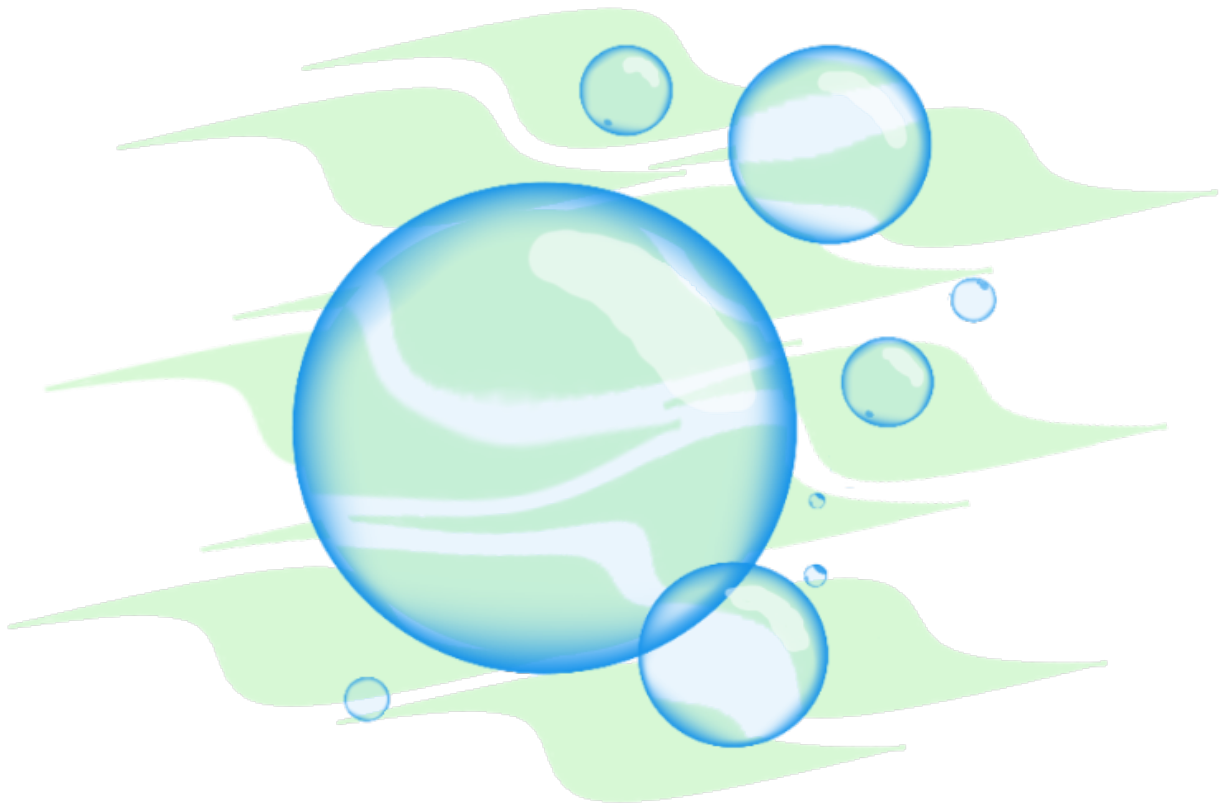




CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Stabilitet hos nanobubblor i saltlösningar

Kandidatarbete vid institutionen för fysik

JOEL BERG
JESSICA JOHNSON
AMANDA NILSSON
PAULINE TENBLAD

Stabilitet hos nanobubblor i saltlösningar
Stability of Nanobubbles in Aqueous Solutions of Salts
© JOEL BERG, JESSICA JOHNSSON, AMANDA NILSSON,
PAULINE TENBLAD

Handledare: Jan Swenson, Fredrik Eklund, Helén Jansson
Examinator: Lena Falk

Kandidatarbete TIFX04-17-23
Institutionen för fysik
Avdelningen för kondenserade materiens fysik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Omslag: Illustrativ tolkning av grönt laserljus distortion i nanobubblor av Joel Berg.

Typsnitt i L^AT_EX
Göteborg, Sverige 2017

Abstract

Studies about bulk nanobubbles are relatively new and it was only in recent years that bulk nanobubbles were shown to exist. Many of their properties are still poorly investigated, including their stability. The goal of this project was to study the stability of air-filled bulk nanobubbles in aqueous solutions of MgSO_4 , CaCl_2 and NaCl . The purpose was to investigate whether there is a clear connection between the stability of the bulk nanobubbles and the concentration of the salt. The amount of bulk nanobubbles and their size was investigated using Photon Correlation Spectroscopy.

For several salt concentrations, bulk nanobubbles were generated using a high speed stirrer. Measurements were made at several points in time after the generation. The measured intensities from four angles, between 97° and 148° , were used to analyze the variations in the amount of bulk nanobubbles.

The results show that the initial amount of bulk nanobubbles varies greatly between the samples and lacks correlation with the concentration of salt. The amount of bulk nanobubbles decreases with time, possibly exponentially. From the result, no clear relation can be seen between the stability of bulk nanobubbles and the concentration of salt.

Keywords: nanobubbles, bulk nanobubbles, stability, salt concentration, Dynamic Light Scattering, aqueous solution

Sammanfattning

Studier av bulknanobubblor är relativt nytt och det är inte förrän de senaste åren som det har bevisats att bulknanobubblor ens existerar. Mycket om deras egenskaper är fortfarande okänt, däribland hur stabila de är. Målsättningen med detta projekt var att studera stabiliteten hos luftfyllda bulknanobubblor i saltlösningar av MgSO_4 , CaCl_2 och NaCl . Syftet har varit att utreda om det finns ett tydligt samband mellan bulknanobubblors stabilitet och saltkoncentration. Antalet bulknanobubblor och deras storlek studeras med hjälp av metoden fotonkorrelationspektroskopi.

För flera olika saltkoncentrationer har bulknanobubblor genererats med hjälp av en höghastighetsomrörare. Mätningar har gjorts vid ett flertal olika tidpunkter efter genereringen. Från mätningarna har intensiteterna från fyra vinklar, mellan 97° och 148° , använts för att analysera hur antalet bulknanobubblor varierar.

Resultatet visar att det initiala antalet bulknanobubblor varierar stort mellan proverna och saknar samband med saltkoncentrationen. Antalet bulknanobubblor minskar med tiden, möjligtvis enligt ett exponentiellt avtagande samband. Av resultatet kan inget tydligt samband urskiljas mellan bulknanobubblors stabilitet och saltkoncentration.

Nyckelord: nanobubblor, bulknanobubblor, stabilitet, saltkoncentration, dynamisk ljusspridning, vattenlösning

Innehåll

1	Inledning	1
2	Teori om nanobubblor och deras ljusspridning i saltlösningar	2
2.1	Bulknanobubblor	2
2.1.1	Brownsk rörelse	2
2.1.2	Bevis för nanobubblor	3
2.1.3	Tillkomst och upplösning av nanobubblor	4
2.2	Ljusspridning	5
2.3	Stabilitetens effekt av salthalt, jontyp och pH	7
2.4	Kontamineringar	9
3	Metod	10
3.1	Saltrening	10
3.2	Provberedning	10
3.3	Mätning av prover	12
3.4	Bearbetning av data	13
4	Resultat	14
4.1	Storleksbestämning	14
4.2	Startintensitet	15
4.3	Intensitetsförändring över tid	16
4.4	Salthalternas betydelse för stabiliteten	16
4.5	Vätepotential, pH-värde	19
5	Diskussion	20
5.1	Generering och startintensitet	21
5.2	Stabilitet och saltkoncentrationer	22
5.3	Fortsatta undersökningar	23
6	Slutsats	24
A	Reningsprocedur av kyvetter och annan glasutrustning	I
B	Grafer och figurer	II
B.1	Ursprungliga figurer från mätinstrumentet	II
B.2	Startintensitet mot koncentration av CaCl_2 och NaCl	IV
B.3	Intensitetsförändring över tid för olika salter och saltkoncentrationer . .	V

1

Inledning

Studier av bulknanobubblor är relativt nytt, det är inte förrän de senaste åren det har funnits belägg för att dessa bubblor ens existerar. Mycket om deras egenskaper är okänt, däribland hur stabila de är, det vill säga hur länge de bevaras. Alheshibri m.fl. skriver att nanobubblor delas upp i två grupper, ytnanobubblor och bulknanobubblor, då deras egenskaper skiljer sig åt(1). I detta projekt behandlas endast bulknanobubblor. Alheshibri m.fl. definierar bulknanobubblor som gasfyllda sfäriska bubblor med en diameter på mindre än 1000 nm som rör sig fritt i lösningen. Det är endast bulknanobubblor som härnäst syftas på med ordet nanobubblor.

I en teori från 1950 av Epstein och Plesset kan inte bubblor, varken nanobubblor eller större bubblor, betraktas som termodynamiskt stabila¹(2). I deras teori om bubblors diffusionsprocess är den beräknade livstiden för nanobubblor mindre än 0,02 sekunder. Bubblor kan minska i antal exempelvis genom att bubblor med tillräckligt stor lyftkraft förflyttar sig upp till ytan och spricker, två eller flera bubblor kan koalisera², eller gasen kan diffundera ut i lösningen. Trots att nanobubblor inte borde vara stabila beskriver Alheshibri m.fl. att de senaste åren har publicerats flera studier som tyder på att nanobubblor är stabila nog att undersökas(1). De hänvisar till flera olika studier där det har observerats att nanobubblor producerade i havsvatten har varit stabila i över 22 timmar samt studier med bland annat kvävgasfyllda och metanfyllda nanobubblor, stabila i upp till 2 veckors tid.

Alheshibri m.fl. radar även upp ett antal möjliga tillämpningar för nanobubblor, främst biologiska och medicinska sådana(1). Det har till exempel rapporterats om mycket positiva effekter på tillväxten hos växter, fiskar och möss då dessa givits vatten berikat med nanobubblor av syre. Ytterligare en applikationsmöjlighet är som rengöringsmedel då det visat sig att nanobubblor effektivt rengör ytor från proteiner. Det finns även en möjlighet att syresatta nanobubblor kan appliceras inom vattenrening. Inom gruvindustrin kan nanobubblorna tänkas användas för mineralseparation med hjälp av flotation³. Det finns alltså gott om tillämpningar för nanobubblor. Dock är kunskapen om nanobubblor begränsad och det pågår fortfarande grundforskning om dem.

Målsättningen med detta projekt var att studera stabiliteten hos luftfyllda nanobubblor i saltlösningar av MgSO_4 , CaCl_2 och NaCl . Syftet var att utreda om det finns ett tydligt samband mellan nanobubblors stabilitet och saltkoncentration. Antalet nanobubblor studeras med ljusspridning med hjälp av tekniken fotonkorrelationspektroskopi (på engelska *Photon Correlation Spectroscopy*, PCS).

¹Det sker ingen förändring i värmeenergi och de kan inte reagera kemiskt.

²Flera bubblor smälter samman till en större bubbla.

³Metod för partikelseparation i vilken man utnyttjar skillnaden i vätbarhet hos partiklar.

2

Teori om nanobubblor och deras ljusspridning i saltlösningar

Detta är ett kemiorienterat projekt som i kombination med spektroskopi har som syfte att analysera nanobubblor. Här presenteras den teori som krävs för förståelse av projektet. Teoridelen omfattar tidigare studier och dess bevis för att nanobubblor existerar. Även begrepp som bland annat Ostwald-mogning och Brownsk rörelse behandlas och dess tillämpningar på nanobubblor. Till slut beskrivs teorin bakom ljusspridning och begrepp som används i rapporten, där bland annat Mie-teorin, statistisk ljusspridning, dynamik ljusspridning och fotonkorrelationspektroskopi förklaras.

2.1 Bulknanobubblor

Alheshibri m.fl. definierar nanobubblor som gasfyllda bubblor med en diameter på mindre än 1000 nm, vanligen luft i vattenlösningar(1). Dock är de vanligen mindre än 400 nm i diameter, vilket är mindre än ljusets våglängd och därmed för små för att vara synliga för blotta ögat. Exempelvis dektekterade Kim m.fl. nanobubblor med en diameter omkring 350 nm(3). Vanliga bubblor har en diameter som sträcker sig från en mikrometer och större. Dessa stiger snabbt till ytan av vätskan och spricker. Alheshibri m.fl. förklarar att små nanobubblor kommer röra sig fritt på grund av vad som kallas Brownsk rörelse och kan förbli i vätskor under en längre tidsperiod.

2.1.1 Brownsk rörelse

Vid Brownsk rörelse kommer små lätta föremål, exempelvis partiklar eller nanobubblor, som befinner sig i en gas eller vätska röra sig oregelbundet(4). Vidare förklaras att rörelsen skapas av kollisioner med det omgivande mediets molekyler, till exempel vattenmolekyler. För en observatör ser rörelsen ut att vara kaotisk och slumpmässig på grund av det stora antalet molekyler i mediet som föremålet kolliderar med.

För att bedöma den Brownska rörelsen kan man enligt Chowdhury börja med att studera Ficks andra diffusionsekvation,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

där ρ är distributionen av lösta partiklar eller nanobubblor och D är vätskans diffusionskonstant(5). D fås av $D = k_B T / \eta$, där k_B är Boltzmanns konstant, T är temperaturen och η är lösningsmedlets viskositet. Det som huvudsakligen är intressant att studera i detta projekt är hur snabb rörelsen hos nanobubblor är för

olika storlekar, vilket bedöms med hjälp av diffusiviteten. Om alla partiklar antas befinna sig i en punkt är fördelningen en deltafunktion, $\rho(x, 0) = \delta(x)$, och enligt Chowdhury fås att partikeldistributionen för en given tid är

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.2)$$

För att se hur detta relaterar till lösta partiklars storlek antas i detta projekt att partikelfördelningen är i jämvikt. De krafter som balanseras är diffusiva krafter, som vill fördela partiklarna jämnt, och gravitationskrafter, som vill dra dem mot botten. Då kan enligt Jia m.fl. den statiska densitetsfunktionen i höjddled användas för att beskriva densiteten enligt

$$\rho(h) = \rho_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \quad (2.3)$$

där m är partikelmassan, h är höjden och g är lokala gravitationskonstanten(6). Flödet J beskrivs av $J = v \cdot \rho$, där v är partiklarnas hastighet, och av Ficks andra lag

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} = -D \frac{d\rho}{dh}. \quad (2.4)$$

Andra likheten i ekvation 2.4 erhålls genom att studera ekvation 2.3. Detta då ρ endast beror på höjdskillnaden när systemet är i diffusiv jämvikt. Under dessa antaganden kan ett förväntansvärde av hur långt en partikel färdas under en viss tidsperiod relateras till partikelns form med fluidmekaniska samband. Enligt Jia m.fl. ger detta

$$\langle x^2 \rangle = \frac{D}{3\pi r} t, \quad (2.5)$$

där r är partikelns radie. Från denna ekvation fås den omvända proportionaliteten $\langle x^2 \rangle \propto 1/r$. Följaktligen fås att ju större partiklarna är desto längre tid tar det för dem att förflytta sig mellan två punkter. Detta kommer att påverka hur de sprider ljus. En anmärkningsvärd faktor i dessa ekvationer är att rörelsen är oberoende av partiklarnas massa. Massan har endast betydelse då vätskans densitet skiljer sig betydligt från de lösta partiklarnas eller bubblornas densitet(7).

