

Andrzej Baliński

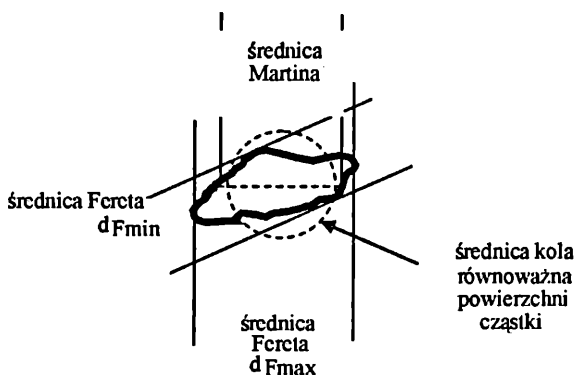
## Analiza wielkości cząstek\*

Temat może sprawiać wrażenie banalnego, szczególnie jeżeli zadamy sobie pytanie, co oznacza pojęcie „wielkość cząstki?” Odpowiedź wydaje się prosta, ale po zastanowieniu się dochodzimy do wniosku, że nie ma jednoznacznej odpowiedzi na to pytanie. Zjawisko dyspersji i czynnik kształtu sprawiają, że analiza ziarnistości staje się problemem o wiele bardziej skomplikowanym, niżby się to mogło wydawać na początku.

Problem jednoznacznego opisu wielkości cząstek istniał zawsze, ale nie przywiązywano do niego większego znaczenia. Sytuacja zaczęła się radykalnie zmieniać, gdy koniecznością stało się ocenianie wielkości cząstek o wymiarach znacznie mniejszych niż 0,02 mm. Rozwój aparatury pomiarowej i metod pomiarowych umożliwił bowiem ocenę nie tylko makrostruktury, ale także nanostruktury, a tym samym możliwość ingerencji we właściwości użytkowe wielu materiałów, a szczególnie tych, które składają się z cząstek o wymiarach koloidalnych. Powstaje zatem pytanie, jak określić średnią wielkość cząstki ze zbioru kilku lub kilkunastu milionów cząstek, używając do tego jednego wymiaru charakterystycznego. W przypadku niewielkiej liczności cząstek zadanie to jest stosunkowo proste – może to być średnia średnica Martina, minimalna lub maksymalna średnia średnica Fereta, czy też średnia średnica równoważna powierzchni cząstek danego zbioru (rys. 1).

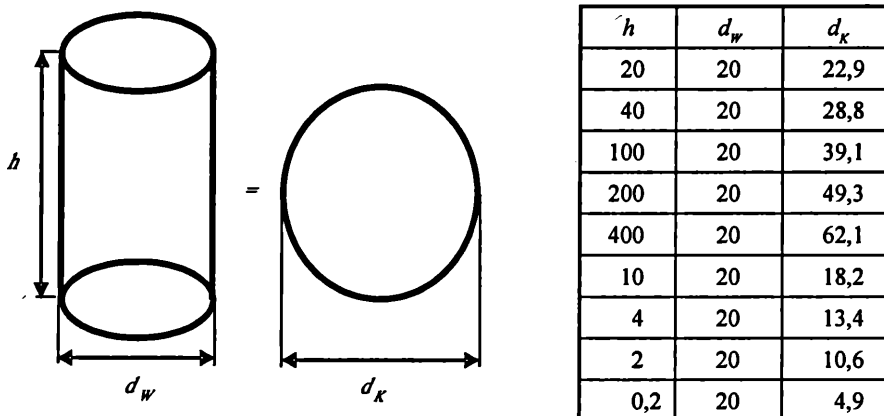
Problem zaczyna się komplikować w przypadku rozpatrywania bardzo licznych zbiorów cząstek o złożonych kształtach. Ze względu na to, że jedyną bryłą, którą można opisać jedną liczbą jest kula, opracowano teorię kuli o średnicy równoważnej (rys. 2) [1, 2]. Takie rozwiązanie stosowane w metodach pomiarowych implikuje jednak konieczność jednoznacznego określenia, jaką właściwość cząstki reprezentuje jej określona średnica równoważna kuli. Może to być kula o średnicy równoważnej maksymalnemu lub minimalnemu wymiarowi cząstki, kula o identycznej masie, objętości lub powierzchni cząstki, kula przechodząca przez to samo oczko sita, czy

\* Tekst złożono do druku 26 września 2005 roku.



