

PODSTAWOWE ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z POMIAREM WIELKOŚCI I ROZKŁADU
WIELKOŚCI CZĄSTEK

BASIC ISSUES RELATED TO THE MEASUREMENT OF SIZE AND PARTICLE SIZE
DISTRIBUTION

Andrzej Baliński

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków
Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: andrzej.balinski@iod.krakow.pl

Streszczenie

Artykuł ma charakter dyskusyjny. Przedstawiono w nim problemy dotyczące określenia wielkości cząstek oraz ich średniej średnicy. Cząstki rozpatrywano jako fazę rozproszoną w różnych układach, w tym koloidalnych. Omówiono podstawowe metody pomiaru wielkości cząstek oraz zalety i wady tych metod.

Słowa kluczowe: wielkość cząstek, metody pomiaru

Abstract

This article takes the form of a discussion. It presents problems concerning the determination of particle size and average diameter. The particles were analysed as the dispersed phase in various systems, including colloidal. It describes the basic methods for the measurement of the particle size and the advantages and disadvantages of these methods.

Keywords: particle size, methods of measurement

Wstęp

Problem jednoznacznego opisu wielkości cząstek istniał zawsze, ale sytuacja zaczęła się radykalnie zmieniać, gdy koniecznością stało się określenie wielkości cząstek o wymiarach nanometrycznych. Było to związane z wytwarzaniem struktur materialnych, składających się z cząstek o średniej średnicy wynoszącej od kilku do kilkuset nanometrów, czyli tzw. „nanostruktur”. Przyjmuje się, że elementy nanostruktury (ziarna, wydzielienia, wbudowane cząstki, podpowłoki, pory) o średnicy mniejszej od 100 nm, wpływają znacząco na właściwości sprężysto-plastyczne (w zakresie odmiennym od zakresu stosowanego w prawie *Halla-Petscha*), odporność na zużycie i korozję [1]. Przykładowo, trwałość ostrzy z nanopowłokami TiN oraz (TiAl)N o średnicy ziaren wynoszącej 60 nm, nanoszonych metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (metodą łukową PVD), wzrosła odpowiednio 5- i 8-krotnie, w porównaniu do ostrzy bez nanopowłoki [2]. Ciągły rozwój aparatury pomiarowej i metod badawczych pozwala na przeprowadzenie pomiaru wielkości i rozkładu wielkości cząstek tworzących nanostrukturę, a tym samym umożliwia inżynier

Introduction

There has always been a problem with a clear description of a particle size, but the situation has begun to change radically when it became necessary to determine the nanometric dimensions of particle size. This is due to the production of material structures, consisting of particles with an average diameter of from several to several hundred nanometres, i.e. so-called „nano-structures”. It is understood that elements of the nanostructure (grain, emissions, the embedded particles, sub-shells, pores) with a diameter of less than 100 nm, substantially affect the elastic-plastic properties (in the range different from the range employed by *Hall-Petsch* law), resistance to wear and corrosion [1]. For example, the durability of the blades with TiN and (TiAl)N nanocoatings with a grain diameter of 60 nm, applied by physical vapour deposition (PVD arc method), increased respectively 5-fold and 8-fold, compared to the blades without nano-coatings [2]. The continuous development of the measurement apparatus and test methods allows for the measurement of the size and size distribution of particle forming nanostructure, and thus enables

rencję we właściwości użytkowe wielu materiałów, także tych które składają się z cząstek o wymiarach koloidalnych. Zalicza się do nich popularne spoiwo odlewnicze, jakim jest uwodniony krzemian sodu („szkło wodne”). Stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy charakterystycznymi parametrami struktury tego spoiwa, a sposobem jego wykonania [3, 4]. Uwodniony krzemian sodu posiadający cząstki koloidalne o korzystnym rozkładzie ich wielkości, charakteryzuje się większą wartością wytrzymałości kohezynnej. Istnieje zatem możliwość zmniejszenia w masie formierskiej udziału tego rodzaju spoiwa, przy równoczesnym uzyskaniu odpowiednich właściwości wytrzymałościowych masy formierskiej.

Pojęcie średnicy cząstki

Powstaje zatem pytanie, jak jednoznacznie określić średnią wielkość cząstki ze zbioru 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, milionowych zbiorów cząstek, często o złożonych kształtach, znacznie różniących się od kształtu kulistego. Przykładowo, kształt cząstek proszków może być iglasty, wielościenny, dendrytyczny, włóknisty, płatkowy, granulowy, nieregularny, globularny i kulisty [5]. Ze względu na to, że bryłą, którą można opisać jedną liczbą jest kula, opracowano teorię kuli o średnicy równoważnej (rys. 2) [3, 6]. Takie rozwiązanie stosowane w metodach pomiarowych implikuje jednak konieczność jednoznacznego określenia, jaką właściwość cząstki reprezentuje jej określona średnica, równoważna średnicy kuli. Może to być kula o średnicy równoważnej maksymalnemu lub minimalnemu wymiarowi cząstki (d_{max} , d_{min}), kula o identycznej masie (d_w), objętości (d_v) lub powierzchni cząstki (d_s), kula przechodząca przez to samo oczko sita (d_{sita}), czy też kula o takiej samej szybkości sedimentacji (d_{sed}), co badana cząstka. Można zatem stwierdzić, że różne metody pomiarowe dają różne średnie średnice kul równoważnych. Każda z tych metod jest właściwa, ale interpretacja wyników pomiaru średniej średnicy cząstki wymaga jednoznacznego określenia rodzaju stosowanej metody.

