

粒度分析基本原理

作者： Alan Rawle 马尔文仪器有限公司 Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, WR14 1XZ, UK (英国)

什么是颗粒？

这一问题的提出似乎十分愚蠢！但是，要想对各种粒度分析方法所得出的结果进行分析，这又是一个十分基本的问题。颗粒的分散过程和材料的形状使粒度分析比乍看起来要复杂得多。

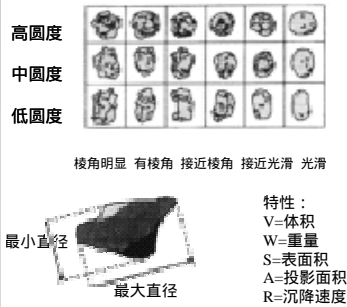


图 1

有关粒度的难题

假设给你一只火柴盒和一把尺子，要求你告诉我它的大小。你可能回答火柴盒的大小是 $20 \times 10 \times 5$ mm。但是你若回答“火柴盒的大小是 20 mm”，这是不正确的，因为这仅仅是其大小的一个维度。你不可能用一个单独的数字来描述一只三维的火柴盒的大小。显然，对于复杂的形状，比如一颗砂粒或漆罐中的一粒颜料而言，情况变得更加困难。如果我是质量保证经理，我只想用一个数字来描述颗粒的大小-比如我必须知道从上一次生产起，颗粒的平均大小是增加了或是减少了。这就是粒度分析的一个基本问题-我们如何能够只用一个数字来描述一个三维物体呢？

图 1 显示了一些砂粒。它们的大小是多少？

等效球体

只有一种形状可以用一个数字来描述，那就是球体。如果我们说，一个球体的直径是 $50\mu\text{m}$ ，这样的描述是完全正

确。然而，即使是对于立方体，我们也不能以同样的方式做到，因为 $50\mu\text{m}$ 可能是指一条边或者指一条对角线。对于火柴盒而言，它拥有许多可以用一个数字描述的特性。例如重量是一个单一的数字，体积和表面积亦然。因此，如果我们有一种方法可以测量火柴盒的重量，那么，我们可以把这个重量转化为球体的重量：

$$\text{重量} = 4/3 \pi r^3$$

而计算出与火柴盒重量相等球体的独特直径 ($2r$)。这就是等效球体理论。我们测量颗粒的一些特性，并假设这指的是一个球体，由此得出一个唯一的数字（这个球体的直径）来描述颗粒。这样，可以保证我们不必以三个或更多数字来描述三维颗粒，虽然那样更加精确，但对于具体操作而言并不方便。

我们可以看出，取决于物体的形状，这将产生一些有趣的结果。我们可通过圆柱体等效球体的例子来说明这种情况（图 2），然而如果圆柱体改变了形状或大小，则体积/重量会发生变化。有了等效球体模型，我们至少可以说它变得更大或更小了。

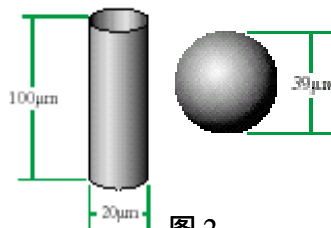


图 2

$100 \times 20 \mu\text{m}$ 圆柱体的等效球体直径

假设有一个直径 $D_1=20 \mu\text{m}$ （即 $r=10 \mu\text{m}$ ），高度为 $100 \mu\text{m}$ 的圆柱体。另有一个直径为 D_2 的与圆柱体有等效体积的球体。我们可以用以下方式计算这个直径 D_2 ：

圆柱体的体积 =

$$r^2 h = 10000 \quad (\mu\text{m}^3)$$

球体的体积 =

$$\frac{4}{3} \pi X^3$$

其中 X 是等效体积半径。

$$\therefore X = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 0.62 \sqrt[3]{V}$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{30000\pi}{4\pi}} = \sqrt[3]{7500} = 19.5\mu\text{m}$$