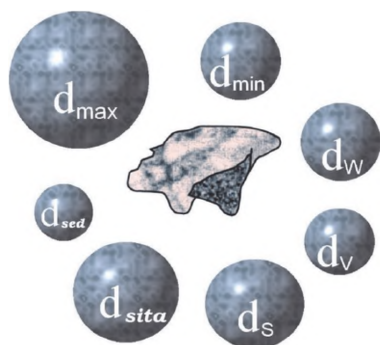
Rys. 1. Różne metody określenia średnicy cząstki

też kula o takiej samej szybkości sedymentacji co badana cząstka. Można zatem stwierdzić, że różne metody pomiarowe dają różne średnie średnice kul równoważnych (rys. 3). Każda z tych metod jest właściwa, ale interpretacja wyników pomiaru średniej średnicy cząstki wymaga jednoznacznego określenia rodzaju stosowanej metody.



Rys. 2. Kula jest jedyną bryłą, którą można opisać jedną liczbą. Masę cząstki można przyrównać do masy kuli równoważnej i wyznaczyć jednoznacznie średnicę kuli o masie równej masie cząstki

Wiadomo już, że skoro zachodzi potrzeba porównywania różnych metod pomiarowych, wymiary standardowe muszą odnosić się do kuli. Żadna z tych metod nie jest zła, każda jest na swój sposób prawidłowa, jednak każda z nich mierzy inną własność cząstki. Oznacza to, że nie istnieje coś takiego jak standard wielkości cząstki. Można jednak wprowadzić pojęcie „standardowego wymiaru cząstki dla określonej techniki pomiarowej”.



- $d_{max}$  – kula o identycznym wymiarze maksymalnym  
 $d_{min}$  – kula o identycznym wymiarze minimalnym  
 $d_w$  – kula o identycznej masie  
 $d_s$  – kula o identycznej powierzchni  
 $d_v$  – kula o identycznej objętości  
 $d_{sita}$  – kula przechodząca przez to samo oczko sita  
 $d_{sed}$  – kula o tej samej szybkości sedimentacji

Rys. 3. Kule o identycznych średnicach równoważnych mierzonemu parametrowi cząstki

Dla zagadnień związanych z katalizą, ograniczeniem ilości spoiw oraz wszelkich innych, dla których powierzchnia cząstek jest najistotniejsza, korzystne będzie porównanie równoważnych kul pod względem ich powierzchni. W przypadku rozwiązywania zagadnień chemicznych, interesująca będzie masa cząstek i ich porównanie pod względem masy.

Jak widać, każda z metod pomiarowych daje różne wartości średniej średnicy, gdyż opiera się na pomiarze odmiennych właściwości cząstek. Nieskończona ilość „poprawnych odpowiedzi” wywołuje spory zamęt.

W badaniach wielkości cząstek przyjęto następujące średnie, w których  $d$  jest średnicą pojedynczej cząstki, natomiast  $n$  jest liczbą cząstek [1]:

1.  $D[1,0] = \Sigma d/n$       średnia długości (stosowana np. w badaniach mikroskopowych).
2.  $D[2,0] = [(\Sigma d^2/n)]^{1/2}$       średnia powierzchni (stosowana np. w analizatorach powierzchni).
3.  $D[3,0] = [(\Sigma d^3/n)]^{1/3}$       średnia objętości VMD lub średni wymiar masowy (stosowana np. w licznikach Coultera).
4.  $D[2,1] = \Sigma d^2/\Sigma d$       średnia powierzchni w stosunku do długości.
5.  $D[3,1] = [(\Sigma d^3/\Sigma d)]^{1/2}$       kula równoważna pod względem średnicy.
6.  $D[3,2] = \Sigma d^3/\Sigma d^2$       kula równoważna pod względem powierzchni (średnica Sautera SMD).
7.  $D[4,3] = \Sigma d^4/\Sigma d^3$       kula równoważna pod względem objętości lub masy (stosowana np. w dyfrakcji laserowej).

