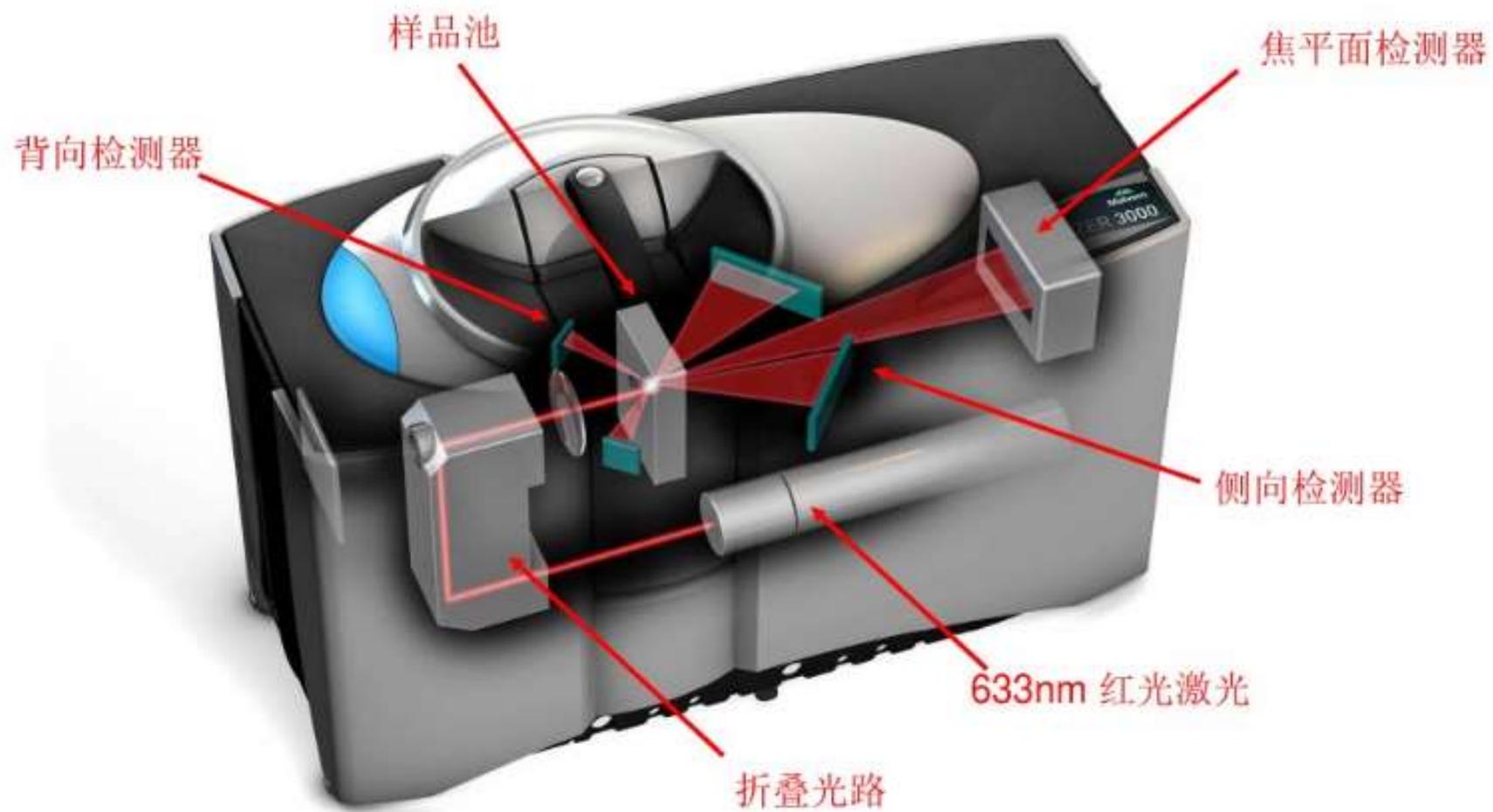


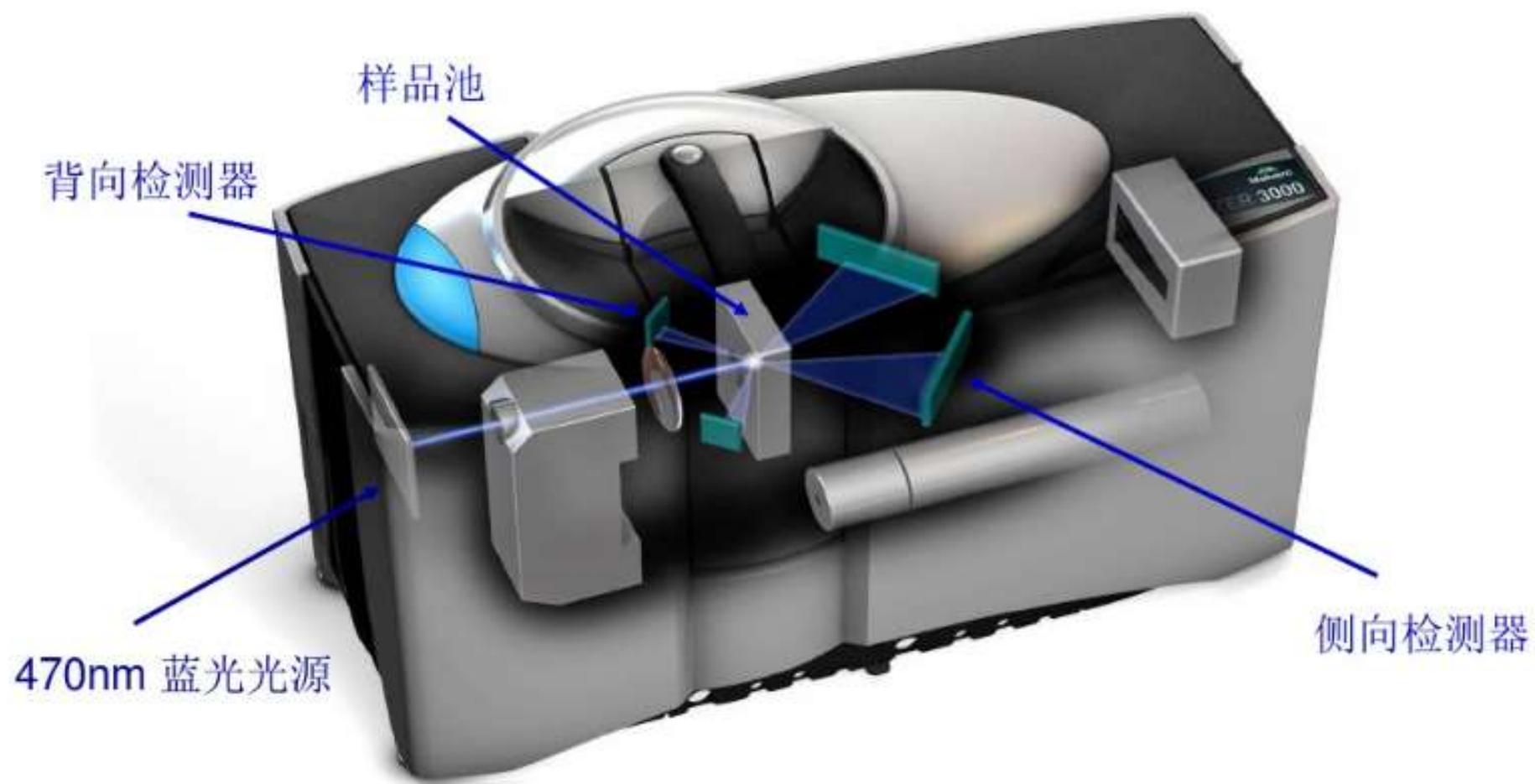
实验二 粉体粒度及其分布测定