$$\therefore D_2 = 39.1\mu\text{m}$$

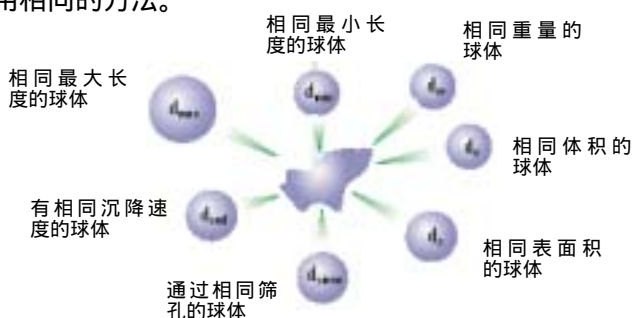
对于高 $100 \mu\text{m}$ ，直径 $20 \mu\text{m}$ 的圆柱体，体积等效球体直径约为 $40 \mu\text{m}$ 。下表指出了各种比率圆柱体的等效球直径。最后一行对应于典型的盘形大粘土颗粒。它看起来直径为 $20 \mu\text{m}$ ，但由于厚度只有 $2 \mu\text{m}$ ，我们通常不考虑厚度。在测量颗粒体积的仪器上，我们可能得到的答案是半径约为 $5 \mu\text{m}$ 。因此，不同的方法可能给出有争议的答案。对于一个 $25 \mu\text{m}$ 的筛子而言，所有这些圆柱体看起来是相同大小的，可以说“所有材料都小于 $25 \mu\text{m}$ ”。然而对于激光光衍射而言，这些“圆柱体”看起来是不同的。



圆柱体的大小		纵横比	等效球直径
高度	直径		
20	20	1:1	22.9
40	20	2:1	28.8
100	20	5:1	39.1
200	20	10:1	49.3
400	20	20:1	62.1
10	20	0.5:1	18.2
4	20	0.2:1	13.4
2	20	0.1:1	10.6

不同的方法

显然,如果我们在显微镜下观察颗粒,我们看到的是它的某个二维投影,由此可以测量到许多不同的直径来表示颗粒的特性。如果我们取颗粒的最大长度,并以此作为我们的尺寸,那么我们实际上是说我们的颗粒是这个最大尺寸的一个球体。同样,如果我们使用最小直径或者某个其它量比如 Feret 直径,那么,我们对于这个颗粒的尺寸就会得到另外一个答案。因此,我们必须明白,每一种表征方法测量颗粒的不同特性(最大长度、最小长度、体积、表面积等);与测量其它尺寸的另一方法相比会给出不同的答案。图 3 显示了对一颗砂粒的一些可能的不同答案。每种方法都不是错误的-它们都是正确的-只不过是测量了颗粒的不同特性。就象有人用一把厘米尺测量火柴盒,而我用一把英寸尺来测量一样(而且你测量长度,我测量宽度!)所以,要严肃地比较粉末的测量结果,只能使用相同的方法。



这也意味着对于比如砂粒这样的颗粒,不可能有粒度标准。为了在不同方法间进行比较,标准必须是球形的。但是,对于一种特定的测量方法,我们可以有一种粒度标准,从而允许在使用那种方法的仪器之间进行比较。

D[4, 3]等

假设有三个直径分别为 1、2、3 单位的球体。这三个球体的平均尺寸是多少?我们的第一反应是 2.00。我们是如何得到这个答案的?我们把所有尺寸相加

$$(\sum d = 1+2+3)$$

然后除以颗粒数量 (n=3)。这是一个数量平均值(更精确地说是数量长度平均值),因为方程中出现了颗粒的数量:平均直径=

$$\frac{1+2+3}{3} = 2.00 = \frac{\sum d}{n}$$

用数学术语表达,这称为 D[1,0],因为,方程顶部的直径项是一次幂 (d¹),而方程底部没有直径项 (d⁰)。

但是,假如我是一名催化剂工程师。我想基于表面积比较这些球体,因为表面积越大,催化剂的活性越强。球体的表面积是 4 r²。因此,基于表面积进行比较,必须把直径平方除以颗粒的数量,然后取平方根。

$$\sqrt{\frac{(1^2 + 2^2 + 3^2)}{3}} = 2.16 = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n}}$$

这又是一个数量平均值(数量-表面平均值),因为,在方程的底部出现了颗粒的数量。我们得到了直径平方和,因此用数学术语表达,这称为 D[2,0]-直径项的平方在顶部,底部没有直径项。

假如我是一名化学工程师,我想基于重量比较这些球体。球体的重量为:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho$$

我们必须将直径乘三次方,除以颗粒的数量,取立方根,得到平均直径:

$$\sqrt[3]{\frac{(1^3 + 2^3 + 3^3)}{3}} = 2.29 = \sqrt[3]{\frac{\sum d^3}{n}}$$

这又是一个数量平均值(数量-体积或数量-重量平均值),因为方程中出现了颗粒的数量。用数学术语表达,这被认为是 D[3,0]。

简单平均值 D[1,0]、D[2,0]、D[3,0]的主要问题是公式中含有颗粒的数量。这样就必须清点大量颗粒。在污染、控制和清洁应用中,通常情况下,只有当数量非常小 (ppm 或 ppb) 时,才进行颗粒清点。简单的计算表明在 1 克大小均为 1 μm 的二氧化硅(密度 2.5)中,有大约 760 × 10⁹ 个颗粒。

