

MEDICIÓN DEL RADIO DE PARTÍCULAS POR SCATTERING ÓPTICO

L. Scaffardi,* L. Yebrin,**

Centro de Investigaciones Ópticas, CIOP (CONICET, CICBA), CC. 124, (1900) La Plata.

J. O. Tocho,*

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) y CIOP (CONICET, CIC), CC. 67, (1900) La Plata.

C. Cantera***

Centro de Investigaciones y Tecnología del Cuero (INTI-CIC)

En este trabajo se presentan los resultados de la medición del radio promedio de partículas patrones en suspensión acuosa, por medio de tres métodos: Dispersión o scattering angular, Transmitancia espectral y Atenuación o Extinción monocromática. Se muestran diferencias en el grado de dependencia con las propiedades ópticas de las partículas y se evalúan los resultados experimentales a través de la estadística aplicada a un número importante de determinaciones.

This work shows the results obtained for uniform latex particle sizing by using three different methods: angular scattering, spectral transmittance (transmitted intensity vs. wavelength) and monochromatic attenuation. The methods show different dependence with the particle's optical properties. We analyze the experimental results through statistical analysis for a very large number of measurements.

I. INTRODUCCIÓN

La determinación óptica del tamaño y forma de partículas es un tema que ha alcanzado mucho interés en los últimos años, debido al enorme campo de aplicaciones que ofrece. Tal es el caso de industrias como las del cemento, metalurgia, electroquímica, farmacia, de alimentos, del cuero, etc.

El fundamento físico para la determinación óptica del tamaño de partículas es el fenómeno de dispersión o scattering. La eficiencia con que una partícula redistribuye la energía incidente, disminuyendo así la magnitud que permanece en la dirección original, depende fundamentalmente de la relación entre su tamaño (radio en el caso de partículas esféricas) y la longitud de onda de iluminación.

En este trabajo se comparan resultados de tres técnicas distintas obtenidas con muestras patrón. Como muestras se utilizaron partículas de látex extremadamente uniformes de forma esférica, preparadas por polimerización de emulsiones. El resultado de este proceso es una serie de partículas, cuya desviación standard del radio es típicamente del 1%.

Partículas de este tipo son utilizadas para calibración de varios instrumentos, tales como microscopios electrónicos y contadores de células, para testear la eficiencia de filtros, etc.

En nuestro caso utilizamos partículas de poliestireno (Carboxylate-Modified Latex (CML), fabricado por SERADYN, con 10% de contenido de sólido) de radio medio 0,0895 μm , según la indicación del fabricante.

Cuando ciertos compuestos químicos llamados "agentes de superficie activa" o "surfactantes" son disueltos en agua en concentraciones por encima de un nivel crítico, se asocian unos con otros para formar las llamadas "micelas". Para formar estas últimas, las moléculas surfactantes se disponen de manera tal que se unen por sus extremos de hidrocarburo, mientras que su extremo polar queda orientado hacia el agua, formando así pequeñas esferas de tamaño uniforme como gotitas de aceite.

Estas micelas tienden a estar compuestas por el mismo número de moléculas surfactantes, lo que explica la monodispersión en el diámetro. Si se le agrega un hidrocarburo tal como el estireno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$),

*Investigador CONICET

**Becario CICBA

***Investigador CICBA

éste se disuelve en el agua penetrando en la micela y aumentando su tamaño uniformemente. Luego se le agrega al sistema un iniciador de polimerización que forma cadenas de estireno (poliestireno) con radicales libres en ambos extremos, las que ocupan el espacio del estireno dentro de la micela.

Estas esferas de poliestireno son las llamadas *Partículas de Látex Uniformes*. La Fig. 1 muestra una fotografía de microscopio electrónico para partículas de 0,8 μm sobre una red de difracción de rayado cruzado.

La medición del radio de estas partículas patrones con los métodos de dispersión angular, transmitancia espectral y atenuación o extinción monocromática permite realizar la calibración de los mismos.