Jeżeli 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 właściwość cząstki. Dla zagadnień związanych z katalizą, ograniczeniem ilości spoiw oraz wszelkich innych, dla których powierzchnia cząstek

interference in commercial properties of a variety of materials, including those which are composed of particles of colloidal dimensions. These include the popular casting binder, which is hydrated sodium silicate („water glass”). It has been found that there is a relationship between the specific parameters of this binder structure, and the method of its implementation [3, 4]. Hydrated sodium silicate having colloidal particles with the advantageous distribution of their size, has a higher cohesive strength value. It is, therefore, possible to reduce the portion of such a binder in moulding sand while obtaining adequate strength characteristics of the moulding sand.

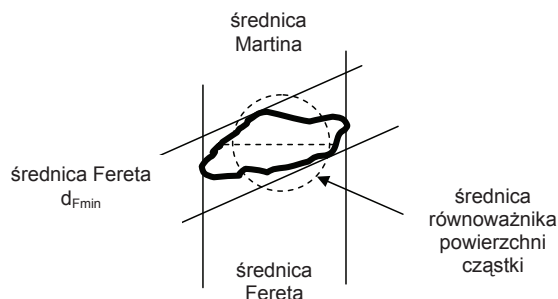
The concept of particle diameter

The question, therefore, arises how to clearly define an average particle size from the collection of particles, using this one characteristic dimension. In the case of a small particle multiplicity, this task is relatively simple – it may be the average Martin’s diameter, the minimum or maximum average Feret’s diameter, or the average equivalent diameter of the surface of a given particle collection (Fig. 1). The problem gets complicated in the case of very numerous, million-large particle collections, often with complex shapes, significantly different from a spherical shape. For example, the shape of the powder particles can be coniferous, polyhedral, dendritic, fibrous, flake-like, granulate, irregular, globular and spherical [5]. Due to the fact that the solid that can be described by a single number is a sphere, the sphere theory with the equivalent diameter (Fig. 2) [3, 6] has been developed. However, this solution used in the measurement methods implies the need to clearly identify which particle characteristic is represented by its specified diameter, equivalent to the diameter of the sphere. This may be a sphere with a diameter equivalent to the maximum or minimum particle dimension (d_{max} , d_{min}), the sphere of the same weight (d_w), volume (d_v) or the surface of the particle (d_s), a sphere passing through the same sieve mesh (d_{sita}) or a sphere with the same sedimentation rate (d_{sed}) as the tested particle. It can be concluded that the different measurement methods give different mean diameters of equivalent spheres. Each of such methods is appropriate, but the interpretation of the results of measuring average particle diameter requires the clear identification of the type of method used.

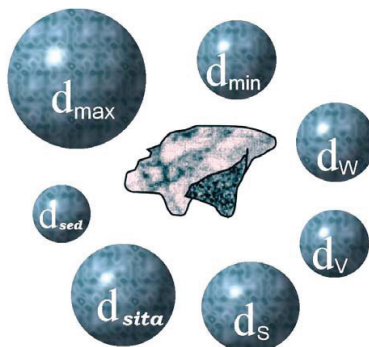
If there is a need to compare different measurement methods, the standard dimensions must be related to the sphere. None of these methods is bad, each in its own way is right; however, each of them measures another feature of the particle. In the case of issues related to catalysis, limiting the number of binders and any other for which the particle size is

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.

essential, it will be advantageous to compare equivalent spheres in terms of their surface. In the case of solving chemical problems, the mass of particles and their comparison in respect of the mass is interesting.



Rys. 1. Różne metody określenia średnicy cząstki
Fig. 1. Various methods for determining particle diameter



Rys. 2. Kule o identycznych średnicach równoważnych mierzonemu parametrowi cząstki
Fig. 2. Spheres with identical diameters equivalent to measured particle parameter

W badaniach wielkości cząstek przyjęto następujące średnie $D[x,y] = f[(d,n), (d)]$, w których d jest średnicą pojedynczej cząstki, natomiast n jest liczbą cząstek [3, 6]:

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

During the studies on particle size, the following mean values have been adopted $D[x,y] = f[(d,n), (d)]$, where d is the diameter of a single particle while n is the number of particles [3, 6]:

1. $D[1,0] = \sum d/n$
average of length (used for example in microscopy).
2. $D[2,0] = [(\sum d^2/n)]^{1/2}$
average of surface (e.g. surface analysers).
3. $D[3,0] = [(\sum d^3/n)]^{1/3}$
average of volume VMD or average mass dimension (e.g. in Coulter counters).
4. $D[2,1] = \sum d^2/\sum d$
average of surface in relation to the length.
5. $D[3,1] = [(\sum d^3/\sum d)]^{1/2}$
sphere equivalent in respect of diameter.
6. $D[3,2] = \sum d^3/\sum d^2$
sphere equivalent in respect of surface area.
7. $D[4,3] = \sum d^4/\sum d^3$
sphere equivalent in respect of volume or mass (used e.g. in laser diffraction).

