

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Hrvoje Babić

***Metode određivanja veličine  
čestica***

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, 26. rujna 2012.

# SAŽETAK

## Metode određivanja veličine čestica

Metode određivanja veličine čestica sastavni su dio klasifikacije tvari i pomažu pri određivanju svojstava tvari i u konačnici njihove namjene. Budući da je tehnologija u zadnjih par desetljeća poprilično napredovala danas postoje različite metode određivanja veličine čestica. Neke od njih su sedimentacija, lasersko raspršenje, akustične metode, dinamičko raspršenje svjetla i električno očitavanje. Svaka metoda ima određene prednosti i mane u svojoj primjeni pa je prema tome i tekao put njihova daljnjeg razvijanja.

Danas najpopularnija metoda za određivanje veličine čestica je metoda laserskog raspršenja. Odlikuju ju široka primjenjivost, jednostavnost izvedbe i brzina te mogućnost analize širokog spektra veličine čestica i disperzijskih sredstava.

S druge strane, određivanje veličine čestica akustičnom spektroskopijom zanimljivo je zbog svojstva odvajanja apsorpcije od raspršenja, što je drugim metodama veoma teško postići. Pomoću ove metode moguće je odrediti veličinu čestica u koloidima i kašastim smjesama. Metoda se sastoji od širenja ultrazvučnih valova u određenom rasponu frekvencija kroz sustav čestica i preciznog mjerenja atenuacije na svakoj frekvenciji. Takav atenuacijski spektar može se pretvoriti u distribuciju veličine čestica i mjeru koncentracije dispergirane faze.

**KLJUČNE RIJEČI:** veličina čestica, laserska spektroskopija, akustična spektroskopija

## **ABSTRACT**

### **Methods for determining particle size**

Methods for determining particle size are a constituent part of substance classification and are very helpful in determination of substance properties and finally their purpose. Since technology advanced in the last few decades there are various methods for determining particle size. Some of them are sedimentation, laser diffraction, acoustic methods, light scattering and electrical sensing. Each method has certain advantages and disadvantages in its application so their development went according to it.

The most popular method for determining particle size today is laser diffraction. It is characterized by wide application, simple performance, speed and also the possibility to analyze wide range of particle sizes and disperzions.

On the other hand, determining particle size with acoustic spectroscopy is interesting because it separates absorption from scattering which is very hard to accomplish with other methods. With this method it is possible to determine particle size in colloids and slurries. The technique consists of propagating ultrasonic waves of a range of frequencies through the particulate system and accurately measuring the attenuation at each frequency. This attenuation spectrum can be converted to a particle size distribution and a measure of the concentration of the dispersed phase.

**KEY WORDS:** particle size, laser spectroscopy, acoustic spectroscopy

# SADRŽAJ

	<b>SAŽETAK</b> .....	I
	<b>ABSTRACT</b> .....	II
1.	<b>UVOD</b> .....	1
2.	<b>OPĆI DIO</b> .....	2
2.1.	METODE ODREĐIVANJA VELIČINE ČESTICA.....	2
2.1.1.	METODA ANALIZE SLIKE.....	3
2.1.2.	METODA SEDIMENTACIJE.....	4
2.1.3.	METODA PROSIJAVANJA.....	5
2.1.4.	METODA ANALIZE DIFERENCIJALNE ELEKTRIČNE POKRETLJIVOSTI (DMA).....	6
2.1.5.	METODA PODRUČJA ELEKTRIČNOG RASPOZNAVANJA ( <i>ELECTRICAL SENSING ZONE METHOD</i> ).....	7
2.1.6.	METODA USMJERENE ZRAKE ( <i>FOCUSED BEAM METHOD</i> ).....	7
2.1.7.	METODA LASERSKOG RASPRŠENJA.....	8
2.2.	POVIJEST AKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE.....	9
2.2.1.	OSNOVNI PARAMETRI AKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE.....	10
2.2.2.	FLOKULACIJA (Jaćenje) I AGREGACIJA (Udruživanje).....	12
3.	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	13
3.1	KORIŠTENE KEMIKALIJE I APARATURA.....	13
3.2.	POSTUPAK.....	13
4.	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	14
5.	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	18
6.	<b>LITERATURA</b> .....	19

## 1. UVOD

Čestice su najmanji nedjeljivi dio neke mjerljive površine koje imaju svoju površinu, oblik, gustoću, veličinu, čvrstoću i apsorpciju. Pri klasifikaciji tvari upravo je veličina čestica svojstvo na koje treba obratiti pažnju. Imajući tu činjenicu u vidu, znanstvenici su razvili različite metode za određivanje veličine čestica, tako da danas postoji znatan broj takvih metoda. Temeljile su se na mehaničkim, aerodinamičkim i hidrodinamičkim principima, no razvitak tehnologije omogućio je da se glavnina današnjih metoda bazira na interakciji čestica s elektromagnetskim valovima (svjetlom), ultrazvukom i električnim poljima.<sup>2</sup>

Zbog raznovrsnosti i širokog raspona veličina čestica nisu sve metode primjenjive i često je na jedan uzorak potrebno primijeniti više metoda. Za svaku metodu određivanja postoje standardi koji opisuju njene prednosti i nedostatke, što donekle olakšava odabir prikladne metode.

Jedna od najpopularnijih metoda za određivanje veličine čestica svakako je laserska difrakcija. Ova metoda prikladna je za sve vrste aerosola, suspenzija, emulzija i sprejeva. Trenutno je najbrža metoda s visokom pouzdanošću i jednostavnošću izvedbe. Jedna od zanimljivijih metoda je akustična spektroskopija pomoću koje je moguće određivati veličinu čestica i u koloidima i kašastim tvarima. Zasad je jedina metoda koja može razlučiti apsorpciju od raspršenja.

Cilj ovog rada je prikazati kratak razvoj određivanja veličina čestica i pobliže prikazati akustičnu spektroskopiju kao jednu od metoda određivanja na primjeru određivanja veličine čestica cementa.