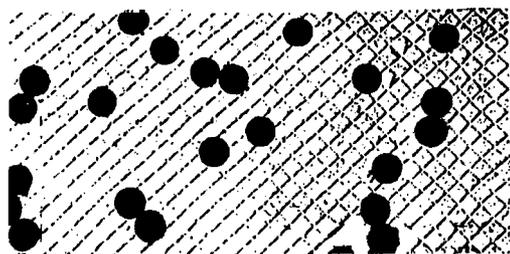


Fig.1: Microfotografía electrónica de partículas patrones de poliestireno sobre un sustrato reticulado. Diámetro medio 0,868 μm .

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Utilizando el equipo experimental descrito en¹, se midió la dispersión angular provocada por las partículas de látex uniformes antes descriptas. Midiendo la intensidad de luz dispersada en función del ángulo (respecto de la referencia), para dos casos particulares, con luz incidente polarizada paralelamente al plano de observación y con luz polarizada perpendicularmente al mismo, se obtuvieron dos curvas, como se muestra en la Fig. 2. El ajuste simultáneo de las dos series de mediciones con predicciones teóricas dadas por la formulación de Mie permite calcular el tamaño de las partículas con elevada precisión, si se cumplen dos condiciones: la primera, la uniformidad de tamaño, y la segunda, la forma esférica de las partículas. Este método resulta prácticamente independiente de la absorción de las partículas y poco sensible a variaciones del índice de refracción de las mismas. Para el caso que nos ocupa, el ajuste teórico arrojó un radio de 0,0895 μm , valor que concuerda con el indicado por el

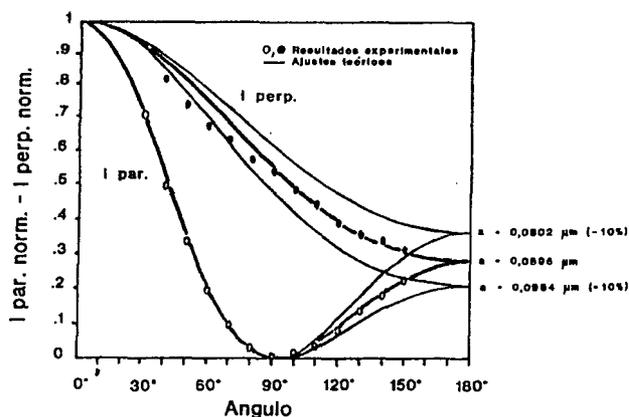


Fig. 2: Intensidades dispersadas paralela y perpendicularmente al plano de observación en función del ángulo para el caso de la muestra patrón CML (poliestireno). Las curvas teóricas (Mie) fueron calculadas para $n(\text{part}) = 1,59 + 0i$; $n(\text{medio}) = 1,33$ y $x = 1,182$. La concentración utilizada fue $C_s = 3 \times 10^{-6} \text{ gr/cm}^3$. El radio indicado por el fabricante es $a = 0,0895 \mu\text{m}$.

fabricante. Se muestran también las curvas correspondientes a variaciones del radio de $\pm 10\%$, observándose el grado de sensibilidad que posee el método frente a cambios del tamaño.

La Fig. 3 muestra los radios obtenidos para el caso de 17 determinaciones de la misma muestra patrón. Se puede definir el "intervalo de confianza" como

$$\bar{a} \pm t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

donde

\bar{a} = valor medio de las N determinaciones

t = parámetro de la distribución de Student

σ = estimador de la desviación Standard de la población

n = número de determinaciones

Representa el intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero, con una probabilidad del 95%. El valor del radio obtenido en el caso de medición de dispersión angular es:

$$a = 0,089 \pm 0,004 \mu\text{m}$$

El método de transmitancia espectral (TE), cuya descripción experimental se hace en¹, se basa en la medición de la intensidad transmitida por una muestra a diferentes longitudes de onda. Dado que aque-

