

# **Protocole**

## **Distribution de taille des particules par Spectroscopie de Corrélation de Photon (PCS)**

### **1. Méthode**

L'instrument mesure les fluctuations de l'intensité lumineuse causées par le mouvement Brownien des particules dans le but d'en déduire la taille des particules. L'instrument peut mesurer des tailles allant de 2-3 nm à 500 nm-1 micromètre. Des suspensions diluées, d'un ordre de 0.0001 à 1.0% v/v sont préparées en utilisant des agents dispersants ou mouillants adaptés. Un traitement rapide par ultrasons est, dans certains cas, utile afin de casser les agglomérats qui ne tiennent pas bien ensemble. Quelques mL de suspension sont nécessaires afin de réaliser ces mesures. Il faut seulement quelques minutes pour que l'échantillon et la cellule s'équilibrent avec la température de l'environnement à l'intérieur de l'instrument qui est contrôlée activement. Il faut noter qu'il est essentiel d'éviter la poussière afin de réaliser ces mesures. Il est souvent nécessaire de filtrer<sup>1</sup> la solution de dispersant utilisée pour préparer les différentes dilutions et de nettoyer tous les contenants afin d'éviter la présence de poussière. Ceci est tout particulièrement important pour des particules dont la taille est inférieure à 50 nm.

### **2. Recommandations générales pour la mesure de distribution de taille des particules**

Selon le but de la mesure, qui peut comprendre la caractérisation de l'échantillon dans son meilleur état de dispersion ou dans des conditions aussi proches que possible de celles de l'application (p. ex. suspension avec un dispersant spécifique), la préparation de la dispersion sera différente. Dans le présent document, nous nous concentrerons et donnerons des recommandations pour le premier scénario.

#### **(a) Concentrations recommandées**

La quantité de poudre nécessaire pour préparer une dispersion dans un volume donné d'une solution aqueuse (avec dispersant) devrait être la même quelle que soit la nature de la poudre (s'il y a assez d'échantillon disponible). Nous recommandons de préparer 10 [g] d'une suspension concentrée contenant 250 [mg] de particules et d'appliquer un traitement de sonication de 15 [min] dans le but d'assurer une dispersion optimum. Ensuite, selon les caractéristiques de l'échantillon et l'intensité du signal, cette suspension sera diluée entre 10 et 1000 fois afin de réaliser les mesures PCS.

Si moins de 250 [mg] sont à disposition, une solution de 25 [mg] de poudre par [g] devra être préparée et dispersée en utilisant un bain à ultrasons pendant 5 [min]. Ensuite, selon les caractéristiques de l'échantillon et l'intensité du signal, cette suspension sera diluée entre 10 et 1000 fois afin de réaliser les mesures PCS. Si le résultat des mesures montre la présence d'agglomérats<sup>2</sup>, alors le PCS n'est probablement pas une méthode adaptée et un autre instrument devra être utilisé à la place.

---

<sup>1</sup> Filtres de 20 nm, par exemple Whatmann Anopore

<sup>2</sup> Distributions multi-modales avec des différences significatives dans les tailles modales (plus grandes qu'un facteur de deux)

## **(b) Echantillons**

### **a. Echantillons inconnus**

Avec la première dispersion, effectuer trois répétitions afin de vérifier la stabilité colloïdale de la suspension dans le temps. Une fois qu'une dispersion stable a été obtenue, préparer trois dispersions et effectuer trois répétitions avec chaque dispersion si le temps de mesure s'avère raisonnable.

### **b. Echantillons uniques**

Si ce sont des échantillons uniques connus qui doivent être caractérisés, préparer deux dispersions et répéter la mesure trois fois pour chacun des échantillons.

### **c. Série d'échantillons**

Si c'est une série de plusieurs échantillons qui doivent être caractérisés, préparer une dispersion par échantillon et effectuer une ou deux répétitions.

