Laser - Doppler - Verfahren sind verbreitete optische Messverfahren. Beide sind in einem anderen Artikel von Particle Matrix beschrieben und werden hier nicht weiter behandelt.

Die Elektroakustik



Ultraschall - Technologie:

Anregung durch Ultraschall wie im Schaubild links. Die in Schwingung versetzte Ladungswolke sendet eine elektrische Vibrationspotentialwelle aus. Danach Umrechnung in Zetapotential

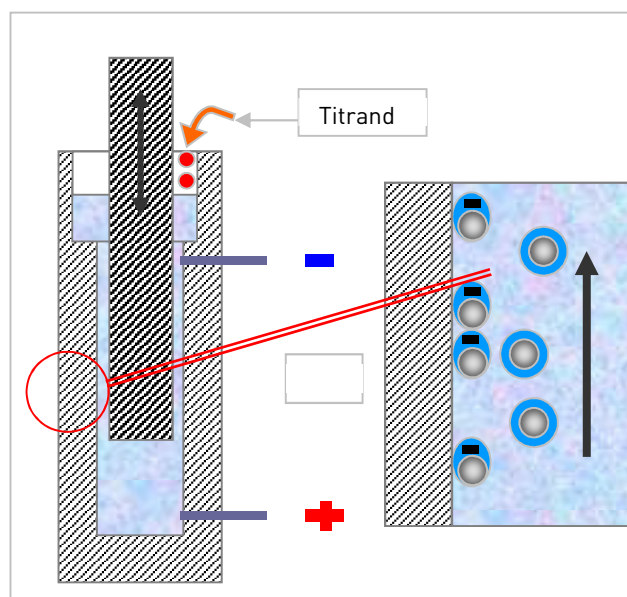
oder

Anregung durch ein elektrisches Wechselfeld mit Ultraschallantwortsignal.

Beide Signale werden in Zetapotential umgerechnet. Einsatz bei Originalkonzentration, auch mit Titrationsautomat einsetzbar.

Beim elektro-akustischen und akusto-elektrischen Verfahren wird die Wechselwirkung der Partikeln und deren Ladungshüllen mit Ultraschallwellen und hochfrequenten Potentialwellen genutzt, um das Zetapotential zu berechnen. Beide Verfahren sind für Originalkonzentrationen geeignet, am besten für Suspensionen von Feststoffpartikeln.

Das Strömungspotential als universaler Ladungsmonitor



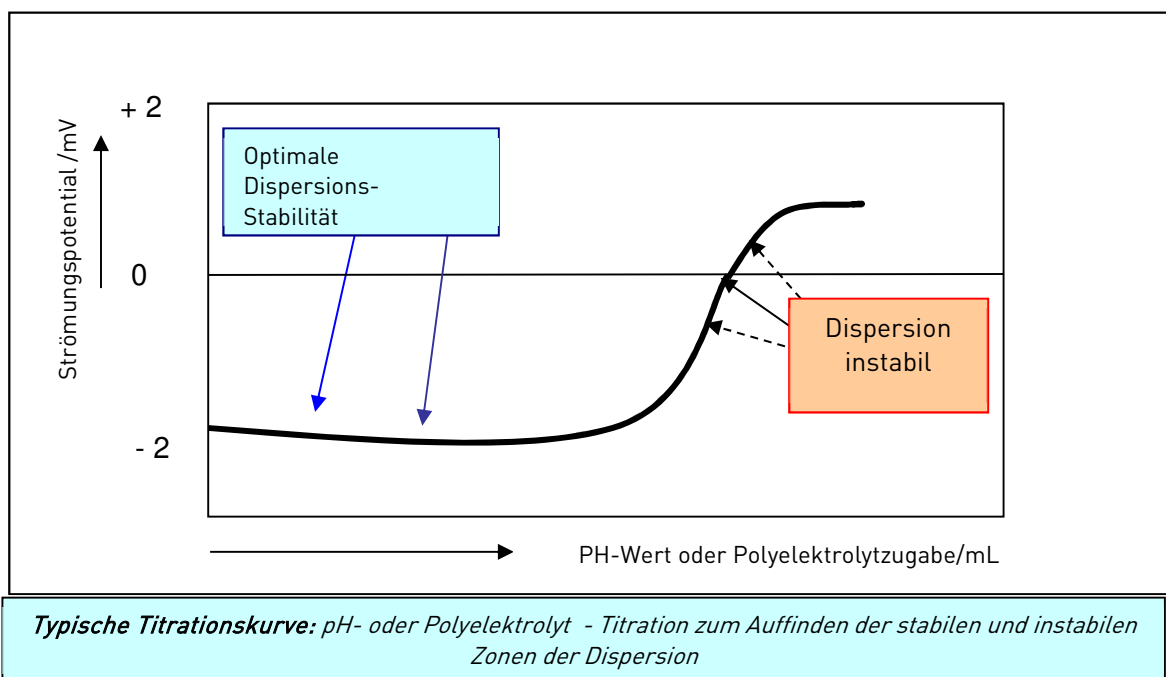
Prinzipieller Aufbau eines Strömungspotential-Monitors:

