

**UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE**  
**PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA**  
**2016**

**ŠTUDIJNÝ MATERIÁL K ODBORNÉMU SEMINÁRU**

**SÚČASNÉ PROBLÉMY VO VYUČOVANÍ**  
**CHÉMIE XX**

**1. 7. 2016 PriF UK CH1-2**

Zostavila:

Mgr. Henrieta Stankovičová, PhD.

# ***Význam analýzy veľkosti častíc v chémii a iných prírodných vedách***

Karol Jesenák

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Ilkovičova 6,  
842 15 Bratislava, e-mail: [jesenak@fns.uniba.sk](mailto:jesenak@fns.uniba.sk)*

Veľká časť látok v pevnom skupenstve, bez ohľadu na to či sa jedná o prírodné alebo umelé látky, sa vyskytuje vo forme práškov. Jedna zo základných charakteristík práškov je veľkosť ich častíc. Napriek tomu, že pojem „častica“ sa nevzťahuje iba na práškové materiály, bude sa v tomto texte hovoriť predovšetkým o nich.

Vo forme práškov je väčšina chemikálii, mnoho liekov (a takmer všetky ich zložky), potravín alebo stavebných hmôt. Práškami sú napríklad aj peľové zrnká, malé semienka rôznych rastlín, ako aj mnohé minerály a horniny. Už tieto príklady hovoria o tom, že téma veľkosti častíc je témou interdisciplinárnou, ktorá sa neobmedzuje iba na prírodné vedy, ale ktorou sa zaoberajú aj mnohé technické vedy a zároveň aj mnohé priemyselné podniky.

Je mnoho chemikov, ktorí sa počas svojej dlhoročnej kariéry nikdy nemuseli hlbšie zaoberať problémom veľkosti častíc chemických látok. Patria k nim aj viacerí stredoškolskí a vysokoškolskí učelia chémie. Súvisí to jednak s tým, že výsledok mnohých laboratórnych experimentov nie je výrazne závislý na veľkosti častíc použitých laboratórnych chemikálií, pretože tie sa často vyznačujú pomerne úzkou variabilitou rozmerov častíc. Na druhej strane existujú také oblasti chémie, v ktorých veľkosť častíc zohráva primárnu úlohu. K takýmto oblastiam patrí chémia sorbentov, katalyzátorov, pigmentov, chémia tradičnej a konštrukčnej keramiky, moderných kovových a silikátových materiálov, priemyselná výroba chemikálii, potravín, hnojív, spracovanie nerastných surovín a mnohé iné.

Odrhnutosť pedagogiky od priemyselnej praxe je častým dôvodom toho, prečo sa v učiteľskej praxi často zabúda na všeobecný význam vzťahu medzi veľkosťou častíc a fyzikálno-chemickými vlastnosťami látok. Ten je totiž zodpovedný za značnú časť aplikačných vlastností práškových látok. Preto je cieľom tohto textu upriamiť pozornosť aspoň na hlavné rysy tohto vzťahu. Zároveň sa v tomto príspevku spomenú aj hlavné spôsoby opisu zrnitostných charakteristík práškov a metódy ich získania.

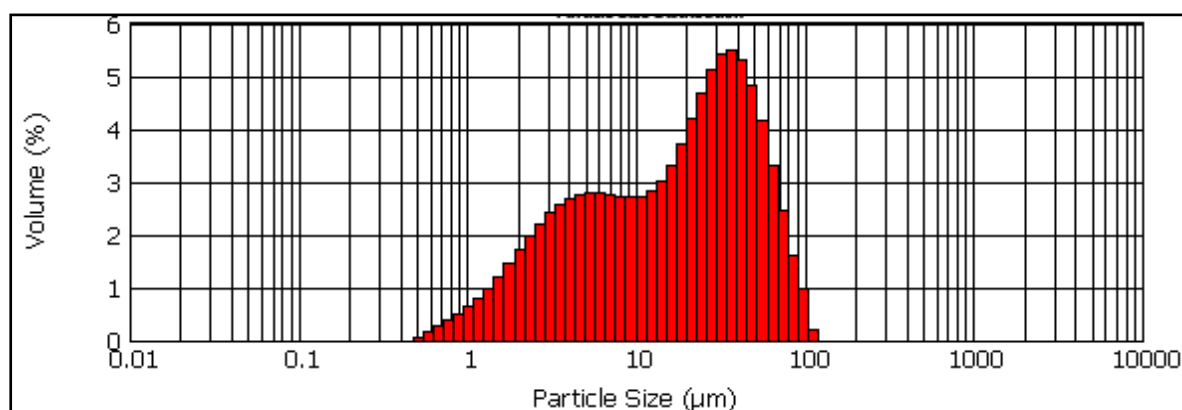
## **Ako sa charakterizuje veľkosť častíc práškových látok?**