För nanobubblor som är kvar i lösningen i flera dagar efter att de genererats har krafter beroende på massa och densitet, exempelvis lyftkraft, ingen märkbar påverkan på nanobubblor för tidsintervall under en timme. För de mätningar som görs i detta projekt, som tar mindre än 10 minuter, kan massberoendet hos nanobubblorna försummas och endast deras storlek betraktas som bidragande till hur de rör sig.

2.1.2 Bevis för nanobubblor

Fastän att teorier om nanobubblor funnits ett tag är det inte förrän senare år det har börjat accepteras att nanobubblor verkligen är bubblor. Alheshibri m.fl. beskriver ett flertal studier som genom åren bidragit till att stärka denna acceptans(1). Den studie som enligt dem kom först publicerades 1981 och där observerades det att nanobubblor producerade i havsvatten hade varit stabila i över 22 timmar. De visade att dessa var gasfyllda eftersom de expanderade vid sänkt tryck och komprimerades vid ökat tryck. Ett annat exempel är från 2014 då den relativa densiteten mellan

lösningen och nanobubblorna mättes med hjälp av en mikroresonator. Resultatet indikerade att densiteten på nanobubblorna stämde överens med att de var gasfyllda.

Ytnanobubblor har studerats betydligt mer än bulknanobubblor och existensen av ytnanobubblor är allmänt accepterad. Trots de senaste årens studier som visar bulknanobubblor, är existensen av dessa fortfarande ifrågasatt(8). Bunkin m.fl. hävdar att bulknanobubblor inte kan förekomma ensamma och har istället föreslagit kluster av bulknanobubblor(9). Dessa innehåller gas vid atmosfärstryck och är stabiliserade av joniska lösta ämnen.

För att studera nanobubblor finns det olika mätmetoder att tillgå. De kan exempelvis studeras med cryo-elektronmikroskopi(10). Kobayashi m.fl. har mätt och studerat nanobubblor med hjälp av olika tekniker, inklusive ljusspridning(11). Med exempelvis dynamisk ljusspridning (DLS) mäts svängningarna i spridningen av laserljus som färdas genom provlösningen. Variationerna beror på Brownsk rörelse av bubblorna. Större bubblor ger större spridning men långsammare svängningar än mindre bubblor. Analys av den totala signalen ger både koncentrationen och storleksfördelningar vilket tillsammans med DLS förklaras mer ingående i kommande teori om ljusspridning. I en samtida artikel skriver Kobayashi m.fl. att nanobubblor även kan upptäckas med resonansmassmätningsteknik, som kan skilja nanobubblor från fasta nanopartiklar eller en emulsion¹ av vätskefyllda nanobubblor(12).

2.1.3 Tillkomst och upplösning av nanobubblor

När en blandning av både små och stora kristaller är i kontakt med en lösning kan kristalltillväxten beskrivas med en process som kallas för Ostwald-mogning(13; 14). Vidare gäller att små kristaller har en högre energi på grund av att deras ytvolymförhållande är större än för större kristaller. När de små kristallerna löser upp sig i lösningen frigörs denna energi, vilket möjliggör omkristallisation på de stora kristallerna. Följaktligen försvinner de små kristallerna och på deras bekostnad växer de stora kristallerna. Bubblor kan likt Ostwald-mogning för kristaller växa på bekostnad av andra bubblor.

På liknande sätt som energifördelningsprincipen definieras för kristaller, beräknar Alheshibri m.fl. nanobubblors energiförändring, ΔG , då de koaliserar eller stiger till ytan på grund av lyftkraft, enligt

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (2.6)$$

där γ är ytspänningen och ΔA är ytskiktets areaändring för nanobubblan(1).

Bubblor är ostabila med avseende på deras storlek. Bara när gasen i bubblan är i jämvikt med gasen i lösningen beräknar Alheshibri m.fl. att bubblorna bör hålla en konstant storlek(1). Detta är svårt att uppnå på grund av Laplacetrycket, ΔP . Laplacetrycket för en nanobubbla med radien r ges av

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}. \quad (2.7)$$

Alheshibri m.fl. förklarar att detta innebär att gasens löslighet ökar med trycket och att mindre bubblor ökar lösligheten av gas i lösningen. På grund av detta kan

¹Vätska i en annan vätska, till exempel mjölk.

bubblor i en lösning endast hålla en konstant storlek om lösningen är övermättad i förhållande till det yttre trycket.

Bunkin m.fl. skriver att för att öka koncentrationen av nanobubblor kan mekanisk agitation² utnyttjas(15). Vidare förklarar de att antalet nanobubblor minskar genom filtrering.

2.2 Ljusspridning

Alla partiklar sprider ljus beroende på form och storlek men förhållandet mellan ljusspridningen och partiklarnas form kan vara väldigt komplext. För nanobubblor, som kan antas vara sfäriska, är Mie-teorin bäst lämpad då den beskriver spridningen av ljuset från en sfär(16). I Mie-teori beskrivs intensitetspridningen av

$$I(\theta, l) = \frac{I_0}{k^2 l^2} \cdot S(\theta)^2 \quad (2.8)$$

där k är ljusets vågtal, θ är vinkeln mellan spridda ljuset och inkommande ljuset och l är detektorns avstånd från spridningspunkten. $S(\theta)$ kan beskrivas av summan

$$S(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \cdot \pi_n(\cos\theta) + b_n \cdot \tau_n(\cos\theta)] \quad (2.9)$$

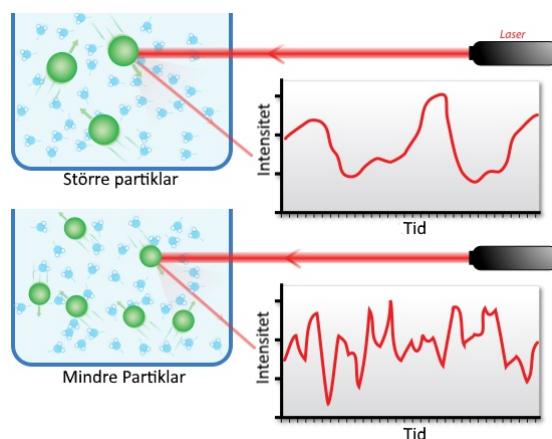
där a_n och b_n är funktioner som beror på sfärens radie medan τ_n och π_n beror på vinkeln θ ifrån ljusets ursprungliga riktning. Denna relation är komplicerad men en allmän iakttagelse är att mindre partiklar sprider mer ljus i stora vinklar än vad större partiklar gör.

Då partiklar och nanobubblor rör sig i fluiden påverkar det hur ljuset infaller mot partiklarna och då behövs en beskrivning av denna rörelse för att kunna analysera ljusspridningen. Detta görs med Brownsk rörelse som beskrevs i tidigare avsnitt. Brownsk rörelse är ett av de verktyg som behövs för att analysera datan från mätningar med fotonkorrelationspektroskopi (PCS).

PCS är en metod som i kombination med Mie-teorin och Brownsk rörelse används för att identifiera koncentrationen och storleken på partiklar i en lösning. Svanberg och Bergman beskriver att metoden går ut på att provet bestrålas med laserljus av känd våglängd, polarisation och intensitet(17). Därför mäts i detta projekt hur intensiteten från ljusspridningen varierar vid olika vinklar utifrån laserljusets infallsriktning. Då partiklarna antas röra sig med Brownsk rörelse kommer antalet partiklar samt infallsvinkeln mot partiklarna som laserljuset träffar variera över tiden och ge upphov till intensitetsvariationer. Dessa intensitetsvariationer är av två slag: de variationer som beror av vinkeln, statisk ljusspridning (på engelska *Static Light Scattering*, SLS), och de variationer som beror av tiden, dynamisk ljusspridning (på engelska *Dynamic Light Scattering*, DLS). Tillsammans med Mie-teorin erhålls både partiklarnas storlek och koncentration i provet. Figur 2.1 visar hur intensitetsvariationen påverkas av partiklars storlek när en DLS-mätning utförs.

I litteratur beskrivs PCS som en metod för att studera partiklar i lösningar, men i det här projektet är det nanobubblor som undersöks. Bunkin m.fl. har utfört PCS-mätningar på nanobubblor och de visar att nanobubblor vid PCS-mätningar beter

²Hastigt arbetad rörelse.



Figur 2.1: Ett exempel på DLS. Här kan ses hur intensiteten förväntas variera med partiklars storlek då DLS-mätningar utförs. Figur av: Mike Jones, 30 Maj 2010, CC BY-SA 3.0. Redigerad med tillstånd.

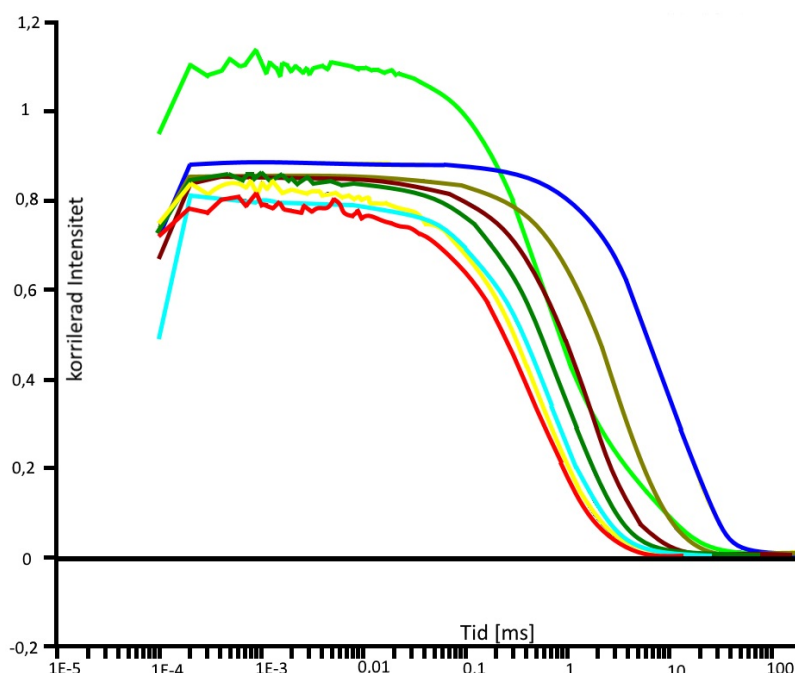
sig på samma sätt som partiklar(15). Bunkin m.fl. visar även att storleksbestämning från PCS ger samma resultat som fasmikroskopi. Detta visar tydligt att PCS kan användas till att studera både nanobubblor och partiklar och är därför en lämplig metod för detta projekt.

Eftersom nanobubblor och större bubblor kan fästa sig på ytan av kyvetterna kan både ytnanobubblor och bulknanobubblor finnas i proverna. SLS-mätningar detekterar både ytnanobubblor och bulknanobubblor och lämpar sig därmed inte för detta projekt. Det är bara bulknanobubblor som rör sig fritt i proverna och det är endast rörelser en DLS-mätning detekterar. Därmed är DLS den lämpligaste metoden för att undersöka bulknanobubblor.

Då DLS-mätningar ofta ger data som liknar brus används autokorrelering för att se hurvida det är brus eller mer regelbundna svängningar som erhålls. Idén med att autokorrelera mätdata är att för väldigt små tidsintervall är intensiteten i DLS-mätningar, som beskrivs av figur 2.1, i stort sett konstant. Detta betyder att två mätpunkter är nästintill identiska om tidsskillnaden, τ , mellan dem är väldigt liten. Autokorreleringen ger då ett mått på hur lång tid intensiteten är konstant, vilket kan relateras till de ljusspridande partiklarnas storlek. Detta hade inte gällt om ljusspridningen varit helt slumpmässig. Det autokorrelationen gör är att den tar mätpunkterna och korrelerar intensiteten, $I(t)$, för alla tider med varandra. Matematiskt uttryckt blir korrelationen

$$R(\tau) = \frac{E\left[\left(I(t) - \mu\right)\left(I(t + \tau) - \mu\right)\right]}{\sigma^2} \quad (2.10)$$

där E är förväntansvärdesfunktionen över tidsvariabeln t . μ och σ^2 är medelvärdet respektive variansen av intensiteten för hela mätdata. Då denna funktion appliceras på data från en PCS-mätning ges tydliga korrelationer för regelbundna svängningar och för rent brus fås endast brus tillbaka. Exempel på autokorrelerad data från en PCS-mätning presenteras i figur 2.2. Denna funktion gör följaktligen data från DLS mycket mer läslig än rå mätdata och från dessa korrelationskurvor fås ett starkt samband med partikelstorleken.



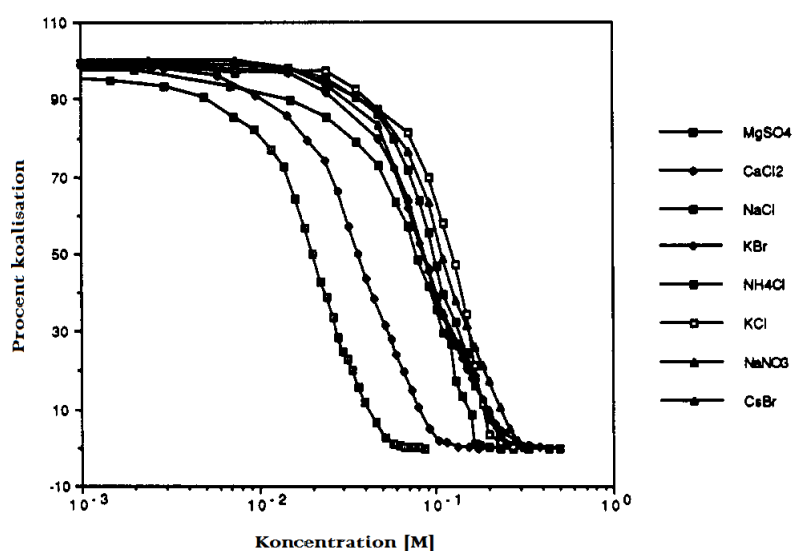
Figur 2.2: Exempel på autokorrelerad och normaliserad mätdata från en PCS/DLS-mätning. De olika linjerna representerar olika vinklar där i allmänhet en större vinkel ger att korrelationen avtar tidigare. Undantaget i denna graf är den ljusgröna linjen som motsvarar den största vinkeln och som tydligt avviker från mönstret. Denna figur är redigerad i estetiskt syfte för rapporten. Originalfiguren som skapats av mätinstrumentet återfinns i appendix B.1.