Verdrängung der Ionenwolke um die Partikeln, die an den porösen Wänden des PTFE - Probenbehälters und -kolbens haften. Die vielen Dipole summieren sich zum sogenannten Strömungspotential SP, das am Elektrodenpaar abgegriffen wird. Der Titrand wird von oben kontrolliert dazu geträufelt.

10 ml der zu untersuchenden Dispersion werden in einem Teflon – Messzylinder vorgelegt. Eine Probenkonzentration von 1% ist ideal, sie kann aber auch eine Zehnerpotenz niedriger oder höher sein. In der Mitte des Zylinders wird ein Teflon - Stößel auf und ab bewegt. Der Spalt zwischen Stößel und Zylinder ist eng, sodass die verdrängte Flüssigkeit eine hohe Geschwindigkeit erreicht. Bei jenen Partikeln, die an den Rauigkeiten der Wand hängen bleiben, verzerrt sich die Ladungswolke (als blauer Ring um die Partikeln symbolisiert). Damit kommt ein Teil der Partikelladung aus der sogenannten „Doppelschicht“ zum Vorschein. Von einem Partikel mit positiven Endgruppen – NH_2^+ zum Beispiel – werden die zur Abschirmung dienenden elektrisch negativen Ionen überwiegend in die Fließrichtung verschoben. Dies verursacht eine negative Spannung jeweils an der Elektrode, die in Fließrichtung liegt. Schließlich entsteht ein sinusförmiger Spannungsverlauf im Rhythmus der Stößel – Bewegung. Das gleichgerichtete Signal wird ausgegeben und wird „Strömungspotential“ genannt. Die frei in der Flüssigkeit verteilten Partikel erfahren keine Scherung. Sie tragen deshalb nicht zum Strömungspotential bei.

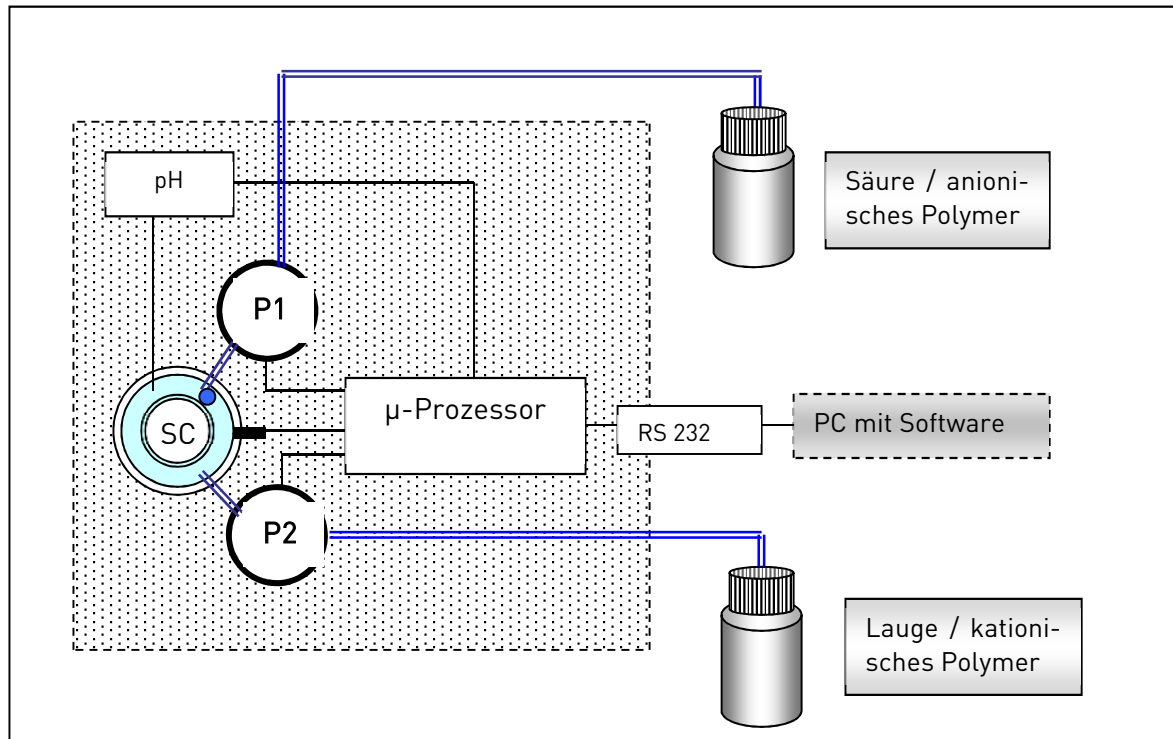
Das Strömungspotentialprinzip eignet sich für eine Vielzahl von wässrigen dispersen Flüssigkeiten. Es reagiert auf Polyelektrolyt – Makromoleküle genauso wie auf Partikeln, in Partikelgröße ausgedrückt: auf 1 nm bis 100 μm Partikelgröße. Leitfähigkeiten von wenigen $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis hin zu 50 mS/cm sind ebenfalls erlaubt. Da die Messung elektrisch erfolgt, ist die Methode von optischen Parametern unabhängig. Auf Grund seiner Universalität und Einfachheit eignet sich das Verfahren ideal zur Titration.