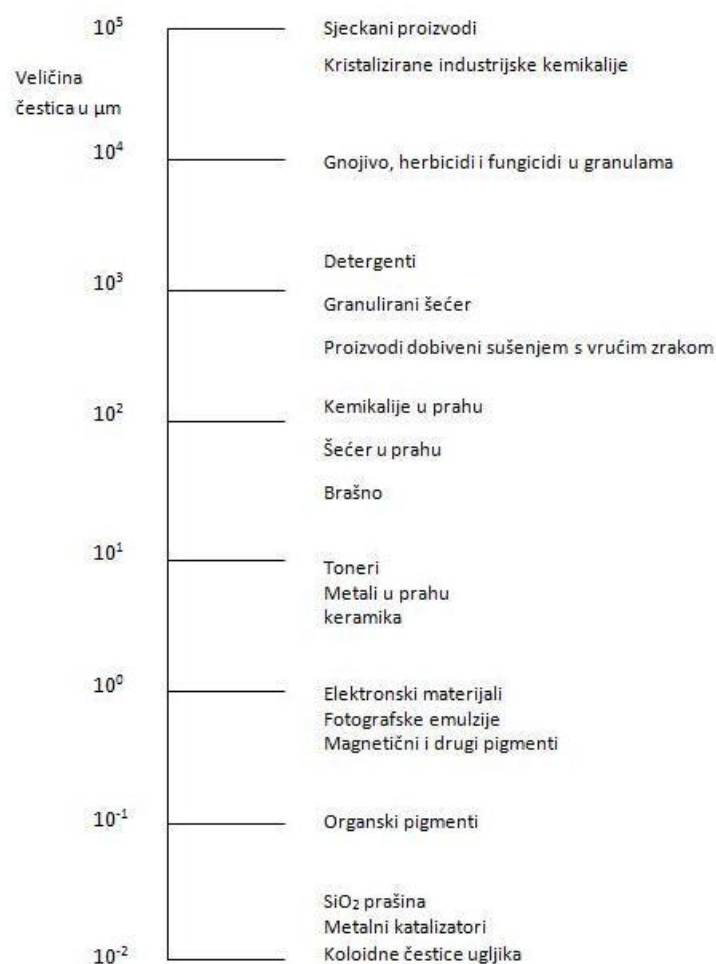
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. METODE ODREĐIVANJA VELIČINE ČESTICA

Postoje 3 osnovna načina mjerenja veličine čestica;

- Brojanje – mikroskopska analiza (SEM, optički mikroskop i dr.)
- Separacijske tehnike – prosijavanje, sedimentacija i centrifugiranje
- Makroskopske tehnike usklađivanja – akustične, laserske, rentgenska difrakcija<sup>1,9</sup>

Odabir metode ovisi o veličini čestica ispitivanog uzorka (Slika 1.).<sup>2</sup>



Slika 1. Veličina čestica za pojedine tvari

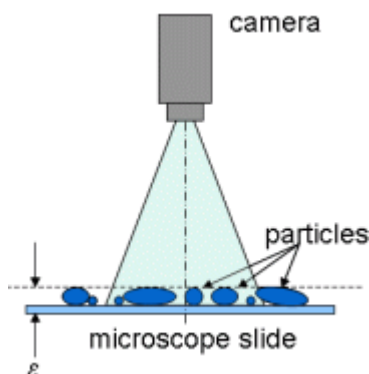
Posljednjih nekoliko godina uglavnom se za određivanje veličine čestica koriste makroskopske tehnike usklađivanja, posebice metoda raspršenja laserskih zraka i akustična

spektroskopija. Osnova ovih metoda je kvantifikacija promjena intenziteta ulazne energije (svjetlosti ili zvuka) u odnosu na izlaznu energiju. Dobro je poznato da interakcija energije s materijom može biti elastične i neelastične prirode, odnosno intenzitet izlazne energije može biti isti ili umanjen.

### 2.1.1. METODA ANALIZE SLIKE

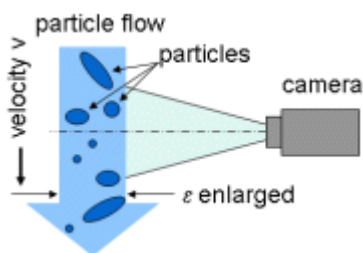
Izniman napredak u slikanju i računalnoj moći u zadnjih nekoliko godina revolucionizirali su mikroskopske metode i popularizirali ovu metodu karakteriziranja čestica. Uz veličinu, ova metoda daje i važne informacije o obliku čestice u dvije ili tri dimenzije. Razlikuju se dvije metode analize, statička i dinamička.<sup>3</sup>

Statičku analizu slike karakteriziraju čestice koje se ne miču, npr. na predmetnom stakalcu (Slika 2.). Oštrina je dobro definira što rezultira visokom rezolucijom za male čestice. Metoda je standardizirana, ali može obrađivati samo malu količinu podataka. Također, za rastavljanje čestica koje se preklapaju moraju se koristiti algoritmi što usporava cijeli proces, a ako je uzorak premalen može doći do problema u njihovom odvajanju. Komercijalni sustavi rješavaju ove probleme korištenjem velikih predmetnih stakalaca i polaganjem čestica pomoću disperzne komore. Raspon veličina koje ova metoda može pokriti ovisi samo o vrsti mikroskopa koji se koristi.



Slika 2. Shema statičke analize slike

Dinamička analiza slike snima tok čestica u pokretu što dozvoljava veću količinu uzorka. Čestice imaju proizvoljnu orijentaciju te je broj preklapajućih čestica smanjen (Slika 3.). Budući da se trenutačno za slikanje koristi vidljivo svjetlo, raspon veličina ograničen je na oko  $1\mu\text{m}$ .<sup>11</sup>



Slika 3. Shema dinamičke analize slike

## 2.1.2. METODA SEDIMENTACIJE

U gravitacijskoj sedimentacijskoj metodi određivanje veličine čestica provodi se mjerenjem brzine taloženja i promjena koncentracije u takvoj smjesi. Jednadžba koja povezuje veličinu čestice s brzinom taloženja iskazana je Stokesovim zakonom<sup>a</sup> (Jednadžba 1<sup>11</sup>),

$$x_{St} = \sqrt{18\eta u / (\rho_s - \rho_f)g} \quad (1)$$

gdje su:

- $x_{St}$  Stokesov promjer;

- $\eta$  viskoznost;

- $u$  brzina taloženja čestice pod utjecajem gravitacije;

- $\rho_s$  gustoća čestice;

- $\rho_f$  gustoća tekućine;

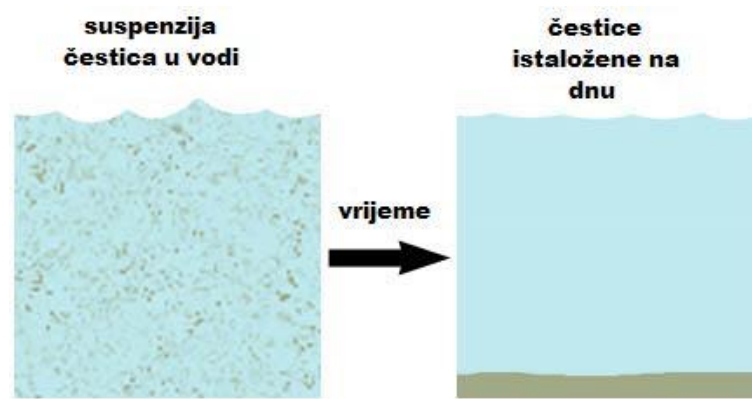
- $g$  akceleracija sile teže.<sup>11</sup>

Stokesov promjer definira se kao promjer kugle koja ima istu gustoću i brzinu kao i čestica koja se taloži u tekućini s konstantnom gustoćom i viskoznosti. Ovom se jednadžbom mogu računati brzine za čestice veće od 1  $\mu\text{m}$ , u suprotnom se provode korekcije.<sup>3</sup>

Sedimentacijska metoda određivanja veličine čestica temelji se na pretpostavci da su sve čestice u tekućini adekvatno dispergirane te da nema interakcija između čestica, tj. da one slobodno padaju na dno (Slika 4.). Da bi to bilo izvedivo, preporučuje se udio čestica u otopini manji od 0,2%.<sup>11</sup>

<sup>a</sup> Sila koja usporava kretanje tijela kroz neki fluid proporcionalna je s brzinom tijela, njegovim radijusom i viskozitetom fluida; taj zakon vrijedi samo kod relativno malih brzina gibanja tijela.



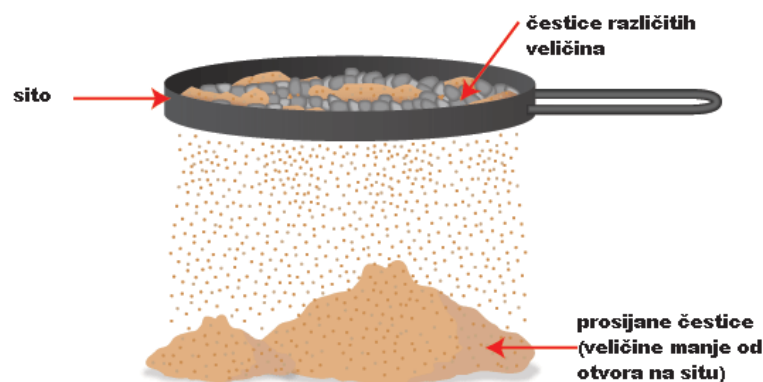


Slika 4. Prikaz sedimentacije<sup>12</sup>

Najraširenije metode korištenja sedimentacije za određivanje veličine čestica su metoda pipete i metoda hidrometra. Metodom pipete moguće je analizirati većinu krutina koje se lako dispergiraju u tekućinama, ali zahtjeva puno pripreme i vještinu izvođača. Metoda hidrometra je nešto lakše izvediva, ali ima i manju razlučivost te se često koristi u analizama tla.

### 2.1.3. METODA PROSIJAVANJA

Prosijavanje je najstarija i vjerojatno najčešća metoda određivanja veličine čestica zbog jednostavnosti opreme, analitičke procedure i koncepta. Čestice se postavljaju na sito s jednakim otvorima određene veličine kroz koje prolaze ovisno o svojoj veličini potaknute konstantnim protresanjem (Slika 5.). U analizi prosijavanjem pojavljuju se i određene poteškoće, posebice ako se radi sa sitima s mrežom od isprepletene žice. Ovisno o načinu ispreplitanja mogu se stvoriti nepravilnosti u otvorima na situ, a mreža je i podložna oštećenjima pri upotrebi.



Slika 5. Prikaz prosijavanja<sup>13</sup>

Sita se klasificiraju prema veličini mreže (broj žica po linearnoj jedinici). Mogu se proizvoditi s okruglim ili kvadratnim otvorima i s tolerancijom od  $\pm 2\mu\text{m}$ .

Prosijavanje može biti mokro i suho, ovisno o kohezivnom svojstvu čestica. U većini slučajeva dovoljno je samo vibracijsko protresanje, iako danas ima i sita koja kombiniraju više pokreta radi bolje učinkovitosti.<sup>3</sup>

#### **2.1.4. METODA ANALIZE DIFERENCIJALNE ELEKTRIČNE POKRETLJIVOSTI (DMA)**

Ova metoda koristi električno polje za klasifikaciju i analizu nabijenih čestica aerosola veličine od 1nm do 1 $\mu\text{m}$  u plinovitoj fazi. Aparatura se najčešće sastoji od četiri dijela: početnog razdjeljivača (*pre-separator*) koji limitira maksimalnu veličinu čestica, generatora čestičnog naboja (*particle charge conditioner*) koji daje česticama aerosola poznat naboj, diferencijalnog spektrometra električne pokretljivosti (*differential electrical mobility spectrometer*) koji razdvaja čestice s pokretljivošću različitom od laminarnog toka i detektora čestica aerosola (*aerosol particle detector*) koji koristi aerosolni elektrometar ili brojač kontinuiranog toka kondenziranja čestica. Čestice se nabijaju pomoću zračenja iz radioaktivnog izvora (<sup>85</sup>Kr) ili iona emitiranih iz Corona<sup>b</sup> elektrode. Pozitivni i negativni ioni u plinovitom stanju difundiraju među čestice aerosola dok se ne postigne ravnoteža među nabojima.