Przykładowo, rozpatrując układ 9 cząstek kulistych, w którym jedna cząstka posiada średnicę równą 1 jednostce, pięć cząstek posiada średnicę równą 2 jednostkom, natomiast trzy cząstki posiadają średnicę równą 3 jednostkom, można określić średnią średnicę cząstek, stosując powyższe metody pomiarowe. Wynosi ona:

$$\begin{aligned} D[1,0] &= 2,22 \\ D[2,0] &= 2,30 \\ D[3,0] &= 2,38 \\ D[2,1] &= 2,40 \\ D[3,1] &= 2,46 \\ D[3,2] &= 2,54 \\ D[4,3] &= 2,65. \end{aligned}$$

Jak widać, każda z metod pomiarowych daje różne wartości średniej średnicy, gdyż opiera się na pomiarze odmiennych właściwości cząstek. 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.

Analiza podstawowych metod pomiaru wielkości cząstek

Analiza sitowa jest metodą tanią i nadal użyteczną dla pomiaru dużych cząstek o średnicy 10^3 – 10^6 nm [7]. 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 μm jest bardzo utrudniony.

Analiza mikroskopowa pozwala na bezpośrednią obserwację cząstek. Stosując mikroskop elektronowy, możliwe jest określenie średnicy cząstek od około 1 do około 500 nm [7]. Analiza mikroskopowa umożliwia ocenę dyspersji i aglomeracji układu. Do pomiaru średnic używa się specjalnej siatki, wymiary są dodawane i dzielone przez liczbę cząstek, otrzymując w ten sposób wymiar średni $D[1,0]$. Warto zauważyć, że 1 g cząstek o wymiarach 10 μm 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 μm daje ten sam skutek, co przeoczenie 1000 cząstek o wielkości 1 μm . Pojawia się problem, który wymiar cząstki mierzymy. Istnieje realne ryzyko pojawienia się próbki niereprezentatywnej [6].

Stosując metodę analizy obrazu, można określić pole powierzchni rzutu każdej cząstki i uzyskaną wartość podzielić przez liczbę cząstek ($D[2,0]$).

Analiza sedymentacyjna. Teoretycznie może być stosowana do określenia wielkości cząstek o średnicy od około 10 nm do około 10^5 nm [7]. Zasada pomiaru oparta na prawie Stockesa określającego

For example, considering the configuration of 9 spherical particles, wherein one particle has a diameter equal to 1 unit, five particles have a diameter equal to two units, and three particles have a diameter equal to 3 units, you can determine the average of particle diameter using the above mentioned measurement methods. It shall be:

$$\begin{aligned} D[1,0] &= 2.22 \\ D[2,0] &= 2.30 \\ D[3,0] &= 2.38 \\ D[2,1] &= 2.40 \\ D[3,1] &= 2.46 \\ D[3,2] &= 2.54 \\ D[4,3] &= 2.65. \end{aligned}$$

As you can see, each of the measurement methods will result in different values of the average diameter, as it is based on the measurement of the different particle properties. The question is whether you can freely transform the average particle size. Mathematical operation is simple, but the consequences of such a transformation can be extremely detrimental to the accuracy of the results.

Analysis of the fundamental methods for measuring particle size

Mesh analysis is a cheap and still useful method for the measurement of large particles with a diameter of 10^3 to 10^6 nm [7]. The method consists in the measurement of the second largest particle dimension. The longer the measurement time, the smaller the particle size values are obtained. The measurement of the particle size lower than about 38 μm is very difficult.

Microscopic analysis allows for the direct observation of the particles. Using an electron microscope, it is possible to determine the particle diameter from about 1 to about 500 nm [7]. The microscopic analysis enables the assessment of dispersion and agglomeration of the configuration. Special mesh is used to measure the diameters, the dimensions are added to and divided by the number of particles, thereby giving an average size of $D[1,0]$. It is worth noting that 1 g of particles with the dimension of 10 μm and the density of $\rho = 2.5$ contains $760 \cdot 10^6$ particles. It is therefore not possible to examine all the particles. If the weight distribution of particles is studied, an omission or oversight of 1 particle of a size of 10 μm has the same effect as the oversight of 1000 particles of a size of 1 μm . There appears a problem of stating which particle dimension is measured by us. There is a real risk that an unrepresentative sample will appear [6].

Using the image analysis method, you can specify the surface area of the projection of each particle and divide the resulting value by the number of particles ($D[2,0]$).

Analysis of sedimentation. Theoretically, it may be used to determine the particle size with

prędkość końcową opadania cząstki U_s :

$$U_s = \frac{(\rho_{\text{cząstki}} - \rho_{\text{płyn}}) D_{\text{Stockesa}}^2 \cdot g_{\text{ziemskie}}}{18\eta} \quad (1)$$

Stosowana najczęściej w przypadku określenia średnicy cząstek od 2 μm do 50 μm . 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 tarczki, czyli walców o bardzo małej smukłości (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 μm błąd pomiaru wynosi około 20%, a dla cząstek o wymiarach poniżej 2 μm błędy pomiaru przekraczają nawet 100% [6].

