

właściwej pozycji. Upewnić się czy zostały usunięte pęcherzyki powietrza z powierzchni sprasowanego dysku, ponieważ mogłyby zmniejszać jego powierzchnię kontaktującą się z płynem do rozpuszczania. Natychmiast uruchomić aparat ustawiając wybraną do badania szybkość obrotów.

Pobierać próbki w ustalonych odstępach czasu i oznaczać w nich zawartość substancji przy pomocy metody analitycznej o odpowiedniej czułości i dokładności.

OCENA WYNIKÓW

Całkowitą ilość rozpuszczonej substancji dla każdego punktu czasowego skorygować uwzględniając straty spowodowane pobieraniem próbek. W celu obliczenia specyficznej szybkości rozpuszczania sporządzić wykres zależności całkowitej ilości substancji rozpuszczonej z jednostkowej powierzchni od czasu. Całkowitą ilość substancji rozpuszczonej z jednostkowej powierzchni otrzymuje się dzieląc całkowite ilości dla każdego punktu czasowego przez powierzchnię rozpuszczania. Następnie dokonuje się liniowej regresji w oparciu o znormalizowane dane doświadczalne odnoszące się do odpowiedniego przedziału czasowego poprzedzającego ewentualny rozpad sprasowanego dysku. Specyficzną szybkość rozpuszczania substancji badanej, wyrażoną w miligramach na minutę na centymetr kwadratowy, wyznacza się z nachylenia krzywej regresji. Do wyników muszą być dołączone dokładne informacje o warunkach przygotowania sprasowanego dysku i metodzie badania (płyn do rozpuszczania, użyta objętość, szybkość obrotów, temperatura itp.).

UWAGA: Jeżeli jest niezbędne i uzasadnione, można stosować aparat o innej konfiguracji, np. aparat z uchwytem matrycy utrzymującym sprasowany dysk w stałej pionowej pozycji, z mieszaniem powodowanym przez łopatkę usytuowaną w ustalonej odległości od powierzchni sprasowanego dysku.

01/2010:20931

2.9.31. ANALIZA WIELKOŚCI CZĄSTEK METODĄ DYFRAKCYJ ŚWIATŁA LASEROWEGO

Metoda jest oparta na normach ISO 13320-1(1999) oraz 9276-1(1998).

WSTĘP

Technika dyfrakcji światła laserowego, stosowana do wyznaczenia rozkładu wielkości cząstek, oparta jest na analizie obrazu dyfrakcyjnego, który powstaje gdy cząstki znajdują się na drodze wiązki światła monochromatycznego. Wcześniejsze aparaty oparte na dyfrakcji laserowej wykorzystywały tylko niskokątowe rozpraszanie światła. Potem techniką tą objęto rozpraszanie

światła laserowego w szerszym zakresie kątowym oraz wykorzystano teorię Mie w uzupełnieniu do przybliżenia Fraunhofera i anomalnej dyfrakcji.

Metoda ta nie jest w stanie odróżnić rozpraszania przez pojedyncze cząstki od rozpraszania przez skupiska cząstek pierwotnych, tj. przez aglomeraty i agregaty. Ponieważ większość badanych próbek zawiera aglomeraty lub agregaty, a zainteresowanie zwykle dotyczy rozkładu wielkości cząstek pierwotnych, przed pomiarem skupiska są zwykle dyspergowane do postaci pierwotnych cząstek.

Dla niesferycznych cząstek otrzymuje się rozkład wielkości równoważnych im kulek, ponieważ model optyczny, na którym opiera się metoda, zakłada ich sferyczność. Uzyskany rozkład wielkości cząstek może różnić się od rozkładów otrzymanych przy pomocy metod opartych na innych zasadach fizycznych (np. sedimentacja, przesiewanie).

Rozdział ten zawiera wskazówki do pomiaru rozkładu wielkości cząstek znajdujących się w różnych układach dyspersyjnych (np. proszki, aerozole, zawiesiny, emulsje oraz pęcherzyki gazów w cieczach) przez analizę dyfrakcyjnych obrazów rozproszenia światła w funkcji kąta. Monografia nie podaje specyficznych wymagań dla metod pomiaru wielkości cząstek poszczególnych produktów.

