**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.

1. A részecskeméret meghatározására alkalmazott módszerek bemutatása
   1. *Horiba Partica LA-950V2* lézer fényszórásos részecskeméret eloszlás mérő berendezés

*Bevezetés*

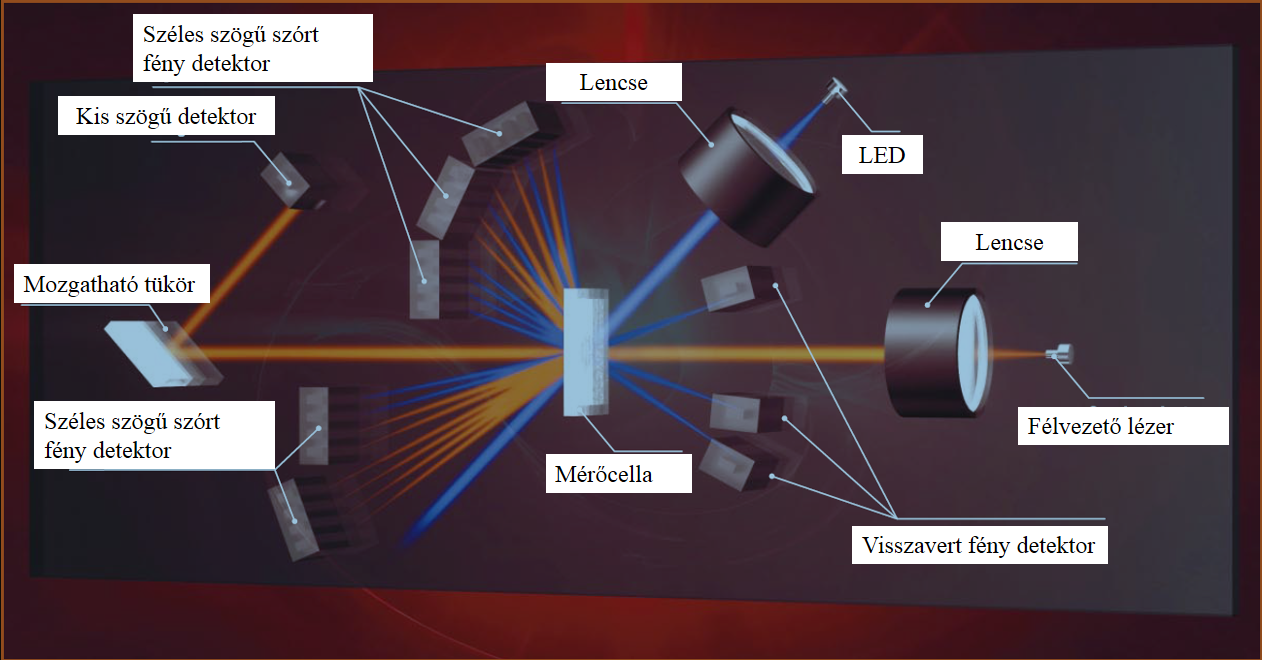
A lézerdiffrakciós részecskeméret meghatározás a diffrakciós kép vizsgálatán alapul, ami akkor keletkezik, amikor egy alkalmas közegben diszpergált és megfelelő koncentrációjú mintát monokromatikus fény - általában lézer – hatásának teszünk ki. A régebbi lézerdiffrakciós készülékek csak kisszögű szórást, a mai készülékek viszont már a széles szórásszögű lézerdiffrakciót alkalmazzák. A részecskék által többféle szögben szórt fényt tehát egy többelemű 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 többelemes 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 sugárnyalábot 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 vázlata

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.