## **3. Equipment**

- Appareil de mesure : Brookhaven BI-9000AT (de plus amples informations sur: <http://www.bic.com>);
- Nouveau récipient en polystyrène d'un volume de 50 [ml] avec couvercle (diamètre extérieur 35 [mm], hauteur 70 [mm], par exemple Semadeni référence 2278);
- Spatule pour les échantillons de poudre, pipette en plastique pour les échantillons liquides;
- Barreau magnétique (26×6 [mm]);
- Des cellules carrées en acrylique jetables sont utilisées pour des suspensions aqueuses et alcooliques simples;
- Des cellules rondes en verre avec des bouchons en Teflon réutilisables sont utilisées pour les suspensions de solvant agressives;
- Corne pour traitement par ultrasons: Telsonic Ultrasonics, DG-100, 15 [min] , 150 [W].
- Bain pour traitement par ultrasons Wisag, 5 [min], 150-300 [W];
- Agitateur magnétique
- Balance analytique (précision 0.1 [mg])
- Micropipette de 100 [μL], 1000 [μL] et 10 [ml] pour préparer des dilutions d'échantillons concentrés.

## **4. Protocole**

### **Préparation des échantillons**

La concentration idéale pour les mesures se situe entre 0.1 et 10 [mg]/[g]. La suspension devrait être translucide.

#### **(a) Poudres**

##### **Alumina**

Si au moins 250 [mg] de poudre sont disponibles, 10 [g] de suspension concentrée devraient être préparés pour éviter des erreurs statistiques d'échantillonnage :

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 0.1 [mg] ; noter soigneusement le résultat  $W_T$  [g].

- Peser 250 [mg] d'alumine avec une précision de 0.1 [mg]. Noter le résultat  $W_P$  [g]. Ajouter la solution PAA (mol. Pds 2000, R=1.5) de 0.1 [pds%] dans le récipient jusqu'à ce que la masse totale de suspension soit de 10 [g]. Peser avec une précision de 0.1 [mg]. Noter soigneusement le résultat  $W_{sol}$  [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension et fermer le récipient au moyen du couvercle. Bien mélanger.
- Enlever le couvercle et placer le récipient dans un bain d'eau avec des cubes de glace placé sur le mélangeur magnétique. Mélange à vitesse moyenne. Insérer la corne pour traitement par ultrasons dans le récipient et ajuster à environ 1 cm du fond du récipient.
- Appliquer une sonication pendant 15 [min].
- Placer le récipient sur le mélangeur magnétique.

Si moins que 250 [mg] sont à disposition, préparer une suspension concentrée avec 25 [mg] de poudre par [g] de solution. Vous trouverez ci-dessous un exemple avec 1 [g] de suspension. Si de plus grandes ou plus petites quantités sont utilisées, appliquer les proportions adéquates :

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 0.1 [mg]. Noter soigneusement le résultat  $W_T$  [g].
- Peser 25 [mg] de poudre d'alumine avec une précision de 0.1 [mg]. Noter soigneusement le résultat  $W_P$  [g]. Ajouter la solution (mol. pds 2000, R=1.5) de 0.1 [pds%] dans le récipient jusqu'à ce que la masse totale de la suspension soit 1 [g]. Peser avec une précision de 0.1 [mg]. Noter soigneusement le résultat  $W_{sol}$  [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension et fermer le récipient avec le couvercle. Bien mélanger.
- Placer le récipient dans le bain pour traitement à ultrasons de manière à ce que la suspension soit immergée dans le bain.
- Appliquer une sonication pendant 15 [min].
- Placer le récipient sur le mélangeur magnétique.