Electrozone Sensing (licznik Coultera) jest metodą stosowaną do pomiaru cząstek o rozmiarach od około 400 do około $4 \cdot 10^5$ nm [7]. Metoda została opracowana do pomiaru wielkości krwinek będących monomodalną zawiesiną w elektrolicie. Zjawisko *Coultera* zawdzięczamy jego odkrywcy Wallace'owi Coulterowi, który dokonywał pomiarów zmian konduktancji elektrycznej, komórek zawieszonych w roztworze soli fizjologicznej przepuszczanych przez mały otwór. Technika ta rozwinęła się w połowie lat pięćdziesiątych w zastosowaniu do pomiaru wielkości krwinek, będących monomodalną zawiesiną w rozcieńczonym elektrolicie [8]. Zasada pomiaru jest prosta i polega na przepływie przez kryzę o określonej średnicy, rozcieńczonej zawiesiny pod wpływem przyłożonego napięcia. Powoduje to zmianę reaktancji pojemnościowej, co jest rejestrowane jako impuls prądowy [9]. Pomiaru muszą odbywać się w elektrolicie, przy czym wymagane jest stosowanie wzorców kalibracyjnych, zmieniających swoją charakterystykę w wodzie destylowanej i elektrolicie. W przypadku materiałów posiadających stosunkowo szeroki przedział wielkości cząstek, wymagana jest zmiana średnic kryz przepływowych. Za pomocą licznika *Coultera* można określić objętość każdej cząstki, a suma tych objętości podzielona przez ich liczbę umożliwi określenie $D[3,0]$. Występują trudności w pomiarze wielkości cząstek emulsji oraz cząstek organicznych (np. żywic syntetycznych). Pomiar wielkości cząstek porowatych obarczony jest dużym błędem pomiarowym.

Rozpraszanie światła. Nefelometria i turbidymetria są zaliczane do metod charakteryzujących się bardzo dużą czułością pomiarową. Metoda nefelometryczna jest stosowana najczęściej w przypadku występowania cząstek o średnicy od około 200 nm do około 2000 nm, natomiast turbidymetryczna dla cząstek o średnicy od około 100 nm do około $5 \cdot 10^4$ nm [7]. Metody te stosowane są w przypadku bezbarwnych

a diameter of from about 10 nm to about 10^5 nm [7]. The measuring principle is based on the Stokes law determining the falling particle terminal velocity U_s :

$$U_s = \frac{(\rho_{\text{cząstki}} - \rho_{\text{płyn}}) D_{\text{Stockesa}}^2 \cdot g_{\text{ziemskie}}}{18\eta} \quad (1)$$

used most often to determining the particle diameter from 2 μm to 50 μm . The result of the measurement is Stocke's diameter, which is not the weighted average $D[4,3]$, and results from the comparison of the particle falling speed with ball settlement speed. In the case of the measurement carried out for tarsus shaped particles, i.e. cylinders with a very low slenderness ratio (e.g. kaolin), there are large deviations from their actual size. If particles are small, there are two competing processes: gravitational settling and Brown's stochastic motions. For the particles with dimensions slightly lower than 2 μm , the error of measurement is approximately 20%, and for the particle sizes below 2 μm the errors of measurement exceed even 100% [6].

Electrozone sensing (Coulter's counter) is the method used to measure particle sizes from approximately 400 to approximately $4 \cdot 10^5$ nm [7]. The method was developed to measure the amount of blood cells which are the monomodal suspension in the electrolyte. We owe the *Coulter* phenomenon to its discoverer, Wallace Coulter, who measured changes in electrical conductance, cells suspended in saline solution passed through a small hole. This technique was developed in the mid-1950s when it was applied to measure the size of blood cells, which are monomodal suspension in dilute electrolyte [8]. The measurement principle is simple and consists in the flow of the dilute suspension under the influence of an applied voltage through the orifice of the predetermined diameter. This results in a change in capacitance, which is recorded as a current pulse [9]. Measurements must be carried out in an electrolyte, which requires the use of reference patterns, changing its characteristics in distilled water and an electrolyte. In the case of materials having a relatively wide range of particle sizes, there is a need to change the flow – through orifice diameter. Using the *Coulter* counter, you can determine the volume of each particle and the sum of these volumes divided by their number will make it possible to determine $D[3,0]$. There are difficulties measuring the particle size of emulsion and organic particles (for example, synthetic resins). The measurement of porous particle size is encumbered with a considerable measurement error.

Light scattering. Nephelometry and turbidimetry are categorised as the methods characterized by a very high measuring sensitivity. The nephelometric method is most often used in the case of particles with a diameter from about 200 nm to about 2000 nm,

lub zbliżonych do bezbarwnych zawiesin cząstek, najkorzystniej o rozkładzie wielkości zbliżonym do monodispersyjnego i podobnym kształcie. Istotne jest również, aby cząstki nie ulegały koagulacji. W nefelometrii przeprowadzany jest pomiar intensywności światła rozproszonego przez roztwór zawierający w przezroczystym ośrodku cząstki fazy rozproszonej. Warunkiem rozpraszania jest to, aby współczynniki załamania światła fazy rozpraszającej i fazy rozproszonej były różne. Największą rolę w rozpraszaniu odgrywa dyfrakcja i odbicie.

