Određivanje naboja i veličine čestica akustičnom spektroskopijom

Marčinko, Tajana

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:383247

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Tajana Marčinko

Određivanje naboja i veličine čestica akustičnom spektroskopijom

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Berislav Marković

Osijek, 2015.

Sažetak

Ovaj rad opisuje metode određivanja veličine i naboja čestica u disperznim sustavima, posebno onima u kojima su čestice disperzne faze koloidne veličine. Detaljno je opisana primjena ultrazvuka u te svrhe kao i temelji akustične spektroskopije. Tom suvremenom metodom određena je veličina i raspodjela veličine čestica tri različita uzorka titanijevog dioksida, TiO_2. Jedan od tih uzoraka očito je namijenjen primjeni u proizvodnji sredstava za sunčanje dok je drugi primjenjiv u proizvodnji boja (čestice su veće). Treći uzorak je pokazao gotovo monodisperzne čestice nanometarske veličine (31 nm) i svakako je namijenjen za neke specijalne namjene. Izmjerena je i promjena zeta potencijala čestica s promjenom pH. Uočena je promjena karakteristična za okside metala: pozitivan zeta potencija pri niskim i negativan pri visokim vrijednostima pH.

Ključne riječi: veličina čestica, zeta potencijal, akustična spektroskopija, titanijev dioksid

Abstract

This work describes various techniques for particle size and particle charge determination in disperse systems, particularly in those where particles are colloidal in size. The application of ultrasound for these purpose is described in details as well as the fundamentals of Acoustic Spectroscopy. By using this modern technique, particle sizes and distributions of three different titania samples were determined. One of them is clearly used in preparation of sunscreens while the other for applications in paints (particles are much larger and size distribution is wider). The third samples exhibited almost monodispersed nanosized particles (31 nm) and it is undoubtedly prepared for some special applications. The variation of zeta-potential with change in pH was also determined. As usual for metal oxide particles, zeta potential is positive at low pH values and negative at higher (iep is at pH 2.5).

Key words: particle size, zeta-potential, acoustic spectroscopy, titania

Sadržaj

1. Uvod 4
2. Literaturni pregled 5
   2.1. Metode određivanja veličine i naboja čestica 5
   2.2. Akustična spektroskopija 11
      2.3.2. Akustika i ultrazvuk 11
      2.3.3. Ultrazvučna atenuacija 13
      2.3.4. Transmisijski pristup 15
   2.3. Titanijev dioksid, TiO_2 19
3. Eksperimentalni dio 20
   3.1. Priprema suspenzija 20
      3.1.1. Priprema otopine kalijevog klorida, KCl 20
4. Rezultati i rasprava 21
   4.1. Veličina čestica titanijevih oksida 21
      4.1.1. Uzorak 1 21
      4.1.2. Uzorak 2 22
      4.1.3. Uzorak 3 23
   4.2. Zeta potencijal titanijevog dioksida 24
5. Zaključak 25
6. Literatura 26

1. Uvod

Određivanje veličine čestica disperzne faze i njezina kontrola, od velike je važnosti u nebrojenim disperznim sustavima. Dovoljno je spomenuti samo dva primjera iz svakodnevnog života: veličina čestica pijeska ili šljunka (granulata) ima presudnu ulogu u definiranju konačnih svojstava (čvrstoća, trajnost, vodootpornost, korozija...) betona u kojima se oni (uz cement kao vezivo i vodu) umiješaju; čestice metalnih oksida (titanijevog i cinkovog) koji se koriste kao fizički blokatori UV zračenja u svim sredstvima za sunčanje i mnogim ostalim kozmetičkim preparatima (dnevne kreme, ruževi za usne, kozmetičke podloge, obojena kozmetika), moraju biti vrlo precizno definirane veličine, odnosno u nanometarskom rasponu veličina. Samo u tom slučaju takve čestice će apsorbirati zračenje u UV području (200 - 400 nm) i istovremeno će biti nevidljive golom oku. Osim same veličine čestica, u mnogim aplikacijama je od velike važnosti i njihov naboj (naboj površine). Kako je vrlo teško, a u primjeni i gotovo nemoguće direktno mjeriti naboj na samoj površini čestica, koristi se naboj u tzv. ravnini posmika, odnosno zeta potencijal.

U ovom radu se opisuju različite metode mjerenja veličine čestica s posebnim osvrtom na mjerenja veličine koloidnih čestica (10 - 1000 nm) te različite tehnike određivanja njihovog naboja tj. zeta potencijala. Izdvojeno je poglavlje o akustičnoj spektroskopiji, ultrazvučnoj metodi koja omogućava mjerenja u „gustim“ sustavima. To su sustavi u kojima je udio disperzne faze veći od 1% i u kojima je mjerenje nemoguće korištenjem optičkih metoda bez značajnog razrjeđivanja. Takvo razrjeđivanje neophodno dovodi do promjene samog mjerenog sustava dok nam akustična spektroskopija omogućava mjerenja *In situ*.

U eksperimentalnom dijelu rada, metodama akustične spektroskopije i elektroakustike ispitani su uzorci titanijevog dioksida koji se koriste prvenstveno u kozmetičkim proizvodima (sredstva za sunčanje), odnosno čije je veličina čestica u nanometarskom području.

2. Literaturni pregled

2.1. Metode određivanja veličine i naboja čestica

2.1.1. Veličina čestica

Veličina i oblik koloidnih čestica među najvažnijim su obilježjima jer određuju mnoge druge značajke koloidnih suspenzija. Brzina taloženja, lakoća filtriranja i brzina protoka ovise o veličini čestica. Koloidne suspenzije često pokazuju široki raspon veličine čestica (od nm do mm) što znači da su sustavi polidisperzni (čestice su različite veličine). Mjerenje i raspoređivanje veličine čestica je izuzetno važan alat za istraživanje i razvoj kao i kontrolu kvalitete u mnogim industrijama koje uključuju: lijekove, cement, keramiku, boje... Za neke svrhe dovoljno je samo znati minimum, maksimum ili nekakvu prosječnu vrijednost, ali u mnogim slučajevima potrebno je imati više ili manje potpuno znanje o distribuciji veličina čestica tj. broj čestica u svakoj veličini raspona. Metode za određivanje veličine čestica možemo podijeliti na [1]:

1. Mikroskopske metode
2. Sedimentacijske metode
3. Optičke i elektroničke metode
4. Metode prosijavanja
5. Laserske metode rasipanja svjetlosti

Svaka od tih metoda djeluje drugačije na čestice i različite metode vrlo često daju različite rezultate.
Čestice u takvim sustavima razlikuju se ne samo u veličini nego i u nekim drugim svojstvima kao što su boja, gustoća i oblik, koji je može biti jako važan. Čestice mogu biti kuglastog (sfernog), štapičastog oblika, oblika diska ili ploče ili opet potpuno nepravilnog.

1. Mikroskopske metode

1.1. Optički (svjetlosni) mikroskop

Granica razlučivosti optičkog mikroskopa je nešto ispod 1 μm, iako u najboljim uvjetima može doseći i do 0.2 μm; to znači da nije baš moguće u potpunosti ispitati koloidne sustave optičkim mikroskopom. No, ipak je moguće koristiti tzv. ultramikroskop. Intenzivan snop svjetlosti (najčešće lasera) usmjeren je na čestice koje se pod pravim kutom vide na tamnoj pozadini u obliku sitnih točkica svjetlosti. Količina svjetlosti raspršenih čestica ovisi o njihovom volumenu, relativnom indeksu loma, valnoj duljini i kutu promatranja. Minimalna veličina metalnih soli koje se mogu vidjeti ultramikroskopom je oko 5-10 nm, ali za soli s nižim relativnim indeksom loma je puno veća, oko 50 nm. Oblik čestica vidljivih pomoću ultramikroskopa koje su vrlo antisimetrične stalno se mijenja jer mijenjaju svoju orijentaciju u odnosu na svjetlosne zrake.