Une fois la suspension concentrée préparée, des dilutions doivent être effectuées afin de pouvoir réaliser la caractérisation. Commencer avec la dilution la plus basse et augmenter la dilution si le nombre de coups mesuré par l'instrument est plus élevé que la gamme 100-2000 :

*Dilution d'environ 10 fois (2.5 [mg]/[g]):*

- Utiliser une cellule carrée en acrylique jetable
- Utiliser une pipette de 1000 [μL] avec un nouvel embout, pomper 150 [μL] de la suspension concentrée (25 [mg]/[g]) et transférer dans la cellule
- Utiliser une pipette de 10 [ml] avec un embout propre, pomper 1.5 [mL] d'eau ultra-pure et transférer dans la cellule.
- Immerger la portion de la cellule contenant la suspension dans le bain ultrasonique et appliquer les ultrasons pendant 30 [sec]. La cellule est prête pour les mesures (voir Opérations ci-dessous).

*Dilution d'environ 100 fois (0.25 [mg]/[g]):*

- Utiliser une cellule carrée en acrylique jetable
- Utiliser une pipette de 100 [μL] avec un nouvel embout, pomper 15 [μL] de la suspension concentrée (25 [mg]/[g]) et transférer dans la cellule.
- Utiliser une pipette de 10 [ml] avec un embout propre, pomper 1.5 [mL] d'eau ultra-pure et transférer dans la cellule.

- Immerger la portion de la cellule contenant la suspension dans le bain ultrasonique et appliquer pendant 30 [sec]. La cellule est prête pour les mesures (voir Opérations ci-dessous).

*Dilution d'environ 1000 fois (0.025 [mg]/[g]):*

- Utiliser une cellule carrée en acrylique jetable
- Utiliser une pipette de 10 [μL] avec un nouvel embout, pomper 1.5 [μL] de suspension concentrée (25 [mg]/[g]) et transférer dans la cellule.
- Utiliser une pipette de 10 [ml] avec un embout propre, pomper 1.5 [mL] d'eau ultra-pure et transférer dans la cellule.
- Immerger la portion de la cellule contenant la suspension dans le bain ultrasonique et appliquer pendant 30 [sec]. La cellule est prête pour les mesures (voir Opérations ci-dessous).

### **Titanate de Barium**

Le protocole est le même que celui pour l'alumine ci-dessus.

## **(b) Suspensions**

### **Silice**

Pour préparer 10 [g] d'une suspension diluée avec une concentration de 25 [mg]/[g] (ce qui correspond à 2.5 [pds%]) à partir de la suspension fournie de 30 [pds%] (ce qui correspond à 300 [mg]/[g]), il est nécessaire de diluer avec un facteur de  $f = 30/2.5 = 12$ .

- Peser le récipient en plastique vide avec une précision de 0.1 [mg]; noter soigneusement le résultat  $W_T$  [g].
- Bien mélanger le récipient la suspension de silice concentrée et ajouter  $0.833 \pm 0.0$  [g] ( $=10/f$ ) de suspension dans le récipient en plastique. Ajouter de l'eau ultra-pure au récipient de sorte que la masse totale de suspension diluée soit de 10 [g]. Peser avec une précision de 0.1 [mg]. Noter les résultats  $W_{conc.sol}$  [g] et  $W_{sol}$  [g].
- Insérer le barreau magnétique dans la suspension et fermer le récipient avec le couvercle. Bien mélanger.
- Enlever le couvercle et placer le récipient dans un bain d'eau avec des cubes de glace, sur le mélangeur magnétique. Mélanger à vitesse moyenne. Insérer la corne pour traitement par ultrasons et ajuster à environ 1 [cm] du fond du récipient. Appliquer une sonication pendant 5 [min].
- Placer le récipient sur le mélangeur magnétique.

Une fois que la dilution concentrée a été préparée, des dilutions supplémentaires doivent être réalisées afin d'effectuer la caractérisation. Commencer avec les dilutions les plus basses et augmenter la dilution si le nombre de coups mesuré par l'instrument est plus élevé que la gamme 100-2000 :

*Dilution d'environ 50 fois (0. 50 [mg]/[g]):*

- Utiliser une cellule carrée en acrylique jetable
- Utiliser une pipette de 10 [μL] avec un nouvel embout, pomper 30 [μL] de suspension concentrée (25 [mg]/[g]) et transférer dans la cellule.
- Utiliser une pipette de 10 [ml] avec un embout propre, pomper 1.5 [mL] d'eau ultra-pure et transférer dans la cellule.