Prášky, s ktorými sa stretávame v chémii ako aj v bežnom civilnom živote, môžu na prvý pohľad vyzerať veľmi podobne, avšak ich podobnosť je z hľadiska ich zrnitosti veľmi klamlivá. To, čo o nich možno s istotou povedať je, že nikdy neobsahujú častice rovnakých rozmerov, takže z hľadiska veľkosti častíc ich nemožno charakterizovať jedným číslom. Častice rovnakých rozmerov sú mimoriadne vzácnymi prípadmi u veľmi sofistikovaných produktov, ako sú napríklad látky používané v katalýze, elektronike alebo optoelektronike, avšak aj v týchto prípadoch existujú nejaké hranice, do ktorých spadá veľkosť ich častíc. Pomerne vzácnymi prípadmi sú však aj prášky, ktorých veľkosť častíc je v rozsahu jedného poriadku. Väčšina práškov má totiž častice s veľkosťou v rozsahu niekoľkých poriadkov. To platí aj pre mnohé chemikálie. Otázkou teda je, ako charakterizovať takéto prášky?

Veľmi častým a zároveň aj nie veľmi dobrým spôsobom charakterizácie veľkosti častíc, je uvedenie hornej hranice ich veľkosti. Napríklad tvrdíme, že prášok má častice menšie ako 2  $\mu\text{m}$ . Druhý, taktiež nie optimálny spôsob je, že uvedieme hornú a dolnú hranicu veľkosti častíc. Oba typy údajov majú veľmi nízku informačnú hodnotu, pretože do uvedených hraníc

zvyčajne spadá iba malá časť týchto častíc, čo znamená, že tieto údaje takmer nikdy nie sú pravdivé. V prvom prípade, tento údaj možno prirovnať k informácii, ktorá tvrdí, že mesačný plat stredoškolských učiteľov bude v budúcom roku pod hranicou 20 000 Euro.

Za najobsažnejšiu informáciu o veľkosti častíc práškov sa považuje tzv. distribúcia veľkosti častíc. Je to podrobná tabuľka alebo histogram, ktoré hovoria o tom, aké je zastúpenie jednotlivých veľkostných skupín častíc (obr. 1). To sa môže vyjadriť ich početným, hmotnostným alebo objemovým zastúpením. Napríklad tak, že prášok obsahuje 5 obj. % častíc s veľkosťou 1 až 2  $\mu\text{m}$ , 2 % častíc s veľkosťou 2 až 3  $\mu\text{m}$ , 17 % častíc s veľkosťou 3 až 4  $\mu\text{m}$  atď. Moderné metódy analýzy veľkosti častíc charakterizujú zloženie prášku mnohými desiatkami takýchto dvojíc čísiel. Z nich možno zistiť mnoho cenných informácií, napríklad aká je priemerná veľkosť častíc prášku, akú veľkosť majú najčastejšie sa vyskytujúce častice, alebo, aké je percentuálne zastúpenie častíc s veľkosťou v zadaných hraniciach.



**Obr. 1.** Histogram, vyjadrujúci zastúpenie veľkosti častíc prášku dispergovaného vo vode.

### Prečo je dôležité vedieť, aké je rozmerové zastúpenie častíc v práškoch?

Všeobecná odpoveď na túto otázku spočíva v tom, že takmer všetky aplikačné vlastnosti práškov závisia na veľkosti častíc, čo znamená, že distribúcia veľkosti častíc patrí k hlavným charakteristikám všetkých práškových materiálov. Znamená to, že my ako spotrebitelia týchto práškov, vrátane učiteľov chémie a iných prírodných vied, nemusíme o ich zložení vedieť nič, avšak ich výrobcovia to musia vedieť veľmi presne. Ak by totiž urobili chybu a dodali by na trh nejaký štandardný produkt s inou veľkosťou častíc, znamenalo by to obrovské problémy spojené s vážnym poškodením ich obchodnej povesti. Platí to bez ohľadu na to, či podnik vyrába cement alebo kakaový prášok.