ZASADA METODY

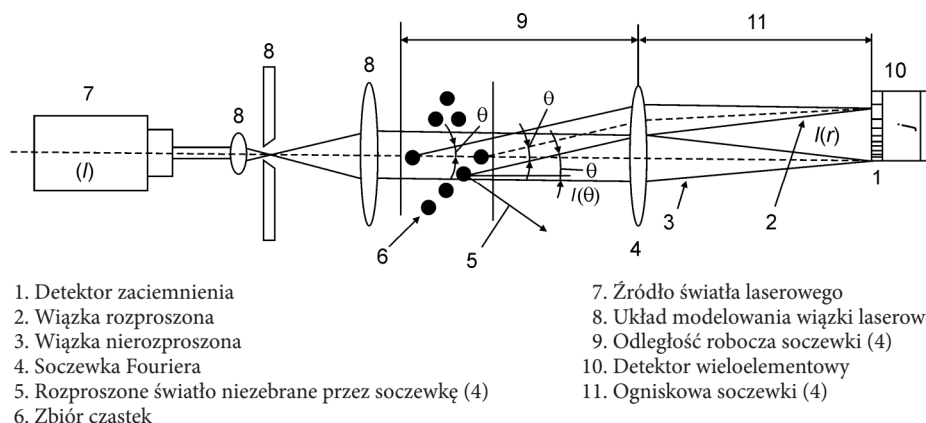
Reprezentatywna próbka zdyspergowana w odpowiednim stężeniu we właściwej cieczy lub gazie przechodzi przez wiązkę światła monochromatycznego, zwykle laserowego. Pomiaru światła rozproszonego przez cząstki pod różnymi kątami dokonuje wieloelementowy detektor. Wartości liczbowe przedstawiające obraz rozproszenia są następnie rejestrowane w celu przeprowadzenia dalszej analizy. Są one poddawane przekształceniu przy pomocy odpowiedniego modelu optycznego i działań matematycznych w celu uzyskania stosunku całkowitej objętości do dyskretnej liczby klas wielkości, co daje objętościowy rozkład wielkości cząstek.

APARAT

Aparat należy tak usytuować, aby nie działało na niego pole elektryczne, drgania mechaniczne, zmienna temperatura, wilgoć lub bezpośrednio padające jaskrawe światło.

Przykładowy układ aparatu mierzącego dyfrakcję światła laserowego przedstawiono na ryc. 2.9.31.-1. Można stosować inne urządzenia.

Aparat składa się ze źródła światła laserowego, układu optycznego modelowania wiązki światła, obszaru pomiarowego próbki (lub komory pomiarowej), soczewki Fouriera oraz detektora wieloelementowego do pomiaru obrazu dyfrakcyjnego rozproszenia światła. Potrzebny jest również układ obróbki danych do przetwarzania danych rozproszenia światła do postaci rozkładu



Ryc. 2.9.31.-1. Przykładowy układ aparatu do pomiaru dyfrakcji światła laserowego

objętościowego wielkości cząstek, a także do dalszej analizy danych i przedstawiania wyników.

Cząstki mogą znaleźć się w wiązce światła lasera w dwóch położeniach. Typowo cząstki przechodzą przez równoległą wiązkę przed soczewką zbierającą i w strefie jej roboczej odległości. W tak zwanym odwróconym układzie optycznym Fouriera cząstki przechodzą za soczewką zbierającą, a zatem przez wiązkę zbieżną. Zaletą pierwszego układu jest to, że droga próbki w strefie roboczej odległości soczewki jest znacząco długa. Drugi układ stwarza krótkie odcinki drogi próbki, lecz umożliwia pomiar rozproszenia światła pod większymi kątami, co ma znaczenie w przypadku obecności cząstek submikronowych.