- Immerger la portion de la cellule contenant la suspension dans le bain ultrasonique et appliquer pendant 30 [sec]. La cellule est prête pour les mesures (voir Opérations ci-dessous).

*Dilution d'environ 100 fois (0.25 [mg]/[g]):*

- Utiliser une cellule carrée en acrylique jetable
- Utiliser une pipette de 100 [µL] avec un nouvel embout, pomper 15 [µL] de suspension concentrée (25 [mg]/[g]) et transférer dans la cellule.
- Utiliser une pipette de 10 [ml] avec un embout propre, pomper 1.5 [mL] d'eau ultra-pure et transférer dans la cellule.
- Immerger la portion de la cellule contenant la suspension dans le bain ultrasonique et appliquer pendant 30 [sec]. La cellule est prête pour les mesures (voir Opérations ci-dessous).

## **Opérations**

- Allumer l'instrument (en utilisant l'interrupteur principal ou à l'arrière de l'instrument).
- Taper le nom d'utilisateur: ZetaPlus. Il n'y a pas de mot de passe.
- Cliquer sur l'icône "'Brookhaven Instruments Corp (Win32)".
- Sélectionner en double-cliquant (attention, parfois le programme met du temps à s'ouvrir)
  - o BIC Dynamic Light Scattering Software = DLS, qui permet une analyse rigoureuse de la distribution de taille des particules.
  - o On peut entendre un son, indiquant que le laser est allumé
  - o Avant de commencer l'analyse, un délai de 5 minutes doit être respecté, afin de stabiliser la température et le laser
- Fermer les quatre fenêtres.
- Sélectionner le menu "FILE", puis "Database", double-cliquer sur le nom du fichier avec lequel vous voulez commencer puis sélectionner "exit".
- Sélectionner le menu "FILE", puis "Load Configuration", sélectionner le nom de la configuration, puis ok.
- **1<sup>ère</sup> fenêtre:** paramètres à entrer – par exemple pour la silice

Name	SiO <sub>2</sub> 45nm
User ID	FJ
Notes	Klebosol 1508-35-mesure 2- dilué 100×, pH 10
Temperature	25°C
Liquid	aqueous (⇒ viscosity, refractive index are automatic)
Angles	90° (fixed)
Wavelength	660nm (fixed)
Self-beating	Select
Refractive index	1.46
	0
Measured baseline	Select
Dust filter	Deselect unless necessary
Other parameters	Unchanged

- o Une fois rempli, appuyer sur OK.

- **2<sup>ème</sup> fenêtre:** résultats
  - o Mise en page – diamètre par volume (par exemple), désélectionner les données smoothing.
  - o Curseur – résultats pendant les mesures.
  - o Résumé – table de distribution (par fréquence et cumulative).
- **3<sup>ème</sup> fenêtre :** entrer la fonction de corrélation
  - o Cette fenêtre doit être contrôlée durant les mesures. La courbe bleue (modèle) doit suivre les points rouges de manière optimale et le plus rapidement possible (mesures).
- **4<sup>ème</sup> fenêtre:** nombre de coups (kcps) enregistré par le détecteur par unité de temps. Ceci fournit des indications au sujet de l'homogénéité du signal en tant que fonction du temps (idéalement entre 100 et 2000). Si plusieurs points sont éloignés de la ligne rouge formée par les autres, cela signifie qu'il y a de la poussière dans la suspension. Dans un tel cas, choisir "dust filter" (filtre à poussière) dans la 1<sup>ère</sup> fenêtre ou alors préparer une autre dilution en utilisant de l'eau filtrée
- Placer la cellule à l'intérieur de l'instrument et fermer la porte.
- Sur l'ordinateur sélectionner le menu "ZetaPals", puis sélectionner "Maximize Light Intensity",
- Cliquer sur « Clear »
- Cliquer sur « Start » (durée 2 minutes selon la configuration par défaut)
  - o Contrôler la **3<sup>ème</sup> fenêtre** pour une qualité adaptée et la **4<sup>ème</sup> fenêtre** pour l'homogénéité du signal.
  - o Dans la 1<sup>ère</sup> fenêtre, le "count rate" doit être en-dessous de 500 kcps pour éviter les diffractions multiples. Pour vérifier qu'il n'y a pas de diffraction multiple, préparer 2 suspensions, l'une étant 2 fois plus diluée que l'autre. L'intensité (count rate) mesurée doit être exactement différente d'un facteur 2. Si ce n'est pas le cas, cela indique un phénomène de diffraction multiple, due à une concentration trop élevée. L'échantillon doit être dilué jusqu'à ce que l'intensité mesurée entre 2 échantillons diffère d'un facteur 2.
- Aller dans le menu "FILE", et sauver la mesure avec "Save Configuration Function as"

