

Anyagtudományi analitikai vizsgálati módszerek

Részecskeméret elemzés

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
SZERVETLEN ÉS ANALITIKAI KÉMIA TANSZÉK



VIZSGÁLÓ
NAT-1-0972

Dr. Kőmíves József
egyetemi docens



Tel.: 06-30-257-5156

e-mail: komives@mail.bme.hu

Budapest, 2014.09.30.

Előadás vázlat

1. Részecske rendszerek jellemzése
2. Mikroszkópia
3. Szita analízis
4. Ülepítéssel kapcsolatos technikák
5. **Lézer diffrakciós és fényszórásos módszerek**
6. Elektromos érzékelős "zone method", (Coulter számláló)
7. Egyéb érdekességek

Példák részecske rendszerekre

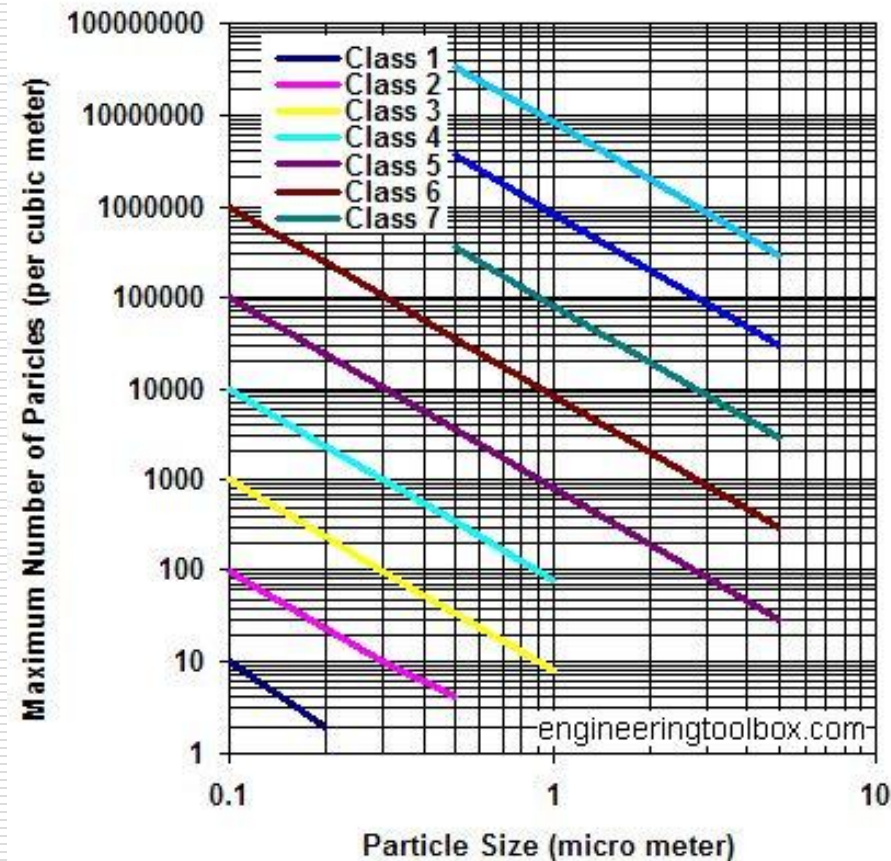
1. Száraz porok: cukor, liszt, homok, cement, pigmentek, polimer granulátumok, toner
2. Folyadék rendszerek: emulziók (L/L): tej, krémek
szuszpenziók (S/L): vér, festékek
3. Szilárd rendszerek (S/S): ásványok, üledékek, gyógyszerek
4. Aeroszolok: L/G: köd, spray
S/G: füst, szálló por, spray
5. Habok: G/L: tejszínhab
G/S: szigetelő habok, egyes vulkáni kőzetek

Részecske rendszerek meghatározó tulajdonságai

1. Részecske méret: tartomány, méret eloszlás
2. Részecske alak (morfológia)
3. Porozitás és felület
4. Sűrűség
5. Kémiai összetétel

Részecske méret gyakorlati jelentősége

- Porcukor gyorsabban oldódik, mint a kristálycukor.
- Különböző őrlési fokozatú kávé ízkülönbsége.
- Szaharai homok megjelenése Hollandiában és az Egyesül Államokban.
- Finom liszt, tej, fa vagy fém porok robbanása.
- Nanotechnológia térhódítása.



Tiszta terek osztályba sorolása ISO 14644-1 szerint

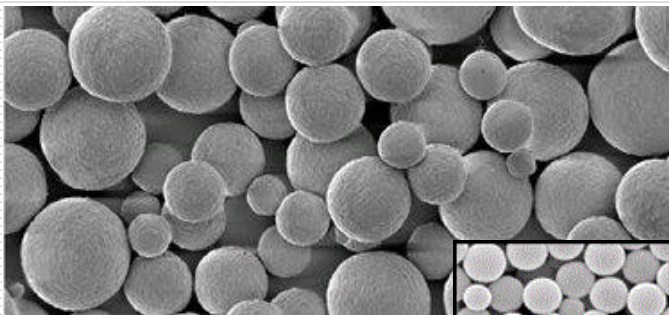
CLASS	Number of Particles per Cubic Meter by Micrometer Size					
	0.1 um	0.2 um	0.3um	0.5 um	1 um	5 um
ISO 1	10	2				
ISO 2	100	24	10	4		
ISO 3	1,000	237	102	35	8	
ISO 4	10,000	2,370	1,020	352	83	
ISO 5	100,000	23,700	10,200	3,520	832	29
ISO 6	1,000,000	237,000	102,000	35,200	8,320	293
ISO 7				352,000	83,200	2,930
ISO 8				3,520,000	832,000	29,300
ISO 9				35,200,000	8,320,000	293,000

Részecske rendszerek méret szerinti besorolása

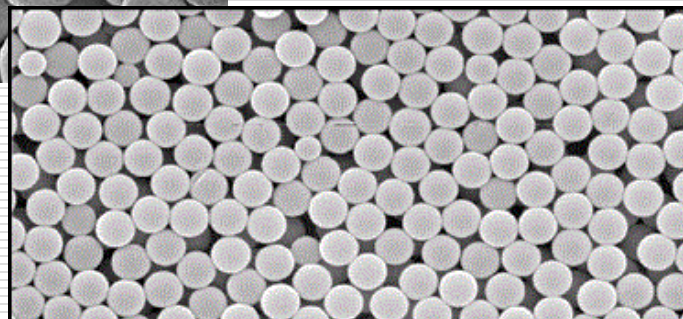
Finomság (D90)

- Nano részecskék < 0,1 μm
- Nagyon finom 0,1-1 μm
- Finom 1-10 μm
- Közepes 10-1000 μm
- Durva 1-10 mm
- Nagyon durva > 10 mm

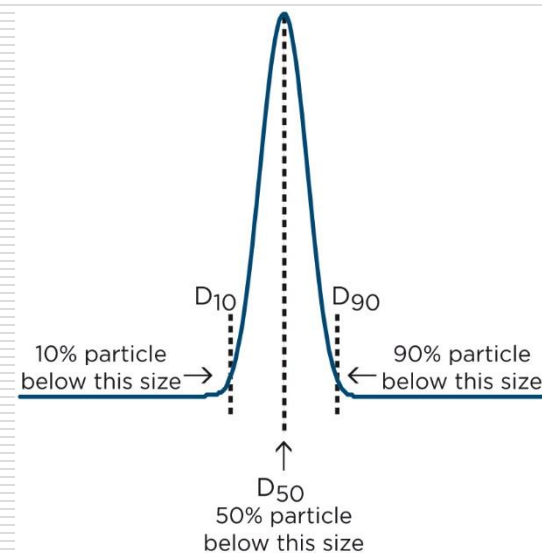
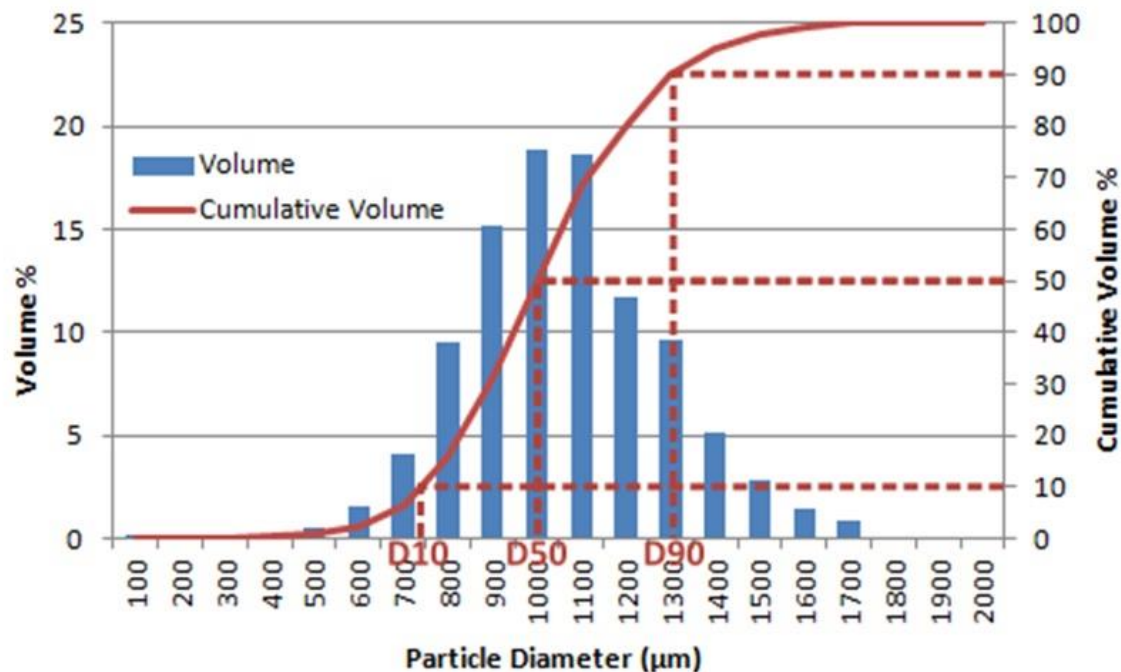
Méret tartomány (D90/D10)



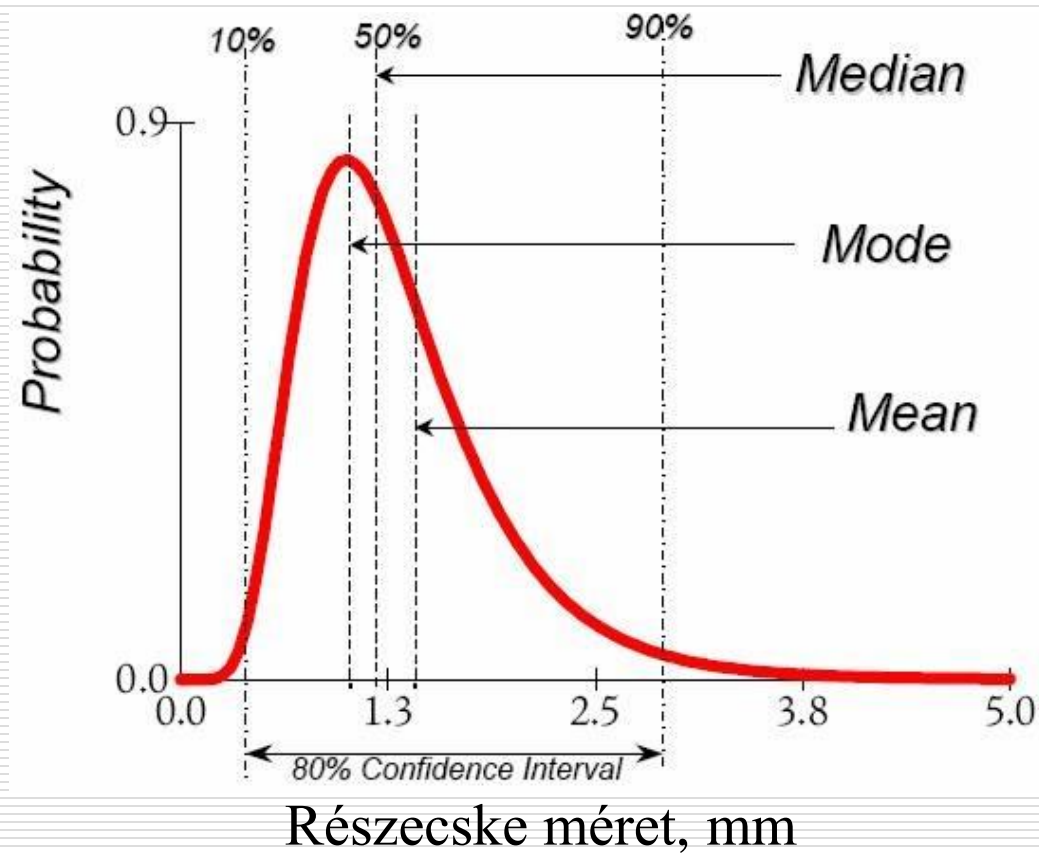
Polidiszperz



Monodiszperz: 1,1 (ideális:1,00)



