

# Részecskeméret meghatározás

## Demonstrációs laborfeladat

### 1. A gyakorlat célja

Különböző összetételű és alakú mikro- és nano-részecskék méretének meghatározása klasszikus és műszeres módszerekkel; az így nyert eredmények összevetése valamint értékelésük kiegészítő mikroszkópos felvételek felhasználásával.

### 2. A részecskeméret meghatározására alkalmazott módszerek bemutatása

#### 2.1. *Horiba Partica LA-950V2* lézer fényszórásos részecskeméret eloszlás mérő berendezés

##### *Bevezetés*

A lézerdiffrakciós részecskeméret meghatározás a diffrakciós kép vizsgálatán alapul, ami akkor keletkezik, amikor egy alkalmas közegben diszpergált és megfelelő koncentrációjú mintát monokromatikus fény – általában lézer – hatásának teszünk ki. A régebbi lézerdiffrakciós készülékek csak kisszögű szórást, a mai készülékek viszont már széles szórásszögű lézerdiffrakciót alkalmaznak. A részecskék által többféle szögben szórt fényt tehát egy több-elemű detektor érzékeli. A diffrakciós kép adatait regisztrálják, majd megfelelő optikai modell és matematikai eljárás alkalmazásával transzformálják (Mie-elmélet, Fraunhofer-közelítés), ami a teljes térfogatot diszkrét számú méretosztályba sorolja és ezáltal térfogati részecskeméret-eloszlást eredményez.

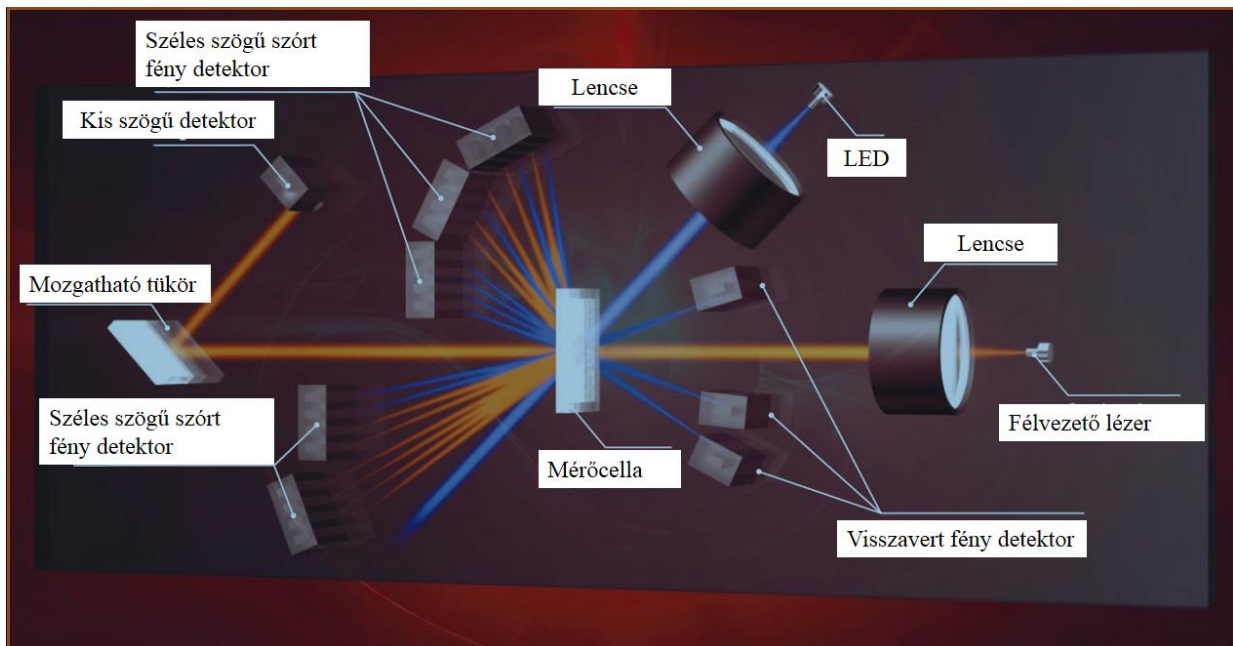
A lézerdiffrakción alapuló módszerek nem képesek különbséget tenni az 'egy szemcsén', vagy az 'elsődleges szemcsék klaszterein/agglomerátumain/aggregátumain' történő fényelhajlás között. Mivel a részecskeméret analízis elsősorban az elsődleges szemcsék méretének a meghatározását célozza, az agglomerátumokat a mérés előtt elsődleges szemcsékké diszpergálják. Nem gömbszerű szemcsék esetén, az azokkal egyenértékű, gömbszerű szemcsékre vonatkozó részecskeméret eloszlást kapunk, mivel a technika optikai modellje gömbszerű szemcséket feltételez. Az így kapott részecskeméret eloszlás eltérhet a más fizikai elven (pl. szedimentáció, szitálás, stb.) alapuló módszerekkel kapott részecskeméret eloszlástól.