Áký je teda vzťah veľkosti častíc a aplikačných vlastností práškov. Z hľadiska didaktiky chémie je dôležitý najmä vzťah medzi veľkosťou častíc a ich fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Ako príklad možno uviesť zvyšovanie rýchlosti rozpúšťania látok so znižovaním veľkosti častíc. Pre ilustráciu tohto vzťahu nie je nutné sa držať iba príkladov z našich laboratórií, pretože každému z nás je jasné, že výraznosť chutí mnohých potravín (napríklad korenín), ktorá je spojená s rýchlosťou extrakcie ich zložiek v slinách, sa s jemnosťou práškov výrazne zvyšuje. Rýchlosť rozpúšťania chemikálií v našich školských laboratóriách nás niekedy nemusí veľmi zaujímať, ale v priemyselných procesoch zohráva významnú úlohu. V súvislosti s touto témou je však málo známe, že u veľmi malých častíc sa nielenže zvyšuje rýchlosť ich rozpúšťania, ale dokonca sa výrazne zvyšuje aj ich rovnovážna

rozpustnosť. Znamená to, že u častíc s veľkosťou pod 50 nm, už prestávajú platiť údaje o rozpustnosti látok, ktoré máme k dispozícii v bežných chemických tabuľkách. Znova tu platí, že pre vyučovanie chémie a fyziky to nemusí byť dôležité, avšak existuje mnoho príkladov vedecko-výskumného využitia tohto javu. Zároveň existuje mnoho príkladov jeho uplatnenia v prírode.

Z hľadiska chémie je najdôležitejšia informácia o tom, že veľkosť častíc výrazne ovplyvňuje reaktivitu práškových materiálov. Súvisí to s tým, že znižovanie veľkosti častíc zvyšuje interakčnú plochu tuhých látok. V prípade, že tuhá látka reaguje s kvapalinou alebo plynnou látkou, táto interakčná plocha sa zhoduje s veľkosťou povrchu jednotlivých častíc. V prípade, že reaguje s druhou tuhú látkou, sa interakčná plocha zhoduje s veľkosťou dotykových plôch jednotlivých častíc. Tá zákonite musí byť menšia ako v prvom prípade. V oboch prípadoch však zväčšenie interakčnej plochy častíc môže predstavovať mnoho poriadkov. Odráža sa to napríklad na tom, že mnohé látky, ktoré sú v podobe veľkých objektov relatívne stabilnými látkami, môžu byť vo forme malých častíc veľmi reaktívne a často aj výbušné alebo expozívne. Ako didaktický príklad tohto vzťahu možno uviesť na jednej strane relatívne stabilný veľký kovový výrobok a na strane druhej, tento kov vo forme nanočastíc, ktoré sú vo vzdušnej atmosfére pyroforickou výbušnou látkou. Pre experimentálne najlacnejšiu ilustráciu tohto vzťahu si možno vybrať prvok železa.

Zvýšenie interakčnej plochy tuhých látok sa však prejavuje aj na mnohých iných fyzikálno-chemických dejoch. K najvýznamnejším patrí nárast sopčných a katalytických vlastností.

Jednou zo zaujímavých vlastností súvisiacich s veľkosťou častíc, je rýchlosť prietoku kvapalín cez vrstvy zrnitých alebo práškových materiálov. To, že táto rýchlosť sa so zmenšovaním ich častíc znižuje, je jasné. Tento pokles sa avšak však neriadi jednoduchými pravidlami, pretože pod určitou hranicou dochádza k rôznym typom interakcií medzi časticami a kvapalinou, výsledkom ktorých sú rôzne neočakávané javy. Jedným z nich je napríklad premena pôvodnej práškovej látky na úplne nepriepusný materiál. Takéto interakcie sú zodpovedné za mnohé zaujímavé deje v prírode, napríklad pri priesaku vody cez vrstvy pôd a sedimentov. Túto tému ilustruje obr. 3 a obr. 4.