Električna pokretljivost  $Z$  ovisi o veličini čestice  $x$  i broju elementarnih naboja  $e$  prema (Jednadžba 2<sup>11</sup>),

$$Z(x) = \frac{p \cdot e}{3\pi\eta x} \cdot \left\{ 1 + Kn \left[ A + B e^{\frac{-C}{Kn}} \right] \right\} \quad (2)$$

gdje je:

- $p$  broj elementarnih naboja;

- $Kn$  Knudsenov broj  $2l/x$  ( $l$  je prosječan put plinovite molekule);

- $\eta$  dinamička viskoznost fluida;

- $A$ ,  $B$  i  $C$  empirijski određene numeričke konstante.<sup>11</sup>

---

<sup>b</sup> Corona izboj električno je pražnjenje nastalo ionizacijom fluida koji okružuje električno nabijeni vodič. Izboj nastaje kada je gradijent potencijala električnog polja oko vodiča dovoljno visok da stvori vodljivo područje, ali nedovoljno visok da dovede do električnog kvara.

### **2.1.5. METODA PODRUČJA ELEKTRIČNOG RASPOZNAVANJA (*ELECTRICAL SENSING ZONE METHOD*)**

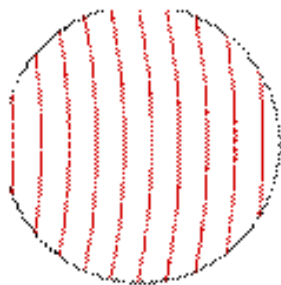
Metoda područja električnog raspoznavanja ili *Coulterov* princip broji i određuje veličinu čestica na temelju mjerenja impedancije. U početku je razvijena za brzo brojanje krvnih stanica mjerenjem promjena u električnoj vodljivosti dok stanice izložene u vodljivom fluidu prolaze kroz mali otvor. Danas preko 98% automatskih brojača stanica koristi ovu metodu.<sup>3</sup>

U ovoj metodi dobro razrijeđena i dispergirana otopina nevodljivih čestica u elektrolitu protječe kroz mali otvor (mjerno područje). Promjene u otporu između dvije elektrode na objema stranama otvora dok čestice prolaze, povezane su s volumenima čestica tako što svaka nevodljiva čestica zauzima svoj volumen istisnutog elektrolita. Zamjena u volumenu prikazuje se kao signal, visina signala tako je proporcionalna volumenu čestice. Signali se dovode do detektora gdje se broje i važu.<sup>11</sup>

Količina otopine precizno se kontrolira kako bi se sustavu omogućilo brojanje i određivanje veličine čestice za točan volumen. Nekoliko tisuća čestica tako se individualno broji i mjeri po sekundi s velikom točnošću. Metoda je limitirana rezolucijom detektora i potrebom za otapanjem čestica u elektrolitu, ali je zato neovisna o obliku, boji i gustoći čestice.

### **2.1.6. METODA USMJERENE ZRAKE (*FOCUSED BEAM METHOD*)**

Metoda usmjerene zrake bazirana je na usmjerenoj zruci svjetla, obično laseru, s fokusom koji kruži na kružnici paralelnoj površini staklenog prozora. Kada fokus pretekne česticu, reflektirano i/ili raspršeno svjetlo je zabilježeno. Fokus se kreće duž čestice u kružnim segmentima (Slika 6).



*Slika 6. Kretanje fokusa duž čestice*

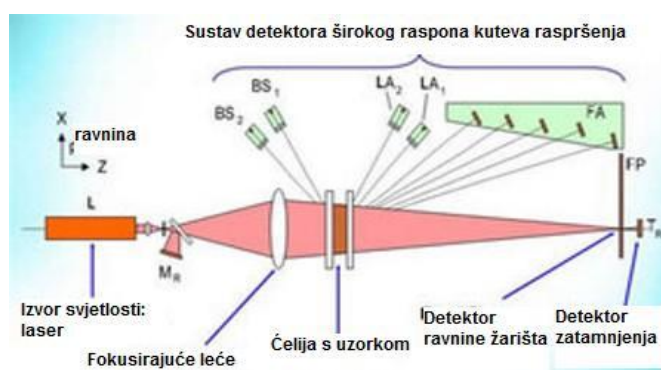
Sofisticirani algoritmi koriste se kako bi se izračunali početna i završna točka signala, tj. rubovi čestice. Duljina signala računa se iz vremenskog intervala i brzine prelaza fokusa preko čestice. Ova metoda mjeri i distribuciju duljine signala koja odgovara informaciji o obliku i veličini čestice. Često se ta informacija direktno koristi i kao otisak prsta veličine, oblika i populacije čestica.<sup>11</sup>

### 2.1.7. METODA LASERSKOG RASPRŠENJA

Laserska difrakcija ili lasersko raspršenje jedna je od najraširenijih metoda za određivanje veličine čestica. Instrumentacija potrebna za analizu uzorka jednostavna je za korištenje i poprilično atraktivna zbog mogućnosti analize širokog spektra veličina čestica i disperzijskih sredstava.

Analiza veličine čestica laserskom difrakcijom oslanja se na činjenicu da će čestice prolazeći kroz lasersku zraku raspršiti svjetlo pod kutem koji je direktno proporcionalan njihovoj veličini. Smanjenjem veličine čestica logaritamski se povećava promatrani kut raspršenja svjetlosti. Intenzitet raspršenja također ovisi o veličini čestica, smanjuje se s volumenom čestice. Veće čestice zato raspršuju svjetlost pod ostrim kutevima s višim intenzitetom, dok manje čestice raspršuju svjetlost pod širim kutem ali s niskim intenzitetom.<sup>4</sup>

Tipična aparatura za lasersku difrakciju sastoji se od lasera (izvora koherentne intenzivne svjetlosti određene valne duljine), fokusirajuće leće, ćelije s uzorkom, serije detektora za mjerenje uzorka svjetlosti na širokom rasponu kuteva (BS ili *back scattering*-detektor pozadinskog raspršenja, LA ili *light absorption*-detektor apsorpcije svjetlosti) i neke vrste sistema za prezentaciju uzorka koji osigurava prolazak uzorka kroz lasersku zraku u vidu homogene struje čestica u poznatom stanju disperzije (Slika 7.).<sup>6</sup>