因此必须引入力矩平均值概念,尽管这通常会引起混淆。两个最重要的力矩平均值为:

- D[3,2]-表面积力矩平均值-Sauter 平均直径
- D[4,3]-体积或质量力矩平均值-De Brouckere 平均直径。

这些平均值类似于惯性力矩,并在直径中引入另一个线性

项 (即表面积依赖于 d^3 , 体积或质量依赖于 d^4 , 如下):

$$D[4,3] = \frac{1^4 + 2^4 + 3^4}{1^3 + 2^3 + 3^3} = 2.72 = \frac{\sum d^4}{\sum d^3}$$

$$D[3,2] = \frac{1^3 + 2^3 + 3^3}{1^2 + 2^2 + 3^2} = 2.57 = \frac{\sum d^3}{\sum d^2}$$

这些公式指出了(表面积或体积/质量)分布围绕哪个频率中心点旋转。实际上,它们是各个分布的重心。这种计算方法的优点是明显的-公式不包含颗粒的数量,因此,计算平均值和分布不需要知道有关颗粒的数量。这就是为什么激光光衍射的原始数据是基于体积分布的 $D[4,3]$ 。

不同的方法给出不同的平均值

如果我们使用电子显微镜测量颗粒,我们可能会用计数线测量直径,把它们相加,然后除以颗粒的数量得到平均结果。我们可以看出我们用这种方法得到的数量长度平均值 $D[1,0]$ 。如果我们使用某种形式的图像分析,则可以测量每个颗粒的面积,然后除以颗粒的数量而产生 $D[2,0]$ 。如果我们用电阻法,我们可以测量每个颗粒的体积,然后除以颗粒的数量而产生 $D[3,0]$ 。

激光衍射可以产生 $D[4,3]$ 或等价的体积平均值。如果密度是恒定的,这也等于重量等效平均值。因此,每种方法测量颗粒的不同特性并会产生一个不同的平均直径。无怪乎人们会被各种结果而混淆因为我们可以得到无穷的“正确”答案!假设有三个直径分别为 1、2、3 单位的球体:

$$X_{nl} = D[1,0] = \frac{1+2+3}{3} = 2.00$$

$$X_{ns} = D[2,0] = \sqrt{\frac{1+4+9}{3}} = 2.16$$

$$X_{nv} = D[3,0] = \sqrt[3]{\frac{1+8+27}{3}} = 2.29$$

$$X_{ls} = D[2,1] = \frac{1+4+9}{1+2+3} = 2.33$$

$$X_{lv} = D[3,1] = \sqrt{\frac{1+8+27}{1+2+3}} = 2.45$$

$$X_{sv} = D[3,2] = \frac{1+8+27}{1+4+9} = 2.57$$

$$X_{vm} = D[4,3] = \frac{1+16+81}{1+8+27} = 2.72$$

$$= X_{wm}$$

数量和体积分布

大小 (cm)	物体数量	数量 %	质量 %
10-1000	7000	0.2	99.96
1-10	17500	0.5	0.03
0.1-1.0	3500000	99.3	0.01
合计	3524500	100.0	100.0

以上例子源于《新科学家》(1991年10月13日)上的一篇文章。在太空中,有大量人造物体沿地球轨道飞行,科学家们定期跟踪它们。而且科学家们还根据它们的大小对它们进行分组。

如果我们查看以上的第三列,我们会(正确地)得出结论:占有所有颗粒 99.3%的颗粒小得不可思议。这是在数量的基础上评估数据。但是,如果我们查看第四列,我们会(正确地)得出结论:实际上所有物体都介于 10-1000 厘米之间。这是所有物体质量之所在。注意数量和重量分布是极为不同的,视使用何种分布而定,我们会得出不同的结论。

没有哪一种分布是不正确的。只不过是不同的方式查看数据而已。例如,如果我们在制造一件太空服,我们可以说避免 7000 个大物体很容易,而这考虑了所有情况的 99.96%。但是,对于太空服而言,更重要的是防护占数量

99.3%的小颗粒!