Práškové látky sa ako filtračné materiály v školských laboratóriách vyskytujú pomerne zriedka, avšak v priemyle sa využívajú veľmi často. Ich filtračné vlastnosti závisia predovšetkým na veľkosti ich častíc, ktoré určujú hornú hranicu veľkosti častíc filtrovanej látky, ktorá je ešte vo filtráte akceptovateľná.

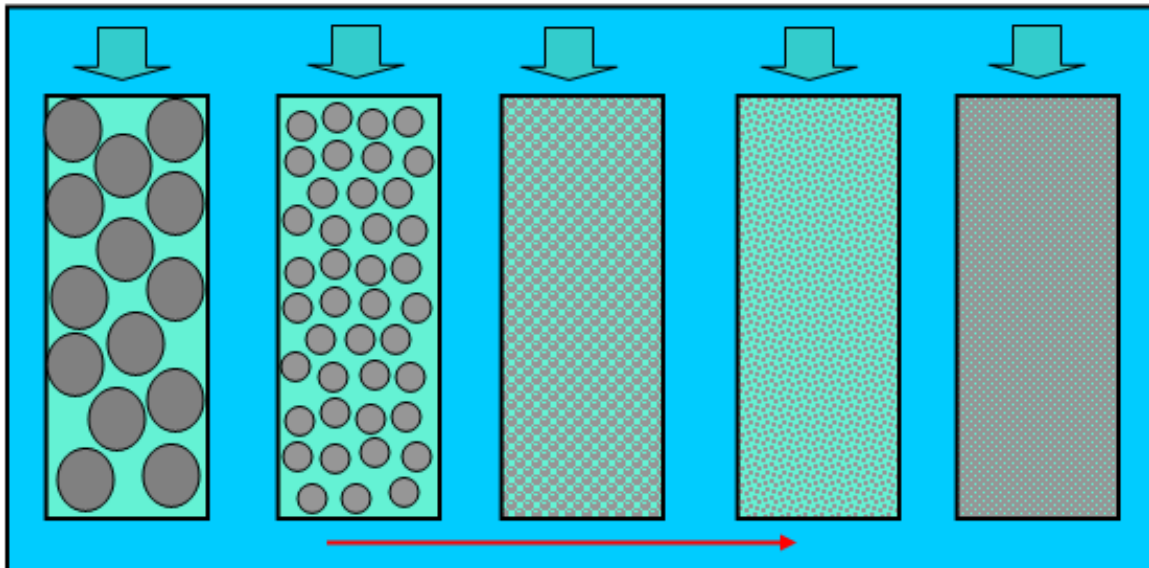
Veľkosť častíc zohráva veľkú úlohu aj v chémii zameranej na prípravu pevných látok. Existuje dôležitý odbor chémie, ktorý sa špeciálne zameriava na interakcie medzi časticami tuhých látok. V anglickom jazyku má názov „*Solid State Chemistry*“ a každoročne sa vo svete poriada niekoľko vedeckých konferencií zameraných práve na túto tému. Zároveň existuje medzinárodný časopis, ktorý sa orientuje iba na túto časť chémie.

Chémia pevných látok látok však nemusí byť zákonite iba „odporne“ vedeckou témou. Totiž, bežné kuchárske postupy, využívajúce hrubú, polohladkú a hladkú múku, ako aj mnoho iných potravinárskych surovín, sa zakladá práve na tomto type interakcií. Ich opis vedeckou terminológiou nemusí byť práve najjednoduchší. Našťastie, na ňom nezáleží, pretože dôležitý je tu predovšetkým ich výsledok (napríklad päťposchodová torta s orechovou náplňou).

Jeden z ďalších dôvodov, prečo sa chemici zaujímajú o tému veľkosti častíc je ten, že častice veľmi malých rozmerov často možno pripraviť iba chemickými postupmi. Ide totiž o to, že mletie látok, ako najprirodzenejší spôsob redukcie veľkosti častíc, má svoje hranice. Pod tie sa nemožno dostať ani za cenu výrazného predĺžovania doby mletia. Druhý problém spočíva v tom, že dlhodobé mletie vážne poškodzuje štruktúru tuhých látok, takže produkt mletia nie je po chemickej stránke totožný s východiskovou látkou.