Slika 7. Shema aparature za lasersku difrakciju

Prednosti laserske difrakcije su fleksibilnost, mogućnost neprestane reprodukcije, jednostavnost, širok raspon mjerenja, primjena na suhe i vlažne uzorke i brzina dobivanja rezultata. Metoda nije destruktivna, nije invazivna te nema potrebe za vanjskom kalibracijom uređaja.<sup>8,10</sup>

## 2.2. POVIJEST AKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE

Prvi počeci razvoja teorije zvuka počinju sa Sir Isaac Newtonom, točnije njegovim izračunom brzine zvuka. U početku je Newton pretpostavio da se zvuk širi pri konstantnoj temperaturi (izotermno), pretpostavku je ispravio Laplace pokazavši adijabatsku prirodu širenja zvuka. Daljnja istraživanja zvuka su se svodila na pojednostavljivanja prirode zvuka kao jednostavnog vala čime se objašnjavala valna teorija. S novim saznanjima u području zvuka objašnjavana su druga valna gibanja, poput svjetla. U objašnjenju valne prirode svjetla zvukom se služio i Tyndal.<sup>1</sup>

Rayleigh u svomu djelu, *Teorija zvuka*, kao primjer valnog gibanja opisuje zvuk. Njegova teorija raspršenja prilagođena je i razvijana pretežito za zvuk, a u puno manjem opsegu za svjetlost.<sup>5</sup>

Krajem devetnaestog stoljeća zvuk i svjetlost nastavljaju različitim putem zbog usmjeravanja znanstvenika na fizikalnu srž samih pojava, a ne toliko na njihovu zajedničku valnu prirodu.

Pri istraživanju koloida svjetlost je imala važnu ulogu od početaka prvih mikroskopskih promatranja Brownovog gibanja i elektroforetičnih mjerenja. Sredinom dvadesetog stoljeća i pojavom metode laserske difrakcije pridaje se veća pažnja metodama koje koriste svjetlost za određivanje veličine čestica.

Za usporedbu, zvuk je ostao nepoznat u znanosti o koloidima, unatoč primjeni na području akustike fluidima koji su u biti bili koloidi. Cilj tih istraživanja je bio proširivanje znanja o akustici, ne o koloidima. Iako se akustika nije koristila specifično za kolide bila je moćan alat za druge svrhe. Korištena je u istraživanju struktura čistih tekućina i prirodi reakcija u tekućinama.<sup>1</sup>

Prva korištenja ultrazvuka u koloidnim istraživanjima započela su s elektroakustikom, koja je kudikamo kompliciranija od tradicionalne akustike. Rana

istraživanja elektroakustike započela su u 50-tim i 60-tim godinama, a komercijalni akustični i elektroakustični instrumenti dostupni su od početka 90-tih.<sup>1</sup>

### 2.2.1. OSNOVNI PARAMETRI AKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE

Akustična spektroskopija je metoda zasnovana na prolasku ultrazvuka kroz medij, slično kao i elektroakustika. Razlika među njima je razina kompleksnosti. Dok se smatra da je akustika jednostavnija jer razmatra sam mehanički stres; brzinu zvuka i koeficijent prigušenja, elektroakustika razmatra dva polja: mehaničko i električno. Mjerenje istih daje jačinu i fazu elektroakustičnog signala.<sup>1</sup>

Pri ultrazvučnom mjerenju tekućine mogu se koristiti četiri parametra:

1. brzina zvuka
2. koeficijent prigušenja ( pri više frekvencija )
3. jačina elektroakustičnog signala
4. faza elektroakustičnog signala

S dobivenim podacima, ovisno o definiranosti sustava prije mjerenja, možemo sustav karakterizirati kao homogeni medij<sup>c</sup> nepoznatih viskoznoelastičnih svojstava. Tada ultrazvučna metoda omogućava računanje slijedećih parametara:

- Longitudinalna viskoznost unutar raspona frekvencija 1-100 MHz
- Longitudinalni viskozni modul  $G''$
- Ukupna viskoznost za Newtonovske fluide
- Elastični longitudinalni modul  $G'$
- Stlačivost
- Provjera Newtonovskog fluida u rasponu megahertza
- Izoelektrična točka, raspon nestabilnosti agregacije
- Optimalna količina surfaktanta

---

<sup>c</sup> Sustav može biti heterogen i veoma složen no ne sprječava primjenu homogenog moda u njegovom opisivanju. Kao primjer može poslužiti mlijeko, koje se uzima kao homogena tekućina akoe se ignorira da je zapravo skup masti proteina i šećera u vodi. U osnovi svaki tekući sustav je moguće modelirati u homogeni ili heterogeni sustav.

- Volumni udio dispergirane faze iz brzine zvuka
- Kinetika otapanja / kristalizacije
- Kinetika taloženja
- Potvrda prisutnosti velikih čestica u mutnim sustavima<sup>1</sup>

Sustav se može modelirati u homogeni sustav te izračunati gore navedene parametre, tada se može kao naknadni korak sustav modelirati kao heterogeni<sup>d</sup> da bi iz istih osnovnih podataka izlučen novi set parametara:

- Raspodjela veličine čvrstih čestica poznate gustoće
- Raspodjela veličine mekih čestica (kapljica) kada je poznat toplinski koeficijent ekspanzije
- Volumni udio čvrstih tvari u submikrometarskom rasponu
- Hook-ov parametar za čestične veze u strukturiranim sistemima
- Mikroviskoznost
- $\xi$ -potencijal u granulama
- površinska provodljivost
- Debye-va duljina pri poznatoj provodljivosti
- Veličina iona pomoću kompresibilnosti u vodenim otopinama
- Veličina iona pomoću elektroakustike u vodenim i nevodenim otopinama
- Električni naboj makromolekula
- Poroznost, veličina pora i  $\xi$ -potencijal u poroznim tijelima
- Svojstva taloga<sup>1</sup>

Velika prednost metoda temeljenih na ultrazvuku jest mogućnost analiziranja mutnih i poroznih sustava. Time sama priprava uzoraka postaje mnogo jednostavnija, pogotovo u emulzijama i koncentriranim disperzijama.