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

- Pour ouvrir un fichier déjà enregistré ou changer le modèle utilisé pour traiter les résultats :
  - o Fermer les quatre fenêtres
  - o Sélectionner le menu "FILE", cliquer sur "database" (base de données), "file" (fichier), "file name" (nom du fichier).
  - o Sélectionner le menu "ISDA", cliquer sur " Non-negatively-Constrained Least Squares: Regularized (Contin.) Current model – new graph window
  - o Mise en page - Layout – diamètre par volume, sélectionner les données smoothing – cliquer sur OK.
  - o Graphique ou résumé: pour transférer sur Excel: résumé – Copie pour tableur - ctrl v dans Notepad – enregistrer (comme \*.txt)
- Imprimer les résultats
  - o Sélectionner le menu "File" – Insérer les options d'impression

- ISDA résumé: sélectionner “Contin”,
  - ISDA graphique: Contin – Mise en page – désélectionner les données smoothing.
- Menu: “File” (fichier) – “Print” (attention à désélectionner "generate colour output", pas de cartouche couleur disponible)
- Pour exporter les résultats
  - Sélectionner le menu “ISDA”, cliquer sur “ Non-negatively-Constrained Least Squares: Regularized (Contin.). Faire « copy for spreadsheet » et coller dans une feuille de texte. Sauver cette feuille comme [Powder-Lotn°-PCS-Experimentn°-Operator.txt](#).
  - Aller à FILE/Printer setup, and choisir PdfCreator. Puis choisir le menu FILE-PRINT, et OK. Sauver comme [Powder-Lotn°-PCS-Experimentn°-Operator.pdf](#).
- Stockage des données
  - Copier le PDF et le fichier TXT.
  - Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Copier le dossier *Powderfiles*. Le coller dans le dossier correspondant à votre projet, et le renommer comme [Powder-Lotn°](#).
  - Coller les fichiers TXT et PDF dans les dossiers [Project/Powder-Lotn°/Malvern/Data and PDF](#) respectivement
- Traitement des données
  - Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Dans le dossier [Project/Powder-Lotn°](#), ouvrir la feuille Excel “Powdersheet.xls”
  - Cliquer sur le bouton *PCS*, et suivre les instructions données dans la feuille Excel.

## 6. Particle sizing software

Pour des mesures de routine, on peut utiliser le menu Particle sizing software

- Sélectionner le menu “FILE”, puis “Database”, double-cliquer sur le nom du fichier avec lequel vous voulez commencer puis sélectionner “exit”.
- Sélectionner “Setup/Incident power setting/optimize incident power at start of each measurement”, puis OK.
- Dans le bas de la page, cliquer sur “Parameters”, et entrer les données comme décrit ci-dessous pour la silice.