##### *Berendezés*

A lézerdiffrakciós készülékek egy lehetséges felépítését az 1. ábra szemlélteti. (Más összeállítást alkalmazó berendezések is forgalomban vannak.) A készülék egy lézerfény-forrásból, fényfeldolgozó optikából, egy mintamérő egységből vagy cellából, egy Fourier-lencséből és egy több-elemes detektorból épül fel, amely a diffrakciós képet szolgáltatja. A készülék adatfeldolgozó egysége a diffrakciós adatok dekonvolúcióját, a térfogati részecskeméret eloszlás meghatározását, más kapcsolódó adatfeldolgozási műveleteket és pl. a jelentéskészítést teszi lehetővé.

A részecskék két módon léphetnek a lézersugár útjába. (1) Hagyományos esetben a párhuzamos sugárnyaláb a gyűjtőlencse előtt érik el, annak működési távolságán belül. (2) Az úgynevezett fordított Fourier-optika esetében (ez az általunk használt mérési elrendezés) a részecskék a gyűjtőlencse mögött kerülnek a fénysugár útjába, azaz a konvergens nyalábba kerülnek. A hagyományos felépítés előnye, hogy a lencse működési távolságán belül a minta

úthossza megfelelően nagy. A második elrendezés csak kisebb úthosszt enged meg, de szélesebb szögű szórást tesz lehetővé, ami szubmikron méretű részecskék analízise esetén hasznos.



1. ábra Horiba Partica LA-950V2 lézer fényszórásos részecskeméret eloszlás mérő berendezés optikai rendszerének elrendezési vázlatja

A beeső fény és a diszpergált szemcsék halmaza közötti kölcsönhatás olyan szóródási képet eredményez, melyben a szóródás szögétől függően más-más a fényintenzitás. A teljes szóródási-szög intenzitás-eloszlást – amely tartalmazza az áteső- és a szórt fényt is – egy lencse, vagy egy lencserendszer segítségével a többelemű detektorra fókuszálják. A lencserendszer egy olyan szóródási képet ad, mely bizonyos határokon belül nem függ a részecske sugárnyalábbeli helyzetétől. Ily módon a folytonos szóródási-szög intenzitás-eloszlást diszkrét térbeli intenzitás-eloszlássá alakítják egy többelemű detektor rendszerrel.

Feltesszük, hogy a részecskehalmaz mért szóródási képe azonos az egyes – egymáshoz képest véletlenszerűen elhelyezkedő – fényszóró részecskék létrehozta szóródási képek összegével. Megjegyzendő, hogy a szórt fénynek csak egy korlátozott térszögű részét gyűjti össze a lencse (gyűjtik össze a lencsék) és így a detektor is.