如果我们计算以上分布的平均值,我们发现数量平均值约为 1.6 厘米而质量平均值约为 500 厘米-又一次极为不同。

数量、长度和体积/质量平均值之间的互换

如果我们正在电子显微镜下测量颗粒,从一节(不同方法给出不同的平均值)我们知道我们在计算 $D[1,0]$ 或者数量-长度平均大小。如果我们实际上需要的是质量或体积平均大小,则我们必须把数量平均值转换为质量平均值。在数学上,这是非常切实可行的,但是,让我们来检查一下这种转换的结果。

假设电子显微镜测量方法在平均大小上的误差为 $\pm 3\%$ 。当我们把数量平均大小转换为质量平均大小时,由于质量平均值是直径的立方函数,则在最终结果上我们的误差会乘立方或者以 $\pm 27\%$ 变化。但是,如果我们象用激光光衍射那样计算质量或体积分布,情况就不一样了。对于在液体悬浮中再循环条件下测量的稳定样品,我们能够产生体积平均值再现性 $\pm 0.5\%$ 。如果此时我们把该体积平均值转换为数量平均值,误差或数量平均值是 0.5%的立方根或小于 1.0%!

实际上,这意味着如果我们使用电子显微镜,而我们实际上想得到的是体积或质量分布,则忽视或丢失一个 10 μm 颗粒的结果与忽视或丢失 1000 个 1 μm 颗粒的结果相同。因此我们必须明白互换的巨大危险!

马尔文仪器公司颗粒分析仪的软件会计算推导出其它直径。但是,我们必须非常小心如何解释这些导出的直径。不同的平均值可以通过以下方

程相互转换(Hatch-Choate 变换)(参考文献 7):

$$\ln D_{4,3} = 1 \ln X_v + 0.5 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{4,2} = 2 \ln X_v$$

$$\ln D_{4,1} = 3 \ln X_v - 1.5 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{4,0} = 4 \ln X_v - 4 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{3,2} = 1 \ln X_v - 0.5 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{3,1} = 2 \ln X_v - 2 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{3,0} = 3 \ln X_v - 4.5 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{2,0} = 2 \ln X_v - 4 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{2,1} = 1 \ln X_v - 1.5 \ln^2 \sigma$$

$$\ln D_{1,0} = 3 \ln X_v - 2.5 \ln^2 \sigma$$

实测的和导出的直径

我们已经看到马尔文仪器激光光衍射方法由分析光能数据产生了一个体积分布。(注意,对于弗朗霍夫分析所得到的是投影面积分布)。该体积分布可以如上所示转换为任何数量或长度直径分布。

但是,在任何分析方法中,我们必须清楚这种转换的结果(参见上一节数量、长度和体积/质量平均值之间的互换),以及设备实际上测量的是哪个平均直径,哪个直径实际上是计算出来的或是从最初测量的直径推导出来的。

其它方法会由一些测量得到的直径推导出其它直径。例如,显微镜会测量 $D[1,0]$ 并且会可能由此推导出其它直径。比起推导出的直径,我们可以更信任实测的直径。实际上,在有些情况下,依赖于推导出的特性是非常危险的。例如,马尔文分析表给出一个比表

面积,单位为 m^2/cc 或 m^2/gm 。我们切不可对这个值过于认真。如果我们实际想要得到的是材料的比表面积,我们真正该用的是表面积测量专用方法,例如 B.E.T 或水银孔率法。

我们该用哪个值?

记住,各种不同的方法测量颗粒的不同特性(或尺寸),而且我们可以以大量不同的公式使用数据而获得不同的平均值结果($D[4,3]$, $D[3,2]$ 等),那么,我们应该使用哪个值呢?

让我们举一个简单的例子:两个球体直径分别为 1 和 10 个单位,并假设我们在加工黄金。如果我们计算简单的数量平均直径,这会给出:

$$D[1,0] = \frac{1+10}{2} = 5.50$$

由此我们假定系统中颗粒的平均尺寸是 5.50 单位。但是,我们必须记住,如果我们在加工黄金,我们感兴趣的是材料的重量。例如,在工艺物料流中,我们对其中含有 350 万颗粒不感兴趣,我们更感兴趣的是里面有 1 公斤或 2 公斤黄金。

记住,质量平均值是直径的立方函数,我们可以看出,直径为 1 单位的球体,质量为 1 单位,直径为 10 单位的球体质量为 $10^3=1000$ 单位。也就是说,较大的球体组成系统总质量的 1000/1001 份。如果我们在制造黄金,我们可以扔掉 1 个单位的球体,因为我们的损失小于系统总质量的 0.1%。因此,数量平均值不能准确地反映系统的质量所在。这就是 $D[4,3]$ 更有用之处。

