

Izrada i baždarenje uređaja za mjerenje raspodjele veličina čestica

Kocijan, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:342442>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sara Kocijan

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kocijan Sara

Izrada i baždarenje uređaja za mjerenje raspodjele veličine čestica

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2022.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na savjetima, pomoći i strpljenju, te također životnom partneru na podršci pri izradi diplomskog rada.

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagreb.

SAŽETAK

Napravljena je aparatura za određivanje raspodjele veličine čestica na temelju metode fotosedimentacije. Intenzitet svjetlosti propuštene kroz mjernu ćeliju s vremenom raste što je posljedica smanjenja koncentracije suspendirane tvari zbog sedimentacije čestica. Dodavanjem inkremetalnih odvaga točno određene mase izrađen je baždarni dijagram za uzorak aluminijska hidroksida. Tijekom eksperimenta ispitivane su četiri vrste uzoraka komercijalnih imena: BEDEK-185, SW-1, P-1-184 i Cr₂O₃, te aluminijski hidroksid. Uzorci su karakterizirani metodama optičke mikroskopije, SEM-EDS, DRS i rendgenske difrakcijske analize na prahu. Uzorci su pripremljeni kao vodene suspenzije određene masene koncentracije, a fotodetektor je preko uređaja za akviziciju podataka povezan s računalom i mjeri povećanje intenziteta svjetlosti tijekom sedimentacije. Stokesov zakon primjenjiv je samo za niske vrijednosti Reynoldsove značajke ($Re < 0.25$) i određuje brzinu nesmetane sedimentacije čestica. Za obradu rezultata uveden je empirijski model čime se kao rezultat dobiva kumulativna krivulja raspodjele veličine čestica većih od ekvivalentnog Stokesovog promjera.

Ključne riječi: raspodjela veličine čestica, matematički model, fotosedimentacija, Stokesov zakon, Stokesov promjer, sedimentacija, kumulativna krivulja, Mie teorija.

SUMMARY

Laboratory apparatus for calibration and determination of the particle size distribution was made based on the measurement of the mass of sedimented particles in the suspension column the photosedimentation method. The intensity increases with time, which is a consequence of the reduction of the suspended concentration, since the sedimentation of particles occurs. By adding incremental scales of precisely determined mass, a calibration diagram was created for a sample of aluminum hydrate. During the experiment, four types of samples with commercial names: BEDEK-185, SW-1, P-1-184 and Cr₂O₃, and aluminum hydrate were tested. The samples were subjected to characterization methods based on which the composition of the samples was identified: Optical microscope, SEM, DRS, EDS and X-ray analysis. The samples are prepared as aqueous suspensions of a certain mass concentration, and the photosensor is connected to a computer and measures the increase in intensity as a function of time. Stokes' law is applicable only for low values of the Reynolds characteristic ($Re < 0.25$) and determines the speed of undisturbed particle sedimentation. The assumed empirical model is used to process the results, a cumulative curve - determines the size of the particles larger than the equivalent Stokes diameter.

Key words: particle size distribution, mathematical model, photosedimentation, Stokes law, Stokes diameter, sedimentation, cumulative curve, Mie theory.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD.....	2
2.1 METODE ZA ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINA ČESTICA	2
2.1.1. ANALIZA SITOM.....	2
2.1.2. DINAMIČKA ANALIZA SLIKE I PROSIJANJE.....	3
2.1.3. DINAMIČKA ANALIZA SLIKE I LASERSKA DIFRAKCIJA	4
2.1.4. DINAMIČKO RASPRŠENJE SVJETLOSTI.....	5
2.2. TEORIJE RASPRŠENJA.....	7
2.2.1. RAYLEIGHOVO RASPRŠENJE.....	7
2.2.2. MIE TEORIJA	7
2.2.3. RAMANOVO I BRILLOUINOVO RASPRŠENJE	12
2.3. FOTOSSEDIMENTACIJA.....	13
2.3.1. OSNOVNI PRINCIP FOTOSSEDIMENTACIJSKE TEHNIKE.....	13
2.3.2. STOKESOVA JEDNADŽBA.....	14
2.3.3. OGRANIČENJA STOEKSOVOG ZAKONA.....	16
2.3.4. LAMBERT-BEER ZAKON	17
3.0 EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1 UZORCI ZA ISPITIVANJE	21
3.2. OPTIČKI MIKROSKOP.....	22
3.2.1. FOTOGRAFIJE DOBIVENE OPTIČKIM MIKROSKOPOM	22
3.3. PRETRAŽNI ELEKTRONSKI MIKROSKOP	28
3.3.1. MIKROGRAFIJE DOBIVENE SEM METODOM.....	29
3.3.2. MIKROGRAFIJE DOBIVENE EDS METODOM	34
3.4. DIFUZNA REFLEKSIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	39
3.4.1. SPEKTRI DOBIVENI DRS-om	40

3.5. RENDGENSKA ANALIZA	42
3.5.1 DIFRAKTOGRAMI	42
3.6. APARATURA.....	45
3.7. IZVEDBA MJERENJA	49
3.8. UZORCI ZA ISPITIVANJE	51
4.0 REZULTATI MJERENJA	53
4.1 PRELIMINARNA MJERNJA BEZ DODANOG PRAŠKASTOG UZORKA.....	53
4.2 BAŽDARENJE UZORAKA.....	56
4.2.1 UZORAK BEDEK-185.....	56
4.2.2 UZORAK Al(OH)_3	57
4.3 SEDIMENTACIJA UZORAKA.....	60
4.3.1 SEDIMENTACIJA UZORKA BEDEK – 185.....	60
4.3.2 SEDIMENTACIJA UZORKA Al(OH)_3	62
4.4 RASPODJELA VELIČINE ČESTICA ZA UZORAK Al(OH)_3	64
4.4.1 OBRADA REZULTATA BAŽDARENJA SUSPENZIJE Al(OH)_3	66
5.0 RASPRAVA.....	67
5.1 MJERENJA PROVEDENA BEZ SUSPENZIJE.....	67
5.2 BAŽDARNA MJERENJA SUSPENZIJE	69
5.3 SEDIMENTACIJA UZORAKA.....	71
5.4 RASPODJELA VELIČINE ČESTICA ALUMINIJEVOG HIDRATA	72
6. ZAKLJUČAK	74
7. POPIS SIMBOLA	76
8. LITERATURA.....	78

1. UVOD

Okruženi smo tvarima i različitim materijalima koji se sastoje od čestica. Čestice mogu biti različitih oblika i mogu se pojavljivati u različitim fazama: čvrsto, plinovito i tekuće. Mnoge industrije provode analizu veličine čestica tijekom procesa proizvodnje kako bi se kontrolirale kemijske reakcije koje se događaju, te za karakterizaciju razdijeljenosti i dispergiranosti čestica u uzorku. Metoda se može primijeniti na uzorke bilo kojeg agregatnog stanja (kruto, tekuće ili plinovito). U svakoj industriji, analiza veličina čestica može se provoditi različitim tehnikama i metodama ali u konačnici primjenjuju se za dobivanje raspodjele veličine čestica. Neke od metoda mogu se primijeniti na širok raspon uzoraka, dok se druge metode primjenjuju samo za uži raspon uzoraka. (*Why Is Particle Size Analysis Important?*, n.d.)

Analiza veličine čestica danas se uglavnom koristi u svrhu kontrole kvalitete kako bi se osiguralo da konačni proizvod zadovoljava određene zahtjeve i uvjete, te da je siguran za upotrebu. Neki od sektora su koji analizu veličine čestica usvojili kao metodu kontrole kvalitete su: farmaceutika, građevinski materijali, boje i premazi, hrana i piće, aerosoli i itd. (*Shekunov et al., 2007*)

2. TEORIJSKI UVOD

2.1 METODE ZA ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINA ČESTICA

Najčešće tehnike za određivanje raspodjele veličine čestica su dinamička analiza slike (DIA), statičko lasersko raspršenje svjetlosti (SLS, zvano još i laserska difrakcija), dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) i analiza sitom.

2.1.1. ANALIZA SITOM

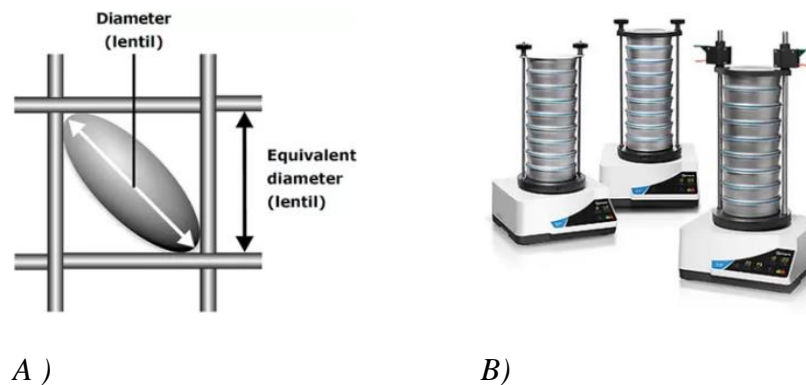
Analiza sitom je najčešće korištena metoda za određivanje veličine čestica. Sklop sita sastoji se od nekoliko sita raspodijeljenih prema rastućoj veličini očica naslaganih jedno na drugo, a uzorak se stavlja na najgornje sito, te se sito izlaže vibracijama u vremenskom periodu: 5 – 10 minuta. Rezultat prosijavanja su čestice koje se raspoređuju na sita u frakcije - prema njihovoj veličini.

Analiza sita provodi sve do trenutka kada se masa uzorka više ne mijenja na odgovarajućim sitima (= konstantna masa). Sita se važu, a volumen svake izračunate frakcije je izražen u težinskim postocima, te daje distribuciju čestica u odnosu na masu.

Kod analize sitom, veliku ulogu kod izvedbe mjerenja oblik čestica. Čestice prolaze najmanji mogući otvor sita s najmanjom projekcijskom površinom, te ukoliko se radi o modelu kubnih čestica, tada njihov promjer odgovara duljini ruba kocke. Čestice koje imaju oblik leće, veličina koja se određuje analizom sita će biti vrijednost između debljine i promjera leće, jer je čestica orijentirana dijagonalno prema otvoru sita (*Slika 1, pod A*)

Uspješnost rezultata analize sitom ovisi broju dobivenih frakcija. Standardni sita se sastoje od najviše 8 sita, prema čemu će se raspodjela veličine čestica temeljiti samo na 8 točaka dobivenih podataka.. Izvedba mjerenja sastoji se od početnog vaganja, prosijavanja od 5 do 10 minuta, ponovnog vaganja i čišćenje sita, s time da je postupak teško automatizirati.

Metoda je sklona nastajanju pogrešaka, među kojima su najčešće: blokiranje otvora sita, (pregrubi rezultati) stara, istrošena ili oštećena sita (prefini rezultati) ili pogreške u prijenosu podataka. (*Particle Analysis Techniques Compared* :: *Microtrac.Com*, n.d.-a)



Slika 1: Shematski prikaz analize sitom: A) Čestice koje su oblika leće.

B) Uređaj za analizu sitom.

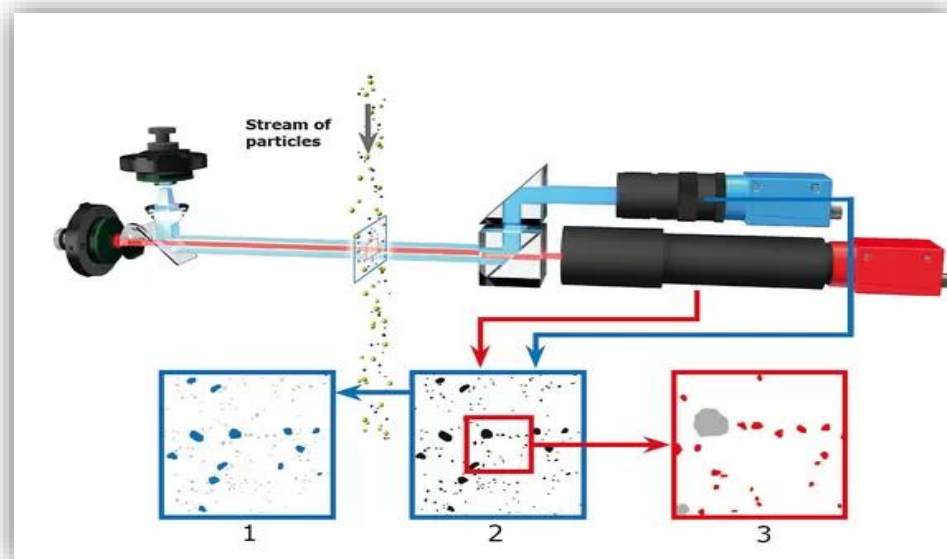
(*Particle Analysis Techniques Compared* :: *Microtrac.Com*, n.d.-b)

2.1.2. DINAMIČKA ANALIZA SLIKE I PROSIJANJE

Kod dinamičke analize slike (DIA), sustav kamera detektira velik broj čestica koje se analiziraju u stvarnom vremenu. Moderni DIA sustavi snimaju nekoliko stotina slika čestica tijekom jedne sekunde, te na temelju toga procjenjuju milijun pojedinačnih čestica unutar nekoliko minuta. Ovi moderni sustavi moraju imati brze kamere, jake izvore svjetla, kratko vrijeme ekspozicije i moćan softver kako bi ova metoda bila efikasna.

DIA mjeri čestice u potpuno nasumičnoj orijentaciji, dok analiza sitom mjeri čestice u preferiranoj orijentaciji. Obradom snimljenih slika čestica, određuju se različiti parametri kao što su veličina i oblik čestica. Parametri koji predstavljaju veličinu čestice su: širina, duljina i promjer ekvivalentnog kruga, a parametri koji opisuju oblik čestice su: sferičnost, simetrija, konveksnost i omjer širine i visine. Iznimno visoka osjetljivost detekcije prevelikih zrnaca je jedna od najbitnijih karakteristika DIA, stoga u usporedbi s analizom sita, najbolji parametar je

"širina" čestica. Međutim ukoliko se mjere čestice nepravilnog oblika, u dobivenim rezultatima pojavljuju se sustavne razlike jer DIA mjeri čestice koje su nasumično orijentirane.



Slika 2: Shematski prikaz uređaja dinamičke analize slike (DIA)
(Particle Analysis Techniques Compared :: Microtrac.Com, n.d.-a)

1. Osnovna kamera detektira velike čestice.
2. Dvije kamere snimaju struju čestica.
3. Zoom kamera analizira male čestice.

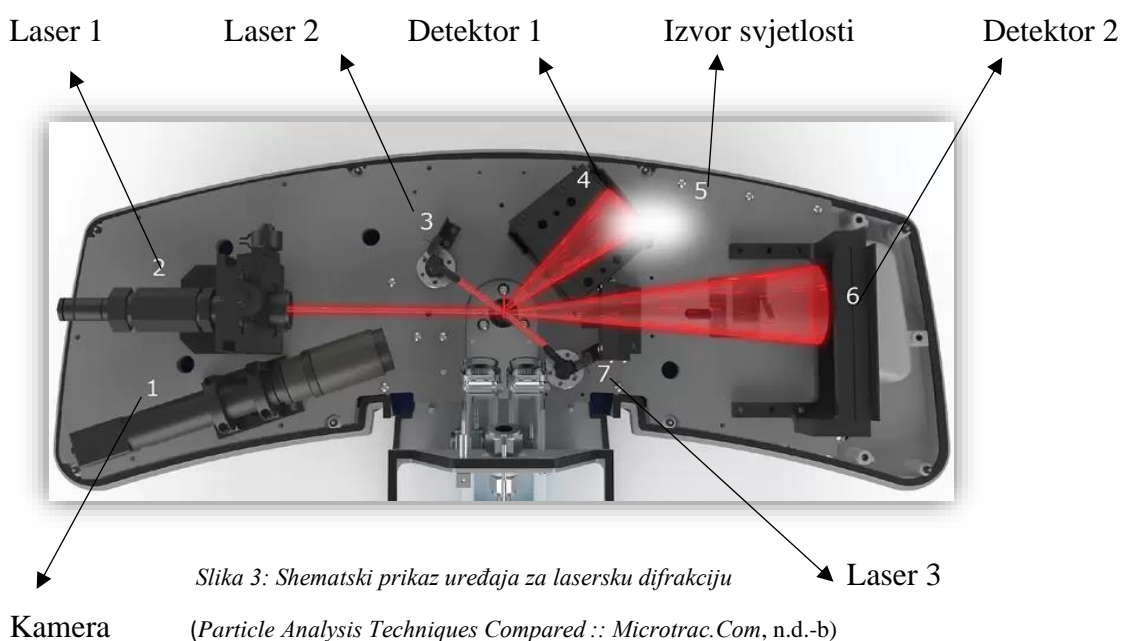
2.1.3 DINAMIČKA ANALIZA SLIKE I LASERSKA DIFRAKCIJA

Analiza statičkog laserskog raspršenja svjetlosti (SLS), ili laserska difrakcija, veličina čestica se neizravno mjeri detekcijom intenziteta laserske svjetlosti koja se raspršuje na česticama pod različitim kutovima. Metoda se temelji na pojavi da se svjetlost raspršuje na česticama, s time da velike čestice raspršuju svjetlost pod malim kutovima, dok male čestice raspršuju svjetlost pod velikim kutovima.

Statičko lasersko raspršenje svjetlosti (SLS) je neizravna metoda koja računa raspodjelu veličine čestica na temelju raspršene svjetlosti uzorka koju uzrokuje cijeli skup čestica. Kako

bi metoda dala puzdane rezultate potrebno je poznavati optička svojstva materijala (indeks loma). Jedan od nedostataka SLS-a je relativno niska rezolucija i osjetljivost, a budući da se teorija SLS-a temelji na pretpostavci da su čestice sfernog oblika, u tom slučaju nije moguća procjena oblika.

Prednost laserske difrakcije kao metode je to što je to brza i efikasna metoda, nudi veliku fleksibilnost i ima mjerni raspon od nekoliko nanometara do milimetara, za razliku od analize slike koja se ne može koristiti za čestice $< 1 \mu\text{m}$. Analize SLS uređajima izvode se prilično jednostavno i u velikoj mjeri su automatizirane.



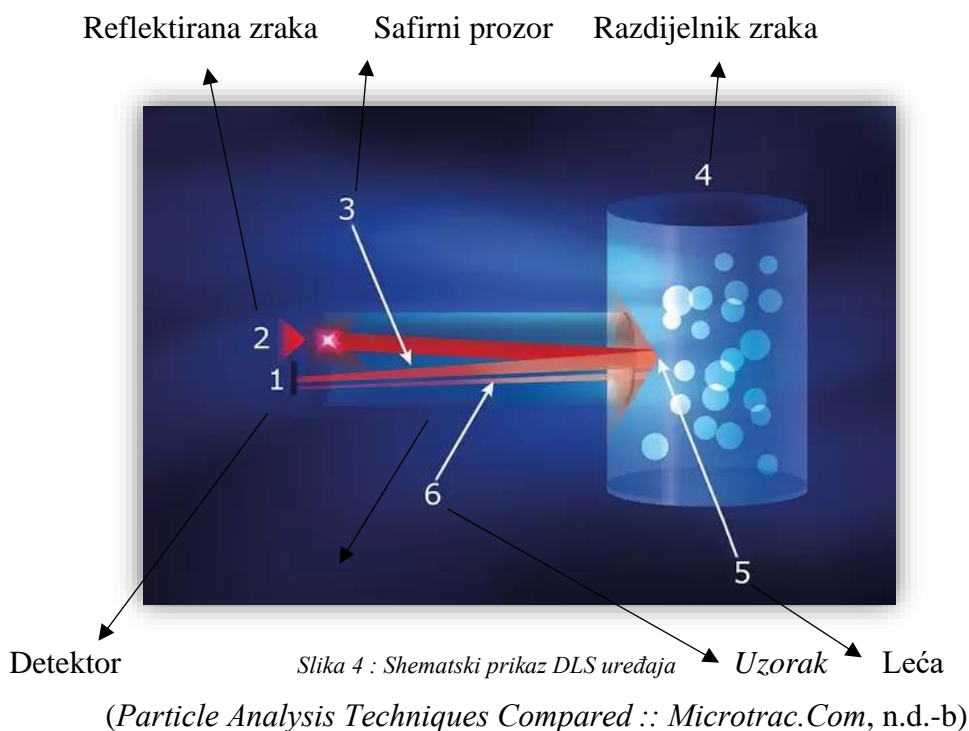
2.1.4 DINAMIČKO RASPRŠENJE SVJETLOSTI

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS) temelji se na Brownovom gibanju čestica u suspenzijama, manje se čestice kreću brže, dok se veće kreću sporije. Na temelju svjetlosti koja se rasprši na česticama mogu se dobiti informacije o brzini difuzije i raspodjeli veličine čestica, s time da određena veličina čestice je zapravo hidrodinamički promjer. Stokes-

Einsteinova jednadžba daje odnos između veličine čestica, brzine difuzije, temperature i viskoznosti:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta dp}$$

Hidrodinamički promjer koji se određuje DLS-om, u prosjeku je uvijek nešto veći od veličine čestice koja se određuje statičkim raspršenjem svjetlosti. DLS je izuzetno prikladan za određivanje veličine nanočestica budući da je u tom slučaju statičko raspršenje svjetlosti ograničeno. DLS se uglavnom koristi za određivanje veličine čestica do 10 μm , a preciznost mu se gubi za veličinu čestica iznad 1 μm . Osim određivanja veličine čestica, DLS-om se može odrediti zeta potencijala i molekularna težina.



2.2. TEORIJE RASPRŠENJA

2.2.1 RAYLEIGHOVO RASPRŠENJE

Elastično raspršenje je raspršenje kod kojeg se valna duljina raspršene svjetlosti ne mijenja, osim ako ne dođe do Dopplerovog pomaka zbog kretanja. Prema tome unutarnja energija čestica na kojima se raspršuje svjetlost se ne mijenja, što znači da nema elektronske pobude. Čestice (centri raspršenja) zbog svjetlosti, prolaze kroz oscilirajuću polarizaciju koja uzrokuje zračenje svjetlosti u svim smjerovima, a upadna svjetlost se paralelno s time prigušuje.

Rayleighovo raspršenje je nazvano po Lordu Rayleighu, a svrstava se u elastična raspršenja elektromagnetskog zračenja na česticama koje su puno manje valne duljine od zračenja što ukazuje na dimenzije čestica daleko ispod $1 \mu\text{m}$, tj. nanometarskih dimenzija ili manje. Zbog Rayleighovog raspršenja male valne duljine se raspršuju više nego veće valne duljine, te iz tog razloga je ovo raspršenje dominantno u gornjoj atmosferi (na česticama O_2 i N_2) i uzrokuje plavu boju neba. (*Blue Sky and Rayleigh Scattering*, n.d.)

2.2.2. MIE TEORIJA

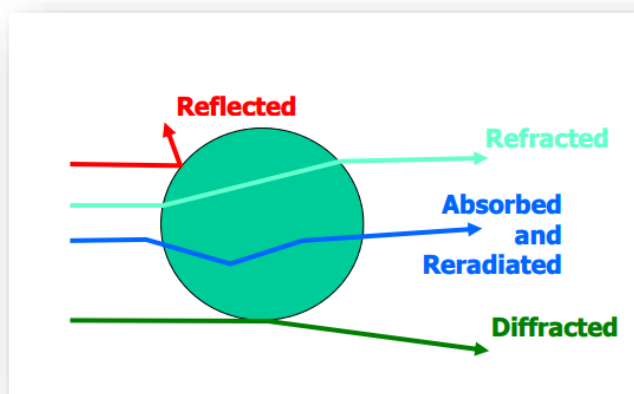
Uzimajući u obzir samo vidljivi dio elektromagnetskog spektra, interakcija svjetlosti i čestice uzrokuje četiri povezana fenomena raspršenja, a to su: difrakcija, lom, refleksija i apsorpcija.

Difrakcija- savijanje svjetlosti na rubovima objekta.

Refrakcija - prolaz svjetlosti iz jednog optičkog sredstva u drugo.

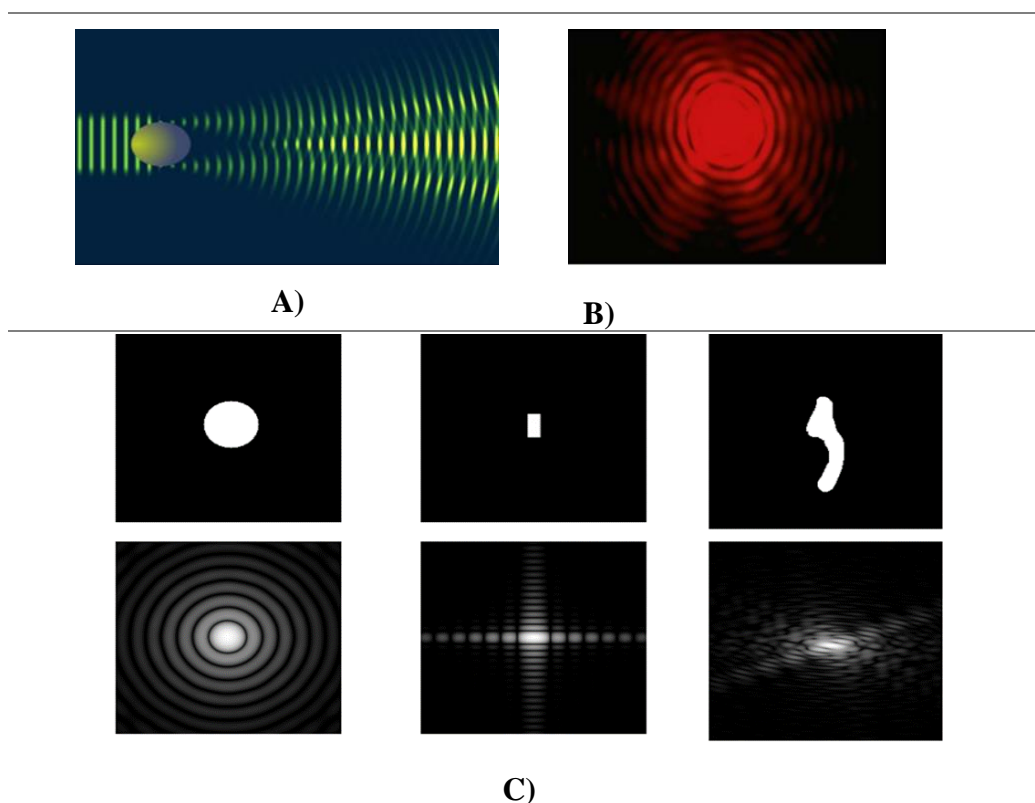
Refleksija- odbijanje svjetlosti s površine predmeta.

Apsorpcija – čestica apsorbira (upija) svjetlost.



Slika 5: Shematski prikaz interakcije svjetlosti i čestice koja uzrokuje četiri povezana fenomena raspršenja: difrakcija, lom, refleksija i apsorpcija. Refleksija je izostavljena – za gotovo sve fino usitnjene materijale svaki učinak refleksije je zanemariv.

(LIGHT SCATTERING THEORY Laser Diffraction (Static Light Scattering), 2007)



Slika 6: Prikaz optičkih fenomena kada svjetlost dođe u interakciju s česticom :

- A) Ilustrirani prikaz difrakcije svjetlosti na čestici.
- B) Slika koja nastaje na zaslonu kada svjetlost dolazi u interakciju s česticom
- C) Različite vrste slika koje nastaje prolaskom svjetlosti kroz pukotine različitih oblika.

(LIGHT SCATTERING THEORY Laser Diffraction (Static Light Scattering), 2007)

Mie teorija je matematičko-fizikalna teorija raspršenja elektromagnetskog vala na homogenu, sfernu česticu koja ima promjer sličan ili veći od valne duljine upadne svjetlosti. Ubraja se u elastična rasprešenja, a Mie signal proporcionalan je kvadratu promjera čestice. (Instruments, n.d.)

Temelji se na **Maxwellovim jednadžbama elektromagnetskog polja** i koristi razliku indeksa loma čestice i medija koji ju okružuje za predviđanje intenziteta raspršene svjetlosti na svim česticama bilo da su prozirne ili neprozirne.

$$\nabla E = 0$$

$$\nabla H = 0$$

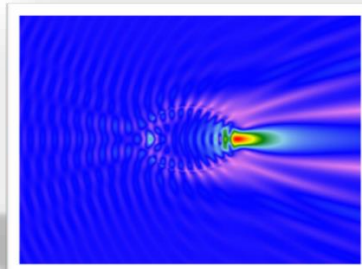
$$\nabla \times E = i\omega\mu H$$

$$\nabla \times H = -i\omega\varepsilon E$$

Mie teorija ima različite primjene, a jedna od najvažnije industrijske primjene je određivanje raspodjele veličine čestica laserskom difrakcijom. Izračun Mie teorije je kompliciran stoga se danas rješava pomoću numeričkih algoritama.

Temelji se na sljedećim **pretpostavkama**:

- Čestice koje se mjere su sferične.
- Suspenzija je razrijeđena, a svjetlost se raspršuje na jednoj čestici i detektira prije nego što stupi u interakciju s drugim česticama.
- Potrebno je poznavati optička svojstva (indeks refrakcije, apsorpcija i refleksija) čestica i indeks refrakcije medija koji ju okružuje.
- Čestice su homogene.