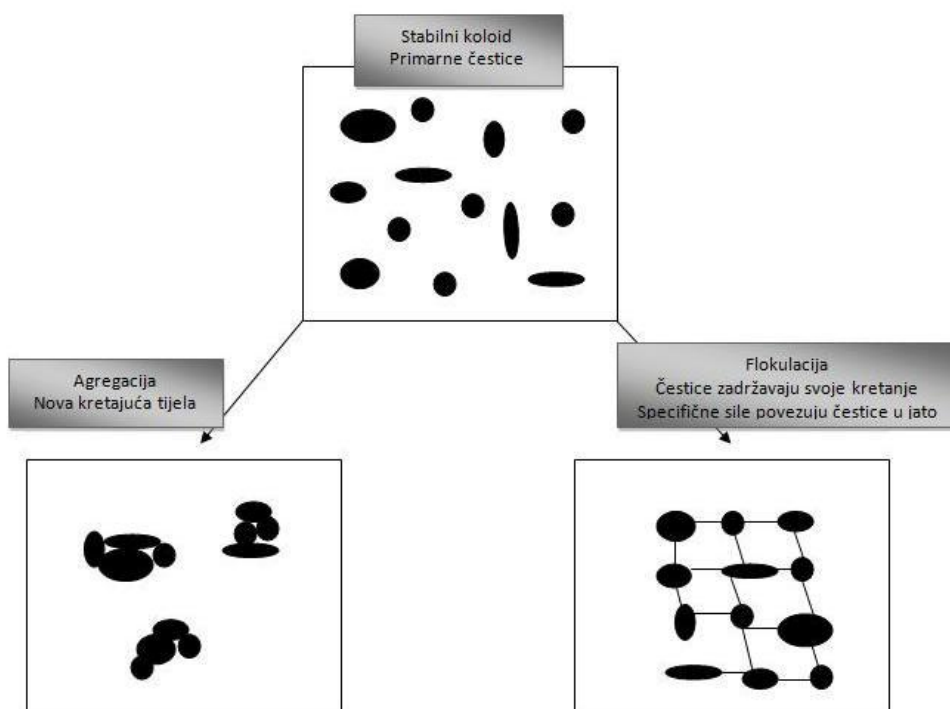
---

<sup>d</sup> Primjena heterogenog modela zahtijeva prijetodno znanje o volumnom udjelu raspršene faze. Parametar se u posebnim slučajevima može dobiti iz neobrađenih podataka, no za vjerodostojne rezultate parametar se treba unijeti kao ranije znani podatak.

## 2.2.2. FLOKULACIJA (Jaćenje) I AGREGACIJA (Udruživanje)

Flokulacija jest proces, u samom koloidu, u kojemu čestice zadržavaju određeni dio svojeg nezavisnog gibanja. Raspodjela veličina čestica ostaje ista prvotnome, stabilnom sistemu, no čestice su sada vezane slabim kemijsko koloidnim silama.

Kada se prvotne čestice koloida međusobno povezuju u krute nakupine taj proces nazivamo okupljanje (agregacija). Same nakupine se smatraju novim, većim česticama koje se u tekućini pod pritiskom gibaju kao krute tvari (Slika 8.).<sup>1</sup>



Slika 8. Prikaz razlike između flokulacije i agregacije



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

Za izvođenje eksperimentalnog dijela ovoga rada uzeta je određena količina portland cementa kojoj je određena veličina čestica pomoću akustičnog spektrometra. Uzorci cementa uzeti su od istog proizvođača i uzorkovani iz istog pakiranja. Prvi uzorak portland cementa nije tretiran te mu je određena veličina čestica, dok je drugi uzorak dodatno usitnjen u keramičkom tarioniku u smjesi s acetonom te mu je nakon toga određena veličina čestica. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.

#### **3.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE I APARATURA**

Pri određivanju veličine čestica korišten je akustični spektrometar (DT 1200, Dispersion Technology Inc., Bedford Hills, NY).

Od kemikalija, za izvođenje eksperimentalnog dijela, bili su potrebni samo uzorci cementa i aceton kao disperzno sredstvo.

#### **3.2. POSTUPAK**

Za određivanje veličine čestica potrebno je bilo u operativni program spektrometra unijeti konstante koje definiraju uzorak i disperzijsko sredstvo (gustoća, viskoznost, dielektrična konstanta i brzina zvuka).

10 g uzorka cementa, gustoće  $3,15\text{g/cm}^3$  pomiješano je s 120 ml acetona. Smjesa je miješana u magnetskoj mješalici te prenesena u komoru instrumenta. Nakon određivanja veličine čestica cementa, cement je odfiltriran i aparat je očišćen.

Drugi uzorak cementa od 10 g je pomiješan s acetonom i ostavljen u eksikatoru na kratko vrijeme. Uzorak cementa samljeven u tarioniku pomiješan je s acetonom i određena mu je veličina čestica.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Pri interakciji ultrazvuka s česticom dolazi do raspršenja zvuka i apsorpcije zvuka. Akustični spektrometar mjeri intenzitet izlazne energije, odnosno količinu energije koju je sustav atenuirao (zadržao). Atenuacija energije zvuka na pojedinačnoj čestici proporcionalna je s masom ili volumenom čestice.

U radu je kao dispergirana tvar korišten cement kao smjesa više tvari. Zadatak je bio provjeriti kakav utjecaj na veličinu čestica cementa ima tretiranje (tretiranje ili usitnjavanje cementa mora se provesti u tekućem mediju kako ne bi došlo kemijskih reakcija u čvrstom stanju, odnosno faznih transformacija cementnih faza<sup>7</sup>). Kao disperzno sredstvo korišten je aceton zbog pretpostavke da neće reagirati s česticama cementa.

Precizno definiranje parametara za cement i aceton potrebno je kako bi dobili što preciznije rezultate, tj. kako bi greška u mjerenjima bila što manja. Parametri korišteni za definiranje cementa i acetona pri sobnoj temperaturi navedeni su u Tablici 1.