W wyniku interakcji padającej wiązki światła z zespołem zdyspergowanych cząstek tworzy się dyfrakcyjny obraz rozproszenia, gdzie różnym kątom odpowiadają różne natężenia światła. Całkowity rozkład natężenia światła w funkcji kąta, składający się zarówno ze światła nierozproszonego jak i rozproszonego, zostaje następnie zogniskowany na detektorze wieloelementowym przy pomocy soczewki lub układu soczewek. Soczewki te tworzą dyfrakcyjny obraz rozproszenia, który w pewnym zakresie nie zależy od położenia cząstek w wiązce światła. Skutkiem tego ciągle rozkład natężenia światła w funkcji kąta zostaje przetworzony na dyskretny, przestrzenny rozkład natężenia w układzie wieloelementowego detektora.

Przyjmuje się, że zmierzony obraz rozproszenia na zbiorze cząstek jest identyczny jak suma obrazów pochodzących od rozproszenia na wszystkich pojedynczych cząstkach przypadkowo względem siebie rozmieszczonych. Należy zwrócić uwagę, że tylko ograniczony kątowy zakres rozproszonego światła zostaje zebrany przez soczewkę (soczewki), a zatem i przez detektor.

OPRACOWANIE METODY

Pomiar wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej pozwala uzyskiwać powtarzalne wyniki, nawet w zakresie submikronowym, jeżeli starannie kontroluje się stosowany aparat i przygotowanie badanej próbki (np. ośrodek dyspergujący, sposób przygotowania dyspersji) w celu ograniczenia zmienności warunków pomiaru.

Pierwotnie pomiar wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej ograniczał się do cząstek o wielkościach w zakresie ok. 0,1 μm –3 mm. Dzięki postępowi w optyce i konstrukcji wyposażenia nowa generacja aparatów z reguły przekracza powyższy zakres. Użytkownik w raporcie walidacyjnym wykazuje przydatność metody do określonego celu.

Pobieranie próbki. Sposób pobierania próbki musi zapewnić otrzymanie reprezentatywnej próbki o objętości odpowiedniej do pomiaru wielkości cząstek. W tym celu można stosować metody oparte na dzieleniu badanego materiału, np. użycie rozdzielacza obrotowego lub usypywanie stożka i jego ćwiartkowanie.

Ocena sposobu dyspergowania. Próbkę przeznaczoną do badania należy skontrolować wizualnie lub przy pomocy mikroskopu w celu oszacowania zakresu wielkości cząstek i ich kształtu. Sposób dyspergowania należy dostosować do celu pomiaru. Cel pomiaru może wymagać rozbicia agregatów tak, jak to możliwe, do postaci najbliższej pierwotnym cząstkom lub pozostawienia nienaruszonych skupisk. Oznacza to, że zakładanym obiektem pomiaru mogą być albo pierwotne cząstki albo ich skupiska.

Zaleca się, aby opracowując metodę sprawdzić czy nie następuje rozdrobnienie cząstek lub odwrotnie, czy dyspersja cząstek lub skupisk jest wystarczająca. Można to zwykle osiągnąć zmieniając energię dyspergowania i monitorując zmiany rozkładu wielkości cząstek. Mierzony rozkład wielkości nie może zmieniać się istotnie, gdy próbka jest dobrze zdyspergowana, a cząstki nie są ani kruche ani rozpuszczalne. Ponadto, jeżeli uległ zmianie proces produkcyjny badanego materiału (np. krystalizacja, mielenie), przydatność metody musi być zweryfikowana (np. przez porównanie mikroskopowe).

Rozpylenia, aerozole oraz pęcherzyki gazu w cieczy należy mierzyć bezpośrednio (pod warunkiem, że ich stężenie jest odpowiednie), ponieważ pobieranie próbki oraz rozcieńczanie zwykle zmienia rozkład wielkości cząstek.

W innych przypadkach (np. emulsje, pasty i proszki) reprezentatywne próbki można zdyspergować w odpowiednich cieczach. W celu rozbicia aglomeratów lub agregatów oraz stabilizacji dyspersji często wykorzystuje się środki dyspergujące (zwilżające, stabilizatory) i/lub siły mechaniczne (np. wytrząsanie, ultradźwięki). W przypadku tak uzyskanych płynnych dyspersji najczęściej stosuje się system recyrkulacji, w skład którego wchodzi optyczna komora pomiarowa, łaźnia dyspergująca wyposażona zwykle w mieszało i generator ultradźwięków, pompa oraz przewody. Jeżeli dostępne są tylko małe ilości próbki lub gdy stosuje się specjalne płyny dyspergujące, przydatne są komory pomiarowe z mieszałem bez recyrkulacji.