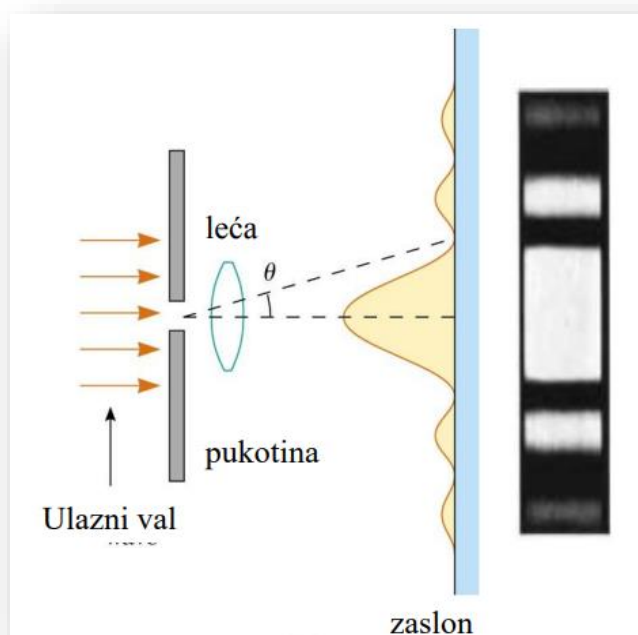
Slika 7: Prikaz Mie raspršenja svjetlosti na čestici

(Mie Solution to Maxwell's Equations for Scattering of an Electromagnetic Plane Wave, n.d.)

Metoda laserske difrakcije za dobivanje raspodjele veličine čestica osim Mie teorije, također koristi i Fraunhoferovu teoriju. (Mie, Fraunhofer Diffraction Theories, n.d.)

Kada pravocrtna svjetlost naiđe na česticu ili otvor, dolazi do ogibanja svjetlosti na rubovima i tu pojavu kao što je već spomenuto nazivamo difrakcijom. Difrakcija vala najviše je izražena na preprekama (otvorima) koj su reda veličine valne duljine. Budući da je valna duljina svjetlosti vrlo mala (reda veličine 10^{-7} m) da bi se ostvarila difrakcija svjetlosnih valova potrebno je da se ispune posebni uvjeti.

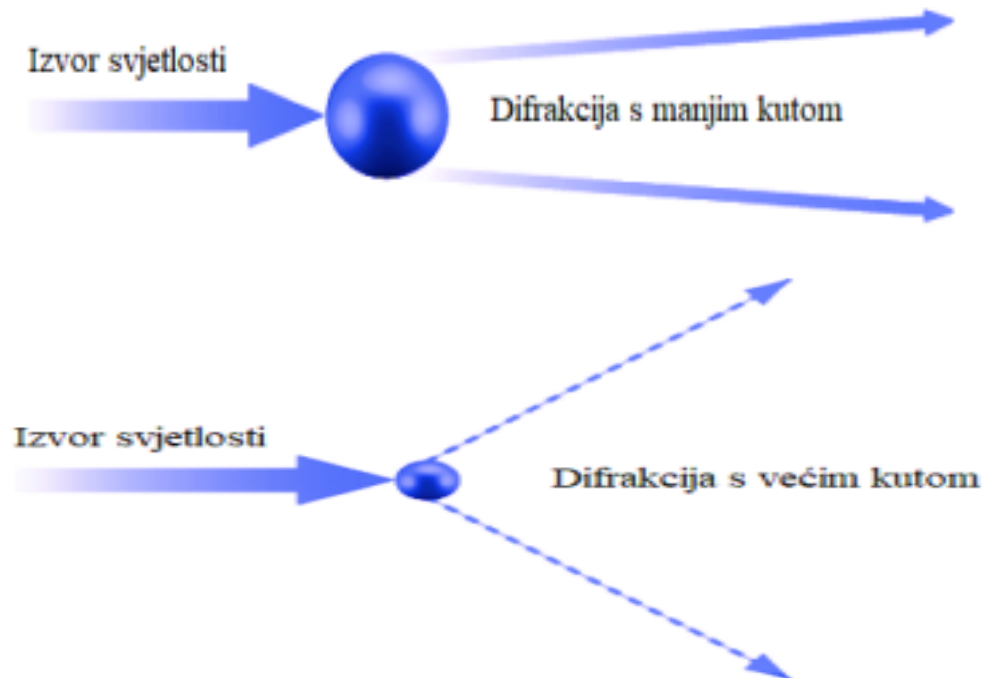
Fraunhoferova difrakcija (difrakcija paralelnih svjetlosnih valova) – događa se kada je izvor svjetlosti beskonačno udaljen od prepreke (otvora) na kojoj se obavlja difrakcija. To se postiže tako da se eksperimentalno postavi zaslon daleko od pukotine, na kojoj se događa difrakcija ili se postavlja leća koja nakon što svjetlost prđe kroz otvor fokusira konvergentan snop, kao što je prikazano na donjoj slici. Uz os ($\theta = 0$) se uočava svijetla pruga, te također naizmjenične svijetle i tamne pruge sa svake strane, što je dokaz da uz difrakciju dolazi i do konstruktivne i destruktivne interferencije. (Difrakcija, n.d.)



Slika 8: Shematski prikaz Fraunhoferova difrakcija (difrakcija paralelnih svjetlosnih valova) – događa se kada je izvor svjetlosti beskonačno udaljen od prepreke (otvora) na kojoj se obavlja difrakcija.

(Difrakcija, n.d.)

Velike čestice raspršuju svjetlost pod malim kutovima u odnosu na lasersku zraku, a male čestice raspršuju svjetlost pod velikim kutovima.



Fraunhoferova teorija je aproksimacija Mie teorije, pri čemu trebaju biti ispunjena ova dva uvjeta:

- Veličina čestica je relativno velika (barem 10 puta veća od valne duljine lasera).
- Kut raspršenja je mali (30° ili manje).

Ukoliko je veličina čestice **manja od deseterostruke valne duljine lasera** (submikronsko područje), Fraunhoferova teorija difrakcije se više ne može primjeniti jer čestica daje veliki kut raspršenja. U tom slučaju uvijek se mora koristiti Mie teorija raspršenja.

Mie teorija raspršenja iznimno je složena i teže ju je razumjeti od Fraunhoferove teorije difrakcije stoga zahtijeva složenije programe i softvere te se zbog toga u prošlosti koristila samo Fraunhoferova teorija difrakcije. Modeli koji se temelje samo na Fraunhoferovoj teoriji difrakcije ne uzimaju u obzir indeks loma, apsorpciju i refleksiju čestica i medija koji ju okružuje. Mjerenje nije moguće provesti u **submikronskom području**, prema tome Fraunhoferova teorija vrijedi samo za čestice **veće od 26 μm** (40 puta veće od valne duljine). Smanjenjem veličine čestica, pogreška postaje sve veća, stoga za čestice veličine manje od **2 μm** , **Fraunhoferova teorija nije primjenjiva**.

S druge strane, kada je veličina **čestice iznimno velika**, primjenjuje se Mie teorija, međutim javlja se računski pogreška koja uzrokuje netočne rezultate. U ovakvim slučajevima mogu se dobiti točniji rezultati ako se za izračun **primjeni Fraunhoferova teorija difrakcije**, koja je zapravo aproksimacija Mie teorije, a temelji se na sljedećim **pretpostavkama**:

- Čestice koje se mjere su neprozirni diskovi.
- Svjetlo se raspršuje samo pod uskim kutovima.
- Čestice svih veličina raspršuju svjetlost jednakom učinkovitošću.
- Razlika indeksa loma čestice i okoline medija je beskonačna.

Zbog toga se Fraunhoferova teorija difrakcije i Mie teorija raspršenja zajedno primjenjuju za izračun raspodjele veličine čestica kako bi se omogućio široki raspon mjerenja.

Treba naglasiti da se Fraunhoferova teorija difrakcije primjenjuje se samo kao jednostavna aproksimacija Mie teorije raspršenja samo u slučaju kada je veličina čestice iznimno velika, a kut raspršenja mali. Iz tog razloga izraz "zajednički primjenjen" nije najbolji odabir jer može izazvati nesporazum, stoga je prikladnije jednostavno reći da se raspodjela veličine čestica svih veličina izračunava na temelju Mie teorije raspršenja. (*Mie, Fraunhofer Diffraction Theories*, n.d.)

2.2.3. RAMANOVO I BRILLOUINOVO RASPRŠENJE

Ramanovo i Brillouinovo raspršenje spadaju u neelastična raspršenja, pri čemu se unutarnja energija raspršenih čestice mijenja. Ukoliko nastaje Ramanovo raspršenje na molekulama plina, dolazi do promjena stanja vibracija i rotacija molekula. Budući da molekule imaju veću energiju nakon procesa raspršenja, slijedi da imaju i nižu energiju fotona raspršene svjetlosti. Ramanovo raspršenje također se može pojaviti i u čvrstim tijelima, kao npr. takozvani optički fononi, tj. fononi s poprilično viskom frekvencijama (područje teraherca), dok Brillouinovo raspršenje u čvrstim tijelima će uključivati akustičke fonone koji su puno nižih frekvencija (područje gigaherca). (*Raman Scattering*, n.d.)

2.3. FOTOSEDIMENTACIJA

2.3.1. OSNOVNI PRINCIP FOTOSEDIMENTACIJSKE TEHNIKE

Fotosedimentacijska tehnika kombinira gravitacijsko taloženje s fotoelektričnim mjerenjem. Temelji se na tome da je uski snop svjetlosti, definiran na točno određenoj visini, uperen u suspenziju, kroz koju prolazi. Počevši od pretpostavke da je suspenzija homogena, intenzitet svjetlosti će se s vremenom povećavati, zbog smanjenja koncentracije suspenzije, budući da čestice sedimentiraju pod utjecajem gravitacijske sile. Međutim intenzitet neće ovisiti samo o koncentraciji čestica nego i o zakonima geometrijske optike, a to su: apsorpcija, refrakcija i difrakcija. Čestica bilo koje veličine uzrokuje difrakciju, a čestice koje su djelomično prozirne apsorbiraju određene valne duljine. U skladu s time se primjenjuje korekcija u obliku koeficijenta ekstinkcije, K , koji je definiran kao efektivni presjek čestice podijeljen s njegovim geometrijskim presjekom. (*Field scanning methods of particle size measurement, n.d.*)

Gravitacijske metode sedimentacije za određivanje veličine čestica temelje se na modelu taloženja jedne sferične čestice u beskonačnom fluidu u polju sile teže. Provedeno je mnogo eksperimenata kako bi se utvrdio odnos brzine taloženja veličine čestica i jedinstven odnos između faktora otpora (C_D) i Reynoldsovog broja (Re). Taj se odnos svodi na Stokesovu jednadžbu, koja se primjenjuje na niske Reynoldsove brojeve (laminarni režim). Kod malog Reynoldsovog broja, protok je laminaran, tj. linije protoka tekućine oko čestice su neprekinute. Kako se Reynoldsov broj povećava, turbulencija dovodi do povećanja sile otpora na česticu, tako da čestica ima manju brzinu od brzine predviđene Stokesovom jednadžbom. Iz toga slijedi da, ako je poznata brzina taloženja homogene, sferične čestice, može se odrediti veličina čestice. Vrijedi i obrnuto, ako je poznata veličina čestice, može se odrediti brzina taloženja.

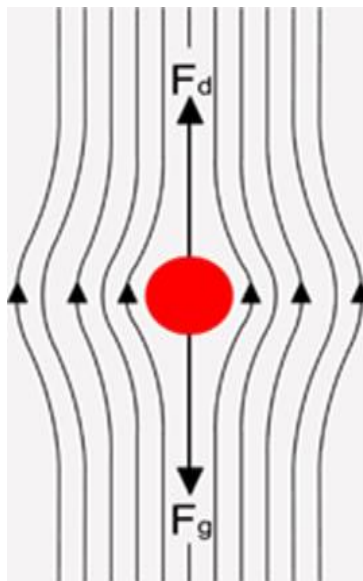
Faktor otpora čestice ovisi o njoj orijentaciji, pa će se nesferične čestice spontano orijentirati najvećom površinom presjeka okomito na smjer toka i sedimentirati sporije od sličnih čestica koje se orijentiraju minimalnom površinom okomitom na protok. Iz toga slijedi da će brzina taloženja skupa identičnih nesferičnih čestica u uvjetima laminarnog toka biti određena i orijentacijom nesferičnih čestica. (*Gravitational Sedimentation Methods of Particle Size Determination, n.d.*)

2.3.2. STOKESOVA JEDNADŽBA

Jednadžbu je Stokes izveo još 1845. godine, a govori o sili koja djeluje na sferičnu česticu u viskoznom fluidu. Kada čestica pada pod utjecajem gravitacijske sile u viskoznoj tekućini, na nju djeluju tri sile: gravitacijska sila W koja djeluje prema dolje, sila uzgona U prema gore i sila otpora sredstva/medija, F_D koja djeluju prema gore. Rezultantna jednadžba gibanja je:

$$W - U - F_D = m \frac{du}{dt} \quad (1)$$

$$mg - m'g - F_D = m \frac{du}{dt} \quad (2)$$



gdje je:

m - masa čestice / kg

m' - masa fluida / kg

g - ubrzanje sile teže / ms^{-2}

u - brzina čestice / ms^{-1}

Male čestice brzo postižu krajnju brzinu, kada je dalje $du/dt = 0$. Za sferu promjera D i gustoće ρ_s koja pada u fluidu gustoće ρ_f , jednadžba gibanja postaje:

$$F_D = mg - m'g \quad (3)$$

$$F_D = \frac{\pi}{6} (\rho_s - \rho_f) g D^3 \quad (4)$$

Faktor otpora C_D jednak je:

$$C_D = \frac{\text{silna povlačenja}}{\text{površinski presjek sferne čestice} \cdot \text{dinamički tlak čestice}} \quad (5)$$

$$F_D = C_D \frac{\pi D^2}{4} * \frac{\rho_f u^2}{2} \quad (6)$$

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} * \frac{gD}{u^2} \quad (7)$$

$$Re = \frac{\rho_f u D}{\eta} \quad (8)$$

η – dinamička viskoznost fluida / Pas

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (9)$$

$$F_D = 3\pi D\eta u_{st} \quad (10)$$

$$D = \sqrt{\frac{18\eta u_{st}}{(\rho_s - \rho_f)g}} \quad (11)$$

gdje je u_{st} krajnja brzina, u području laminarnog toka, za sferu promjera D . Dakle, za male Reynoldsove brojeve, ako je promjer sferične čestice poznat, tada se brzina čestice može predvidjeti i obrnuto. Ova jednadžba poznata je kao **Stokesova jednadžba ili Stokesov zakon**.

Pretpostavke pri izvedu **Stokesovog zakona** su:

- čestica mora biti sferična, glatka i kruta i ne smije biti klizanja između nje i tekućine
- čestica se kreće u beskonačnom fluidu
- krajnja brzina mora biti postignuta
- brzina taloženja je mala tako da su inercijski učinci zanemarivi
- tekućina mora biti homogena u usporedbi s veličinom čestice (čestica je veća od srednjeg slobodnog puta molekula fluida).

2.3.3. OGRANIČENJA STOEKSOVOG ZAKONA

Pri velikim brzinama, zbog nastajanja turbulencija dolazi do povećanja faktora otpora iznad vrijednosti koje predviđa Stokesova jednadžba i čestice se talože sporije. Stokesova jednadžba, zbog turbulencija, vrijedi za Reynoldsov broj manji od 0.25 ($Re < 0.25$). Kombiniranjem jednadžbi i uvrštavanjem da vrijednosti Re značajke manje od 0.25 dobiva se **gornja granica primjenjivosti Stokesovog zakona:**

$$D_{uc} = \left(\frac{4.5\eta^2}{\rho_f g (\rho_s - \rho_f)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Poteškoće nastaju kod nesferičnih čestica koje imaju nasumičnu orijentaciju i sedimentiraju u području laminarnog toka, ali se orijentiraju tako da pružaju maksimalni otpor u turbulentnom području. Dakle, u području laminarnog toka jedna čestica će imati uski raspon sedimentacijske brzine koja ovisi o orijentaciji čestice, te kada se prekorači gornja granica ograničenja, promjer čestice se teško može odrediti.

Gornja granica veličine gravitacijskog taloženja uzrokovana je nepouzdanosti mjerenja provedenih u prvih 30 s, interakcijom između čestica i fluida, te nastalim turbulencijama. Stokesov zakon ne vrijedi za vrlo sitne čestice koje se talože pod utjecajem gravitacijske sile zbog Brownovog gibanja. Ta vrijednost se naziva **donja granica** valjanosti Stokesove jednadžbe. Kada je čestica izuzetno malena do izražaja dolaze sudari između čestica i molekula fluida, a srednja vrijednost pomaka čestice tijekom Brownovog (nasumičnog) gibanja može se izraziti kao:

$$\bar{x} = \frac{4RTK_m t}{3\pi^2 \eta N d}$$

\bar{x} – prosječan (statistički) linearni pomak čestice u određenom vremenskom razdoblju t

R - opća plinska konstanta / $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T - apsolutna temperatura / K

N - Avogadrov broj / $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

K_m - korekcija za diskontinuitet fluida

Dakle, donja granica veličine ovisi također o prirodi sustava taloženja, npr. gustoća, temperatura itd. Povećava se i ako se smanji vrijeme analize ili ako se smanji visina mjerenja. Za procjenu donje granice veličine, pomak najmanje čestice Brownovom difuzijom treba biti najmanje deset puta manji od njene prvobitne udaljenosti. Zbog jednostavnosti, ako je više od 10% čestica manje od donje granice veličine, ne smije se više koristiti gravitacijsko taloženje.

2.3.4. LAMBERT-BEER ZAKON

Beer-Lambertov zakon povezuje količinom monokromatske svjetlosti koja se apsorbira dok prolazi kroz uzorak i koncentraciju uzorka. Jednadžba za Beer-Lambertov zakon općenito se piše kao:

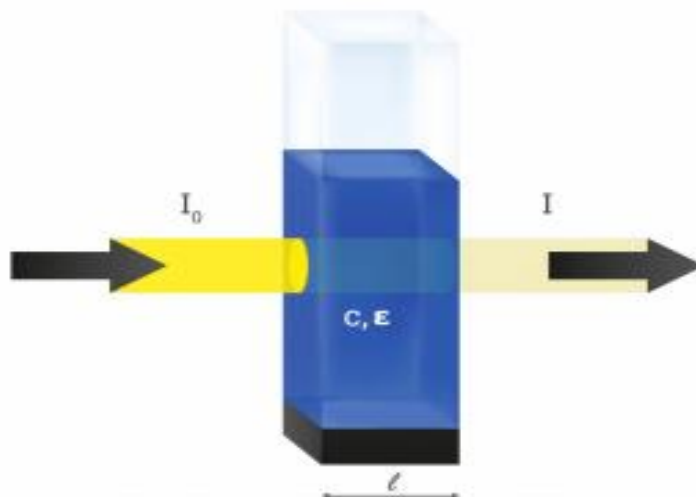
$$A = \epsilon c l \quad (12)$$

A-apsorbancija

ϵ -molarni apsorpcijski koeficijent ($M^{-1}cm^{-1}$)

c-molarna koncentracija (M)

l-duljina optičkog puta (cm)



Slika 9: Shematski prikaz Lambert – Beerova zakona: Omjer upadnog i izlaznog intenziteta je određen duljinom puta svjetlosti kroz sredstvo (l) i koncentraciji tvari c . Prilikom prolaska svjetlosti kroz tvar dio svjetlosti se apsorbira, što je određeno molarnim apsorpcijskim koeficijentom, ϵ .

Matematički, Beer Lambertov zakon može se izraziti kao:

$$dI/db \propto IC \text{ ili } -dI/db = KIC \quad (13)$$

I = intenzitet svjetlosti pri bilo kojoj debljini b

C = koncentracija otopine

dI = infinitezimalno malo smanjenje intenziteta zračenja

db = infinitezimalno malo smanjenje debljine b

K = konstanta proporcionalnosti koja se naziva molarni koeficijent čija vrijednost ovisi o prirodi apsorbirajućeg medija.

Peuređivanjem jednadžbe (12), dobivamo :

$$-dI/I = KCdb$$

Ako je I_0 intenzitet upadnog zračenja kada je $b=0$, I_t je intenzitet zračenja nakon prolaska kroz bilo koju konačnu debljinu b medija i može se dobiti integracijom gornje jednadžbe:

$$-\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = K \int_0^b C db \quad (14)$$

$$-[\ln I]_{I_0}^{I_t} = KC[b]_0^b \quad (15)$$

$$-\left[\ln \frac{I_t}{I_0}\right] = KCb \quad (16)$$

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = KCb \quad (17)$$

$$\frac{I_0}{I_t} = e^{KCb} \quad (18)$$

$$I_t = I_0 e^{-KCb} \quad (19)$$

Jednadžba (19) pokazuje da kada se povećavaju debljina medija i intenzitet, intenzitet monokromatskog snopa svjetlosti eksponencijalno. Promjenom prirodnog logaritma na bazu 10, jednadžba (17) postaje:

$$2.303 \log \frac{I_0}{I_t} = KCb \quad (20)$$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \frac{K}{2.303} * Cb \quad (21)$$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon Cb \quad (22)$$

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon C b} \text{ s time da je} \quad (23)$$

$$\epsilon = \frac{K}{2.303} \quad (24)$$

Izraz $\log(I_0/I_t)$, iz jednačbe (11), naziva se **apsorbancija (A)**. Apsorbancija je bezdimenzijska veličina koja proporcionalno ovisi o duljini puta, koncentraciji apsorbirajuće tvari i valnoj duljini svjetlosti, pa slijedi :

$$A = \epsilon C b \quad (25)$$

Omjer (I_t/I_0) , iz jednačbe (16) naziva se **transmisija (T)**, stoga povezivanjem apsorbancije (A) i transmitancije (T) dobivamo:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (26)$$

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (27)$$

$$A = -\log (T) \quad (28)$$

Dakle, apsorbcija je jednaka negativnom logaritmu transmisije. (Beer Lambert Law | Transmittance & Absorbance | Edinburgh Instruments, n.d.)

Beer-Lambertov zakon može se prikazati u koordinatnom sustavu kao funkcija apsorbancije (A) u ovisnosti na molarnu koncentraciju (C) otopine. Dobiva se pravac koji prolazi kroz ishodište i ima nagib ϵb . (Beer Lambert Law: Derivation, Deviation, Application, and Limitations - Chemistry Notes, n.d.)

- **Primjena Beer Lambertova zakona:**

- Određivanje koncentracije nepoznate otopine pomoću spektrofotometra, uspoređujući s otopinom poznate koncentracije.

- Određivanje čistoće tvari mjerenjem apsorbancije spoja pomoću spektrofotometra.

- **Ograničenja Beer Lambert zakona**

- Beer-Lambertov zakon vrijedi samo za monokromatsko svjetlo

- Može se primjeniti samo u rasponu niskih koncentracija, s time da se interakcije između molekula ne uzimaju u obzir.

- Ukoliko se koriste zračenja vrlo visokog intenziteta, zakon tada ne vrijedi.

Crtanjem dijagrama apsorbancije kao funkcije ovisne o koncentraciji na određenom putu i monokromatskoj valnoj duljini, dobiva se pravac koji prolazi kroz ishodište. Ukoliko je koncentracija vrlo visoka, dobiveni dijagram apsorbancije i koncentracije odstupa od linearnog ponašanja. Glavni uzroci takvog **odstupanja od Beer Lambertova zakona su:**

- Ukoliko se ne koristi svjetlost jedne valne duljine.
- Tijekom mjerenja se događa polimerizacija otopljenih tvari.
- Disocijacija, ionizacija ili asocijacija otopljenih tvari.
- Ukoliko se apsorbira neka druga tvar na istoj valnoj duljini kao i otopljena tvar.
- Prisutnost nekih nečistoća u obojenim spojevima.

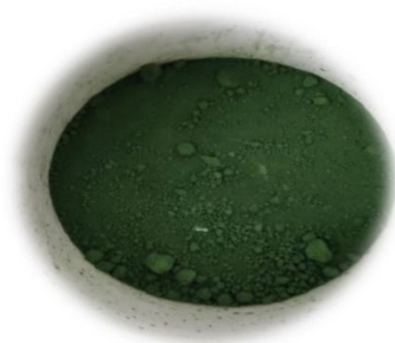
3.0 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 UZORCI ZA ISPITIVANJE

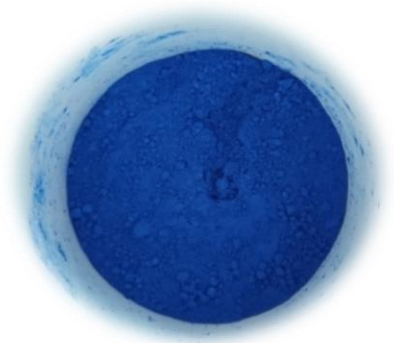
U eksperimentalnom dijelu karakterizirana su četiri praškasta uzoraka prikazanih u donjoj tablici :

Tablica 1: Tabični prikaz ispitivanih uzoraka i njihovi komercijalni nazivi:

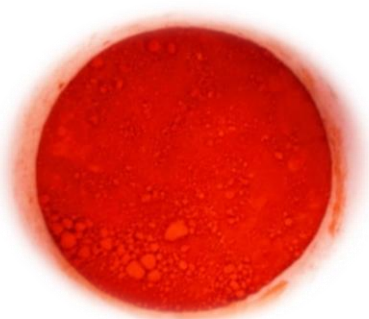
BOJA UZORKA	KOMERCIONALNO IME
PLAVA	185-BEDEK
LJUBIČASTA	P-1-184
ZELENA	Cr ₂ O ₃
NARANDASTA	SW-1



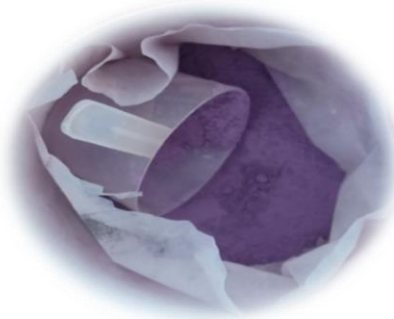
Slika 10 : Uzorak Cr₂O₃



Slika 11 :Uzorak 185-BEDEK



Slika 12: Uzorak SW-1



Slika 13: Uzorak P-1-184

Praškasti uzorci su podvrgnuti raznim metodama: Optički mikroskop, SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy), DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) i rendgenska analiza. Raspodjela veličina čestica određena je za uzorak $\text{Al}(\text{OH})_3$ pomoću aparature koja je napravljena na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

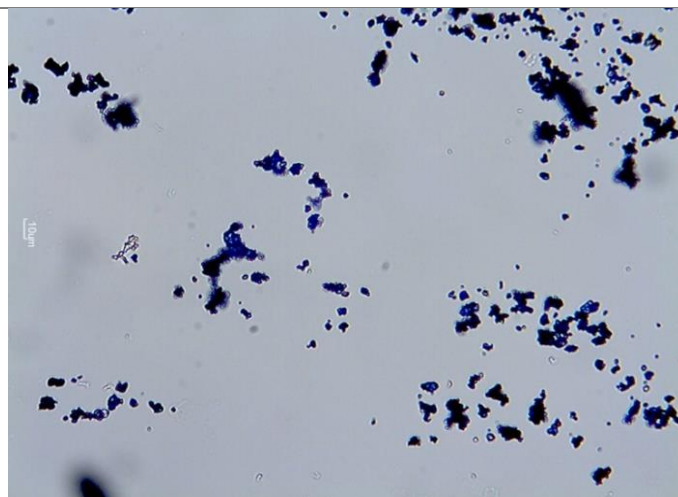
3.2. OPTIČKI MIKROSKOP

Optički mikroskop, poznatiji i kao svjetlosni mikroskop, za dobivanje uvećanih slika malih objekata primjenjuje vidljivo svjetlo i sustav leća. Osnovni optički mikroskopi su uglavnom vrlo jednostavni, međutim mogu biti i vrlo složenog dizajna kako bi se dobila što bolja razlučivost i kontrast uzorka. Predmet koji se želi uvećati se postavlja na pozornicu, promatra se kroz jedan ili dva okulara, ovisno o vrsti mikroskopa, a slika predmeta se može snimiti kamerom. (mikrograf).

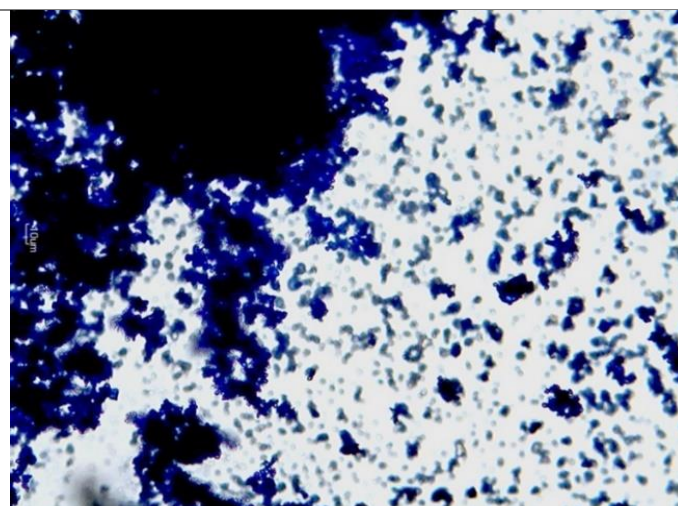
Uzorak se može osvijetliti odozdo ukoliko je proziran , a ako se radi o čvrstim uzorcima onda se osvijetljavaju svjetlošću koja dolazi kroz objektiv (svijetlo polje) ili oko objektiva (tamno polje). Na kupolu se montira niz objektivnih leća koje imaju različita povećanja što onda omogućuje rotiranje i mogućnost zumiranja. Optički mikroskop ima maksimalnu snagu povećanja na oko 1000x, budući da je moć razlučivanja vidljive svjetlosti ograničena. Kod složenog optičkog mikroskopa povećanje se dobiva od povećanja okulara (npr. 10x) i objektivne leće (npr. 100x), gdje se onda dobiva ukupno povećanje od 1000×. (*Optički Mikroskop*, n.d.)