2.3 Stabilitetens effekt av salthalt, jontyp och pH

I en studie av Craig m.fl. har de undersökt hur salter påverkar hastigheten med vilken millimeterstora bubblor koaliserar(18). Studien visar att jontypen är avgörande men däremot är laddningen hos jonen inte väsentlig. De visade även att ett salt antingen reducerar hastigheten eller saknar påverkan. I tabell 2.1 finns ett flertal joner representerade. Varje jon klassas som antingen α eller β . Två α -joner alternativt två β -joner ger att jonkombinationen reducerar hastigheten, medan två joner av olika typ saknar effekt. Salterna MgSO_4 , CaCl_2 och NaCl är alla av typen $\alpha\alpha$ och ska därför enligt Craig m.fl. motverka koalisation av bubblor.

Tabell 2.1: Vid tillsats av salt ger ✓ att hastigheten med vilken bubblorna koaliserar reduceras och × att hastigheten inte påverkas. Kombinationen $\alpha\alpha$ eller $\beta\beta$ ger ✓ medan kombinationen $\alpha\beta$ och $\beta\alpha$ ger ×. Från (18), omarbetad med tillstånd.

		KATJONER				
		β	α	α	α	α
ANJONER		H^+	Mg^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	K^+
α	Cl^-	×	✓	✓	✓	✓
α	Br^-	×		✓		✓
α	NO_3^-	×		✓	✓	✓
α	SO_4^{2-}	×	✓	✓		
β	ClO_4^-	✓	×	×		



Figur 2.3: Hur andelen stora bubblor som koaliserat förändrar sig med koncentrationen av olika salter. Från (18), redigerad med tillstånd.

Craig m.fl. har även undersökt hur koncentrationen av olika salter i lösningar påverkar bubblornas stabilitet(18). Med stabilitet menas här att bubblor behåller sin ursprungliga form. Deras resultat visar att det finns ett samband mellan lösningars salthalt och bubblors stabilitet, se figur 2.3, för saltkoncentrationer mellan 0,001 M och 1 M. För låga saltkoncentrationer fås att närmare 100 % av bubblorna har koaliserat. För högre koncentrationer koaliserar allt mindre del av bubblorna.

Jin m.fl. undersökte 2007 hur nanobubblors stabilitet i vattenlösningar av α -cyklodextrin³ påverkades av saltkoncentration, pH och jonladdning(19). De undersökte bara ett salt, NaCl, och varierade pH med hjälp av HCl och NaOH. De visade

³Polysackarid av sex glukosenheter som är kovalent bundna ände mot ände.

att nanobubblor blir mer stabila i alkaliska lösningar. Med detta konstaterade de att lösningens pH-värde är av betydelse för stabiliteten hos nanobubblor.

Senare samma år publicerade Jin m.fl. en påbyggnadsartikel där de undersökte nanobubblors stabilitet för olika koncentrationer av natriumklorid i vattenlösningar med α -cyklodextrin(20). De kom fram till att både aggregation⁴ och koalisering sker men i olika utsträckningar beroende på lösningens koncentration. Deras slutsats var att aggregaten av små nanobubblor får en tätare struktur i närvaro av salt. Vid högre saltkoncentrationer koaliserade nanobubblorna efter att de aggregerat, vilket innebar att det bildades större bubblor. De fann ett koncentrationssamband för stabiliteten som liknar det för kolloidala partiklar⁵ i en vattenhaltig dispersion⁶, det vill säga mer stabilt vid lägre saltkoncentrationer och tvärtemot sambandet Craig m.fl. fann för millimeterstora bubblor. Jin m.fl. fick full stabilitet först neråt 10^{-6} M till 10^{-5} M och en övergång mellan 0,01 M och 10^{-5} M.

Studierna av Jin m.fl. visar att nanobubblornas stabilitet verkar följa samma saltkoncentrationssamband som kolloidala partiklar(19; 20). Dessa partiklar har dessutom egenskapen att de blir mer instabila i lösningar med en högre jonstyrka än i lösningar med lägre jonstyrka. Jin m.fl. har en teori om att även detta gäller för nanobubblor, vilket skulle innebära att MgSO_4 och CaCl_2 destabiliserar nanobubblor mer än NaCl . Detta eftersom NaCl består av Na^+ och Cl^- vilka båda är envärdigt laddade joner och de andra salterna innehåller tvåvärdigt laddade joner.

2.4 Kontamineringar

Armarego och Chai skriver att kontaminering av prover är ett faktum som inte går att undkomma(21). Av intresse är alltså inte huruvida prover är kontaminerade utan till vilken grad och vilken effekt detta har på mätningarna. Det finns många olika sätt för ett prov att kontamineras. De skriver att alla material ger ifrån sig lösta ämnen och partiklar, därmed kommer kontamineringar från alla material provet varit i kontakt med. De skriver vidare att ämnen inte är rena när de kommer från leverantören. När ämnen hanteras, förvaras i behållare, pippeteras etcetera tillkommer föroreningar. Både plast och glas, vilka är typiska material för labbutrustning, ger därmed ifrån sig ämnen. Glas kan exempelvis ge ifrån sig joner som kiseloxid och aluminium. Plast utsöndrar olika mjukgöringsmedel och andra tillsatssämnen.

Armarego och Chai skriver att glas kan rengöras på sådant sätt att kontamineringen minskas, men detta går inte att göra för plast(21). Därför bör vikt läggas på att undvika kontakt med plast. Vidare skriver de att damm är en kontamination som kan minimeras genom att förvara ämnena i slutna behållare. De skriver även att lösta gaser i vatten kan betraktas som kontaminationer. Då vatten är i kontakt med luft är det främst syre, kväve och koldioxid detta berör. PCS-mätningar detekterar bubblor och partiklar, men lösta gaser är integrerade i vätskan och påverkar inte mätningarna.

⁴Flera bubblor klumpar ihop sig men förblir diskreta.

⁵Ett system där ett ämne i en viss fas är finfördelat i ett annat ämne med annan fas. De kolloidala partiklarna, det vill säga den finfördelade fasen, har storleken 1 nm till 1 μm .

⁶Blandning av ämnen som inte är lösliga i varandra, utan föreligger i två eller flera faser.

3

Metod

Nedan behandlas projektets arbetsgång. Teori från avsnitt 2.4 "Kontamineringar" utmynnar i en beskrivning av metoden för rening av salter. För fullständig beskrivning av utrustningens tvättningsprocedur se appendix A. Med teori från avsnitt 2.1.3 "Tillkomst och upplösning av nanobubblor" och avsnitt 2.2 "Ljusspridning" vidareutvecklades metoden för generering samt analys av nanobubblor.

3.1 Saltrening

Reningen av salterna utfördes genom omkristallisation från saltlösningar, vilket är den vanligaste metoden för rening av solida material(21). För MgSO_4 och CaCl_2 användes liknande metoder med endast en skillnad i slutet av processen. Metoden för NaCl skiljer sig mer från de andra salternas, vilket beror på att lösligheten av NaCl i vatten inte har lika stort temperaturberoende som de övriga salterna har.

Salterna löstes upp i Milli-Q¹ som värmdes till strax över 80 °C, med undantag för NaCl som värmdes till ungefär 40 °C. Salt tillsattes under omrörning tills att de varma lösningarna var mättade. De filtrerades sedan genom en buchnertratt med ett filterpapper av typ 00H som filtrerar bort partiklar ner till en storlek på 1-2 μm .

Sugflaskorna med filtrat ställdes i en bädd av krossad is och kylades ner till cirka 5 °C så att salt kristalliserades. För NaCl tillsattes dessutom etanol i filtratet för att detta skulle ske. Etanolen var 99,7 %, spektrografiskt ren etanol som dessutom renats genom filter som filtrerar bort partiklar ner till 0,02 μm . Lösningarna med det utfällda saltet filtrerades genom ett glasfilter. Saltkristallerna stannade kvar på filtret. Kristallerna av CaCl_2 och NaCl tvättades försiktigt med etanol och kristallerna av MgSO_4 tvättades med Milli-Q. För att saltet inte skulle lösa sig igen användes små mängder Milli-Q. Slutligen torkades salterna på övertäckta urglas i en vakuumugn på 150 °C.

3.2 Provberedning

Salterna vägdes upp och löstes i Milli-Q till en koncentration på ungefär 0,3 M. Proverna blandades genom spädning i flera steg. Provernas koncentrationer kan ses i tabell 3.1. Från början bereddes sju prover per salt, för MgSO_4 och CaCl_2 utspridda mellan 0,29 M och 0,0046 M. Efter dessa mätningar bestämdes det att koncentrationsintervallet skulle förändras och koncentrationerna för NaCl är därför

¹Ultrarent vatten (resistiviteten 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) av typen Direkt-Q, UV 3, med slutfilter 0,22 μm .

Tabell 3.1: De olika koncentrationerna för vardera salt angivna i M.

Prov	MgSO ₄	CaCl ₂	NaCl
1	0,29	0,29	0,32
2	0,15	0,15	-
3	0,074	0,074	0,080
4	0,037	0,037	-
5	0,018	0,018	0,020
6	0,0092	0,0092	-
7	0,0046	0,0046	0,0050
8	0,0013	0,0013	0,0013
9	1,6 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻⁴	1,6 · 10 ⁻⁴
10	2,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻⁵

mellan 0,32 M och 2,0·10⁻⁵ M. Det gjordes även tre ytterligare mätningar på MgSO₄ och CaCl₂ för att matcha de lägre koncentrationerna hos NaCl.

Lösningarna trycksattes med tre bar, vilket gjordes för att provlösningarna skulle bli övermättade på luft som diffunderat ner i vätskan på grund av övertrycket. Proverna bereddes ett åt gången för att förhindra att övermättningen av luft skulle avta innan beredningen av nästa prov. Två milliliter av provlösningen pippeterades upp i provkyvetten, som var ett sju centimeter långt provrör med ytterdiametern en centimeter. Bubblor genererades sedan direkt i kyvetten genom att använda en höghastighetsomrörare². Omröraren kördes på lägsta effekt, cirka 8000 varv per minut, i tio sekunder. Mellan beredningen av varje enskilt prov torkades omrörarens utsida torr med labbservetter och insidan av omröraren blåstes fri från vattendroppar med hjälp av tryckluft. För att förhindra slitage på omröraren vars rotor hade en tendens att repa statorn började några droppar Milli-Q sprutas in under en packning på rotorn. Detta gjordes i samband med att koncentrationsintervallet förändrades, det vill säga för alla prov med NaCl och prov åtta till tio för MgSO₄ och CaCl₂.

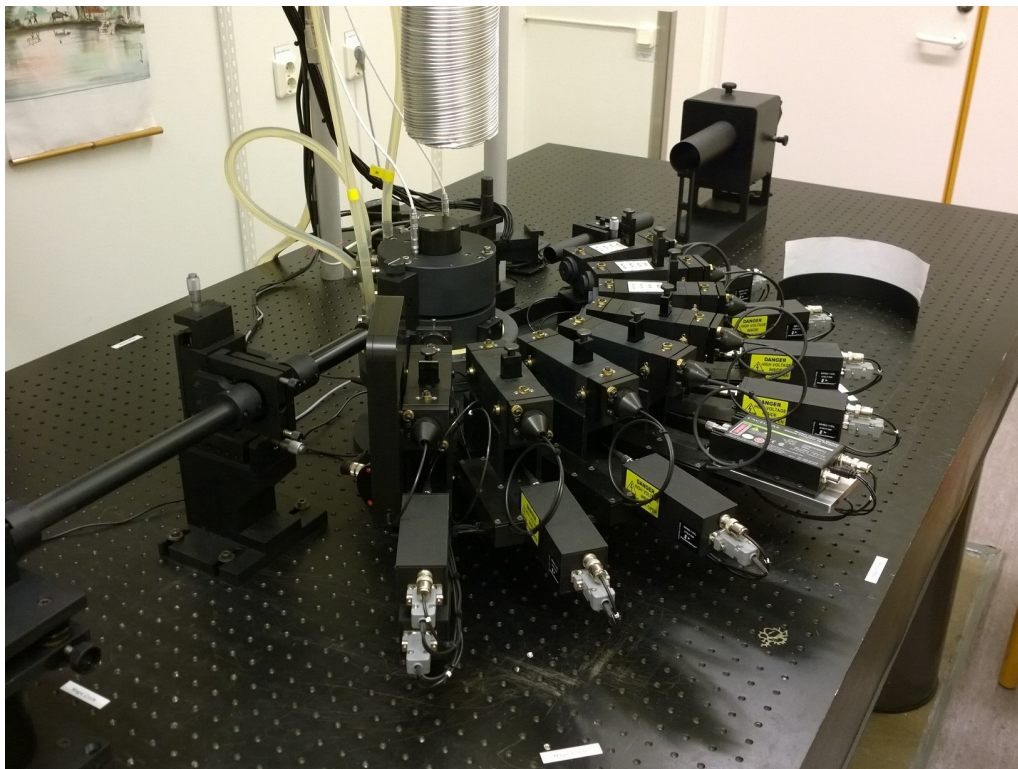
Efter att bubblor genererats i kyvetten förslöts denna med ett lock av silikon för att förhindra damm i provet. Slutligen fick kyvetten stå i en timme innan första mätningen. Detta för att de allra största bubblorna skulle lyfta till ytan och spricka.

Alla prov gjordes i två uppsättningar, men av samma saltlösningar. Då det är väldigt viktigt att provlösningen är så övermättad som möjligt gjordes inte de två provdubletterna direkt efter varandra. Istället bereddes först en provkyvett vardera av alla salthalter innan dubletterna gjordes. Mellan beredningen av det första och det andra av de identiska proverna stod provlösningarna under tryck för att se till att de var övermättade med luft igen.

²Wiggen Hauser D 130 Handheld Homogenizer.