Prednosti optičkog (svjetlosnog) mikroskopa:

1. relativno je jeftin
2. svaka čestica se ispituje pojedinačno (agregatno stanje, boja, oblik, točka tališta..)
3. mala veličina uzorka

Nedostatci:

1. niska razlučivost
2. ispituje se mala količina čestica

1.2. Elektronski mikroskop

Najznačajniji događaj za razvoj mikroskopije bio je izum transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) 1931. godine, a zatim i skenirajućeg (pretražnog) elektronskog mikroskopa (SEM) 1937. godine. Prije razvoja elektronske mikroskopije, koloidni znanstvenici bili su prisiljeni koristiti neizravne dokaze kako bi dobili ideju o obliku čestica, a najčešće su pretpostavili su da su sve čestice približno kuglaste. Ali, postoje neke iznimke. Kristalna struktura glinenih minerala sugerira da bi trebala biti u obliku ploča, dok je struktura soli vanadijevog pentoksida sastavljena od dugih štapića. Zahvaljujući pojavi elektronskog mikroskopa, možemo odrediti ne samo veličinu nego i oblik koloidnih čestica.

Prednosti elektronskog mikroskopa:

1. velika moć razlučivanja (do 1 nm)
2. može se odrediti oblik čestica
3. svaka čestica se ispituje pojedinačno

Nedostatci:

1. visoka cijena nabavke i održavanja

2. ponekad kompliciranа priprema uzoraka
3. tekući sustavi, kao što su emulzije, zahtijevaju posebnu pripremu.

1.2.1. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)

Rad ovog uređaja zasniva se na valnoj prirodi elektrona i činjenici da su električno i magnetsko polje prikladne geometrije i u mogućnosti su funkcionirati kao prijelomne leće, leće koje savijaju i fokusiraju snopove elektrona. Krajnja granica rezolucije elektronskog mikroskopa određuje valna duljina elektrona odnosno napon pod kojim radi njihov izvor, ali u praksi se rijetko može odrediti ispod 1 nm i tada se moraju koristiti jako specijalizirane tehnike. Ograničenje u većini uređaja je u obnavljanju magnetskih leća i održavanju stabilnosti magnetskog polja. Elektronska zraka se proizvodi termionskom emisijom volframove katode i ubrzava se prema otvoru anode. Zatim se fokusira pomoću leće i prolazi kroz uzorak koji je postavljen na rešetku. Elektroni se apsorbiraju ili raspršuju na uzorku, u odnosu na svoje elektronske gustoće, a ostatak prolazi (transmitira). Elektromagnetska leća prikuplja transmitirane elektrone i povećava sliku uzorka 10 do 200 puta u objektnoj ravnini sustava magnetskih leća koji inducira dodatno povećanje od 50 do 400 puta projekcijom elektrona na flourescentni zaslon. Ukupni faktor povećanja je u rasponu od oko 100 do 50 000 puta. Slika formirana ovim postupkom je dvodimenzionalni prikaz stvarne strukture. Problemi elektrostatičkog pražnjenja, taljenja, isparavanja i razgradnje uzorka, mogu se smanjiti njihovom pažljivom pripremom.

1.2.2. Skenirajući (Pretražni) elektronski mikroskop (SEM)

Transmisijski elektronski mikroskop je ograničen u pokazivanju oblika čestica i ne može dati informacije o volumnom profilu uzorka iako može proizvesti nešto trodimenzionalnih efekata. Skenirajući elektronski mikroskop je u mogućnosti pružiti prilično dobre slike koje oko tumači kao stvarni trodimenzionalni efekt. U skenirajućem elektronskom mikroskopu, elektronska zraka se usmjerava na oko 5 do 10 nm preko površine uzorka. Sekundarni elektroni niskih brzina koji tako nastaju, privlače se sakupljačkom mrežom i padaju na osjetljivi detektor. Izlaz (signal) iz tog detektora koristi se za regulaciju intenziteta elektronske zrake u katodnoj cijevi. Sama zraka je izrađena kako bi skenirala površinu katodne cijevi sinkronizirano uz skeniranje uzorka s primarnom elektronskom zrakom.

2. Sedimentacijske metode

Određivanje veličine čestica izravnim promatranjem mikroskopom ima određene nedostatke. Za početak, uzorak mora biti suh, ali puno važnije je da se samo mali dio uzorka može ispitati. Postoji veliki broj indirektnih metoda za određivanje veličine čestica, neke od njih se koriste već duže vrijeme, a neke od njih su predstavnici najnovije tehnologije. Jedna od najkorištenijih i najstarijih indirektnih metoda mjeri brzine sedimentacije čestica u gravitacijskom i/ili centrifugalnom polju. Te metode temelje se na činjenici da se terminalna brzina čestica u tekućini povećava s njihovom veličinom.

2.1.2. Naboj čestica - zeta potencijal

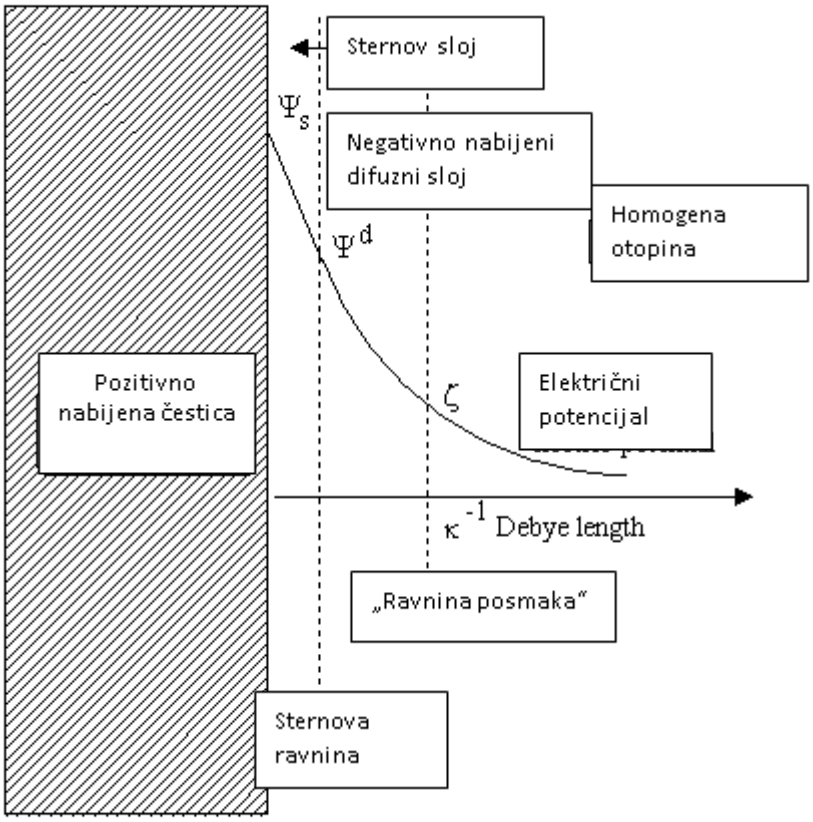
Zeta potencijal je parametar koji karakterizira elektrokemijsku ravnotežu na površini čestica. On ovisi o svojstvima tekućine kao i o svojstvima površine. Ima veliku ulogu u DLVO-teoriji; teoriji agregacijske (koloidne) stabilnosti.

Elektrostatsko odbijanje između čestica ovisi o vrijednosti zeta potencijala: što je viši potencijal to je jače odbijanje i sustav postaje stabilniji (na pr. visoki zeta potencijal masnih kapljica u mlijeku sprječava koalescenciju odnosno spajanje manjih kapljica u veće). Zeta potencijal je svojstvo električne strukture koja se obično izgrađuje na površini: električnog dvostrukog sloja (electric double layer). „Razlog formiranja „relaksiranog“ (ravnotežnog) dvostrukog sloja je neelektrični afinitet naboja prema površini“ [2]. Taj proces dovodi do nakupljanja „električnog naboja na površini“ koji stvara električno polje koje nadalje utječe na ione u tekućini. To električno polje u kombinaciji s termalnim gibanjem stvara „protunaboje“ koji zasjenjuju površinske naboje. Ukupni električni naboj u tom zasjenjujućem difuznom sloju je jednako velik kao i ukupni površinski naboj, ali suprotnog polariteta, stoga je posljedica ukupne strukture električki neutralan sustav.

