

Protocole Zeta Acoustosizer

1. Méthode

Le Zeta Acoustosizer mesure le potentiel zéta, ainsi que la distribution de tailles d'une suspension. Il est basé sur le principe de l'acoustophorèse. Comparée à la méthode par électrophorèse (ZetaPals), cette technique présente l'avantage d'utiliser des suspensions bien plus concentrées (de 1.0 à 40 [wt.%]), de telle sorte que des mesures en conditions réelles d'utilisation peuvent être effectuées. Un volume de 160 [mL] de suspension est utilisé pour la mesure. Au cours de la mesure, un champ électrique alternatif à une fréquence donnée est appliqué, ce qui entraîne l'oscillation des particules en suspension à la même fréquence. Le liquide présent autour des particules se met également en mouvement, mais du fait des différences de densité et de permittivité, le mouvement créé n'est pas en phase. Cette onde acoustique est détectée, et son amplitude et sa phase enregistrée en fonction de la fréquence appliquée (entre 300 kHz to 11.5 MHz). Le potentiel zéta et la distribution de tailles des particules sont calculés à partir de ce spectre.

2. Equipement

- Appareil de mesure: AcoustoSizer II (<http://www.chem.agilent.com>);
- Solutions tampon (pH 4, 7, 10) ;
- Solutions de HNO₃ 1 [M] et KOH 1 [M], pour l'ajustement du pH et la titration ;
- Récipient neuf en polystyrène d'un volume de 180 [mL] avec couvercle (diamètre extérieur 55 [mm], hauteur 100 [mm], par exemple Semadeni référence 3722);
- Spatule pour les échantillons de poudre, pipette en plastique pour les échantillons liquides;
- Barreau magnétique (26×6 [mm]);
- Corne pour traitement par ultrasons: Telsonic Ultrasonics, DG-100, 15 [min], 150 [W] ;
- Bain pour traitement par ultrasons Wisag, 5 [minute], 150-300 [W];
- Agitateur magnétique;
- Balance analytique (précision 0.1 [mg]);
- Centrifugeuse.

3. Préparation des échantillons

- La gamme de concentrations pouvant être utilisée est très large: 1-40 [wt.%]. Des suspensions à 2.5 [wt.%] sont généralement utilisées en routine;
- Le volume total de la suspension doit être de 160 [mL];

Exemple de préparation: Al₂O₃, taille moyenne 300 [nm]

- Peser le récipient en plastique.
- Peser 4.0 [g] de poudre Al₂O₃. Ajouter la solution d'HNO₃ 0.01 [M] jusqu'à atteindre la masse totale de 160 [g].
- Ajouter le barreau magnétique dans la suspension, placer le récipient sur l'agitateur magnétique. Agiter pour homogénéiser.
- Insérer la corne à ultrasons dans le récipient et ajuster à environ 1 [cm] du fond du récipient. Effectuer une sonication pendant 15 [min].
- Refroidir la suspension dans un bain d'eau en agitant jusqu'à ce qu'une température de 25 [°C] soit atteinte.

4. Opérations

- Allumer l'appareil;
- Vérifier la propreté de la cellule de mesure, et des tuyaux (les laver et les sécher si nécessaire);
- Placer le tube dans la pompe péristaltique, la fermer;
- Fermer la cellule de mesure de conductivité;
- Placer la cellule de mesure sur son support (l'ajuster en plaçant la grande marque sur le devant), placer la tige d'agitation;
- Si nécessaire, il est possible d'utiliser une cellule à double paroi avec un bain thermostaté, pour faire des mesures à différentes températures.

Allumer l'ordinateur. Ouvrir le logiciel "AZR2". Choisir le type de solvant: "Polar", lorsqu'on travaille avec des suspensions aqueuses.

4.1 Calibration de l'électrode de pH

- Aller à "Calibrate/Support Sensors/Next".
- Choisir "pH probe", puis "Next".
- Rincer l'électrode de pH, la sécher avec précaution.
- Choisir "Acid", puis Next: Placer l'électrode de pH dans la solution tampon à pH 4. Vérifier la valeur donnée à l'écran, la modifier si nécessaire. Cliquer sur "Calibrate/OK". Puis "Next".
- Rincer l'électrode de pH, la sécher avec précaution.
- Choisir "Neutral", et faire la même opération avec la solution tampon à pH 7.
- Rincer l'électrode de pH, la sécher avec précaution.
- Choisir "Basic", et faire la même opération avec la solution tampon à pH 10.
- Rincer l'électrode de pH, la sécher avec précaution.
- La placer dans la cellule de mesure.