3.3 Mätning av prover

Mätningarna utfördes med PCS i ett tempererat rum vid 20°C. Detta projektets utrustning kan ses i figur 3.1. Utrustningen har laserljus med våglängden 532 nm och åtta detektorer vid vinklar mellan 29° och 148°, jämnt utspridda med 17° mellan alla detektorer. Innan mätningen startades angavs viskositet och brytningsindex för respektive prov. För låga koncentrationer, under 0,03 M, antogs proverna ha samma viskositet och brytningsindex som vatten, vilket fanns färdiginlagt i datorprogrammet. För de högre koncentrationerna användes litteraturdata vid 20°C, se tabell 3.2.



Figur 3.1: Labbutrustningen. Provet står i den cylindriska behållaren i mitten av figuren. Laserstrålen färdas genom det långa svarta röret till vänster i figuren. När laserstrålen träffar provet sprids ljuset och dess intensitet mäts i åtta olika punkter av detektorer som är utspridda runt provhållaren. Detektorerna är fördelade vid vinklar mellan 29° och 148° från laserstrålens ursprungliga färdriktning.

Alla prover mättes första gången ungefär en timme efter att bubblorna genererats. Magnesiumsulfat var den första serien att mätas och dessa prover mättes, utöver startmätningen, fem gånger: efter fem timmar, en dag, två, tre och sex dagar. De andra salterna, samt de kompletterande proverna för magnesiumsulfat, mättes utöver startmätningen efter tre och sex dagar. Varje prov mättes i nio minuter, uppdelat i tre separata delmätningar efter varandra.

Som referens mättes även tre prover med endast Milli-Q, utan generering av nanobubblor. För att minimera eventuellt naturligt förekommande nanobubblor användes ett filter som filtrerar bort bubblor och partiklar större än 0,02 μm . Vattnet

Tabell 3.2: Viskositet och brytningsindex vid 20°C för de provlösningar med koncentrationer över 0,03 M.

Provlösning	Viskositet [mPa·s]	Brytningsindex
MgSO ₄ 1	1,249	1,3411
MgSO ₄ 2	1,112	1,3371
MgSO ₄ 3	1,054	1,335
MgSO ₄ 4	1,025	1,334
CaCl ₂ 1	1,078	1,3402
CaCl ₂ 2	1,050	1,3378
CaCl ₂ 3	1,028	1,3354
CaCl ₂ 4	1,015	1,3342
NaCl 1	1,036	1,3365
NaCl 3	1,011	1,3339

filtrerades två gånger och mätningarna utfördes endast en gång per prov.

Slutligen mättes pH med hjälp av en digital pH-meter. Detta gjordes på lösningarna som hade de lägsta respektive högsta saltkoncentrationerna, det vill säga cirka 0,3 M och $2,0 \cdot 10^{-5}$ M.

3.4 Bearbetning av data

Efter varje PCS-mätning erhöles normaliserade intensitetskorrelationsfunktioner, en funktion för varje detektor, det vill säga för varje mätvinkel. Varje delmätning gav en sådan uppsättning funktioner. Dessutom erhöles funktionerna som medelvärden av de tre delmätningarna. Med hjälp av den tillhörande programvaran skapades storleksfördelningar för de ljusspridande bubblorna utifrån intensitetskorrelationsfunktionerna. Detta gjordes endast för några enstaka prover för att kontrollera att storleksfördelningarna var ungefär likadana. Utifrån storleksfördelningarna valdes detektorerna vid de fyra största vinklarna för att användas under den senare analysen. Detektorerna placerade vid mindre vinklar analyserades inte då dessa i de flesta fall främst dektekterar stora bubblor.

Den andra viktiga rådatan som erhöles av PCS-mätningarna var intensiteterna. Dessa anges i kHz och är ett mått på hur många fotoner som detekteras per sekund. Intensiteterna angavs separat för varje detektor, men som ett medelvärde av de tre delmätningarna. Intensiteterna är direkt kopplade till antalet nanobubblor och användes därför till att studera och jämföra stabiliteten, det vill säga hur halten nanobubblor varierade över tid och mellan olika prover. För att analysera och presentera resultatet användes MATLAB, med vilket det skapades figurer och gjordes beräkningar på standardavvikelser.

4

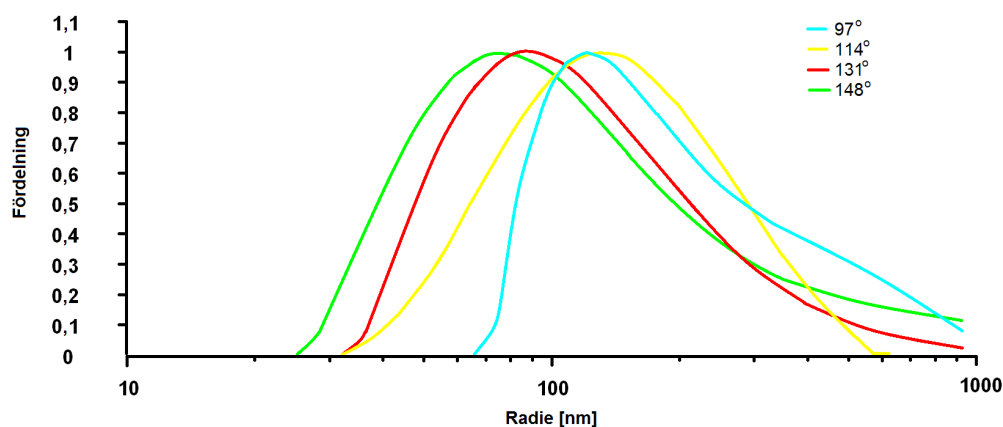
Resultat

Den rådata som används för storleksbestämningen är de normaliserade intensitetskorrelationsfunktionerna. Ett exempel på hur dessa ser ut gavs i avsnitt 2.2 "Ljusspridning", figur 2.2. Utöver exempel från storleksbestämningen redovisas nedan intensitetens variationer för saltkoncentration och tid. Intensiteten är proportionell mot antal nanobubblor. Nedan presenteras ett urval figurer, fler figurer kan ses i appendix B. Figurerna presenterar medelvärdet av intensiteten för de fyra detektorerna vid olika vinklar och de två uppsättningarna prover. Standardavvikelsen är illustrerad i form av felstaplar för varje mätpunkt. Följaktligen motvarar höga staplar att standardavvikelsen är stor och låga staplar att standardavvikelsen är liten.

Referensmätningarna av Milli-Q ger intensiteter mellan 0,8 kHz och 1,2 kHz. Variationen gäller både för olika prov och olika detektorer. Detta är alltså bakgrundsintensiteten, det vill säga med vilken intensitet vattenmolekylerna sprider ljus. Vid intensiteter under 1,2 kHz går det inte att anta att intensiteten är orsakad av nanobubblor.

4.1 Storleksbestämning

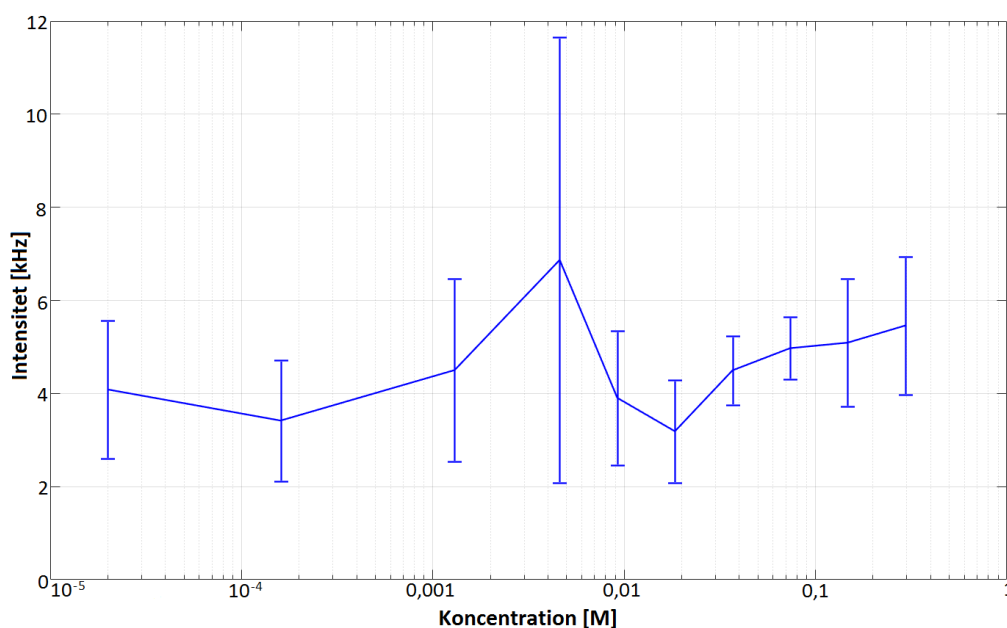
En representativ figur för de detekterade bubblornas storleksfördelning presenteras i figur 4.1, där radien är angiven i nanometer. Figuren visar resultatet av mjukvarans storleksbestämning för ett prov av 0,29 M magnesiumsulfat. För detektorerna vid 131° och 148° erhålls motsvarande kurvors toppar vid 90 nm respektive 80 nm. För detektorerna vid 97° och 114° sammanfaller kurvornas toppar vid cirka 150 nm. Kurvorna för 97° och 148° är något utdragna i högerled vilket tyder på att flera storlekar av bubblor detekterats vid dessa vinklar.



Figur 4.1: Exempel på storleksfördelning; gjord från mätning av 0,29 M MgSO_4 . De fyra detektorerna motsvaras av varsin färg. Originalfiguren som skapats av mätinstrumentet kan ses i appendix B.1.

4.2 Startintensitet

Startintensiteterna som funktion av saltkoncentration för magnesiumsulfat presenteras i figur 4.2. Grafen följer inte någon speciell trend. De höga felstaplarna visar att standardavvikelse är stora, vilket innebär att det är stora variationer i startintensitet för likadana prover. Vid analys av datan innan beräkning av medelvärdet kunde det konstateras att intensiteterna generellt var lägre för den andra uppsättningen prover. För de övriga salterna se appendix B.2.



Figur 4.2: Startintensitet som funktion av koncentration MgSO_4 .

4.3 Intensitetsförändring över tid

För att undersöka antalet nanobubblor som över tid försvinner från saltlösningarna har intensiteten för magnesiumsulfat uppmätts under en veckas tid. I figur 4.3 återfinns graferna för de sex högsta koncentrationerna av saltet. Generellt följer graferna trenden att den initiala intensiteten är högst och att intensiteten därefter avtar för varje ny mätning. Dessutom avtar intensiteten snabbast för de första mätvärdena och långsammare för efterkommande mätvärden mellan de flesta punkterna i graferna. Tredje mätpunkten för graf B är bortplockad då den hade medelintensiteten 36,2 kHz och standardavvikelsen 24 kHz. För de resterande koncentrationerna återfinns motsvarande grafer i figur B.5 i appendix B.3. I samma appendix återfinns även motsvarande figurer för de andra salterna.

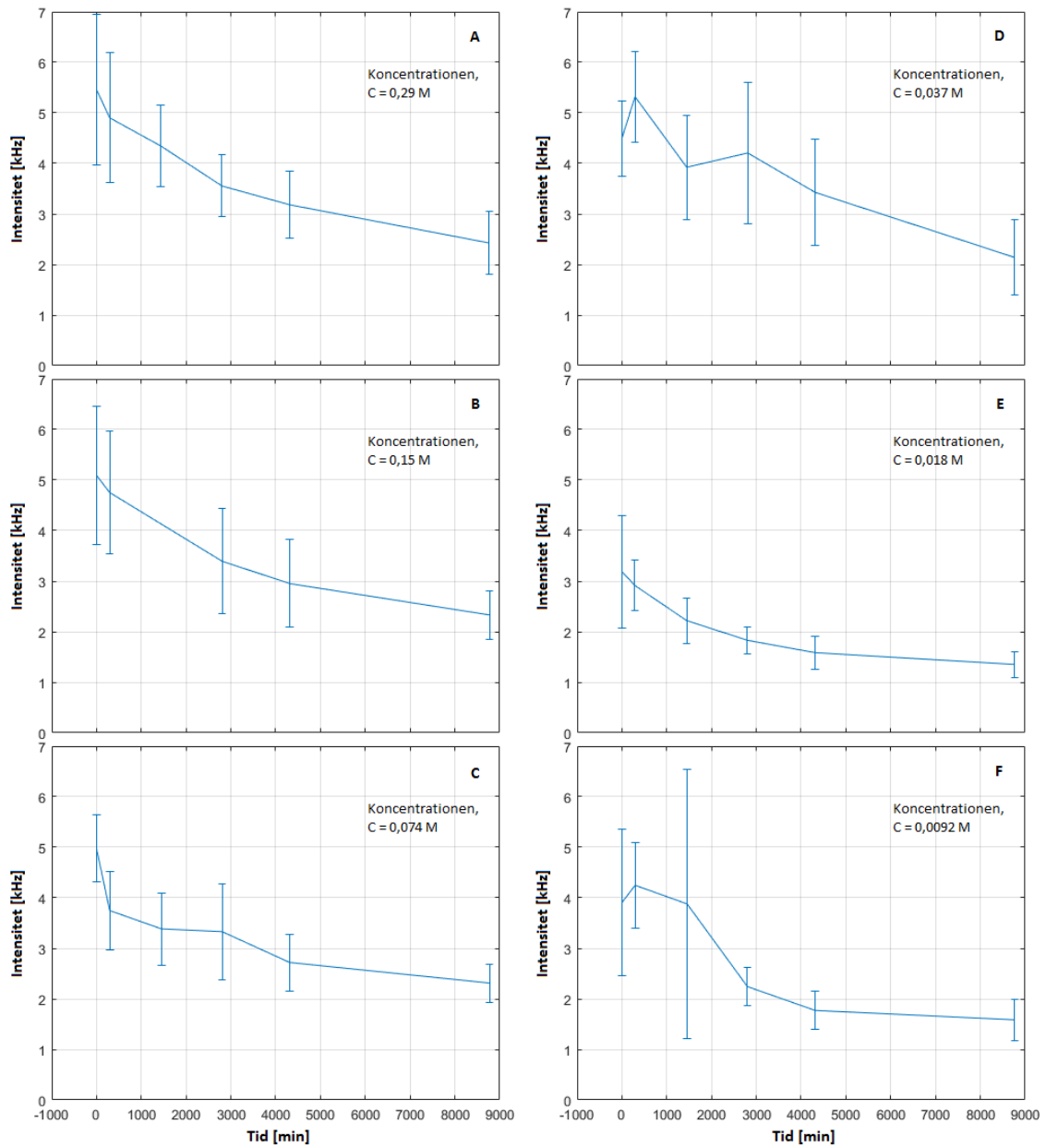
4.4 Salthalternas betydelse för stabiliteten

Projektets målsättning var att utreda om det finns ett tydligt samband mellan nanobubblors stabilitet och saltkoncentration. Det resultat som åskådliggör detta är hur andelen nanobubblor som bevarats i saltlösningarna efter en viss tid beror av koncentrationen av saltet. Andelen nanobubblor i saltlösningarna efter tre och sex dygn återfinns för MgSO_4 i figur 4.4 och för CaCl_2 i figur 4.5. För NaCl erhålls istället den relativa intensiteten efter tre och sju dygn, se figur 4.6. I figur 4.4 är grafen efter tre dygn redigerad i den andra mätpunkten. Detektorn vid den största vinkeln hade intensiteten 59,405 kHz för provet från den andra provuppsättningen. Detta värde är ersatt av medelvärdet av de andra tre detektorerna i samma uppsättning. Detta då värdet skiljde sig avsevärt från de andra intensiteterna från samma prov och alla intensiteter från den första provuppsättningen.