lla es función de la sección transversal de extinción, se acumulan aquí los efectos de la absorción y de la dispersión o scattering. Si se conocen las propiedades ópticas de las partículas, el ajuste de los valores experimentales con el cálculo teórico en términos de la teoría de Mie, permite conocer el tamaño de las partículas en forma adecuada. La incerteza en el valor de las constantes ópticas produce en este caso un efecto mucho mayor que en el caso de dispersión angular. En particular el coeficiente de absorción, relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción, tiene un efecto crucial en el valor de la sección transversal de extinción.

La medición se realiza con un espectrofotómetro comercial (Beckmann DU 65), empleando una fuente de luz blanca que emite entre 0,2 y 0,9 μm , tomando agua como referencia.

La Fig. 4 muestra los resultados experimentales obtenidos y las curvas de ajuste calculadas para tres radios diferentes, utilizando la sección eficaz de extinción propuesta por Mie. Para realizar el ajuste teórico se deben tener en cuenta las variaciones del índice de refracción de la partícula, de la absorción y del índice de refracción del medio con la longitud de onda. La curva que mejor ajusta corresponde a un radio de 0,0895 μm , que coincide con los datos de fabricación. Las dos restantes fueron calculadas para radios de 0,0984 μm (+ 10%) y 0,0805 μm (- 10%), observándose que no ajustan correctamente los puntos experimentales. Se puede mostrar entonces la buena sensibilidad del método frente a cambios del tamaño de las partículas. La Fig. 5 muestra los resultados obtenidos frente a 14 determinaciones. Un análisis estadístico arrojó el siguiente resultado:

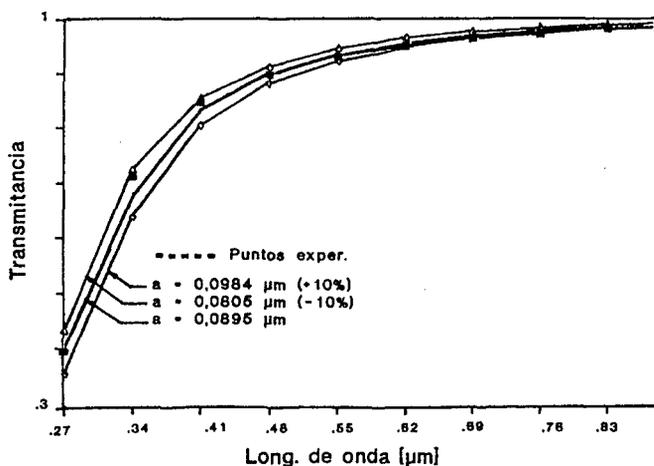


Fig. 4: Intensidad transmitida por la muestra patrón a diferentes longitudes de onda. Se muestran los resultados experimentales y tres curvas de ajuste. El radio óptimo tiene un valor de 0,0895 μm . La concentración de la muestra en este caso fue de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

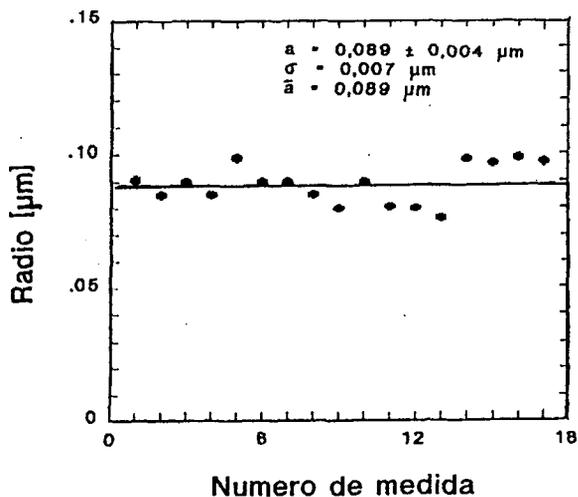


Fig. 3: Estadística para 17 determinaciones del radio de partículas de la muestra patrón, utilizando el método de dispersión angular. Se indica el valor medio del radio, como así también el intervalo de confianza.

