

Particle size analyser: beberapa penggunaan instrumen hamburan cahaya

¹Atsarina Larasati Anindya*)

¹Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia

(coresponding author) atsarinalarasatianindya@gmail.com*)

Abstrak

Instrumen *particle size analyser* memanfaatkan sebuah devais sumber cahaya dan detektor; umumnya memakai detektor berupa tabung *photomultiplier* dan fotodiode. Selain analisis ukuran partikel, instrumen tersebut seringkali dilengkapi dengan pengukuran bobot molekul dan potensial zeta. Setiap jenis pengukuran menggunakan teknik hamburan cahaya yang berbeda: hamburan cahaya dinamis untuk ukuran partikel, hamburan cahaya elektroforesis untuk potensial zeta, dan hamburan cahaya statis untuk bobot molekul. Pada teknik hamburan cahaya dinamis, intensitas cahaya terhambur setelah mengenai sampel yang terdispersi dalam cairan diukur oleh instrumen. Fluktuasi intensitas ini digunakan untuk menghitung koefisien difusi sehingga radius partikel dapat diketahui dengan persamaan Stokes-Einstein. Pada teknik hamburan cahaya elektroforesis, terjadi pergeseran Doppler pada cahaya terhambur saat sampel koloidal dikenai suatu medan listrik. Pergeseran ini dapat dikaitkan dengan kecepatan gerak partikel, yang dapat digunakan untuk menghitung potensial zeta. Pada hamburan cahaya statis, intensitas hamburan cahaya yang berlebih diukur pada beberapa konsentrasi sampel yang berbeda untuk mendapatkan koefisien virial kedua, yang akan digunakan dalam persamaan Rayleigh untuk mendapatkan bobot molekul sampel. Dikarenakan kecepatan difusi pada hamburan cahaya dinamis berbanding terbalik dengan viskositas, perhitungan sifat-sifat reologi seperti viskositas menjadi salah satu fitur dalam beberapa instrumen *particle size analyser*, sehingga secara keseluruhan instrumen ini merupakan alat yang sangat berguna untuk karakterisasi material.

Kata Kunci: *particle size analyser, hamburan cahaya, potensial zeta, bobot molekul, karakterisasi material*

1 Pendahuluan

Saat suatu berkas cahaya mengenai suatu partikel, berkas cahaya tersebut terhambur ke berbagai sudut sehingga intensitas cahaya yang diteruskan berkurang. Peristiwa ini diistilahkan sebagai hamburan cahaya atau *light scattering*. Hamburan cahaya pada rentang cahaya tampak dapat memberikan beberapa informasi mengenai suatu partikel, seperti ukuran, potensial zeta, dan bobot molekul, sehingga banyak instrumen komersil yang dapat mengukur beberapa parameter berbeda dari suatu partikel dengan sumber cahaya yang sama [1].

Secara sederhana, instrumen hamburan cahaya terdiri dari suatu sumber cahaya yang akan

menghasilkan berkas cahaya, yang mana akan melewati sampel, dan detektor. Umumnya detektor yang digunakan ada dua, satu untuk mengukur intensitas cahaya yang diteruskan dan yang lain untuk mengukur intensitas cahaya terhambur pada sudut tertentu. Berkas cahaya tampak yang digunakan umumnya berasal dari lampu Helium atau Neon, sedangkan detektor yang digunakan umumnya berupa *photomultiplier* atau fotodiode, masing-masing memiliki kekurangan dan kelebihan.

Pada makalah ini akan dibahas tiga pengukuran parameter, yaitu ukuran, potensial zeta, dan bobot molekul partikel dengan instrumen hamburan cahaya. Pengukuran ukuran partikel menggunakan teknik *dynamic light scattering*, Potensial zeta menggunakan teknik *electrophoretic light scattering*, dan pengukuran bobot molekul menggunakan *static light scattering*.

1.1 Pengukuran Ukuran Partikel

Teknik *dynamic light scattering* meliputi pengukuran intensitas hamburan cahaya pada sudut tertentu saat mengenai partikel Brownian. Ukuran partikel diperoleh dengan memasukkan data fluktuasi intensitas hamburan cahaya pada persamaan Stokes-Einstein.

Partikel yang terdispersi dalam suatu cairan akan mengikuti suatu pola pergerakan acak tertentu yang disebut gerak Brown. Persamaan Stokes-Einstein yang digunakan pada teknik *dynamic light scattering* memodelkan hubungan antara mobilitas partikel Brownian dengan ukuran partikel, sehingga pada pengukuran *dynamic light scattering*, sampel yang ingin diukur harus dalam bentuk terdispersi [2].