3.2.1. FOTOGRAFIJE DOBIVENE OPTIČKIM MIKROSKOPOM

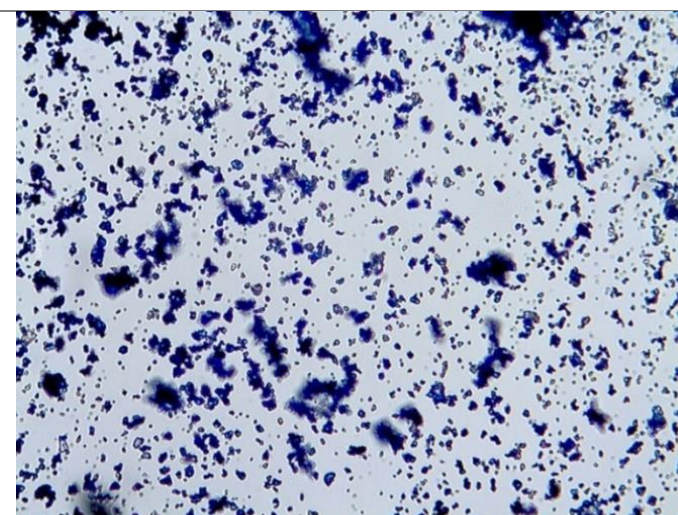
Sve fotografije snimljene optičkim mikroskopom u ovom radu su snimljene pod povećanjem od 400 puta (Zavod za mehaničko, toplinsko i procesno inženjerstvo, FKIT)



A)

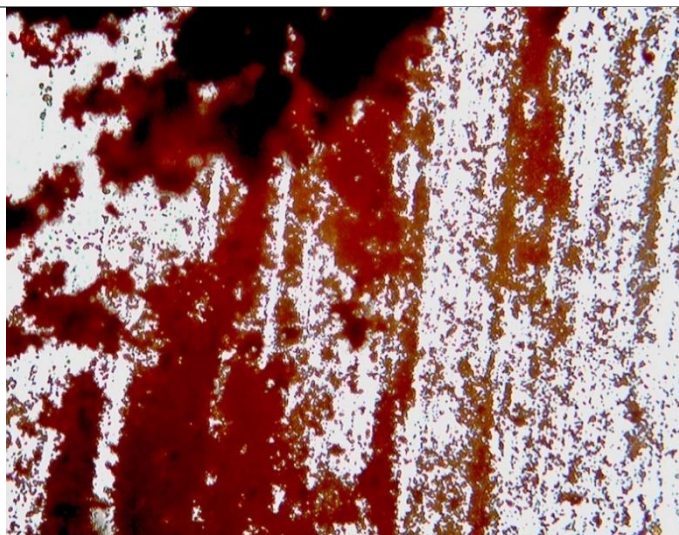


B)

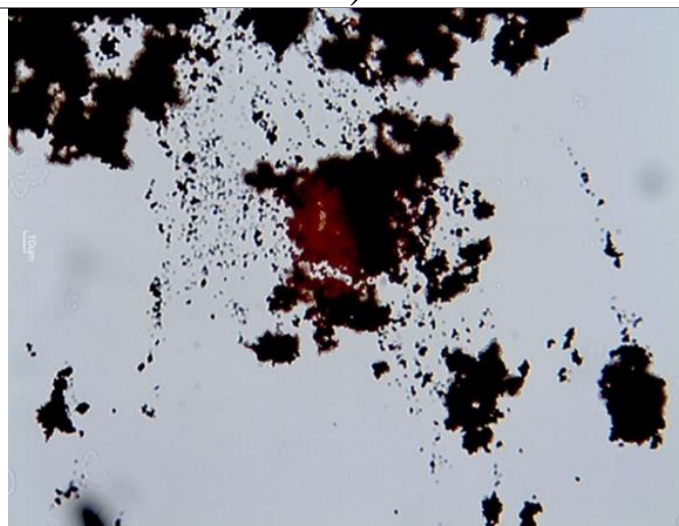


C)

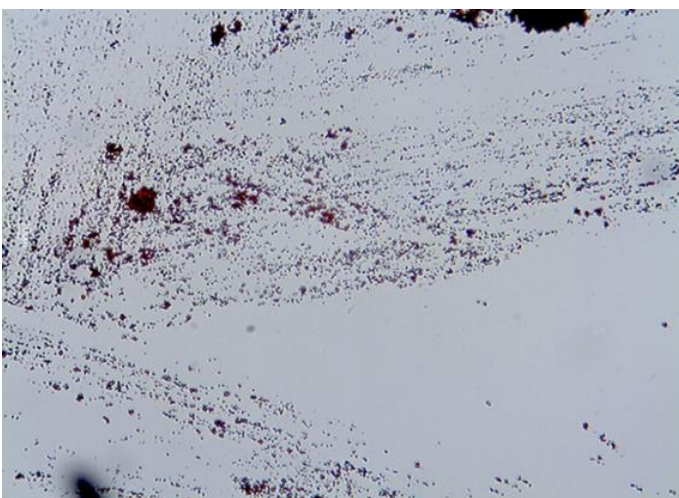
Slika 14: Fotografije A), B) i C) napravljene optičkim mikroskopom za uzorak BEDEK-185



A)

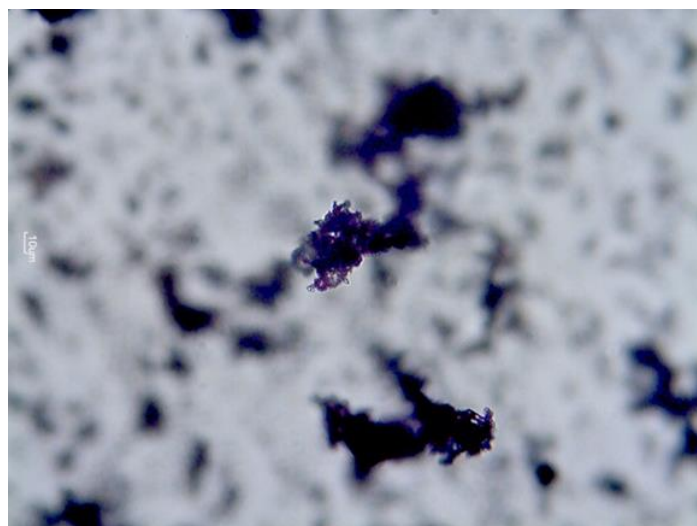


B)

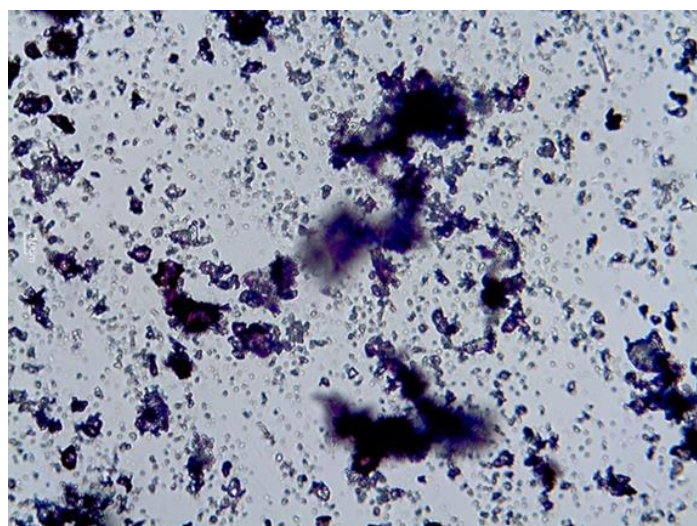


C)

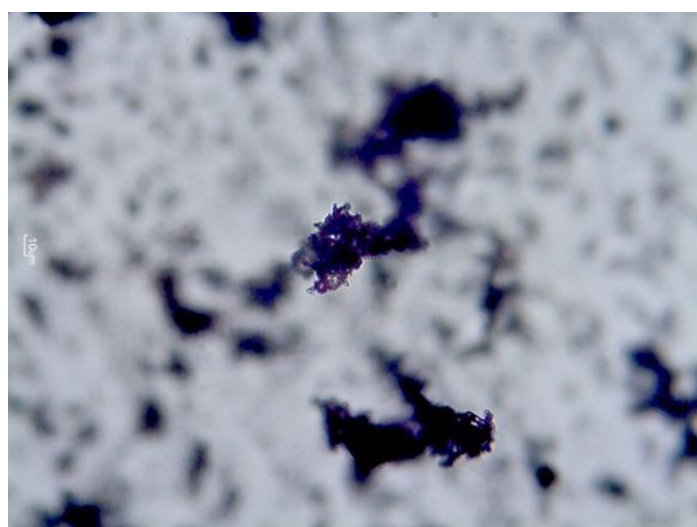
Slika 15: Fotografije A) ,B) i C) napravljene optičkim mikroskopom za uzorak SW-1



A)

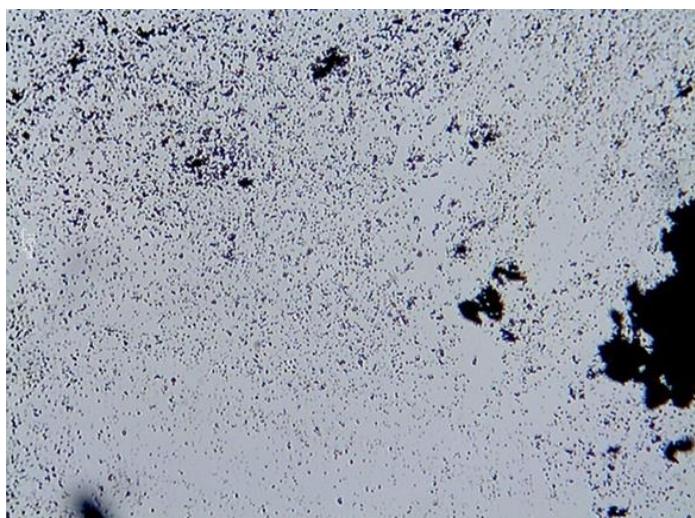


B)

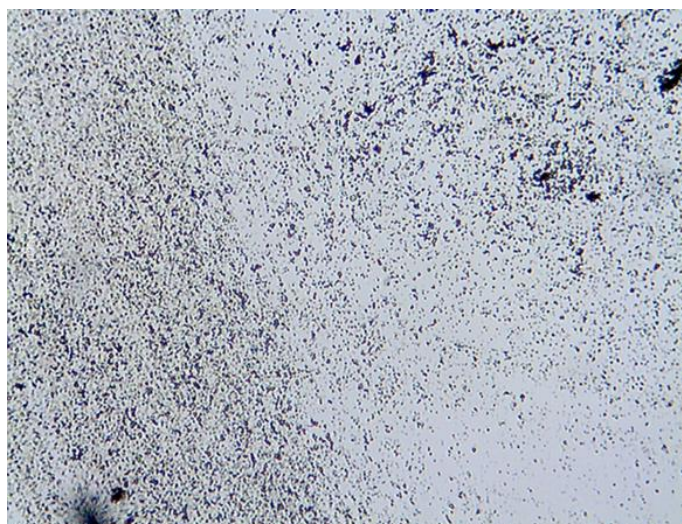


C)

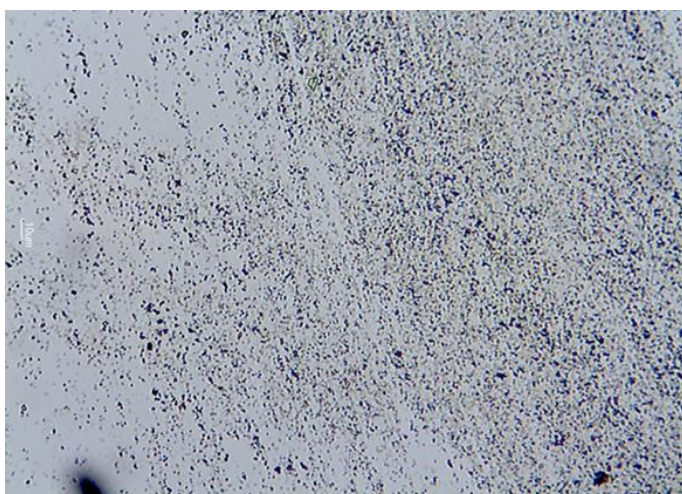
Slika 16: Fotografije A) ,B) i C) napravljene optičkim mikroskopom za uzorak P-1-184



A)



B)



C)

Slika 17: Fotografije A) ,B) i C) napravljene optičkim mikroskopom za uzorak Cr₂O₃

Slika 14 prikazuje fotografije snimljene optičkim mikroskopom za uzorak 185-BEDEK. Na fotografiji *B*) se mogu uočiti vrlo sitne čestice uzorka, te također i aglomerati. Aglomerati su puno više uočljiviji na fotografijama *B*) i *C*), stoga već prema mikroskopskim slikama možemo zaključiti da je uzorak izričito "fin" i da sadrži sitne čestice.

Slika 15 prikazuju fotografije snimljene optičkim mikroskopom za uzorak SW-1. Na slikama možemo uočiti sitne čestice narandaste boje, te također i aglomerate, međutim aglomerati narandastog uzorka su puno manje uočljiviji nego kod plavog uzorka. Ukoliko čestice narandastog uzorka usporedimo s plavima na "oko" možemo vidjeti da je narandasti uzorak puno sitniji od plavog.

Slika 16 prikazuju fotografije snimljene optičkim mikroskopom za uzorak P-1-184. Na ovim fotografijama *A*) i *C*) su aglomerati čestice puno uočljiviji za razliku od narandastog uzorka i može se vidjeti da su čestice nešto malo veće.

Slika 17 prikazuju fotografije snimljene optičkim mikroskopom za uzorak Cr_2O_3 . Prema slikama se može vidjeti da je ovaj uzorak izuzetno sitan, a na pojedinačnim mjestima se mogu uočiti aglomerati (fotografija *A* i *B*). Na temelju ovih fotografija dobivenih optičkim mikroskopom ne može se odrediti veličina čestica niti promjer, budući da su uzorci vrlo sitni, a povećanje mikroskopa je premalo. Fotografije zorno prikazuju boju uzorka, te također možemo zaključiti da su narandasti i zeleni uzorak sitniji, odnosno da je njihova veličina čestica ipak manja u usporedbi s plavim i ljubičastim uzorkom.

3.3. PRETRAŽNI ELEKTRONSKI MIKROSKOP

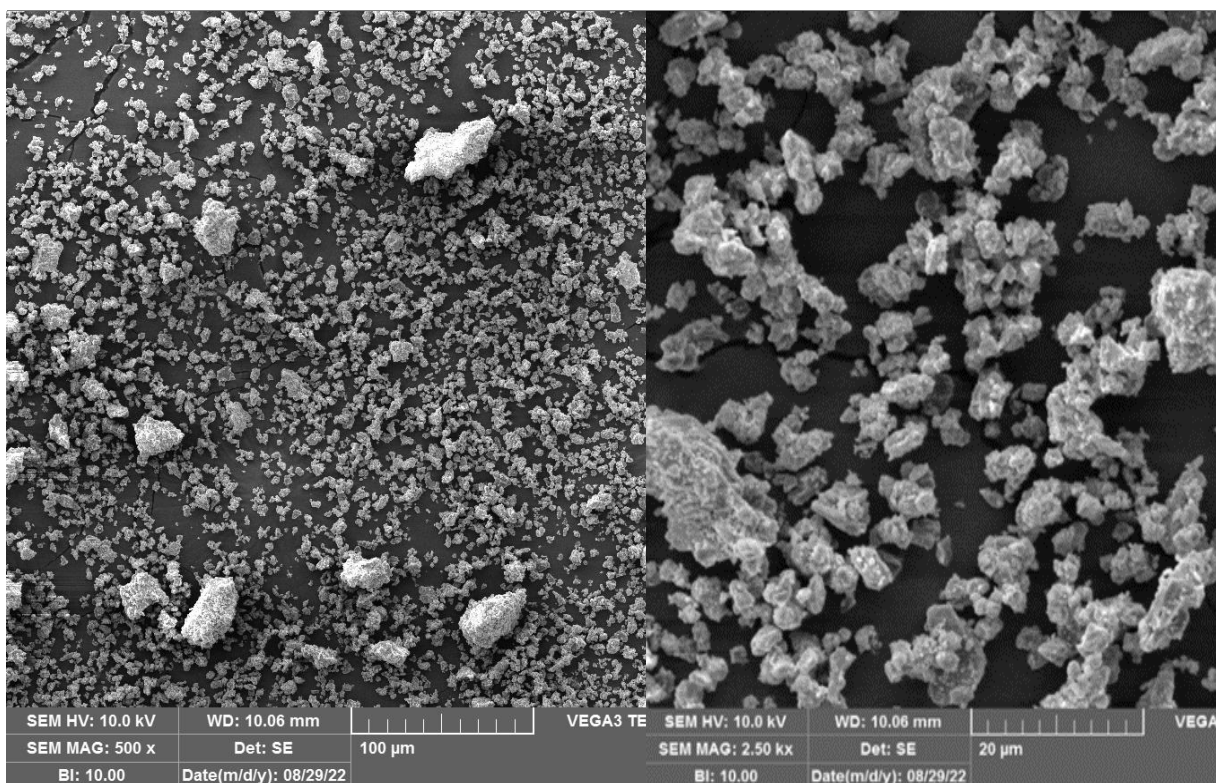
Pretražni elektronski mikroskop (SEM) je vrsta elektronskog mikroskopa pomoću kojeg se mogu promatrati i karakterizirati heterogeni organski i anorganski materijali na nanometarskoj (nm) i mikrometarskoj (μm) razini. Pomoću SEM tehnike mogu se dobiti slike površine različitih materijala, koja je ozračena dobro fokusiranim elektronskim snopom kako bi se dobila slike i analizirao uzorak.

Kada elektronski snop dođe u kontakt s uzorkom kao rezultat se dobivaju: sekundarni elektroni (emitirani iz uzorka), povratno raspršeni elektroni (iz elektronskog snopa) i karakteristično rendgenskog zračenje emitirano s uzorka. Dobiveni signali se koriste za različite primjene, a neke od njih su: topografija površine, kristalografija, kemijski sastav, itd. (*SEM Analiza SEM-EDS Analiza*, n.d.)

Uzorak se osim SEM analizom može analizirati pomoću spektroskopije energetske disperzije (EDS) čime se identificiraju određeni elementi koji čine uzorak. Rendgensko zračenje emitira se sa površine uzorka (nakon interakcije s elektronskim snopom) noseći jedinstveni energetski potpis koji je također jedinstven za svaki element koji se nalaze u uzorku.

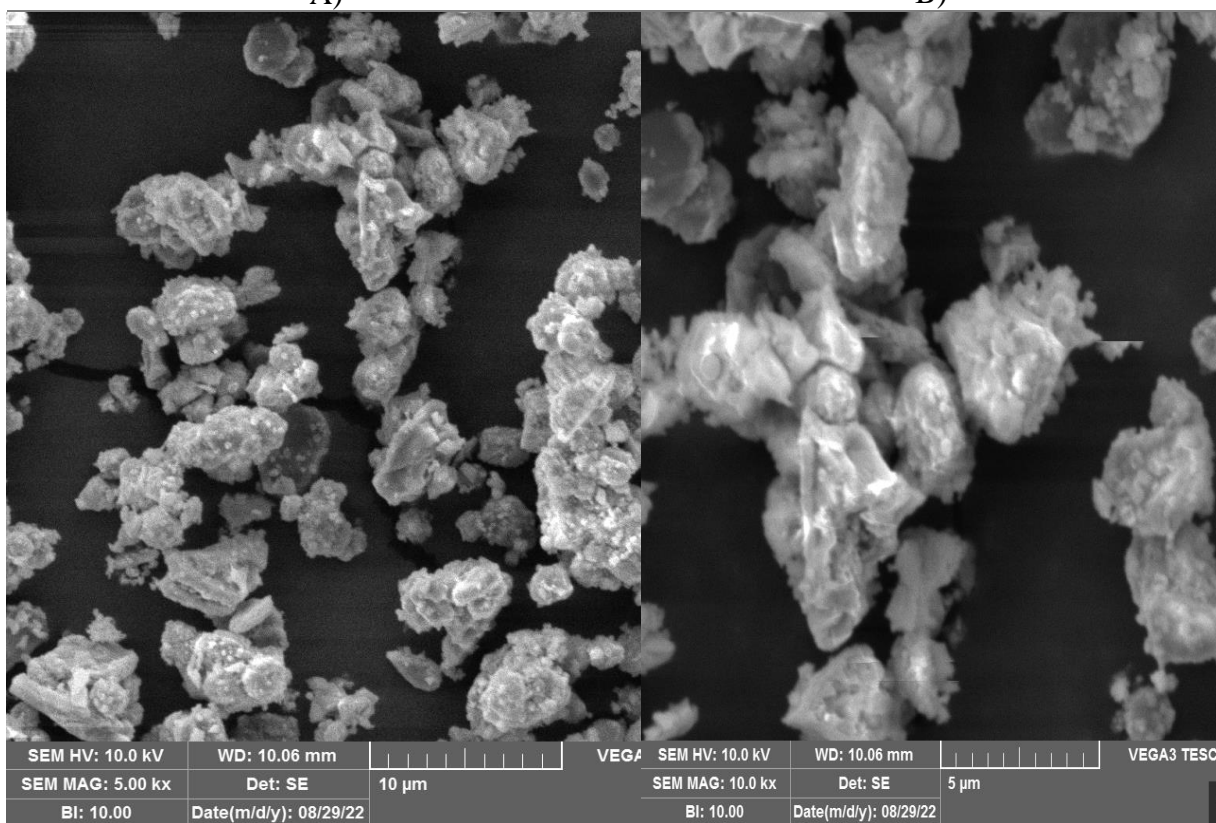
EDS detektor prima Rendgenske zrake koje daju osnovne informacije o uzorku, ali mogu dati i podatke o kemijskom sastavu uzorka, o svojstvima uočenim na SEM mikrografima, o veličini, te također daju nano karakterizaciju. Ova tehnika naziva se SEM-EDS ili SEM-EDX analiza, budući da kombinira dvije metode.

3.3.1. MIKROGRAFIJE DOBIVENE SEM METODOM



A)

B)

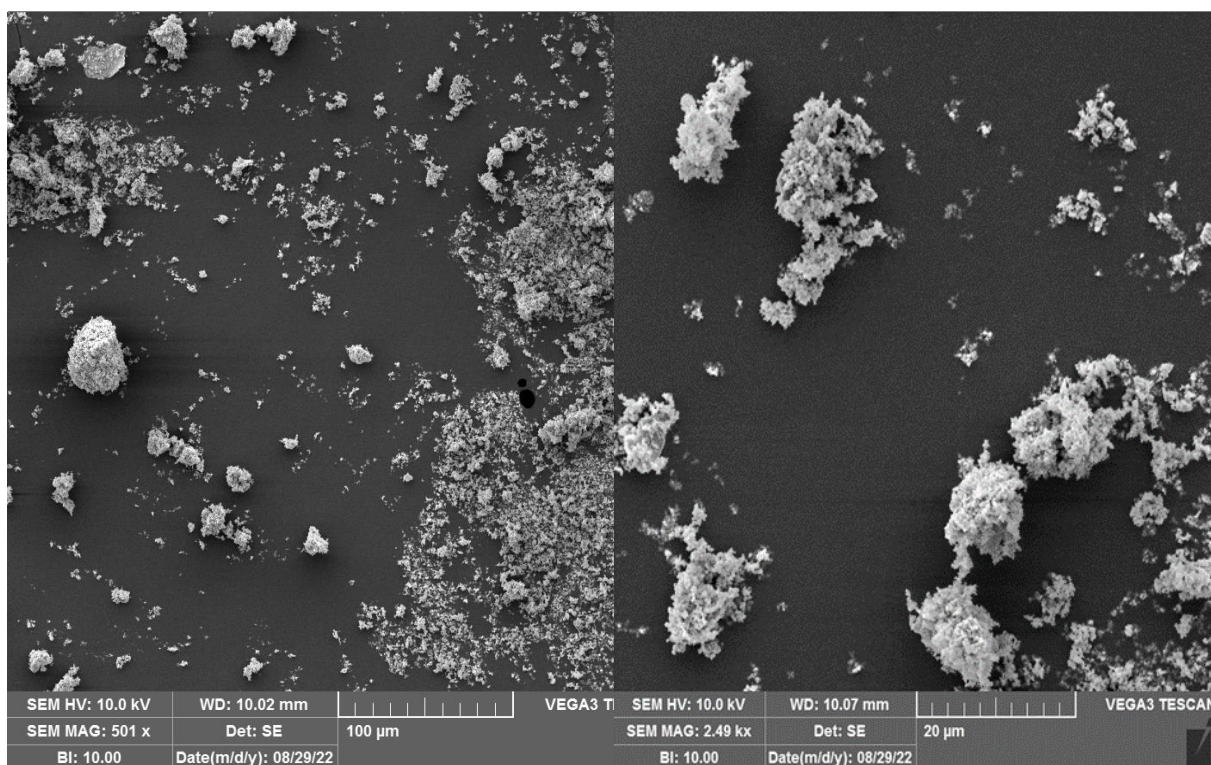


C)

D)

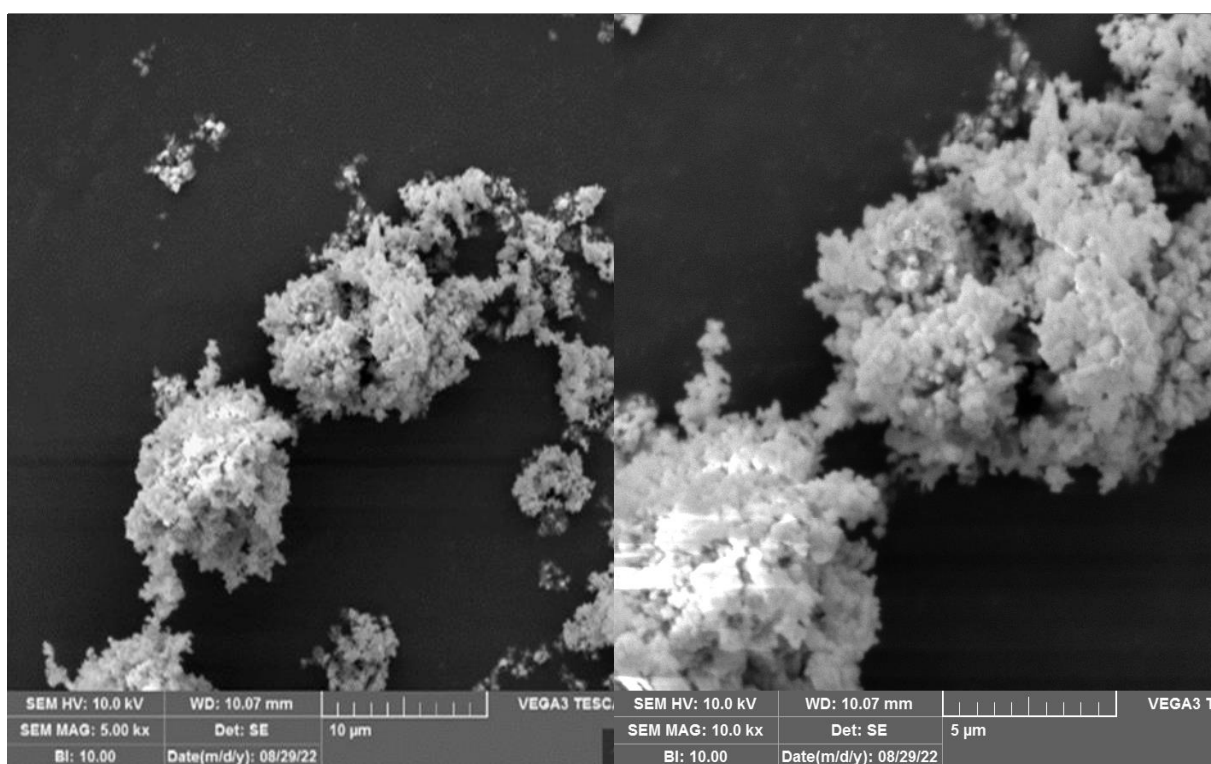
Slika 18: Mikrografi A), B), C) i D) dobivene SEM metodom za uzorak 185-BEDEK

F



A)