Električni potencijal opada gotovo eksponencijalno (vidi Sliku 1), što omogućuje uvođenje Debayove dužine, koja uglavnom ovisi o ionskoj jakosti otopine. Postoji još jedna karakteristična udaljenosti - „ravnina posmika“ povezana sa tangencijalnim gibanjem tekućine u odnosu na površinu. Tekućina ispod „ravnine posmaka“ ostaje vezana uz površinu. Odgovarajući električni potencijal „ravnine posmaka“ naziva se zeta potencijal (ζ - potencijal) koji se mjeri u mV i ne smije biti veći od 100 mV. Neki od protuiona mogu se apsorbirati blizu površine i graditi unutarnji pod-sloj ili tzv. Sternov sloj. Vanjski dio

zasjenjujućeg sloja obično se naziva difuzni sloj. Koja je razlika između površinskog naboja iona i iona apsorbiranih u Sternovom sloju? Razlog je termodinamički, ali puno veći razlog je kinetika. Ioni površinskog naboja su „učvršćeni“ na površinu (nepokretni su), nasuprot tome ioni u Sternovom sloju mogu se kretati.

U stvarnom životu odnosno velikoj većini primjena, zeta potencijal se koristi kao procjena Sternovog potencijala i glavno je obilježje elektrostatskog odbijanja koje sprječava nakupljanje čestica. Izračun zeta potencijala iz eksperimentalnih parametara zahtjeva odgovarajuću teoriju.



Slika 1. Shematski prikaz električnog dvosloja na površini nabijene čestice u otopini

Zeta potencijal analizator je analitički uređaj za karakterizaciju zeta potencijala kao svojstva površinskog sloja u tekućim sustavima (disperzijama i emulzijama) i poroznim tijelima. Zeta potencijal nije izravno mjerljiv parametar, mjeri se pomoću drugih eksperimentalno

mjerljivih svojstava koristeći odgovarajuću teoriju. Nema zeta potencijal analizatora koji bi bio sposoban raditi sa svim mogućim tekućim heterogenim sustavima, jer svi imaju ograničenja. Izazov je pronaći optimalni uređaj za svaku određenu primjenu. Svi ti uređaji moraju omogućavati pomicanje tekuće faze u odnosu na površinu kako bi se poremetio dvosloj (1) i također način za praćenje nastalih signala (2).

(1) pomicanje tekućine može biti izazvano vanjskim električnim poljem ili mehaničkim pritiskom.
Instrumenti koji se baziraju na vanjskom električnom polju za ovu svrhu temelje se na fenomenu elektroforeze (za razrijeđene sustave) ili elektrokinetičke zvučne amplitude -ESA (za koncentrirane sustave). Uređaji za elektroforezu koriste polje istosmjerne struje ili nisko frekventno (manje od 10 KHz) polje izmjenične struje. ESA instrumenti koriste visoko frekventno izmjenično polje (obično oko 10 MHz). Takvi uređaji su pogodni za suspenzije (čvrste čestice u tekućini), ali ne i za porozna tijela.
Uređaji koji koriste mehanički pritisak pogodni su i za suspenzije i za porozna tijela. Ako se radi o suspenzijama, visoko frekventni ultrazvuk (reda veličine MHz) se koristi za pomicanje čestica relativno u odnosu na tekućinu. Takva pojava se naziva koloidna vibracijska struja (Colloidal Vibration Current - CVC). U slučaju poroznih tijela, konstantni pritisak može pomicati tekućinu kroz pore materijala pri čemu nastaje tzv. Streaming current (struja tečenja). Širenje ultrazvuka kroz porozna tijela stvara također električni signal, poznat kao i seismoelektrični efekt. Ovakvi instrumenti mogu se koristiti samo u koncentriranim sustavima (s više od 1% čvrste tvari).

(2) praćenje signala se može ostvariti ili optičkim ili električkim ili mehaničkim putem.
Optički uređaji se zasnivaju na dinamičkom raspršenju svjetla (dynamic light scattering-ELS) ili analizi slike za dobivanje informacije o brzini gibanja čestica u električnom polju. Ovakvi instrumenti pogodni su samo za razrijeđene sustave i moraju biti dizajnirani tako da spriječe termičko gibanje tekućina. Moguće elektroosmotsko gibanje uz stjenku ćelije predstavlja dodatni otežavajući faktor pogotovo pri uređajima za analizu slike.
Izlazna struja se bilježi u svim uređajima koji se zasnivaju na principu mehaničkog pritiska ili kao istosmjerna ili kao izmjenična struja. Mehanički signal predstavlja mjerenje ultrazvučnog signala nastalog u ESA uređajima.

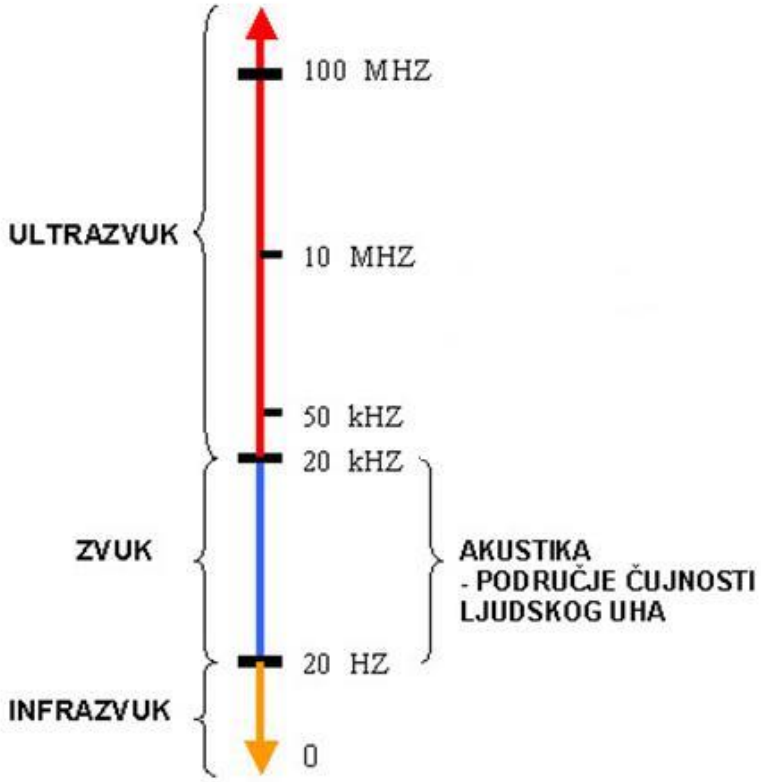
2.2. Akustična spektroskopija

Akustična spektroskopija je metoda za prikupljanje podataka o svojstvima tekućina i dispergiranih (raspršenim) čestica. Ovo je internacionalna standardna metoda i trenutno oko 150 grupa istraživača diljem svijeta koristi ovu novu tehnologiju za karakterizaciju keramike, boja, cementa, emulzija i mikroemulzija, kozmetike [3]. Ona nam otkriva važne eksperimentalne podatke u karakterizaciji suspenzija i to koristeći se samo ultrazvukom. Velika prednost ove metode mogućnost je mjerenja bez razrjeđivanja i drugih vrsta priprema uzorka. Mjerenje se odvija i pri vrlo visokim (50%-tnim) koncentracijama, što je također jedna od iznimnih prednosti tehnika baziranih na ultrazvuku u odnosu na klasične analitičke metode [3].

2.3.2. Akustika i ultrazvuk

Akustika je znanost o zvuku i bavi se njegovim nastajanjem, prijenosom i učincima. Područja ljudskog djelovanja kao što su govor, glazba, snimanje i reprodukcija zvuka, telefonija, arhitektonska akustika, itd., u uskoj su vezi sa osjetilom sluha i zvukom. No, danas ovaj pojam ne označava samo pojavu u zraku koja je odgovorna za osjet sluha (mehanički val), već i sve ostale pojave utemeljene na sukladnim fizikalnim principima.

Zvuk predstavlja vremenski promjenjivo mehaničko titranje čestica kroz medij. Zvukom se smatraju i poremećaji jako niskih (infrazvuk) ili jako visokih (ultrazvuk) frekvencija iznad područja čujnog ljudskom uhu. Ultrazvuk je, kao zvuk, definiran tlakom i brzinom gibanja čestice u prostoru. Najčešća frekvencijska područja uporabe ultrazvuka su između 20 kHz i 10 MHz, a kod testiranja materijala najčešće se koriste frekvencije između 50 kHz i 10 MHz (Slika 2) [4,5].