在我们的两球例子中,质量或体积力矩平均值按以下计算:

$$D[4,3] = \frac{1^4 + 10^4}{1^3 + 10^3} = 9.991$$

这个数值更能显示出系统的质量所在,对化学过程工程师更有价值。

但是,假设我们在净化室中制作硅片或砷化镓。此时如果有一个颗粒掉在硅片上,往往会造成缺陷。在这种情况下,颗粒的数量或浓度非常重要,因为 1 个颗粒=1 个缺陷。我们想使用一种方法直接测量颗粒的数量或给出颗粒的浓度。实质上,这就是颗粒计数和颗粒分级之间的差异。清点时,我们会记录每个颗粒并进行清点-大小并不那么重要,我们可能只需要有限数量的粒度等级(比如 8)。在粒度测量时,比起颗粒的大小或大小分布而言,颗粒的绝对数量关系不大,而我们可能需要更多的粒度等级。

对于哮喘患者使用的计量吸入药品而言,药物的浓度及其颗粒大小分布都很重要。

平均值、中间值和最频值-基本的统计值

定义这三个术语是很重要的,因为它们在统计和粒度分析中常常被误用。

平均值

这是分布数据的某个算术平均值。可以计算出许多不同的颗粒平均值(参见 $D[4,3]$ 等节)。

中间值

这是把整个分布恰好平分成两半的颗粒大小数值,即有 50% 分布在这个值之上,有 50% 在它之下。

最频值

这是频率分布最常出现的数值,即频率曲线的最高点。

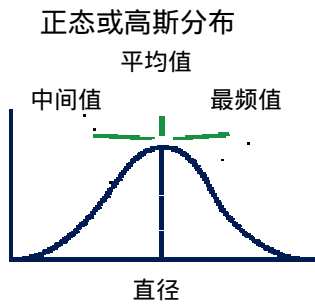


图 4

假设我们的分布是正态或高斯分布。平均值、中间值和最频值会恰好在相同的位置。参见图 4。但是假设我们的分布是双峰的，如图 5 所示。

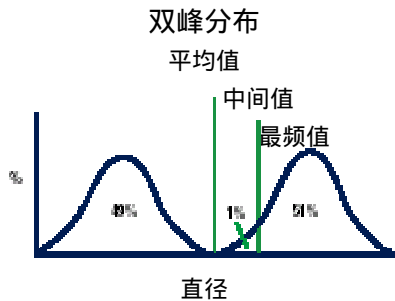


图 5

平均直径几乎恰好在所示的两个分布之间。注意，实际上并没有这个平均值大小的颗粒！中值粒径在两个分布中较高一个的 1% 内，因为，这是把分布恰好分为两半的点。最频值在较高曲线的顶部，因为这是最常出现的直径数值。这个例子表明平均值、中间值和最频值没有理由是等同的或者甚至是相似的，它取决于分布的对称性。

注意在马尔文仪器分析表中：

- D[4,3]-是体积或质量力矩平均值-或又称为 De Brouckere 平均值。
- D[v,0.5]-是体积 (v) 中间值直径,有时也表示为 D₅₀ 或 D_{0.50}。
- D[3,2]-是表面积力矩平均值或又称为 Sauter 平均直径值 (SMD)。

测量方法

从以前的章节，我们可以看出，由于测量颗粒的不同尺寸，各种测量方法产生不同的答案。我们现在讨论所使用的主要不同方法的有关优点和缺点。

筛分

这是一种极为古老的方法，它的优点在于廉价，所以适用于采矿业中较大的颗粒。

Terence Allen (参考文献 2) 论述了筛分法的再现性问题，但对许多用户而言，主要的缺点是：

- 不可能测量喷雾或乳剂。
- 测量小于 400 目 (38μm) 的干燥粉末非常困难。湿筛分据说可以解决这个问题，但这种方法的结果再现性非常差，而且难以实施。
- 难以测量粘性和成团的材料例如粘土。
- 有些材料比如 0.3 μm 的 TiO₂ 根本不可能测量，这种方法本质上不是高分辨率的。
- 测量时间越长，答案越小，因为颗粒会由于定向而通过筛子落下。这意味着测量的时间和操作的方法必须严格标准化 (例如轻叩)。
- 不能产生真实的重量分布。这种方法更接近于测量颗粒的第二最小尺寸。对于杆状材料例如制药业中的扑热息痛会给出一些奇怪的结果。
- 公差。建议读者去查看 ASTM (美国试验材料协会) 或 BS (英国标准) 筛分粒度表，从中可以查到关于平均和最大变化的允许公差。