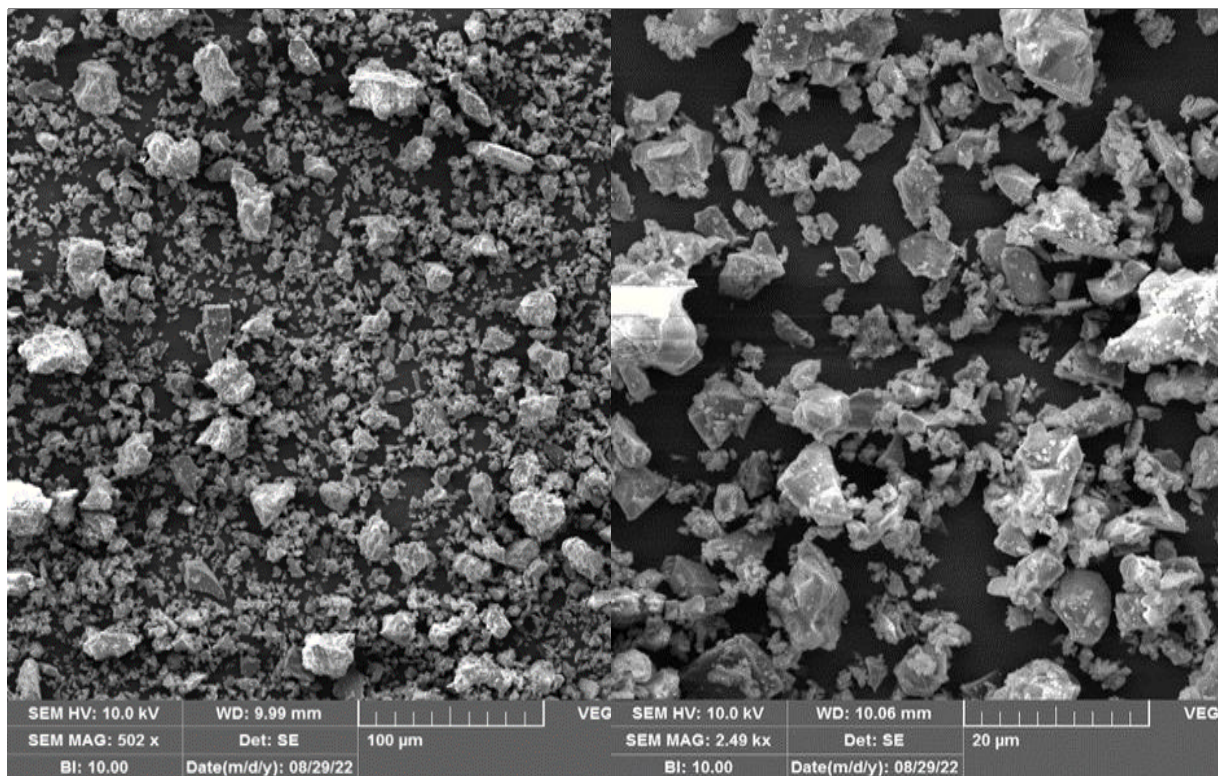
B)



C)

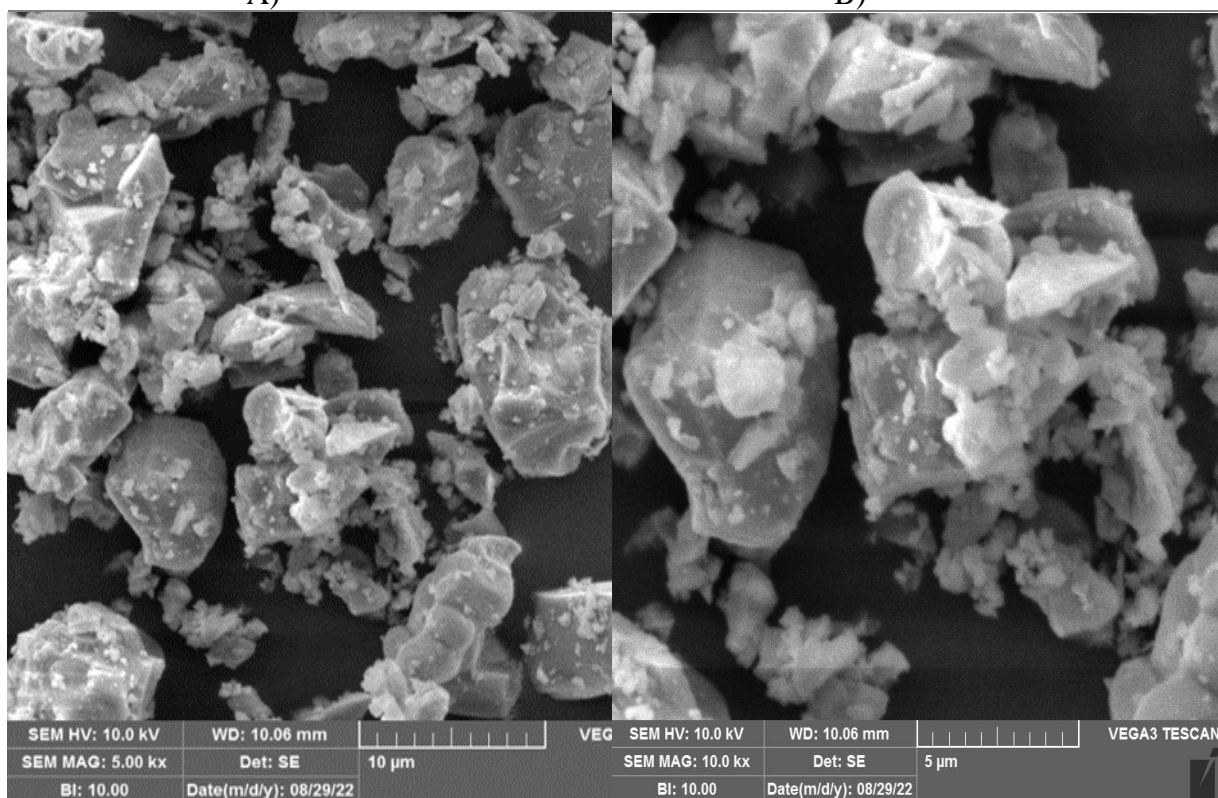
D)

Slika 19: Mikrografi A), B), C) i D) dobivene SEM metodom za uzorak Cr_2O_3



A)

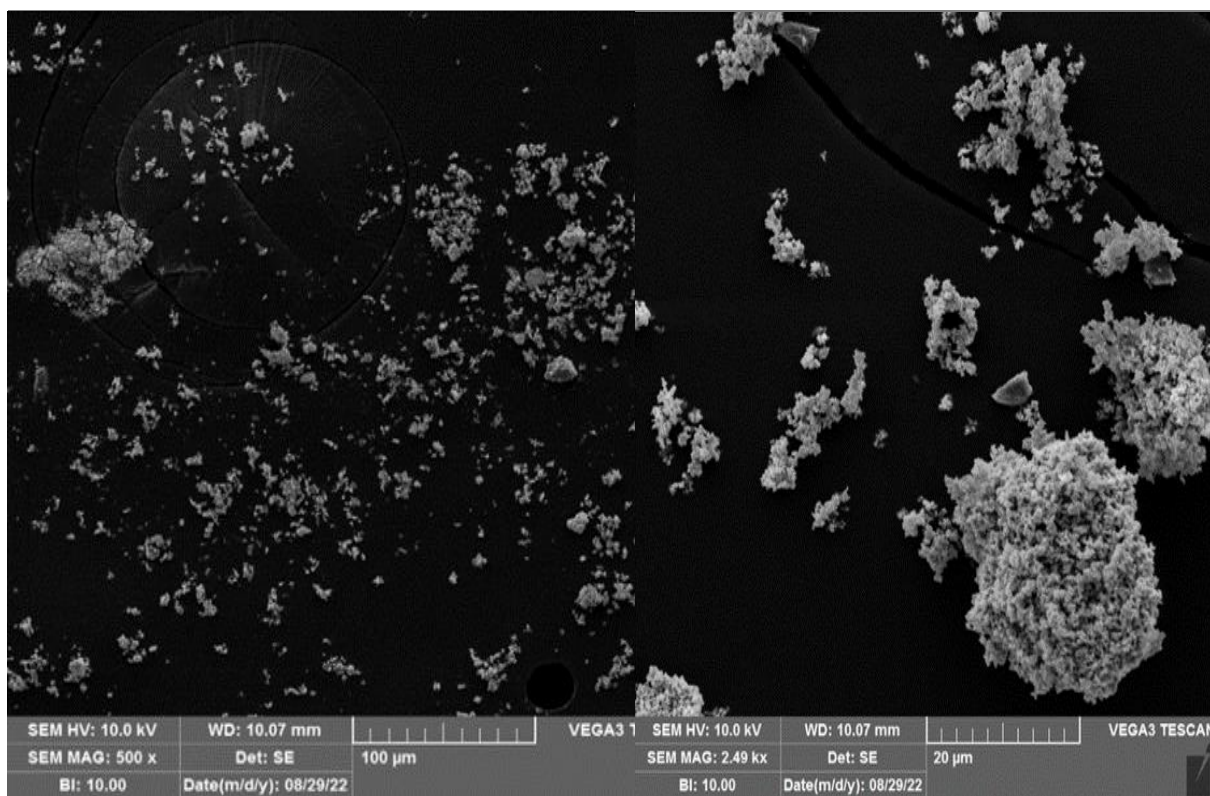
B)



C)

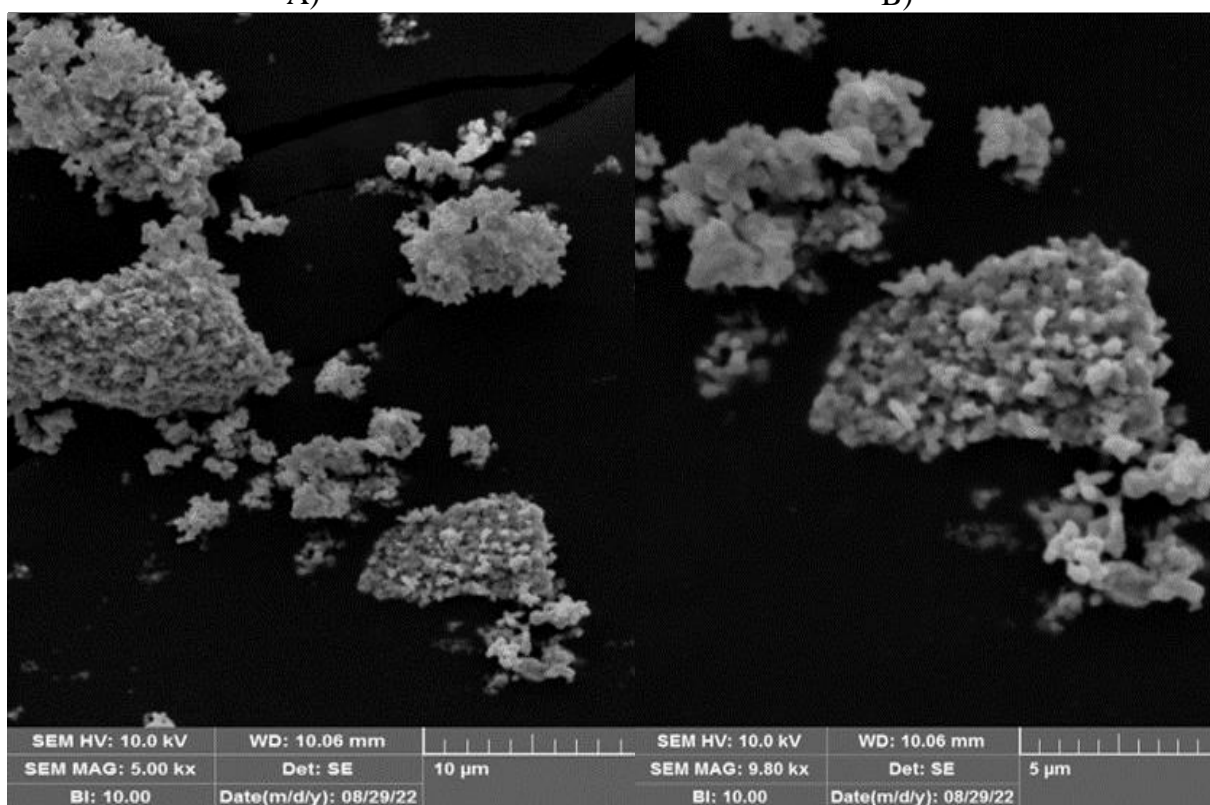
D)

Slika 20: Mikrografi A), B), C) i D) dobivene SEM metodom za uzorak P-1-184



A)

B)



C)

D)

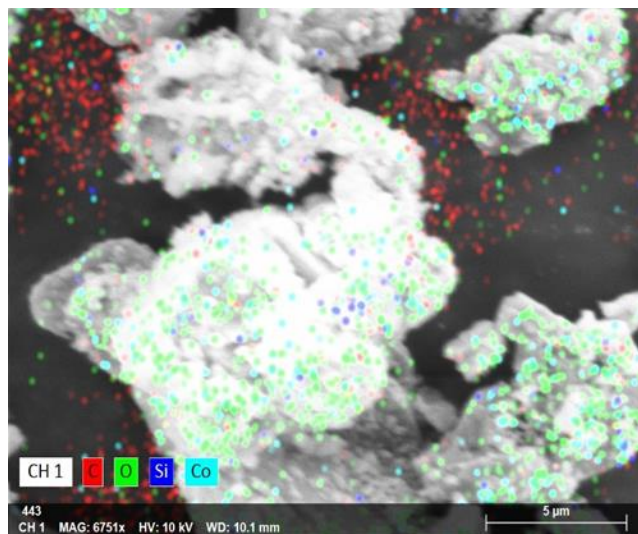
Slika 21: Mikrografi A), B), C) i D) dobivene SEM metodom za uzorak SW-1

Na slici 18, prikazane su SEM mikrografije A), B) i D) gdje se mogu uočiti aglomerati uzorka BEDEK-185, čija je veličina do $20\ \mu\text{m}$. Prema mikrografiji D), veličina aglomerata se kreće do $5\ \mu\text{m}$, te na temelju toga se može uočiti da je veličina čestica oko $4\ \mu\text{m}$, iako ni ova metoda nije dovoljna dobra da bi se točno odredila veličina čestica. Mikrografije zorno prikazuju oblik čestica, koji je poprilično nepravilan i odstupa od sferičnog oblika.

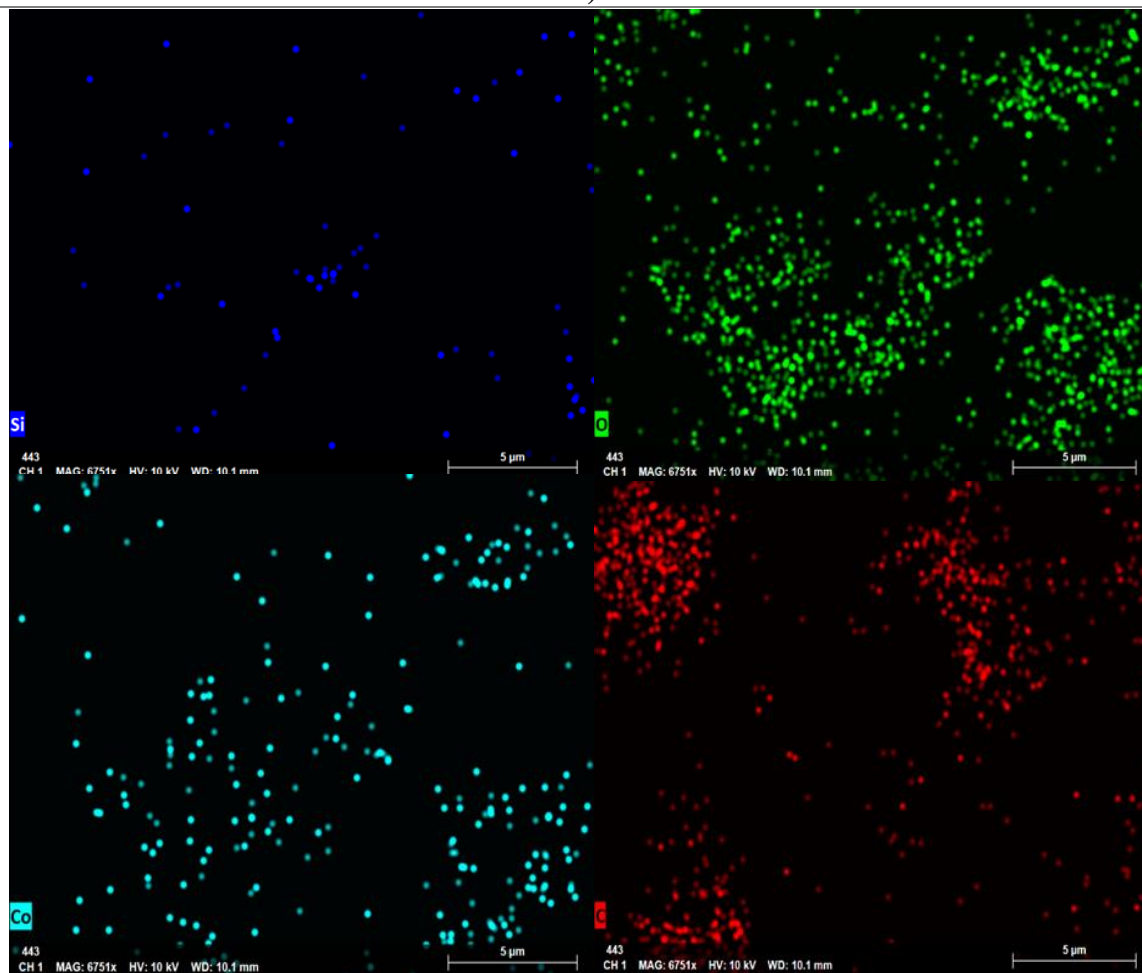
Slika 19 prikazane (SEM mikrografije A), B) i D) pokazuje aglomerate uzorka Cr_2O_3 veličine do $10\ \mu\text{m}$, što upućuje da su čestice manje od $5\ \mu\text{m}$. Preostale slike pokazuju SEM mikrografije za uzorke SW-1 i P-1-184, prema kojima također možemo zaključiti da je veličina aglomerata do $10\ \mu\text{m}$, što ukazuje da su čestice za oba uzorka manje od $5\ \mu\text{m}$.

Prema dobivenim SEM mikrografijama za sva četiri uzorka, veličina aglomerata je u prosjeku do $10\ \mu\text{m}$, a veličina čestica do $5\ \mu\text{m}$, gdje se u skladu sa slikama dobivenih pomoću optičkog mikroskopa potvrđuje da su praškasti uzorci sastoje od vrlo sitnih čestica i da se radi o "finim" prašcima.

3.3.2. MIKROGRAFIJE DOBIVENE EDS METODOM



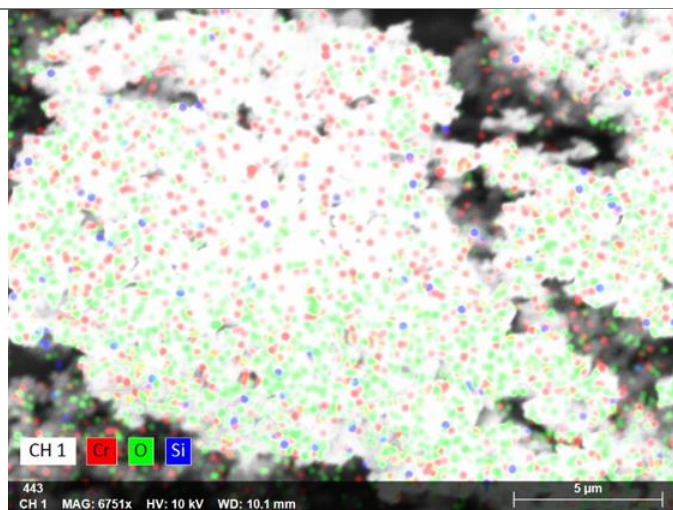
A)



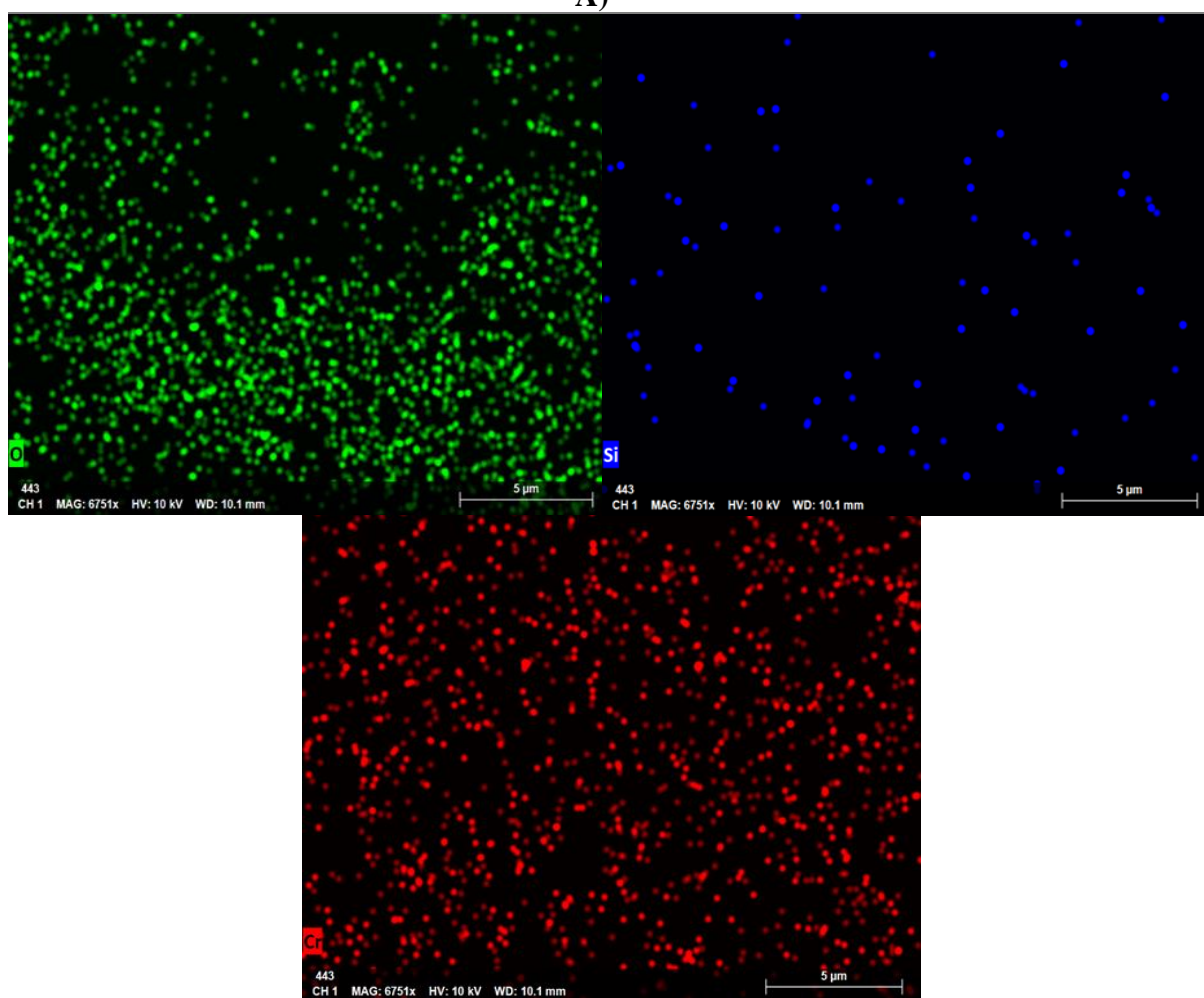
B)

Slika 22: Mikrografi: A) uzorak BEBEK-185 dobivena EDS-om

B) Elemnti čestica Si, O, Co i C dispergirani u uzorku



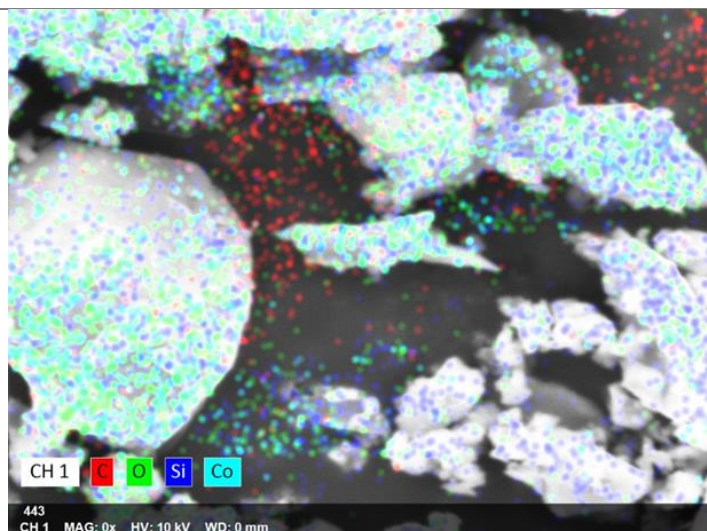
A)



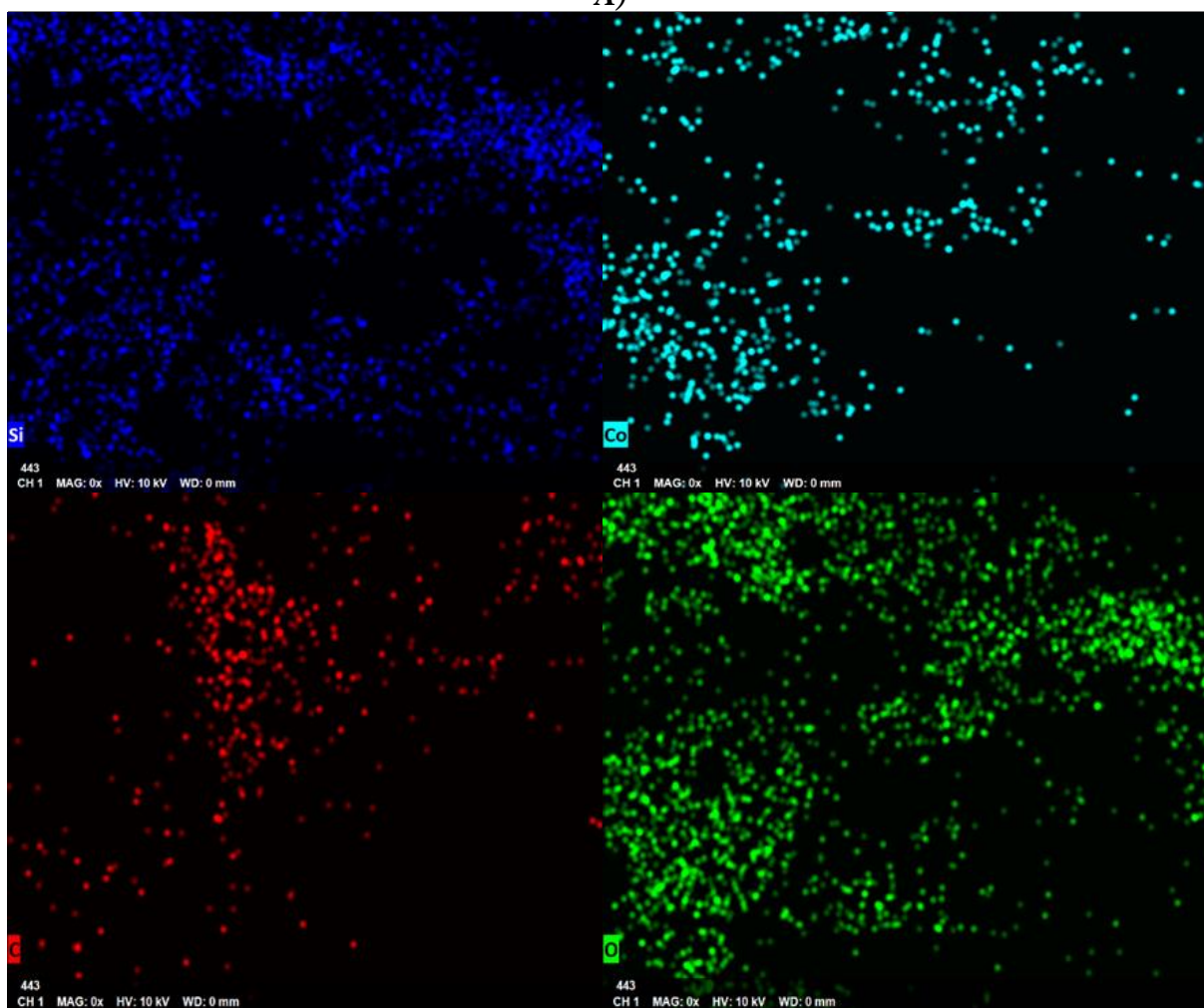
B)

Slika 23: Mikrografi: A) Uzorak Cr₂O₃ dobivena EDS-om

B) Elemnti čestica Si, O, i Cr dispergirani u uzorku



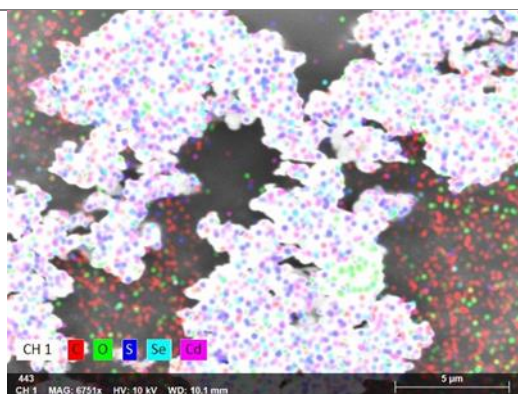
A)



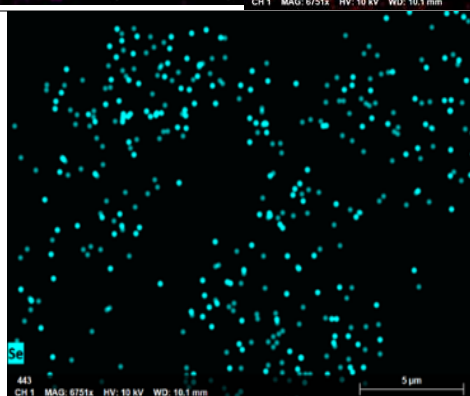
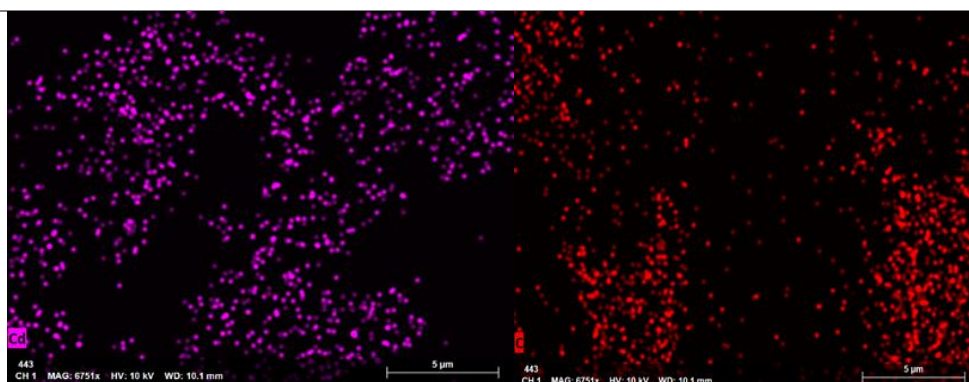
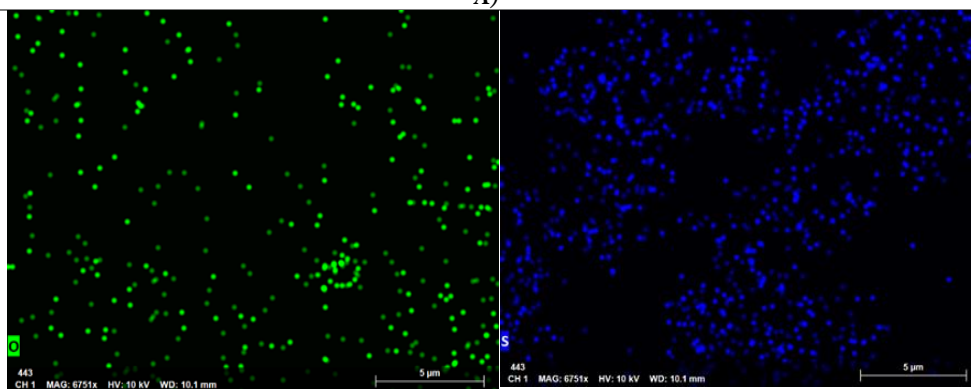
B)

Slika 24: Mikrografi: A) Uzorak P-1-184 dobivena EDS-om

B) Elemnti čestica Si, O, Co i C dispergirani u uzorku



A)



B)

Slika 25: Mikrografi: A) Uzorak SW-1 dobivena EDS-om

B) Elemnti čestica S,O, Cd, C i Se dispergirani u uzorku.