Adapun persamaan Stokes-Einstein adalah sebagai berikut:

$$\frac{\overline{x^2}}{2t} = D = \frac{RT}{6\pi\eta r N} \quad (1)$$

Dimana D adalah koefisien difusi atau mobilitas partikel terdispersi, yang terukur dari kecepatan perpindahan suatu partikel pada jarak x dalam waktu t. η merupakan viskositas cairan sampel, N merupakan bilangan Avogadro, dan r adalah ukuran partikel [3].

Intensitas cahaya suatu partikel dihitung dalam fungsi waktu, sehingga akan didapat beberapa sinyal intensitas cahaya dari satu partikel yang sama, yang akan dibandingkan dengan sebuah devais korelator pada instrumen. Gerak partikel Brownian sangat acak, sehingga untuk melihat korelasi sinyal, diperlukan perbandingan dalam rentang waktu yang sangat singkat, umumnya dalam satuan milidetik. Kemungkinan sinyal masih dapat dibandingkan dengan $t = 0$ pada

$$t = t + dt \quad (2)$$

akan lebih besar dibandingkan dengan

$$t = t + At \quad (3)$$

dimana A adalah variabel angka (mis. 2t). Korelator akan membandingkan waktu yang diperlukan hingga suatu sinyal hamburan tidak dapat dikorelasikan lagi dengan sinyal pada $t = 0$. Hal ini berhubungan dengan mobilitas partikel tersebut, dimana makin besar ukuran suatu partikel, gerakannya akan semakin lambat, sehingga waktu yang diperlukan untuk mencapai jarak dimana sinyal sudah tidak berkorelasi lagi dengan sinyal pada $t = 0$ semakin besar [4].

1.2 Pengukuran Potensial Zeta

Jika suatu partikel yang mempunyai muatan permukaan negatif terdispersi dalam suatu fluida, permukaan negatif tersebut akan segera menarik ion-ion positif dari fluida sehingga akan terbentuk suatu lapisan ion positif yang menempel erat pada permukaan partikel negatif; lapisan ini disebut lapisan Stern. Suatu lapisan lain yang lebih fleksibel, terdiri dari campuran ion-ion positif dan negatif dari fluida, akan terbentuk di luar Lapisan Stern dan dinamakan lapisan ion difusif. Kedua lapisan ini secara bersamaan dapat diistilahkan sebagai lapisan ion ganda. Di luar lapisan ion ganda, ion-ion positif dan negatif dari fluida bercampur bebas dan tidak mempunyai bentuk yang terdefinisi. Saat partikel terganggu oleh suatu medan listrik, partikel akan bergerak dan lapisan ion ganda ini akan mempunyai bentuk yang terdefinisi dan dapat terukur. Potensial zeta sendiri adalah muatan permukaan lapisan tersebut [5][6][7].

Pada instrumen hamburan cahaya, potensial zeta diukur dengan teknik *electrophoretic light scattering*, dimana suatu medan listrik diaplikasikan pada sampel, dan pergeseran frekuensi Doppler cahaya terhambur akan dibandingkan dengan berkas cahaya referensi untuk menghitung potensial zeta.

Perhitungan potensial zeta dilakukan dengan persamaan Doppler untuk hamburan cahaya:

$$\omega_D = \vec{q} \cdot \vec{V} \quad (4)$$

$$\mu_e = \frac{V}{E} \quad (5)$$

Dimana ω_D adalah pergeseran frekuensi Doppler, q adalah vektor hamburan, dan V adalah kecepatan partikel, μ_e adalah mobilitas elektroforetik, dan E adalah kuat medan listrik.

Potensial zeta didapatkan dari data mobilitas elektroforetik menggunakan persamaan Henry:

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot z \cdot f(k \cdot \alpha)}{3 \cdot \eta} \quad (6)$$

Persamaan Henry memodelkan mobilitas elektroforetik partikel sferis, dimana ϵ adalah konstanta dielektrik, z adalah potensial zeta, η adalah viskositas medium. Fungsi Henry $f(k\alpha)$ yang umum digunakan berdasarkan pendekatan Smoluchowski atau Hückel, dimana α adalah radius partikel, dan k adalah parameter Debye atau tebal lapisan ion ganda. Pendekatan Smoluchowski mempunyai nilai fungsi Henry maksimum 1.5 dan berlaku pada sistem dispersi dengan medium polar, dimana lapisan ion ganda akan lebih tebal dengan banyaknya ion yang tersedia dalam medium. Pendekatan Hückel diterapkan pada sistem dispersi dengan medium nonpolar dan mempunyai nilai fungsi Henry maksimum 1, dimana sedikitnya ion pada medium akan menyebabkan tebal lapisan ion ganda lebih tipis dibandingkan dengan lapisan ion ganda pada medium polar [8].