华南师范大学化学学院

何谷平

2021/03/30

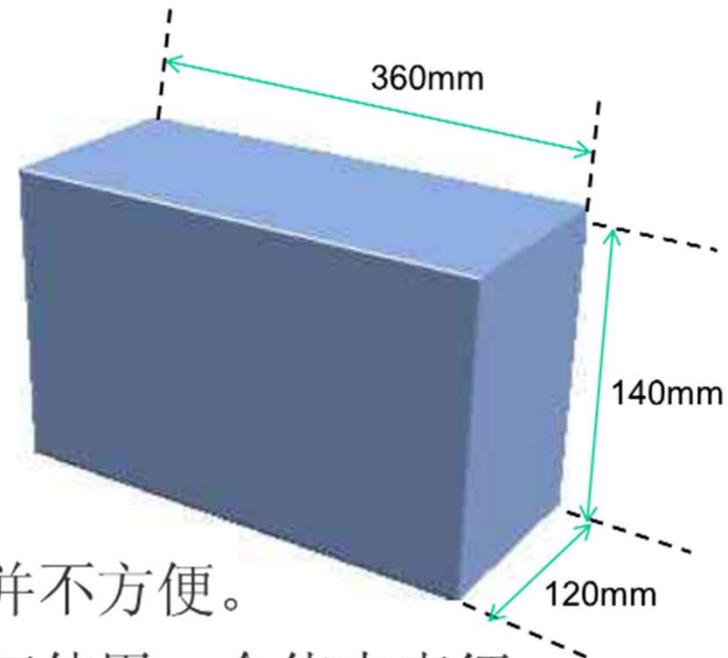




概念

- › 对于一个规则长方体颗粒，该如何表征它的大小？