EDS metodom dobivene su prikazane slike uzoraka, na temelju kojih se može odrediti od kojih elemenata se sastoji pojedini uzorak. Za svaki uzorak se može uočiti da čestice nisu jednoliko dispergirane i raspodijeljene. Podloga na kojoj se snima uzorak sadrži ugljik i kisik, što objašnjava prisutnost ugljika i kisika na području gdje se ne nalazi uzorak.

Slika 22, mikrograf A) i Slika 24, mikrograf A) pokazuju da na području gdje se nalazi uzorak, osim ugljika i kisika, nejednoliko su raspodijeljeni i dispergirani *Si* i *Co*. *Slika 23, mikrograf A)* na području uzorka prikazuje nejednoliku raspodjelu i dispergiranost *Cr* i *Si*, a *Slika 25 mikrograf A)* nejednoliku raspodjelu i dispergiranost *S*, *Se* i *Cd*.

Na temelju mikrografa EDS-om, iako pojedini uzorci sadrže iste elemente, može se uočiti kako se količina čestica navedenih elemenata za svaki uzorak razlikuje. Iako uzorak BEDEK-185 i P-1-184 sadrže *Co*, uzorak P-1-184 sadrži kobalta u puno većoj količini, što je uočljivo na *Slici 24, mikrograf A)*

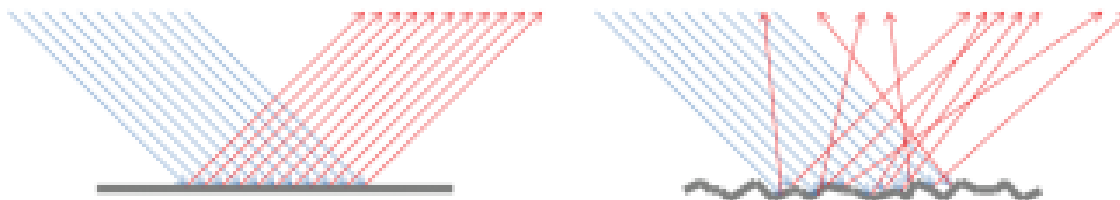
Donja tablica prikazuje identificirane elemente u karakteriziranim uzorcima:

Tablica 2: Tablični prikaz elementa od kojih se sastoji svaki uzorak, dobiven EDS metodom.

UZORAK	ELEMENT
BEDEK-185	C, O, Si, Co
CR ₂ O ₃	Cr, O, Si
P-1-184	C, O, Si, Co
SW-1	C, O, S, Se, Cd

3.4. DIFUZNA REFLEKSIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Kada govorimo o praškastim uzorcima, apsorbanciju nije moguće izmjeriti, stoga se mjeri reflektancija primjenom difuzne refleksijske spektroskopije (DRS). Refleksiju dijelimo na: zrcalnu i difuznu refleksiju (*Slika 26*). Ukoliko je kut refleksije jednak upadnom kutu, onda govorimo o zrcalnoj refleksiji, te je tipična za glatke površine poput zrcala, mirne vode ili poliranog ,glatkog metala. Svjetlost možemo definirati kao snop pravocrtnih paralelnih zraka, s time da svaka zraka reflektira se s površine tako da je kut refleksije jednak upadnom kutu, o čemu zapravo govori zakon refleksije. Kada se zrake reflektiraju s glatke površine ostaju paralelne, međutim ako se reflektiraju s hrapavih i neravnih površina, onda dolaze u različitim smjerovima, te tada govorimo o difuznoj refleksiji. Ova vrsta refleksije karakteristična je za hrapave površine poput papira, tkanine ili zbijenog praška. Kod difuzivne refleksije, reflektancija uzorka će ovisiti o njegovom indeksu loma, n , koeficijentu apsorpcije, α , koji također ovisi o valnoj duljini zračenja i direktno je proporcionalan zrcalnoj refleksiji, što znači da je difuzna refleksija tim manja što je veći koeficijent apsorpcije.



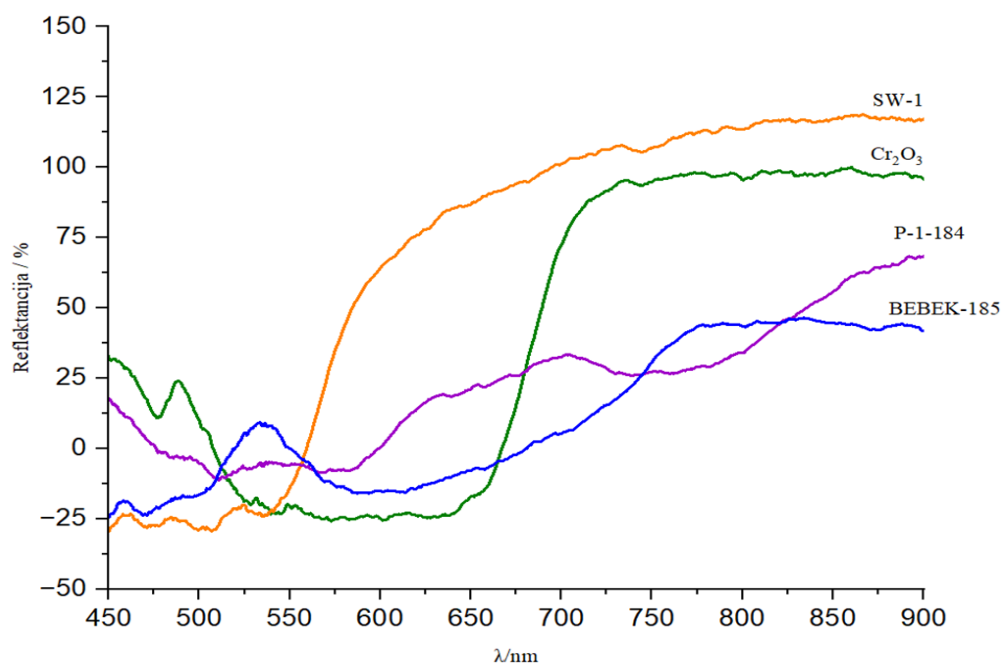
Slika 26 : Prvi slučaj prikazuje zrcalnu refleksiju, a drugi slučaj difuznu refleksiju.

Mjerenje difuzne refleksije provodi se uz pomoć integrirajuće sfere koja omogućava značajno proširenje mogućnosti spektrometra od mjerenja transmitancije (apsorbancije) u otopinama i transparentnim čvrstim materijalima na mjerenje reflektancije neprozirnih čvrstih materijala, bilo kompaktnih bilo praškastih.. Uzorak se nalazi nasuprot otvora kroz koji zračenje ulazi u sferu, tako da zračenje pada izravno na uzorak. Na uzorku dolazi do refleksije (i apsorpcije), zračenje reflektirano s uzorka višestruko se difuzno reflektira od stjenki sfere. Naposljetku jedan dio zračenja izlazi iz sfere i ulazi u detektor koji mjeri intenzitet zračenja. Zahvaljujući građi sfere, zračenje je jednoliko po sferi te je dio koji padne na detektor proporcionalan zračenju difuzno reflektiranom s uzorka. Osim same sfere, modul se sastoji i od nekoliko zrcala koja usmjeravaju upadnu zraku u sferu. (*Bolf et al., n.d.*)



Slika 27 : DRS uređaj (Ocean Optics)

3.4.1 SPEKTRI DOBIVENI DRS-om



Slika 28: Spektri dobiveni DRS-om (smoothani podaci) ,za zadane uzorke

Slika 28 prikazuje spektre koji su dobiveni DRS-om, te se na temelju toga mogu odrediti intervali valnih duljina koji uzrokuju apsorbciju i refleksiju za svaki pojedini uzorak. Intervali valnih duljina prikazani su u donjoj tablici :

Tablica 3: Prikaz intervala valnih duljina za apsorbciju i reflektanciju za svaki pojedini uzorak

UZORAK	REFLEKTANCIJA	APSORBANCIJA
SW-1	$\Lambda > 530 \text{ nm}$	$\Lambda < 530 \text{ nm}$
Cr ₂ O ₃	$\Lambda > 650 \text{ nm}$	$525 > \lambda < 650 \text{ nm}$
P-1-184	$600 > \lambda < 700 \text{ nm}$ $\lambda > 850 \text{ nm}$	Od $700 > \lambda < 825$ i $505 > \lambda < 675 \text{ nm}$
BEBEK-185	$\Lambda > 775 \text{ nm}$	$530 \text{ nm} > \lambda < 775 \text{ nm}$

Uzorci koji se karakteriziraju ne moraju uvijek biti bijeli, nego mogu biti različitih obojenja. Obojani uzorci za razliku od bijelih ne reflektiraju svu svjetlost, nego samo određene valne duljine, dok neke valne duljine i apsorbiraju. Prema ovim dobivenim podacima, možemo za obojane uzorke odrediti prikladnu valnu duljinu kojom je potrebno obasjati uzorak, kako bi se mogao izmjeriti dobiveni intenzitet svjetlosti. Prema gornjoj tablici slijedi da metoda fotosedimentacije neće dati dobre rezultate ukoliko se za navedene uzorke koriste izvori svjetlosti (led dioda ili laser), sljedećih boja, budući da uzorci te valne duljine apsorbiraju (*depths washington, n.d.*):

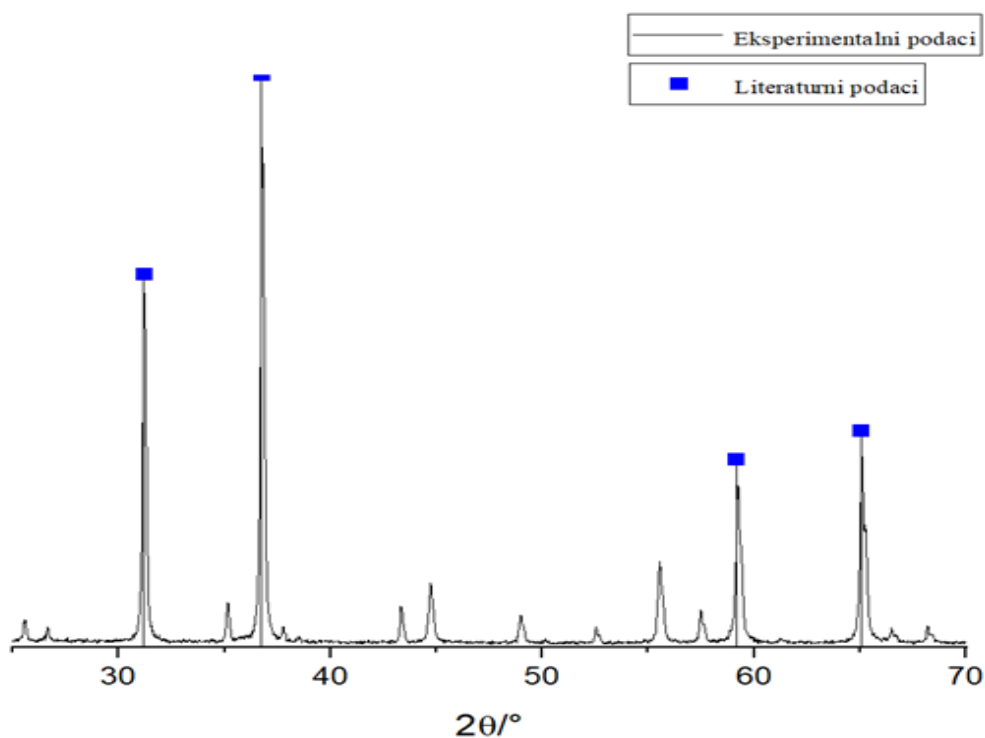
Tablica 4: Tablični prikaz neodgovarajućih boja izvora svjetlosti za svaki uzorak

UZORAK	BOJA
SW-1	Žuta ,narandasta,crvena
Cr ₂ O ₃	Crvena,ljubičasta
P-1-184	Crvena ,plava,ljubičasta
BEBEK-185	Crvena,plava,ljubičasta

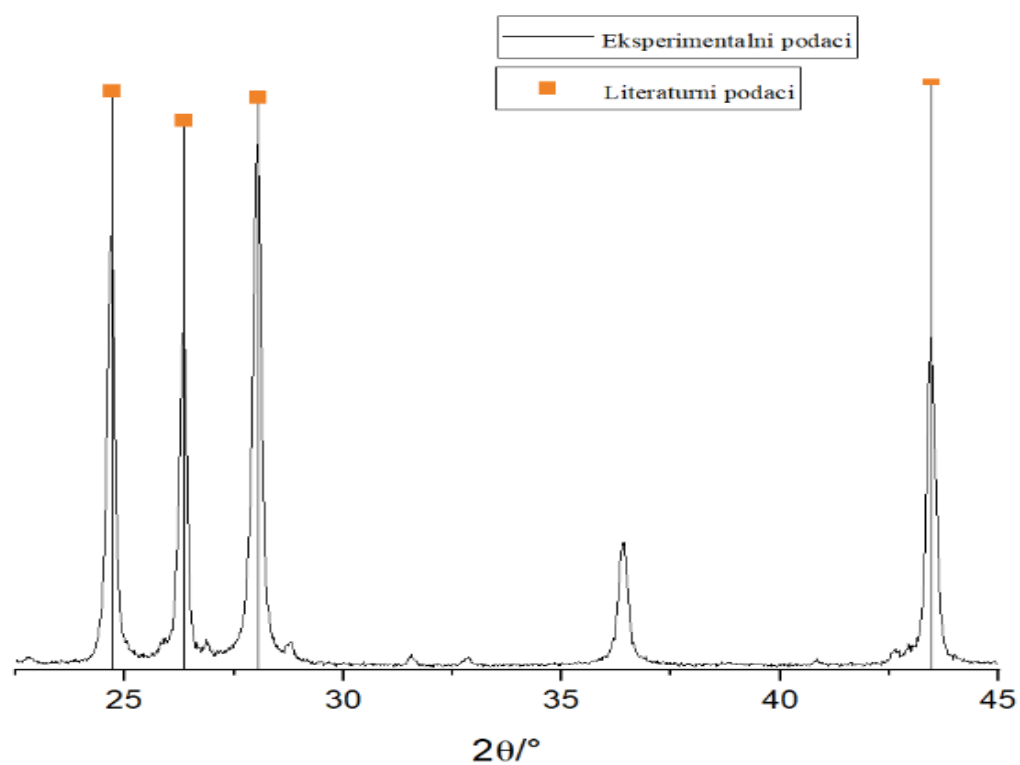
3.5. RENDGENSKA ANALIZA

Rendgenska difrakcijska analiza prvenstveno se koristi za analizu kristalinih uzoraka, te se tom metodom može identificirati analizirani kristalični materijal, odrediti njegova struktura, kvantitativna analiza, te otkriti postojanje defekata u građi i definirati onečišćenja. Praškasti polikristalični uzorci su najčešći uzorci za rendgensku difrakcijsku analizu, a sastoje se od mnoštva sitnih kristalića koji su nasumično orijentirani. Mjerenje se izvodi tako da se uzorak rotira goniometrom, pri čemu se mijenja upadni kut zračenja, tj. difrakcijski kut, θ , a detektor mjeri intenzitet difraktiranog zračenja, pomoću brojača koji radi na principu ionizacijske komore. Električni signal koji se dobiva se pojačava i šalje na pisac ili na računalo, a kao rezultat nastaje difraktogram koji predstavlja grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. (. . *Rendgenska Difrakcijska Analiza*, n.d.)

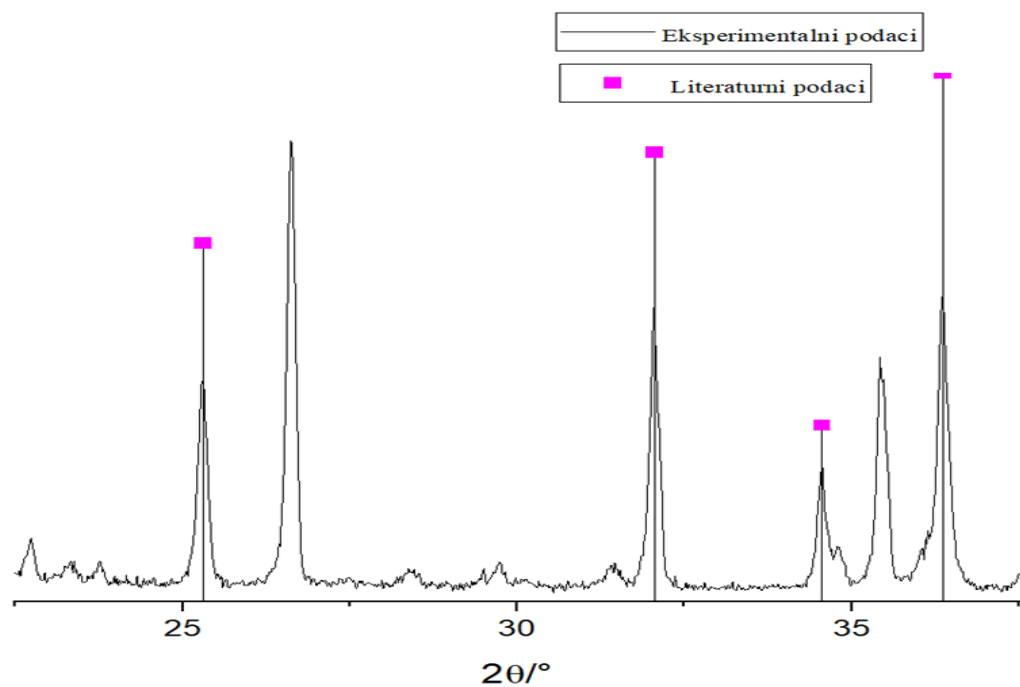
3.5.1 DIFRAKTOGRAMI



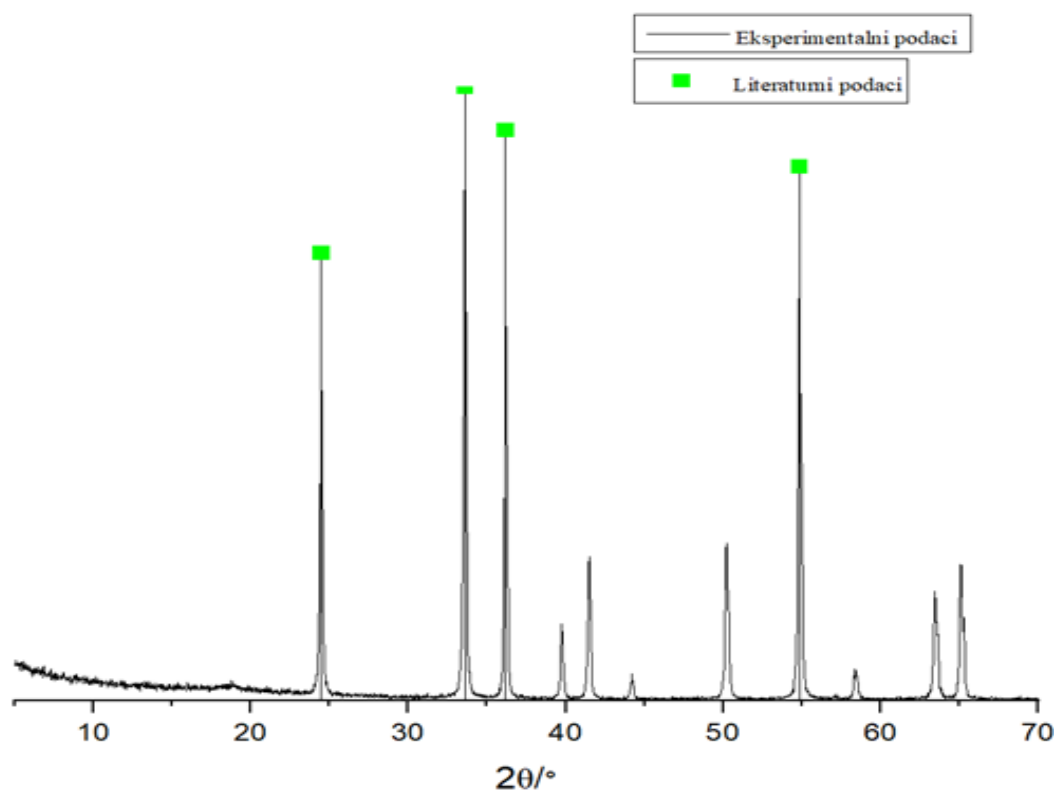
Slika 29: Difraktogram za uzorak BEBEK-185, eksperimentalno dobiveni podaci mjerenja uspoređeni s literaturnim podacima.



Slika 30: Difraktogram za uzorak SW-1, eksperimentalno dobiveni podaci mjerenja uspoređeni s literaturnim podacima



Slika 31: Difraktogram za uzorak P-1-184 eksperimentalno dobiveni podaci mjerenja uspoređeni s literaturnim podacima



Slika 32: Difraktogram za uzorak C_2O_3 eksperimentalno dobiveni podaci mjerenja uspoređeni s literaturnim podacima

Na temelju dobivenih difraktograma, može se zaključiti da se radi o polikristaličnim uzorcima, na što ukazuju postojeći pikovi. Uz pomoć ostalih provedenih metoda (DRS i EDS) na temelju kojih su se odredili elementi, koje sadrži svaki pojedini uzorak, identificirani su uzorci, te su prikazani u donjoj tablici:

Tablica 5: Tablični prikaz identificiranih uzoraka rendgenskom analizom

KOMERCIONALNO IME UZORKA	SASTAV
Cr2O3	Kromov oksid
SW-1	Kadmij selenid sulfid
P-1-184	Kobalt silikat
BEDEK-185	Kobalt aluminat

3.6. APARATURA

Aparatura se sastoji od prozirne mjerne ćelije, sljedećih dimenzija:

$l = 5 \text{ cm}$
 $\text{š} = 4,4 \text{ cm}$
 $h = 10 \text{ cm}$

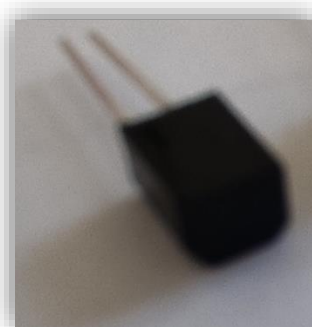


Slika 33: Prikaz mjerne ćelije sa zadanim dimenzijama

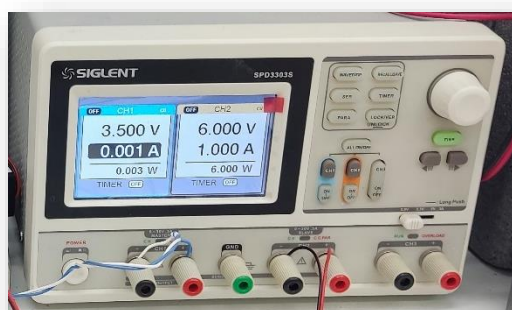
Mjerna ćelija (kiveta) je spojena u strujni krug koji sadrži izvor napajanja (bateriju), izvor svjetlosti (dioda), fototranzistor (fotodetektor), otpornik (100Ω).



Slika 34: Izvor svjetlosti



Slika 35 : Fotodetektor



Slika 36: Laboratorijski izvor Siglent SPD 33035



Slika 37: Otpornik (100Ω)

Fotodetektor i izvor svjetlosti povezani su vodičima i postavljeni su u fiksnu geometriju, na metalni stalak, na način da su vodiči na stalak pričvršćeni, odnosno fiksirani gumicom, kako nebi tijekom mjerenja došlo do pomicanja fotodetektora ili izvora svjetlosti, što bi onda utjecalo na rezultate mjerenja.

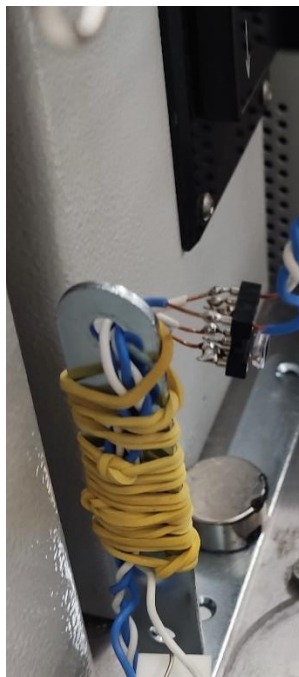
Metalni stalak pričvršćen je magnetom na laboratorijski uređaj, koji se inače koristi za izradu tankih filmova. Na laboratorijski uređaj za izradu tankih filmova prikvačena je mjerna ćelija, jer na taj način se može pomicati gore i/ili dolje u odnosu na izvor svjetlosti i detektor koji ostaju u fiksnom, nepomičnom položaju. Mjerna ćelija se postavlja između fotodetektora i izvora (led dioda) svjetlosti.



Slika 38: Izvor svjetlosti i fotodetektor postavljeni u fiksnu geometriju

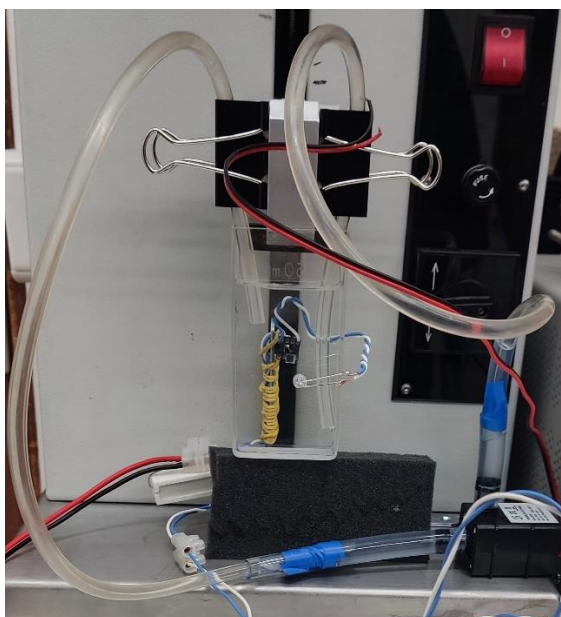


Slika 39: Mjerna ćelija prikvačena na uređaj za izradu tankih filmova



Slika 40: Metalni stalak fiksiran magnetom na kojem je pričvršćen fotodetektor

Za potrebe miješanja i dispergiranja priključena je na izvor (bateriju) pumpa, stoga su u mjernu čeliju postavljene dvije fleksibilne, gumene cijevčice, od toga jedna usisava vodu, dok druga izbacuje vodu. Cijevčice su učvršćene metalnim štipaljka, kako tijekom mjerenja nebi došlo do izlivanja suspenzije, a pumpa je postavljena na vrh uređaja za izradu tankih filmova i također fiksirana metalnim štipaljka.