Suche proszki można również przeprowadzać w postaci aerozolu przy użyciu odpowiednich urządzeń dyspergujących, które do rozbicia aglomeratów i agregatów wykorzystują siłę mechaniczną. Najczęściej urządzenia te wykorzystują energię sprężonego gazu lub podciśnienie w celu przeprowadzenia cząstek w aerzol, który przechodzi przez strefę pomiarową, a dalej zwykle do wlotu układu próżniowego, w którym cząstki są zbierane. Jednakże, w przypadku sypkich, gruboziarnistych cząstek lub granulatów samo zjawisko grawitacji może wystarczać do uzyskania odpowiedniej dyspersji.

Jeżeli maksymalna wielkość cząstek w próbce wykracza poza zakres pomiarowy aparatu, nadmiernie gruboziarnisty materiał można usunąć stosując przesiewanie, uwzględniając masę oraz procent usuniętego materiału. Jednakże należy wziąć pod uwagę, że po wstępnym przesianiu próbka nie jest już reprezentatywna, jeżeli nie zostało to inaczej potwierdzone.

Optymalizacja dyspersji płynnej. Ciecze, środki powierzchniowo czynne i pomocnicze środki dyspergujące stosowane do dyspergowania proszków:

- muszą być przezroczyste przy długości fali używanego lasera i praktycznie wolne od pęcherzyków powietrza oraz cząstek;
- muszą posiadać współczynnik załamania światła inny niż badany materiał;
- nie mogą rozpuszczać badanego materiału (ciecz bez dodatków lub uprzednio przesączony roztwór nasycony);
- nie mogą zmieniać wielkości cząstek badanych materiałów (np. w wyniku rozpuszczania, zwiększania rozpuszczalności lub rekrystalizacji);
- muszą sprzyjać powstawaniu i stabilności dyspersji;
- muszą być zgodne z materiałami stosowanymi w aparacie (takimi jak uszczelki typu *O-ring* i inne, przewody itd.);
- muszą wykazywać lepkość umożliwiającą recyrkulację, mieszanie oraz filtrację.

Środki powierzchniowo czynne i/lub pomocnicze środki dyspergujące stosuje się często w celu zwilżenia cząstek oraz stabilizacji dyspersji. Dla słabych kwasów i słabych zasad buforowanie ośrodka dyspergującego przy odpowiednio niskim lub wysokim pH, może ułatwiać dobranie właściwej cieczy dyspergującej.

Wstępnej oceny jakości dyspersji można dokonać wizualnie lub mikroskopowo. Możliwe jest pobieranie próbek stanowiących część dobrze wymieszanej dyspersji wyjściowej. Dyspersję taką otrzymuje się przez dodanie cieczy do próbki podczas mieszania jej, np. przy pomocy bagietki szklanej, łopatkę lub mieszało wirowego. Należy zwracać uwagę, aby przenieść reprezentatywną część próbki oraz aby nie nastąpiła sedymentacja większych cząstek. Z tego powodu próbce nadaje się postać pasty lub pobiera się ją szybko z zawiesiny poddawanej wstrząsaniu.

Optymalizacja dyspersji gazowej. Dla aerozoli i dyspersji suchych proszków można stosować sprężony gaz niezawierający oleju, wody oraz cząstek. Do usunięcia tych składników ze sprężonego gazu może służyć suszarka wyposażona w filtr. Każdy

układ próżniowy należy umieścić z dala od strefy pomiarowej, aby jego działanie nie przeszkadzało w pomiarze.

Określenie zakresu koncentracji cząstek. Aby na detektorze powstał dopuszczalny stosunek sygnału do szumu, koncentracja cząstek w dyspersji musi przekraczać pewien poziom minimalny. Podobnie koncentracja musi być niższa od poziomu maksymalnego, aby uniknąć wielokrotnego rozpraszania. Zakres koncentracji cząstek zależy od szerokości wiązki laserowej, wielkości strefy pomiarowej, właściwości optycznych cząstek oraz czułości elementów detektora.