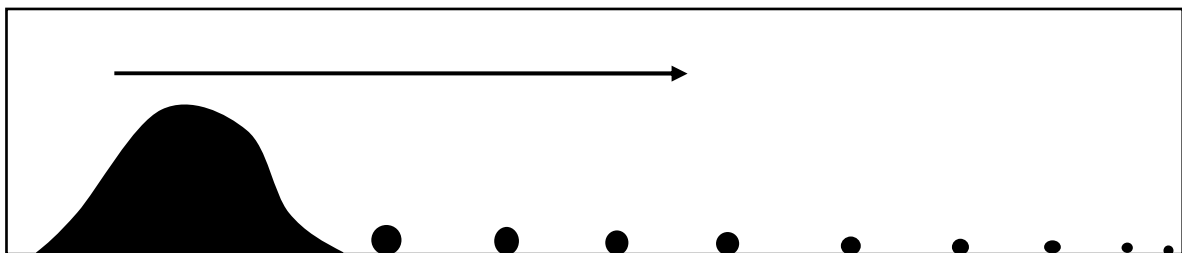
**Obr. 2.** Reakciu práškoveho zinku so sírou možno využiť na ilustráciu vzťahu medzi veľkosťou častíc a ich reaktivitou. Takýto priebeh reakcie možno však dosiahnuť iba optimalizáciou veľkosti častíc oboch reaktantov. (Autori obrázku: L. Blaško a M. Blaško)



**Obr. 3.** Prietok kvapaliny cez vrstvy partikulárnych látok výrazne klesá so znižovaním veľkosti častíc. Vzťah medzi rýchlosťou toku kvapaliny a veľkosťou častíc je však v prípade vrstiev s malými časticami komplikovaný v dôsledku rôznych fyzikálno-chemických interakcií medzi kvapalinou a časticami. Priepustnosť takýchto vrstiev v prírode patrí k ich najvýznamnejším vlastnostiam.



**Obr. 4.** Obrázok ilustrujúci kolónový experiment z predchádzajúceho obrázka. Jazero vytvára dažďová voda v depresii ílovej horniny, ktorej veľmi nízka priepustnosť je spôsobená vysokým obsahom veľmi malých častíc ílových minerálov.



**Obr. 5.** Veľkosť častíc výrazne ovplyvňuje vzdialenosti, na ktoré sú tieto častice transportované z ich pôvodného zdroja. Platí to rovnako o časticách unášaných vetrom aj vodou. Existuje mnoho environmentálnych dôsledkov tohto javu. Takýto transport niekedy vysvetľuje aj jednu z príčin vzniku ložísk relatívne čistých látok v prírode.

### Ako sa získavajú distribučné krivky?

Otázka „Aké veľké častice obsahuje prášok?“ sa môže zdať na prvý pohľad dosť zvláštna, pretože sa nám núka logická odpoveď, ktorá znie: „Pozrime sa na prášok pod mikroskopom?“ Áno, to je dobré riešenie, avšak iba v tom prípade, ak sme ochotní obetovať veľa času a zároveň, ak sa veľkosti častíc prášku nepohybujú vo veľkom intervale mnohých poriadkov. Toto platí napriek tomu, že súčasné mikroskopické metódy už dávno nie sú odkázané na „manuálne“ premeriavanie každej častice pomocou mierky na mikroskopickom sklíčku, pretože bežnou výbavou dobrých mikroskopov je softvér, ktorý to urobí za nás. Ďalší problém mikroskopických metód je ten, že vo väčšine prípadov tých niekoľko miligramov vzorky, ktoré analyzujeme, nemôže dostatočne reprezentovať pôvodný prášok, ktorý má hmotnosť napríklad niekoľkých kilogramov alebo niekoľkých desiatok ton. Znamená to, že potrebujeme

nejakú metódu, ktorá by poskytovala výsledok v priebehu niekoľkých minút, čo je nevyhnutnou podmienkou pri priemyselnej výrobe väčšiny práškov. Napríklad pri výrobe cementu, musia parametre technologických liniek okamžite reagovať na zmenu zloženia práškovej suroviny. Práve toto je najväčší rozdiel oproti akademickým výskumným a pedagogickým pracoviskám, kde časové požiadavky väčšinou nehrajú žiadnu významnú úlohu.

