

**Дисперсионный анализ наночастиц методом лазерной дифракции:
влияние индекса отражения**

У.А. Лиханосова

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Станько

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ual1@tpu.ru

Dispersion analysis of nanoparticles by laser diffraction: influence of reflection index

U.A. Likhanosova

Scientific Supervisor: PhD. A.Yu. Stanco

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ual1@tpu.ru

Abstract. The laser diffraction method is extensively used for dispersion analysis of nanoparticles, but the variety of particles produced does not allow the identification of patterns between nanoparticle properties and the results obtained. This work focuses on determining the effect of the laser beam reflection index from the material surface on the resulting particle size distribution in aqueous suspension for titanium dioxide nanoparticles, in the form of anatase (40 nm) and rutile (150 nm). It is experimentally shown that for anatase nanoparticles, when the reflection index increases relative to its true value (from 2.40 to 2.80), the particle size distribution shifts to the left (toward decreasing particle size), and when it decreases (from 2.40 to 2.10), it shifts to the right (increasing particle size). For rutile nanoparticles the change of reflection index in the range from 2.10 to 2.80 does not affect the shape of particle size distribution.

Key words: titania nanoparticles, laser diffraction, particle size distribution, reflection index.

Введение

Метод лазерной дифракции обеспечивает быстрое получение данных для построения кривых распределения частиц по размерам в водных суспензиях, что делает его важным инструментом для диагностики наночастиц в биомедицине, токсикологии, сельском хозяйстве, легкой промышленности и разных научных исследованиях [1]. В основе метода лежит анализ дифракционных картин, формируемых при взаимодействии лазерного излучения с частицами в дисперсных системах [2]. При этом по теории Ми для расчета размеров наночастиц необходимо знать оптические характеристики материала того же состава, например, точный индекс отражения.

Анализ многочисленной литературы показал, что на результаты измерений методом лазерной дифракции могут влиять форма, размер, состав и концентрация исследуемых частиц, способ перемешивания суспензий, а также состав и свойства дисперсионной среды. Однако, в статьях отсутствуют данные по влиянию вводимых оптических характеристик, исследуемых наночастиц на результаты измерения.

Целью данной работы являлось определение влияния значения индекса отражения на распределение наночастиц по размерам, получаемое с помощью метода лазерной дифракции.

Экспериментальная часть

В работе использовали наночастицы TiO_2 в виде двух фаз: анатаз (PlasmaChem GmbH, type P25, Германия) и рутил (Plasmatherm, Россия) со средним размером частиц 40 и 150 нм, соответственно. Обозначили образцы как $\text{TiO}_2\text{-A}$ и $\text{TiO}_2\text{-R}$. Все суспензии готовили на дистиллированной воде (дистиллятор ДЭ-4, Медико, Россия, $\text{pH} = 6,2 \pm 0,2$).

Дисперсионный анализ суспензий проводили с помощью метода лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц SALD 7101 (Shimadzu, Япония), снабженного кварцевой кюветой и лазером с длиной волны $\lambda = 375$ нм. Перед началом экспериментов был проверен фон (дистиллированная вода) на наличие загрязнений в кювете. Сухие частицы засыпали в конусообразный смеситель, оснащенный ультразвуковым погружным генератором (40 Вт) и лопастью мешалкой. Концентрация частиц составила от 1 до 10 мг/мл. Достигали концентрацию, при которой прибор регистрировал воспроизводимые результаты по условной константе поглощения (от 0,1 до 0,25 уд. ед.). Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле (1):

$$d_{\text{ср}} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)}, \quad (1)$$

где $d_{\text{ср}}$ – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %. Обработку данных эксперимента использовали программу Excel 2019 Microsoft Windows.

При проведении анализа индекс отражения (RI) задавали в диапазоне от 2,1 до 2,8 при характерных индексах для анатаза и рутила 3,35 и 2,8, соответственно [3].

Результаты

Согласно полученным данным, оба типа частиц характеризуются мономодальным распределением с характерной модой при 251 нм (29 %) для $\text{TiO}_2\text{-A}$ и 200 нм (38 %) для $\text{TiO}_2\text{-R}$ (рис. 1). Такие данные получены при введении RI, соответствующего анатазу и рутилу.

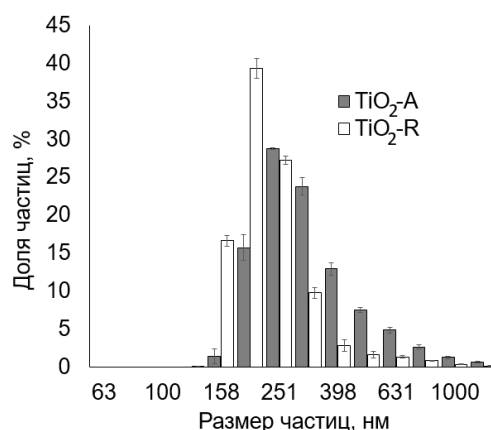


Рис. 1. Распределение частиц по размеру для $\text{TiO}_2\text{-A}$ и $\text{TiO}_2\text{-R}$.
Ошибка рассчитана для двукратного эксперимента

Независимо от типа частиц, изменение RI не повлияло на профиль распределений, но повлияло на диапазон и величину моды. Для $\text{TiO}_2\text{-A}$ при увеличении RI распределение сдвигается влево (рис. 2а), в то время как для $\text{TiO}_2\text{-R}$ изменение RI слабо влияет на размерные свойства распределения (рис. 2б). Например, для $\text{TiO}_2\text{-A}$ при изменении RI от 2.40 (для TiN) до 2.80 (для рутила) распределение сдвинулось в сторону меньших размеров с 158...1000 нм до 79...631 нм (рис. 2а). Для $\text{TiO}_2\text{-R}$ при величине индекса 2.10 (для ZnO), 2.40 (для TiN) и 2.80 (для рутила) распределения очень близки и составляют 158...794 нм (рис. 2б).