*Tablica 1. Parametri za definiranje cementa i acetona*

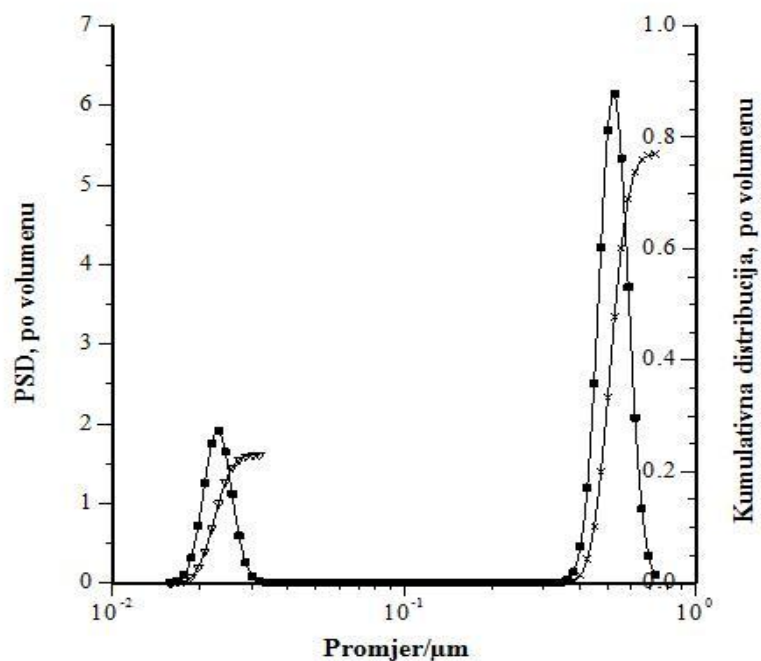
	CEMENT	ACETON
Gustoća	830-1650 kg/m <sup>3</sup>	784,58 kg/m <sup>3</sup>
Viskoznost	/	0,3311 mPas
Dielektrična konstanta	2,5-2,6	20,7
Brzina zvuka	/	1174 m/s

Prema dobivenim rezultatima mjerenja uzoraka cementa, vidljiva je promjena u distribuciji čestica pri tretiranome i netretiranome cementu.

Netretirani cement ima bimodalnu raspodjelu<sup>e</sup>, pri čemu je vidljivo da se 80% čestica nalazi u rasponu veličina od 0,4 do 0,75 $\mu$ m (  $d_{50}$ =0.575  $\mu$ m ) dok se ostalih 20% čestica nalazi u rasponu od 0,015 do 0,030  $\mu$ m (  $d_{50}$ =0.020  $\mu$ m ) (Slika 9.a).

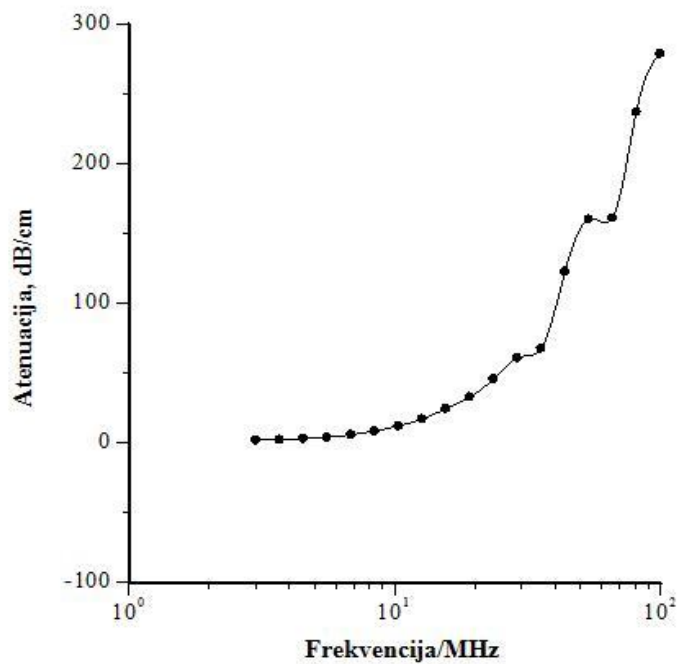
---

<sup>e</sup> Bimodalna raspodjela je vrsta kontinuirane raspodjele sa dva pika. Pikovi prikazuju normalnu raspodjelu, ali svaki ima svoju srednju vrijednost i standardnu devijaciju.



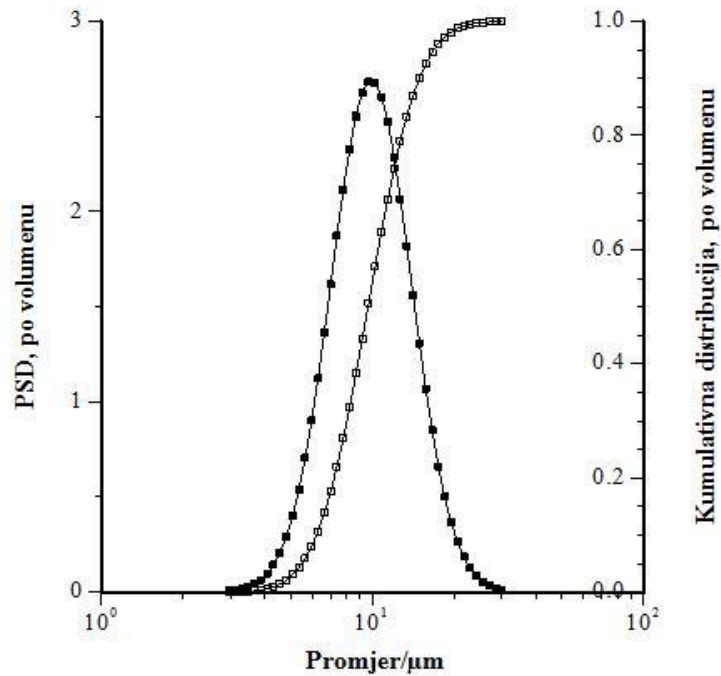
Slika 9.a. Kumulativna distribucija veličine čestica za netretirani cement

Bimodalna raspodjela izračunata je pomoću atenuacijskog spektra prikazanoga na slici 9.b .