Existuje niekoľko desiatok metód stanovenia veľkosti častíc. Líšia sa jednak svojimi princípmi, rozmedzím veľkosti častíc, ktoré sú schopné ich analyzovať, nárokmi na prípravu vzoriek, počtom častíc, ktoré možno analyzovať počas jednej analýzy, rýchlosťou samotného merania a mnohými inými charakteristikami.

Pre priemyselné využitie je dnes najvyužívanejšia metóda založená na matematickom výpočte veľkosti častíc z uhlov a intenzít laserového lúča, po jeho prechode cez prášok rozptýlený v prúde kvapaliny alebo vzduchu. Metóda využíva známe zákony lomu a rozptylu svetla na častici. Jedná sa síce o jednoduché fyzikálne zákony, avšak jej technická realizácia a matematické spracovanie výsledných parametrov svetla, sú veľmi komplikované. Súvisí to s tým, že v „jednom okamžiku“ sa analyzuje súbor obsahujúci obrovský počet častíc. Výstup takýchto laserových analyzátorov ilustruje obr. 1.

Najstaršou skupinou metód analýzy veľkosti častíc sú metódy založené na preosievaní práškovej vzorky cez sériu sít so známou veľkosťou otvorov. Síta sú tvorené pravouhlou sieťou jemných drôtov, alebo (v prípade väčších otvorov) sú to kruhové diery vyrazené v nerezových plechoch. Táto metóda sa stále často využíva, pretože patrí k tým málo metódam, ktoré poskytujú údaj o hmotnostnom zastúpení jednotlivých veľkostných skupín častíc práškov. Táto metóda je zároveň analytickou a zároveň aj separačnou metódou, čo znamená, že poskytuje aj jednotlivé zrnitostné frakcie pôvodného prášku, ktoré možno využiť pre ďalšie skúmanie. Nevýhodou tejto metódy je, že u mechanicky málo odolných látok, sa v dôsledku vzájomného oteru zrn, mení zrnitostné zloženie prášku. Ak by sme sa teda rozhodli, že budeme preosievať napríklad kryštáliky chloridu sodného, musíme počítať s tým, že na konci analýzy bude jeho zloženie iné ako pred analýzou.

Najstaršími a zároveň jedinými metódami analýzy veľkosti častíc, ktoré v minulosti boli schopné analyzovať veľké súbory častíc s veľkosťou 2 až 100  $\mu\text{m}$ , boli sedimentačné metódy. Tieto metódy sú založené na odvodení veľkosti častíc z rýchlosti sedimentácie častice v kvapaline. Táto veľkosť sa odvodzuje z tzv. Stokesovho vzťahu, ktorý však možno aplikovať iba v tom prípade, ak analyzovaný prášok obsahuje častice s rovnakou hustotou a s približne rovnakým tvarom. Táto podmienka však obmedzuje použitie tejto metódy iba na veľmi úzku skupinu látok. Napriek tomu sa táto metóda stále používa.