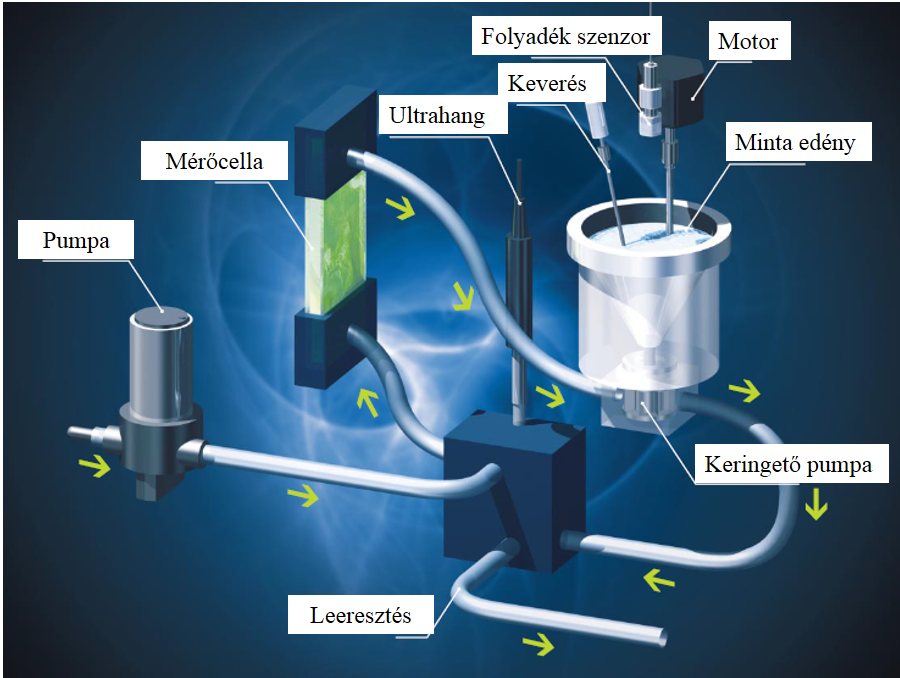
Feltesszük, hogy a részecskehalmaz mért szóródási képe azonos az egyes – egymáshoz képest véletlenszerűen elhelyezkedő –fényszóró részecskék létrehozta szóródási képek összegével. Megjegyzendő, hogy a szórt fénynek csak egy korlátozott térszögű részét gyűjti össze a lencse (gyűjtik össze a lencsék) és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

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 µm-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 eltömhetik 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 µm; 30 Mesh - 600 µm; 40 Mesh – 425 µm; 50 Mesh – 300 µm; 60 Mesh – 250 µm).

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

1. Feladatok
   1. A részecskék alakjának hatása a különböző módszerekkel kapott eredményekre
      1. *Krétapor 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 krétaport szitálással frakciókra osztjuk, majd a frakciók részecskeméretét a Horiba készülékkel határozzuk meg.

* + 1. *Őrölt lenrost szitálása, majd az egyes frakciók részecskeméret analízise*

A háncsrostok 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 szálasanyag méretétől, alakjától és felületi tulajdonságaitól, a kölcsönhatás erőssége pedig döntően befolyásolja a kompozit tulajdonságait.

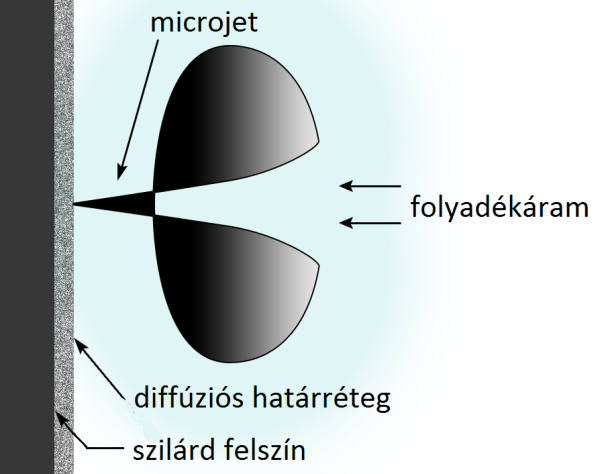
A szálas len golyósmalomban végzett darálását követően a darált mintát szitálással frakciókra osztottuk, és az egyes frakciókról SEM felvételeket készítettünk. A gyakorlat során a frakciók részecskeméretét a Horiba készülékkel határozzuk meg.

* 1. Az ultrahang hatása a részecskék dezaggregációjára és a részecskeméretre
     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 expanzió 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 összeroppanást 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 anyagszállítási folyamatokat, csökkentik a részecskeméretet, a felületi határrétegeket szétszakítva felszíni hámláshoz, erózióhoz vezetnek a szilárd fázisban.