1.3 Pengukuran Bobot Molekul

Selain ukuran partikel dan potensial zeta, instrumen hamburan cahaya juga dapat dimanfaatkan untuk pengukuran bobot molekul dengan teknik *static light scattering*. Pada teknik ini, digunakan plot Debye yang dibuat dengan mengukur intensitas hamburan cahaya pada sudut tertentu (umumnya instrumen komersil menggunakan sudut 90°) dengan beberapa konsentrasi sampel [9].

Dari plot Debye yang terbentuk, akan didapat nilai gradien plot yang disebut koefisien virial kedua. Koefisien ini akan dimasukkan dalam persamaan di bawah ini untuk mendapatkan bobot molekul:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (7)$$

Dimana K adalah konstanta Debye, c adalah konsentrasi sampel, R_θ adalah rasio Rayleigh, M_w

adalah bobot molekul, dan A_2 adalah koefisien virial kedua [10].

Pengukuran bobot molekul juga memungkinkan untuk dilakukan dengan teknik *dynamic light scattering* menggunakan persamaan Mark-Houwink-Sakurada sebagai berikut:

$$D_t = kM^\alpha \quad (8)$$

Dimana D_t adalah koefisien difusi dan M adalah bobot molekul. Konstanta k dan α diperoleh secara empiris dan khas untuk masing-masing partikel dan medium sistem dispersi yang digunakan [11][12].

Dikarenakan pengukuran bobot molekul dengan teknik *dynamic light scattering* memerlukan data empiris yang cukup banyak, instrumen hamburan cahaya komersil biasanya hanya mengakomodasi pengukuran bobot molekul dengan teknik *static light scattering*, meskipun jika diinginkan pengukuran yang lebih akurat dan untuk partikel non-sferis, teknik *dynamic light scattering* dapat dipertimbangkan.

2 Diskusi

Teknik-teknik pengukuran menggunakan hamburan cahaya umumnya mengharuskan partikel berada dalam sistem dispersi, sehingga satu partikel yang sama bisa jadi akan menghasilkan data pengukuran yang berbeda untuk satu parameter.

Medium dispersi yang digunakan akan mempengaruhi viskositas sistem dispersi dan laju difusi partikel, dimana laju difusi berbanding terbalik dengan viskositas. Oleh karena itu, penting bagi pengguna untuk melakukan pengukuran pada medium dispersi yang sesuai dengan tujuan penggunaan partikel.

Hal ini terutama berlaku untuk material biomedis, dimana medium dispersi yang banyak digunakan mengandung garam, yang akan membentuk lapisan ion yang dapat mempengaruhi ukuran partikel yang terdeteksi pada instrumen. Selain garam, media biologis seperti darah, urin, dan medium komersil umumnya mengandung protein yang mempunyai muatan permukaan. Adanya muatan ini seringkali membuat protein berkumpul di permukaan partikel dan membentuk lapisan. Lapisan ini dapat menarik protein-protein lain untuk membentuk lapisan baru sehingga ukuran partikel yang terukur bisa sangat besar melebihi ukuran aslinya; peristiwa ini dikenal dengan istilah korona.

Aglomerasi dan agregasi merupakan peristiwa lain yang patut diperhatikan dalam pengukuran sistem

dispersi. Aglomerasi merupakan kumpulan partikel yang hanya saling menempel di permukaan masing-masing satuan partikel, sehingga bentuk satuan partikel tersebut masih dapat dikenali. Aglomerasi mudah ditangani dengan ultrasonikasi sebelum pengukuran. Lain halnya dengan agregasi, dimana partikel-partikel tidak lagi hanya menempel di permukaan, namun sudah berdifusi menjadi bentuk baru sehingga bentuk satuan partikel tidak lagi dapat dikenali. Agregasi biasanya ireversibel, sehingga harus dibuat sampel baru dengan mempertimbangkan medium dispersi alternatif.

