

Laboratoř oboru – Ústav anorganické technologie**Charakterizace pevné fáze – rtuťová porozimetrie, distribuce velikosti částic, optická mikroskopie**

Laboratorní práce slouží k úvodnímu seznámení s metodami, které jsou na Ústavu anorganické technologie používány k charakterizaci pevné fáze. Postupně bude stanovena porozita a distribuce velikosti pórů pevného vzorku, dále distribuce velikosti částic práškového vzorku a pořízen snímek jednotlivých částic pomocí optického mikroskopu.

1. Stanovení porozity pevné fáze rtuťovou metodou

Rtuťové porozimetrie se zabývá stanovením texturních charakteristik pevných látek. Metoda je využívána především při výzkumu katalyzátorů, sorbentů, přírodních surovin, keramických a stavebních materiálů, stupně narušení uměleckých památek a dalších pevných porézních látek v kusové nebo práškové formě.

Teoretická část

Rtuťová porozimetrie je založena na jevu kapilární deprese projevující se tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která ji nesmáčí (tj. úhel smáčení je větší než 90°), může rtuť vniknout do jejich pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Tento tlak musí být tím větší, čím užší póry mají být zaplněny. Kvantitativně vyjádřil příslušný vztah již v roce 1921 Washburn vzorcem:

$$g\rho h\pi r^2 = -2\pi r\gamma \cdot \cos\Theta,$$

kde g [m/s²] je zrychlení, ρ [g/m³] je hustota rtuti, h [m] je výška sloupce rtuti v póru, r [m] je poloměr póru kruhového průřezu, γ [N/m] je povrchové napětí rtuti v póru a Θ je úhel smáčení stěn pórů rtutí. Uvedený vztah lze přepsat ve tvaru:

$$g\rho h = P = -2\gamma \cdot \cos\Theta / r,$$

kde P [N/m²] je celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru. Poloměr zaplněného póru je tedy nepřímo úměrný hodnotě použitého tlaku, takže při nejmenších tlacích jsou rtutí zaplněny póry o největším poloměru a každý přírůstek tlaku vyvolává vniknutí rtuti do frakce pórů o příslušném menším poloměru.

Při formulování kvantitativního popisu bylo přijato několik zjednodušujících předpokladů: pevná látka má póry s neelastickými stěnami a s pravidelným tvarem (tento tvar je však u reálných materiálů málo pravděpodobný, a proto je třeba na hodnotu poloměru

pohlížet jako na efektivní hodnotu); povrchové napětí rtuti a její smáčecí úhel s povrchem pevné látky jsou uvažovány za nezávislé na tlaku. Z literatury vyplývá, že oba poslední předpoklady jsou splněny. Vedle toho jsou v souvislosti s touto metodou diskutovány korekce na stlačitelnost rtuti, skla a na změnu objemu pórů s tlakem. O něco významnějším faktorem je případná deformace struktury materiálu. Součet všech korekcí však ukazuje, že jejich zanedbáním nedochází k podstatnému zkreslení naměřených výsledků proti skutečnosti, neboť suma všech korekcí činí jen několik procent z celkového měřeného objemu.

Princip měření rtuťovým porozimetrem spočívá ve sledování závislosti vloženého tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do pórů měřeného materiálu. Úbytek rtuti a tím zjištění tzv. intruzního objemu se v moderních přístrojích určuje například ze změny kapacity kondenzátoru, který je tvořen kovovou vrstvou nanesenou na skleněné kapiláře a rtuť, která kapiláru částečně zaplňuje. Vysokých tlaků (200 MPa nebo 400 MPa) je dosaženo pomocí tlakových násobičů (multiplikátorů).