Tiden mellan första mätningen och efterföljande mätningar varierar med några minuter för de olika kyvetterna av samma serie. De små tidsfluktationernas påverkan på intensiteten antas i dessa tidsintervall vara försumbar i jämförelse med tidsförloppen mellan mätningarna som var på flera dygn. Graferna är normerade med avseende på startintensiteten för motsvarande saltkoncentration.

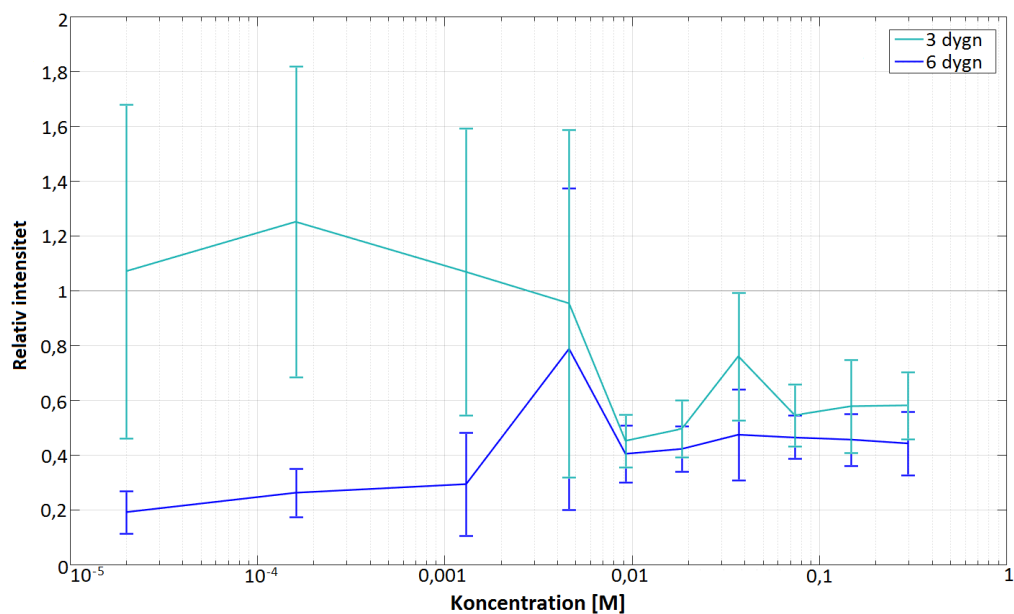
I figurerna 4.4-4.6 är startintensiteten markerad vid värdet ett. Värdet större än detta innebär att antalet nanobubblor har ökat sedan genereringen, medan värdet under betyder att antalet har reducerats. För MgSO_4 har intensiteten för de tre lägsta salthalterna ökat efter tre dygn och efter sex dygn har de minskat drastiskt. För de andra salterna finns en mätpunkt vardera där antalet nanobubblor ökat sedan genereringen. För alla salter finns också standardavvikelser som tyder på ökad intensitet.

Kurvorna för de olika salterna i figurerna 4.4-4.6 skiljer sig mycket åt gentemot varandra. Jämfört med intensiteten given direkt efter genereringen varierar den relativa intensiteten mycket för de olika salterna och olika salthalter. Däremot verkar kurvorna för de två tidpunkterna följa varandra inom ett salt. För NaCl har den relativa intensiteten minskat med ungefär lika mycket för alla saltkoncentrationer, med ett undantag där intensiteten istället ökat. För de andra salterna verkar kurvorna följa varandra för alla saltkoncentrationer förutom från de kompletterande

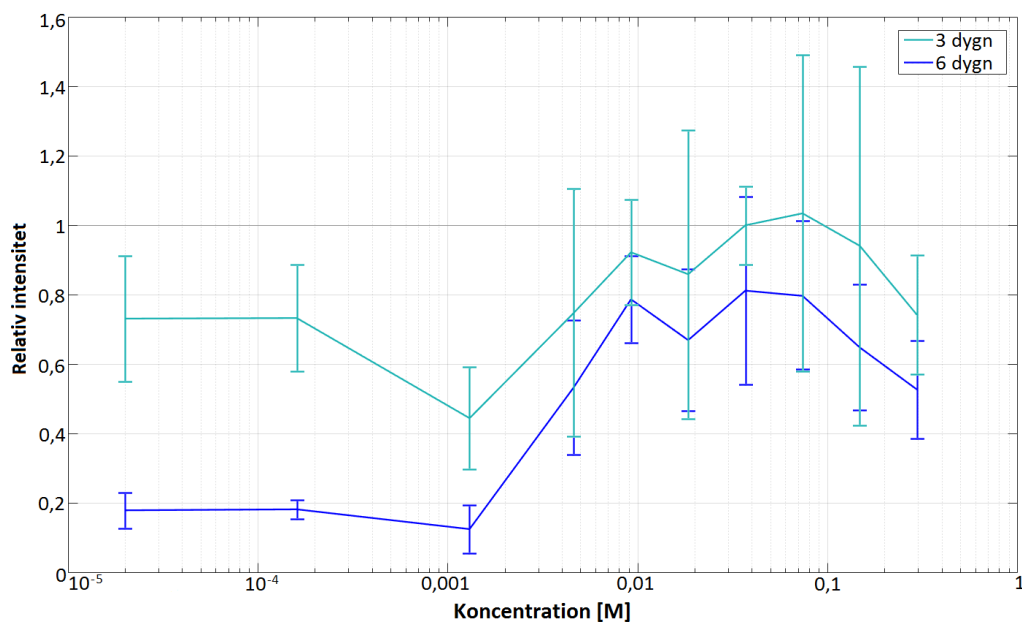


Figur 4.3: Intensitetsförändring för olika saltkoncentrationer MgSO_4 . Tredje mätningen för graf B är bortplockad då den hade medelintensiteten 36,2 kHz med standardavvikelsen 24 kHz.

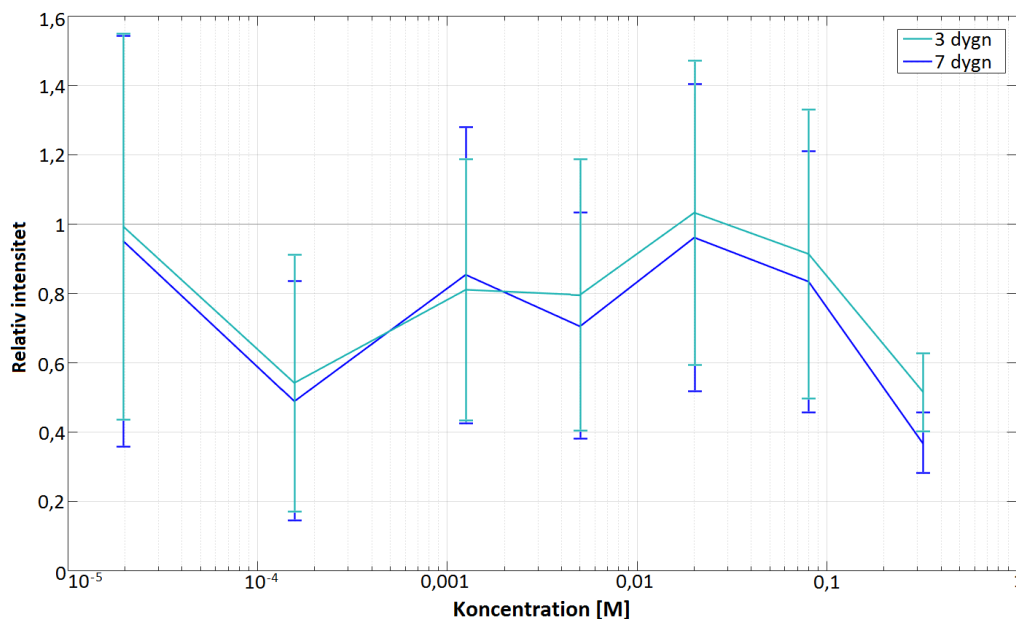
mätningarna.



Figur 4.4: Relativ intensitet efter tre och sex dygn för olika saltkoncentrationer MgSO_4 . För grafen efter tre dygn är den andra mätpunkten redigerad. Detektorn vid den största vinkeln för andra uppsättningen hade intensiteten 59,405 kHz. Detta värde är ersatt av medelvärdet för de andra tre detektorerna i samma uppsättning.



Figur 4.5: Relativ intensitet efter tre och sex dygn för olika saltkoncentrationer CaCl_2 .



Figur 4.6: Relativ intensitet efter tre och sju dygn för olika saltkoncentrationer NaCl.

4.5 Vätepotential, pH-värde

Saltlösningarnas pH-värde för de lägsta och högsta saltkoncentrationerna presenteras i tabell 4.1. De högre saltkoncentrationerna har pH-värden runt fem, där CaCl_2 har lägst pH-värde och NaCl har högst. Skillnaden mellan de olika salternas pH-värden är relativt liten för de högre saltkoncentrationerna, där det skiljer som mest 0,75 mellan salterna. För de lägre saltkoncentrationerna är skillnaden mellan salterna betydligt större, där pH-värdet för NaCl är 2,32 högre än MgSO_4 och 2,19 högre än CaCl_2 .

Tabell 4.1: Lösningarnas pH-värde för den lägsta och högsta koncentrationen av respektive salt.

	pH vid den högsta saltkoncentrationen	pH vid den lägsta saltkoncentrationen
MgSO_4	4,94	6,29
CaCl_2	4,62	6,42
NaCl	5,37	8,61

5

Diskussion

Genom att studera avsnitt 4.2 "Startintensitet" kan det konstateras att den initiala intensiteten, det vill säga startkoncentrationen nanobubblor, inte är konstant. Det är inte heller möjligt att se något samband mellan startintensiteten och saltkoncentrationen. Utöver stor skillnad mellan mätpunkterna, visar standardavvikelsen att det oftast är stor skillnad i intensitet för prover med samma koncentration. I detta projekt går det därför inte att utesluta den initiala koncentrationen nanobubblor som orsakande faktor till nanobubblornas stabilitet. Startintensiteten kan därmed ha bidragit till osäkerhet vid de senare resultaten.

Startintensiteten är direkt beroende av metoden för generering av nanobubblor. Det finns flera olika faktorer som kan ha bidragit till genereringsmetodens varierande resultat. Vi tror att den främsta orsaken är höghastighetsomröraren, då denna inte klarade av att upprätthålla en konstant rotationshastighet. Även ojämn trycksättning av proverna och den mänskliga faktorn kan ha haft inverkan, men vi antar emellertid att dessa inte har haft lika stor påverkan som omröraren. De stora variationerna i startkoncentration nanobubblor gör det därmed högst nödvändigt att utveckla en säkrare genereringsmetod innan undersökningar om nanobubblors egenskaper fortsätter.

Från resultatet i avsnitt 4.3 "Intensitetsförändring över tid" fås att intensiteten minskar med tiden. Det kan vara enligt ett exponentiellt avtagande samband, men det finns för stora osäkerheter i resultaten för att kunna dra den slutsatsen. Ett exponentiellt avtagande hade emellertid stämt bra överens med vår hypotes om att antalet nanobubblor minskar genom att de koaliserar alternativt aggregerar och flyter upp till ytan och spricker. Detta då om det finns få nanobubblor i provet sker färre kollisioner sinsemellan bubblorna, vilket bidrar till att färre bubblor koaliserar samt aggregerar. På samma sätt kommer ett prov med många nanobubblor innebära att större andel av bubblorna kolliderar.

Vid betraktande av figurerna 4.4-4.6 kan vi direkt konstatera att inget tydligt samband mellan stabiliteten och saltkoncentration kan fastställas och det gäller för samtliga tre salter. Detta strider mot både det resultat som erhöles av Craig m.fl. och Jin m.fl. vilka hittade tydliga, om än helt olika, samband mellan stabiliteten och saltkoncentrationen (18; 19; 20). Dock kan det fortfarande finnas ett svagt samband, men att vi på grund av för stora osäkerheter i våra resultat inte kan urskilja det. Vi kan därmed konstatera att även om vi inte kan se ett tydligt samband mellan nanobubblornas stabilitet och saltkoncentrationen, kan vi inte heller dra slutsatsen att ett sådant samband saknas.

5.1 Generering och startintensitet

I detta projekt användes PCS vilken inte kan skilja på bubblor och partiklar. Detta gör att saltreningen är väldigt viktig för att kunna få tolkningsbara resultat. För att minska sannolikheten för föroreningar i proverna har endast glasutrustning använts, som har rengjorts enligt projektets tvättningsprocedur. Salterna levererades i plastbehållare och utifrån avsnitt 2.4 "Kontamineringar" är det högst troligt att plastbehållare förorenar produkten. Vi vet också att de flesta ämnen inte är helt rena från tillverkningen och det är därför vi valde att rena salterna innan mätningarna.