Die Bedeutung der Ladungstitration



Grenzflächen laden ein zu chemischen Wechselwirkungsvorgängen. Je größer die Oberfläche, umso mehr Wechselwirkung. Bei 120 nm großen Partikeln kann die Oberfläche von 1 g Probe schon im Bereich von 50 m^2 liegen. Das heißt: hier kann sich viel Chemie abspielen, wenn sich die Elektronenhüllen genügend nahekommen, denn dann kommt die Van-der-Waals – Anziehung voll zur Wirkung. Sie läuft über Dipol-Dipol-Austausch der Elektronenhüllen und führt zur Koagulation.

Entweder ist Koagulation erwünscht, wie in Phasen-Trennungsprozessen, oder unerwünscht, wenn eine Dispersion homogen und stabil bleiben soll. Da Partikelladungen sehr stark zur Stabilität beitragen und die Partikelladung sehr von den Umgebungsparametern wie pH, Polyelektrolytkonzentration oder Leitfähigkeit abhängig sein kann, müssen die diversen Abhängigkeiten quantitativ erfasst werden. Dies kann nur mit einer Titration erfolgen. Um das Thema einfach abarbeiten zu können, muss die Titration gezielt auf die Partikelladung ausgerichtet sein. Die Strömungspotentialmethode eignet sich bestens dafür.



*Prinzipieller Aufbau der Duplex Partikelladungstitration im STABILIZER®:
Strömungspotentialmonitor SP mit Präzisionspumpen P1 & P2*

Die Titration erfolgt durch die Ansteuerung von ein oder zwei Präzisionspumpen, mit Hilfe derer die Titrationsflüssigkeiten (Säure/Base oder kationische/anionische Polyelektrolyte) in kontrollierten Schritten der Probe zugeführt werden. Das Strömungspotential könnte durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor mit dem Zetapotential korreliert werden, jedoch wird in der Praxis davon Abstand genommen, weil die Titrationskurve selbst bereits das signifikante Ergebnis liefert.

Das Signal SP, dessen Polarität bei jeder Umkehr der Kolbenbewegung wechselt, wird so verarbeitet, dass für die Kationen ein konstanter positiver und für Anionen ein negativer Messwert angezeigt wird.

Typische Anwendungen der Ladungstitration

Abhängig von der Anwendung wird entweder eine Polyelektrolyt- oder eine pH-Titration durchgeführt. In Verbindung mit der Strömungspotentialanzeige bestimmt die Titration den kationischen / anionischen Polyelektrolytbedarf bzw. den optimalen pH-Wert. Ob der Ladungsnullpunkt oder das Maximum der Titrationskurve wichtig ist, gibt die Anwendung vor. Bei Recycling - Prozessen, bei denen die Trennung von Dispersionen durch Zugabe von

Polyelektrolyten erzielt werden soll, möchte der Nutzer die Menge der Additive wissen, die zur Erreichung eines Nullpotentials benötigt wird, um dann richtig dosieren zu können.