Méreteloszlás statisztikai jellemzői



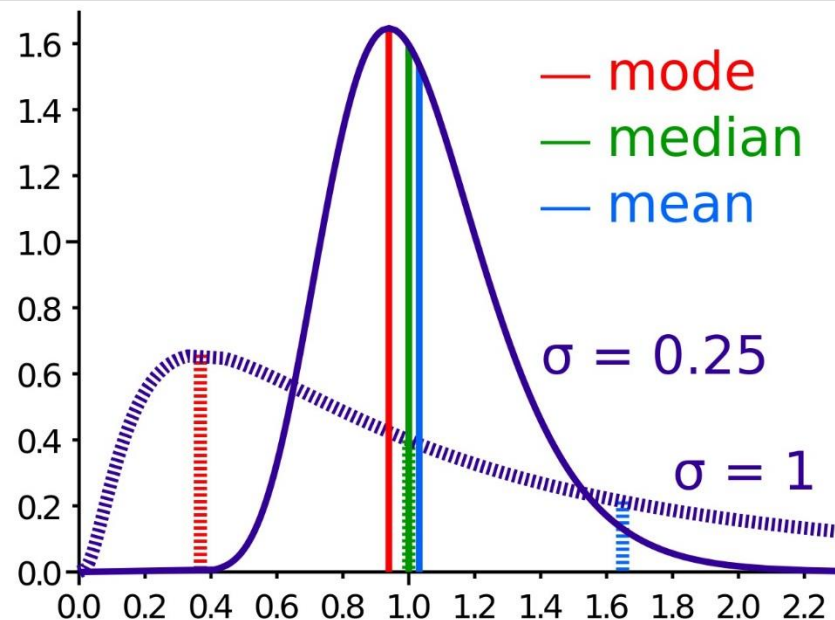
Log-normál eloszlás

Középpont: kumulatív görbén az 50%-hoz tartozó érték (D50)

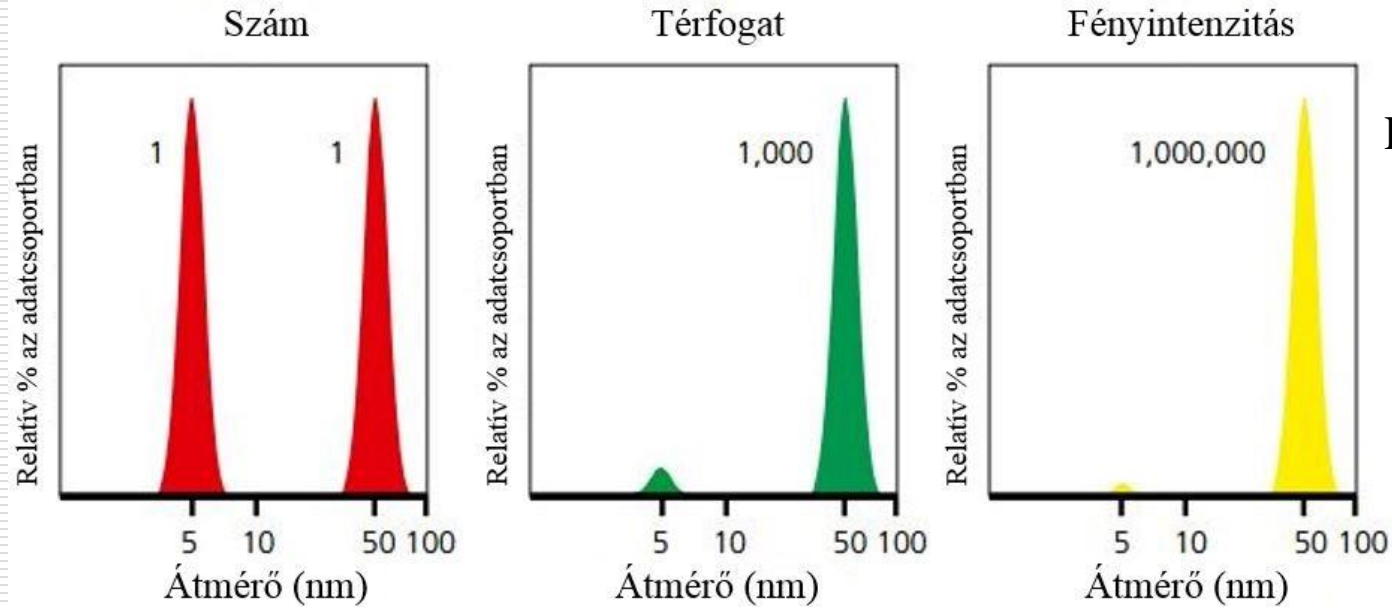
Maximum: a legtöbbször előforduló érték

Átlag: számtani közép

Szimmetrikus eloszlás esetén a három érték ugyanoda esik.



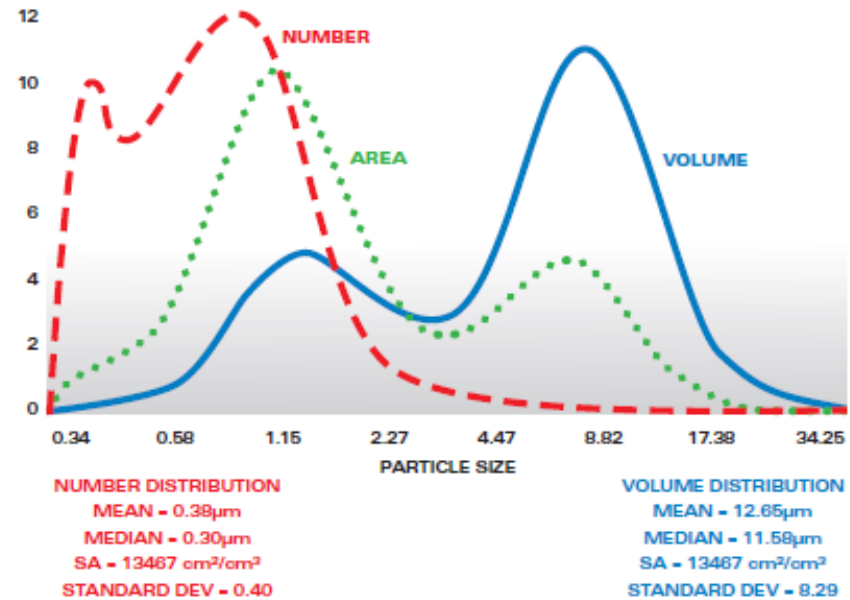
Különböző jellemzők szerinti RME



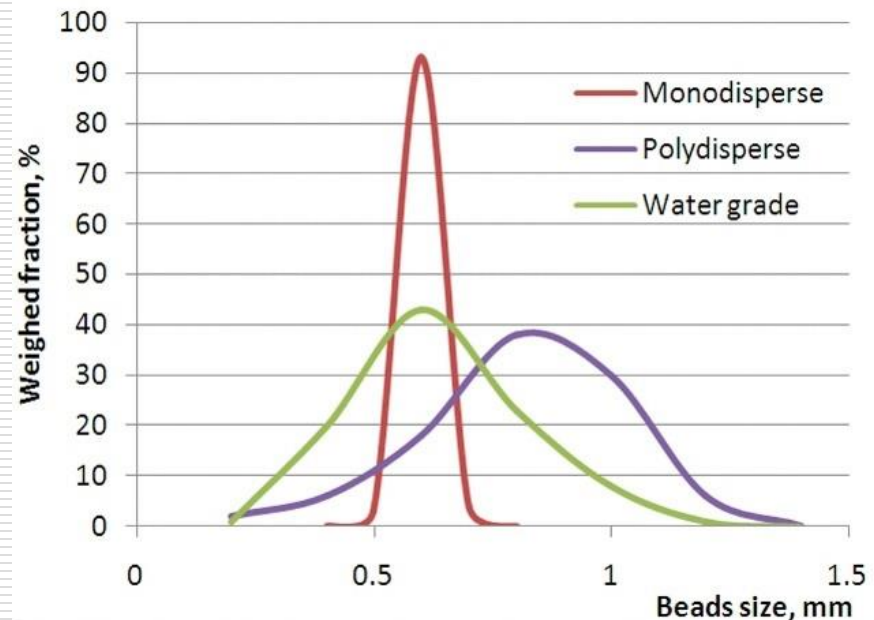
$$\text{Rayleigh: } I_{skat} = f(d^6)$$

Forrás: Malvern

Horiba lézer diffrakciós analizátorral mért térfogati eloszlás átszámításai



Példák részecske méret eloszlásra



Szintetikus ioncserelő gyanták

Uni-modális eloszlás

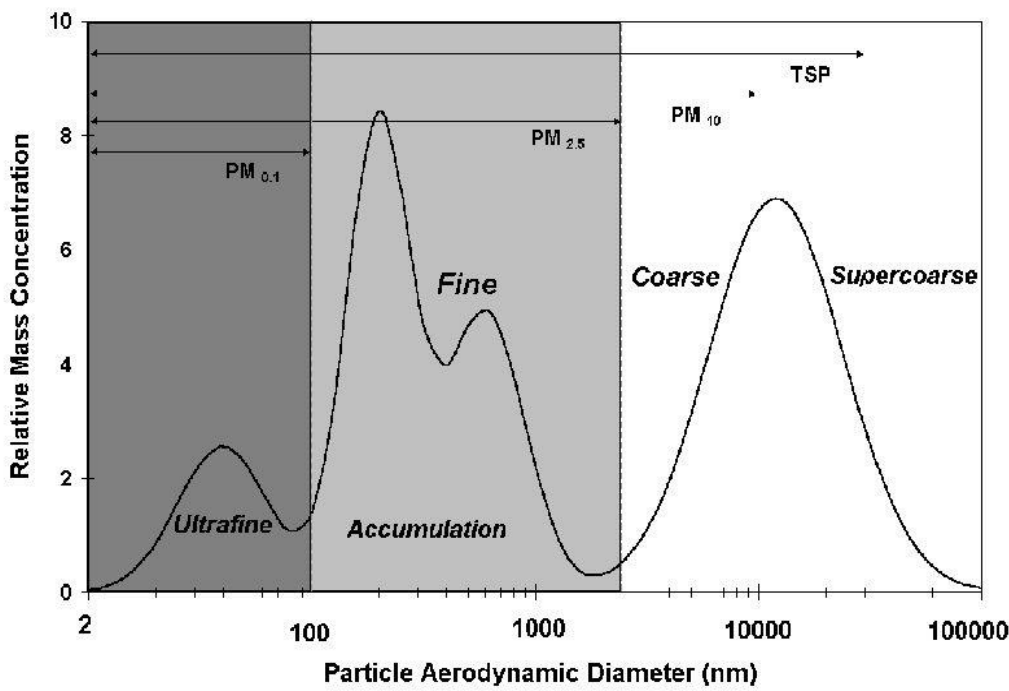
PM: Particulate Matter, [μm]