W metodzie nefelometrycznej kąt pomiaru promieniowania rozproszonego wynosi najczęściej 90° , co umożliwia oddzielenie promieniowania wiązki pierwotnej I_0 od intensywności światła rozproszonego I_r .

Intensywność światła rozproszonego I_r na małych kulistych cząstkach koloidu jest opisana wzorem [10]:

$$I_r = F \cdot I_0 \cdot n_{cz} \cdot r^6 \cdot v^4 - \frac{V_{cz}^2}{\lambda^4} \quad (2)$$

gdzie:

F – współczynnik zależny od geometrii układu optycznego aparatury,

I_0 – intensywność wiązki pierwotnej,

n_c – liczba cząstek rozpraszających,

r – promień cząstek,

v – liczba falowa,

λ – długość fali światła,

V – objętość cząstki.

Turbidymetria polega na oznaczaniu ilościowym zawiesiny koloidalnej w badanej próbce, przez pomiar intensywności światła przepuszczanego przez tę próbkę (detektor jest umieszczony na jednej linii z próbką i źródłem światła). Światło padające o intensywności I_0 może w badanej próbce zostać rozproszone (I_r) lub zaabsorbowane (I_{abs}).

Natężenie promieniowania przechodzącego I_{tr} jest więc równe [10]:

$$I_{tr} = I_0 - I_{abs} - I_r \quad (3)$$

W roztworach rzeczywistych (rozmiary cząstek fazy rozproszonej są mniejsze od 1 nm) I_r można pominąć, natomiast w przypadku bezbarwnych roztworów koloidalnych, można pominąć I_{abs} . Mierzając zatem wartość promieniowania transmitowanego I_{tr} , można określić wartość promieniowania rozproszonego I_r :

$$I_r = I_0 - I_{tr} \quad (4)$$

DLS (Dynamic Light Scattering) znana również jako **PCS (Photon Correlation Spectroscopy)** umożliwia pomiar wielkości cząstek od 5 nm do 5000 nm (najkorzystniej do 2000 nm) [3, 6, 8, 11]. W starszych przyrządach do analizy pomiaru wykorzystywana była jedynie teoria Fraunhofera rozpraszania

while the turbidimetric method is used for particles with a diameter from about 100 nm to about $5 \cdot 10^4$ nm [7]. These methods are used in the case of colourless or near-colourless particle suspensions with advantageous distribution of values similar to the monodisperse and similar shape. It is also important that these particles will not be coagulated. In nephelometry, the measurement of intensity of scattered light through solution containing particles of the dispersion phase in the transparent centre is carried out. The condition for scattering is that the refractive indexes of dispersing phase and dispersed phase are different. The most important role in the scattering is played by diffraction and reflection.

In the nephelometrical method, the measurement angle of scattered radiation is usually 90° , which enables the separation of the primary beam radiation I_0 from the scattered light intensity I_r .

The scattered light intensity I_r and on small spherical colloidal particles is described by the formula [10]:

$$I_r = F \cdot I_0 \cdot n_{cz} \cdot r^6 \cdot v^4 - \frac{V_{cz}^2}{\lambda^4} \quad (2)$$

where:

F – factor depending on the geometry of the optical system of the apparatus,

I_0 – primary beam intensity,

n_c – number of scattering particles,

r – radius of the particle,

v – wave number,

λ – wavelength of the light,

V – volume of the particle.

Turbidimetry is a quantitative determination of a colloidal suspension in the test sample, by means of the measurement of light passing through the sample (the detector is in one line with the sample and the light source). Incident light with an intensity of I_0 can be scattered (I_r) or absorbed (I_{abs}) in the test sample.

The intensity of the radiation passing through I_{tr} is therefore equal to [10]:

$$I_{tr} = I_0 - I_{abs} - I_r \quad (3)$$

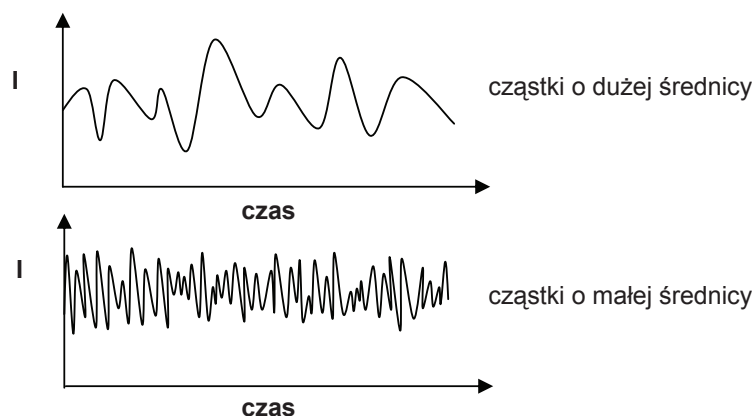
In the non-ideal solutions (particle sizes of the dispersed phase are less than 1 nm), I_r can be omitted, while in the case of colourless colloidal solutions, you can omit I_{abs} . By measuring the value of transmitted radiation I_{tr} , you can specify the scattered radiation value I_r :

$$I_r = I_0 - I_{tr} \quad (4)$$

DLS (Dynamic Light Scattering), also known as **PCS (Photon Correlation Spectroscopy)**, is used to measure particle sizes from 5 nm to 5000 nm (preferably to 2000 nm) [3, 6, 8, 11]. In earlier devices for the analysis of the measurement, only Fraunhofer's light scattering theory was used, which assumes that the