Im Fall, dass die Stabilität einer Dispersion oder einer Emulsion durch Veränderung der elektrostatischen Oberflächenladung stabilisiert werden soll, wird die Ladungstitration eingesetzt, um die Dosierung zu bestimmen, die notwendig ist, um die Probe in einen „flachen“ Bereich zu bringen, in dem es keine signifikante Änderung des Potentials gibt. Dies kann durch Einstellung des pH-Wertes auf einen entsprechenden Wert erreicht werden. Oder, im Falle dass Partikel mit einem Polyelektrolyt beschichtet werden sollen, liefert die Polyelektrolyt - Titrationskurve die optimale Dosierung des Beschichtungsmaterials.

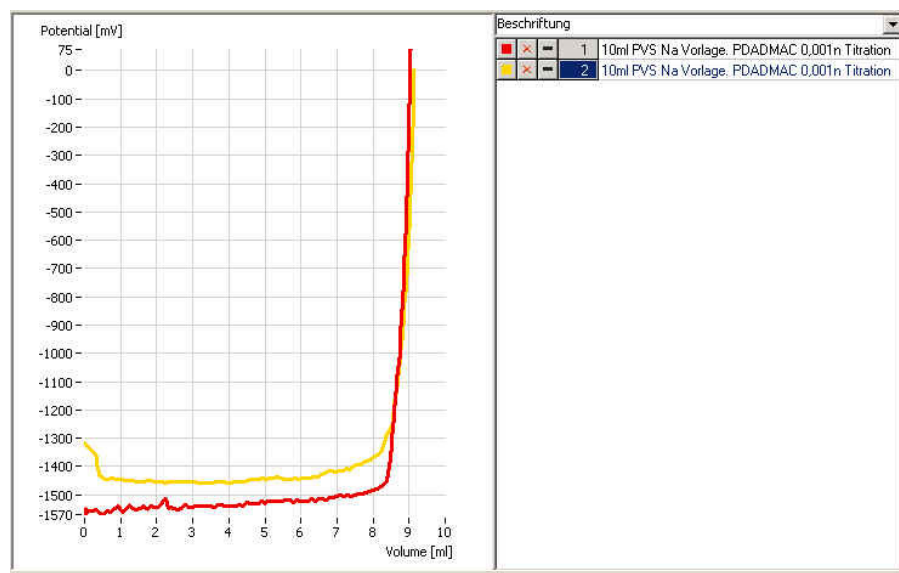
Das **Probenspektrum** reicht von Makromolekülen (Polyelektrolyten) bis zu partikulären Suspensionen, ist somit gegenüber vielen anderen Methoden von der Anwendungsvielfalt überlegen.

Durchführung einer Messung

Um Memory - Effekte zu vermeiden, müssen Zelle und Kolben vor der Messung gut gereinigt sein. 10 ml der Probe werden vorgelegt. Die Konzentration der Probe und des Titranten werden so aufeinander abgestimmt, dass die zutitrierte Menge zwischen 2 und 9 ml liegt. Typische Stoffkonzentrationen liegen um 0,1% m/v. Nach Eingabe der Methode läuft die Titration vollautomatisch ab. Meist wird die dynamische Titration gewählt, wobei in Bereichen schwacher Signaländerung viel Titrant zugegeben wird, in steilen Abschnitten entsprechend kleinere Dosiermengen. Eine Titration dauert zwischen 3 und 10 Minuten.