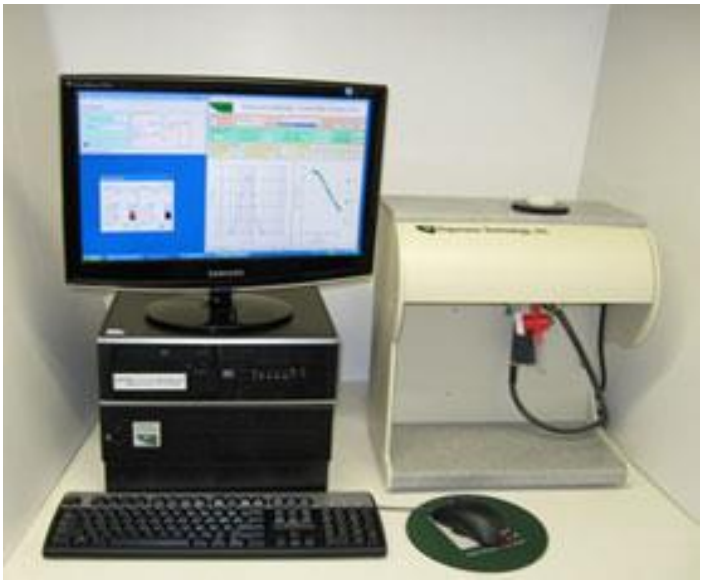


Slika 2. Frekvencijska područja zvuka [4]

Lord Rayleigh razvio je prvu teoriju o raspršenju ultrazvuka i objavio dvije knjige: „*The Theory of Sound"*. Postojale su, dakle, stotine studija o prolasku ultrazvuka kroz čestice tekućina još u 20. st. Pokazalo se da je, umjesto mjerenja raspršene energije pod određenim kutom kao kod svjetla, mjerenje poslane energije u određenoj frekvenciji puno bolji izbor za analizu uzorka.

U mnogobrojnim primjenama, kako u fundamentalnim istraživanjima tako i u tehnologiji, iskorištena je činjenica da na prijenos zvuka utječu osobine sredstva kroz koje zvuk prolazi, nepravilnosti, nehomogenosti kao i druga tijela koja mu stoje na putu. Zbog ove jako važne osobine, pomoću zvuka se može dobiti mnoštvo potrebnih informacija o tvarima i njihovim osobinama. Na ovom principu zasniva se akustična spektroskopija.

Kao rezultat povijesnog napretka u potpunosti je objašnjen mehanizam promjene svojstava ultrazvuka pri prolasku kroz heterogeni sustav, što je omogućilo stvaranje instrumenata koji koriste ultrazvuk za karakterizaciju različitih stvarnih heterogenih sustava. Njih se naziva *akustičnim spektrometrima* (Slika 3).



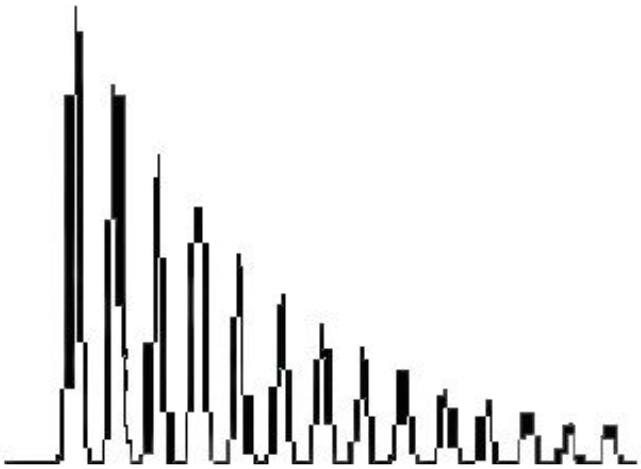
Slika 3. DT-1200 akustični spektrometar

Akustični spektrometri mjere promjene ultrazvučnih signala dok prolaze kroz uzorak. Zvučni signali primijenjeni su na uzorak i instrument mjeri prigušenje zvuka i širenje brzine zvuka. Kako varijacije ovih dvaju svojstava ultrazvuka ovise o svojstvima samog sustava, kada se mjere promjene svojstava ultrazvuka zapravo se dobivaju informacije o sustavu kroz koji ultrazvuk prolazi. Mjerenja se rade u velikom rasponu ultrazvučne frekvencije, od 1 do 100 MHz (DT-1200 spektrometar), a rezultati se koriste za izračun distribucije veličine čestica u uzorku [6].

2.3.3. Ultrazvučna atenuacija

Svojstva ultrazvuka koja se mijenjaju dok prolazi kroz uzorak su *faza* i *intenzitet*. Ultrazvučna faza povezana je s brzinom prolaska ultrazvuka kroz sustav, a promjena intenziteta tj. prigušenje ultrazvuka, naziva se ultrazvučna atenuacija (Slika 4). To je pojava koja se događa pri svakom prolasku zvuka kroz materiju, pri kojoj se signal reducira po svojoj amplitudi (intenzitetu).

Brzina zvuka pokazala se kao dobar parametar za istraživanje biokemijskih reakcija i drugih pojava na molekularnoj razini. Za većinu hrane izmjerena brzina zvuka u rasponu je od 1000 do 2000 m/s. Atenuacija se, nadalje, pokazala pogodnijom za karakterizaciju pojava povezanih s heterogenim i faznim kompozicijama sustava. Samo pri jednoj frekvenciji mjerenjem atenuacije dobiva se puno podataka o karakteristikama suspenzija [7].



Slika 4. Primjer atenuacije (prigušenja) signala [4]

Prema općoj formuli koja opisuje strujanje bilo kakve energije kroz heterogeni sustav, ultrazvučna atenuacija rezultat je raspršenja i apsorpcije:

$$\textit{atenuacija} = \textit{apsorpcija} + \textit{raspršenje}$$

Ova formula osnova je akustične teorije. Raspršenje je preusmjerenje akustične energije čestica od onog strujnog puta u koji su prvotno bile usmjerene. Dok se pod pojmom apsorpcija smatra prevođenje akustične energije u toplinsku energiju uslijed interakcije čestica u mediju [8].

Raspršenje ultrazvuka može se predočiti kao raspršenje svjetla. Kako bi se lakše shvatila pojava apsorpcije ultrazvuka, apsorpcija se može podijeliti na:

a) apsorpciju tekućeg medija (intrinzična atenuacija),

b) apsorpciju čestica.

Prvi tip apsorpcije ultrazvuka naziva se *intrinzičnom atenuacijom,* a pojavljuje se kao posljedica interakcija na molekularnoj razini što se može i izmjeriti. Kod mjerenja uzorka čiste vode ili neke druge čiste tekućine, ovaj tip apsorpcije jedinstven je za svaki uzorak, tako da može poslužiti poput otiska prsta što je korisno npr. kod testiranja učinkovitosti instrumenta. Apsorpcija ultrazvuka na česticama s malim razlikama u gustoći obično se naziva *termalnom atenuacijom.* U slučajevima gdje je gustoća čestica jednaka gustoći tekućine, nema gibanja čestica u odnosu na tekućinu. Stlačivost ovih čestica obično se razlikuje u odnosu na onu tekućine koja ih okružuje. Rezultat toga je širenje čestica i tekućina na različite razine u ultrazvučnom polju, što dalje stvara malu razliku u temperaturi na granici čestica-tekućina. Strujanje energije kroz ovo granično područje stvara toplinu i

povratna je pojava. Jednostavnije rečeno, prisustvo čestica prevodi ultrazvučnu energiju u toplinu, pa se prema tome, ultrazvuk atenuira (smanjenje intenziteta). Čestice bi si mogli predočiti kao male hladnjake, koji stvaraju toplinu uzimajući dio energije ultrazvučnog vala [7,8]

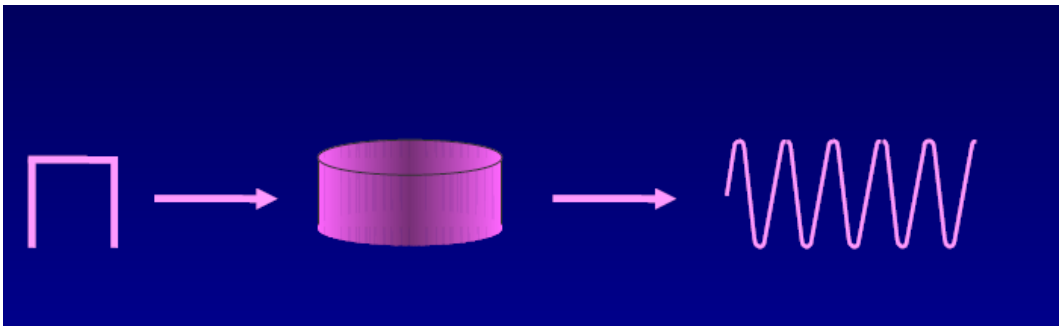
2.3.4. Transmisijski pristup

Postoje dva najprihvatljivija pristupa u mjerenju varijacija svojstava ultrazvuka u interakciji kroz tekući sustav:

a) interferometrijski

b) transmisijski.[1]