Vi tror att vår noggrannhet har gett effekt. Till exempel har vi kunnat se att intensiteten minskar med tiden, vilket inte borde kunna ske om det var partiklar istället för bubblor då dessa inte kan degenerera. Mer troligt är att kontamineringar skulle ge en blandning av partiklar och nanobubblor. Då det verkar som att intensiteten efter tid sjunker ner mot den uppmätta bakgrundsintensiteten, indikerar detta att det inte finns partiklar i lösningen. Partiklar hade gjort att intensiteten närmade sig ett högre tal. Vi litar därför på att våra mätningar visar nanobubblor och inte föroreningar. Vi är också medvetna om att det kan ha hamnat enstaka dammkorn i proverna under beredningen och vi tror att dessa ibland kan vara orsaken till vissa av de avvikande provresultaten. Från storleksbestämningen har vi också fått resultat som pekar på att det är nanobubblor vi ser. Detta eftersom vi för de valda detekterarna får en diameter från ungefär 150 nm till 400 nm, vilket överensstämmer med tidigare studier(3).

Som tidigare nämnts har startintensiteten inte varit konstant, de flesta värden varierar inom intervallet 3-20 kHz. Vissa värden har betraktas som extra avvikande, exempelvis 1,544 kHz och 60,68 kHz. Genereringsmetoden har därmed gett oerhört olika resultat även om den har varit i stort sett likadan för alla prover. Den enda skillnaden i metoden är att det innan genereringen av vissa prover tillsattes några droppar Milli-Q under en packning på höghastighetsomrörarens rotor. Detta gjordes för att det upptäckts repor på statorn samt att rotorn saktade ner under drift. Även för NaCl, där alla prov bereddades efter metodförändringen, är startintensiteten mycket varierande.

För att kunna anta att det bara är saltkoncentrationen som påverkar stabiliteten skulle den initiala intensiteten behöva vara nästan konstant för alla prover. Förhoppningen var att detta skulle ske som en följd av att alltid använda samma metod. Något som självklart skapar mindre variationer är den mänskliga faktorn. Till exempel finns det en viss felmarginal vid användandet av höghastighetsomröraren eftersom vi var tvungna att manuellt starta och stänga av omröraren. Att vi varit fyra personer som turats om att bereda och generera proverna kan också ha bidragit till mindre skiljaktigheter. Trots att vi följt samma metod kan det vara möjligt att vi utfört vissa moment något olika.

Som tidigare nämnt tror vi att det är höghastighetsomröraren som har haft störst påverkan på de varierande startintensiteterna. Under projektets gång har vi uppmärksammat att den inte håller en konstant rotationshastighet under användandet i tio sekunder. Vi tror att den börjar vid samma hastighet, men dess hastighetsförändring är skiftande. För det mesta retarderar den, många gånger accelererar den och ibland hinner den med att både öka och sjunka i hastighet.

Något som också kan ha bidragit till variation i startintensitet är behandlingen av proverna. Då den andra uppsättningen prover bereddes hade tryckbehållarna redan öppnats en gång, ungefär två timmar tidigare. Eftersom provburkarna ställdes tillbaka i tryckbehållarna direkt efter provberedningen, och eftersom denna bara tog drygt en minut, troddes detta inte kunna påverka övermättningen av luft i saltlösningarna. Då vi uppmärksammat att startintensiteterna från den andra provuppsättningen generellt är lägre än från den första uppsättningen prover tror vi att den korta stunden utan övertryck trots allt kan ha bidragit till färre genererade nanobubblor.

5.2 Stabilitet och saltkoncentrationer

Som vi tidigare har konstaterat minskar antalet nanobubblor med tiden. För de flesta koncentrationer och salter, se figur 4.3 och appendix B.3, sker ett större avtagande av intensitet i början och ett långsammare avtagande mellan de senare mätningarna. Detta går bra ihop med hur vi tror att halten nanobubblor minskar i lösningen, att nanobubblorna koaliseras alternativt aggregerar och flyter upp till ytan och spricker. Att intensiteten ibland ökar i början kan bero på att mindre bubblor har koaliserat och bildat färre men större bubblor. Detta då stora nanobubblor bidrar mer till intensiteten än flera mindre nanobubblor gör.

Vi har redan fastställt att vi inte kan urskilja något samband mellan stabiliteten och saltkoncentrationen. Vid betraktande av MgSO_4 i figur 4.4 och CaCl_2 i figur 4.5 ser det ut att för varje saltkoncentration vara ett lika stort avtagande av den relativa intensiteten mellan tre och sex dygn, med undantag för de kompletterande mätningarna. Det jämna avtagandet av den relativa intensiteten kan även förklaras som att kurvan för sex dygn skuggar kurvan för tre dygn. För NaCl , se figur 4.6, verkar detta gälla för nästan alla koncentrationer. Detta i sin tur skulle kunna innebära två skilda saker. Antingen att den initiala intensiteten har mindre betydelse än enligt tidigare resonemang. Hade startintensiteten haft stor betydelse borde den relativa intensiteten avtagit mer vid höga startkoncentrationer nanobubblor och mindre för låga koncentrationer. Det skulle också kunna innebära att saltkoncentrationen har minimal påverkan på till vilken grad saltet destabiliserar nanobubblorna. Om salthalten hade haft stor betydelse så skulle andelen nanobubblor försvinna mycket snabbare för vissa salthalter. Vilken av dessa anledningar som är mest trolig går inte att säga. Eftersom standardavvikelserna dessutom för det mesta är väldigt stora går det rimligtvis inte att dra några slutsatser alls.

Craig m.fl. har fått resultat som starkt pekar på att stabiliteten hos millimeterstora bubblor påverkas av lösningarnas saltkoncentration(18). Enligt deras studie minskar bubblornas stabilitet när saltkoncentrationen minskar. De fick ett omslag i stabiliteten vid saltkoncentrationer på ungefär 0,01 M till 0,2 M. Eftersom vår första hypotes var att få ett liknande resultat som Craig m.fl. valde vi saltkoncentrationer efter deras studie.

Efter att ha analyserat resultaten från de första mätningarna kunde vi inte se något koncentrationsberoende alls, förutom möjligtvis en något ökad stabilitet vid lägre koncentrationer. Detta är i motsats till resultatet av Craig m.fl. men bättre överensstämmande med resultatet av Jin m.fl. och med vad som gäller för kolloidala

partiklar(18; 19; 20). Jin m.fl. påvisade en övergång i stabiliteten mellan 0,01 M och 10^{-5} M. Vi valde därför att ändra koncentrationsintervallet, dels på grund av anledningen ovan, men ytterligare en bidragade faktor var teorin av Jin m.fl. gällande jontyper. De undersökte natriumklorid vilket är ett salt av envärdigt laddade joner. Deras teori leder till att envärda och tvåvärda joner bör undersökas mot varandra eftersom tvåvärda joner destabiliserar kolloidala partiklar mer än envärda joner, vilket de trodde skulle kunna gälla även för nanobubblor. Detta leder till övergången för tvåvärda joner skulle kunna förväntas ske vid ännu lägre koncentrationer än för envärda joner, det vill säga vid lägre koncentrationer än för de vi först valde att undersöka.

Utöver ovannämnda anledningar att studera lägre salthalter är det även av större teknisk relevans vad gäller applikationsmöjligheter. Detta då salter som förekommer naturligt i exempelvis kranvatten är av betydligt lägre saltkoncentrationer än vårt första koncentrationsintervall.

Jin m.fl. visade även att nanobubblor blir mer stabila i alkaliska lösningar(19; 20). Då pH-värdena skilde sig mellan de olika salterna i vårt projekt kan alltså även detta ha påverkat stabiliteten hos nanobubblorna. Men för att kunna säga något mer om hur pH-värdena påverkat stabiliteten i våra försök behövs en vidare undersökning av detta.

5.3 Fortsatta undersökningar

Som tidigare nämnt skulle det här projektet behövt en bättre metod för genereringen av nanobubblor, då vår metod har visat sig vara ytterst opålitlig. Metoden bör generera en konstant mängd nanobubblor så att den initiala halten av dem kan uteslutas som kausal faktor. För detta behövs först en studie om vilka faktorer som har betydelse för nanobubblors uppkomst. En sådan studie skulle sedan kunna ligga till grund för utvecklandet av en stabil genereringsmetod, vilket i sin tur skulle förenkla fortsatta undersökningar av nanobubblors egenskaper.

I en vidare studie tycker vi att det vore intressant att undersöka hur tryck, pH, saltkoncentration och olika former av mekanisk agitation påverkar nanobubblors uppkomst. Dessa är faktorer som i detta projekt kan ha påverkat mängden genererade nanobubblor. Vi har inte någon tydlig data på hur de möjliga faktorerna relaterar till varandra och halten bildade nanobubblor. Olika former av mekanisk agitation som vi tycker vore intressanta att testa är kraftig omrörning, snabba tryckförändringar, vibrationer och ultraljud.

För vidare undersökningar av saltlösningars påverkan på nanobubblor är ett möjligt första steg att göra en djupare undersökning av ett salt. För saltet som då undersöks skulle det vara intressant med ett bredare koncentrationsintervall. Detta då det tydligare skulle kunna visa ett eventuellt samband mellan stabilitet och koncentration. Dessutom borde fler uppsättningar prov beredas för varje koncentration, med förhoppningen att minska standardavvikelseerna.

6

Slutsats

Huvudsakliga syftet med detta projekt har varit att utreda om det finns ett tydligt samband mellan luftfyllda bulknanobubblors stabilitet och koncentration salt i vattenlösningar. Den slutsats som kan dras är att inget tydligt samband finns. Stora osäkerheter i resultaten gör dock att det inte går att utesluta svaga samband.

Då nanobubblorna mättes under en veckas tid noterades att mängden nanobubblor minskar med tiden. Det finns indikationer som pekar på att antalet nanobubblor avtar exponentiellt. Dessutom kan det konstateras att den initiala halten nanobubblor varierade stort i olika prover. Skillnaderna gör att den initiala koncentrationen nanobubblor inte kan uteslutas som en påverkande faktor för stabiliteten hos nanobubblor i olika saltlösningar.

Vid betraktande av hur mängden nanobubblor förändrats från att de först genererats till efterkommande dygn kan ingen relation urskiljas. Vid jämförelse mellan tre dygn och några dygn senare finns en korrelation; förändringen av andelen nanobubblor som försvunnit ur lösningen är nästan lika stor för varje enskild saltkoncentration. Detta kan vara ett svagt tecken på att saltkoncentrationen inte påverkar nanobubblornas stabilitet.

Trots att vårt resultat pekar på att nanobubblors stabilitet och saltkoncentration är oberoende av varandra kan det som tidigare nämnt finnas ett svagt beroende mellan dem. För att kunna fastställa detta behövs vidare undersökningar, där osäkerheten i resultaten är mindre. Vi tror att den största bidragande faktorn till våra otillförlitliga resultat är stora variationer i startkoncentration nanobubblor, vilket i sin tur beror på en bristande genereringsmetod. För framtida undersökningar föreslås därför att först utveckla en stabil genereringsmetod. Det kan även vara av värde att göra fler mätningar för fler tidpunkter.

Litteraturförteckning

- [1] M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin och V. S. J. Craig. A history of nanobubbles. *Langmuir*, sep 2016. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02489.
- [2] P. S. Epstein och M. S. Plesset. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *Journal of Chemical Physics*, 18(11):1505–1509, 1950.
- [3] J. Y. Kim, M. G. Song och J. D. Kim. Zeta potential of nanobubbles generated by ultrasonication in aqueous alkyl polyglycoside solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 223(2):285–291, 2000. DOI: 10.1006/jcis.1999.6663.
- [4] Brownsk rörelse. Nationalencyklopedin. Tillgänglig från: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/browsk-rörelse> (hämtad 2017-05-02).
- [5] D. Chowdhury. 100 years of einstein’s theory of brownian motion: from pollen grains to protein trains - 1. *Resonance*, sidor 63–78, sep 2005.
- [6] D. Jia, J. Hamilton, L. M. Zaman och A. Goonewardene. The time, size, viscosity, and temperature dependence of the brownian motion of polystyrene microspheres. *American Journal of Physics*, 75(2):111–115, okt 2007. DOI: 10.1119/1.2386163.
- [7] J. Luczka, P. Talkner och P. Hänggi. Diffusion of brownian particles governed by fluctuating friction. *Physica A: statistical mechanics and its applications*, 278:18–31, jan 2000.
- [8] C. Fang, H. Ko, C. Yang, Y. Lu och I. Hwang. Nucleation processes of nanobubbles at a solid/water interface. *Scientific Reports*, 6(24651), 2016. DOI:10.1038/srep24651.
- [9] N. F. Bunkin, B. W. Ninham, P. S. Ignatiev, V. A. Kozlov, A. V. Shkirin och A. V. Starosvetskij. Long-living nanobubbles of dissolved gas in aqueous solutions of salts and erythrocyte suspensions. *Journal of Biophotonics*, 4:3:150–164, 2011. DOI: 10.1002/jbio.201000093.
- [10] M. Li, L. Tonggu, X. Zhan, T. L. Mega och L. Wang. Cryo-em visualization of nanobubbles in aqueous solutions. *Langmuir*, 32:11111–11115, 2016. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00261.
- [11] H. Kobayashi, M. Kashiwa S. Maeda och T. Fujita. Measurements of ultrafine bubbles using different types of particle size measuring instruments. *SPIE. digital library*, 9232, aug 2014. DOI: 10.1117/12.2064638.

- [12] H. Kobayashi, M. Kashiwa S. Maeda och T. Fujita. Measurement and identification of ultrafine bubbles by resonant mass measurement method. *SPIE. digital library*, 9232, aug 2014. DOI: 10.1117/12.2064811.
- [13] R. Rennie. *A Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press, sjunde utgåvan, 2016.
- [14] C. Cleveland. *Dictionary of Energy*. Elsevier Science & Technology Books, andra utgåvan, 2014.
- [15] N. F. Bunkin, A. V. Shkirin och N. V. Suyazov. Formation and dynamics of ion-stabilized gas nanobubble phase in the bulk of aqueous nacl solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 120:1291–1303, feb 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11103.
- [16] K. Tsutsui och T. Kato. Particle size analysis using continuous-angle laser light scattering. *Scattering, International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 5:3:257–265, 1999. DOI: 10.1080/10236669908009741.
- [17] C. Svanberg och R. Bergman. Photon correlation spectroscopy, sep 2016. Tillgänglig från: http://people.alfred.edu/~giesche/Equipment_files/PCS_theory.pdf.
- [18] V. S. J. Craig, B. W. Ninham och R. M. Pashley. The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. *The Journal of Physical Chemistry*, jun 1993. DOI: 10.1021/j100141a047.
- [19] F. Jin, J. Li, X. Ye och C. Wu. Effects of pH and ionic strength on the stability of nanobubbles in aqueous solutions of alpha-cyclodextrin. *The Journal of Physical Chemistry*, 111:11745–11749, sep 2007. DOI: 10.1021/jp074260f.
- [20] F. Jin, X. Ye och C. Wu. Observation of kinetic and structural scalings during slow coalescence of nanobubbles in an aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 111:13143–13146, okt 2007. DOI: 10.1021/jp077190l.
- [21] W. L. F. Armarego och C. Li Lin Chai. *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier, sjunde utgåvan, 2013.