- › 你可能会根据它的长，宽，高尺寸得到这个结果

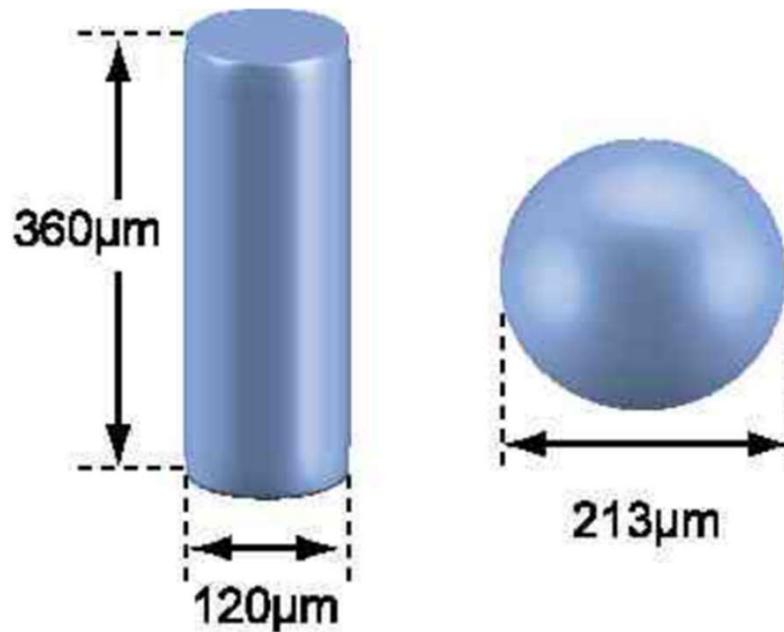
“**360mm × 140mm × 120mm**”