Viskositas total sistem dispersi perlu diperhatikan karena akan mempengaruhi hasil perhitungan ukuran partikel pada persamaan (1). Umumnya instrumen hanya memperhitungkan viskositas medium dispersi yang digunakan dari *database* yang ada atau *input manual* dari pengguna, sehingga pengukuran dilakukan dengan konsentrasi partikel rendah ($< 1\%$) agar konsentrasi partikel tidak terlalu mempengaruhi viskositas total sistem dispersi.

Karena pengukuran potensial zeta menggunakan medan listrik, pengguna harus memastikan medium dispersi memiliki konduktivitas yang baik. Medium dispersi dengan konduktivitas yang buruk seperti air akan membuat elektroda pada instrumen terpolarisasi sehingga sinyal voltase yang terukur tidak konstan dan pengukuran terganggu. Perlu diperhatikan pula untuk penggunaan medium dengan konduktivitas yang terlalu tinggi juga memiliki resiko membuat sampel terdegradasi atau membuat elektroda cepat rusak. Medium biologis berupa buffer umumnya merupakan medium yang baik untuk pengukuran potensial zeta.

Pengukuran potensial zeta terutama sangat dibutuhkan dalam bidang material biomedis, dimana muatan permukaan akan menentukan efek partikel pada komponen biologis. Potensial zeta yang negatif menyebabkan gaya tolak antartikel lebih kuat sehingga dapat mencegah agregasi yang tidak diinginkan. Selain mencegah agregasi, target biologis seperti jaringan dan sel mempunyai muatan permukaan yang berbeda yang dapat mempengaruhi *uptake* partikel. Suatu target biologis juga dapat memiliki mekanisme *uptake* yang berbeda untuk partikel dengan muatan permukaan tertentu, sehingga penting bagi pengguna untuk menyesuaikan muatan permukaan partikel dengan target biologisnya.

3 Kesimpulan

Instrumen hamburan cahaya merupakan alat yang sangat berguna dalam karakterisasi partikel

dikarenakan kemampuannya untuk mengukur beberapa parameter yang berbeda dengan sumber cahaya yang sama, seperti ukuran partikel, potensial zeta, bobot molekul, dan parameter reologi. Pengukuran potensial zeta dan parameter reologi terutama sangat dibutuhkan dalam bidang biomedis dan material yang akan digunakan langsung oleh konsumen.

4 Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada seluruh staf Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi Institut Teknologi Bandung (PPNN ITB) sebagai penyedia instrumen hamburan cahaya, Damar Rastri Adhika (Teknik Fisika ITB), dan Yuniwarty (Fisika ITB).

5 Daftar Pustaka

Pada teks, daftar pustaka harus disitasi dengan menuliskan no urut daftar pustaka

Contoh penulisan daftar pustaka :

- [1] L. Øgden, *Light Scattering: a brief introduction*, Copenhagen: University of Copenhagen, 2017, pp. 3.
- [2] G. Metcalfe, M. F. M. Speetjens, D. R. Lester, H. J. H. Clercx, "Beyond Passive: Chaotic Transport in Stirred Fluids," *Advances in Applied Mechanics*, vol. 45, pp. 109-188, 2012.
- [3] R. C. Murdock, et al., "Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique," *Toxicological Sciences*, vol. 101, pp. 239-253, 2008.

- [4] D. A. Boas, *Diffuse Photon Probes Of Structural And Dynamical Properties Of Turbid Media: Theory And Biomedical Applications*, Pennsylvania: University of Pennsylvania, 1996, pp. 91-142
- [5] Center for optical and laser materials research, *Zeta potential measurement principle (Laser Doppler Electrophoresis)*. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, 2014.
- [6] W. I. I. Goldberg, "Dynamic light scattering," *American Journal of Physics*, vol. 67, pp. 1152-1160, 1999.
- [7] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, London: Academic Press, 1981, pp. 1-2.
- [8] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential – What they are and what they are not?," *Journal of Controlled Release*, vol. 235, pp. 337-351, 2016.
- [9] P. J. Wyatt, *Method and apparatus for characterizing solutions of small particles*. U.S. Patent No. 7,294,513, 2007.
- [10] P. J. Wyatt, *Method for measuring the 2nd virial coefficient*. U.S. Patent No. 6,411,383, 2002.
- [11] E. Saldivar-Guerra, E. Vivaldo-Lima, *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, First Edition, John Wiley & Sons, Inc, 2013, pp. 364-365.
- [12] K. Ito, T. Ukai, "Determination of Mark-Houwink-Sakurada Constants for Measurements of the Molecular Weights by Gel Permeation Chromatography I. On the Generalization of Mathematical Procedure," *Polymer Journal*, vol. 18, pp. 593-600, 1986.