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

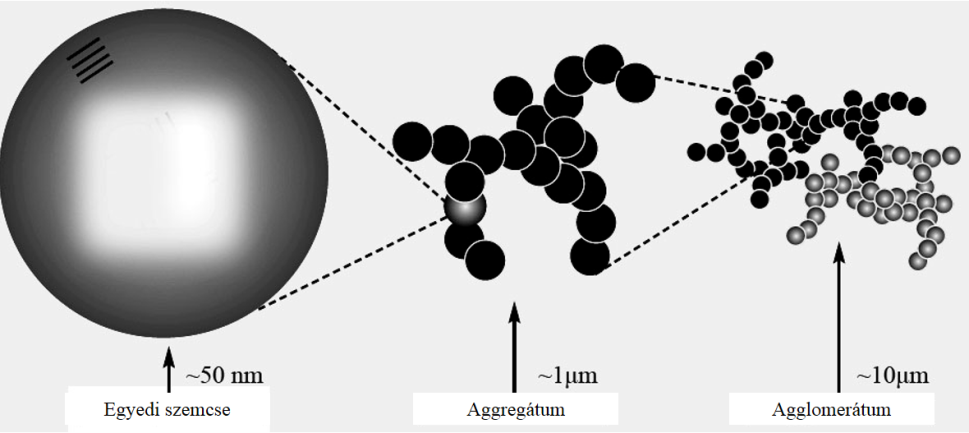
* *

*3. ábra Ultrahang-kibocsátó berendezés (bal) és microjet kialakulása a szilárd felszín közelébe (jobb)*

* + 1. *Szénpor részecskeméret analízise: dezaggregáció (belső) ultrahang hatására*

Az ipari korom olyan általános megnevezés, amellyel a földgáz vagy kőolaj, esetleg a kettő keverékének hőbomlása útján nyert finom eloszlású szénport jelölik. A gyártási eljárástól függően a korom kémiai összetétele különböző lehet. A korom kis egyedi (elméletileg gömb alakú) szemcsékből (5-15 nm) áll, melyek egy speciális szerkezetet alkotnak (4. ábra). Ez a szerkezet a feldolgozás (például gumigyártás) során sem bomlik le. A koromban aggregátumok is kialakulnak, ezek mérete és mennyisége a feldolgozás során változik. A korom szerkezete döntően befolyásolja a gumitermékre gyakorolt hatását. A korom fajlagos felülete általában nagyon nagy (200-1000 m2/g).

A gyakorlat során vízben szuszpendált szénpor szemcseméret eloszlását határozzuk meg. Vizsgáljuk, hogy a beépített ultrahangos rendszerrel végzett ultrahangozás időtartama hogyan befolyásolja a szemcseméret eloszlást, illetve a meghatározható szemcseméreteket. A belső ultrahangozás időtartamát 0 és 10 perc között változtatjuk.

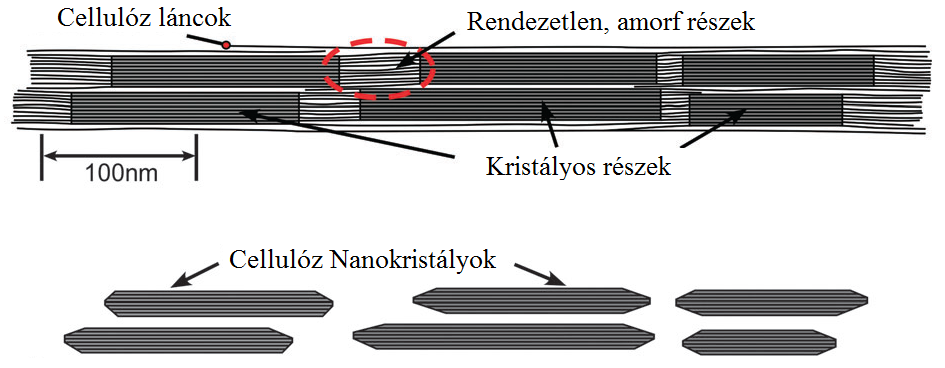


*4. ábra A korom szemcsék egyedi szerkezete (sematikus ábra)*

* + 1. *Kisfrekvenciás ultrahang (külső) hatása nanocellulóz szuszpenzió részecskeméretére*

Az olyan kinyert (top-down) 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.

A nanokristályos cellulózok (viszkerek) 5-70 nm-es szélességű, illetve 100 nm és néhány mikrométer közötti hosszúságú, pálcikaszerű cellulóz kristályokból épülnek fel (5. ábra, lent). A kristályok mérete számos tényezőtől függ, például a cellulózforrástól, a hidrolízis pontos feltételeitől és az ionerősségtől. A cellulóz viszkerek fontos jellemzője az alaki tényező (azaz a hossz és a szélesség 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 m2/g), és egyéb érdekes elektromos és optikai tulajdonságokkal rendelkezik.



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

Az NCC-t leggyakrabban kénsavas hidrolízissel állítják elő a tisztított cellulóz forrás amorf részeinek eltávolításával (5. ábra, fent). A részecskék erősen negatív töltésűek lesznek, és ennek köszönhetően a kénsavval készített NCC szuszpenziók részecskéi nagy kolloid stabilitással rendelkeznek. A kristályok mérete függ a hidrolízis időtartamától: minél hosszabb a reakcióidő, annál rövidebb kristályok keletkeznek.

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 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/…
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