W świetle powyższego pomiary muszą być prowadzone przy różnych koncentracjach cząstek w celu ustalenia odpowiedniego zakresu koncentracji dla każdej typowej próbki materiału. (Uwaga: dla różnych aparatów koncentracje cząstek są zwykle wyrażane przy pomocy różnych skal i różnie nazywanych wskaźników, np. zaciemnienie, koncentracja optyczna, udział w masie całkowitej).

Określenie czasu pomiaru. Czas pomiaru, czas odczytu przez detektor oraz częstotliwość rejestracji danych ustala się doświadczalnie w zależności od wymaganej precyzji. Zwykle czas pomiaru umożliwia uzyskiwanie przez detektor dużej liczby wyników skanowania lub przemiatania w krótkich przedziałach czasowych.

Wybór odpowiedniego modelu optycznego. Większość aparatów wykorzystuje do obliczeniowego przetwarzania obrazu rozproszenia teorię Fraunhofera lub teorię Mie, chociaż inne teorie przybliżeń stosowane są czasami do obliczeń macierzy rozproszenia. Wybór teoretycznego modelu zależy od przewidzianego zastosowania i założeń przyjętych dla badanego materiału (wielkość cząstek, absorpcja, współczynnik załamania światła, chropowatość, orientacja krystaliczna, mieszanina itd.). Jeżeli wartości współczynnika załamania światła (część rzeczywista i urojona dla stosowanych długości fali) nie są dokładnie znane, to można zastosować przybliżenie Fraunhofera lub teorię Mie z realnym oszacowaniem współczynnika załamania światła. Przybliżenie Fraunhofera ma tę zaletę, że jest proste i nie wymaga znajomości wartości współczynnika załamania światła. Teoria Mie daje zwykle bardziej wiarygodne rozkłady wielkości dla małych cząstek. Przykładowo, jeżeli stosuje się model Fraunhofera dla próbek zawierających znaczną ilość małych, przezroczystych cząstek, to w obliczeniach ilość małych cząstek może zostać istotnie zawyżona. Aby otrzymywać odtwarzalne wyniki ważne jest dokumentowanie przyjętych wartości współczynnika załamania światła, ponieważ małe różnice w jego wartościach, przyjęte dla części rzeczywistej i urojonej, mogą powodować znaczne różnice w otrzymywanych rozkładach wielkości cząstek. Często są stosowane małe wartości części urojonej współczynnika załamania światła (ok. 0,01–0,1 i), aby umożliwić skorygowanie absorpcji z powodu chropowatości powierzchni cząstek. Ogólnie należy stwierdzić, że właściwości optyczne substancji badanej oraz jej struktura (np. kształt, chropowatość powierzchni i porowatość) wpływają na wynik końcowy.

Validacja. Zwykle validacja metody obejmuje ocenę jej specyficzności, zakresu liniowości, dokładności, precyzji oraz odporności na niewielkie zmiany. W przypadku pomiaru wielkości cząstek metodą dyfrakcji światła laserowego, specyficzność zgodna z definicją ICH nie jest uwzględniana, ponieważ nie istnieje możliwość rozróżniania poszczególnych składników próbki, jak również odróżniania aglomeratów od zdyspergowanych cząstek, o ile postępowanie nie zostanie odpowiednio uzupełnione oceną mikroskopową. Nie ma zastosowania w tej metodzie badanie liniowej zależności pomiędzy koncentracją cząstek i odpowiedzią ani matematyczny model interpolacji. Zamiast oceny liniowości, metoda wymaga określenia zakresu koncentracji cząstek, w którym wynik pomiarów nie różni się istotnie. Koncentracje poniżej tego zakresu powodują błąd z powodu niskiej wartości stosunku sygnału do szumu, podczas gdy koncentracje powyżej

tego zakresu dają błąd z powodu wielokrotnego rozpraszania. Zakres zależy przede wszystkim od oprogramowania. Dokładność należy potwierdzić odpowiednią kwalifikacją aparatu i porównaniem z oceną mikroskopową, natomiast precyzję można oszacować przez zbadanie powtarzalności.