światła, która zakłada że średnica cząstki jest znacznie większa od długości fali zastosowanego światła ($d > 5\lambda$). Ponadto cząstki wszystkich rozmiarów muszą rozpraszać światło równomiernie, a sama cząstka nie jest przezroczysta i nie przepuszcza światła. Założenia te nie są spełnione dla wielu materiałów, a w przypadku obecności bardzo małych cząstek, błędy pomiarowe dochodzą do 30% struktur materialnych, składających się z cząstek o średniej średnicy wynoszącej od kilku do kilkuset nanometrów. Dokonywany jest pomiar intensywności rozpraszania światła laserowego na powierzchni cząstek i ocena wielkości cząstek (rys. 3).

diameter of the particle is greater than the wavelength of the light used ($d > 5\lambda$). In addition, the particles of all sizes must equally disperse the light, and the particle itself is not transparent and does not transmit the light. These assumptions are not met in the case of many materials, and, in the case of the presence of very small particles, errors of measurement are up to 30% of material structures, consisting of particles with an average diameter of from several to several hundred nanometres. There is measured the intensity of laser light scattering on the particle surface and the particle size assessment (Figure 3).



Rys. 3. Fluktuacje intensywności rozpraszania I światła o długości fali λ , rozproszonego na powierzchni cząstek o różnych średnicach d ($I \sim d^6$, $I \sim 1/\lambda^4$)

Fig. 3. Fluctuations in intensity of light scattering I with wavelength λ scattered on the surface of different diameters particles d ($I \sim d^6$, $I \sim 1/\lambda^4$)

Jeżeli wartość średnicy cząstki jest zbliżona do wartości długości fali zastosowanego światła, rozpraszanie światła staje się zjawiskiem złożonym, charakteryzującym się występowaniem maksimum i minimum intensywności rozpraszania. W związku z tym, najnowsze przyrządy stosują w pełnym zakresie pomiarów teorię Mie, która umożliwia rozwiązanie równania Maxwella, uwzględniając wzajemne oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią oraz określając maksima i minima intensywności rozpraszania światła. Teoria Mie, zakłada że cząstki są kuliste, mogą absorbować światło i są traktowane jako multipole (monopol⁺ lub ⁻, dipol, kwadrupol płaski i przestrzenny, oktupol przestrzenny). Podstawową cechą multipoli (z wyjątkiem monopoli) jest neutralność ich ładunku elektrycznego. Teoria Mie, w przeciwieństwie do teorii Fraunhofera (która dotyczy rzutu powierzchni cząstki) opiera się na pojęciu objętości cząstki i umożliwia transformację mierzonego rozkładu intensywności rozpraszania światła na objętość cząstek, a następnie na ich liczbę. Przeprowadzenie pomiaru wymaga dogłębnej znajomości współczynników refrakcji fazy rozpraszającej

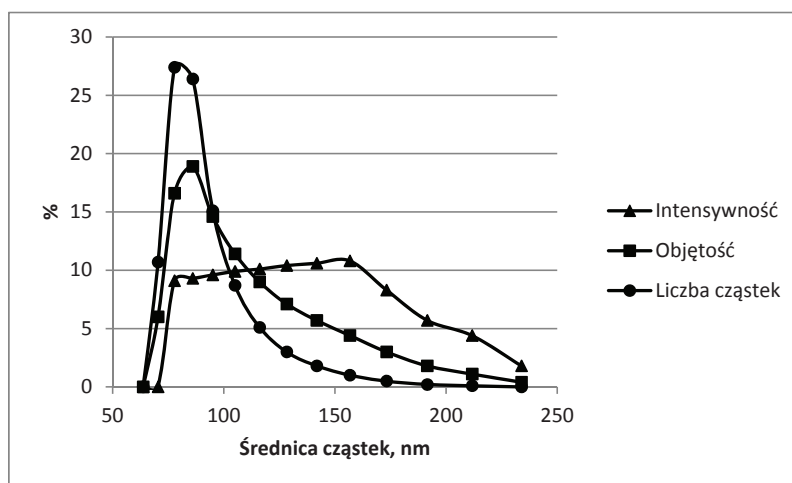
If the diameter of particles is similar to the wavelength of the used light, light scattering becomes a complex phenomenon characterized by the presence of maximums and minimums of the dispersion intensity. Therefore, the latest devices apply Mie theory to the full extent of measurements, which allows for solving the Maxwell equations, taking into account the interaction of electromagnetic radiation with matter and the maximums and minimums of the light scattering intensity. Mie theory assumes that the particles are spherical, can absorb light and are treated as a multipole (monopole⁺ or ⁻, dipole, flat and three dimensional quadrupole and three-dimensional octupole). The main feature of multipoles (with the exception of monopoles) is their electric charge neutrality. In contrast to Fraunhofer theory (which relates to the particle surface projection), the Mie theory is based on the concept of particle volume and enables the transformation of the measured distribution of light dispersion intensity on the volume of particles, and then on their number. Carrying out the measurement requires thorough knowledge on the dispersion and dispersed phase refraction index and the dynamic viscosity of

i rozproszonej oraz lepkości dynamicznej badanego układu, określonej w ściśle założonej temperaturze. Przeprowadzane pomiary dotyczą całej próbki i nie powodują jej zniszczenia, czy też wywołania zmian strukturalnych. Rozkład objętościowy cząstek jest mierzony bezpośrednio i w przypadku stałej gęstości cząstek jest identyczny z rozkładem masowym.