A

Reningsprocedur av kyvetter och annan glasutrustning

En vanlig tvättningsprocedur brukar innefatta endast Hellmanex och etanol, samt torkning omedelbart efter etanolen. Detta eftersom etanol avdunstar mycket lättare än vatten. Alkalisk rengöring kommer att fräta på glaset, vilket hjälper till att ta bort smuts men kan också vara skadligt. Ju högre temperaturen är desto kortare exponeringstid rekommenderas för att begränsa frätning. För Hellmanex rekommenderar tillverkaren 2-3 timmar vid 20-25°C.

För att helt rengöra en glasyta är oxiderande och starka syror de bästa alternativen. Salpetersyra är oxiderande och ibland rekommenderas kokande koncentrerad salpetersyra. Vårt syfte är dock inte att helt rengöra och aktivera ytan, utan att undvika förorening av våra prover. Enprocentig salpetersyra är på gränsen till, men inte klassificerad som frätande. Den aktiverar glasytan, vilket gör den mer hydrofil och kemiskt aktiv. Efter sköljning med syra har glaset en mer grov, klibbig känsla när det har torkat.

Ofta slutar ett tvättförfarande med etanol eller aceton eftersom dessa är enklare att avdunsta än vatten. Men eftersom spår av etanol kan stanna kvar på ytan så sköljs glaset med Milli-Q innan torkning. Nedan följer en lista på reningsproceduren. Alla lösningar ska vara rumstempererade och lösningarna blandas alltid med Milli-Q. När händer och fingrar används ska detta alltid vara med latexhandskar.

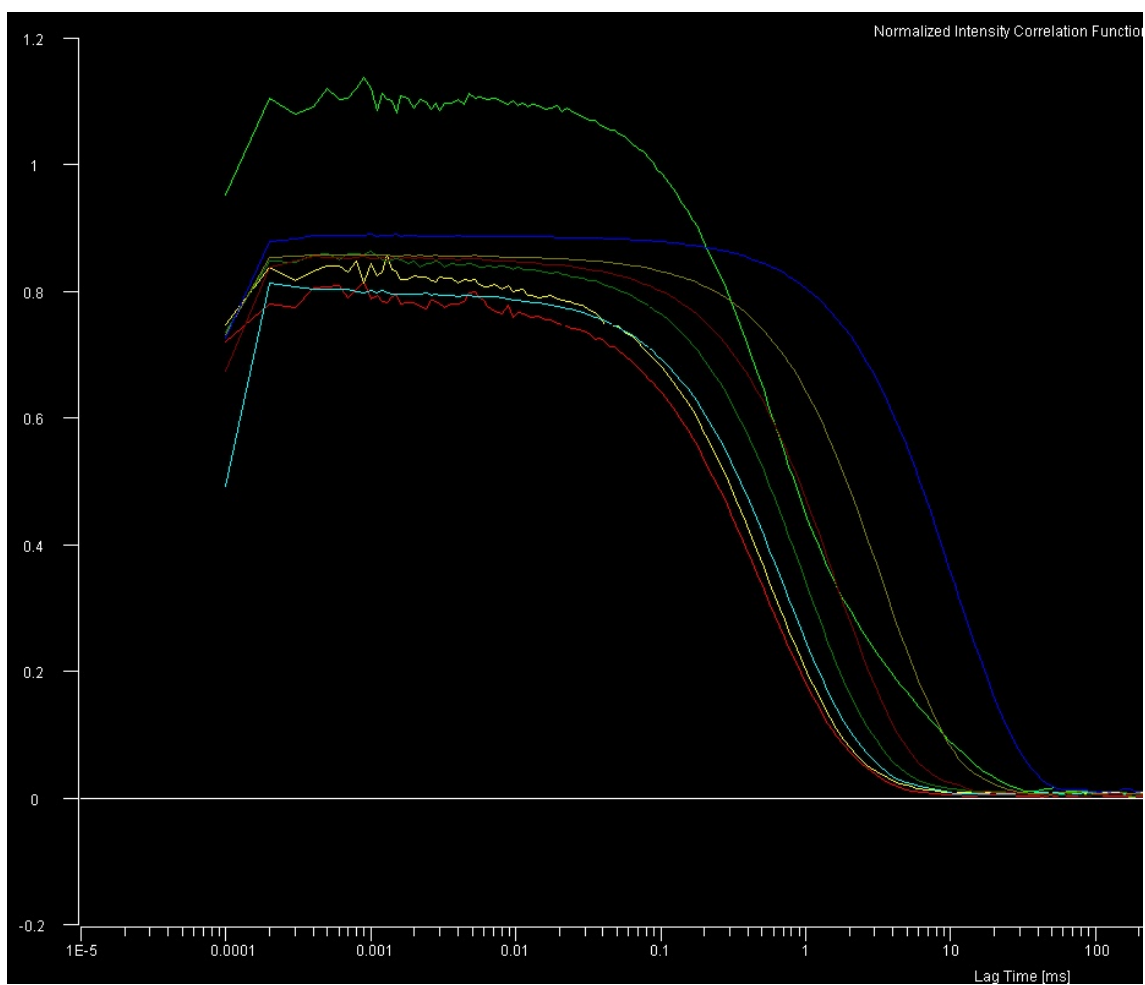
1. Ställ kyvetterna i en bägare på 400 ml och fyll bägaren och kyvetterna med 1-2 % Hellmanexlösning, låt stå i 1-2 h. Tvätta utsidan av varje kyvett med fingrarna. Flytta sedan varje kyvett till en ny bägare med Hellmanexlösning. Sonikera¹ i ultrasonikeringsbad, 5-10 min.
2. Skölj minst två gånger med Milli-Q genom att helt fylla bägare och kyvetter. Vid tömning av vätska, håll en hand över bägarens öppning, luta försiktigt bägaren upp och ner och gör mjuka men tydliga skakningar för att tömma ut vätskan ur kyvetterna.
3. Fyll bägaren och kyvetterna med 1 % salpetersyra och låt stå i 1 h.
4. Skölj minst två gånger med Milli-Q likt punkt 2.
5. Fyll bägaren och kyvetterna med spektrografiskt ren etanol och låt stå i minst 1 h. Sonikera i ultrasonikeringsbad, 5-10 min.
6. Skölj minst tre gånger med Milli-Q likt punkt 2.
7. Torka i en vakuumugn vid 60-70°C i några timmar. För att hjälpa vattnet avdunsta, placera bägaren på sidan.

¹Använda ljudenergi för att ivrigt röra om partiklar i ett prov.

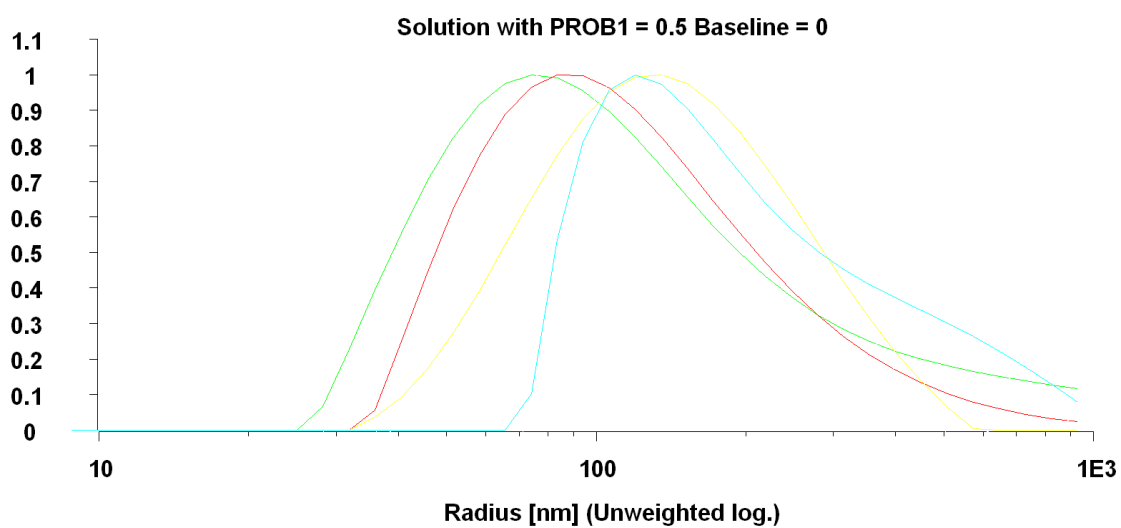
B

Grafer och figurer

B.1 Ursprungliga figurer från mätinstrumentet

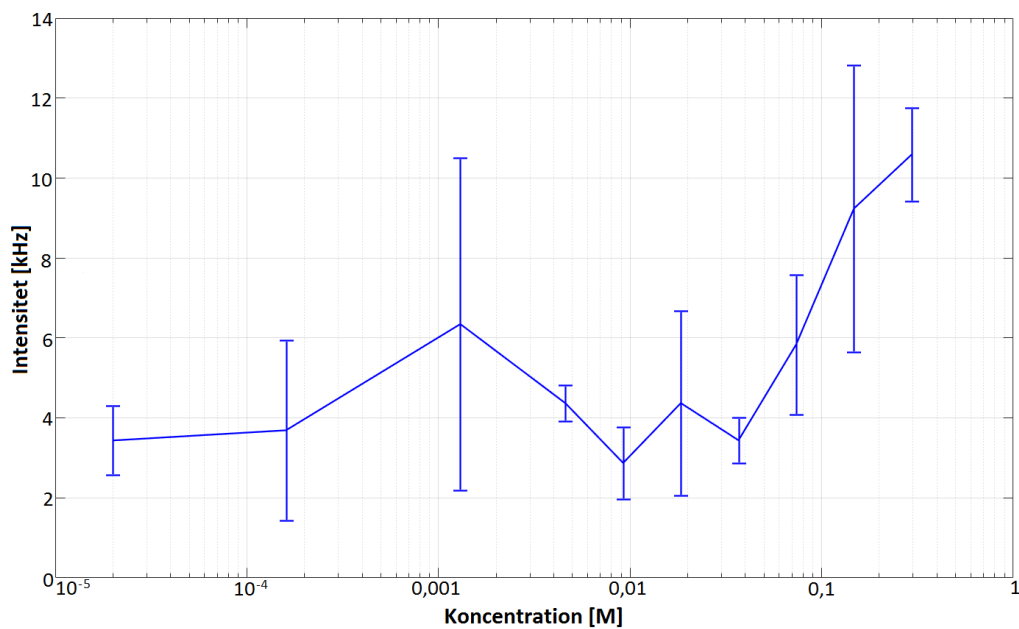


Figur B.1: Ursprunglig figur till exemplet på autokorrilering. Figuren är från den första mätningen på 0,29 M NaCl, och är en medelvärdesbild från de tre delmätningarna.

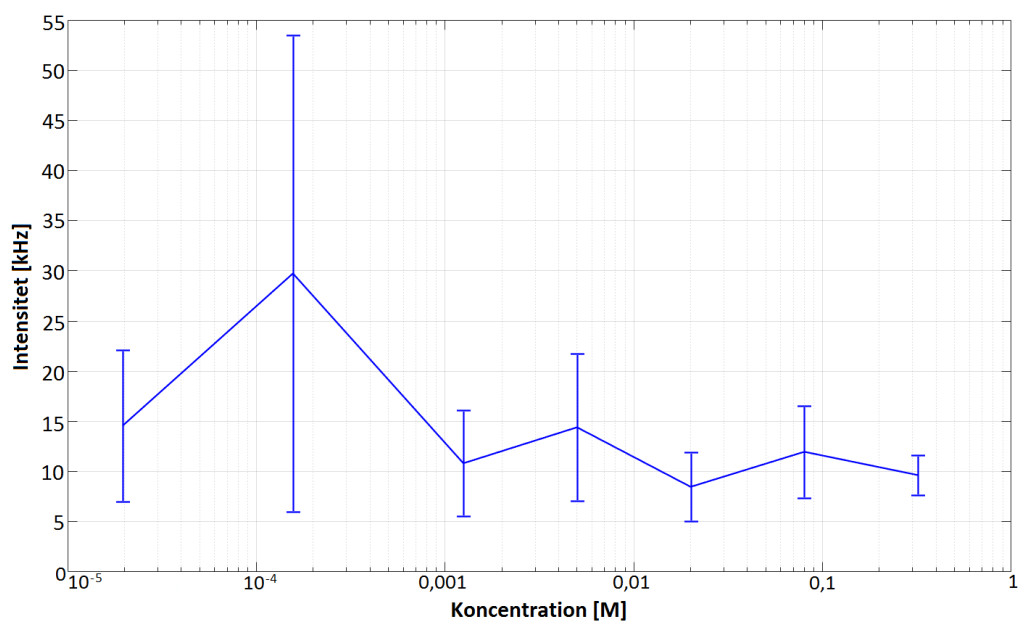


Figur B.2: Ursprunglig figur. Storleksfördelning för mätning av 0,29 M MgSO_4 . De fyra detektorerna vid största vinklarna motsvaras av varsin färg.