Osiągalna powtarzalność metody zależy głównie od właściwości materiału (mielony/niemielony, mocny/kruchy, szerokość rozkładu wielkości cząstek itd.), a wymagana powtarzalność zależy od celu pomiaru. W tej monografii nie można określić obowiązujących wartości granicznych, ponieważ powtarzalność (różne sposoby przygotowania próbki) może różnić się znacznie w zależności od substancji. Jednakże dobrą praktyką jest dążenie do stosowania takich kryteriów akceptacji dla powtarzalności jak $s_{rel} \leq 10\%$ [$n = 6$] dla dowolnej wartości z centralnej części krzywej rozkładu (np. dla x_{50}). Wartości z obszarów skrajnych krzywej rozkładu (np. x_{10} i x_{90}) podlegają mniej rygorystycznym kryteriom akceptacji, takim jak $s_{rel} \leq 15\%$ [$n = 6$]. Dla cząstek poniżej 10 μm wartości te należy podwoić. Odporność metody na niewielkie zmiany można ocenić w czasie ustalania oraz optymalizacji dyspergujących ośrodków i sił. Zmianę energii dyspergowania można monitorować oceniając zmianę w rozkładzie wielkości cząstek.

WYKONANIE POMIARU

Ostrzeżenia. W instrukcjach obsługi aparatów podawane są następujące zalecenia:

- nigdy nie patrzeć prosto w wiązkę światła laserowego lub jej odbicia;
- uziemić wszystkie części aparatu, aby zapobiec zapłonowi rozpuszczalników lub wybuchowi proszków;
- sprawdzić ustawienie aparatu (np. nagrzewanie, wymagany zakres pomiaru i soczewki, odpowiednia odległość robocza, usytuowanie detektora, brak ekspozycji na bezpośrednie jasne światło dzienne);
- w przypadku dyspersji mokrych unikać pęcherzyków powietrza, parowania cieczy, smug lub innych niejednorodności dyspersji; podobnie należy unikać niewłaściwego przepływu z urządzenia dyspergującego, a w przypadku suchych dyspersji turbulentnego przepływu powietrza; takie zjawiska mogą powodować obciążone błędami rozkłady wielkości cząstek.

Pomiar rozproszenia światła przez zdyspergowaną próbkę (próbki). Po odpowiednim wyosiuwaniu części optycznej aparatu należy przeprowadzić ślepy pomiar ośrodka dyspergującego niezawierającego cząstek, posługując się tą samą metodą, którą wykonuje się pomiar próbki badanej. Sygnał tła musi znajdować się poniżej odpowiedniego progu. Dane z detektora są zachowywane, w celu późniejszego ich odjęcia od danych otrzymanych dla próbki. Zdyspergowana próbka zostaje poddana pomiarowi według opracowanej metody.

Dla każdego elementu detektora zostaje obliczony średni sygnał, czasem łącznie z jego odchyleniem standardowym. Wielkość sygnału z każdego elementu detektora zależy od powierzchni detekcji, natężenia światła oraz wydajności kwantowej. Parametry elementów detektora (wielkość i usytuowanie) łącznie z odległością ogniskową soczewki określają zakres kątów rozproszenia dla każdego elementu. Większość aparatów mierzy także natężenie centralnej (nierozproszonej) wiązki laserowej. Stosunek zmierzonego natężenia światła dla próbki zdyspergowanej do natężenia światła dla próbki ślepej (sam ośrodek dyspergujący) określa proporcje rozproszonego światła i w rezultacie koncentrację cząstek.