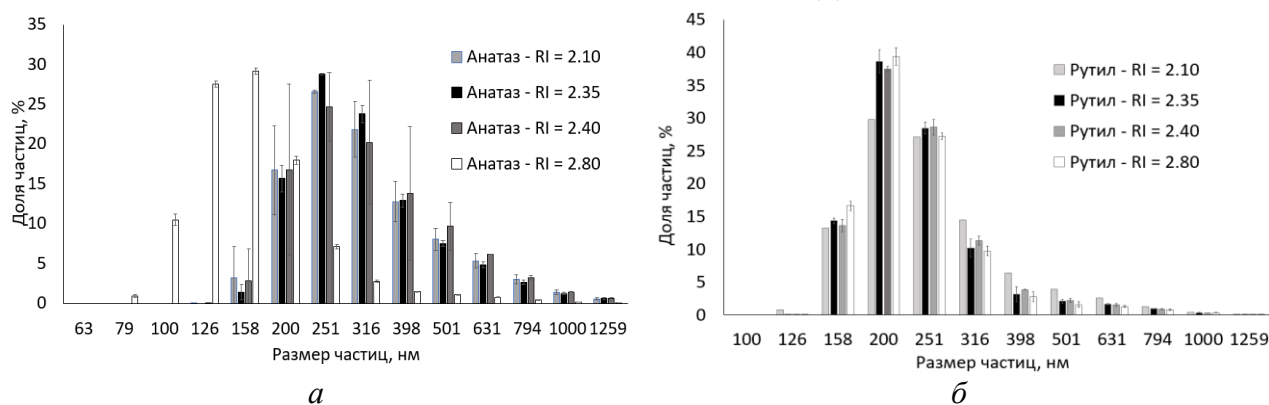


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для $\text{TiO}_2\text{-A}$ (а) и $\text{TiO}_2\text{-R}$ (б) при разных индексах отражения. Ошибка рассчитана для двукратного эксперимента

Усреднённые результаты для $\text{TiO}_2\text{-A}$ частично согласуются со сделанными предварительными выводами. Так, для $\text{TiO}_2\text{-A}$ при $\text{RI} = 2.1 \dots 2.35$ средний размер частиц практически не меняется и составляет ~ 353 нм (табл.1). Но при увеличении индекса до 2.40 средний размер увеличивается на 3.7 %, а при дальнейшем увеличении до 2.80 размер частиц уменьшается практически в 2 раза.

Таблица 1

Влияние индекса отражения на средний размер частиц (d_{cp})

Тип частиц	Средний размер частиц $d_{cp} \pm SD$, нм			
	2.10 Оксид цинка	2.35 Анализ	2.40 Нитрид титана	2.80 Рутил
$\text{TiO}_2\text{-A}$	$354,2 \pm 29,2$	$353,2 \pm 10,3$	$366,0 \pm 35,4$	$178,1 \pm 1,2$
$\text{TiO}_2\text{-R}$	$271,9$	$249,7 \pm 5,6$	$251,6 \pm 0,7$	$243,4 \pm 5,6$

Также результаты показали, что погрешность измерений у опытов с $\text{TiO}_2\text{-A}$ значительно больше, чем в опытах с $\text{TiO}_2\text{-R}$. Например, средняя ошибка составила 9.67 и 0.28 %, соответственно, для $\text{TiO}_2\text{-A}$ и $\text{TiO}_2\text{-R}$ при $\text{RI} = 2.40$.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что при увеличении индекса отражения относительно его истинного значения (от 2.40 до 2.80) распределение частиц по размеру для наночастиц анатаза (исходный размер 40 нм) смещается влево, а при уменьшении (от 2.40 до 2.10) – смещается вправо. Для наночастиц рутила (150 нм) изменение индекса отражения в интервале от 2.10 до 2.80 не влияет на форму распределения частиц по размерам.

Список литературы

1. Kowalska M., Żbikowska A. Application of a laser diffraction method for determination of stability of dispersion systems in food and chemical industry // Journal of dispersion science and technology. – 2013. – Vol. 34, № 10. – P. 1447–1453.
2. Ma Z., Merkus H.G., Scarlett B. Extending laser diffraction for particle shape characterization: technical aspects and application // Powder Technology. – 2001. – Vol. 118, № 1–2. – P. 180–187.
3. ISO 13320:2020. Particle size analysis – Laser diffraction methods // International Organization for Standardization: site. – URL: <https://www.iso.org/standard/69111.html> (дата обращения: 26.12.2024).