Tömeg szerinti eloszlás

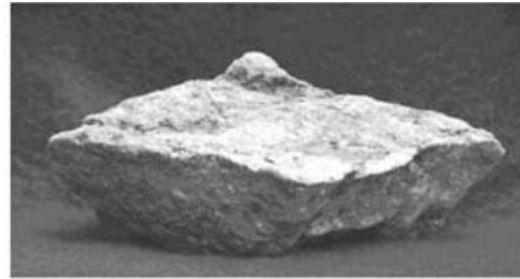
Logaritmikus x-tengely

Aerodinamikai részecske átmérő

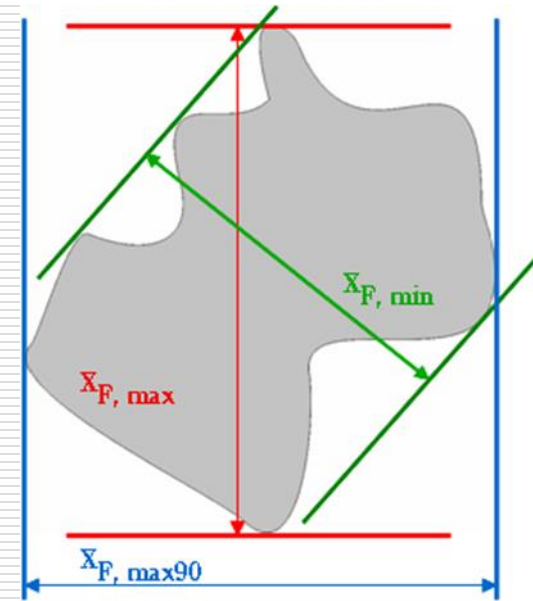
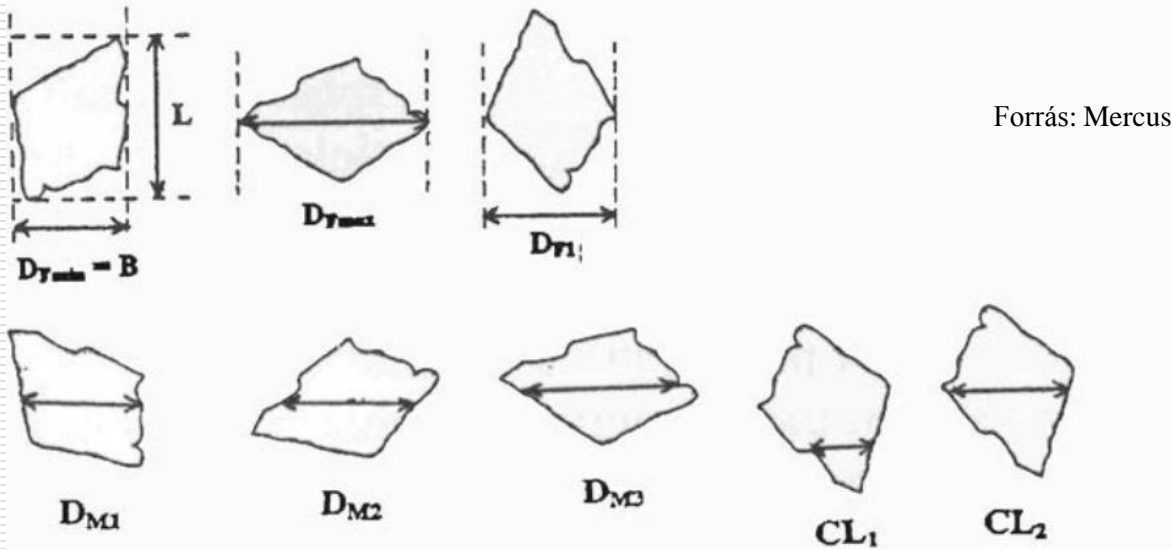
Környezeti szálló por RME-a ↓



Hogyan jellemezhető a részecske mérete?



← Stabil, nyugvó helyzetben



Feret átmérő, D_F : két párhuzamos érintő tengely távolsága } Véletlen elhelyezkedésű
Martin átmérő, D_M : két egyenlő leképezett felületre oszt } leképezés mellett

„Projected area diameter” a részecskével azonos felületű kör átmérője

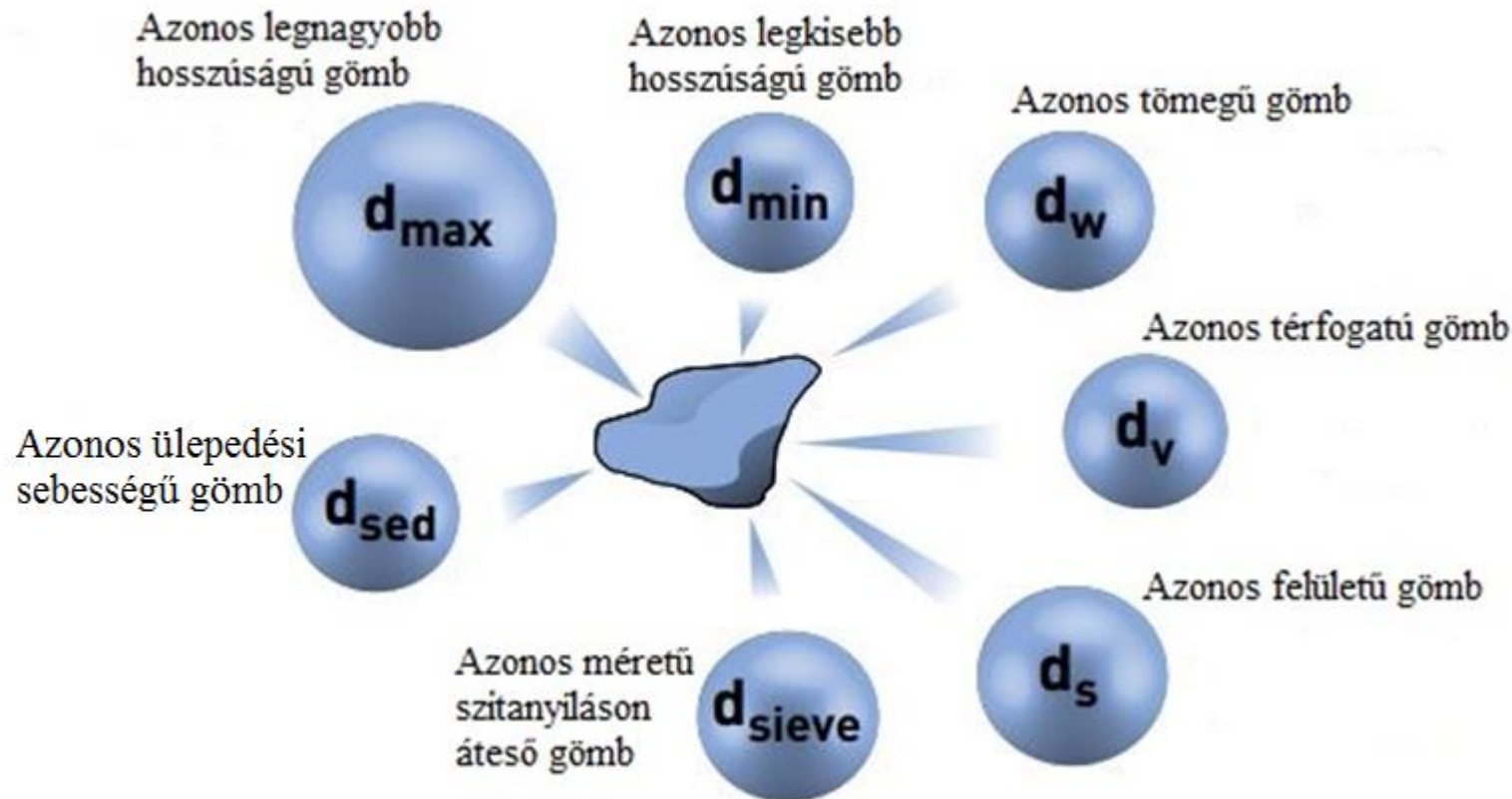
Szélesség, B : minimális D_F

Hosszúság, L : szélességre merőleges D_F

Húr hossz, C : kerület tetszőleges pontjából tetszőleges irányban

Vastagság, T : a részecske magassága a legstabilabb helyzetben

Egyenértékű gömb átmérők



Forrás: Malvern

Melyik átmérőt használjuk?

1. A rendelkezésre álló mérési módszer már eldöntheti.
2. Tervezett alkalmazáshoz legjobban illeszkedik, pl.:
 - Színezék részecskék festékben $\longrightarrow d_a$ (mikroszkópia)
 - Aeroszol lerakódása a tüdőben $\longrightarrow d_{ae}$ (impaktor)
 - Ülepítés $\longrightarrow d_{sed}$

Képkalkotó eljárások

- Fénymikroszkóp
 - Elektronmikroszkóp
 - Transzmissziós (TEM)
 - Pásztázó (SEM)
 - Tűszondás mikroszkóp
 - Atomerő (AFM)
 - Pásztázó alagút (STM)
-
- Automatikus képelemző módszerek

Kézi optikai mikroszkóp

1 – 150 μm \longrightarrow mm

A részecskéket egyedileg teszi láthatóvá

- \longrightarrow a méret meghatározás abszolút módszerének tekinthető
- \longrightarrow részecske alak vizsgálható
- \longrightarrow részecske halmazok megkülönböztethetők

μm alatti tartományok vizsgálata

Kis minta mennyiséget igényel

Viszonylag olcsó

Nagyon drága

Kis mélységélesség: 10 mm 100X
0,5 mm 1000X

SEM nagy mélységélesség

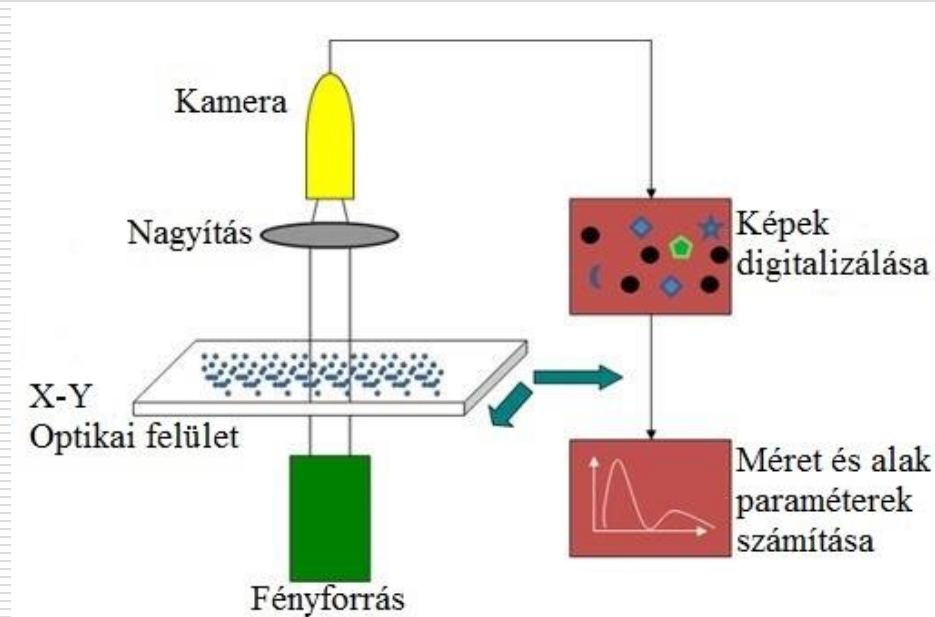
Viszonylag lassú

Nem rutin módszer, lassú

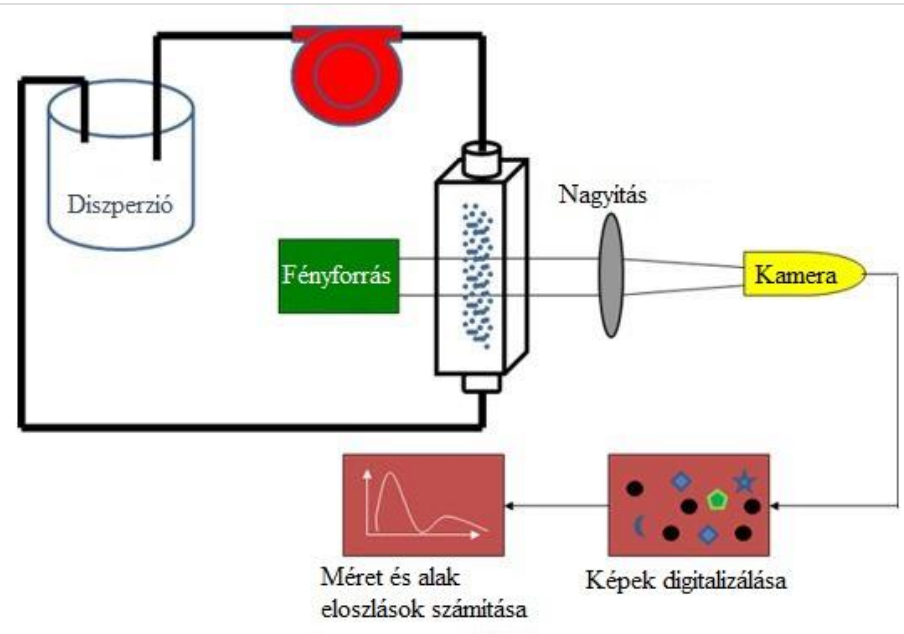
Időigényes mintaelőkészítés

Számítógépes képanalízis lehetősége

Automatikus képelemző módszerek

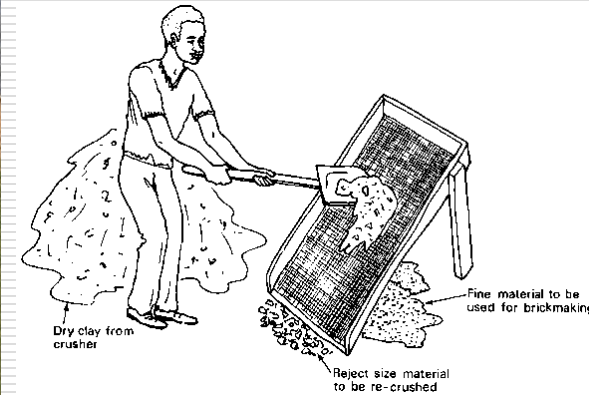


Statikus



Dinamikus

Szita analízis



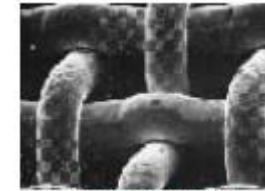
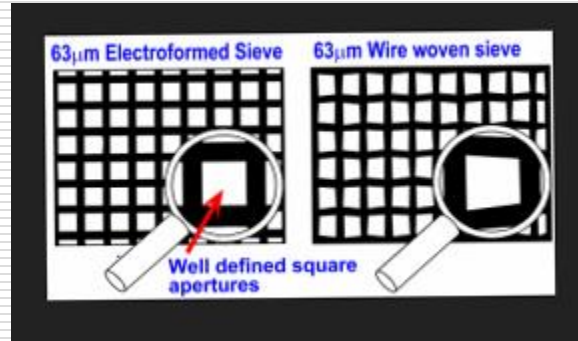
Szitálás