- › 这个回答或许是对的，但它并不方便。
- › 对于复杂三维物体，我们如何使用一个值来表征它的大小？

概念 – 等效圆球粒径

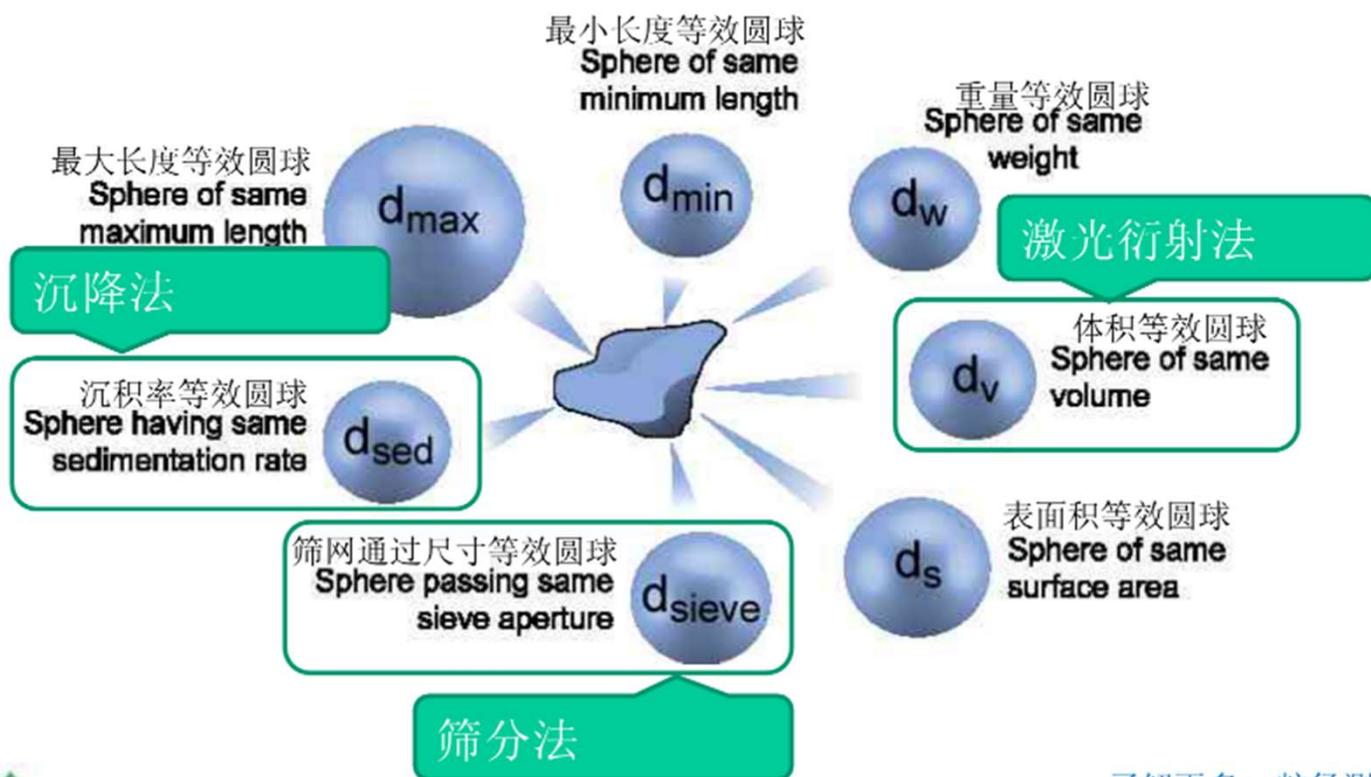
- › 等效圆球粒径是通过测量样品颗粒的某种特征，然后以具有相同特征的球体直径来表征它的大小。



左侧的圆柱体和右侧直径为213um的球体具有相同的体积，可称此圆球为左侧圆柱体的体积等效圆球。

概念 – 等效圆球粒径

- 不同的粒径测试方法得到的粒径结果可能是不同的等效圆球直径，所以有时，对源于不同测试技术的结果进行简单对比是不准确的。



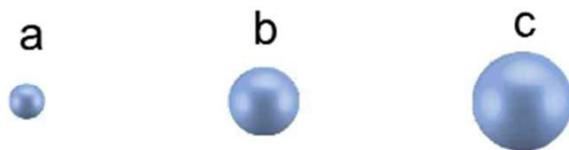
理解粒径分布

- › 根据占比类型的不同，可以有体积分布（该粒径的颗粒体积占样品总体积的百分比），数量分布（该粒径的颗粒数量占样品总颗粒数量的百分比），或者其他不同的分布方式。
- › 基于仪器的设计原理，体积分布结果能最好的反应 **Mastersizer 3000**对样品的敏感性，所以通常使用体积分布结果。同时，在假设颗粒为实心球体的前提下，也可通过数学运算推导出长度分布，表面积分布及数量分布结果。
- › 关于不同粒径分布的区别：