PCS stanowi zatem znaczny postęp w obszarze metod pomiarowych wielkości cząstek. W tego rodzaju metodzie dokonuje się pomiarów stochastycznych ruchów Browna i na tej podstawie analizuje wielkość cząstek. Jest zwykle stosowana do pomiaru wielkości cząstek w fazie ciekłej, aczkolwiek może być także stosowana do pomiaru wielkości cząstek występujących w aerozolu. Ma ona ograniczenia i nie może być stosowana, jeżeli stochastyczność ruchów Browna zostaje zaburzona oraz gdy cząstki są zbyt duże i ulegają sedymentacji. Górna granica stosowalności PCS zależy zwykle od gęstości próbki, natomiast dolna od jej skłonności sedymentacyjnych. Jest zalecana w przypadku pomiaru wielkości cząstek o kształcie sferycznym i zbliżonym do niego oraz rozkładzie monomodalnym o małej polidispersyjności. Trudności interpretacji wyników związane są z zanieczyszczeniami badanej próbki oraz z ruchami konwekcyjnymi zaburzającymi stochastyczne ruchy Browna. Na rysunkach 4–7 przedstawiono przykładowe rozkłady oraz kumulanty procentowe intensywności rozpraszania, objętości i liczby koloidalnych cząstek o różnych ekwiwalentnych średnich średnicach uwodnionego krzemianu sodu SSS_1 i SSS_2.

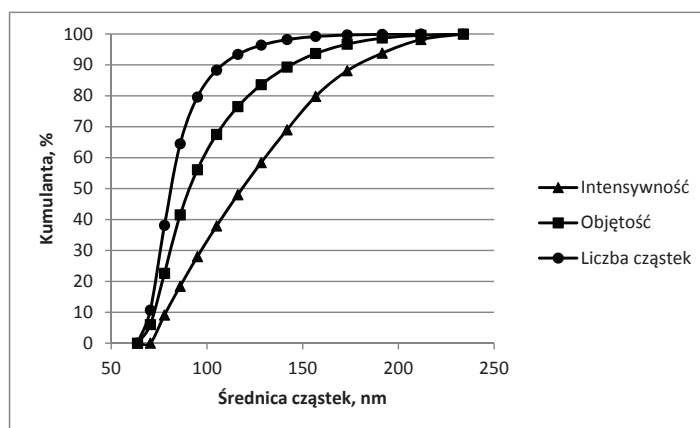
the tested system, as defined at the strictly predetermined temperature. The carried out measurements involve the entire sample and do not destroy it or cause structural changes. Particle volume distribution is measured directly and in a case of constant particle density is identical to the mass distribution.

Therefore, PCS means a significant progress in the field of particle size measurement methods. There are carried out measurements of Brown's stochastic movements in this type of method and on this basis particle sizes are analysed. It is typically used to measure the number of particles in the liquid, although it can also be used in the measurement of the volume of particles in aerosols. It is restricted and may not be used, if stochasticity of Brown movements is interrupted and if the particles are too large and are subjected to sedimentation. The upper limit of the applicability of the PCS is usually dependent on the density of the sample, while the bottom limit on its sedimentation tendency. It is recommended in the case of measurement of the size of spherical particles and particles close to spherical shape, and with a monomodal distribution with low polydispersity. Difficulties with the interpretation of the results are related to contamination of the tested sample and the convection movements disrupting Brown's stochastic movements. Figures 4–7 show example distributions and the percentage cumulants of scattering intensity, volumes and the numbers of colloidal particles having different equivalent average diameters of hydrated sodium silicate SSS_1 and SSS_2.



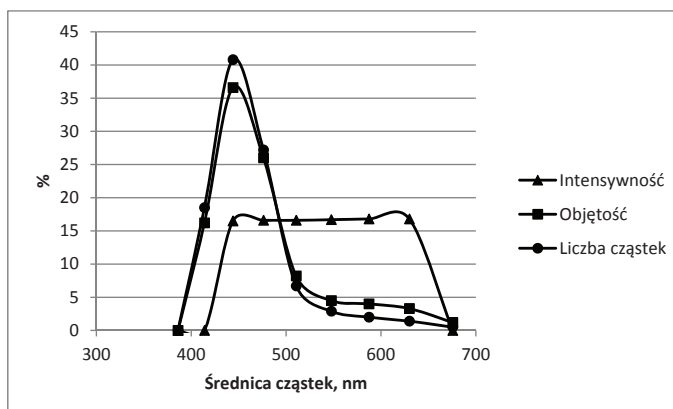
Rys. 4. Rozkład intensywności rozproszenia światła laserowego, objętości i liczby cząstek w koloidzie SSS_1, określony metodą PCS