— Kézi
— Gépi

— Száraz
— Nedves

— Állandó idejű
— $\Delta m < 0,2\%$ 2 perc alatt

Különféle sziták



Woven Mesh



Electroformed Mesh

Fonott: $20 \mu\text{m}$ mm

Elektrokémiai úton kialakított: 5 μm -ig

Sajtolt: 1 mm fölött

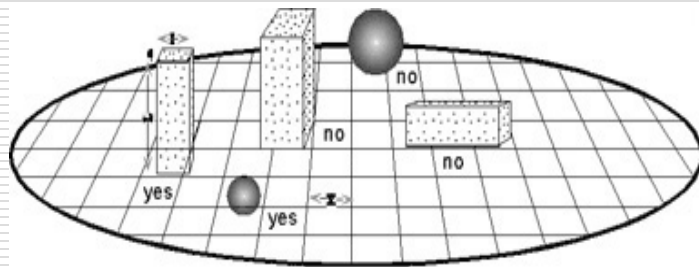
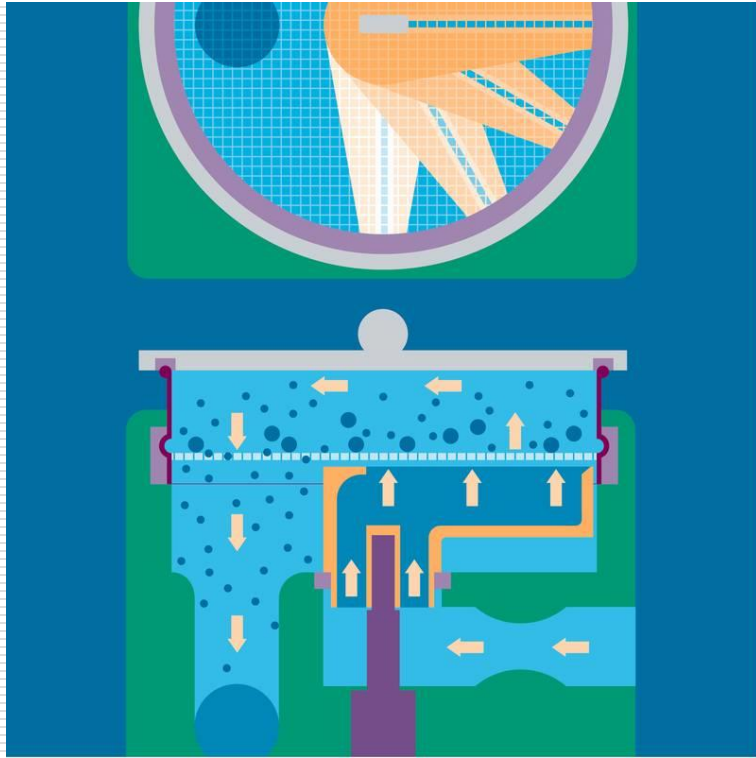


Figure Sieve analysis. The square grid will allow the smaller sphere to pass through but not the larger, and the blade which has two axes smaller than the grid will pass on end (left) but not flat (right). The larger blade has two axes larger than the grid and will not pass through.

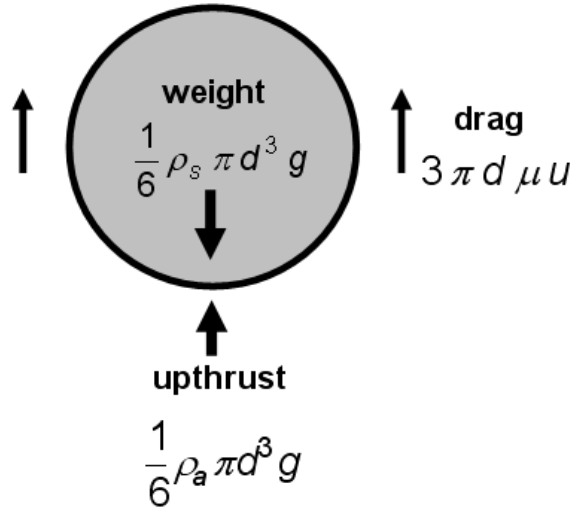
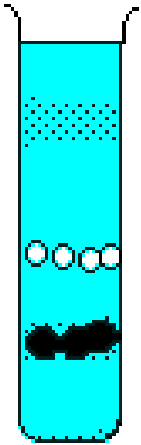
Mesch = szálak száma / 1 lin.inch (15 mm)

2 dimenzió szerint választ el: maximális szélesség és vastagság
hosszúságnak nincs hatása az elválasztásra

AIR JET szita



Ülepítési technikák (szedimentációs analízis)



Stokes törvény:

$$u = \frac{(\rho_s - \rho_a) * g * d^2}{18 * \mu}$$

$$d = \sqrt{\frac{18 * \mu * u}{(\rho_s - \rho_a) * g}}$$



$$d_{St,min} = 236 \mu\text{m}$$



$$d_{St,max} = 277 \mu\text{m}$$



$$d_{a,max} = 252 \mu\text{m}$$



$$d_v = 204 \mu\text{m}$$



$$d_{a,min} = 225 \mu\text{m}$$

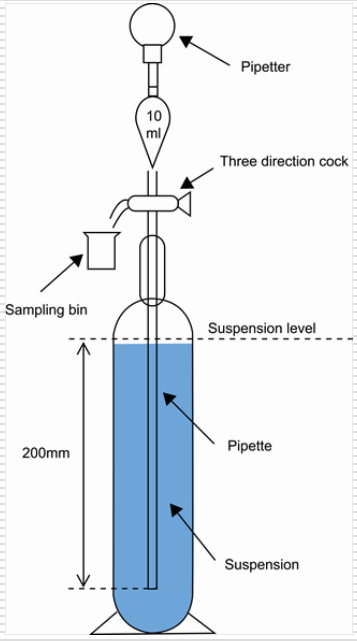
Lamináris áramlás esetén
részecskék ülepedése véletlenszerű orientációban



Átmérő sorozatot kapunk,
alsó méréshatárt a Brown mozgás korlátozza be

Közeg: - jól nedvesíti a pont, de nem oldja
- dezaggregáció elősegítése adalékokkal

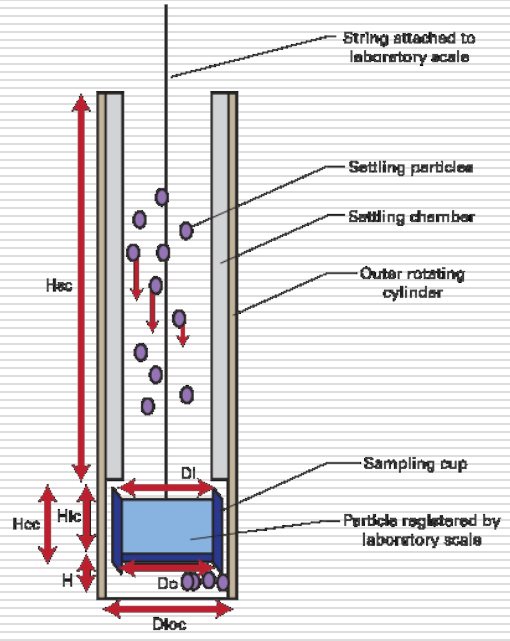
Szedimentációs analízis megvalósítási lehetőségei



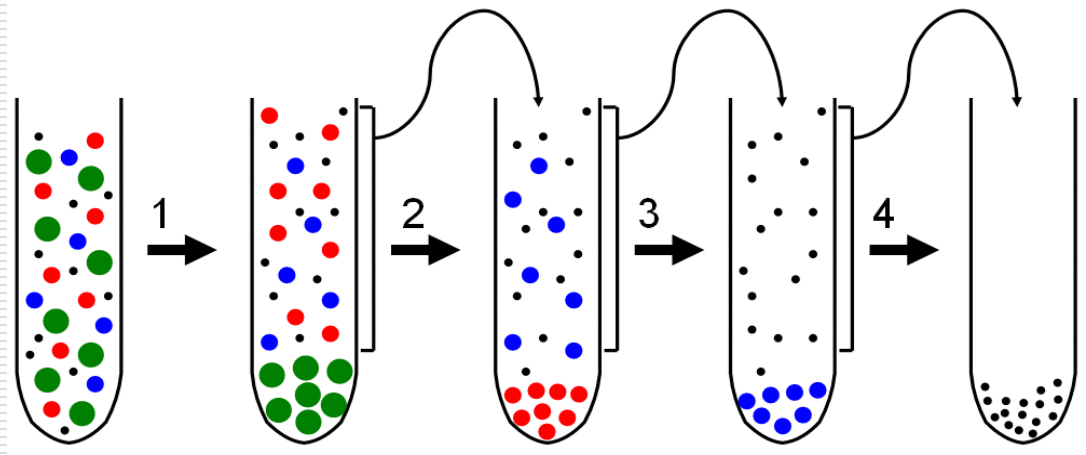
Pipetta módszer (pl. Andreasen)



Detektálás fénynyelés mérése alapján



Szedimentációs mérleg

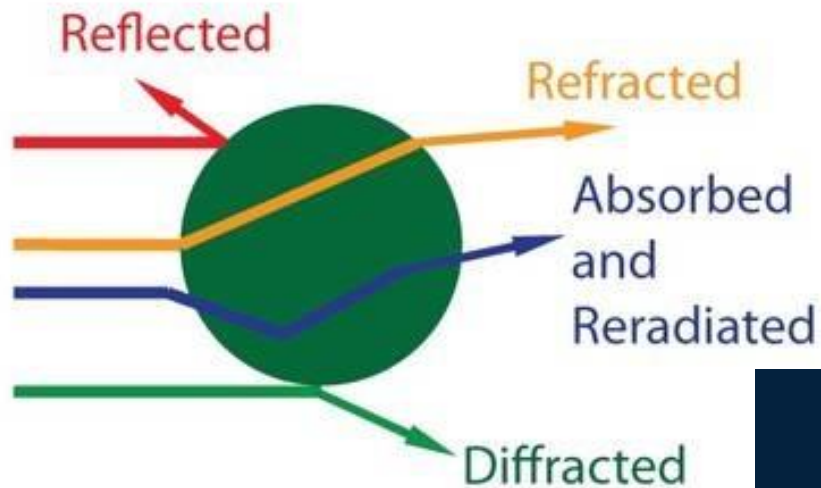


Differenciális centrifugálás

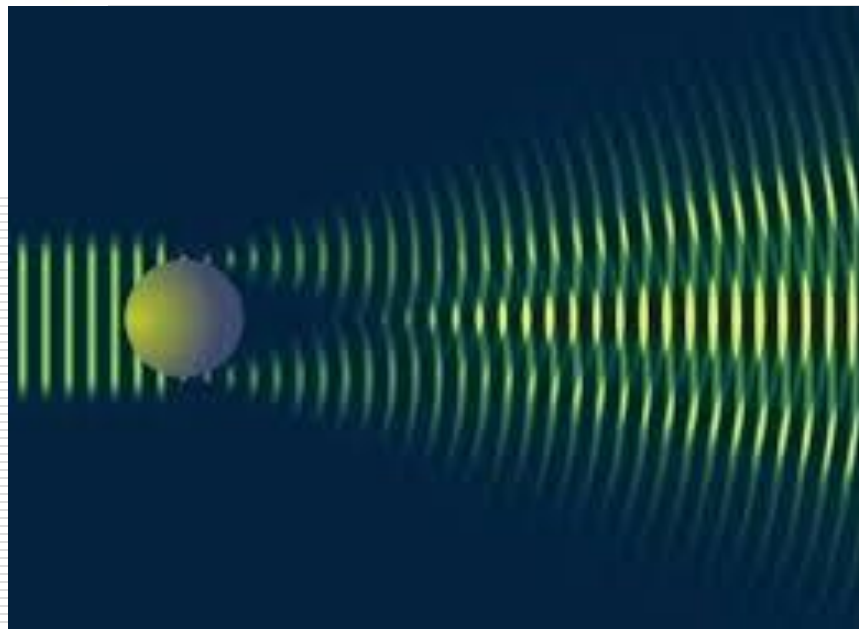
Lézer fényezésőráson alapuló módszerek

1. Statikus lézer fényezésőrás (**SLS** - **S**tatic **L**aser **S**cattering)
2. Lézer diffrakció
3. Dinamikus lézer fényezésőrás (**DLC** – **D**inamic **L**aser **S**cattering)
Photon Correlation **S**pectroscopy (**PCS**)
4. Nanorészecske nyomonkövetésés elemzésés
Nanoparticle **T**racking **A**nalysis (**NTA**)
5. Elektroforetikus lézer fényezésőrás