Konwersja obrazu rozproszenia na rozkład wielkości cząstek. Etap ten jest postępowaniem odwrotnym do przeliczania danego rozkładu wielkości cząstek na obraz rozproszenia. Przyjęcie sferycznego kształtu cząstki jest szczególnie ważne, ponieważ większość algorytmów używa cząstek kulistych w matematycznych modelach rozpraszania. Ponadto mierzone wartości

zawsze są obarczone błędem przypadkowym i systematycznym, które to błędy mogą wypaczyć rozkład wielkości cząstek. Zostało opracowanych kilka matematycznych procedur do zastosowania w dostępnych aparatach. Zawierają one pewne oszacowania odchyłeń między zmierzonymi i obliczonymi obrazami rozproszenia (np. metodą najmniejszych kwadratów), pewne ograniczenia (np. nie ujemne wartości dla ilości cząstek) i/lub pewne wygładzenie krzywej rozkładu wielkości cząstek. Stosowane algorytmy są specyficzne dla każdego modelu oraz typu urządzenia i są własnością producenta. Różnice w algorytmach pomiędzy różnymi aparatami mogą powodować różnice w obliczonych rozkładach wielkości cząstek.

Powtórzenia. Liczba powtórzeń pomiarów (z przygotowaniem oddzielnych próbek) zależy od wymaganej precyzji pomiaru. W metodzie specyficznej dla danej substancji zaleca się podanie liczby powtórzeń.

PRZEDSTAWIANIE WYNIKÓW

Dane rozkładu wielkości cząstek przedstawia się zwykle jako skumulowany rozkład wielkości cząstek poniżej danej wartości i/lub jako gęstość rozkładu objętościowego. Symbolu x używa się do oznaczania wielkości cząstki, którą to wielkość z kolei definiuje się jako średnicę równoważnej objętościowo kuli. $Q_3(x)$ oznacza łączny udział objętościowy cząstek mniejszych od danej wartości x . Na wykresie x jest przedstawiane na osi odciętych natomiast zmienna zależna Q_3 na osi rzędnych. Większość charakterystycznych wartości rozkładu oblicza się przez interpolację z rozkładu wielkości cząstek. Często stosuje się wielkości cząstek (wyrażane odpowiednio jako x_{10} , x_{50} oraz x_{90}), od których jest mniejszych 10%, 50% oraz 90% wszystkich cząstek. Wartość x_{50} określa się także jako medianę wielkości cząstek. Dla określania wielkości cząstki szeroko stosuje się również symbol d , który może zastępować symbol x .

Ponadto, należy podawać wystarczającą informację na temat próbki, jej przygotowania, warunków dyspergowania oraz rodzaju komory pomiarowej. Ponieważ wyniki zależą od aparatu, programu do analizy danych i stosowanego modelu optycznego, również i te informacje należy dokumentować.

KONTROLA DZIAŁANIA APARATU

Aparat stosować zgodnie z instrukcją producenta oraz przeprowadzać wymagane kwalifikacje z właściwą częstotliwością, odpowiednio do zastosowania aparatu i do badanych substancji.

Kalibracja. Dyfraktometry laserowe, pomimo przyjęcia wyidealizowanych właściwości cząstek, opierają się na podstawowych prawach rozpraszania światła laserowego. Z tego powodu kalibracja w ścisłym znaczeniu nie jest wymagana. Jednakże, niezbędne jest potwierdzenie prawidłowego działania aparatu. Można to wykonać stosując akceptowany w praktyce przemysłowej certyfikowany materiał porównawczy. Sprawdza się całą procedurę pomiarową łącznie z pobieraniem próbki, dyspergowaniem, przemieszczaniem jej przez strefę pomiarową, pomiarem i przetwarzaniem danych. Niezbędne jest dokładne opisanie całej procedury operacyjnej.

Zalecane certyfikowane materiały porównawcze zawierają cząstki sferyczne o znanym rozkładzie wielkości. Materiały muszą być certyfikowane pod względem masowego (wyrażanego w procentach) rozkładu wielkości cząstek przy zastosowaniu metody bezwzględnej, jeżeli jest osiągalna i stosowane według uzgodnionej, szczegółowej procedury. Jeżeli w analizie danych stosowana jest teoria Mie, niezbędne jest podanie części rzeczywistej i urojonej całkowitego współczynnika załamania światła dla materiału. Rozkład objętościowy wielkości cząstek odpowiada rozkładowi masowemu, jeżeli gęstość cząstek jest jednakowa we wszystkich przedziałach wielkości.