Vlastní měření je prováděno na přístroji AutoPore 9500 od U.S. firmy Micromeritics, který je provozován na Ústavu anorganické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Stanovení je rozděleno na dvě základní části. V rámci nízkotlaké analýzy probíhá evakuace vzorku a měření v oblasti makropórů v tlakovém rozsahu od 0,003 - 0,01MPa (dle povahy vzorku) do 0,2 MPa, tj. pro poloměry pórů $(100 - 60) \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6}$ m. Ve vysokotlaké části probíhá měření převážně v oblasti mezopórů od 0,2 MPa do 400 MPa, tj. poloměry pórů $3 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-9}$ m. V průběhu analýzy dochází k postupnému zvyšování tlaku a zaznamenávání objemu rtuti vtlačené do pórů. Z odečtených údajů lze sestavit tzv. kumulativní distribuci pórů, která vyjadřuje závislost objemu pórů s poloměry většími, než odpovídá okamžitému tlaku podle Washburnovy rovnice. Záporně vzatou derivací této závislosti se získá frekvenční křivka rozdělení pórů podle poloměru názorně ukazující, které póry přispívají k celkovému objemu pórů nejvíce.

Souhrnně lze říci, že metoda rtuťové porozimetrie patří mezi rychlé a poměrně jednoduché metody sloužící k charakterizaci struktury pevných porézních materiálů a stanovení distribuce rozdělení pórů v oblasti mezopórů. Z výše uvedených informací vyplývají základní požadavky na zkoumané vzorky. Musí být stálé při evakuaci pod 10 μ m Hg sloupce i při vysokých tlacích do 400 MPa, nesmí reagovat se rtuť a smáčecí úhel musí být větší než 90°. Pro stanovení lze použít s výhodou kusový, ale i práškový materiál. Problematická bývá u práškových materiálů korekce na objem rtuti vyplňující prostor mezi jednotlivými zrny materiálu. Pro urychlení analýzy je vhodné odstranit ze vzorku vlhkost a další naadsorbované plyny. Vzorek je po analýze znehodnocen, neboť je kontaminován rtuť.

Stanovená distribuce pórů závisí na použitém modelu, takže se vlastně jedná o distribuci pórů v modelovém prostředí válcových neprotínajících se pórů. Nelze proto brát výsledky absolutně, ale spíše pro porovnání materiálů mezi sebou.

Důležité upozornění!

Kovová rtuť je toxická. Otravy většinou nastávají vdechováním par, jejichž obsah ve vzduchu vzrůstá se zvětšováním výparné plochy, proto je žádoucí pracovat se rtutí se zvýšenou opatrností, rychle zlikvidovat i drobné kapičky rtuti z pracovní plochy a dodržovat osobní hygienu.

Pracovní postup:

1. Zvážený vzorek dejte do vhodného penetrometru (měřicí nádoby).
2. Penetrometr uzavřete a po zvážení umístěte do portu nízkotlaké analýzy.
3. Podle instrukcí v manuálu a pokynů přítomného asistenta vevakuujte vzorek.
4. Po dosažení tlaku cca 20 μm Hg sloupce proveďte nízkotlakou a vysokotlakou rtuťovou analýzu materiálu pomocí přístroje AutoPore 9500.
Zákaz jakékoliv manipulace s přístrojem bez souhlasu asistenta!
5. Zpracujte naměřená data.

Obsah protokolu (1):

- Stručný teoretický úvod týkající se používané metody
- Definice veličin souvisejících s charakteristikou textury pevných látek
- Velmi stručný popis experimentální části
- Na základě zjištěných a naměřených údajů výpočet porozity, zdánlivé (objemové) a skutečné (zdánlivé) hustoty
- Sestrojení grafických závislostí:
 - a) kumulativní křivka
(závislost kumulativního intruzního objemu na středním poloměru pórů)
 - b) frekvenční křivka – derivace kumulativní křivky
(závislost hodnoty $(-dV/d\log r_i)$ na poloměru póru r_i)

(Poznámka: x-ová souřadnice je uváděna v logaritmických souřadnicích a hodnoty bývají zobrazeny v obráceném pořadí, tzn. od velkých pórů (vlevo) k malým pórům (vpravo))

- zhodnocení získaných dat a závislostí

2. Stanovení distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce

Mezi důležité fyzikální vlastnosti práškových materiálů, které se v anorganických technologiích vyskytují buď jako vstupní suroviny nebo jako produkty výroby, patří jejich distribuce velikosti částic.

Teoretická část

Jednou z možností stanovení distribuce velikosti částic jsou optické metody využívající rozptylu monochromatického světla na částicích pohybujících se volně v tekutině.