Részecske kölcsönhatása fénnyel



Huygens-Fresnel elv



Gömb alakú részecske idealizált diffrakciója

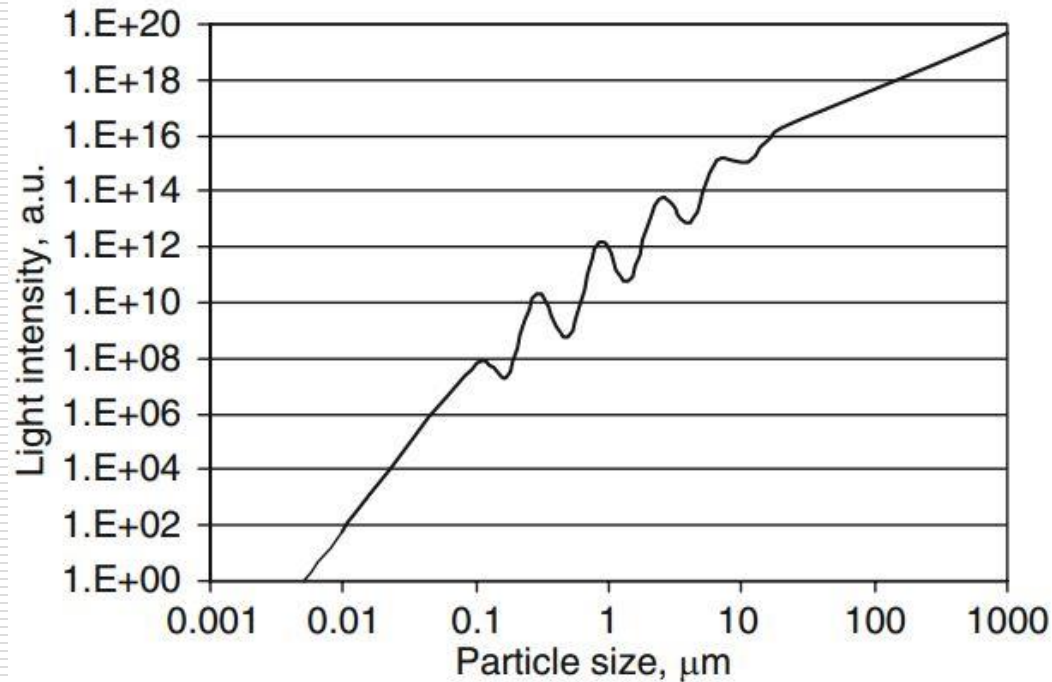
Szórt fény intenzitása a részecske méret függvényében

3 tartomány:

- Kb. $0,1 \mu\text{m}$ alatt: **Rayleigh tartomány**
A fényintenzitás a részecske méretének 6. hatványával arányos.

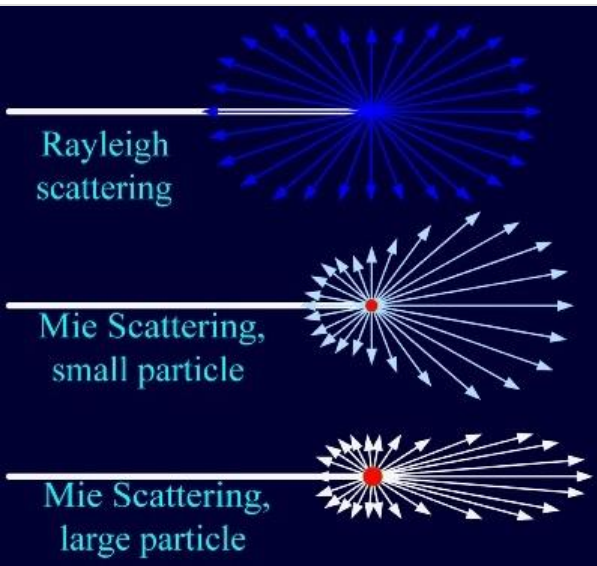
- Középső: **Mie tartomány**
Az intenzitás összességében növekszik a mérettel, de jelentős ingadozásokkal. A tartomány szélessége, az ingadozás frekvenciája és amplitúdója erősen függ a részecskék tulajdonságaitól, a közegtől és a szórt fény szögétől.

- Kb. $30 \mu\text{m}$ fölött a **diffrakció** a meghatározó fényszórási forma.



Forrás: Mercus Fig. 1.7.

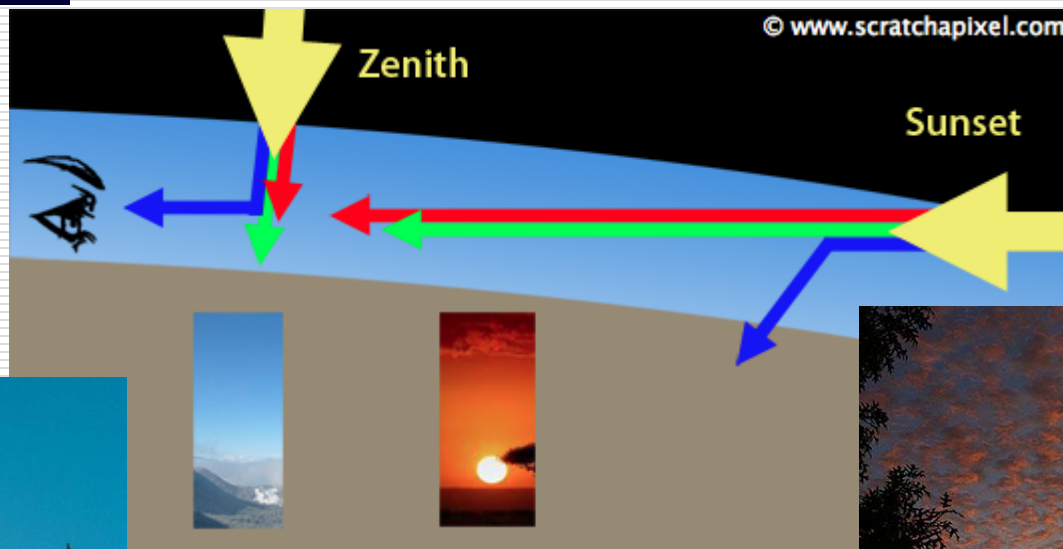
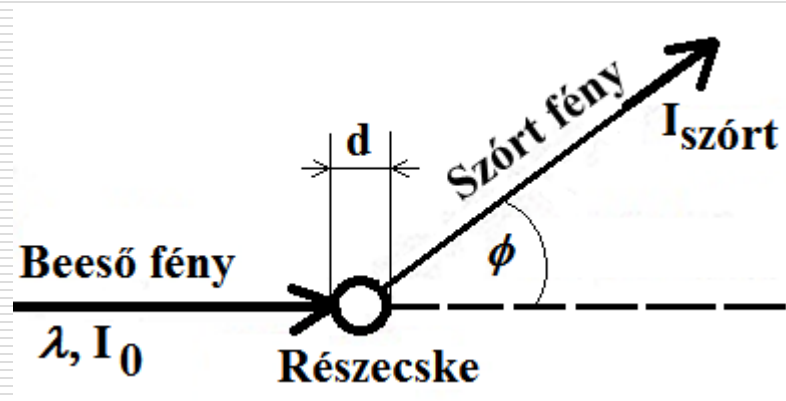
Rayleigh és Mie fényszórás



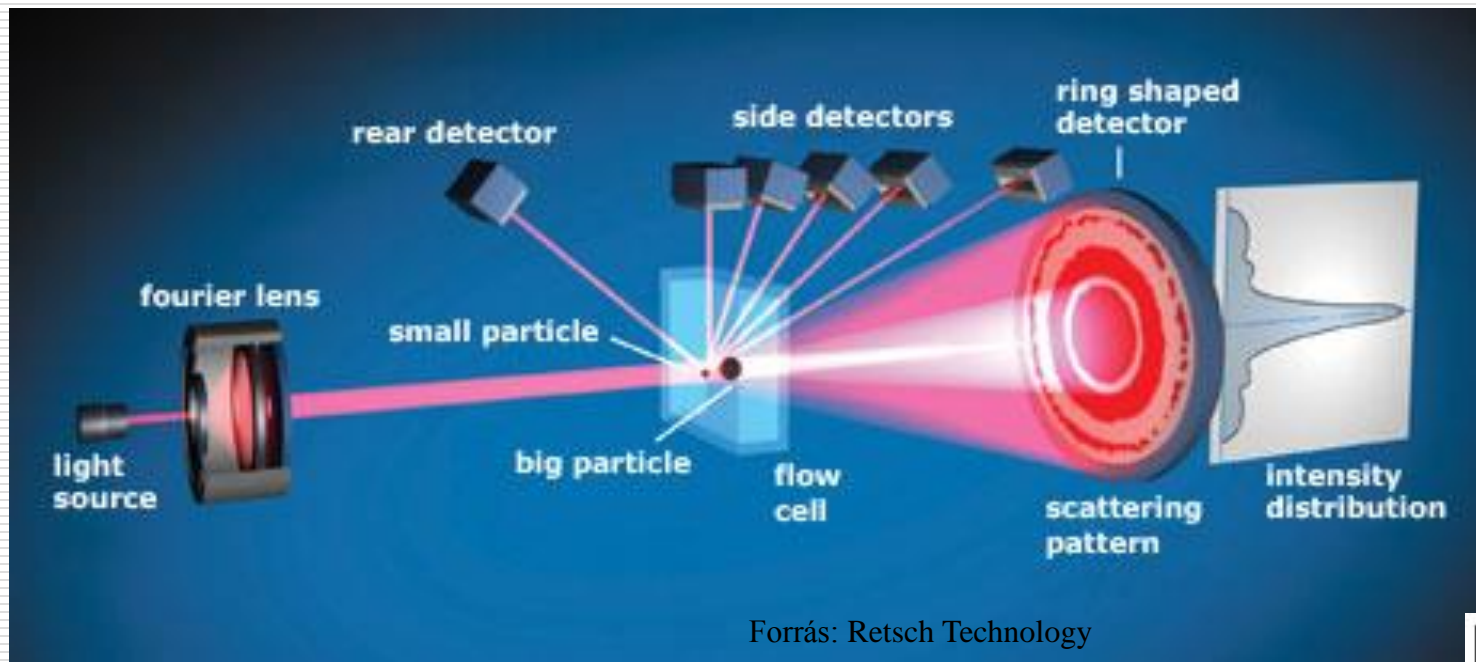
$$d \ll \lambda$$

$$I_{\text{szórt}} = f \frac{1}{\lambda^4}$$

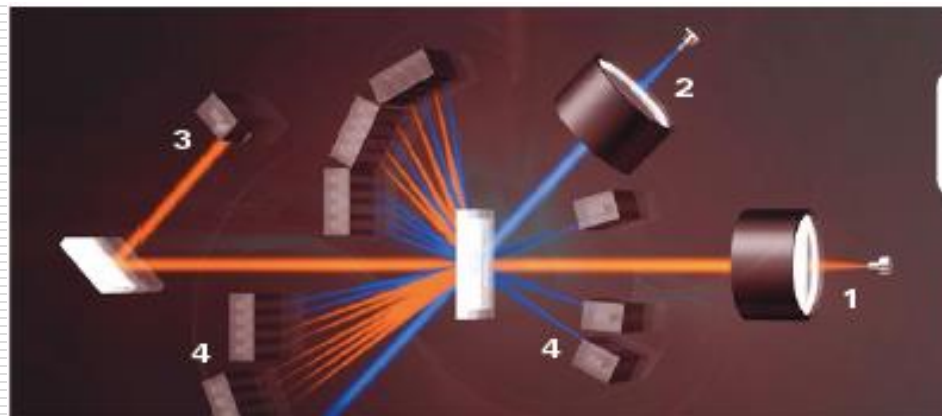
Nincs jelentős
 λ függés



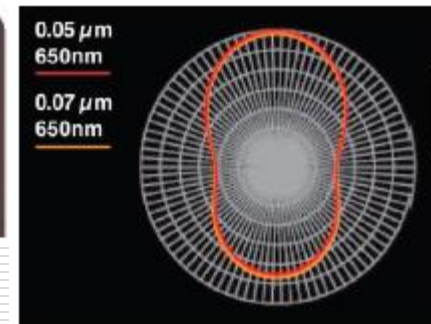
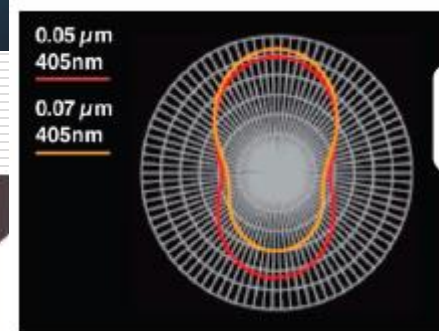
Lézer diffrakciós részecskeméret eloszlás mérő