4.2 Calibration de l'électrode ESA

- Aller à "Calibrate/ESA Sensors/Next".
- Remplir la cellule de mesure avec la solution standard A (Colloidal Dynamics, 0.25 [S/m] KSiW Solution "Polar calibration standard for acoustosizer and zeta probe" pH = 4.50 ± 0.25).
- Démarrer l'agitation (350 [rpm]), et la pompe péristaltique (Power/Fwd: sens des aiguilles d'une montre), ajuster la vitesse à 4-5.
- Cliquer sur "Measure". Attendre le message "Calibration successful" (environ 5 [min]), cliquer sur OK, et "Close".
- Arrêter l'agitation et la pompe. Transférer la solution de calibration dans sa bouteille A. Rincer la cellule de mesure et les tubes avec de l'eau ultra-pure, et les replacer dans l'appareil.

4.3 Opérations à faire par le responsable de l'appareil

Tous les 6 mois, le responsable doit vérifier la qualité de la solution ESA. Pour cela, aller dans « Tools/KSiWTest ». Placer la solution A dans la cellule de mesure, et cliquer sur

« Measure ». Enlever la solution A, et placer une solution neuve B. Cliquer sur « Measure ». A la fin de la mesure, un message s'affichera, disant s'il faut changer la solution de calibration A, par la solution B, ou non.

Les électrodes de température et de conductivité doivent aussi être régulièrement vérifiées par le responsable de l'appareil.

4.4 Mesure du potentiel Zéta

- Aller à "Data logging".
- Indiquer le nom de l'échantillon, et ses caractéristiques: densité, constant diélectrique, concentration. Ces paramètres peuvent être sauvés pour une future mesure avec "Save as". Si ces données ont déjà été sauvegardées, cliquer sur "Open", et choisir le fichier correspondant.
- Dans "Solvent properties", indiquer les caractéristiques du solvant (densité, constante diélectrique, viscosité, vitesse du son).
Si le solvant est l'eau, cliquer sur "Properties of water", pour remplir automatiquement ces champs.
- Cliquer sur "ESA", et "Zeta only", pour n'effectuer que la mesure du potentiel zéta (temps de mesure environ 30 [s]). Si cette option n'est pas validée, la mesure de la distribution de tailles sera aussi effectuée (temps de mesure environ 3 [min]).
- Ajouter des commentaires (préparation de l'échantillon...).
- Dans "Filename prefix", sauver comme [Powder-Lotn°-Zeta-Experimentn°-Operator](#).

Ajouter la suspension (160 [mL]) dans la cellule de mesure. Placer l'électrode de pH, et démarrer l'agitation (vitesse 350 [rpm]). Démarrer la pompe péristaltique (Power/Fwd), ajuster la vitesse à 4-5.

- Cliquer sur "Measure". L'appareil applique différentes fréquences, et effectue une mesure toutes les 30 [s]. Une valeur moyenne peut être obtenue sur 10 points de mesure, soit après 5 [min]. Une feuille Excel est automatiquement ouverte et sauvée comme définie par l'opérateur.
- Pour arrêter la mesure (après 10 points en général), cliquer sur "Abort/Yes".

4.5 Titration pH

Exemple d'une suspension d'alumine à 2.5 [wt.%] avec une solution de KOH 0.5 [M].

**Remarques : burette de droite = tube bleu : pour les solutions de base
burette de gauche = tube rouge : pour les solutions acides**

Cliquer sur "Burette control"

- Dans "Initial sample volume", indiquer 200 [mL]. Choisir une burette (Left ou Right), et insérer le tube correspondant dans de l'eau ultra-pure. Placer la sortie sur un bûcher vide. Cliquer sur OK. Puis choisir "Number of washes: 10".
- Cliquer sur "Wash syringe" Left ou Right, selon la burette choisie.
- Répéter l'opération avec la solution de titration.
- Cliquer sur "Close".

Cliquer sur “Titration”

- Indiquer le nom de l'échantillon, et ses caractéristiques: densité, constante diélectrique, concentration, ou ouvrir votre fichier échantillon avec “Open”.
- Dans « Titration type », choisir “Potentiometric series”.
- Choisir “Zeta only”.
- Ajouter des commentaires (préparation de l'échantillon...).
- Dans “Filename prefix”, sauver comme [Powder-Lotn°-ZetaT-Experimentn°-Operator](#).

Cliquer sur Next. Ajouter la suspension (160 [mL]) dans la cellule de mesure. Placer l'électrode de pH, et démarrer l'agitation (vitesse 350 [rpm]). Démarrer la pompe péristaltique (Power/Fwd), ajuster la vitesse à 4-5.

Dans “Titration properties”, entrer

- “Base ID” (Blue): nom de la solution de titration (KOH) et sa concentration (0.5 M)
- “Sample volume”: 157 [mL] (recalculé: 4 g d'Al₂O₃ (d=3.9) at 156 g d'eau)
- Equilibrium delay: 30 [s]
- Dans “Titration”, ajouter Start pH, End pH, et pH increment

Placer la sortie de la burette dans la cellule de mesure.

- Cliquer sur “Titrate”, et OK: la mesure démarre.

4.6 Autre type de titration

Exemple de titration avec une solution de PAA à la concentration de 5.0 [wt.%].