Zachodzi pytanie, czy można dowolnie przekształcać średnie wymiary cząstek. Operacja matematyczna jest prosta, ale konsekwencje takiego przekształcenia mogą być bardzo niekorzystne dla dokładności uzyskanych wyników. Przykładem może być przekształcenie wymiaru  $D[1,0]$ , czyli wymiaru uzyskiwanego metodą mikroskopową, na wymiar średniej  $D[3,0]$ , czyli wymiar odniesiony do masy lub objętości. W przypadku takiego przekształcenia błąd może wynosić około 18%. Jeżeli jednak średnią opartą na objętości, określoną z odtwarzalnością do +/- 0,5%, przekształcimy na średnią odniesioną do ilości, to uzyskany błąd będzie mniejszy niż 1%.

Analizując najbardziej popularne metody pomiaru wielkości cząstek, można stwierdzić, że:

**Analiza sitowa** jest metodą bardzo starą, tanią i nadal użyteczną dla pomiaru dużych cząstek o minimalnej średnicy rzędu kilku setnych milimetra. W metodzie dokonuje się pomiaru drugiego co do wielkości wymiaru cząstki. Im dłużej trwa czas pomiaru, tym uzyskuje się mniejsze wartości wielkości cząstek. Pomiar wielkości cząstek mniejszych od około 38  $\mu\text{m}$  jest bardzo utrudniony.

**Analiza mikroskopowa** pozwala na bezpośrednią obserwację cząstek. Umożliwia ocenę dyspersji i aglomeracji układu. Warto zauważyć, że 1 g cząstek o wymiarach 10  $\mu\text{m}$  i gęstości  $\rho = 2,5$  zawiera  $760 \cdot 10^6$  cząstek. Nie jest zatem możliwe przebadanie wszystkich cząstek. Jeżeli jest badany rozkład wagowy cząstek, pominięcie lub przeoczenie 1 cząstki o wielkości 10  $\mu\text{m}$  daje ten sam skutek co przeoczenie 1000 cząstek o wielkości 1  $\mu\text{m}$ . Pojawia się problem, który wymiar cząstki mierzy my. Istnieje realne ryzyko pojawienia się próbki niereprezentatywnej.

**Analiza sedymentacyjna.** Zasada pomiaru oparta na prawie Stockesa określającego prędkość końcową opadania cząstki  $U_s$ :

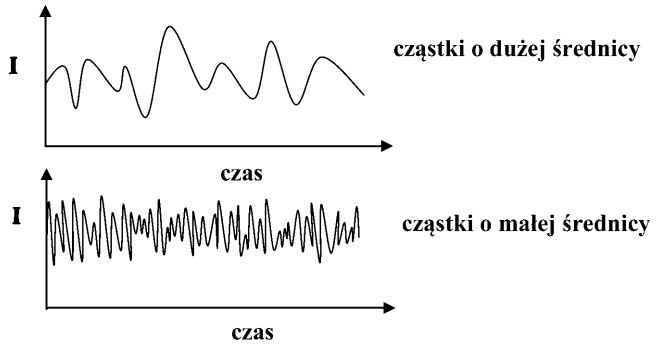
$$U_s = \frac{(\rho_{\text{cząstki}} - \rho_{\text{płynu}}) D_{\text{Stockesa}}^2 g_{\text{ziemskie}}}{18 \eta}$$

Stosowana dla cząstek o wymiarach 2÷50  $\mu\text{m}$ , ale zaniża wyniki. Rezultatem pomiaru jest średnica Stockesa, która nie jest średnią wagową  $D$  [4, 3], a wynika z porównania prędkości opadania cząstki z prędkością opadania kulki. W przypadku pomiaru przeprowadzanego dla cząstek o kształcie tarczek (np. kaolin) występują duże odchylenia od ich rzeczywistych wymiarów. Jeżeli cząstki są małe, zachodzą dwa rywalizujące procesy: osiadanie grawitacyjne i stochastyczne ruchy Browna. Dla cząstek o wymiarach nieco poniżej 2  $\mu\text{m}$  błąd pomiaru wynosi około 20%, a dla cząstek o wymiarach około 0,5  $\mu\text{m}$  błędy pomiaru przekraczają nawet 100%.