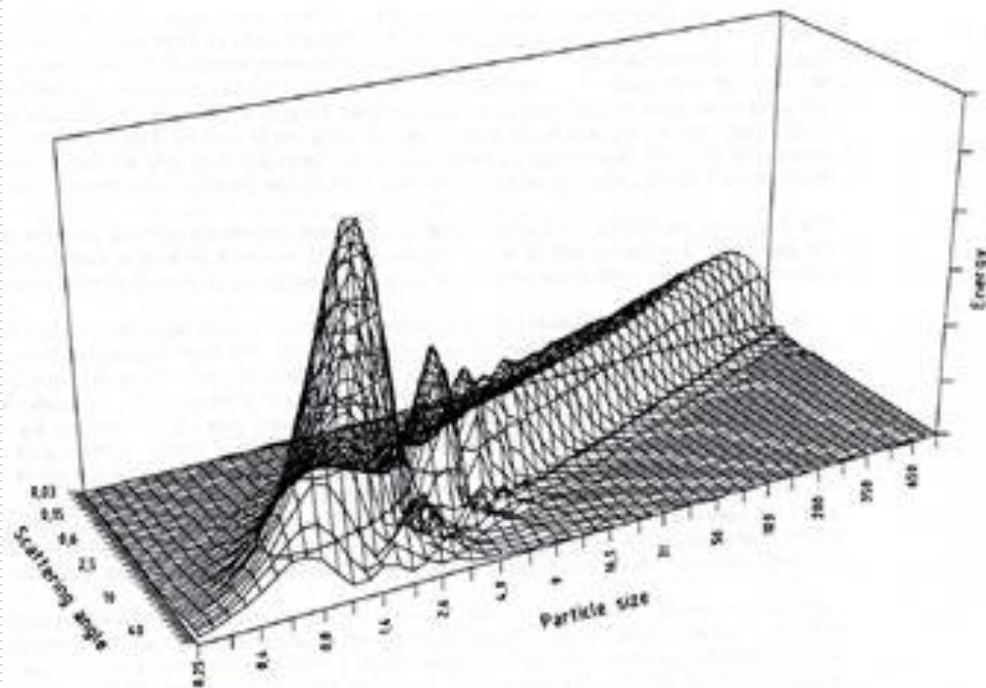
1. **650 μm (vörös) lézer dióda**
> 500 nm részecskékhez
2. **405 μm (kék) lézer dióda**
< 500 nm részecskékhez
3. **kis szögű detektor**
nagy részecskékhez
4. **nagy szögű detektorok**



Laborban: Horiba LA-950V2



MIE optikai modell alkalmazása



Fraunhofer: 20 μm alatt nagyon pontatlan

Mie modell feltételezései:

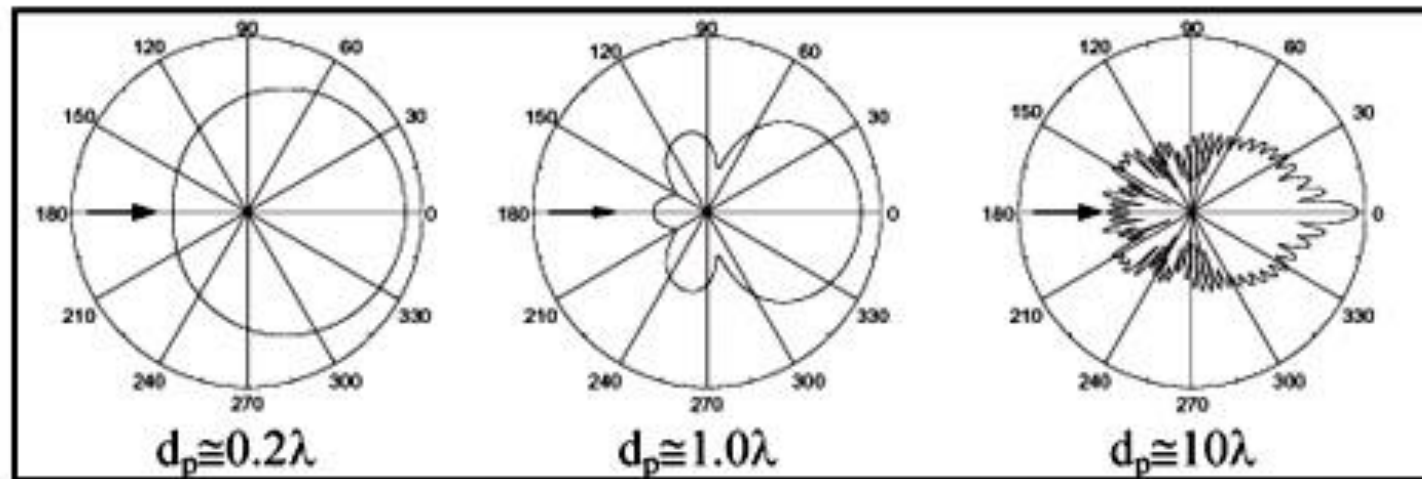
- gömb alakú részecske
- homogén részecske eloszlás
- részecske és a közeg törésmutatója ismert

X-tengely: részecske méret

Y-tengely: szórási szög

Z-tengely: szórt fény intenzitása

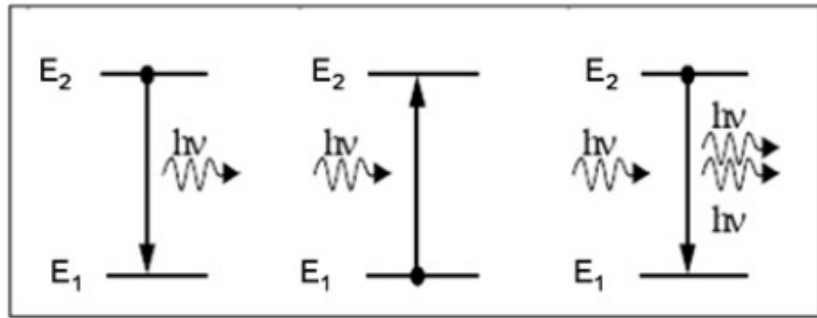
A RME-t nem a szórt fény intenzitásából, hanem a szórási képből határozzák meg!



Különböző méretű részecskék Mie-szórás diagramja

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

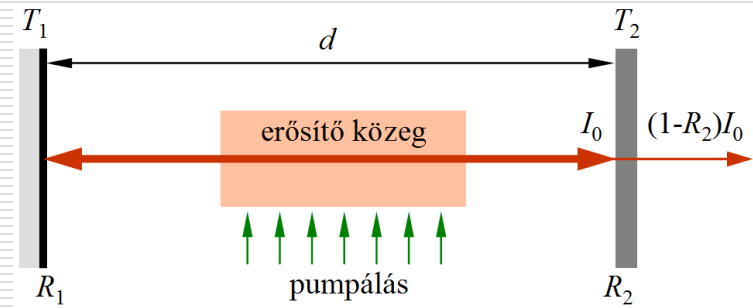
Fényerősítés a sugárzás indukált (kikényszerített) emissziójával



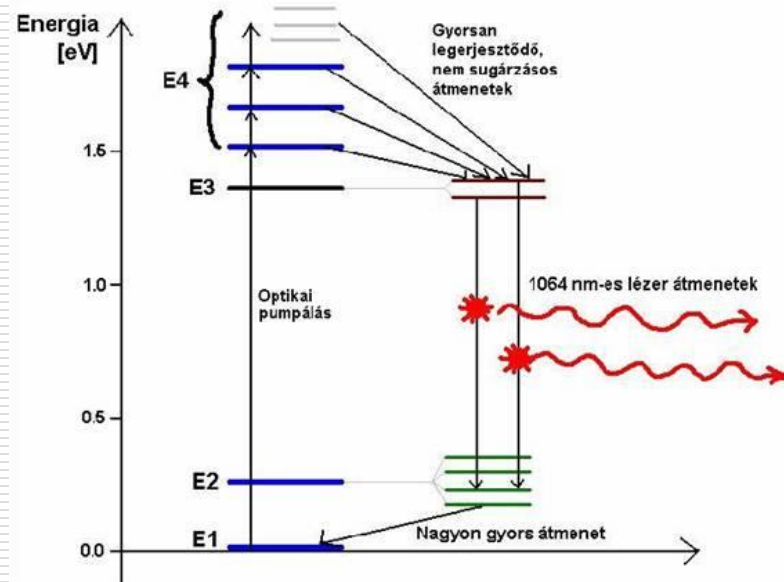
emisszió

abszorpció

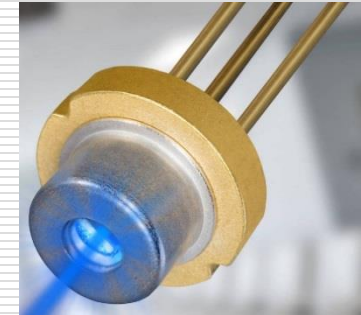
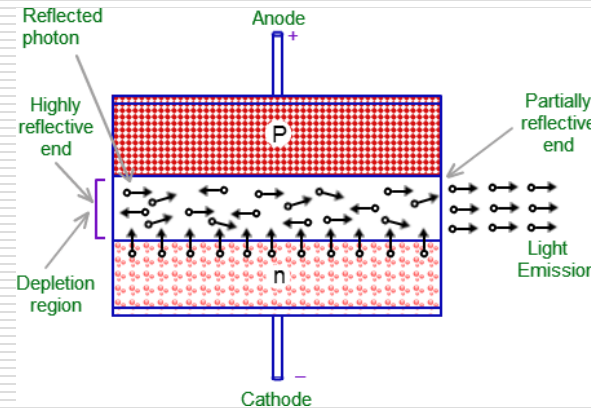
indukált emisszió



A legegyszerűbb lézer modell



4 szintes lézer rendszer

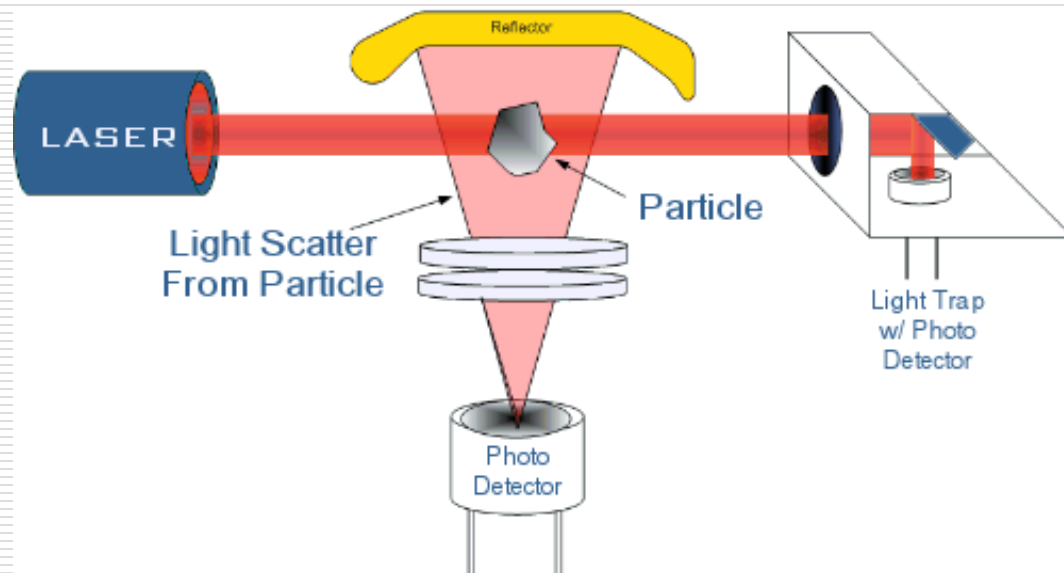


Dióda lézer

A lézer tulajdonságai:

- monokromatikusság
- párhuzamos sugárnyaláb
- koherencia
- fényerősség
- fókuszálhatóság

Lighthouse lézeres kézi részecske számláló



Csatornák:

6 db egy időben: 0,3 / 0,5 / 1,0 / 2,5 / 5,0 / 10,0 μm

Minta áramlási sebesség: 2,83 l/min (0,1 cfm), belső pumpa

Számolási hatékonyság: 50% 0,3 μm részecskére

100% >0,45 μm részecskére (JIS szerint)

Nulla jelszint: <1 beütés / 5 perc (JIS szerint)

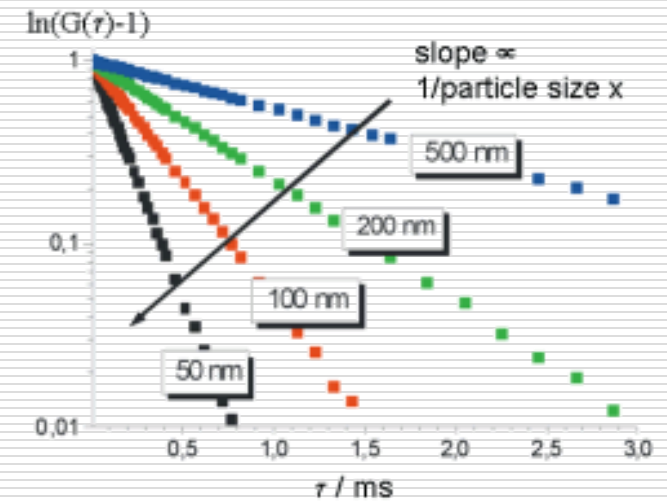
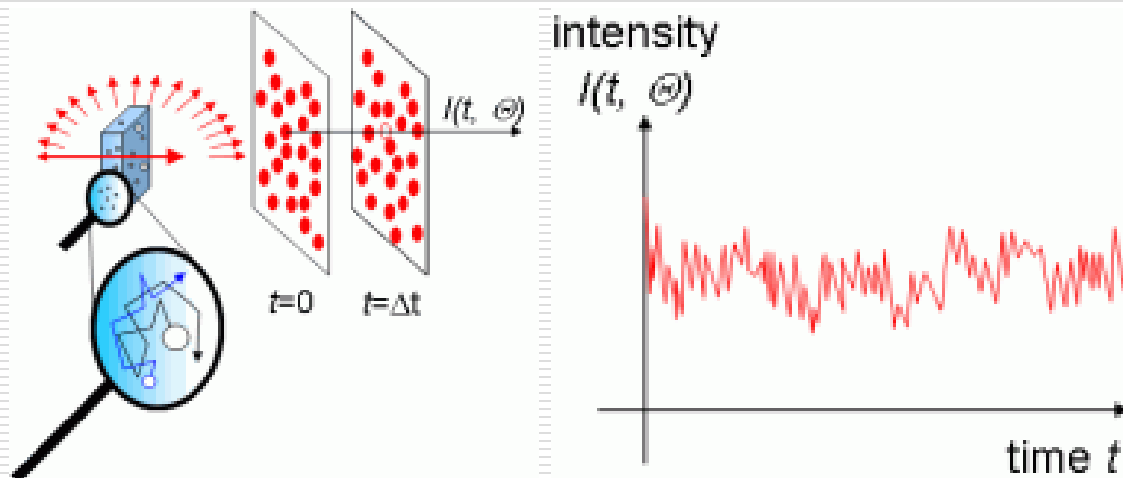
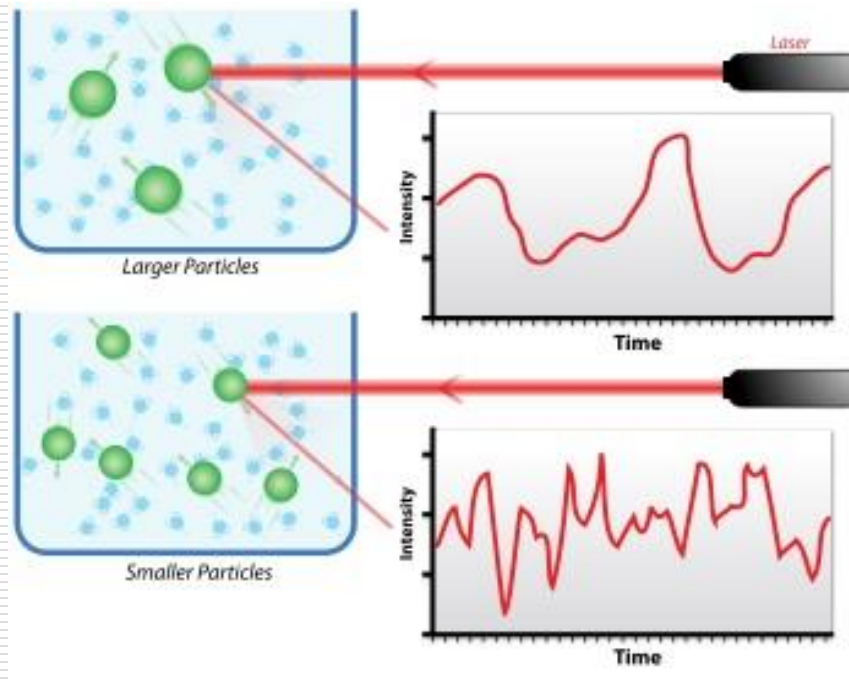
Koncentráció határ: 140 000 000 részecske / m^3 (5% koincidencia veszteség)

Számlálási mód: részecske koncentráció: kumulatív / differenciál

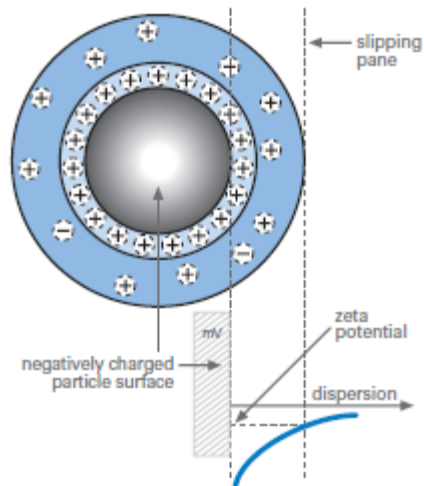
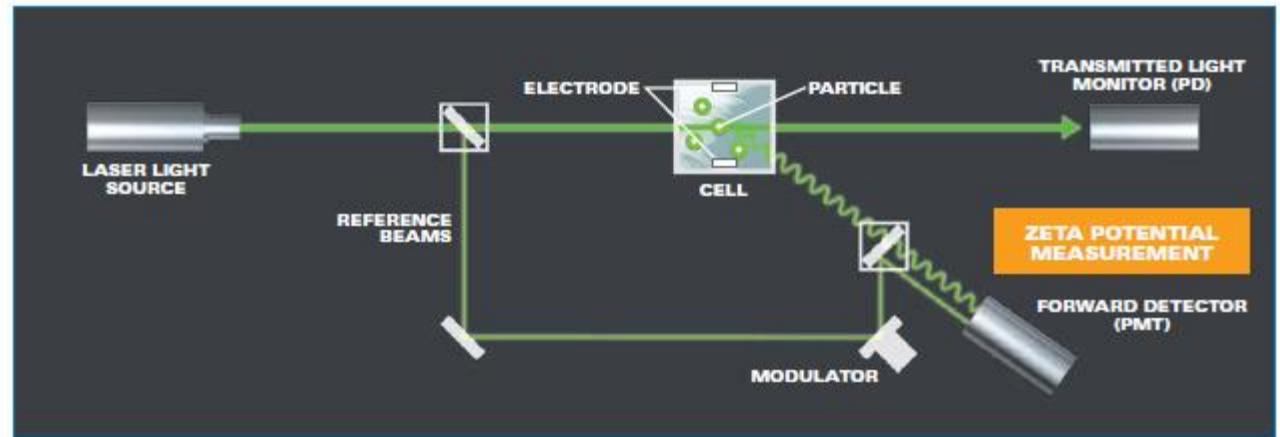
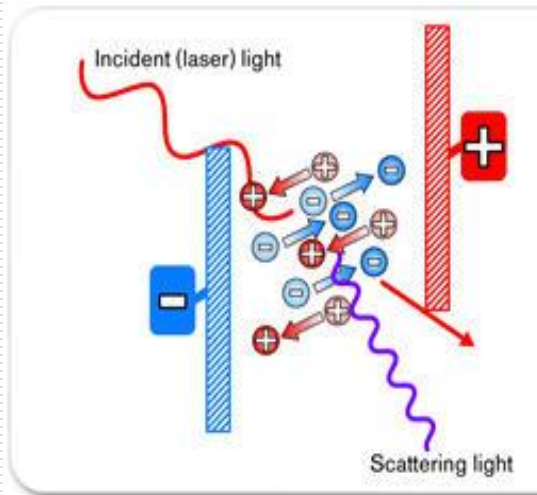
tömeg koncentráció: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM

Dinamikus lézer fényszórásos módszer (DLS)

Photon Correlation Spectroscopy (PCS)