Cliquer sur “Burette control”

Purger la burette

- Dans “Initial sample volume”, indiquer 200 [mL]. Choisir une burette (Left ou Right), et insérer le tube correspondant dans de l'eau ultra-pure. Placer la sortie sur un bûcher vide. Cliquer sur OK. Puis choisir “Number of washes: 10”.
- Cliquer sur “Wash syringe” Left ou Right, selon la burette choisie.
- Répéter l'opération avec la solution de titration.
- Cliquer sur “Close”.

Cliquer sur “Titration”

- Indiquer le nom de l'échantillon, et ses caractéristiques: densité, constante diélectrique, concentration, ou ouvrir votre fichier échantillon avec “Open”.
- Dans “Titration type”, choisir “Concentration series”.
- Choisir “Zeta only”.
- Ajouter des commentaires (préparation de l'échantillon...).
- Dans “Filename prefix”, sauver comme [Powder-Lotn°-ZetaT-Experimentn°-Operator](#).

Ajouter la suspension (160 [mL]) dans la cellule de mesure. Placer l'électrode de pH, et démarrer l'agitation (vitesse 350 [rpm]). Démarrer la pompe péristaltique (Power/Fwd), ajuster la vitesse à 4-5.

Dans “Auto Burette Control”, ajouter aux champs suivants

- “Titrant”: par exemple, PAA solution R=1.5
- “Titrant concentration”: choisir [mol/L] ou [wt.%], par exemple 5.0 [wt.%]
- Choisir Left ou Right syringe
- “Sample volume”: 160 [mL]
- Equilibrium delay: 30 [s]
- Total titrant volume: généralement 10 à 40 [mL]
- Number of addition points: généralement 10 à 20
- Initial dose: 0.01
- Choisir “Equispaced titration” ou “Log-spaced titration”
- Ces parameters peuvent être sauvés pour une mesure future avec “Save as”

Placer la sortie de la burette dans la cellule de mesure.

- Cliquer sur “Titrate”, et OK: la mesure démarre.

4.7 Mesure du Background

- Centrifuger la suspension, et placer le surnageant dans la cellule de mesure.
- Aller à “Background”
- Dans “Background file profile”, indiquer le nom pour ce background
- Cliquer sur “Measure”

4.8 Arrêter l'appareil

- Eteindre la pompe et l'agitation.
- Sortir l'électrode de pH et la burette de la cellule de mesure.
- Rincer l'électrode de pH avec de l'eau ultra-pure. La placer dans une solution de KCL.
- Nettoyer la burette avec de l'eau ultra-pure. Cliquer sur “Burette control”, Dans “Initial sample volume”, indiquer 200 [mL]. Choisir la burette (Left ou Right), et insérer le tube correspondant dans de l'eau ultra-pure. Placer la sortie sur un bûcher vide. Cliquer sur OK. Puis choisir “Number of washes: 10”.
- Cliquer sur “Wash syringe” Left ou Right, selon la burette choisie. Puis “Close”.
- Placer les tubes pendant 10 [min] dans un bain à ultra-sons. Les nettoyer avec de l'eau ultra-pure, et les sécher à l'air comprimé.
- Nettoyer la cellule de mesure à l'eau ultra-pure, la sécher.
- Enfin, ajouter de l'eau ultra-pure dans la cellule de mesure, remettre les tubes en place. Aller à “Tools”. Sélectionner “Check probe clean”, puis “Measure”. Quand “Clean” apparaît à l'écran, vider la cellule, et la sécher à nouveau.
- Sortir le tube de la pompe, et ouvrir la cellule de conductivité

5. Présentation des résultats, stockage des données, traitement des données

Faire l'analyse avec le background

- Aller à "Search file", and choisir le fichier à réanalyser avec le background.

Pour une simple mesure de zéta, choisir "background correction", sauver comme [Powder-Lotn°-Zeta-BG-Experimentn°-Operator](#), et "Analyse" avec le fichier "Background" sauvé précédemment.

Pour une titration, sélectionner toutes les données dans la colonne de gauche, et copier le fichier « Background » dans la colonne de droite : Cliquer sur "Link", puis OK, et "Analyse". Sauver comme [Powder-Lotn°-ZetaT-BG-Experimentn°-Operator](#).

Exporter les résultats

- Aller à "C:/Program Files/AZR2/Probe1/spredsht", ou sur le Bureau "AZR2 Datafiles"
- Les feuilles Excel [Powder-Lotn°-Zeta-Experimentn°-Operator.xls](#) ont été sauvées automatiquement.

Stocker les données

- Copier les fichiers Excel.
- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Copier le fichier *Powderfiles*. Le coller dans le dossier correspondant à votre projet, et le renommer comme [Powder-Lotn°](#).
- Coller les fichiers XLS dans le dossier [Project/Powder-Lotn°/Zeta/Data](#).

Traitement des données

- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Dans le dossier [Project/Powder-Lotn°](#), ouvrir la feuille Excel "Powdersheet.xls"
- Cliquer sur le bouton Zeta, et suivre les instructions données dans la feuille Excel.