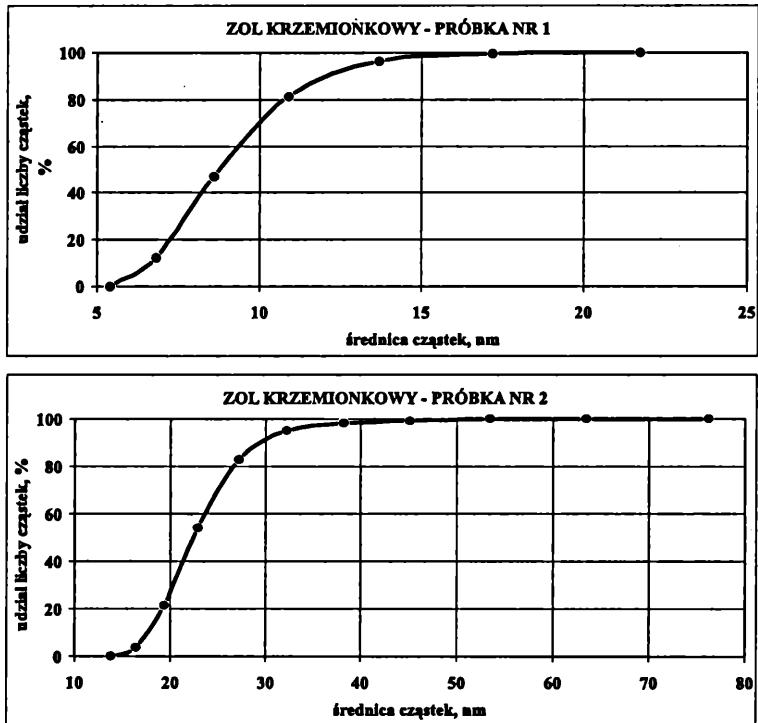
**Electrozone Sensing (licznik Coultera)** jest metodą stosowaną do pomiaru cząstek o rozmiarach poniżej 2  $\mu\text{m}$ . Metoda została opracowana do pomiaru wielkości krwinek będących monomodalną zawiesiną w elektrolicie. Występują trudności w pomiarze wielkości cząstek emulsji oraz cząstek organicznych (np. żywic syntetycznych). Istnieje konieczność stosowania wzorców kalibracyjnych, które mogą zmieniać wielkość cząstek w wodzie i elektrolicie. Pomiar wielkości cząstek porowatych obarczony jest dużym błędem pomiarowym.

**Spektroskopia z korelacją fotonową (PCS)** umożliwia pomiar wielkości cząstek od 5 nm do 5000 nm [1, 2, 3, 4]. Dokonywany jest pomiar intensywności rozpraszania światła laserowego na powierzchni cząstek i ocena wielkości cząstek (rys. 4). Teoria Mie umożliwia transformację tego rozkładu na objętość cząstek, a następnie na ich liczbę. Metoda doskonała w przypadku sferycznego i zbliżonego do niego kształtu cząstek, rozkładów monomodalnych o małej polidispersyjności. Trudności interpretacji wyników związane są z zanieczyszczeniami badanej próbki oraz z ruchami konwekcyjnymi zaburzającymi stochastyczne ruchy Browna. Na rysunku 5 przed-

stawiono przykładowy rozkład liczby koloidalnych cząstek o różnych ekwiwalentnych średnich średnicach w dwóch rodzajach zolu krzemionkowego.



Rys. 4. Fluktuacje intensywności rozpraszania  $I$  światła o długości fali  $\lambda$ , rozproszonego na powierzchni cząstek o różnych średnicach  $d$  ( $I \sim d^6$   $I \sim 1/\lambda^4$ )



Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek o kształtach kul ekwiwalentnych (D[4,3]) przeprowadzony metodą spektroskopii z korelacją fotonową (PCS)

## Bibliografia

- [1] Rawle A., *The importance of particle size and zeta potential*, Wydaw. Malvern Instruments, Anglia 1997
- [2] Baliński A., *Wybrane zagadnienia technologii mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi. Struktura uwodnionego krzemianu sodu i jej wpływ na wiązanie mas formierskich*, Wydaw. Instytut Odlewnictwa, Kraków 2000
- [3] Rawle A., *PCS in 30 minutes*, Malvern Instruments, Anglia 1996
- [4] *PCS Applications Training Manual, part 5: Zeta Potential Theory*, Wydaw. Malvern Instruments, Anglia 1998

## Particle size analysis

### Summary

The article is a discussion paper. It introduces problems connected with the estimation of the size of particles which occur as the solid phase in different arrangements, also colloidal. The paper describes basic advantages and disadvantages of the practical methods used for the measurement of the particle size.

Key words: size of particles, measurement methods