$$a = 0,085 \pm 0,002 \mu\text{m}$$

El método de atenuación o extinción monocromática¹, que se presenta como una variante del de transmitancia espectral, se basa en la comparación de la atenuación medida a varias concentraciones para una sola longitud de onda. La atenuación producida por absorción no es función del tamaño de las partículas y sólo depende de la masa total del

material absorbente. En cambio, la atenuación generada por dispersión es fuertemente dependiente del radio de las partículas. Por lo tanto, el método de medición será preciso si prevalece este último término frente al primero, o en caso contrario, deberán conocerse perfectamente las propiedades ópticas de las partículas.

En cuanto a la medición de la atenuación, se debe tener mucho cuidado con la luz dispersada hacia adelante. Se deberá evitar que esta última llegue al detector y altere el valor registrado para aquella.

Experimentalmente, la atenuación se determina realizando el cociente

$$\frac{(Va_1 / Vb_1)}{(Va_2 / Vb_2)} = \exp (-A),$$

donde:

Va_1 / Vb_1 = Intensidad luz trans. respecto a la referencia para la muestra;

Va_2 / Vb_2 = Intensidad luz trans. respecto a la referencia para el agua;

A = atenuación.

En la práctica resulta más preciso determinar el radio en función de la pendiente obtenida en gráficos "Atenuación" vs. "Concentración" para diferentes concentraciones de la muestra. La Fig. 6 muestra los resultados experimentales y 4 rectas de ajuste. El mejor valor hallado por nosotros corresponde a $0,0860 \mu\text{m}$. Las restantes rectas corresponden al valor del radio indicado por el fabricante y los que representan un valor de $+10\%$ y -10% . Se observa que los resultados obtenidos por nosotros

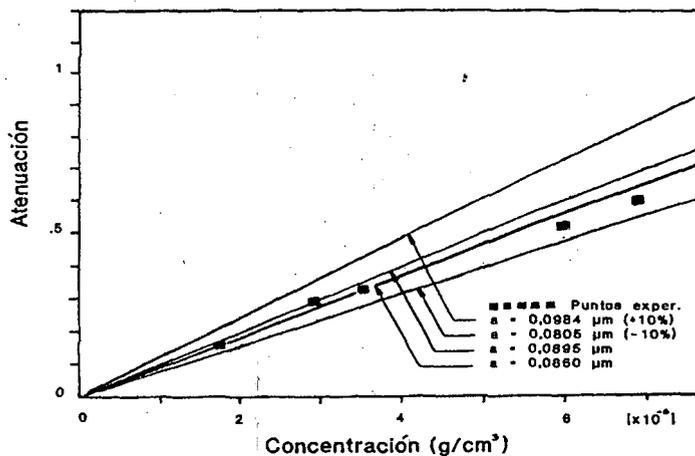


Fig. 6: Atenuación sufrida por el haz del láser en función de la concentración para una sola longitud de onda ($\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$). Se muestran los resultados experimentales y cuatro rectas de ajuste. El radio óptimo resultó ser $a = 0,0860 \mu\text{m}$, mientras que el indicado por el fabricante es de $0,0895 \mu\text{m}$.