Pokud dopadne světlo na kulovou částici, částečně se absorbuje a částečně se různými mechanismy rozptýlí do prostoru kolem částice. Intenzita rozptýleného světla je do značné míry závislá na vlnové délce světla a průměru částice. Rozdělení intenzity světla se mění podle toho, jaký je průměr částice ve srovnání s vlnovou délkou.

Obecně mohou nastat tři případy:

a) průměr kulových částic (d) je ve srovnání s vlnovou délkou světla (λ) malý ($d < \lambda$)

V tomto případě, který se týká velmi malých částic s průměrem pod $0,2 \mu\text{m}$, dochází k tzv. Rayleighovu rozptylu. Úhlové rozdělení intenzity světla v tomto případě nezávisí na průměru částic a poměrná intenzita rozptýleného a dopadajícího záření je úměrná šesté mocnině průměru kulové částice.

b) průměr kulových částic je srovnatelný s vlnovou délkou světla ($d \approx \lambda$)

V tomto případě dochází k tzv. Mieho rozptylu. Úhlové rozdělení intenzit světla ztrácí svoji nezávislost na průměru kulové částice a objevují se maxima a minima, ze kterých se dají poměrně složitým matematickým postupem zpětně odvodit jak počty, tak průměry částic. Pro stanovení distribuce velikosti částic na základě této teorie je nutná znalost indexu lomu materiálu částic i tekutiny.

c) průměr kulových částic je větší než vlnová délka světla ($d > \lambda$)

V tomto případě se jedná o rozsah tzv. geometrické optiky, kdy se v ohniskové rovině vytváří ohybový obrazec soustředných kruhů, který se po svém objeviteli nazývá Fraunhoferův. I v tomto případě je matematické přepočítávání signálu na distribuci velikosti částic poměrně složité, není ale třeba znát indexy lomu, protože ohyb světla na nich nezávisí.

Vlastní měření je prováděno na přístroji Mastersizer 3000 od firmy Malvern. Tento přístroj se skládá z hlavní optické jednotky, dispergační jednotky Hydro LV a měřicí cely.

Úkolem optické jednotky je vysílat červené a modré laserové světlo skrz měřicí celu s cirkulující suspenzí vzorku, sledovat intenzitu rozptýleného světla jednotlivými detektory a tím získat data o rozptylu světla způsobeném částicemi v suspenzi. Data jsou pak interpretována pomocí aplikačního software Mastersizer a tím jsou získány informace o velikosti částic.

Pracovní postup:

1. Vytvořte soubor pro vaši analýzu a specifikujte její nastavení při využití manuálního měření.
2. Proveďte měření podle průvodce na horní liště.
3. Zkontrolujte výsledky.
4. Vyčistěte systém.

Uvedeným postupem změříte dva vzorky. Využijete surovinu, kterou jste použili při laboratorní práci „Rozklad přírodních surovin minerálními kyselinami“ tohoto předmětu. Stanovíte distribuci velikosti částic původní nezreagované frakce a částečně zreagovaného vzorku, který jste v rámci předcházející laboratorní práce připravili.

3. Stanovení tvaru a velikosti částic pomocí optické mikroskopie

Pomocí optického mikroskopu Axio Scope.A1 od firmy Zeiss pořídíte a zpracujete snímky původní a částečně zreagované částice suroviny, použité v předcházejícím úkolu 2.

Obsah protokolu (2+3):

- Základní specifikace metody měření distribuce velikosti částic (použitá metoda, dispergační činidlo, měřený vzorek)
- Tabulka naměřených parametrů distribucí velikosti částic
- Frekvenční křivky distribuce velikosti částic
- Fotografie částic
- Zhodnocení získaných dat a závislostí

(Poznámka:

Tato část protokolu může být přidána buď k protokolu z práce „Rozklad přírodních surovin minerálními kyselinami“ nebo k této práci.)

Literatura:

- 1) Manuál k přístroji AutoPore 9500 od firmy Micromeritics*
- 2) Manuál k přístroji Mastersizer 3000 od firmy Malvern*
- 3) P. Šulcová, L. Beneš: Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice 2002*