Transmisijski pristup prihvaćen je kao pogodniji za mjerenje ultrazvučne atenuacije. Princip rada ove ultrazvučne metode vrlo je jednostavan. Ultrazvuk se može stvoriti elektromehanički s odgovarajućim pretvornicima (pretvornik i prijamnik). Za ultrazvučne pretvornike koriste se materijali koji najčešće rade na inverznom piezoelektričkom principu[2]. Piezoelektrični kristali napajani su iz odgovarajućih elektroničkih generatora i transformiraju električnu energiju u ultrazvuk (Slika 5) [10]



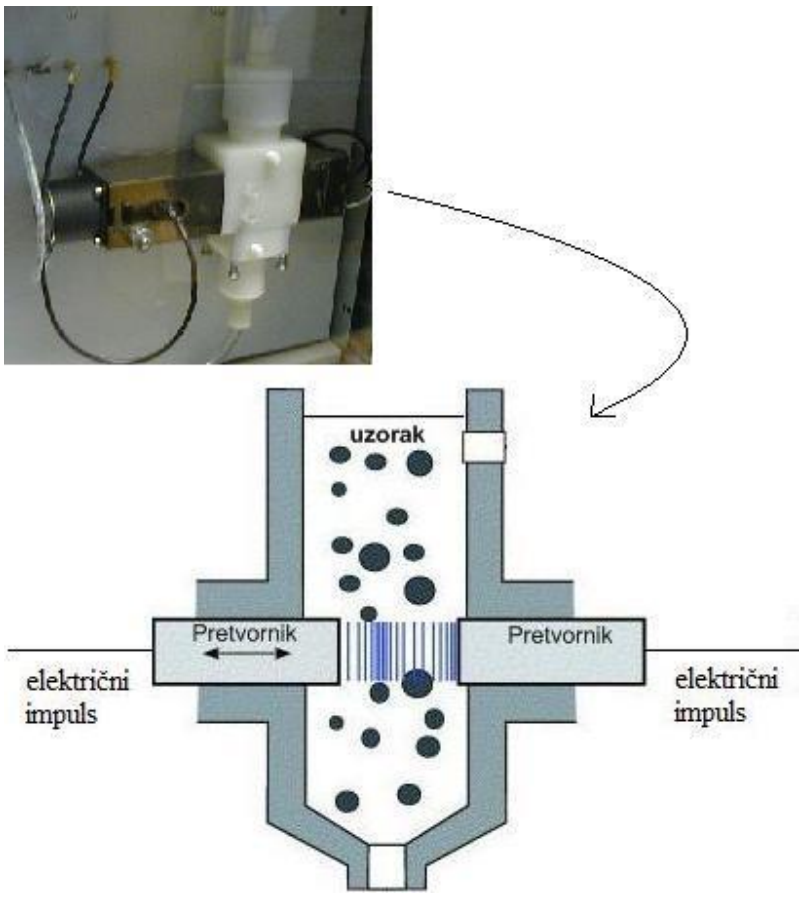
Slika 5. Pretvaranje električne energije u ultrazvuk pomoću piezoelektričnog pretvornika

Piezolektrični pretvornik proizvodi signal (ultrazvučni val) određene frekvencije i intenziteta i pušta ga kroz uzorak. Intenzitet pulsa opada zbog interakcije s uzorkom (ultrazvučna atenuacija). Drugi piezokristalni prevornik (prijemnik) oslabljeni signal

[1] Principi i njihove razlike detaljno su prezentirani u knjizi *Ultrasound for characterizing colloids, Particle sizimg, Zeta potential, Rheology* (Elsevier, 2002), autora Dukhina i Goetza koji su doprinijeli razvoju akustične spektroskopije u prethodnom i ovom stoljeću [6]

[2] Piezoelektrični efekat otkrili su 1890. godine Jacques i Pierre Curie. To je pojava stvaranja električnog naboja na površini posebno odrezanog kristala koji je elastično deformiran vanjskom silom. Jedna strana (površina) tog kristala naelektrizira se negativno, a druga pozitivno. Dakle, kristal postaje električno polariziran [9]

prerađuje u električni impuls i šalje ga dalje na računalnu obradu za usporedbu s inicijalnim (početnim) impulsom [7].



Slika 6. Komora za uzorak unutar akustičnog spektrometra DT 1200

Jedan pretvornik je pomičan i pomoću njega se podešavaju razmaci (Slika 6). Razmak je kontroliran računalom i mijenja se 21 put od 0,15 mm do 20 mm, te se na svakom razmaku izvodi mjerenje. Osnovna frekvencija ultrazvuka također se mijenja u koracima i to od 3 do 100 MHz na 18 različitih frekvencija [11]. Broj prikupljenih signala na svakoj frekvenciji i razmaku automatski se prilagođava prema potrebama mjerenja. Ovo je nužno jer različiti materijali različito prigušuju ultrazvuk pa je za neke materijale potreban veći razmak za detekciju signala, a za druge manji zbog prevelike atenuacije [7]

Akustični spektrometar u mogućnosti je, dakle, bez prethodne kalibracije, izvoditi mjerenja prigušenja i brzine zvuka pri višestrukim frekvencijama i na više razmaka. Na ovaj način se dobivaju neobrađene informacije (*raw data* - ukupno prigušenje i vrijeme kašnjenja signala za svaki razmak i frekvenciju) koje je dalje potrebno protumačiti. Uobičajeno je da se ovi podaci označavaju kao *atenuacijski koeficijent, α*:

$$\alpha_{\exp}\left[dB/cmMHz\right]=\frac{10}{f\left[MHz\right]L\left[cm\right]}\log\frac{I_{in}}{I_{out}}$$

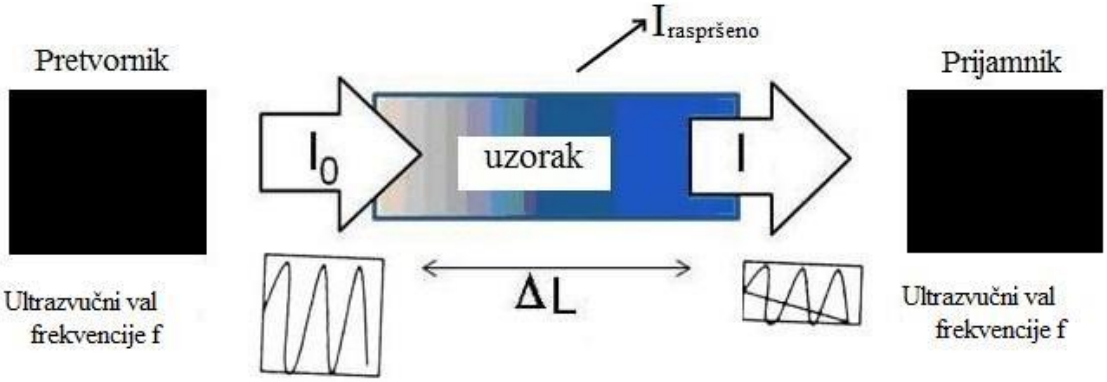
gdje su:

f – frekvencija signala,

L – udaljenost između pretvornika,

I_0 – intenzitet rasprostirućeg vala u određenoj točki, [W/m^2]

I – intenzitet nakon što je val prevalio udaljenost x od početne udaljenosti. [W/m^2] [23]



Slika 7. Signalni put kod *transmisijskog* principa: zvuk ulazni - zvuk izlazni

Atenuacijski koeficijent se može definirati kao mjera prigušenja prilikom prolaska ultrazvuka kroz određeni materijal (Slika 7.). Svaki materijal ima različitu vrijednost atenuacijskog koeficijenta.