Uznaje się, że odpowiedź dyfraktometru laserowego spełnia wymagania, jeżeli wartość x_{50} , obliczona jako średnia z co

najmniej 3 niezależnych pomiarów, nie różni się o więcej niż 3% od certyfikowanego zakresu wartości dla certyfikowanego materiału porównawczego. Wartości średnie dla x_{10} i x_{90} nie mogą różnić się o więcej niż 5% od certyfikowanego zakresu wartości. Dla cząstek poniżej 10 μm wartości te muszą być podwojone.

Chociaż preferowane są materiały zawierające cząstki sferyczne, to również mogą być stosowane cząstki niesferyczne. Wskazane jest, aby cząstki te charakteryzowane były wartościami certyfikowanymi lub typowymi, otrzymanymi przy pomocy pomiarów dyfrakcji laserowej, przeprowadzonych według uzgodnionej, szczegółowej procedury. Stosowanie wartości odniesienia otrzymanych innymi metodami niż dyfrakcja laserowa, może powodować znaczące odchylenia. Powodem takich odchyłeń są różne założenia fizyczne przyjęte w różnych metodach, co może prowadzić do otrzymania różnych średnic równoważnej objętościowo kuli dla tej samej niesferycznej cząstki.

Mimo, że preferowane są certyfikowane materiały porównawcze, to mogą być także stosowane inne dobrze zdefiniowane materiały porównawcze. Zawierają one substancje o składzie oraz rozkładzie wielkości cząstek typowym dla określonej klasy produktów. Wymagane jest potwierdzenie stabilności rozkładu wielkości cząstek w czasie. Wyniki muszą być zgodne z danymi otrzymanymi wcześniej, z taką samą precyzją i odchyleniem jak dla certyfikowanego materiału porównawczego.

Kwalifikacja układu. W uzupełnieniu do kalibracji, należy w regularnych odstępach czasu lub tak często jak to właściwe, wykonywać kwalifikację działania aparatu. Kwalifikację można przeprowadzić stosując odpowiedni materiał porównawczy, jak zostało podane powyżej.

Kwalifikacja układu opiera się na koncepcji, że aparat, jego elektronika, oprogramowanie oraz działania analityczne stanowią integralny system, który może być oceniany jako całość. Z tego powodu sprawdza się całą procedurę pomiarową łącznie z pobieraniem próbki, dyspergowaniem, przemieszczaniem jej przez strefę pomiarową oraz pomiarem i przetwarzaniem danych. Niezbędne jest dokładne opisanie całej procedury operacyjnej.

Zwykle, jeżeli nie podano inaczej w monografii szczegółowej, uznaje się, że odpowiedź dyfraktometru laserowego spełnia wymagania, jeżeli wartość x_{50} nie różni się o więcej niż 10% od zakresu wartości materiału porównawczego. Jeżeli dodatkowo oceniane są skrajne części rozkładu (np. x_{10} i x_{90}), wtedy wartości te nie mogą różnić się o więcej niż 15% od certyfikowanego zakresu wartości. Dla cząstek poniżej 10 μm wartości te muszą być podwojone.

UWAGA: Dokładniejsze wymagania dotyczące kalibracji aparatu podano w części „Kalibracja”.

07/2008:20932

2.9.32. BADANIE POROWATOŚCI CIAŁ STAŁYCH I ROZKŁADU WIELKOŚCI PORÓW METODĄ POROZYMETRII RTEŃCIOWEJ

WSTĘP

Zwykle przedstawia się różne rodzaje porów jako otwory, kanały lub jamy w obrębie ciała stałego albo jako przestrzeń (tj. szczeliny lub wolne przestrzenie) pomiędzy cząstkami stałymi w złożu, wyprase lub agregacie. Porowatość jest terminem często stosowanym dla określenia porowatej struktury materiału stałego, a dokładnie jest definiowana jako stosunek objętości porów otwartych i wolnych przestrzeni do całkowitej objętości, zajmowanej przez określoną ilość ciała stałego. Oprócz porów otwartych ciało stałe może zawierać pory zamknięte, które są odizolowane od powierzchni zewnętrznej, i do których ciecze