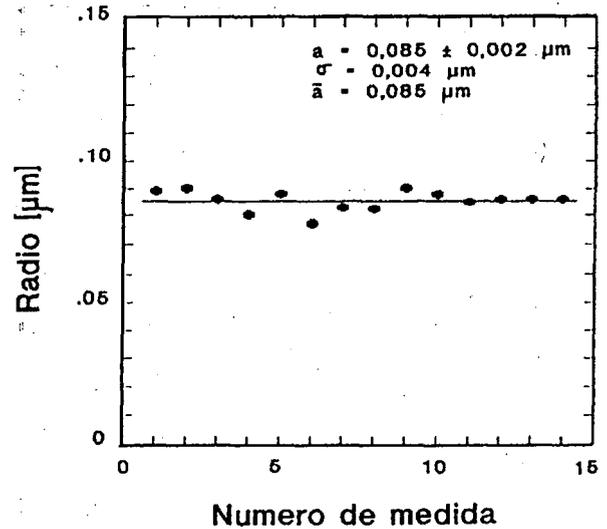


Fig. 5: Estadística para 14 determinaciones del radio de partículas de la muestra patrón, utilizando la técnica de transmitancia espectral. Se indica el valor medio del radio, como así también el intervalo de confianza.

están dentro de este rango, lo cual representa una muy buena medida, si se tiene en cuenta la sencillez de la técnica.

Se realizaron 13 determinaciones de la misma muestra. Los resultados obtenidos se observan en la Fig. 7. Un análisis estadístico arrojó los siguientes resultados:

$$a = 0,086 \pm 0,002 \mu\text{m}$$

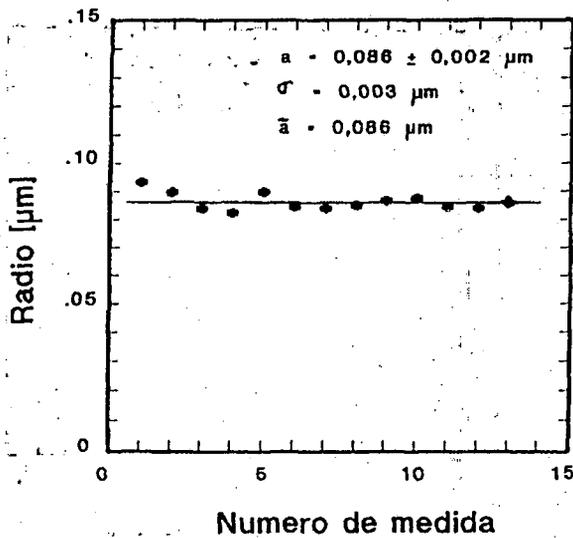


Fig. 7: Estadística para 13 determinaciones del radio de partículas de la muestra patrón, por medio del estudio de la atenuación monocromática. Se indica el valor medio del radio, como así también el intervalo de confianza.

III. CONCLUSIONES

Se presentan resultados de repetidas determinaciones del tamaño de partículas patrones en suspensión. Los valores obtenidos son muy similares a los aportados por el fabricante como se muestra en la Tabla 1.

Fabricante	$a = 0,089 \mu\text{m}$	$\sigma = 0,003 \mu\text{m}$
Dispersión angular	$a = 0,089 \mu\text{m}$	$\sigma = 0,004 \mu\text{m}$
Trásm. espectral	$a = 0,085 \mu\text{m}$	$\sigma = 0,002 \mu\text{m}$
Atenuación	$a = 0,086 \mu\text{m}$	$\sigma = 0,002 \mu\text{m}$

Tabla 1.

Realizando un test de comparación de las medidas, se concluye que no hay diferencias importantes entre los métodos estudiados, para un nivel de significación al 5%. Las diferencias encontradas entre los mismos pueden atribuirse a fluctuaciones de la muestra, no representando diferencias estadísticamente significativas.

REFERENCIAS

1. Determinación de tamaño de partículas poliméricas por distintas técnicas ópticas. L. Yebrin, J. O. Tocho y L. Scaffardi. Anales AFA, 1992.
2. Estudio comparativo de diferentes técnicas ópticas para la determinación de tamaño de partículas. L. Yebrin, J. O. Tocho y L. Scaffardi. IV Encuentro Latinoamericano en Óptica, Láseres y sus Aplicaciones. Oaxtepec, México, 21 de junio al 2 de julio de 1993.