Fig. 4. Distribution of laser light dispersion intensity, volume and number of particles in colloid SSS_1, as determined by PCS method



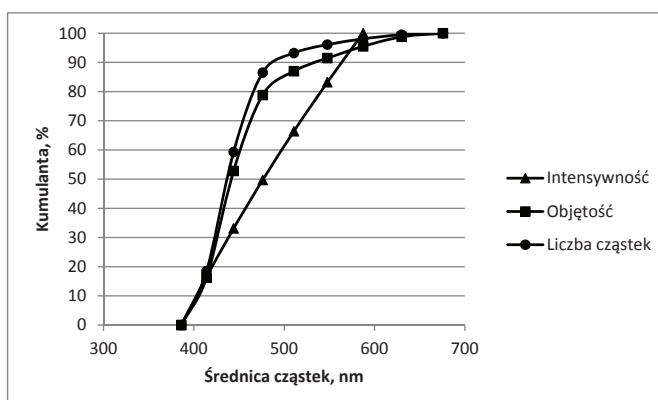
Rys. 5. Kumulanty procentowe rozkładu intensywności rozproszenia światła laserowego, objętości i liczby cząstek w koloidzie SSS_1, określony metodą PCS

Fig. 5. Percentage cumulants of laser light dispersion intensity, volume and number of particles in colloid SSS_1, as determined by PCS method



Rys. 6. Rozkład intensywności rozproszenia światła laserowego, objętości i liczby cząstek w koloidzie SSS_2, określony metodą PCS

Fig. 6. Distribution of laser light dispersion intensity, volume and number particles in colloid SSS_2, as determined by PCS method



Rys. 7. Kumulanty procentowe rozkładu intensywności rozproszenia światła laserowego, objętości i liczby cząstek w koloidzie SSS_2, określony metodą PCS

Fig. 7. Percentage cumulants of laser light dispersion intensity, volume and number of particles in colloid SSS_2, as determined by PCS method

Wnioski

Nie istnieje standardowa metoda określenia wielkości cząstek. Każda ze stosowanych metod pomiaru wielkości cząstek, oparta na pojęciu kuli ekwiwalentnej, jest prawidłowa. Wiarygodne porównanie pomiarów, np. średniej średnicy cząstek występujących w różnych układach rozproszonych, jest możliwe tylko w przypadku zastosowania analogicznej metody pomiarowej. Podając wyniki pomiarów wielkości cząstek, należy przedstawić zastosowaną metodę pomiaru $D[x,y] = f[(n,d),(d)]$, gdzie n jest liczbą badanych cząstek, natomiast d jest ich średnicą.

Podziękowania

Publikacja powstała w wyniku badań prowadzonych w ramach projektu KBN 7T08B 001 13: „Badania wpływu struktury uwodnionego krzemianu sodu na wytrzymałość kohezyjną wieloskładnikowego układu mas formierskich utwardzanych chemicznie”.

Literatura/References

1. www.forsurf.pl/cdrom/content/KSiWBMIiB.pdf. Retrieved March 11, 2013.
2. Czechowski, K., Wronska, I. (2011). Powłoki nanostrukturalne na narzędzia skrawające. *Mechanik*, 84(12), 964–967.
3. Baliński A. (2000). *Wybrane zagadnienia technologii mas formierskich ze spoiwami nieorganicznymi. Struktura uwodnionego krzemianu sodu i jej wpływ na wiązanie mas formierskich*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
4. Baliński A. (2009). *O strukturze uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa mas formierskich*. Kraków: Instytut Odlewnictwa.
5. PN-EN ISO 3252:2002 Metalurgia proszków.
6. Rawle A. (1997). *The importance of particle size and Zeta potential*. UK: Malvern Instruments Ltd.
7. www.staff.amu.edu.pl/~gnow/lectures/col_1.pdf. Retrieved March 11, 2013.
8. Allen T. (1992). *Particle Size Measurement*. UK: Chapman & Hall.
9. www.kns.b2me.pl/art-aparat-coultera-zliczanie-i-rozklad-rozmiaru-k. Retrieved March 11, 2013.
10. zcha.umed.pl/data/accounts/.../Instrukcja_metody_optyczne.doc. Retrieved March 11, 2013.
11. *PCS Applications Training Manual. Part 5: Zeta Potential Theory*. (1998). UK: Malvern Instruments Ltd.

Conclusions

There is no standardized method for determining particle size. Each of the used particle size measurement methods, based on the concept of an equivalent sphere, is correct. A reliable comparison of measurements, such as an average diameter of particles present in a variety of dispersed systems is possible only when using a similar measurement method. Providing the results of particle size measurements, it is necessary to submit the used measurement method $D[x,y] = f[(n,d),(d)]$, where n is the number of particles, and d is their diameter.

Acknowledgements

The publication was developed as a result of research carried out under the KBN project 7T08B 001 13: „Research on the effects of hydrated sodium silicate cohesive strength of the molding multiple chemically curing”.