B.2 Startintensitet mot koncentration av CaCl_2 och NaCl

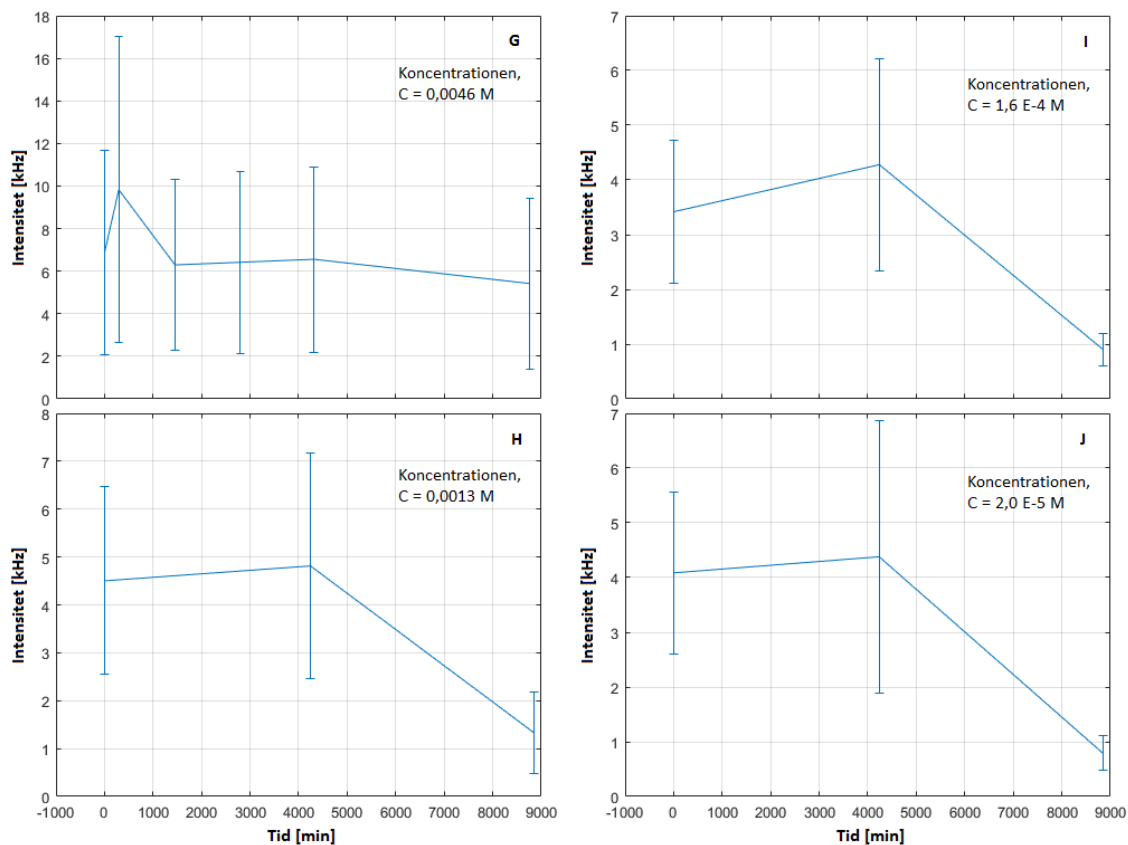


Figur B.3: Startintensitet som funktion av koncentration CaCl_2 .

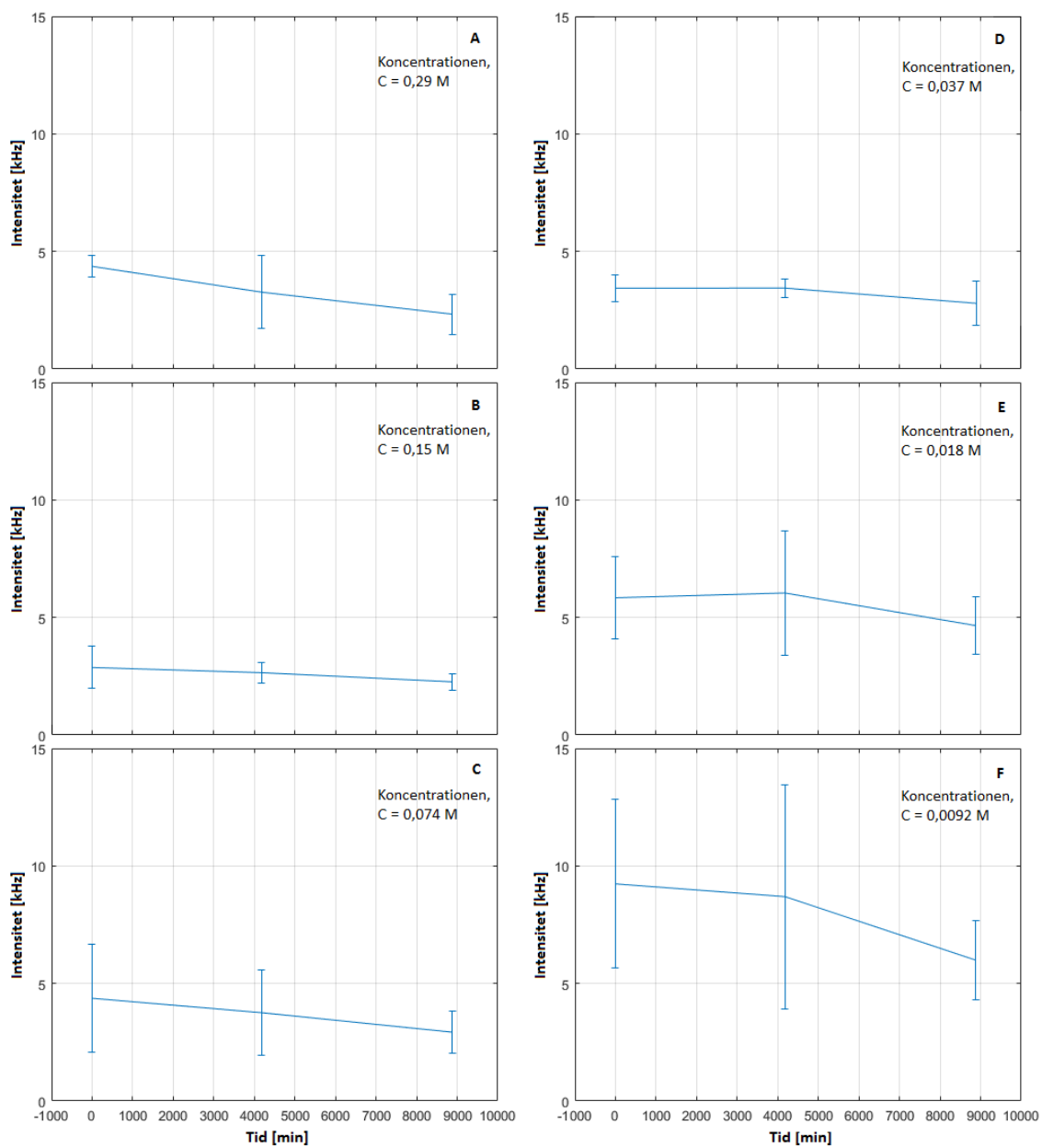


Figur B.4: Startintensitet som funktion av koncentration NaCl .

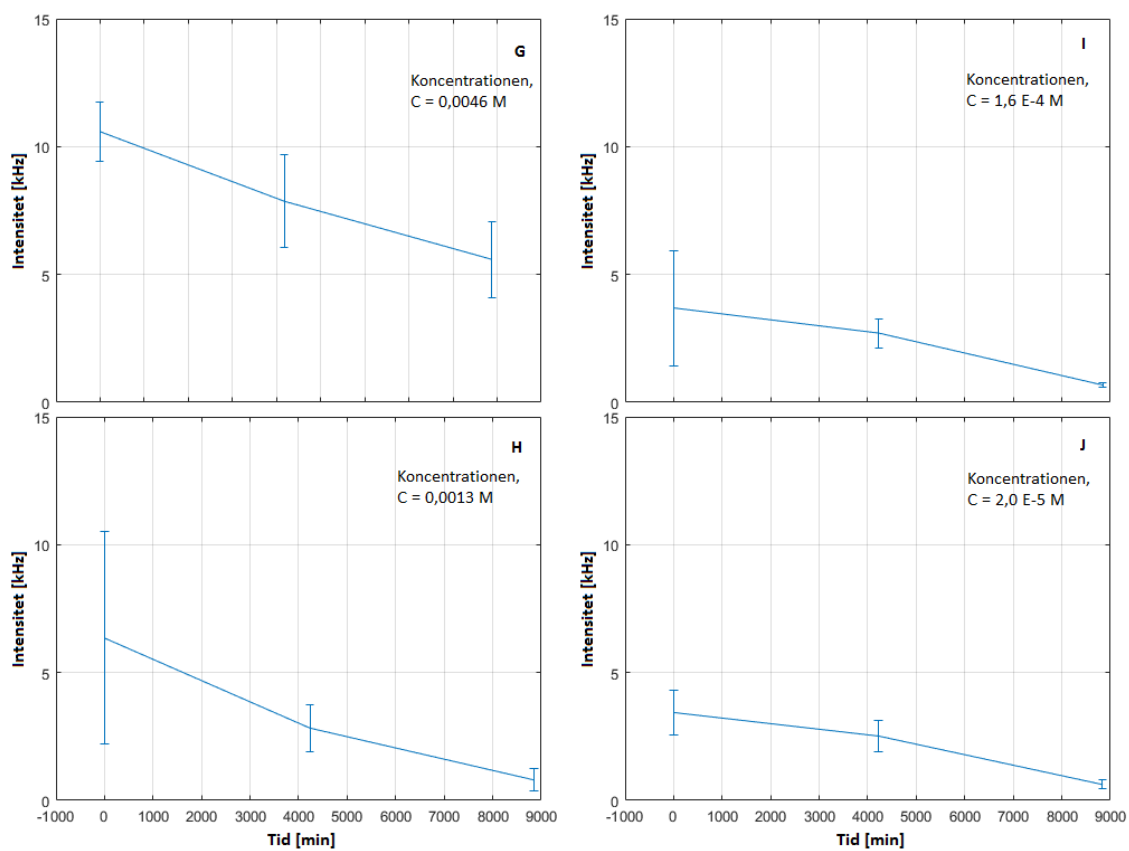
B.3 Intensitetsförändring över tid för olika salter och saltkoncentrationer



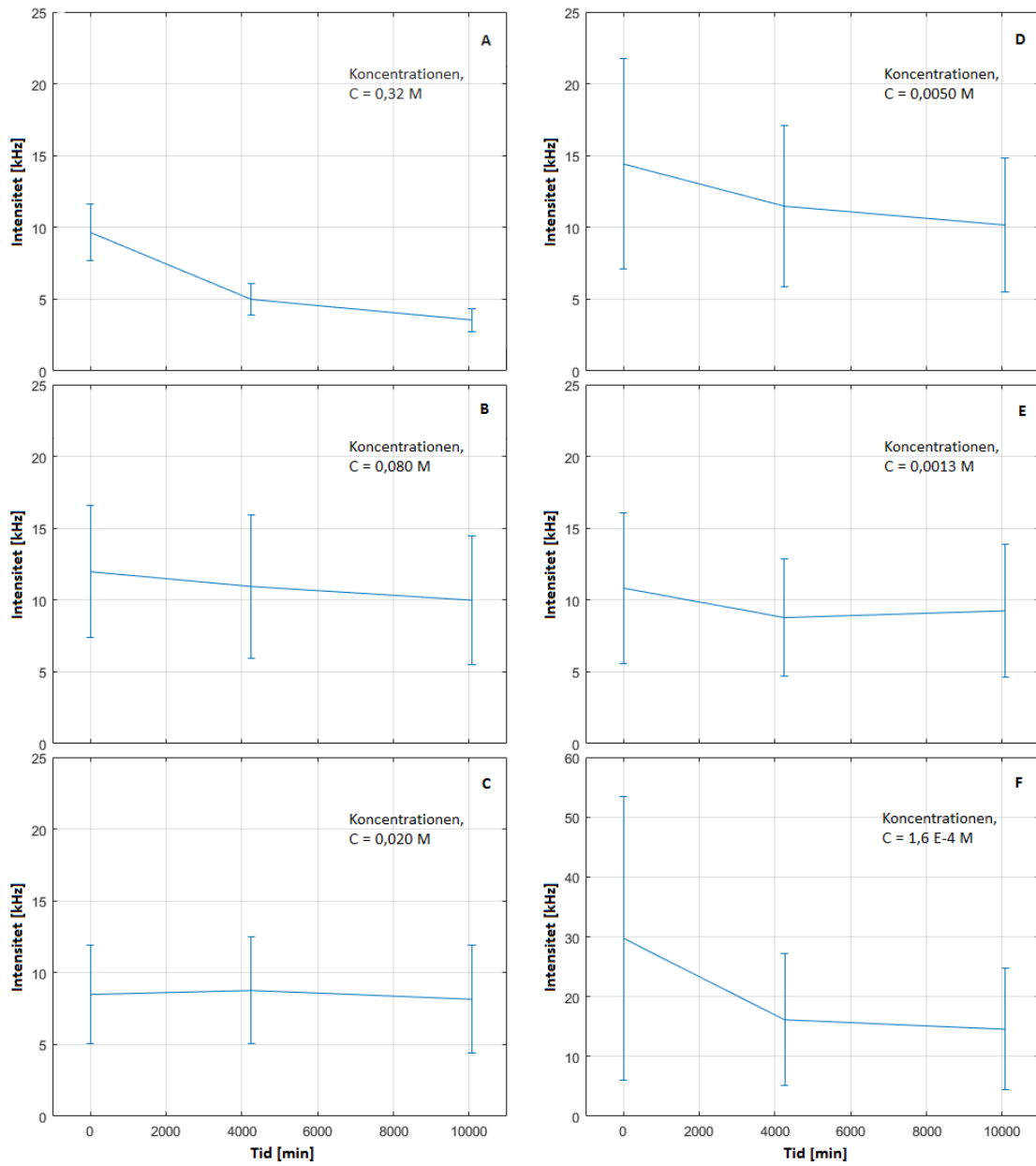
Figur B.5: Intensitetsförändring för olika saltkoncentrationer MgSO_4 . Mät punkt två för graf H är redigerad. Den största vinkeln för andra uppsättningen hade intensiteten 59,405 kHz. Detta värde är ersatt av medelvärdet av de andra tre vinklarna i samma uppsättning.



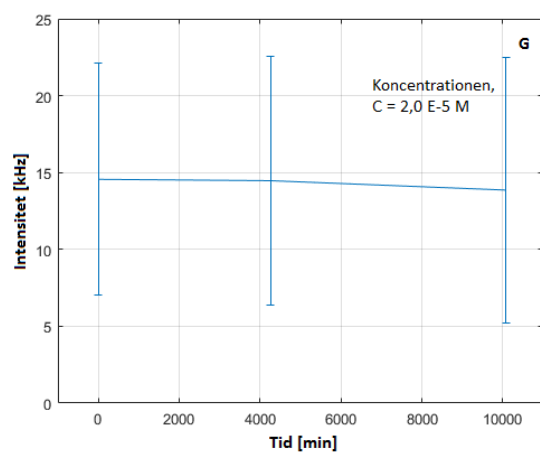
Figur B.6: Intensitetsförändring för olika saltkoncentrationer CaCl_2 .



Figur B.7: Intensitetsförändring för olika saltkoncentrationer CaCl_2 .



Figur B.8: Intensitetsförändring för olika saltkoncentrationer NaCl.



Figur B.9: Intensitetsförändring för en saltkoncentration NaCl.