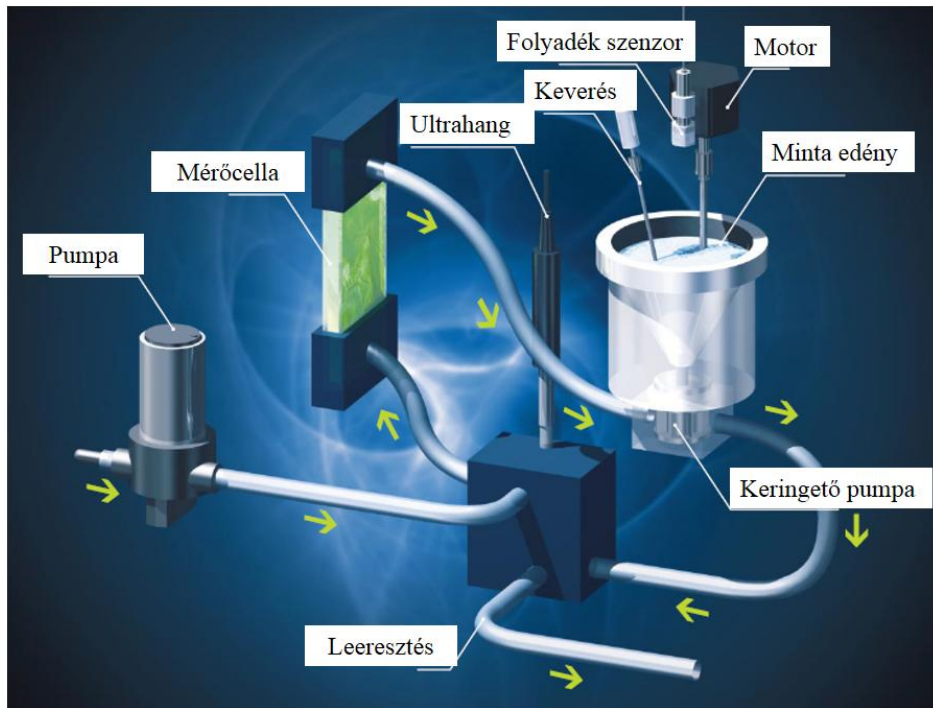
A mérőrendszer fontos része a minták megfelelő diszpergálását biztosító áramoltató rendszer is, amelynek sematikus rajzát a 2. ábra szemlélteti. A mintát por vagy szuszpenzió formában a minta edénybe adagoljuk, ahol az a keverés, illetve a keringetés hatására dezaggregálódik. A dezaggregáció fokozható a készülék (belső) ultrahangos rendszere segítségével, ami hozzájárulhat a primer részecskék méreteloszlásának a meghatározásához.

A diszpergáláshoz használt folyadékoknak, felületaktív anyagoknak és diszpergáló segédanyagoknak a következő feltételeknek kell eleget tenniük:

- az alkalmazott lézer hullámhosszán átlátszónak, valamint buborékoktól és szennyező részecskéktől mentesnek kell lennie;
- a vizsgálati anyagétól eltérő törésmutatójúnak kell lennie;
- a vizsgálati anyagot nem oldhatja (tiszta folyadék, vagy előszűrt, telített oldat);
- a vizsgálandó anyag részecskeméretét ne változtassa meg (oldódással, oldékonyság növelésével, vagy átkristályosítási hatások által);

- segítse elő a diszperzió előállítását és növelje annak stabilitását;
- ne reagáljon a készülékben található anyagokkal (pl. O-gyűrűk, tömítőgyűrűk, csövezet);
- megfelelő viszkozitású legyen a keringtetés, keverés és szűrés megkönnyítése érdekében.

Felületaktív- vagy diszpergáló segédanyagokat gyakran használunk a részecskék nedvesítéséhez és a diszperziók stabilizálásához.



2. ábra Horiba Partica LA-950V2 lézer fényszórásos részecskeméret eloszlás mérő berendezés áramoltató rendszerének elrendezési vázolata

## 2.2. Szitálás

Porok és granulátumok részecskeméreten alapuló osztályozásának az egyik legrégebbi módszere a szitaanalízis, amely a különböző részecskeméretű szilárd anyagok alkotóinak mechanikus szétválasztására szolgál. A szitálás alapvetően kétdimenziós méretbecslés, mivel az osztályozandó anyag a maximális szélesség és vastagság alapján választható el, és a részecskék legnagyobb méretének (hosszúságának) nincs hatása az elválasztásra. A mechanikus szitálás olyan esetekben alkalmazható eredményesen, ha a részecskék többsége kb. 75  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb. Az ennél kisebb részecskék összetapadhatnak vagy a csekély súlyuk miatt visszamaradhatnak a szitán. A szitaanalízis viszonylag nagy mennyiségű vizsgálandó mintát igényel. Olajos vagy más tapadó porok eltömíthetik a szita nyílásait.