Ultrazvučni signal se reducira po svojoj amplitudi (intenzitetu), tj. njegova se vrijednost eksponencijalno smanjuje s udaljenosti:

$$A=A_0e^{-\alpha x}$$

gdje su:

A_0 – amplituda rasprostirućeg vala u određenoj točki, [dB]

A – reducirana amplituda nakon što je val prevalio udaljenost x od početne udaljenosti, [dB]

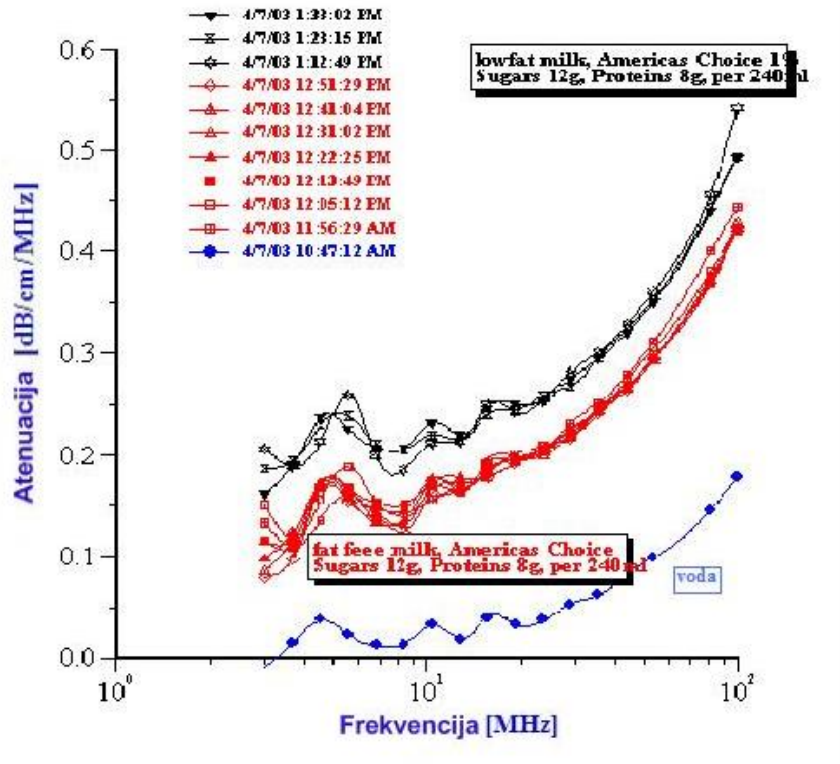
α – atenuacijski koeficijent putujućeg ultrazvučnog vala u x-smjeru, [dB/MHz /cm]

x – signalni put ili udaljenost između pretvornika.[24]

Na isti se način može izraziti intenzitet signala, I (Slika 7) [3]

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$ gdje je I_0 početni intenzitet signala.

Rezultat mjerenja prigušenja akustičnim spektrometrom je atenuacijski spektar koji pokazuje gotovo eksponencijalni rast krivulje ovisnosti prigušenja o frekvenciji. Iznos promjene u signalnom intenzitetu, izražen je u dB/cm i odgovara, dakako, prigušenju uslijed gubitka u uzorku. Za vodu je karakteristično da najmanje prigušuje ultrazvuk i to tako da raste dok ne dosegne od 0,01 do 0,2 dB/cm/MHz pri rasponu frekvencija od 1 do 100MHz, što se vidi na slici 8.



Slika 8. Atenuacijski spektri različitih koloidnih sustava i vode

Iz atenuacijskih spektara, uređaj izračunava raspodjelu veličine čestica na osnovu teorije razvijene od strane Dukhina i Goetza [6].

2.3. Titanijev dioksid, TiO_2

Titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid (TiO_2) u prirodi se javlja kao tri polimorfa: rutil, brukit i anatas (Slika 9). Rutil i anatas kristaliziraju u tetragonalnom kristalnom sustavu dok brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu. Ove tri strukture imaju isti kemijski sastav, ali različitu strukturu. Najčešći oblik titanijevog dioksida u prirodi, a ujedno i termodinamički najstabilniji je rutil [12].

Titanijev dioksid se proizvodi u velikim količinama s obzirom na vrlo široku upotrebu. Za proizvodnju se najčešće koriste dva postupka. Prvi (tzv. sulfatni postupak) se bazira na otapanju ilmenita ($FeTiO_3$) u sumpornoj kiselini, a drugi (tzv. kloridni postupak) na prevođenju oksida u titanijev tetraklorid ($TiCl_4$) i naknadnoj oksidaciji u TiO_2. Sve veća potreba za titanijevim dioksidima u nanometarski velikim česticama dovela je do razvoja i solvotermalnih metoda. Bezopasan je (netoksičan), pa se često koristi u mnogim kozmetičkim proizvodima (kremama za sunčanje, ruževima za usta, pastama za zube i sapunima), a sve je prisutniji i u farmaciji.

Njegova primjena se čak proširila i u prehrambenoj industriji, gdje se upotrebljava kao umjetno bijelo bojilo, označava se s E171. Prisutan je i u mnogim proizvodima koje koriste djeca (bomboni, gume za žvakanje).



Slika 9. Polimorfi titanijevog dioksida (s lijeva na desno: rutil, anatas i brukit)

3. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu korištena su tri uzorka titanijevog dioksida:

1. Anatas (uzorak dobiven iz Saponije d.d., Osijek) nepoznatog proizvođača
2. RFC5 TiO_2 tvrtke Huntsman Corporation, SAD
3. Titanium Dioxide Nanoparticles, nabavljenog od EPRUI Nanoparticles & Microspheres Co, Ltd., Nanjing, China

Za pripremu suspenzija korištena je deionizirana voda i p.a. kalijev klorid. Suspenzije su pripremane u čaši od 200 mL. Svaka suspenzija miješana je na magnetskoj miješalici kroz 20 minuta na sobnoj temperaturi.

3.1. Priprema suspenzija

Suspenzije titanijevog dioksida (~2%) pripremljene su vaganjem. U čaši od 200 mL odvagano je oko 3 g uzorka titanijevog dioksida i dodano otopine KCl do ukupne mase od 150 g.

3.1.1. Priprema otopine kalijevog klorida, KCl

Pripremljena je otopina KCl, koncentracije 0,01 $moldm^{-3}$, u odmjernoj tikvici od 500 mL.

M (KCl) =74,56 $gmol^{-1}$

c (KCl) =0,01 $moldm^{-3}$

V = 500 mL = 0,5 L = 0,5 dm^3

m = cVM

m = 0,01 $moldm^{-3}$· 0,5 dm^3· 74,56 $gmol^{-1}$

m = 0,372 g

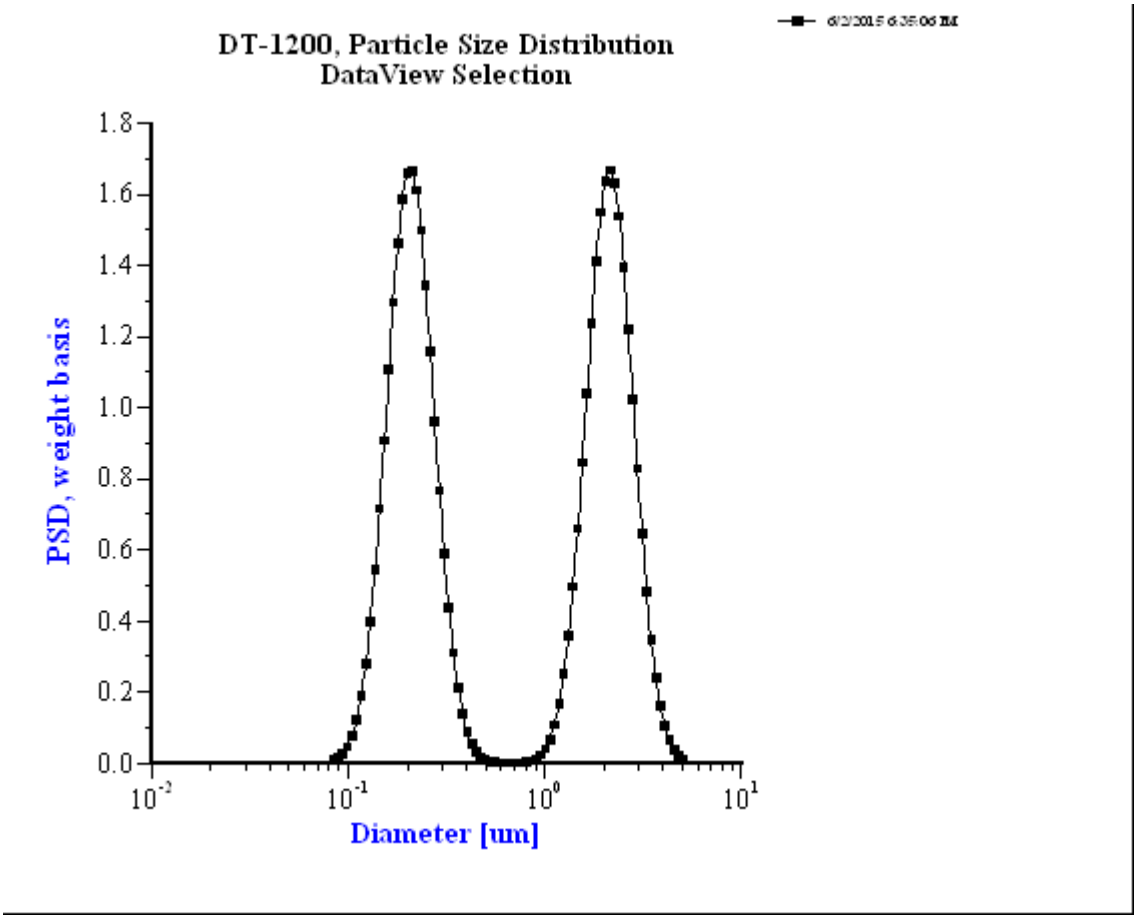
Izvagani KCl stavljen je u odmjernu tikvicu od 500 mL i tikvica je nadopunjena deioniziranom vodom do oznake.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Veličina čestica titanijevih oksida