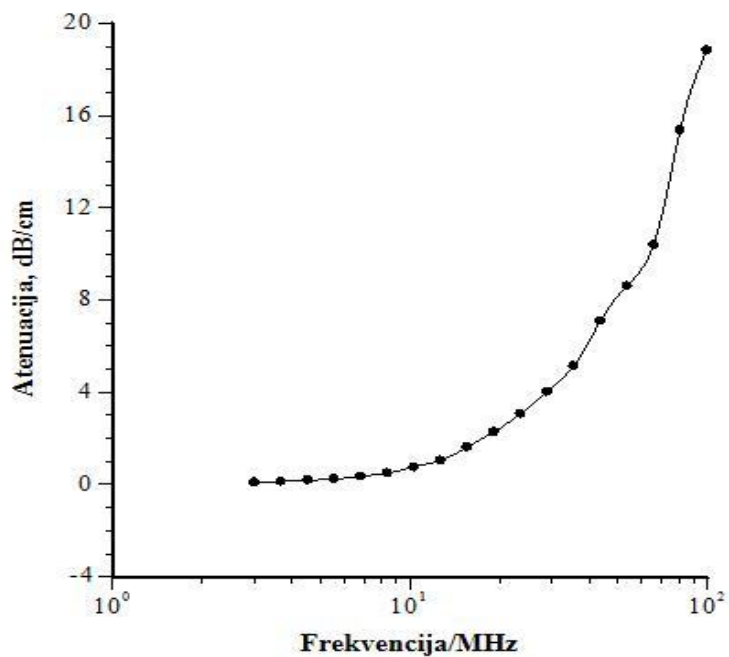


Slika 9.b. Atenuacijski spektar za netretirani cement

Tretirani cementi ima unimodalnu raspodjelu, čestice su veličine u rasponu od 3.5 do 28.5  $\mu\text{m}$  (  $d_{50}= 10.020 \mu\text{m}$  ) (Slika 10.a). Raspodjela je računata prema rezultatima dobivenim iz atenuacijske krivulje (Slika 10.b).



Slika 10.a. Raspodjela veličine čestica za tretirani cement



Slika 10.b. Atenuacijski spektar za tretirani cement

Izračunati su i faktori pouzdanosti rezultata (R) koji zapravo prikazuju odstupanja eksperimentalno dobivenih podataka od teoretskih podataka. R vrijednost za netretirani cement iznosi 6,7% a za tretirani 13,6%.

Iz priloženih rezultata vidljiva je velika razlika između veličina čestica tretiranog i netretiranoga uzroka. Očekivano je da razlika bude zanemariva jer je predviđeno da nema interakcija između dispergirane faze (cement) i disperganta (acetona), te da neće doći do agregacije ili flokulacije.

Prema tome može se doći do sljedećeg zaključka:

1. Dispergirana tvar (cement) je pri dodatku acetona počela agregirati i stvarati nakupine.
2. Dispergirana tvar je reagirala s mogućim tragovima vode u acetonu i stvorila nakupine
3. Elektronička greška ili nedovoljna definiranost disperganta ili dispergirane faze zbog unošenja teoretskih podataka.

## ZAKLJUČAK

Akustična spektroskopija, kao relativno nova metoda, pokazuje se kao vrijedan dodatak tradicionalnim metodama u proučavanju veličine čestica uzorka. Korištenjem akustične spektroskopije dobivamo podatke relevantne, te ju možemo koristiti usporedo s ostalim metodama. Primjena akustične spektroskopije jest u obradi koloida i koloidnih čestica, u čemu se iskazala kao pouzdana i brza metoda.

Prednost akustične spektroskopije jest u mogućnosti obrade mutnih i poroznih faza. Uz prednosti akustične spektroskopije dolaze i nedostaci.

U samome korištenju metode od velika važnosti jest priprema uzorka da bi se onemogućila greška, nadalje pravilno definiranje disperganta i dispergirane faze također smanjuje mogućnosti greške, kao i odabir disperganta koji neće reagirati niti bilo kako utjecati na sam uzorak.

Ovim radom pokazano je da aceton nije dobro sredstvo za tretiranje cementa. Najvjerojatnije je do pogreške došlo uslijed sedimentacije velikih čestica cementa u komori instrumenta što se može poboljšati promjenom tekućeg sastava zbog viskoznosti (npr. korištenjem etilen-glikola umjesto acetona). Nadalje ostaje mogućnost pogreške i zbog nemogućnosti točnijeg definiranja svojstava cementa i acetona u uporabljenom programskom sučelju.

Time zaključujem da se akustična spektroskopija može uspješno koristiti za dobivanje referentnih podataka o svojstvima koloida, te komplementiranjem drugim metodama dati potpuniju sliku.

## LITERATURA

1. A. S. Dukhin, P. J. Goetz, *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies Using Ultrasound*, Elsevier 2010.
2. T. Allen, *Particle Size Measurement*, Chapman & Hall 1997.
3. James P. M. Syvitski, *Principles, Methods and Applications of Particle Size Analysis*, Cambridge University Press 2007.
4. A. Jillavenkatesa, S. J. Dapkunas, Lin-Sien Lum, *Particle Size Characterization*, NIST Special Publication 960-1, 2001.
5. Lord Rayleigh, *The Theory of Sound*, vol.2, Macmillan and Co, NY, 1896.
6. B. Chu, *Laser Light scattering: Basic Principles and Practice*. Academic Press 1992.
7. H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London 1990.
8. <http://www.chemeurope.com/en/whitepapers/61205/measuring-particle-size-using-modern-laser-diffraction-techniques.html>
9. [http://www.scitopics.com/Particle\\_size\\_measurement.html](http://www.scitopics.com/Particle_size_measurement.html)
10. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1528>
11. [http://www.sympatec.com/EN/Science/Characterisation/10\\_ParticleSizeMeasurement.html](http://www.sympatec.com/EN/Science/Characterisation/10_ParticleSizeMeasurement.html)
12. <http://www.sswm.info/sites/default/files/toolbox/CASIDAY%20ET%20AL%201999%20Sedimentation.jpg>
13. <http://www.a7bash.com/vb/imgcache/2/123alsh3er.gif>