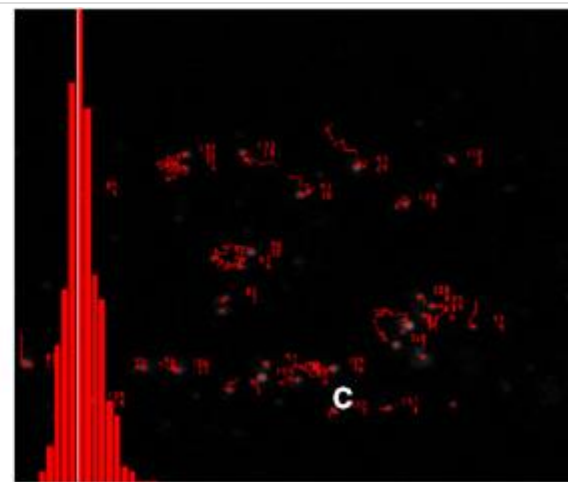
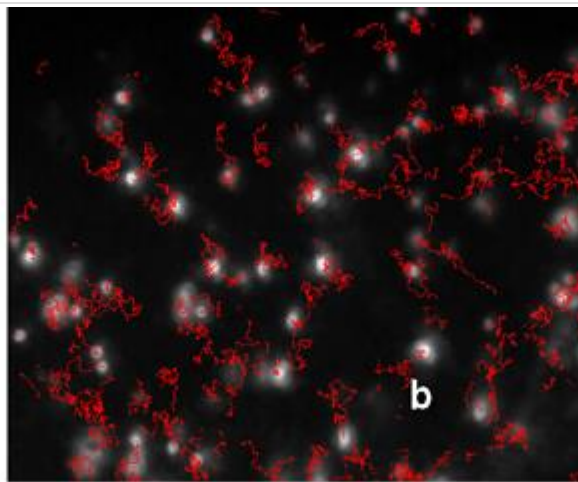
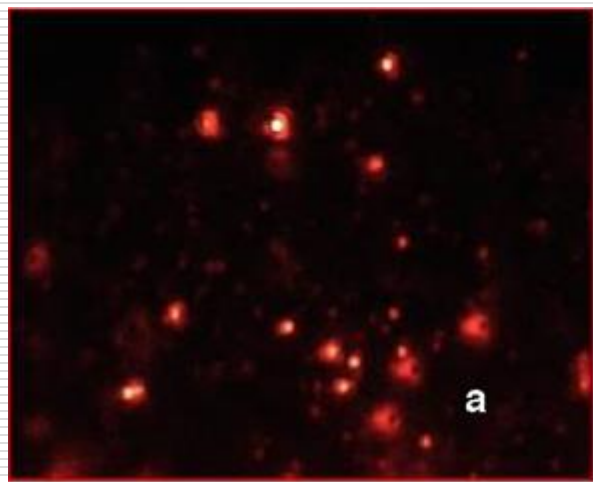
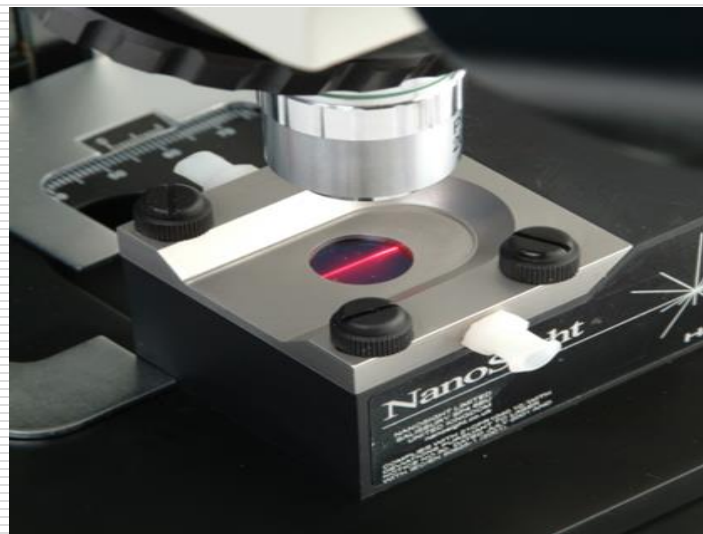
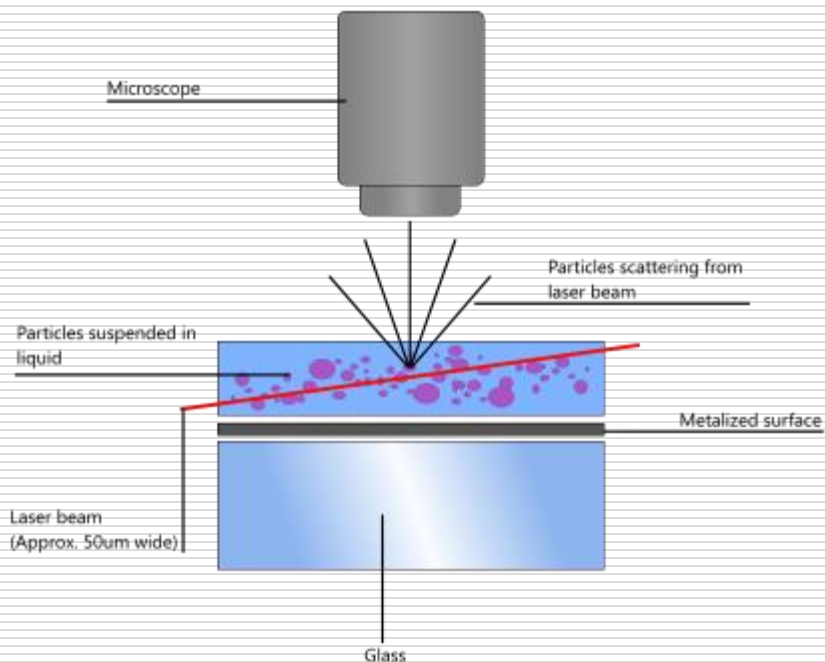
Elektroforetikus lézer fényszórás



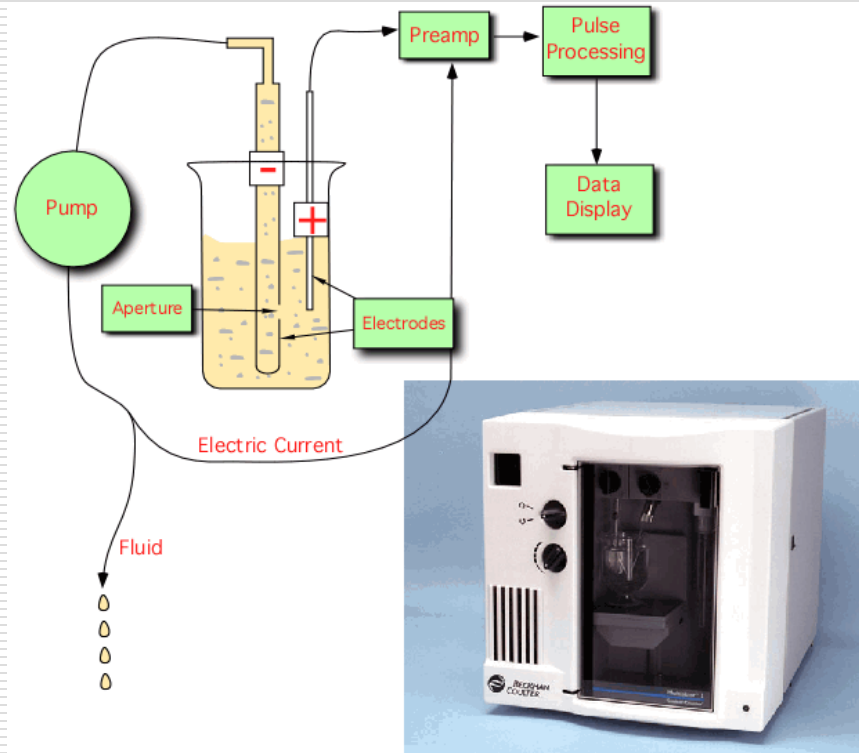
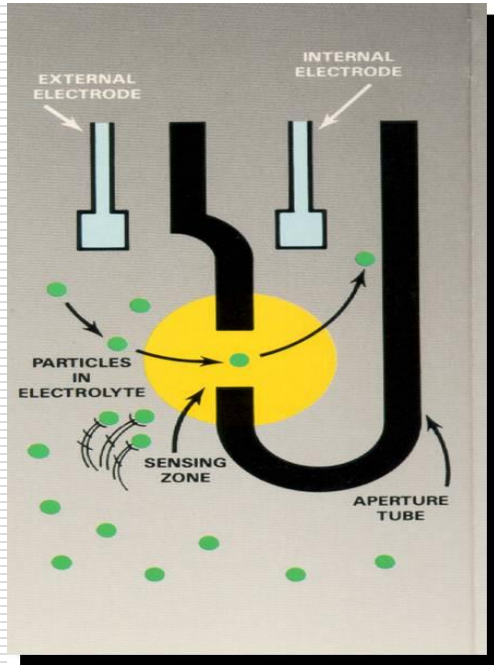
Zéta-potenciál meghatározása

Nanorészecske nyomonkövetéses elemzése

Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)



Coulter számláló



Valódi térfogati eloszlás!

d_v : 0,5 – 400 μm , nagy felbontásban.

Kalibrációt igényel.

Részecskék elektrolitban szuszpendálva,
alacsony koncentrációban.

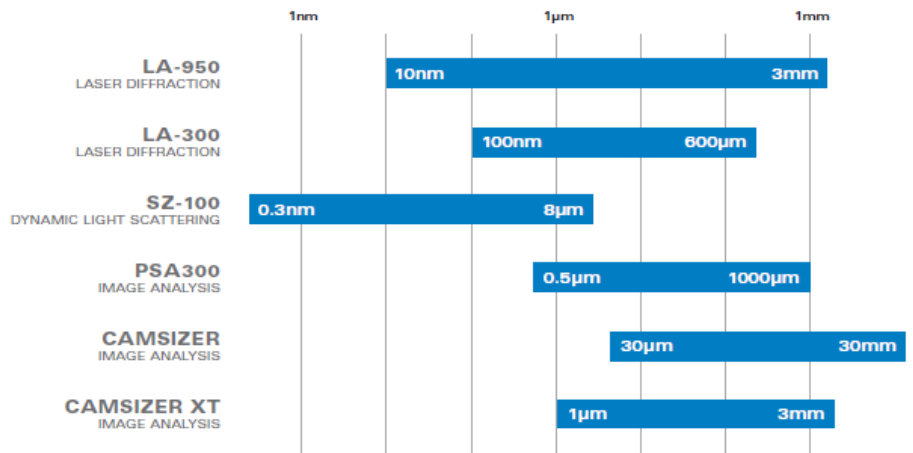
Kapilláris eltömődésének veszélye.

RMA módszerek összehasonlítása

Particle size range	0.1nm	1nm	10nm	100nm	1µm	10µm	100µm	1mm	10mm
Laser Diffraction									
Dynamic Light Scattering									
Electrophoretic Light Scattering									
Automated Imaging									
Sedimentation									
Electrozone Sensing									
Seiving									

Technique	Size	Shape	Zeta potential	Dynamic range	Rapid	Resolution	Sampling	Wet	Dry
Laser Diffraction	●			●●●●	●●●	●●	●●●	●	●
Dynamic Light Scattering	●			●●●	●●●	●●	●●	●	
Electrophoretic Light Scattering			●	●●●	●●●	●●	●●	●	
Automated Imaging	●	●		●●	●●	●●●	●●	●	●
Sedimentation	●			●●	●	●●	●●	●	
Electrozone Sensing	●			●	●●	●●●	●	●	
Seiving	●			●	●	●	●	●	●

Forrás: Malvern

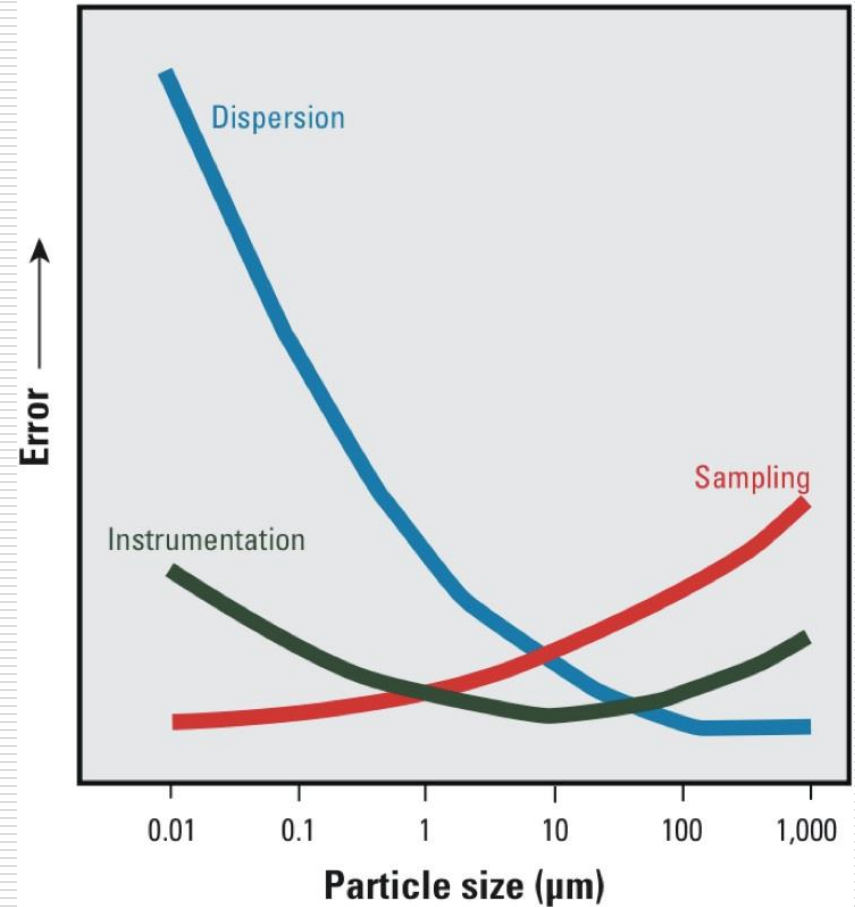


**Horiba RMA rendszerek
méret tartománya**

RMA a gyakorlatban

A jó gyakorlat megköveteli:

- A méréstől elvárt követelmények pontos megfogalmazását.
- Megfelelő ismereteket a kiválasztott mérési módszerről.
- Mintavételi, diszpergálási és mérési terv elkészítését.



Forrás: Power and Bulk Engineering, 2006

IRODALOM

- H.G Merkus: Particle Size Measurements, Springer, 2009
- Horiba Scientific: A guidebooke to particle size analysis (www.horiba.com)
- Malvern: A basic guide to particle characterization (www.malvern.com)
- Sympatec GmbH Scientific Form: Particle Characterisation
(www.sympatec.com/EN/Science/Characterisation)
- T. Allen: Particle Size Measurement, Vol.1, Chapman and Hall, 5th edition, 1997