4.1.1. Uzorak 1

Slika 10. prikazuje raspodjelu veličine čestica uzorka 1 (1. Anatas (uzorak dobiven iz Saponije d.d., Osijek) nepoznatog proizvođača.

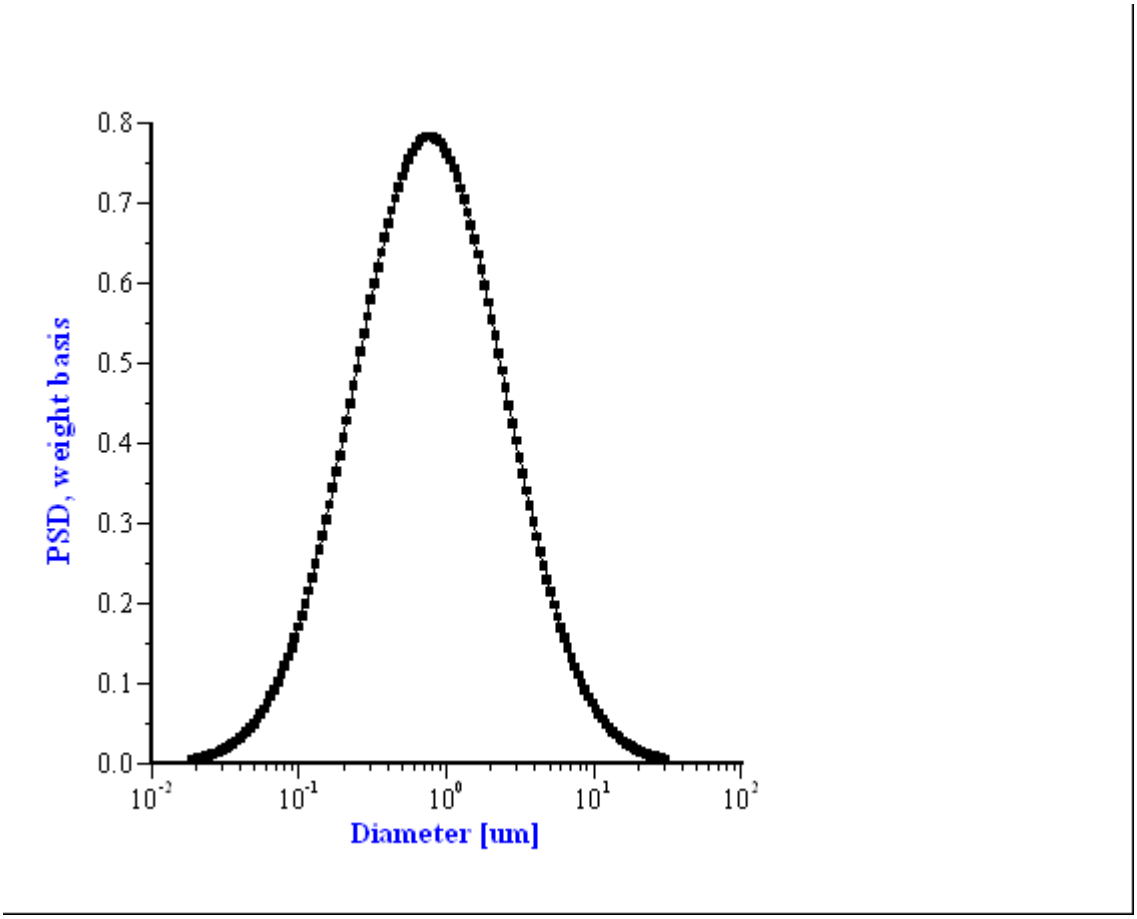


Slika 10. Raspodjela veličine čestica titanijevog dioksida - Uzorak 1

Jasno je vidljivo da se radi o bimodalnoj raspodjeli veličine čestica. Srednja veličina čestica manje frakcije je 0,206 μm (206nm) a srednja veličina veće 2,142 μm. Frakcije su u približnom omjeru 50:50. Treba napomenuti da se radi o težinskom omjeru tako da je broj čestica manje frakcije u stvari puno veći u odnosu na broj većih čestica.

4.1.2. Uzorak 2

Slika 11. prikazuje raspodjelu veličine čestica uzorka 2 (2. RFC5 TiO2 tvrtke Huntsman Corporation, SAD).

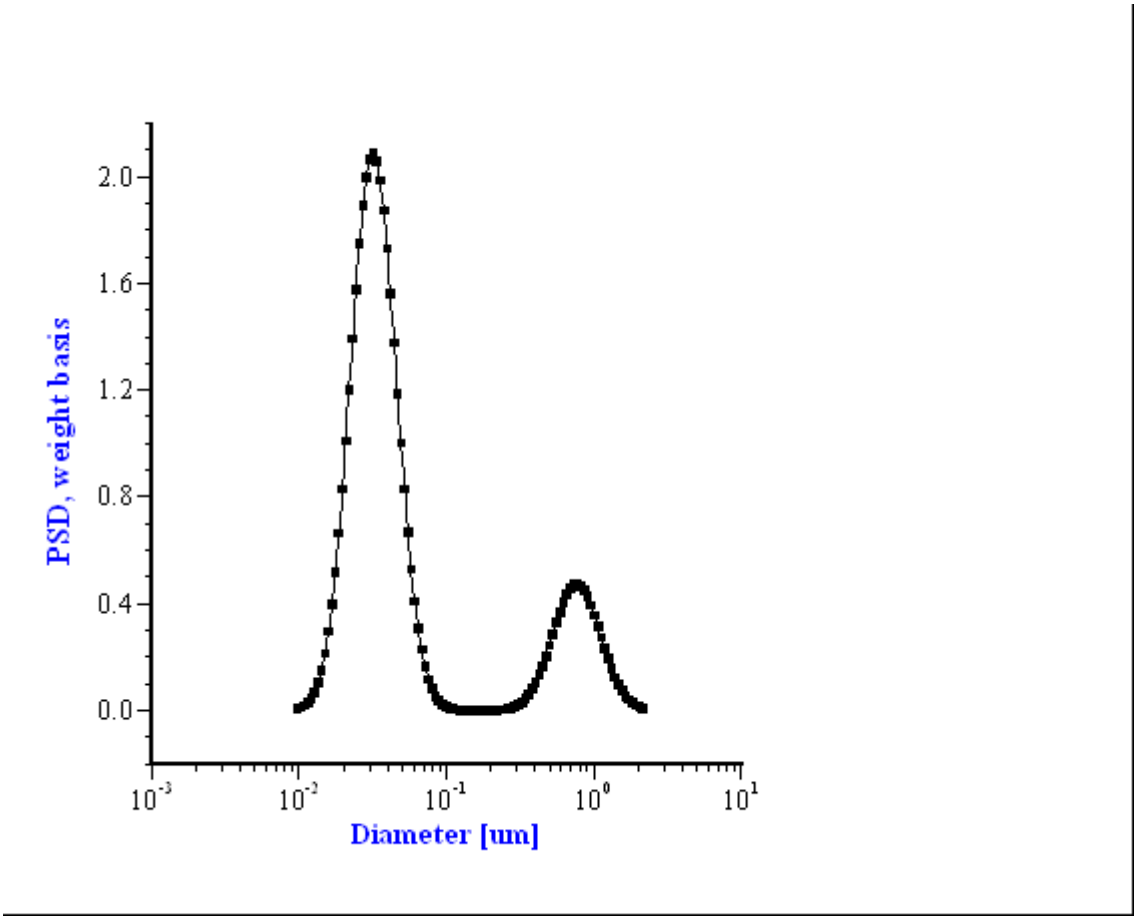


Slika 11. Raspodjela veličine čestica titanijevog dioksida - Uzorak 2

Ovaj uzorak se bitno razlikuje od Uzorka 1. Prosječna veličina čestica je puno veća (0,767 µm), distribucija veličine čestica je lognormalna i daleko šira. Ovaj titanijev dioksid očito nije predviđen za upotrebu u sredstvima za sunčanje (čestice su prevelike) nego najvjerojatnije u proizvodnji različitih boja.