A sziták olyan egyszerű szövésű drótszövet hálók, amelyek közel négyzetes fonalközzel rendelkeznek és nyílt hengeres keretbe vannak foglalva. A szitáláshoz használt sziták általában a 6,3-0,04 mm intervallumba eső nyílásmérettel jellemezhetők. A szita finomságára gyakran használják még a Mesh értéket is, ami a szitaszövetet alkotó szálak számát jelenti 1 inchre vonatkoztatva. Minél nagyobb ez az érték, annál kisebb a szálak közötti távolság, tehát annál finomabb a szitaszövet (pl. 10 Mesh – 2 mm; 20 Mesh – 850  $\mu\text{m}$ ; 30 Mesh - 600  $\mu\text{m}$ ; 40 Mesh – 425  $\mu\text{m}$ ; 50 Mesh – 300  $\mu\text{m}$ ; 60 Mesh – 250  $\mu\text{m}$ ).

A szitaanalízishez sorban egymásba rakott, felfelé növekvő fonalközű szitasort alkalmaznak. A vizsgálandó anyagot a legfelső szitára helyezik, majd a szitaoszlopot szabályos rázómoz-

gásnak teszik ki. A szitaanalízis akkor ér véget, ha a sziták bármelyikén a tömeg legfeljebb 5 %-kal vagy 0,1 g-mal változik az ugyanazon a szitán mért megelőző tömeghez képest. A szitálás végén meghatározzák az egyes szitákon visszatartott anyag mennyiségét, amiből kiszámolható az anyag egyes mérettartományokba eső tömegszázaléka.

### 3. Feladatok

3.1. A részecskék alakjának hatása a különböző módszerekkel kapott eredményekre

#### 3.1.1. *Kréta por szitálása, majd az egyes frakciók részecskeméret analízise*

A kalcium karbonát három kristályformában létezik (kalcit, aragonit, vaterit), de gyakorlati jelentősége csak a kalcitnak van. Nagy mennyiségben található az egész világon, de a különböző lelőhelyekről származó anyagok eltérnek tisztaságban, a kristályok méretében és eredetükben, ami mind befolyásolja az ásvány töltőanyagként történő alkalmazását. A természetben három formában fordul elő. A mészkő tengeri állatok vázának tömörödött (konszolidált) lerakódása. Lazább szerkezetű a kréta, ami kis állatkák vázából áll, a lerakódások a kréta korban, 70-130 millió évvel ezelőtt alakultak ki. A márvány a mészkő metamorf formája, nagy nyomás és hőmérséklet hatására átkristályosodással alakult ki. Valamivel sűrűbb és keményebb, mint a kréta.

A gyakorlat során a kréta port szitálással frakciókra osztjuk, majd a frakciók részecskeméretét a Horiba készülékkel határozzuk meg.

#### 3.1.2. *Őrölt lenrost szitálása, majd az egyes frakciók részecskeméret analízise*

A hánccsrostok közé tartozó lent a hagyományos, textil- és ruházati-ipari felhasználás mellett az utóbbi időben igen gyakran alkalmazzák pl. mint töltőanyagot és erősítőanyagot polimer kompozitokban. A szintetikus polimer mátrixba a len darált formában kerül. A természetes töltőanyag és a mátrix közötti kölcsönhatás függ a darált szálanyag felületi tulajdonságaitól, a kölcsönhatás erőssége pedig döntően befolyásolja a kompozit tulajdonságait.

A szálal len golyósmalomban végzett darálását követően a darált mintát szitálással frakciókra osztottuk, és az egyes frakciókról SEM felvételeket készítettünk. A gyakorlat során a frakciók részecskeméretét a Horiba készülékkel határozzuk meg.