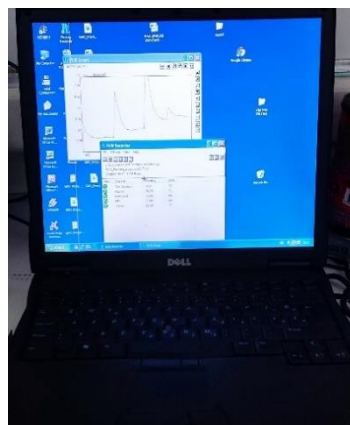


Slika 41: Cjevi pumpe priključene na izvor, postavljene u mjernu čeliju u svrhu postizanja bolje disperzije

Fotodetektor (detektira intenzitet svjetlosti koja pada na njega) daje izlazni signal u obliku napona (mV) i maksimalna vrijednost njegovog očitavanja je 60 mV, te se iz tog razloga u strujni krug spaja otpornik specifične veličine, u ovom slučaju (100 Ω). Zatim se spaja na PICO-TC Datta Logger, koji je spojen s laptopom na čijem sučelju se dobivaju rezultati mjernja: grafički prikaz ovisnosti napona, pod nazivom MPX, (mV), o vremenu t (s).

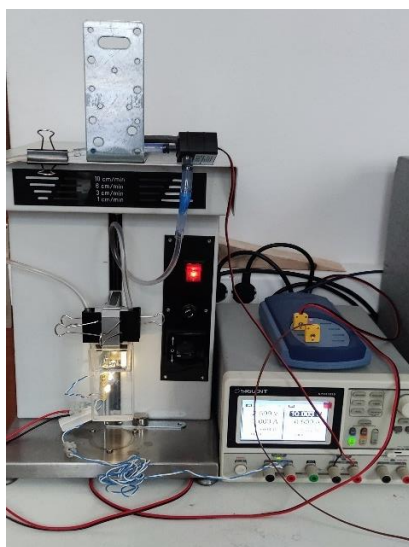


Slika 42:PICO-TC Datta Logger



Slika 43: Laptop sa sučeljem za očitavanje i bilježenje podataka
(ovisnosti napona o vremenu)

Budući da se mjeri intezitet svjetlosti koji prolazi kroz suspenziju, svaka svjetlost koja dolazi iz drugih izvora (okoline), može utjecati na rezultate mjerenja i izazvati šumove, stoga se kompletna aparatura zamračuje, na način da se omota plastičnim crnim vrećama.



Slika 44:Konačni izgled aparature sa svim navedenim djelovima



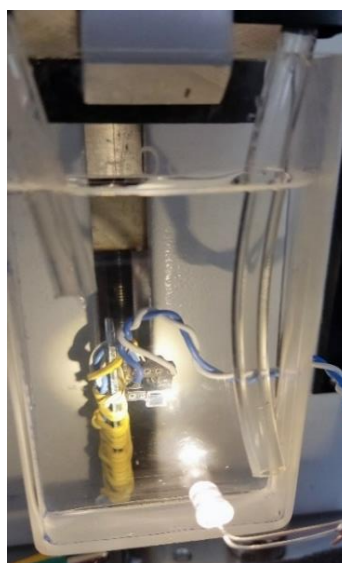
Slika 45: Zamračena aparatura plastičnim, crnim vrećama

3.7. IZVEDBA MJERENJA

Izvedba mjerenja se temelji na fotosedimentaciji. Prvo mjerenje se izvodi na način da se u mjernu čeliju dodaje destilirana voda kako bi se odredio početni intenzitet (količina svjetlosti koja pada na fotodetektor kada nema čestica na kojima se raspršuje svjetlost). Mjerenje se provodi s uključenom pumpom, kako bi se na dobivenim grafičkim ovisnostima mogao odrediti interval rada pumpe, te da se i ujedno provjeri valjanost aparature. Izvor napajanja se podešava na zadani napon i struju, za izvor svjetlosti i pumpu, pri čemu dioda počinje svjetliti, a fotodetektor daje izlazni signal u obliku napona, te se rezultati prikazuju na sučelju laptopa. Sva mjerenja izvode se pri sobnoj temperaturi ($T = 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$) i atmosferskom tlaku ($p = 101325 \text{ Pa}$). Parametri napajanja izvora prikazani su u donjoj tablici:

Tablica 6: Parametri napajanja izvora postavljeni za mjerenje

I izvora svjetlosti	2.700 A
U izvora svjetlosti	0.003 V
I pumpe	0.500 A
U pumpe	10.003 V



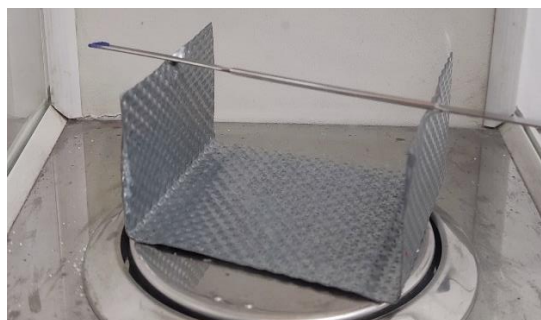
Slika 46: Mjerna čelija (kiveta) s destiliranom vodom za određivanje početnog intenziteta svjetlosti

U drugom djelu mjerenja provodi se "grubo" baždarenje uzorka. Priprema se suspenzija vode i uzorka $\text{Al}(\text{OH})_3$, po principu "vaganje na odsip". Kako bi se izbjegla pogreška prilikom vaganja uzorka i kako bi se mogla što točnije ustanoviti masa uzorka koja je dodana za pripremu suspenzije. Uzorak se važe na način da se malom špahtlicom zagrabi mala količina uzorka i stavlja se na lim (služi kao stalak) koji se nalazi na vagi, te je prethodno tariran. Uzorak se zatim stavlja u mjernu čeliju, te se špahtlica ponovno važe, pri čemu se izračunava razlika tih dviju masa kako bi se dobila točno dodana masa uzorka. Na isti način je izvagana i masa uzorka aluminijevog hidroksida. Za potrebe vaganja koristila se analitička vaga *KERN 220-04*.



Slika 47: Analitička vaga KERN 220-04

(Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale)



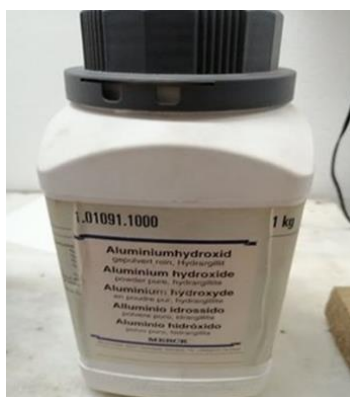
Slika 48: Princip vaganja i određivanja mase ispitivanih uzoraka

Baždarenje se provodi na način da se doda mala količina uzorka (odvaga) i prati se odziv intenziteta. Prilikom dodavanja uzorka, uključuje se pumpa (2 minute) kako bi se omogućilo dispergiranje uzorka. Kada se vrijednost intenziteta ustabilji, ponovno se dodaje nova odvaga. Postupak se ponavlja sve dok se ne dobije zadovoljavajući broj točaka. Za uzorak BEDEK-185 napravljene su četiri odvage, dok je za uzorak $\text{Al}(\text{OH})_3$ napravljeno 12 odvaga.

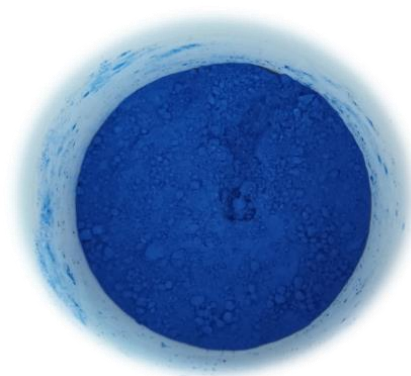
Kada se provede baždarenje uzorak se ponovno suspendira uključivanjem pumpe. Rad pumpe se isključuje nakon dvije do tri minute, te se na sučelju laptopa snima sedimentacija za oba uzorka u trajanju od 2h za uzorak BEDEK-185 i 8 h za uzorak $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.8. UZORCI ZA ISPITIVANJE

Kako bi se pripravile suspenzije potrebne za izvedbu mjerenja, korištena su ova dva uzoraka: $\text{Al}(\text{OH})_3$ i plavi praškasti uzorak komercionalnog imena BEDEK-185



Slika 49: Uzorak aluminijeva hidroksida ($\text{Al}(\text{OH})_3$)



Slika 50: Praškasti uzorak plave boje,

Tablica 7: Fizička svojstva suspenzije ($\text{Al}(\text{OH})_3$ suspendiran u vodi), na temperaturi $T=24\text{ }^\circ\text{C}$

$T / ^\circ\text{C}$	24
$\eta (\text{H}_2\text{O}, 24\text{ }^\circ\text{C}) / \text{Pas}$	$9.11 \cdot 10^{-4}$
$\rho (\text{H}_2\text{O}, 24\text{ }^\circ\text{C}) / \text{kgm}^{-3}$	997.3
$\rho (\text{Al}(\text{OH})_3, 24\text{ }^\circ\text{C}) / \text{kgm}^{-3}$	2480
h (suspenzije) / m	0.036
g / ms^{-2}	9.81

Mase uzoraka za pripremu suspenzija opisane su u gornjem poglavlju, te su navedene u donjim tablicama:

Tablica 8 : Mase dodanih odvaga uzorka BEDEK-185 za pripremu suspenzije

BROJ INKREMENTALNOG DODATKA	MASA INKREMENTALNOG DODATKA / mg
1	4.3
2	2.5
3	8.6
4	8.1

Tablica 9 : Mase dodanih odvaga uzorka za pripremu suspenzije $Al(OH)_3$

BROJ INKREMENTALNOG DODATKA	MASA INKREMENTALNOG DODATKA / mg
1	3.4
2	4.2
3	2.1
4	3.5
5	4.3
6	4.7
7	9.5
8	9.2
9	11
10	16.1
11	19.6
12	25.3

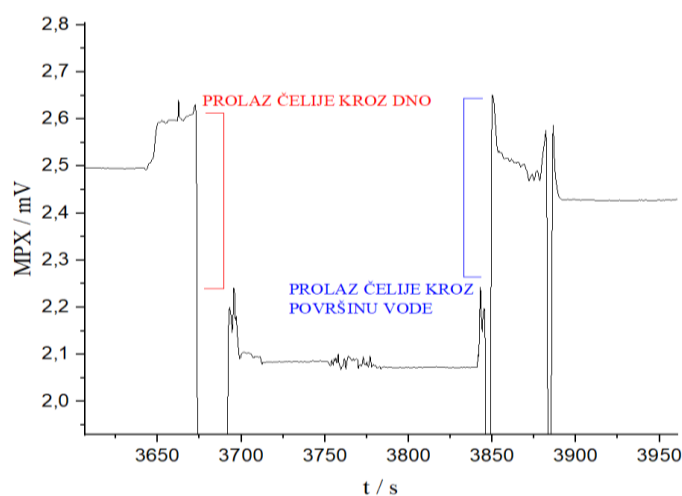
4.0 REZULTATI MJERENJA

4.1 PRELIMINARNA MJERNJA BEZ DODANOG PRAŠKASTOG UZORKA

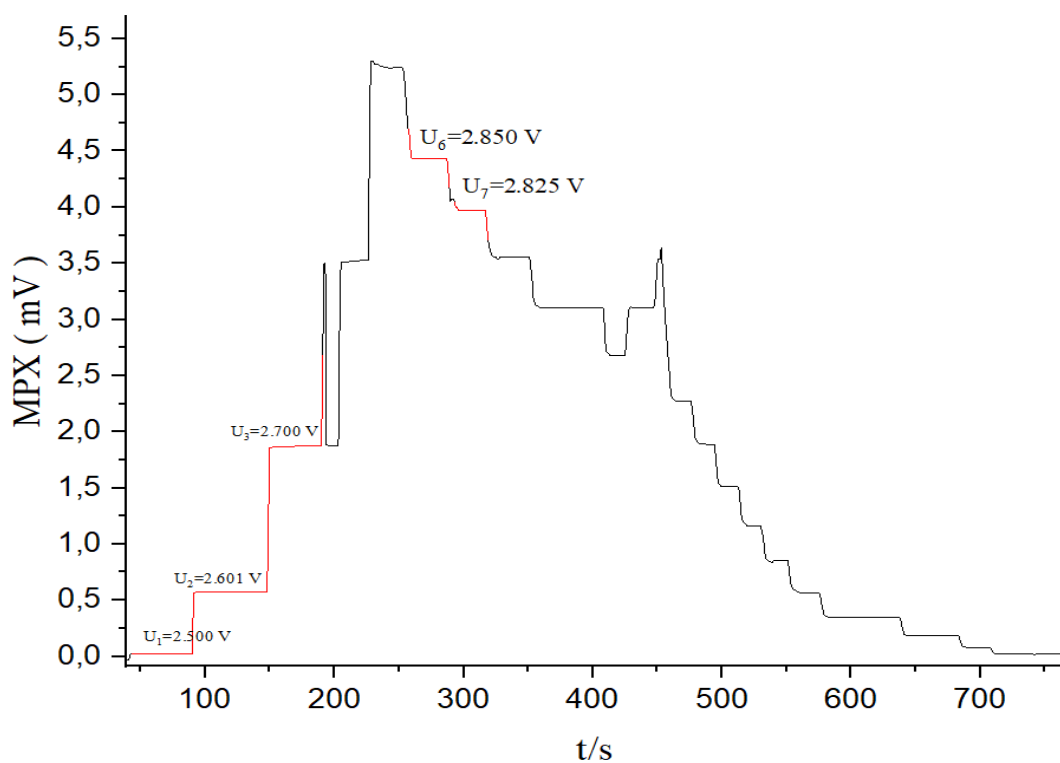
Razvijena je jednostavna aparatura za ispitivanje tijekom sedimentacije, te je ispitana bez dodatka praškastog uzorka. Prvi dio mjerenja ne uključuje suspenziju, stoga se početni intenzitet određuje na temelju prolaska svjetlosnih zraka kroz bistru vodu (*Slika 52*). Također se promatra učinak pumpe na rezultate, kako bi se mogla postaviti određena referenca u odnosu na rezultate kada je pumpa isključena (*Slika 53*).

Intenzitet svjetlosti ovisi o relativnom položaju fotodetektora i izvora svjetlosti (bijela LED dioda). Potrebno je unaprijediti aparaturu, u smislu da se učvrsti relativni položaj izvora i detektora svjetlosti.

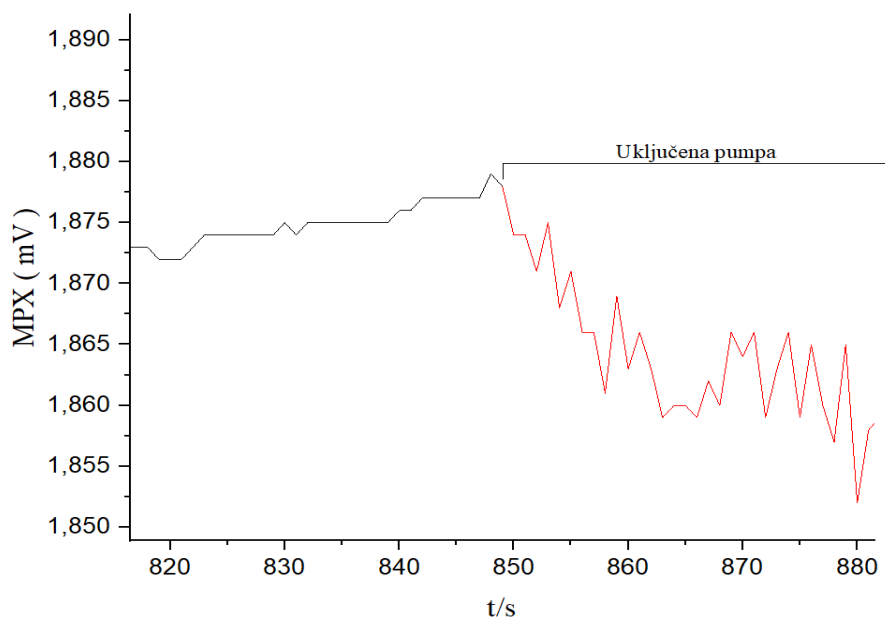
Ovaj zadatak nije jednostavan jer postoji potreba da se tijekom mjerenja može promijeniti dubina suspenzije uzorka koji se ispituje, primjena pomicanjem kivete sa suspenzijom prema gore i/ ili dolje koristeći dostupan laboratorijski uređaj za pripravu tankih filmova (*Slika 51*).



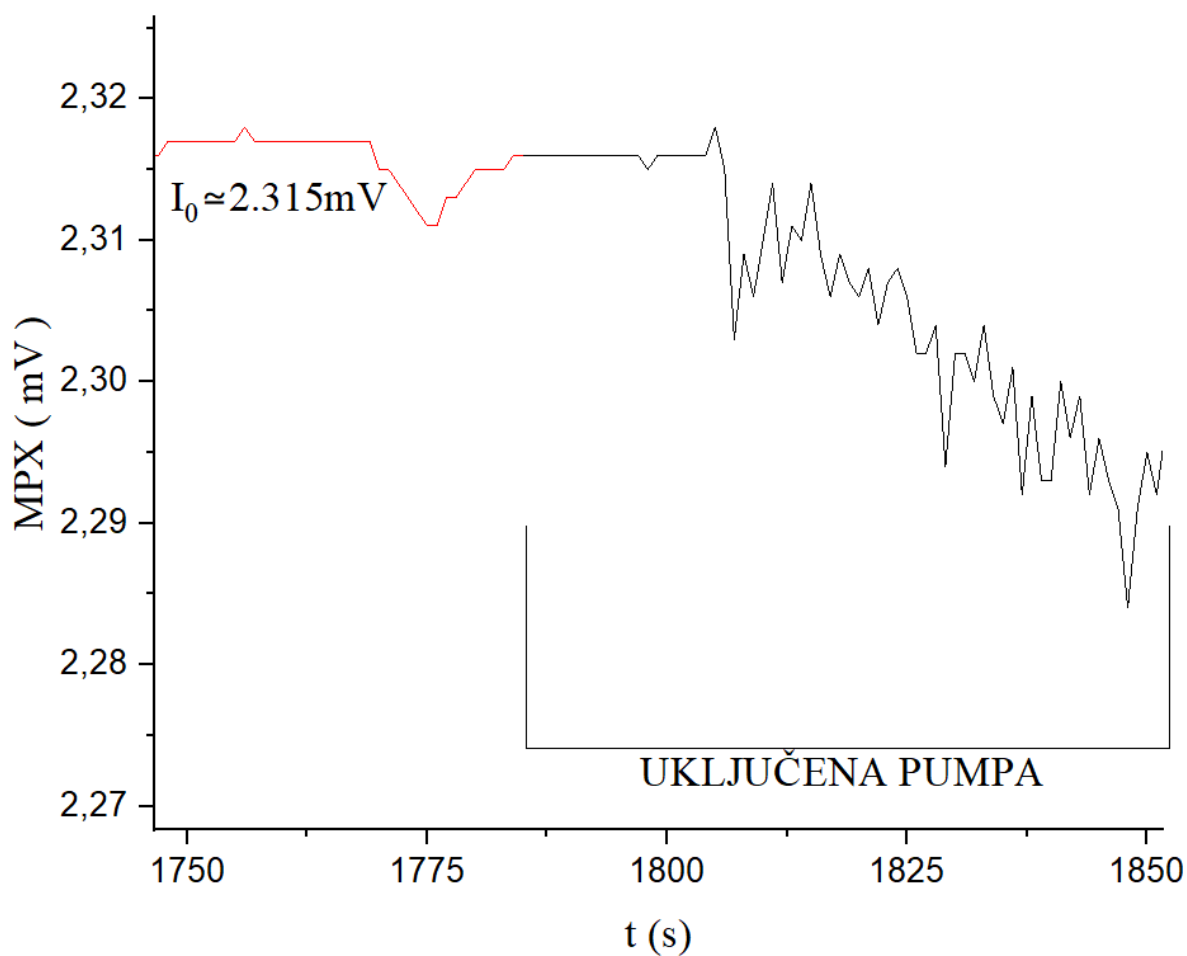
Slika 51 : Promjena dubine suspenzije uzorka koji se ispituje, pomicanjem kivete sa suspenzijom prema gore i/ ili dolje koristeći dostupan labaratorijski uređaj za pripravu tankih filmova .Prikazani pikovi prikazuju promjenu intenziteta prolaskom čelije kroz dno i prolaskom čelije kroz površinu vode.



Slika 52: Odziv fotodetektora o različitim vrijednostima napona. Svaka stepenica na grafu predstavlja drugu vrijednost napona, napajanja led diode (izvor bijele svjetlosti). Vrijednosti napona se kreću od manje prema većoj, do postizanja maksimuma, te se ponovno kreću od veće prema manjoj. Graf prikazuje sirove podatke mjerenja.



Slika 53: Uvećana skala, samo jednog djela sirovih podataka, kako bi se usporedio signal dobiven prilikom rada pumpe i signal dobiven kada je pumpa isključena.

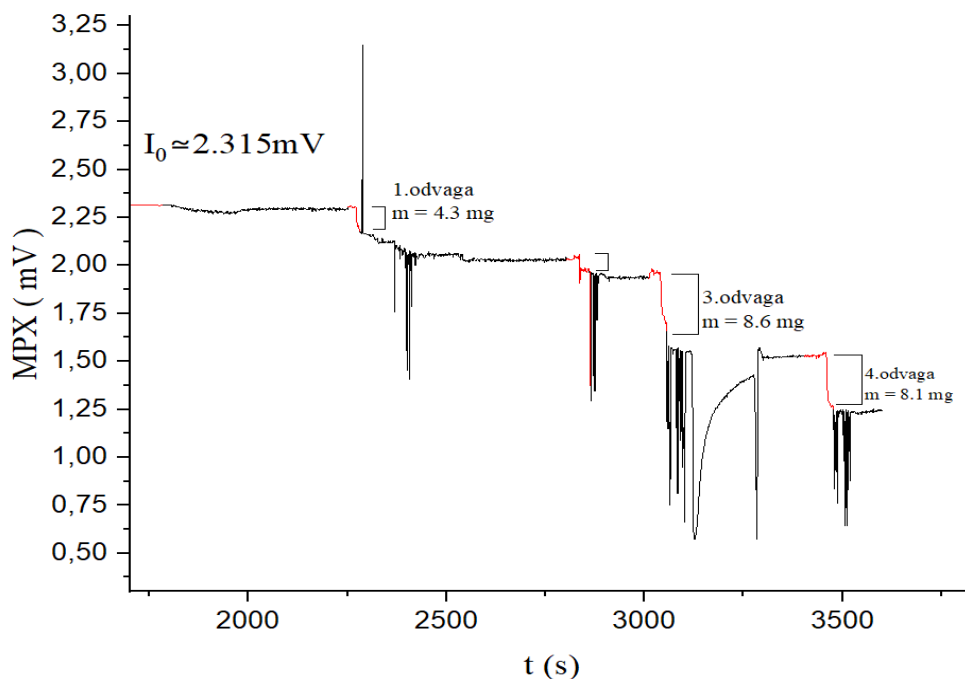


Slika 54: Uvećana skala, samo jednog djela sirovih podataka kako bi se bolje odredio početni intenzitet

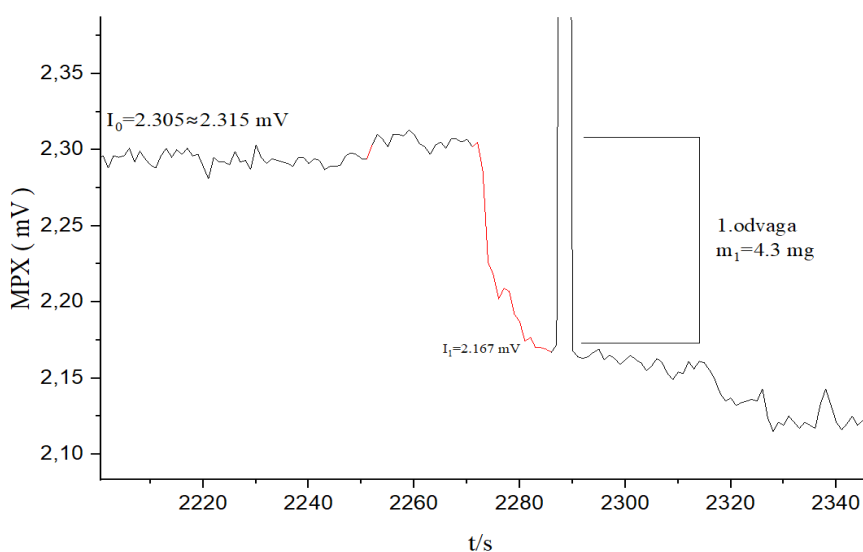
Ustanovljeno je da pupma tijekom rada ubacuje sitne mjehuriće zraka u kivetu s vodom što dovodi do smanjenja signala fotodetektora i povećanja šuma signala, kao posljedica stohastičkog kretanja mjehurića koji ulaze i izlaze iz snopa svjetlosti koji pada na fotodetektor.

4.2 BAŽDARENJE UZORAKA

4.2.1 UZORAK BEDEK-185



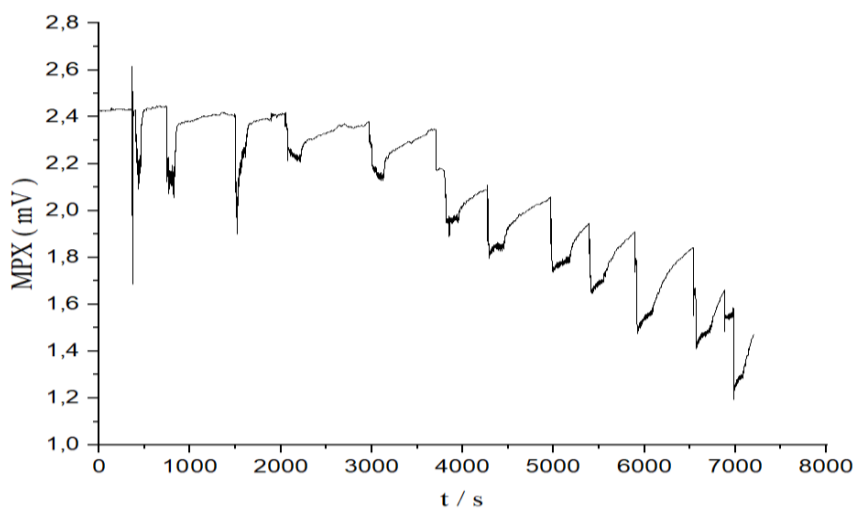
Slika 55: Primjer baždarenja (sirovi podaci) za uzorak BEDEK-185, gdje su označene promjene intenziteta prilikom svakog inkrementalnog dodatka. Nakon dodavanja prvog dodatka nastaje suspenzija, određene koncentracije. Za baždarenje su dodana četiri inkrementalna dodatka.



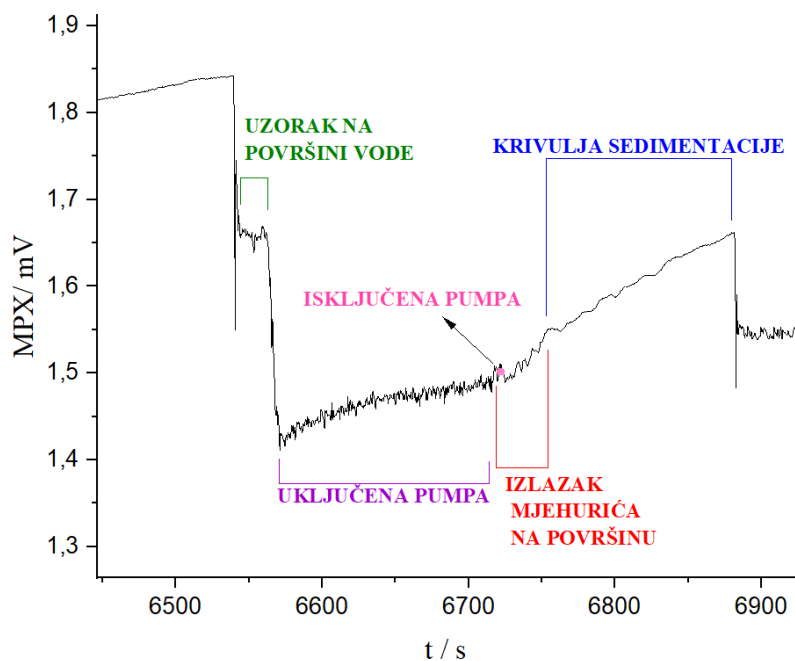
Slika 56: Prikazuje uvećanu skalu sirovih podataka, kao bi se bolje prikazala promjena intenziteta koja nastaje dodatkom 4.3 mg uzorka BEDEK-185

4.2.2 UZORAK Al(OH)_3

Uzorak BEDEK – 185 sadrži vrlo sitne čestice, te je ispitana sedimentacija uzorka Al(OH)_3 na kojem je deklarirana veličina čestica manja od $150 \mu\text{m}$.