4.1.3. Uzorak 3

Slika 12. prikazuje raspodjelu veličine čestica uzorka 3 (Titanium Dioxide Nanoparticles, nabavljenog od EPRUI Nanoparticles & Microspheres Co, Ltd., Nanjing, China

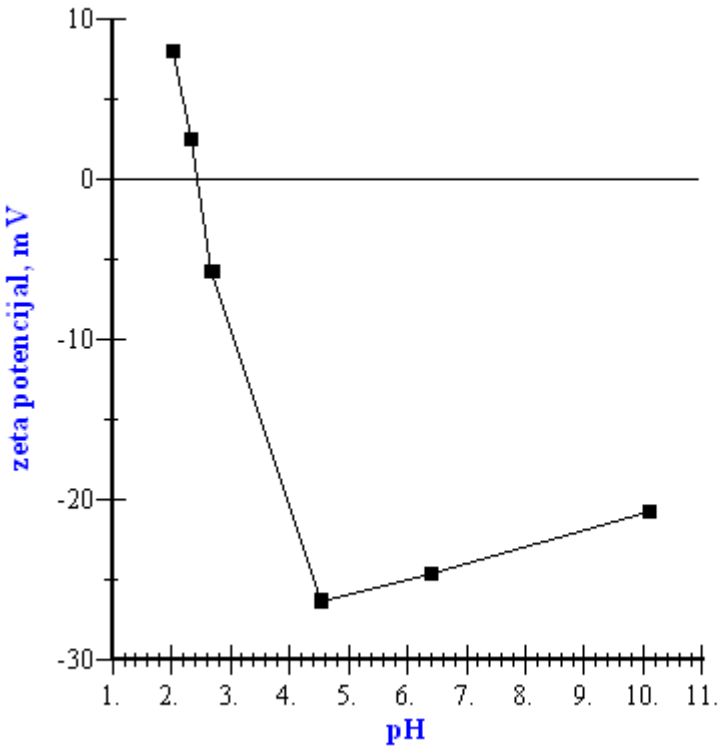


Slika 12. Raspodjela veličine čestica titanijevog dioksida - Uzorak 3

Iz raspodjele veličine čestica, jasno je da ovaj uzorak uistinu sadrži nanometarske čestice titanijevog oksida kako i tvrdi proizvođač. Raspodjela veličine čestica je bimodalna sa znatnim udjelom (81%) čestica srednje veličine od svega 31 nm (0,031 μm). Ako se i ovdje uzme u obzir da se radi o prikazu baziranom na težinskom udjelu čestica kao i da uzorak nije raspršen ultrazvukom nego samo miješan magnetskom miješalicom, jasno je da je broj čestica veće frakcije (0,736 μm) izvanredno malen u usporedbi s manjim česticama. Kako i proizvođač daje podatak o veličini čestica od 30 nm, uistinu se radi o gotovo monodisperznim (sve čestice jednako velike) nanočesticama titanijevog oksida.

4.2. Zeta potencijal titanijevog dioksida

Akustičnim spektrometrom određen je zeta potencijal uzorka titanijevog dioksida (Uzorak 1) u zavisnosti od pH suspenzije (Slika 13).



Slika 13. Promjena zeta potencijala s promjenom pH za suspenziju Uzorka 1 u KCl

Vidljivo je da se vrijednost zeta potencijala čestica titanijevog dioksida značajno mijenja s promjenom pH. U jako kiselom području, zeta potencijal je pozitivan i prelazi u negativne vrijednosti iznad pH = 3. Ovakvo ponašanje zeta potencijala je uobičajeno za mnoge metalne okside. Izoelektrična točka za ovaj uzorak je oko pH vrijednosti 2,5.

5. Zaključak

U ovom radu opisane su metode određivanja veličine i naboja čestica te njihovu važnost u mnogim primjenama. U literaturnom dijelu, detaljno je opisana teorijska osnova akustične spektroskopije koje je korištena za karakterizaciju uzoraka titanijevog dioksida.

U eksperimentalnom dijelu određivana je veličina čestica tri vrlo različita uzorka titanijevog dioksida. Jedan uzorak (Uzorak 1) koji se koristi u pripremi sredstava za sunčanje, pokazao je da je veći broj čestica veličine pogodne za takvu primjenu (206 nm), ali je značajan broj i veći (2,142 μm). Budući da su uzorci pripremani miješanjem na magnetskoj miješalici, vjerojatno se radi o agregatima čestica koji bi se mogli razbiti na manje pojedinačne čestice miješanjem uz više energije (homogenizator, ultrazvuk). Drugi uzorak (2) je očito namijenjen sasvim drugoj upotrebi - vjerojatno za pripremu boja. Njegove čestice su znatno veće (0,767 μm) i raspodjela veličina je mnogo šira nego uzorka 1. Uzorak 3 je nepobitno posebno pripremljen „nanometarski“ titanijev dioksid. Radi se o gotovo monodisperznim česticama veličine 31 nm. Ovakav titanijev dioksid je poseban i očigledno namijenjen posebnim primjenama.

Određen je utjecaj pH na zeta potencijal anatasa (Uzorak 1). Mjerenje je pokazalo uobičajeno ponašanje kad se radi o metalnim oksidima: površina je pozitivno nabijena pri niskim vrijednostima pH (u jako kiselom) dok je pri višim negativna. Ovo je posljedica površinskih skupina (-O ili -OH) koje mogu biti ionizirane u prisutnosti ili H_3O^+ ili OH^- iona u vodenim sustavima.

6. Literatura

1. R.J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications, New York, USA, 1993;
2. Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Volumes 1, Academic Press, London, 1993
3. D. Fairhurst, A.S. Dukhin, *Acoustic Attenuation Spectroscopy: A New Technique to Characterize the Stability and Structure of Semisolid Topical Delivery Systems for Cosmetic and Pharmaceutical Applications*, Science and Applications of Skin Delivery Systems (J. W. Wiechers), Allured Books, Stuttgart, 2008.
4. V. Mihljević, *Detekcija zavara u metalnim šavnim cijevima*, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007.
5. Z. Hrepic, *Učeničke koncepcije u razumijevanju zvuka*, Diplomski rad, Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i odgojnih područja, Sveučilište u Splitu, Split, 1998.
6. A. S. Dukhin, P. J. Goetz, *Ultrasound for characterizing colloids, Particle sizing, Zeta potential, Rheology*, Elsevier, Amsterdam 2002.
7. A. S. Dukhin, P. J. Goetz, B. Travers, *Dispersion Technology Inc. Newsletter* **14**, 2003.
8. A. S. Dukhin, P. J. Goetz, *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
9. M. Carić, J. Đorđević, LJ. Kršev, *Tehnologija mleka sa praktikumom*. Zavod za izdavanje udžbenika, Novi Sad, 1988.
10. A. S. Dukhin, P. J. Goetz, B. Travers, *Jornual of Diary Science*, **88** (2005), 1320-1334.
11. A. S. Dukhin, P.J. Goetz, *Advances in Colloid and Interface Science*. **92** (2001) 73-132.
12. http://www.cefic.org/Documents/Industry%20sectors/TDMA/About-TiO2-full-version-July-2013.pdf