3.2. Az ultrahang hatása a részecskék dezagregációjára és a részecskeméretre

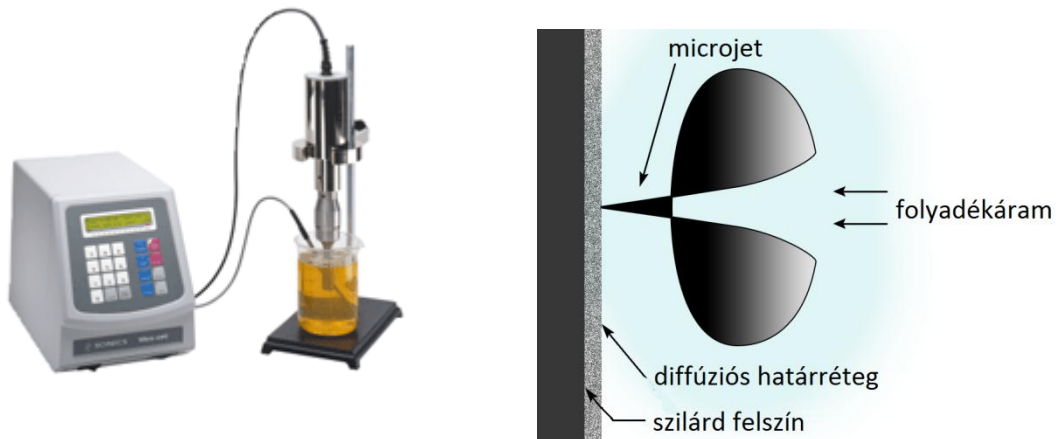
#### 3.2.1. *Kisfrekvenciás ultrahang*

Az ultrahang a 20 kHz-től 10000 kHz-ig terjedő hangfrekvencia tartományt foglalja magában. Az ultrahang keltésére a piezoelektromos jelenségen alapuló készülékek alkalmasak, melyekben a transzducer alakítja át az elektromos energiát hanggá (3. ábra, bal). Az ultrahang terjedése különböző közegekben gerjeszti a molekulák longitudinális rezgéseit, így pl. a folyadékban lokális sűrűsödések (kompressziók), illetve ritkulások (expanziók) sorozata jön létre. Az expanszió vákuumot okoz a folyadékban, amely szétszakítja a folyadék molekulák közötti kötőerőket. A keletkező buborékok egy vagy több hullámciklussal később a sűrűsödési fázisban összeroppannak, extrém magas lokális hőmérsékletet (5000 K) és nyomást (500 atm) előidézve. Ez a jelenség az akusztikus kavitáció, amely az ultrahang alsó frekvenciatartományában (20-100 kHz) a legjelentősebb. Ezt a tartományt nevezik kisfrekvenciás vagy energia/erő ultrahangnak.

Szilárd fázishatáron a kavitációs buborékok összeroppannak. Az összeroppanás során folyadékkal töltődnek fel, és a szilárd felszínre irányuló, nagy sebességű (akár akár 100 m/s)

mikroáramlások gerjesztődnek. Ezek az ún. mikrojetek (3. ábra, jobb) jelentősen fokozzák az anyagtranszportot, csökkentik a részecskeméretet, a felületi határrétegeket szétszakítva felszíni hámláshoz, erózióhoz vezetnek a szilárd fázisban.

A Horiba készülékbe beépített ultrahangos rendszer segíti a részecskék aggregátumainak szétbontását. A belső ultrahangos kezelés 1-7 fokozatban és 1-30 min időtartamban alkalmazható a mérés során. Ennél lényegesen jelentősebb dezaggregáló hatás érhető el a 3. ábrán bemutatott (külső) ultrahang reaktorral (ún. horn reaktor), amely a részecskeméret analízist megelőzően alkalmazható. A berendezésen változtatható az ultrahang intenzitása, az alkalmazás időtartama és folyamatossága.