Polyelektrolyt (PE) - Titration

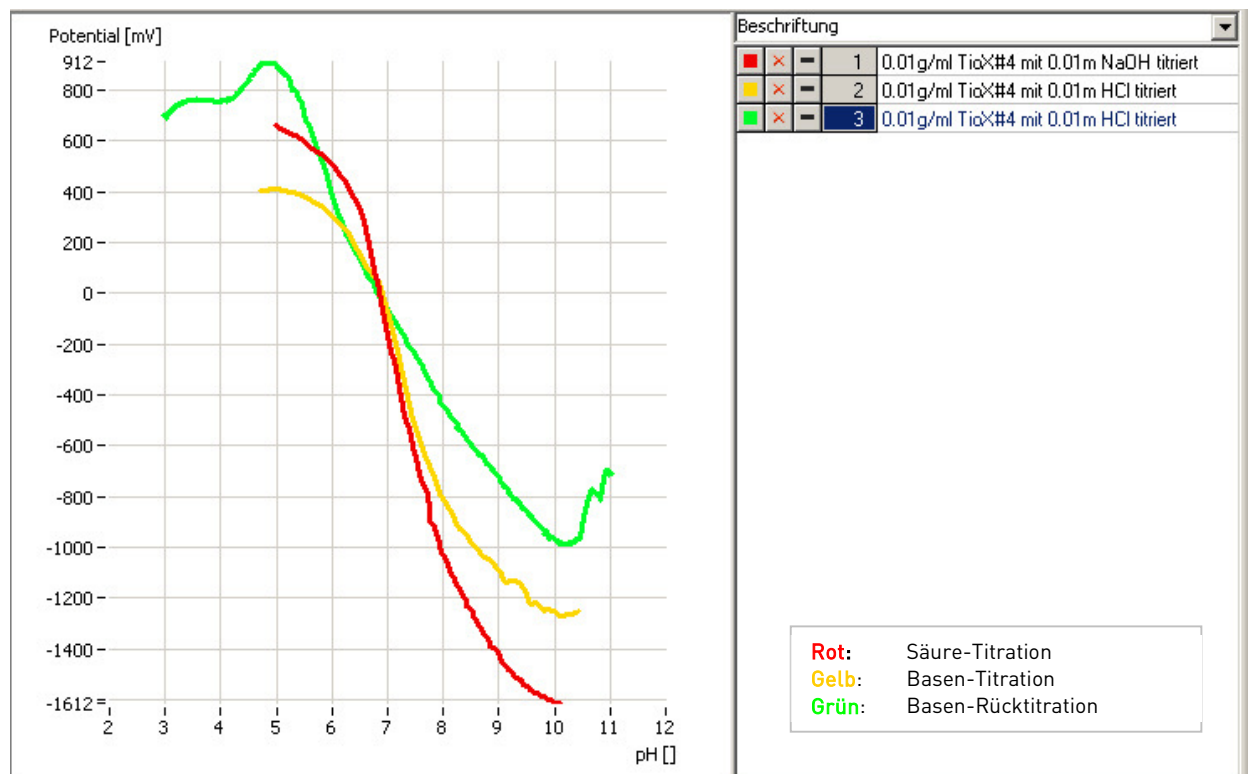
Um ein Gerät zu prüfen wird eine Standard - PE - Titration durchgeführt. Dabei kommt es weniger drauf an, dass das Anfangspotential, sondern der Verbrauch genau wiederholbar ist. Im Beispiel unten werden jeweils 9 ml PDADMAC Lösung zu 10 ml PVS Na Vorlage dazu titriert.



*Kationische Polyelektrolyt - Titration zum Ladungs-Nullpunkt:
PDADMAC gegen PVS Na, jeweils 0,001N*

Säure / Basen Titration

Oxide reagieren auf Zugabe von Säuren und Basen mit einer Ladungsveränderung bis hin zur Ladungsumkehr. Hier ist sinnvoll, mit einer Säure / Basen Titration den Verlauf des Ladungszustandes zu verfolgen. Unten sind an Hand des Beispiels TiO_2 je eine Säure - und eine Basen - Titration und eine Basen - Rücktitration gezeigt. Häufig erscheint hier eine Hysterese, die zu kennen in manchen Fällen wichtig ist. In diesem Falle gehen alle durch denselben iso-elektrischen Punkt von $pH = 6,8$.



Säure / Basentitrations an TiO_2 , alle durch denselben iso-elektrischen Punkt von $pH=6,8$

Der Nutzen für den Kunden

Das Verfahren der Ladungstitration ist sehr einfach und daher als Routine - Analytik gut geeignet. Es hilft, den Einsatz von Flockungs- oder emulsionsbrechenden Chemikalien bei Recyclingprozessen zu optimieren und an Standards auszurichten. Darüber hinaus erleichtert die Methode die Formulierungsarbeit bei der Optimierung der Stabilität einer Dispersion. Wenn die Dispersionsstabilität durch andere Mittel als die elektrostatische Abstoßung wie zum Beispiel Emulgator - Vernetzung oder sterische Abstoßung erzielt wird, muss die Formulierung mit Analysegeräten getestet werden, die für die beschleunigte Stabilitätsanalytik zugeschnitten sind. Auch bei komplexen Stoffgemischen ist die Stabilitätsanalytik effektiver. Solche Verfahren werden auf www.colloid-metrix.de beschrieben.

Stand: Oktober 2007