沉降

在油漆和陶瓷行业这是一个传统的测量方法。无论制造商声称如何，其适用的范围为 2-50 μm (参考文献 1 和 2)。它的测量原理基于斯托克斯定律方程 (终端速度)：

$$U_s = \frac{(\rho_s - \rho_f) D^2 g}{18\eta}$$

沉降法的仪器可以象安德逊移液管那样简单，或者更复杂的，涉及使用离心分离机或 X 射线的仪器。

检查这个方程会发现一个或两个可能的缺陷。由于材料的密度是关键，因此，这种方法不能用于材料不沉淀的乳剂，或者密度很高快速沉淀的材料。最终结果是与重量直径 D[4,3] 不同的斯托克斯直径 (D_{ST})。分母中的粘度项表明我们需要非常精确地控制温度-温度变化 1 会使粘度变化 2%。

可以很容易的用这个公式来计算沉降时间。一颗 1 微米的 SiO₂ (密度 2.5) 颗粒在 20 的水中在重力作用下需用 3.5 小时才沉降 1 厘米。因此，测量极其缓慢，重复测量冗长乏味。因此，要增加 g 并尝试纠正这种情况。增加“g”的缺点在参考文献 3 中已有论述。对沉降方法更详尽的评论可以在参考文献 2 中找到。斯托克斯定律只对就其体积或表面积而言具有最紧凑形状的球体有效。因为不规则形状的“正常”物体比球体有更大的表面积，而比起它们的等效球直径阻力增大，所以它们会落得更慢。对于象高岭土的盘形物体，这种效果更明显，预期会与事实产生较大偏差。此外，对于小物体，有两种竞争的过程-重力沉降和布朗运动。斯托克斯定律只适用于重力沉降。下列表格显示了两种

布朗运动位移和重力沉降位移的比较

1.0 秒内的位移 (μm)				
	70 在空气中 (1 个大气压)		70 在水中	
颗粒直径 (μm)	布朗运动	重力沉降	布朗运动	重力沉降
0.10	29.4	1.73	2.36	0.005
0.25	14.2	6.3	1.49	0.0346
0.50	8.92	19.9	1.052	0.1384
1.0	5.91	69.6	0.745	0.554
2.5	3.58	400	0.334	13.84
10.0	1.75	1550	0.236	55.4

摘自参考文献 2

竞争过程的比较。可以看出, 如果对小于 2 μm 的颗粒使用沉降, 会产生非常大的误差 (大约 20%), 对于 0.5 μm 颗粒误差会超过 100%。沉降方法给出的答案小于事实, 这就是为什么有些制造商会欺骗自己。总起来说, 对于颜料用户而言, 这种方法的主要缺点如下:

- 测量速度。平均测量时间是 25 分钟至 1 小时, 很难重复分析, 并增加了再附聚的可能性。
- 精确的温度控制。必须这样做以防止温度梯度和粘度变化。
- 不能处理不同密度的混合物-许多颜料是色素和增补剂/填充料的混合物。
- 使用 X 射线。有些系统使用 X 射线, 在理论上, 应对人员进行监测。
- 范围有限。对于小于 2 μm 的颗粒, 由于布朗运动占有优势, 测量是不会精确的。大于 50 μm, 沉降是湍流的, 而不能用斯托克斯定律。

图 6 给出了沉降和激光光衍射结果之间预期的差异。

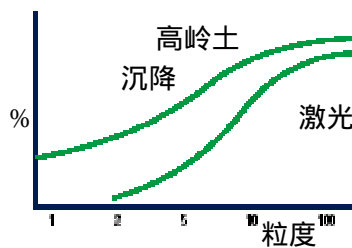


图 6

电阻法 (库尔特颗粒计数器)

这种方法于二十世纪五十年代中期为血细胞计数而开发。血细胞样品是在稀释的电解液中的单分散悬浮液。它的操作原理非常简单。浸在电解质中的玻璃容器中有一个孔或口。稀释的悬浮液流过这个孔的同时在孔的二侧施加电压。当颗粒流过孔时, 电阻改变, 这由电压脉冲或尖峰指示。在较早的仪器中, 所测量的峰高与标准乳胶的峰高来相比。因此这种方法不是绝对的, 而是比较性的。颗粒通过小孔的定位问题可以通过测量峰下面积而不是峰高来解决。对于血细胞这种方法是卓越的, 该方法既能给出计数又能给出体积分布。对于真实的工业材料, 比如颜料, 则有许多基本缺点:

- 难以测量乳剂。(喷雾是不可能的!) 干燥粉末必须悬浮在介质中, 因此不能直接测量。
- 必须在电解液中测量。

对有机材料, 这是很难的, 因为不可能在二甲苯、丁醇和其它导电不良的溶液中测量。

- 这种方法需要校准标准, 昂贵并且在蒸馏水和电解液中可能改变大小 (参考文献 2)。对于粒度分布较广泛的材料而言, 这种方法比较慢, 因为必须改变孔径, 而且有堵塞较小孔的危险。
- 这种方法的低限由可以获得的最小孔径决定, 在大约 2 μm 以下测量不易。当然, 它不可能测量 0.2 μm 的 TiO₂。
- 多孔颗粒会给出显著误差, 因为测量的不是颗粒的外围大小。
- 密实的材料或大材料难以强行通过小孔, 因为颗粒在这个之前已沉降了。因此, 总而言之, 这种方法用于血细胞是极好的, 但对于许多工业材料而言, 是很难把握的。

显微镜方法

这是一个很好的方法, 因为它允许直接查看所被讨论的颗粒。因此, 可以看到颗粒的形状, 也可以用来判断是否达到

了良好的分散或者样品中是否存在凝聚。这种方法相对廉价,并有些显微镜系统可用图像分析来获得数量分布。

由于1克 $10\ \mu\text{m}$ 颗粒(密度2.5)中含有 760×10^6 个颗粒,显微镜远不能分别检查所有的颗粒。显微镜方法只能用于作为质量或生产控制的简单判断方法。这种方法只检查相对较少的颗粒,有可能采样不具有代表性。此外,如果以此测量重量分布,误差会被放大-丢失或忽略一个 $10\ \mu\text{m}$ 颗粒与忽略1000个 $1\ \mu\text{m}$ 颗粒的结果是一样的。

电子显微镜需要精心的样品制备,而且速度慢。使用手动显微镜,检查的颗粒很少(对于一个熟练的操作员来说,一天可能检查2000个),而且操作员会很快疲劳。

这里也有“我们测量哪个尺寸?”的问题,因此,对于同一个样品,会有很大的因操作员不同而产生的可变性。与衍射法结合,显微镜可成为表征颗粒特性非常有价值的手段。

激光光衍射

这种方法应该更准确地称为小角激光光散射(LALLS)。在许多行业中,这种方法已成为特性和质量控制的首选标准。按照ISO13320,这个方法的适用范围为 $0.1\text{-}3000\ \mu\text{m}$ 。这个领域中使用的仪器,是在过去20年左右时间里开发的。这种方法依赖于最大光强衍射角与粒度成反比的事实。仪器组成:

- 激光,是有固定波长的相干强光源。He-Ne气体激光器($\lambda=0.63\ \mu\text{m}$)是

最常用的,因为它们提供最佳稳定性(尤其是在温度方面)以及优于较长波长激光二极管的信噪比。可以预期当较小的激光二极管波长达到 $600\ \text{nm}$ 以下并且变得更可靠时,激光二极管会开始替代笨重的气体激光器。

- 适当的检测器。通常这是一块有许多离散检测器的光敏硅片。可以证明有一个最佳检测器数量。一味地增加数量并不意味着增加分辨率。(对于用在约 $1\ \text{nm}\text{-}1\ \mu\text{m}$ 范围内的光子相关光谱学方法(PCS)而言,散射光的强度是如此低,以至于需要光电倍增管和信号相关器以便了解信息的意义)。

- 使样品通过激光束的一些方式。实际上,通过把气溶胶喷射通过光束而直接测量气溶胶喷雾是可能的。这使传统上非常难的测量变得极其简单。可以通过加压方式使干燥粉末吹过光束,并吸入真空吸尘器中,以防止灰尘喷射到环境中。悬浮的颗粒可以通过在激光束前再循环样品进行测量。

较早的仪器和一些现有的仪器只依赖于弗朗霍夫近似,它假设:

- 颗粒比所用光的波长大得多(使用He-Ne激光器时,ISO13320对此定义为大于40倍的波长即 $25\ \mu\text{m}$)