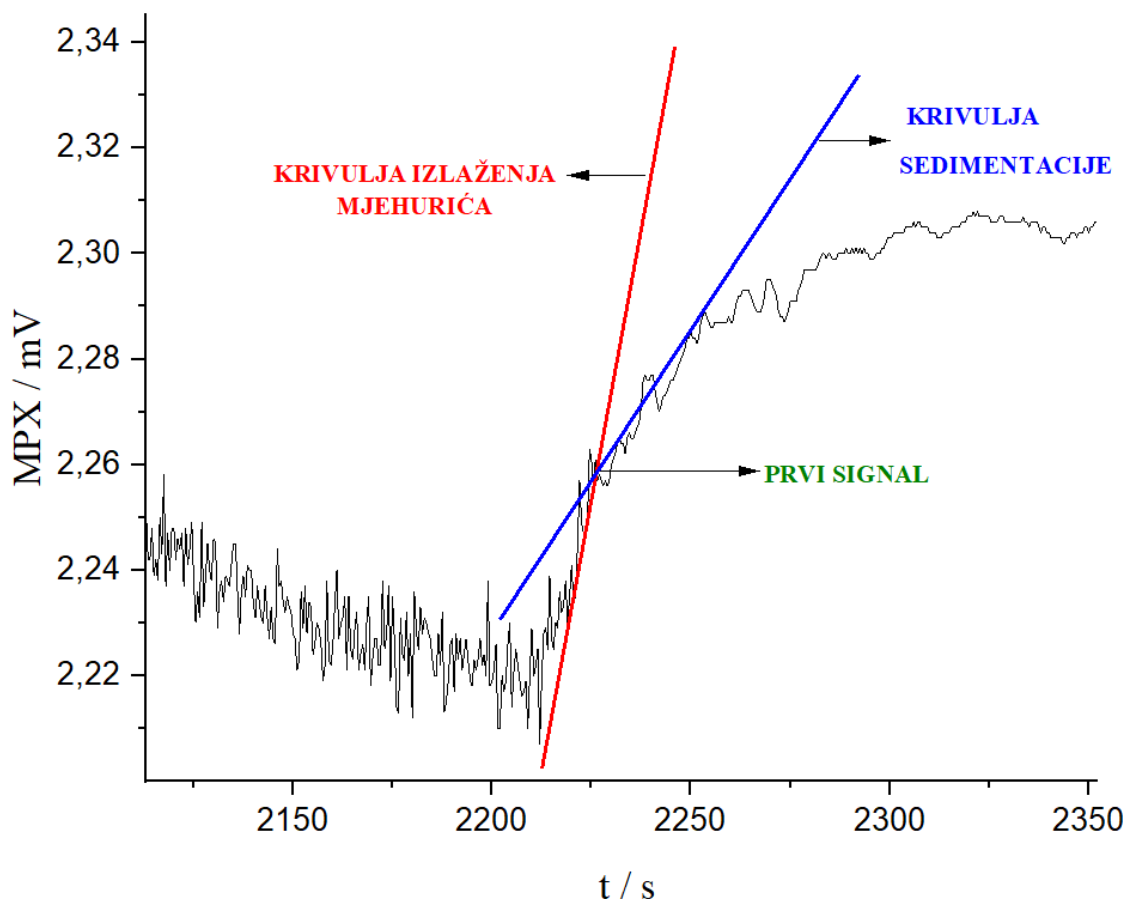


Slika 57: Primjer baždarenja (sirovi podaci) za uzorak Al(OH)_3 , pri čemu je dodano 12 inkrementalnih dodataka. Nakon dodavanja prve odvage nastaje suspenzija, određene koncentracije, a svaki pik na grafu predstavlja inkrementalni dodatak.



Slika 58: Detalj sirovih podataka, prikazuje odziv signala prilikom dodavanja uzorka Al(OH)_3 koji određeno vrijeme pluta na površini suspenzije prije nego se dispregira, i sedimentacijsku krivulju. Problem nastajanja mjehurića zbog rada pumpe.

Kako bi se odredila vrijednost ovisnost signala fotofektora o masi dispergiranog $\text{Al}(\text{OH})_3$ pripremljen je niz suspenzija inkrementalnim dodacima male, točno poznate odvage $\text{Al}(\text{OH})_3$. Za svaku dodanu odvagu točno određene mase (Slika 57 i Tablica 9), iščitana je promjena signala, na način da se traži sjecište pravca povučenog s **krivulje sedimentacije** i **krivulje izlaženja mjehurića** sirovih podataka.



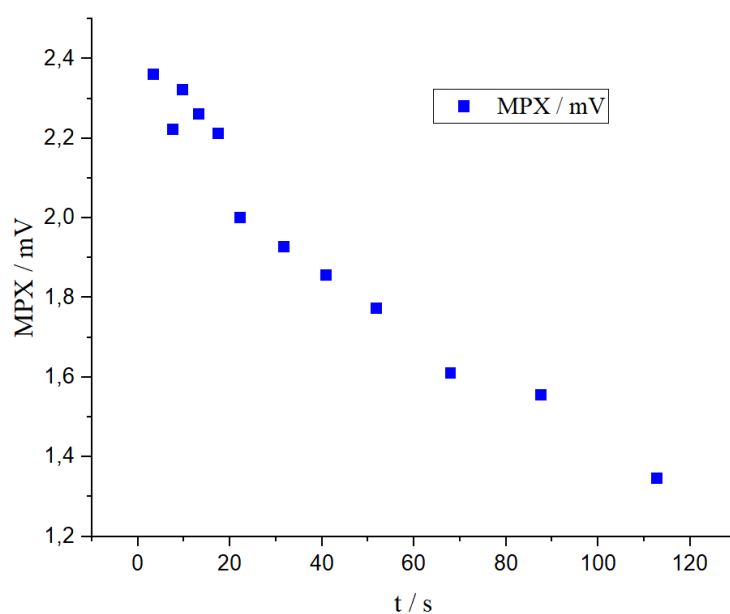
Slika 59: Primjer određivanja intenziteta signala sirovih podataka za suspenziju $\text{Al}(\text{OH})_3$, pripremljen nizom inkrementalnih dodataka. Plavi pravac je povučen na krivulju sedimentacije, dok crveni pravac je povučen na krivulju izlaženja mjehurića. Sjecište tih dvaju pravaca daje vrijednost promjene signala.

Iščitani signali prikazuju se grafički u ovisnosti o kumulativnoj masi, te se na taj način dobiva baždarni dijagram i ustanovljuje se o kakvoj se ovisnosti radi (linearnoj, eksponencionalnoj..).

Donja tablica prikazuje izračunate kumulativne mase i iščitani signal za svaku dodanu odvagu:

Tablica 10: Prikaz podataka iščitanih signala za svaku dodanu odvagu i izračunate kumulativne mase.

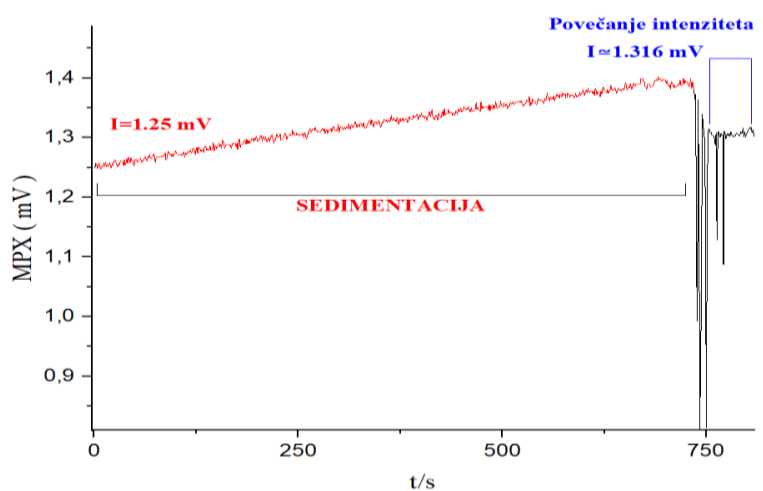
BROJ INKREMENTALNOG DODATKA	MASA INKREMENTALNOG DODATKA / mg	KUMULATIVNA MASA / mg	MPX / mV
1	3,4	3,4	2.360
2	4,2	7,6	2.222
3	2,1	9,7	2.321
4	3,5	13,2	2.261
5	4,3	17,5	2.211
6	4,7	22,2	2.000
7	9,5	31,7	1.927
8	9,2	40,9	1.856
9	11	51,9	1.772
10	16,1	68	1.610
11	19,6	87,6	1.555
12	25,3	112,9	1.345

Slika 60: Baždarni dijagram za uzorak $Al(OH)_3$ na temelju sirovih podataka iz Tablice 10.

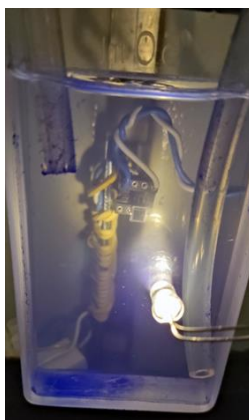
4.3 SEDIMENTACIJA UZORAKA

4.3.1 SEDIMENTACIJA UZORKA BEDEK – 185

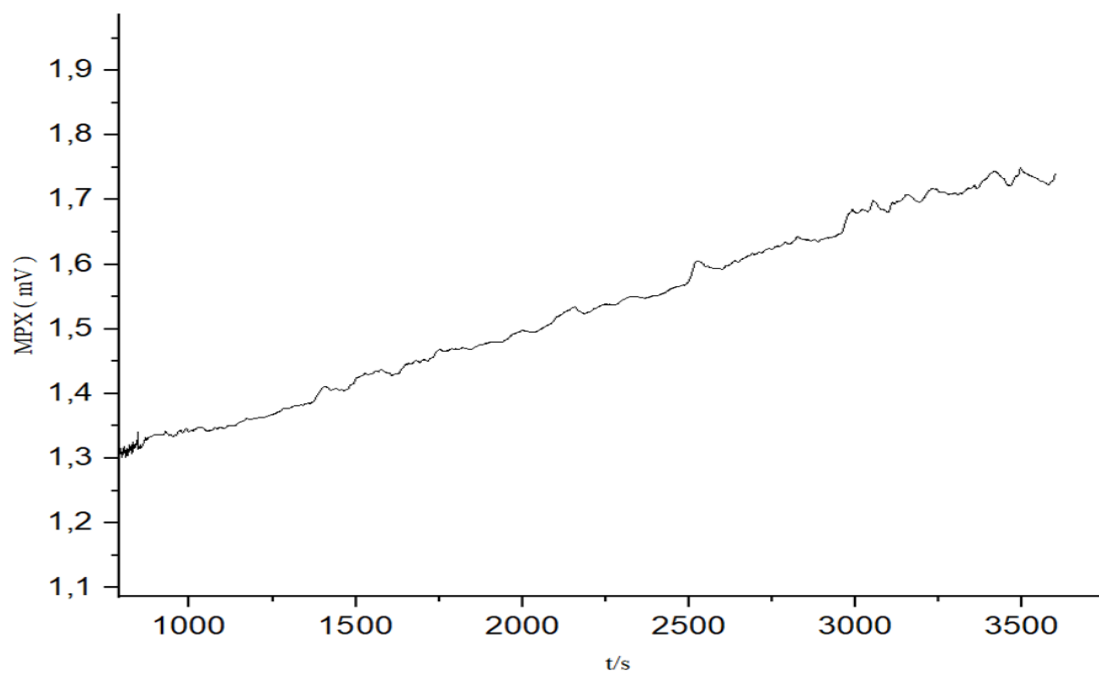
Iako se uzorak BEDEK – 185 sastoji od vrlo sitnih čestica, ustanovljeno je da tijekom vremena dolazi do nepoželjne sedimentacije u kiveti. Ovaj problem je djelomično riješen povećanjem napona pumpe od 6V na 10 V (maksimalni napon napajanja pumpe je 12 V).



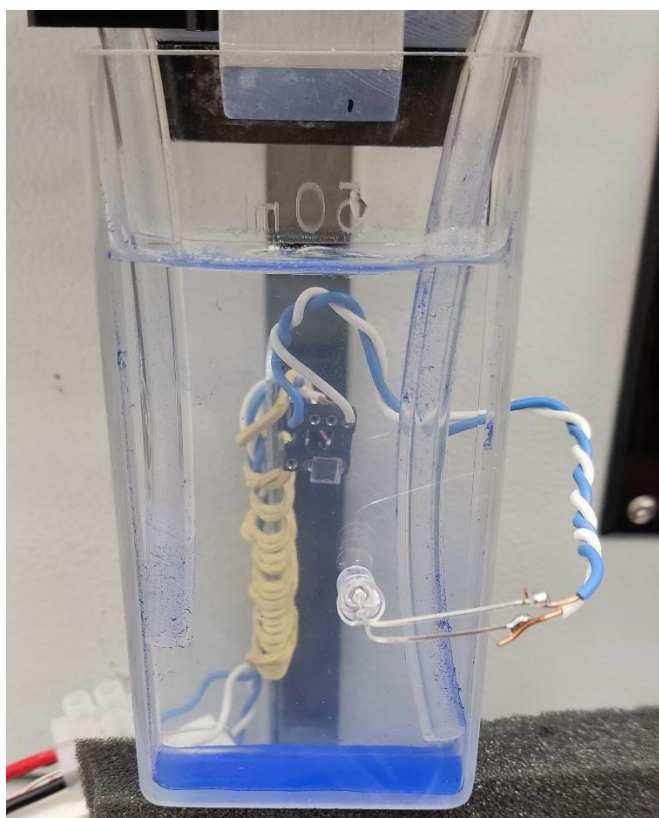
Slika 61: Prikaz sedimentacije za uzorak BEDEK-185. Prvih 750 s prikazuje suspendiranje uzoraka pumpom, pri čemu dolazi do sedimentacije čestica koja je označena na grafu. Nakon 750 sekunde je talog dispergirano, te je došlo do smanjenja intenziteta signala.



Slika 62: Mjerna ćelija kod koje se u donjem lijevom kutu dogodila nepoželjna sedimentacija, koja je također prikazana na grafičkom prikazu, (Slika 60). Desna cijev izlazi iz pumpe, a lijeva cijev je dozira, tj. povrat suspenzije u pumpu.



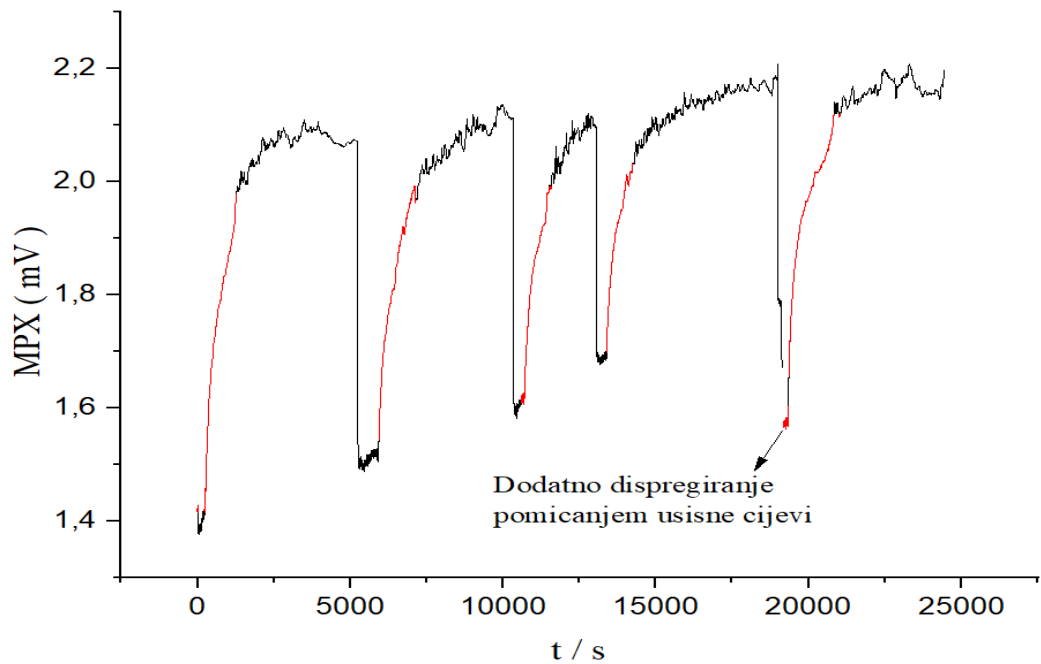
Slika 63: Uvećani prikaz krivulje sedimentacije za uzorak BEDEK-185



Slika 64: Prikaz sedimentiranog uzorka BEDEK-185 u kiveti.

4.3.2 SEDIMENTACIJA UZORKA $\text{Al}(\text{OH})_3$

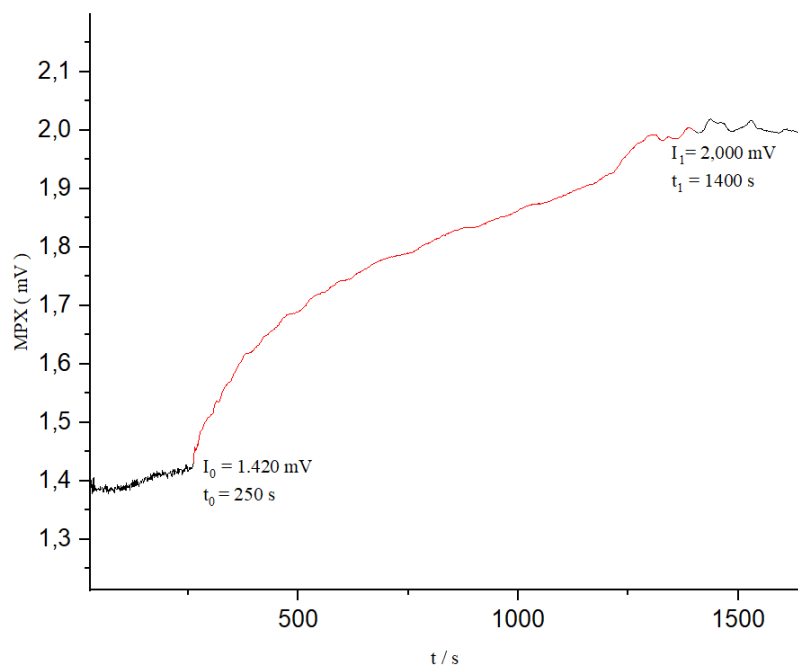
Ispitina je ponovljivost mjerenja sedimentacije na uzorku $\text{Al}(\text{OH})_3$, ali bez dodatnih napora za dispergiranje uzorka, nego se disperzija postiže samo uključivanjem pumpe.



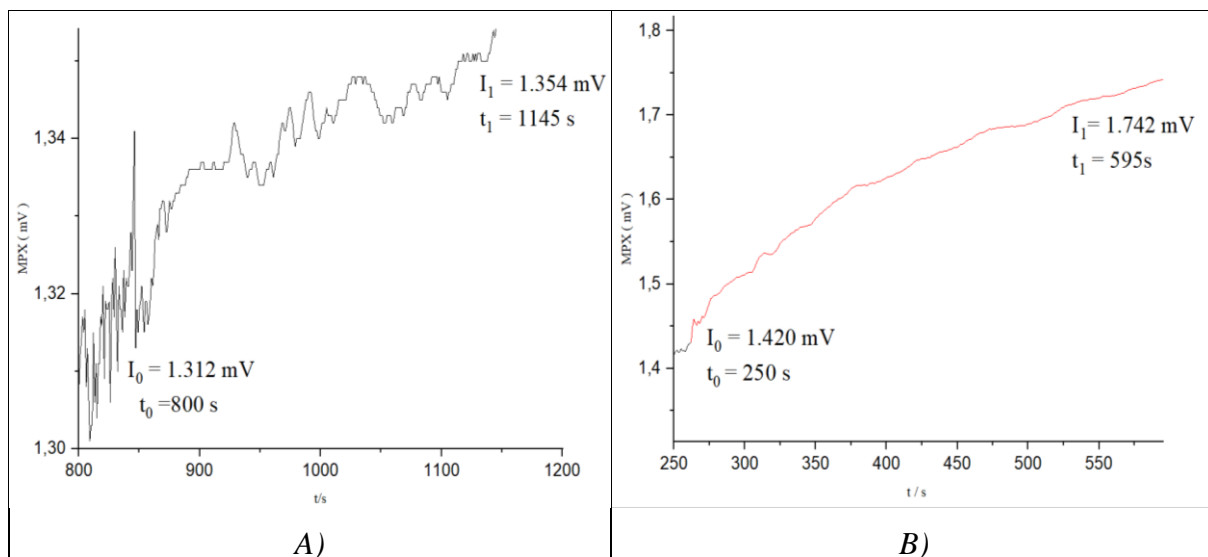
Slika 65: Prikazani su sirovi podaci mjerenja, na kojima se uočavaju sedimentacijske krivulje (označene crvenom bojom) dobivene dodavanjem inkrementalnih dodataka točno definirane mase za uzorak $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sedimentacija se provodi 8h, svrhu komentiranja ponovljivosti rezultata. Šumovi na grafu ukazuju na rad pumpe, a svaka stepenica prikazuje dodavanje inkrementalnog dodatka.



Slika 66: Sedimentirani talog $\text{Al}(\text{OH})_3$



Slika 67: Uvećana krivulja sedimentacije (označena crvenom bojom) za uzorak $Al(OH)_3$. Graf prikazuje sirove podatke, te skok intenziteta uzrokovan taloženjem čestica za vremenski interval $\Delta t = 1150$ s.



Slika 68: Uvećane sedimentacijske krivulje (sirovi podaci) u vremenskom intervalu, $\Delta t = 345$ s, u svrhu uspoređivanja dobivenih krivulja za uzorak :

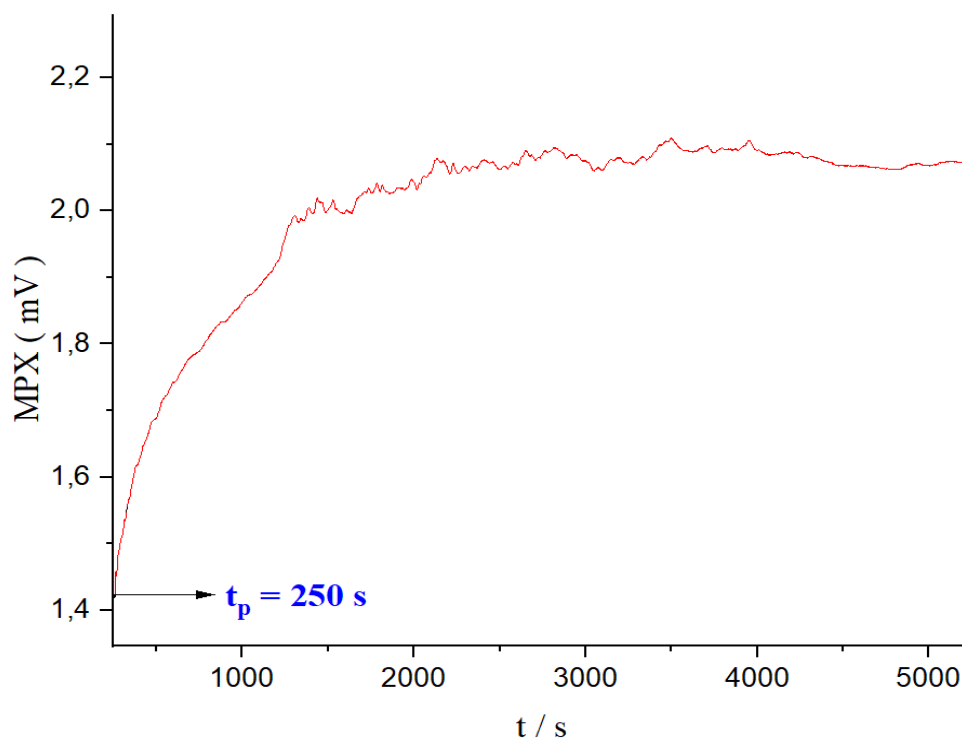
A) BEDEK-185

B) $Al(OH)_3$

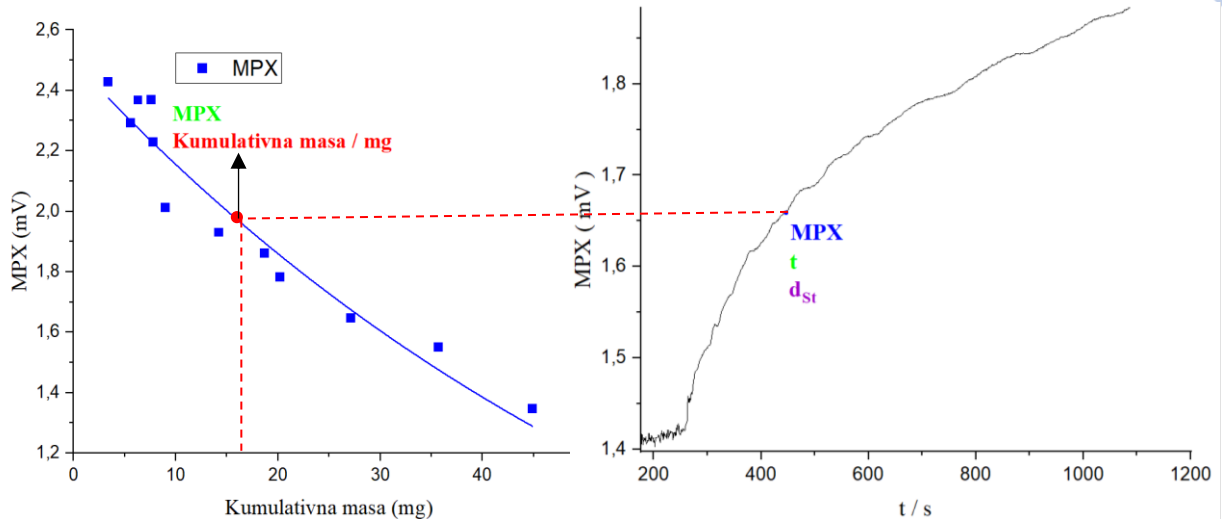
4.4 RASPODJELA VELIČINE ČESTICA ZA UZORAK $\text{Al}(\text{OH})_3$

Na temelju **baždarnog dijagrama** (Slika 60) za uzorak $\text{Al}(\text{OH})_3$ i **grafičkog prikaza ovisnosti napona (MPX / mV) o vremenu (t/s)**, određena je raspodjela veličine čestica za zadani uzorak, te se kao konačan rezultat dobiva **kumulativna krivulja RVČ** manjih od d_{St} .

Pomoću grafičkog prikaza ovisnosti napona (MPX / mV) o vremenu (t/s), određuje se vrijeme od trenutka pojave prvog signala, do trenutka završetka sedimentacije (Slika 69). Vrijeme definira veličinu čestica povezujući Stokesov zakon, na temelju čega se izračunava Stokesov promjer (vidi *Jednadžba 11*); male čestice sedimentiraju sporo, a velike čestice sedimentiraju brzo. Određenom vremenu, pripada točno definirani signal, a za taj signal se pomoću baždarnog dijagrama može odrediti točno definirana kumulativna masa – γ / mg – predstavlja masu izvornog skupa čestica koji daje isti signal kao i tijekom sedimentacije .



Slika 69: Primjer određivanja Stokesovog promjera, d_{St} (μm) na temelju sedimentacijske krivulje (označena crvenom bojom). Vrijeme sedimentacije iznosi 5000 s, a početak sedimentacije počinje pojavom prvog signala. Metoda određivanja prvog signala prikazana je na Slici 59, a vrijednosti dobivenih signala upisani su u Tablici 10.



Slika 70: Određenom signalu fotodetektora odgovaraju čestice izračunatog Stokesovog promjera, izračunate na temelju vremena sedimentacije. Na baždarnom dijagramu svakom signalu sa desnog grafa fotosedimentacije odgovara određena kumulativna masa $Al(OH)_3$ u suspenziji (slika lijevo).

- **Primjer izračuna Stokesovog promjera za uzorak $Al(OH)_3$, uz $t = 824$ s:**

$$d_{St} = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho_s - \rho_f)gt}}$$

η - viskoznost fluida (Pa s)

h - duljina puta sedimentacije čestica (m)

ρ_s - gustoća čestice ($kg\ m^{-3}$)

ρ_f - gustoća fluida ($kg\ m^{-3}$)

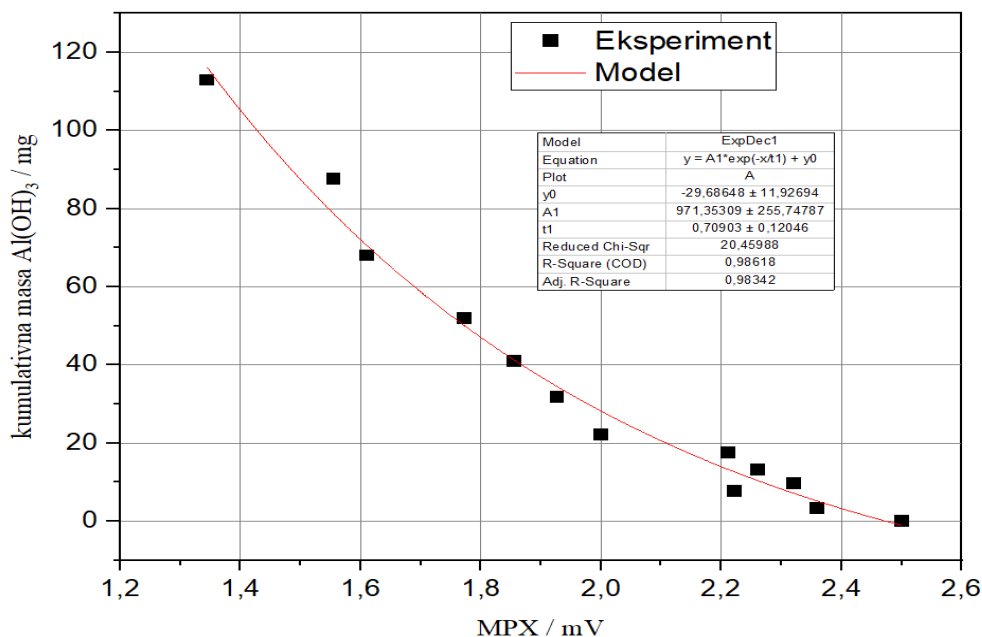
t - vrijeme (s)

$$d_{St} = \sqrt{\frac{18 * 9.11 * 10^{-4} \text{ Pa s} * 0.036 \text{ m}}{(2480 \text{ kg m}^{-3} - 997.3 \text{ kg m}^{-3}) * 9.82 \text{ ms}^{-2} * 824 \text{ s}}}$$

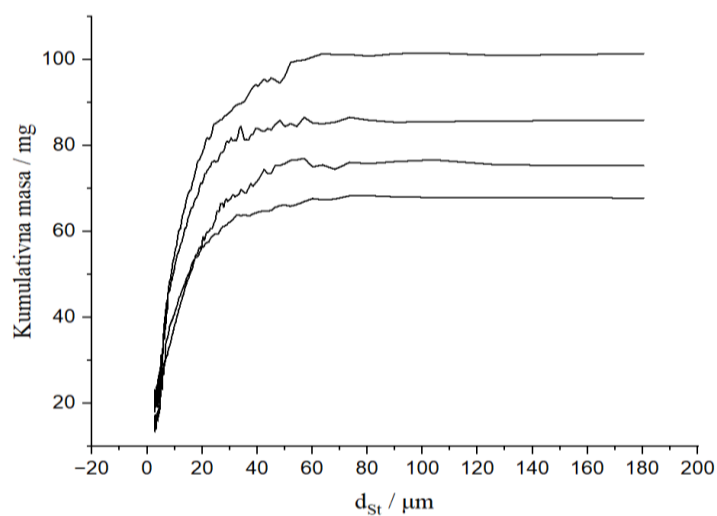
$$d_{St} = 7 \mu\text{m}$$

4.4.1 OBRADA REZULTATA BAŽDARENJA SUSPENZIJE $\text{Al}(\text{OH})_3$

Na *Slici 70*, prikazan je način određivanja mase uzorka $\text{Al}(\text{OH})_3$ u suspenziji, na uobičajen način ovisnosti napona fotodetektora o kumulativnoj masi $\text{Al}(\text{OH})_3$. Za **praktično računanje** bolje je matematički opisati ovisnost kumulativne mase $\text{Al}(\text{OH})_3$ o naponu senzora (*Slika 71*) jer se izbjegava inverzija funkcije sa *Slike 70* (lijevo).