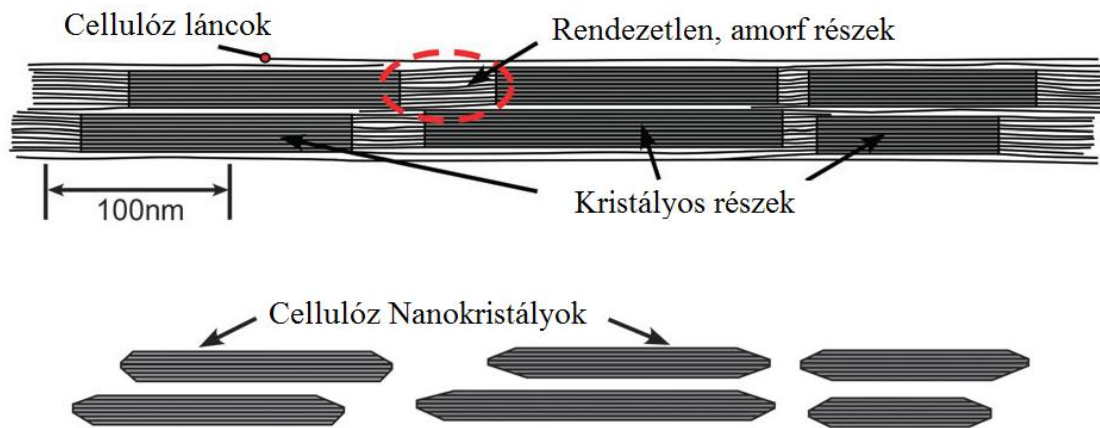


3. ábra Ultrahang-kibocsátó berendezés (bal) és mikrojet kialakulása a szilárd felszín közelében (jobb)

### 3.2.2. Kisfrekvenciás ultrahang (külső) hatása nanocellulóz szuszpenzió részecskeméretére

A különböző cellulózforrásokból kinyert cellulóz anyagokat, melyeknek az egyik dimenziója a nanométeres tartományban található, általánosan nanocellulózoknak nevezzük. Dimenziójuk, funkciójuk és előállítási módjuk alapján a nanocellulózok három fő csoportba sorolhatók: mikrofibrillás cellulóz (MFC), nanokristályos cellulóz (NCC) és bakteriális nanocellulóz (BNC). A nanocellulózok egyedülálló módon ötvöznek fontos cellulóz tulajdonságokat a nanoméretű anyagok különleges jellegzetességeivel.

Az NCC-t leggyakrabban kénsavas hidrolízissel állítják elő a cellulóz amorf részeinek eltávolításával (4. ábra, fent). A részecskék erősen negatív töltésűek lesznek, és ennek köszönhetően a kénsavval készített NCC szuszpenziók részecskéi nagy kolloid stabilitással rendelkeznek. A nanokristályos cellulózok 5-70 nm-es szélességű, illetve 100 nm és néhány mikrométer közötti hosszúságú, pálcikaszerű cellulóz kristályokból épülnek fel (4. ábra, lent). A kristályok mérete függ a cellulózforrástól és a savas hidrolízis paramétereitől. A savkoncentráció és a reakcióidő növelésével a kristályok hossza csökken.



4. ábra Kristályos és amorf részeket tartalmazó cellulóz mikrofibrilla (fent) és cellulóz nanokristályok (lent)

A nanokristályok (vagy viszkerek) fontos jellemzője az alaki tényező (azaz a hossz és az átmérő hányadosa). Az NCC a legerősebb és legmerevebb természetes anyagok egyike, rendkívüli tulajdonságokkal bír: nagy szakítószilárdságú (7500 MPa), nagy merevségű (Young modulus: 100-140 GPa), nagy alaki tényezővel (70), nagy fajlagos felülettel (150-250 m<sup>2</sup>/g), és egyéb érdekes elektromos és optikai tulajdonságokkal rendelkezik.

Nanocellulóz viszkereket állítottunk elő kénsavas hidrolízissel. A vizes szuszpenzió részecskéit kisfrekvenciás ultrahanggal (külső) dezintegráltuk. Az ultrahang kezelés időtartamának függvényében meghatároztuk a részecskék méretét. A mért értékeket összevetettük az egyes ultrahangozott szuszpenziók transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételeivel.

#### 4. Felhasznált irodalom

1. [http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/particle-size-analysis/details/la-960-laser-particle-size-analyzer-20235/...](http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/particle-size-analysis/details/la-960-laser-particle-size-analyzer-20235/)
2. Mason, T.J. Chemistry with ultrasound. Elsevier Applied Science, London, 1990
3. Török, B., Molnár, Á. Kémiai átalakulások mikrohullámú és szonokémiai aktiválással. 82. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1996
4. Dufresne, A. Nanocellulose. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2012