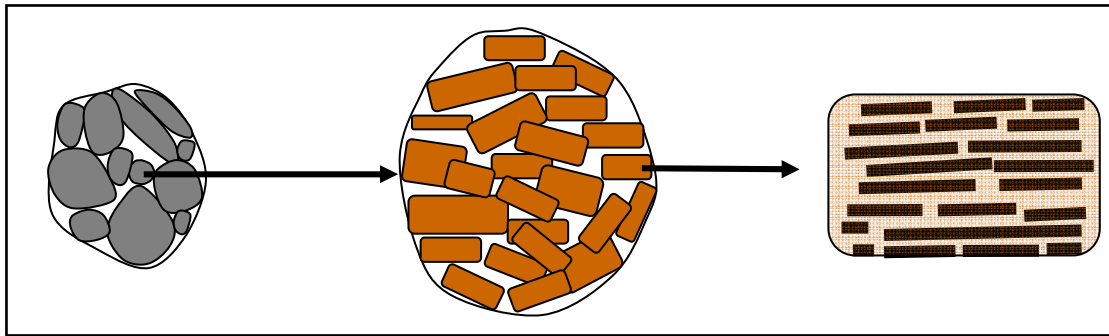
## **O čom vlastne hovoríme?**

V doterajšom texte sme stále hovorili o veľkosti častíc práškových látok, takže by bolo načas zastaviť sa pri pojme „častica“. Existuje „učená“ definícia, ktorá hovorí o tom, že častica je nejaký malý objekt oddelený od okolia kontinuálnym fázovým rozhraním. Preložené do zrozumiteľnejšieho jazyka, je to objekt s neprerušovaným povrchom. Ak sa však pozrieme na reálne objekty, je len otázkou času a zvolenej metódy, keď zistíme, že takéto rozhranie neexistuje. V takom prípade sa musíme rozhodnúť, aké prerušenie rozhrania budeme brať do úvahy a aké prerušenie už budeme ignorovať. Zoberme si príklad. Častica sa nám zdá pri pohľade voľným okom ideálne sférická. Lupou však zistíme, že je zložená z menších častíc. Pri použití mikroskopu s prekvapením odhalíme, že aj tieto malé častice sú tvorené časticami menšími. Vezmeme si na pomoc ešte lepší mikroskop a situácia sa opakuje. A konečne sa naše trápenie nekončí ani pri skenovanom elektrónovom mikroskope

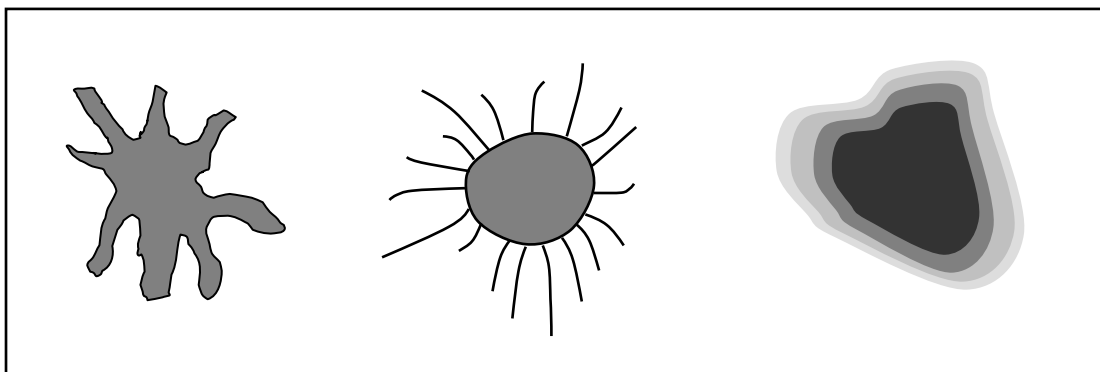
s rozlíšením jedného nanometra. Uvedenú úvahu ilustruje obr. 6. V tejto postupnosti možno časticou nazvať každý z uvedených objektov.

V praxi sme však často postavený aj pred rozhodnutie, ako hodnotiť objekty s komplikovaným tvarom a difúznymi rozhraniami, napríklad také, aké ukazuje obr. 7.

Iná vec je, že existencia mnohých častíc je viazaná iba na určité prostredie a určité špecifické podmienky a so zmenou týchto podmienok sa ich veľkosť môže výrazne zmeniť. Preto výsledky analýzy práškov v suchom stave sa môžu zásadne líšiť od analýz týchto práškov v kvapaline.



**Obr. 6.** Mnoho partikulárnych látok má komplikovanú štruktúru, ktorá pozostáva z častíc na rôznej rozmerovej úrovni. Preto všeobecná otázka, pýtajúca sa na veľkosť ich častíc, nemá jednoduchú odpoveď.



**Obr. 7.** Obrázok ilustrujúci problém vymedzenia častíc s veľmi členitými a difúznymi povrchmi.

## Záver

Napriek tomu, že profesionálne metódy analýzy veľkosti častíc asi navždy zostanú iba doménou špecializovaných vedecko-výskumných pracovísk a laboratórií priemyselných podnikov, je nutné si uvedomiť, že ich význam vyplýva predovšetkým v bezprostrednom vzťahu medzi veľkosťou častíc a aplikačnými vlastnosťami látok. Upriamenie pozornosti na tento vzťah je nielen dôležité, ale často aj zábavné. Nevyžaduje totiž povinne sa držať priestorov našich laboratórií, ako aj štandardných chemických tém, pretože je takmer nemožné nenaraziť na príklady tohto vzťahu aj v bežnom civilnom živote.