- 所有大小的颗粒都具有相等的散射效率。
- 颗粒是不透明的与不透光的。

对于许多材料而言,这些假设永远都是不正确的。对于小材料,它们会产生接近30%的误差,尤其是当材料和介质的相对折射率接近于1时。当颗粒大小接近于光的波长时,散射成为复变函数,存在最大值和最小值。最新的仪器(例如马尔文仪器的Mastersizer 2000)使用完全米氏理论,彻底解开了光与物质的相互作用方程。这允许在很宽粒度范围内得到完全精确的结果(典型的是 $0.02\text{-}2000\ \mu\text{m}$)。米氏理论假设颗粒的体积而不是弗朗霍夫近似的投影面积假设。对这种完全精确的“惩罚”是材料和介质的折射率包括折射率的吸收部分必须已知。然而,对于大多数用户而言,这是不成为问题,因为这些数值通常是已知的,或者是可以测量的。

激光光衍射向最终用户提供以下优点:

- 这种方法是按照基本科学原理设定的绝对方法。因此,不需要对照标准来校准仪器-实际上,没有真正的方法可以校准激光衍射仪器。可以以某些可追踪的标准样品的预期值来对仪器进行验证。
- 很宽的动态范围。最佳激光光衍射仪器允许用户在比如从 0.1 至 2000 微米范围内测量。(只要材料在悬浮状态下而不沉降,较小的样品($1\ \text{nm}\text{-}1\ \mu\text{m}$)可以用光子相关光谱学方法测量)。
- 灵活性。例如为了获得

正确的液滴大小在喷漆室内可以测量喷嘴输出。喷嘴设计者用这种方法来优化粘度、 P 、孔径及其它部件的设计，这种方法在农业和制药业中被广泛应用。关于更多信息，读者可以参阅参考文献 4、5 和 6。目前已有使用激光光衍射测量喷雾的 ASTM（美国试验材料协会）标准。

- 可以直接测量干粉，尽管比起使用液体分散介质，这会导致较差的分布。但是，与湿法分析一起使用，对于评估干粉中聚集体的多少是颇有价值的。
- 对在循环室中测量液态悬浮液和乳剂，可得到很高的再现性，而且可以使用分散剂（例如对于 TiO_2 可以使用 0.1% 的卡尔康即六偏磷酸钠溶液）和表面活性剂来保证所测到的是单颗粒的大小。鉴于以上讨论的原因，我们应尽可能在液体悬浮液（水相的或有机相）中测量。
- 可以测量整个样品。尽管样品少（通常干燥粉末 4-10g，悬浮液 1-2g），并且必须获得有代表性的样品，但可以使所有颗粒通过激光束并且获得全部样品的衍射。
- 这种方法是而非破坏性与非侵入性的。因此，可以回收有价值的样品。
- 如果密度是恒定的，可以直接产生等于重量分布的体积分布。对于化学工程师而言，这是首选的分布。
- 这种方法可以在短于一分钟之内快速产生答案。这意味着可以快速地将结果反馈到生产线

上。

- 具有高度再现的方法。这意味着结果是可以依赖的：工厂经理知道是其产品真正改变了，而不是由于仪器的“漂移”而造成的不同结果。
- 高分辨率。在马尔文仪器的 Mastersizer 2000 上可以计算出多达 100 个粒度等级。

参考文献

1. *Paint and Surface Coatings – Theory and Practice*; Ed. R. Lambourne, Ellis Horwood Ltd. 1993. ISBN 0-13-030974-5 PGk
2. *Particle Size Measurement*; T. Allen, Chapman & Hall. 4th Edition, 1992. ISBN 04123570
3. G.J.J. Beckers, H.J. Veringa; *Powder Technology* 60 (1989) p245-248.
4. J. Ranucci; *Pharmaceutical Technology*; October 1992 pp 108-114.
5. G. Hind; *Manufacturing Chemist* August 1990 pp 28-30.
6. M.W. Wedd; *ILASS-Europe 8th Annual Conference, Koninklijke /Shell Laboratory, Amsterdam* 30 September – 2nd October, 1992.
7. T. Hatch & S.P. Choate; *J. Franklin Inst.* 207 pp 369-387 (1929).

英国马尔文仪器有限公司

Enigma Business Park
Groewood Road
Malvern, Worcs, WR14 1XZ
U. K.
电话：+44 1684 892456

上海

南京西路 699 号
东方众鑫大厦 804 室
邮编：200041
电话：+86 21 52110072

北京

复兴门外大街 6 号
光大大厦 1488-1489 室
邮编：100045
电话：+86 10 68561530

西安

西北二路
金桥花园 91601 室
邮编：710003
电话：+86 29 87346850

广州

体育西路 109 号
高盛大厦 12A 室
邮编：510620
电话：+86 20 38792133

成都

太升北路 64 号
时代天骄 8-19 室
邮编：610017
电话：+86 28 86913179

www.malvern.co.uk
www.malvern.com.cn

MRK034-03