Sample ID	SiO <sub>2</sub> 45nm
Operator ID	FJ
Notes	Klebosol 1508-35-mesure 2- dilué 100×, pH 10
Temperature	25°C
Liquid	aqueous (⇒ viscosity, refractive index are automatic)
Angles	90° (fixed)
Wavelength	660nm (fixed)
Batch	1
Run duration	1 minute
Refractive index	1.46
	0
Dust cut off	30
Auto save results	Select

- Cliquer sur “Runs”, et choisir le nombre de mesures: 10
- Cliquer sur “Clear”
- Cliquer sur “Start”
- Pendant la mesure:
  - o Cliquer sur “Dust filter On”, et comparer le résultat en sélectionnant “Dust filter Off”. La différence doit être inférieure à 10 [%]. Si elle est supérieure, la préparation de l'échantillon doit être améliorée, par exemple en filtrant à 20 nm pour éliminer la présence de poussières.
  - o L'intensité “Avg count rate” doit être inférieure à 500 kcps pour éviter les diffractions multiples. Pour vérifier qu'il n'y a pas de diffraction multiple, préparer 2 suspensions, l'une étant 2 fois plus diluée que l'autre. L'intensité (count rate) mesurée doit être exactement différente d'un facteur 2. Si ce n'est pas le cas, cela indique un phénomène de diffraction multiple, due à une concentration trop élevée. L'échantillon doit être dilué jusqu'à ce que l'intensité mesurée entre 2 échantillons diffère d'un facteur 2.
  - o “Polydispersity” indique la largeur de la distribution de taille. Si elle est inférieure à 0.05, la distribution est quasi monodisperse.
  - o Choisir “Setup/MSD/Output format”: volume
  - o Sur le graphique, on trouve
    - Lognormal*: distribution derive de la fonction de corrélation
    - MSD*: distribution de taille de l'échantillon
    - Corr. Funct.*: la fonction de corrélation



### Exporter les résultats

- Go to FILE/Printer setup, and choose PdfCreator. Then go again to the FILE menu and select Print report, and OK. Save as [Powder-Lotn°-PCS-Experimentn°-Operator.pdf](#).
- Choisir File/Database. Choisir la mesure d'intérêt, et cliquer sur "Export selected folder". "Copy for Spreadsheet" and paste it into a Excel sheet. Save this sheet as [Powder-Lotn°-PCS-Experimentn°-Operator.xls](#).

### Stockage des données

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

### Traitement des données

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

## 7. Remarques

Si de grandes particules ont été détectées, il peut s'agir soit de poussières soit d'agglomérats qui auraient survécu au traitement par sonication.

- En présence de poussière la suspension concentrée ne devrait pas se sédimenter. Pour cette raison, il est nécessaire de travailler avec des précautions supplémentaires pour garantir la propreté et préparer une dilution de la suspension concentrée en utilisant de l'eau propre et filtrée (l'eau ultra-pure est généralement suffisamment filtrée. Pour des particules de 250nm, il est nécessaire de filtrer sur des pores de 20nm).
- Lorsque plusieurs mesures sont effectuées sur le même échantillon, sans que la cellule ne soit enlevée de l'instrument, les agglomérats ne seront plus détectés après quelques temps en raison de leur sédimentation au dessous du niveau du laser: à partir de là seulement les plus petits seront mesurés. La sédimentation dans la suspension concentrée peut aussi être observée à l'œil nu.
  - Il est recommandé de préparer une suspension concentrée avec deux fois plus de dispersant (concentration plus élevée) ou deux fois moins de poudre pour la même masse de liquide afin de permettre que plus de molécules de polymères s'adsorbent sur la surface des particules et améliorent la stabilité de la suspension.
  - Si des agglomérats sont toujours présents, l'échantillon contient des agglomérats durs et un autre instrument devrait être utilisé pour caractériser la distribution de taille des particules. La méthode étant essentiellement efficace pour caractériser des distributions de taille étroites de particules dont la taille est plus petite que 1µm.