Slika 71: Matematički model dobivanja ovisnosti kumulativne mase $\text{Al}(\text{OH})_3$ o naponu fotodetektora, mase izvornog skupa čestica koje daju isti signal kao u vremenu stvarne sedimentacije - γ . Matematički model ne opisuje savršeno eksperimentalno dobivene vrijednosti, vidljiva su odstupanja pojedinih točaka.



Slika 72: Kumulativne krivulje za uzorak $\text{Al}(\text{OH})_3$ dobivene sedimentacijskim testom. (Slika 65)

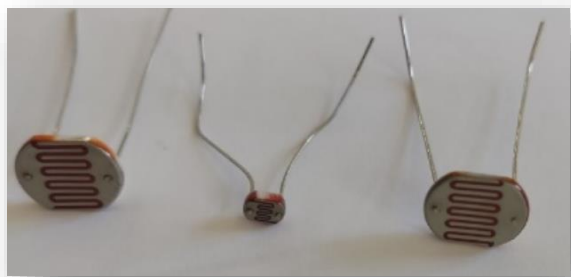
5.0 RASPRAVA

5.1 MJERENJA PROVEDENA BEZ SUSPENZIJE

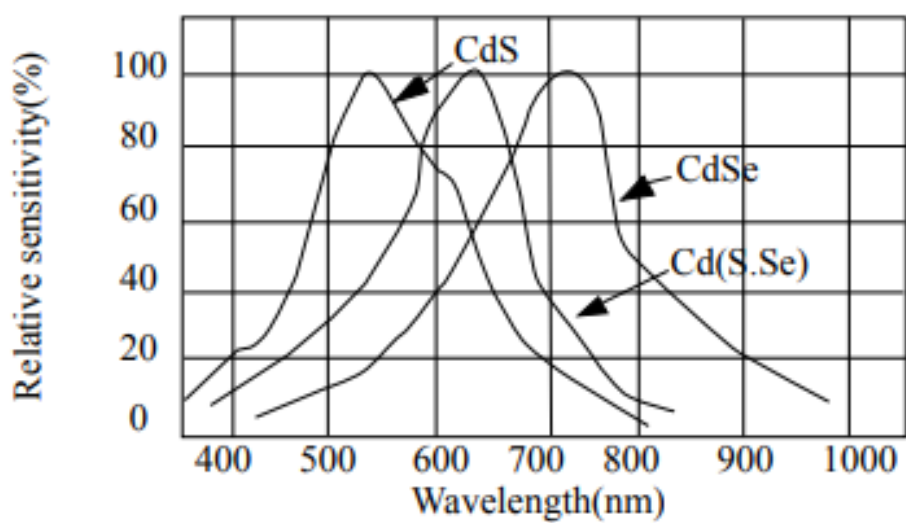
Metoda kojom je određena raspodjela čestica za uzorak aluminijskog hidroksida je fotosedimentacija. Temelji se na principu da intenzitet svjetlosti ovisi o mutnoći suspenzije kroz koju prolazi, s time da se na umu trebaju imati svi fenomeni raspršenja koji se događaju prilikom interakcije svjetlosti sa česticom. Što je veća koncentracija čestica, intenzitet je slabiji, ali s vremenom raste jer suspendirane čestice sedimentiraju. Kao i kod svake gravitacijske sedimentacije, velike čestice sedimentiraju brzo, a one male ne sedimentiraju uopće, zbog već dobro poznatog Brownovog gibanja.

Početni intenzitet određuje se prolaskom svjetlosti kroz mjernu ćeliju bez suspenzije (bistra demineralizirana voda). Potrebno je uzeti u obzir čistoću i valjanost mjerne ćelije (kivete), u smislu da nema ogrebotina, oštećenja i slično, jer svi navedeni faktori utječu na dobiveni rezultat. Molekule vode ne raspršuju svjetlost, budući da su izuzetno male, stoga bistra voda ima ulogu "slijepe probe".

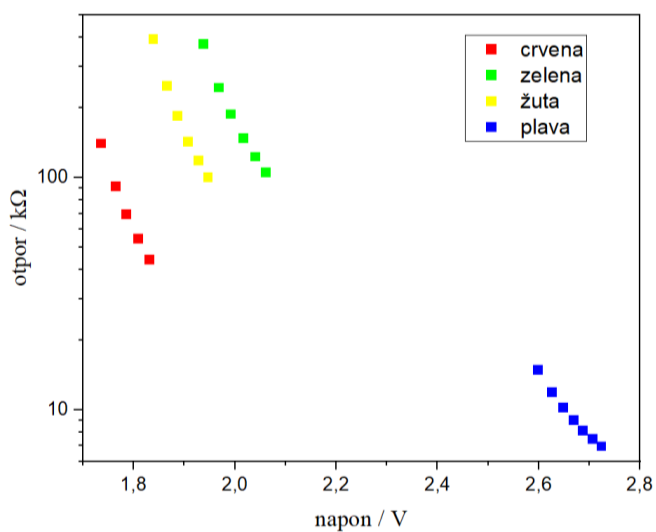
Vrijednost napona izvora svjetlosti, napajanja (laboratorijski izvor Siglent SPD 33035), definira i vrijednost intenziteta signala fotodetektora, što je pokazano na *Slici 52*: veći napon veći intenzitet. Za svaku led diodu postoji maksimalna vrijednost napona koja se može dovoditi, budući da i led diode imaju određene karakteristike i svoj unutrašnji otpor, te mogu lako pregoriti. U ovom eksperimentu ulogu detektora ima fotodetektor, određene osjetljivosti, međutim može se koristiti i fototpornik, ali je potrebno provjeriti njegovu spektralnu osjetljivost. U tom slučaju za izlazni signal se dobiva otpor. Više svjetlosti, veći intenzitet daje mali otpor, dok mali intenzitet svjetlosti daje veliki otpor fototpornika. Osim otpora može se mjeriti i struja kao izlazni signal jer je odnos struje i intenziteta linearan. (*CdS Light-Dependent Photoresistors for Sensor Applications (PGM) - Token Components, n.d.*)



Slika 73 : Fototpornici različitih dimenzija



Slika 74: Spektralna osjetljivost senzora ovisno o valnoj duljini (λ /nm) za tri različita fotodetektora (CdS, CdSe, Cd (S.Se))



Slika 75: Karakteristike led dioda različitih boja (crvena, zelena, žuta, plava). Za svaku led diodu. Definirano je radno područje, odnosno vrijednost napona za svaku pojedinu diodu.

Prilikom mjerenja potrebno je osigurati miješanje za postizanje što bolje dispergiranosti uzorka. Za postizanje disperzije u eksperimentu je korištena mala akvarijska- pumpa, koja iako je nepohodna, za sobom vuče određenu problematiku. Podaci dobiveni bez rada pumpe su stabilni, s malim odskakanjima, dok uključena pumpa uzrokuje nestabilne podatke i velike šumove (*Slika 53*). Osim problematike šumova, rad pumpe stvara mjehuriće koji imaju znantan utjecaj na intenzitet jer u većoj mjeri raspršuju svjetlost. Povremeno upuhuje i zrak te na taj način ponovno stvara problem mjehurića.

5.2 BAŽDARNA MJERENJA SUSPENZIJE

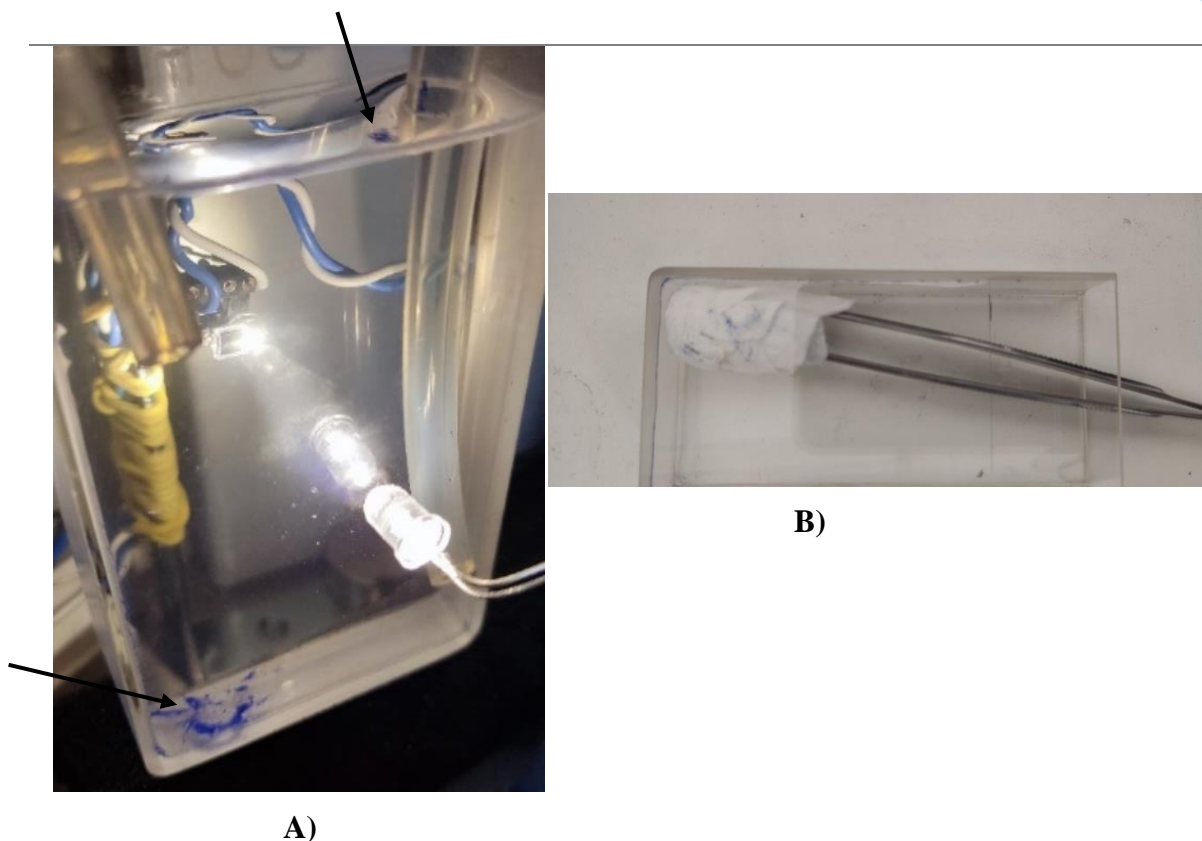
Baždarenje ili kalibriranje se može definirati kao skup postupaka kojim se nastoji pokazati određena ovisnost između dviju veličina.

U eksperimentu prvo je provedena kalibracija plavog pigmenta BEDEK-185 (*Slika 55*). Ovaj uzorak uzrokuje veliko prigušenje, bijele led diode, što je moguće objasniti malom veličinom čestica koje apsorbiraju dio vidljivog spektra (spektri dobiveni DRS-om, *Slika 28*)

Vrlo sitne čestice, imaju veliku specifičnu površinu što ih čini prilično reaktivnima, te u tom slučaju postoji velika vjerojatnost stvaranja aglomerata-nakupine čestica povezane jakim međumolekulskim silama ili agregata- nakupine čestica povezane slabim međumolekulskim silama. U tom slučaju više ne mjerimo veličinu čestica nego veličinu aglomerata, koji su vrlo jasno uočljivi na SEM slikama. Kada se dvije čestice povežu međumolekulskim silama, brzina sedimentacije te „čestice“ će biti veća, budući da je teža od jedne čestice.

Pomoćne tvari za dispergiranje se adsorbiraju na površinu čestice kako bi se promijenile interakcije između čestica. Postoji niz čimbenika koji utječu na disperziju: koncentracija čestica, viskoznost i temperatura. Ovdje se najviše ističe problem disperzije, a posebno je izražen kod malih čestica.

Ovom metodom bi određivanje raspodjele veličine čestica možda bilo i uspješno za sitne uzorke, ukoliko bi se riješio problem dispergiranja. Očigledno je da dolazi do stvaranja aglomerata, ne samo u suspenziji nego i na cijevima pumpe (*Slika 62*). Također dolazi do nepoželjne sedimentacije, tijekom suspendiranja, zbog lošeg rada pumpe. Drugi problem se stvara kod čišćenja mjerne čelije, budući da čestice uzorka zbog male veličine zaostaju u kutovima (*Slika 76*).



Slika 76: A) Stvaranje aglomerata u donjem lijevom kutu i na površini vode (označene crnom strelicom)

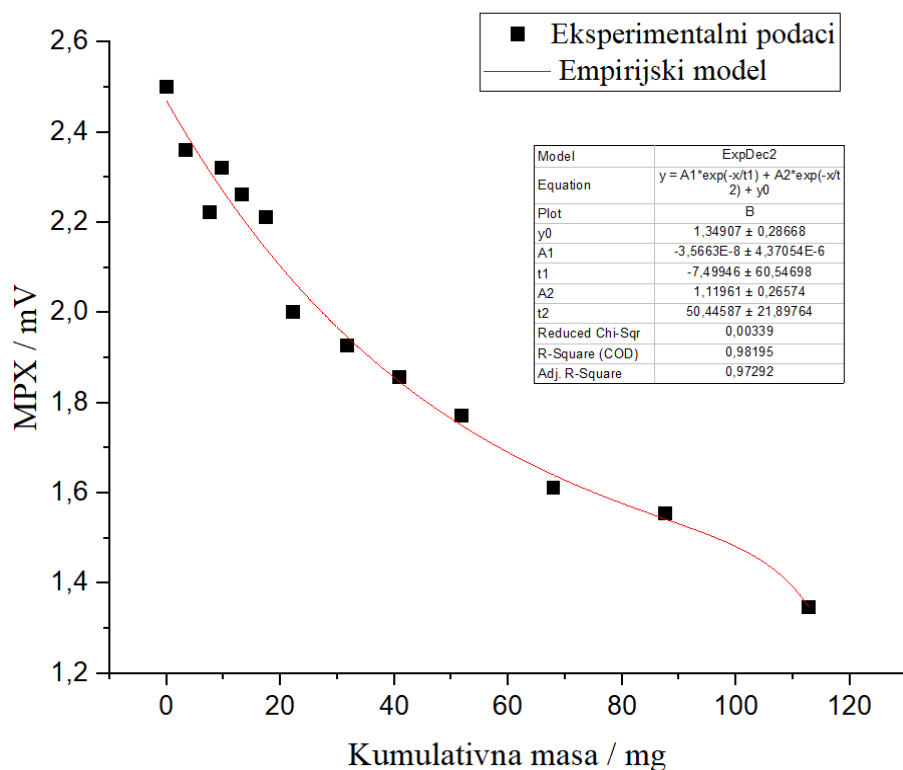
B) Zaostali uzorak u kutovima mjerne ćelije

Bolja opcija za dobivanje baždarnog dijagrama pokazao se uzorak aluminijeva hidroksida. Nagibi sedimentacijskih krivulja su veći, što znači da je i veća brzina sedimentacije, a na temelju toga može se zaključiti da se radi o puno većim česticama (Slika 57). Međutim iako su to veće čestice, utjecaj aglomeracije se ne smije zanemariti. Na grafu (Slika 58) se jasno može definirati trenutak u kojem se dodaje uzorak, budući da uzorak prvo pluta na površini vode, a zatim se dispergira. To je još jedan dokaz potrebe uvođenja dobre disperzije.

Iako je uzorak pogodan za kalibraciju, niz problema stvara rad pumpe, jer uzrokuje velike šumove. Odčitavanje prvog signala se radi na sirovim podacima, koji sadrže šumove, što uvelike utječe na samu izradu baždarnog dijagrama. Potrebno bi bilo podatke matematički obraditi i otkloniti šumove, ili uvesti vrstu miješanja koja nebi davala takav nestabilan signal, te interpolacijom i ekstrapolacijom odrediti točku prvog signala (Slika 59).

Na baždarnom dijagramu se očituje (Slika 70 i 71) međusobna ovisnost signala i fotodetektora i ukupne mase suspendiranih čestica. Može se odrediti empirijska funkcija koja opisuje navedenu ovisnost, međutim i dalje postoje velika odstupanja. Kako bi se dobio bolji empirijski model potrebno je napraviti više mjerenja, odnosno napraviti veći broj inkrementalnih

dodataka, s uskim rasponom masa, te dodatno je potrebno i unaprijediti aparaturu. Temeljem toga mogla bi se odrediti koncentracija uzorka koja je potrebna za pripremu suspenzije, te ustanoviti veza između intenziteta svjetlosti i količine tvari koja se dodaje.



Slika 77: Primjer jednog od primjenjenih empirijskih modela za opisivanje ovisnosti signala o kumulativnoj masi. Uočljiva su odstupanja točaka.

5.3 SEDIMENTACIJA UZORAKA

Kao što je već spomenuto, nagibi sedimentacijskih krivulja, brzina fotodetektora promjene napona uzoraka aluminijskoga hidroksida I BEDEK- 185, značajno se razlikuju, što govori i o brzini sedimentacije, koja je uočljivo veća za aluminijski hidroksid. Slika 68 najbolje prikazuje ovu razliku u sedimentaciji, gdje se može vidjeti da za isti vremenski interval, promjena intenziteta za aluminijski hidroksid je značajna, a za BEDEK- 185 gotovo neprimjetna.

Uzorak aluminijeva hidroksida sedimentiran je drugi puta tijekom 7h (*Slika 65*) u svrhu komentiranja ponovljivosti rezultata. Ponovljivost se definira kao usko slaganje rezultata uzastopnih mjerenja samo u slučaju kad se mjeri ista mjerena veličina izvedenih u istim mjernim uvjetima. Da bi se za uzorak aluminijeva hidrata mogla odrediti ponovljivost, potrebno je više mjernih točaka i kontrolirani uvjeti. Ono što se može uočiti je da su grafičke ovisnosti „slične“ (*Slika 57 i 65*). Na oba grafička prikaza uočljivi su padovi intenziteta prilikom dodavanja inkrementalnog dodatka, specifični odziv signala u trenutku kad se uzorak nalazi na površini vode (nastajanje šumova) i rast sedimentacijske krivulje, stoga se može reći da se trend sedimentacije „ponavlja“, međutim to nije dovoljno da se utvrdi ponovljivost.

Da bi se postigla dobra ponovljivost i obnovljivost, potrebno je ukloniti sistematsku i grubu pogreška unaprjeđivanjem aparature, na način da se uklone svi čimbenici koji utječu na rezultat mjerenja.

5.4 RASPODJELA VELIČINE ČESTICA ALUMINIJEVOG HIDRATA

Uređaji za lasersku difrakciju (DLS), imaju sposobnost određivanja raspodjele veličine čestica u širokom rasponu, stoga mogu odrediti raspodjelu izuzetno sitnih čestica, navedeni uređaji ne daju podatak o veličini čestica nego promjer hidrodinamičkog volumena – volumen sfere koja se kreće istom brzinom kao i mjerena čestica. Uređaji rade na principu već spomenute Mie i Fraunhoferove teorije, a raspodjelu izračunavaju programski algoritmi. Međutim način na koji programski algoritam povezuje kut raspršenja s raspodjelom veličina čestica se još uvijek unapređuje, zbog kompleksnosti teorija na kojima se temelje. (*dr sc Fabio Faraguna Doc dr sc Marin Kovačić sc Marko Racar, n.d.*)

Cilj ovog eksperimenta je bio pokazati kako iz intenziteta svjetlosti, dobiti raspodjelu veličine čestica i prikazati ovisnost kumulativne mase o intenzitetu. Treba uzeti u obzir i zakone geometrijske optike koji su neizbježni, stoga treba naglasti da u dobivanju raspodjele nije uzet u obzir koeficijent ekstincije, koji se izračunava iz Mie teorije i značajno se mijenja za vrlo sitne čestice. (*SLIEPCEVIC, 1952*)

Postavljanjem empirijskih modela se može uvesti funkcija koja bi opisala navedenu ovisnost ($\text{signal} = f(\text{mase disp. čestica})$), međutim i dalje postoje velika odstupanja. Kako bi se dobio bolji empirijski model potrebno je napraviti više mjerenja, odnosno napraviti veći broj inkrementalnih dodataka, s uskim rasponom masa. Temeljem toga mogla bi se odrediti koncentracija uzorka koja je potrebna za pripremu suspenzije, te ustanoviti veza između intenziteta svjetlosti i količine tvari koja se dodaje.

6. ZAKLJUČAK

Metoda fotosedimentacije je jeftina , relativno brza i jednostavna, međutim iziskuje mnoga unaprjeđena aparature.

Može se postaviti pitanje kvalitete izvora, svjetlosti određene valne duljine. Iako je postavljena određena vrijednost napona , koja daje struju kroz led diodu treba uzeti u obzir starenje izvora, a s druge strane struja koja se odčitava na izvoru nije dovoljno precizna ili vremenski i temperaturno neovisna struja kojom se izvor svjetlosti napaja. Spajanjem ampermetra u strujni krug, odčitavanje vrijednosti struje nije jednako. Potrebno je poznavati karakteristike izvora svjetlosti, jer emitiranjem svjetlosti oslobađa se toplina , čime se povećava temperatura, što utječe na sam izvor (diodu).

Izvor svjetlosti bi trebao davati uski snop zraka, kako bi se u što većoj mjeri smanjila okolna refleksija i difrakcija. Senzor bi trebao imati *Day light blocker* kako bi spriječio dolazak okolne svjetlosti. Izvor svjetlosti i detektor moraju biti u dobro fiskiranom položaju jer bilo kakav pomak senzora ili izvora uzrokuje velike šumove u mjerenju (nastanak visokih pikova). Aparatura mora biti kompletno zamračena u svrhu sprječavanja dolaska okolne svjetlosti.

Mjerna ćelija (kiveta) treba biti termostatorana, jer viskoznost i gustoća vode ovise o temperaturi. Također treba uzeti u obzir i isparavanje vode, jer dolazi do promjene koncentracije suspenzije, što znači da bi mjerna ćelija trebala biti zatvorena. Čistoća i održavanje ćelije od oštećenja je izuzetno bitno, jer to utječe na refleksiju i difrakciju svjetlosti pri čemu se mijenja intenzitet.

Svi navedeni čimbenici: fluktacije temperature, napajanja, struje, nepoželjna difrakcija i refleksija, uzrokuju šumove i stvaranje sustavne pogreške ,pri čemu nastaju velika odstupanja u kalibraciji uzorka. Za postizanje konkretnijih mjernja potrebno bi bilo uvesti dvozračni sustav u kojem postoji referentna i radna zraka , te bi se na taj način mogla uvesti slijepa proba.

Jedan od najvećih problema općenito pri određivanju raspodjele veličine raspodjele čestica kao što je već spomenuto, postizanje maksimalne disperzije, stoga bi trebalo u suspenziju dodati i dispergente. Danas postoji tablica dispergenata za svaki medij, međutim čak i dodavanjem dispergenata , ne može se sa sigurnošću reći da je postignuta optimalna disperzija.

Drugi problem je sama priprema suspenzije . Nakon svakog mjerenja mjernu ćeliju je potrebno oprati ,osušiti (paziti da nema zaostalih mrlja), mora biti neoštećena (bez ogrebotina),

cjevčice pumpe također je potrebno isprati. Priprema suspenzije izuzetno je bitna, jer sve nečistoće utječu na mjerne rezultate i unosi se gruba pogreška, koja se nastoji uvijek izbjeći.


Osnova za određivanje raspodjele veličine čestica temelji se na Stokesovom zakonu, koji ima određena ograničenja. Male čestice ne sedimentiraju (Brownovo gibanje), raspodjela malih čestica postaje zahtjevnija, ali jedna od mogućih metoda je centrifugalna sedimentacija, i uzimanje alikvota suspenzije iznad sedimentiranog taloga kako bi se odredila masena koncentracija, a time i masa najsitnijih čestica ($d < 6 \mu\text{m}$).

Kao konačan rezultat dobivena je glatka, kumulativna krivulja za uzorak aluminijskog hidroksida. Treba obratiti pozornost da dobiveni promjer čestica nije stvarni promjer čestica nego je Stokesov promjer. Stokesov promjer je *ekvivalentni promjer* kojim se iskazuje promjer čestica nepravilnog oblika, a ekvivalentno svojstvo je brzina sedimentacije. Kumulativna krivulja predstavlja masu čestica koje su *veće od Stokesovog promjera*, stoga se na krivulji može očitati masa čestica veća od d_{St} .

Unaprijeđivanjem svih nedostataka aparature, moguće je dobiti jeftiniju verziju “laserske difrakcije”, limitirane za čestice veće od $2 \mu\text{m}$ zbog neizbježnog Brownovog gibanja.

7. POPIS SIMBOLA

A	<i>Apsorbancija</i>
c	<i>Molarna koncentracija / M</i>
C_d	<i>faktor povlačenja</i>
d	<i>promjer čestice / μm</i>
d_{St}	<i>Stokesov promjer / μm</i>
F	<i>sila otpora / N</i>
g	<i>akceleracija sile teže / ms^{-2}</i>
h	<i>duljina puta sedimentacije / m</i>
I	<i>struja / A</i>
K	<i>Koeficijent ekstinkcije</i>
K_m	<i>korekcija za diskontinuitet fluida</i>
l	<i>l-duljina optičkog puta</i>
m	<i>masa / g</i>
N	<i>Avogadrov broj / $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$</i>
p	<i>tlak / Pa</i>
R	<i>opća plinska konstanta / $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$</i>
Re	<i>Reynolds bezdimenzijska značajka</i>
T	<i>apsolutna temperatura / K</i>
t	<i>Vrijeme / s</i>
u	<i>terminalna brzina / ms^{-1}</i>
U	<i>napon / V</i>



η	<i>viskoznost /Pas</i>
ρ_f	<i>gustoća fluida / kgm⁻³</i>
ρ_s	<i>gustoća čestice / kgm⁻³</i>
ε	<i>molarni apsorpcijski koeficijent</i>



8. LITERATURA

- 1) (Beer Lambert Law: Derivation, Deviation, Application, and Limitations - Chemistry Notes, n.d.)
- 2) (Bolf et al., n.d.)
- 3) (Field scanning methods of particle size measurement, n.d.)
- 4) (Optički Mikroskop, n.d.)
- 5) (SEM Analiza SEM-EDS Analiza, n.d.)
- 6) (SLIEPCEVIC, 1952)
- 7) Beer Lambert Law | Transmittance & Absorbance | Edinburgh Instruments. (n.d.). Retrieved September 22, 2022, from <https://www.edinst.com/us/blog/the-beer-lambert-law/>
- 8) Beer lambert law: Derivation, deviation, application, and limitations - Chemistry Notes. (n.d.). Retrieved September 22, 2022,
- 9) Bolf, N., Kurajica, S., Mandić, V., Tkalčević, M., Mužina, K., & Munda, I. K. (n.d.). MJERNA I REGULACIJSKA TEHNIKA Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.044>
- 10) *CdS Light-Dependent Photoresistors for Sensor Applications (PGM) - Token Components*, n.d.)
- 11) D. L. Bishop; A sedimentation method for the determination of the particle size of finely divided materials (such as hydrated lime); Part of Bureau of Standards Journal of Research, February, 1934.
- 12) dr sc Fabio Faraguna Doc dr sc Marin Kovačić sc Marko Racar, n.d.
- 13) Interaction between particles and fluids in gravitational field; Particle size measurement; T.Allen; London Chapman and Hall; Second edition 1975; pp. 154-176.
- 14) Optički mikroskop. (n.d.). Retrieved September 22, 2022, from https://hmn.wiki/hr/Compound_microscope
- 15) Raman Scattering. (n.d.). Retrieved September 22, 2022, from <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/raman.html>

16) Rendgenska difrakcijska analiza. (n.d.).

17) SEM analiza SEM-EDS analiza. (n.d.). Retrieved September 22, 2022, from <https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>

18) (depths washington, n.d.)