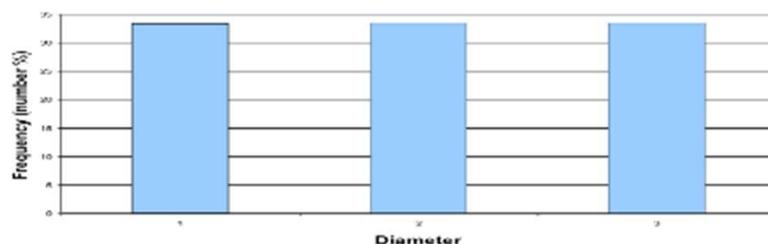
理解粒径分布

- › 显微镜测试通常采用数量分布结果，为了更好地理解粒径的体积分布与数量分布的差异，我们以下例说明：

假设样品中存在等量的三种粒径的颗粒a, b, c; 直径分别为1, 2, 3



数量分布



使用基于数量分布的显微镜测量得到

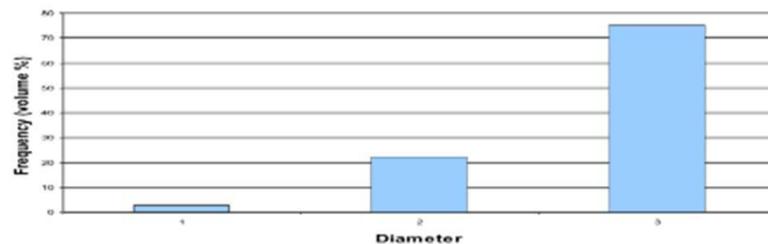
$$a:b:c=1:1:1$$

使用基于体积分布的激光衍射法得到

$$a:b:c=1^3:2^3:3^3=1:8:27$$

$$V = \frac{4\pi R^3}{3}$$

体积分布



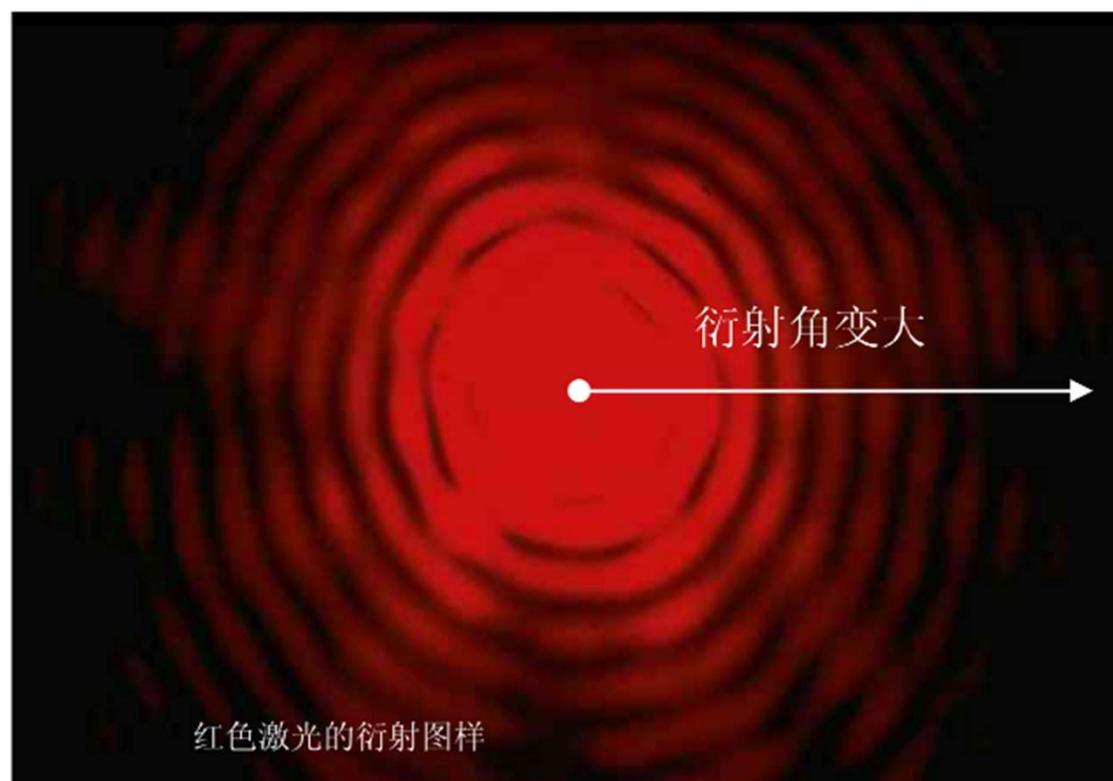


Mastersizer 3000 是如何测量样品粒径的？

激光衍射测量技术

激光衍射 – 颗粒的散射光光斑

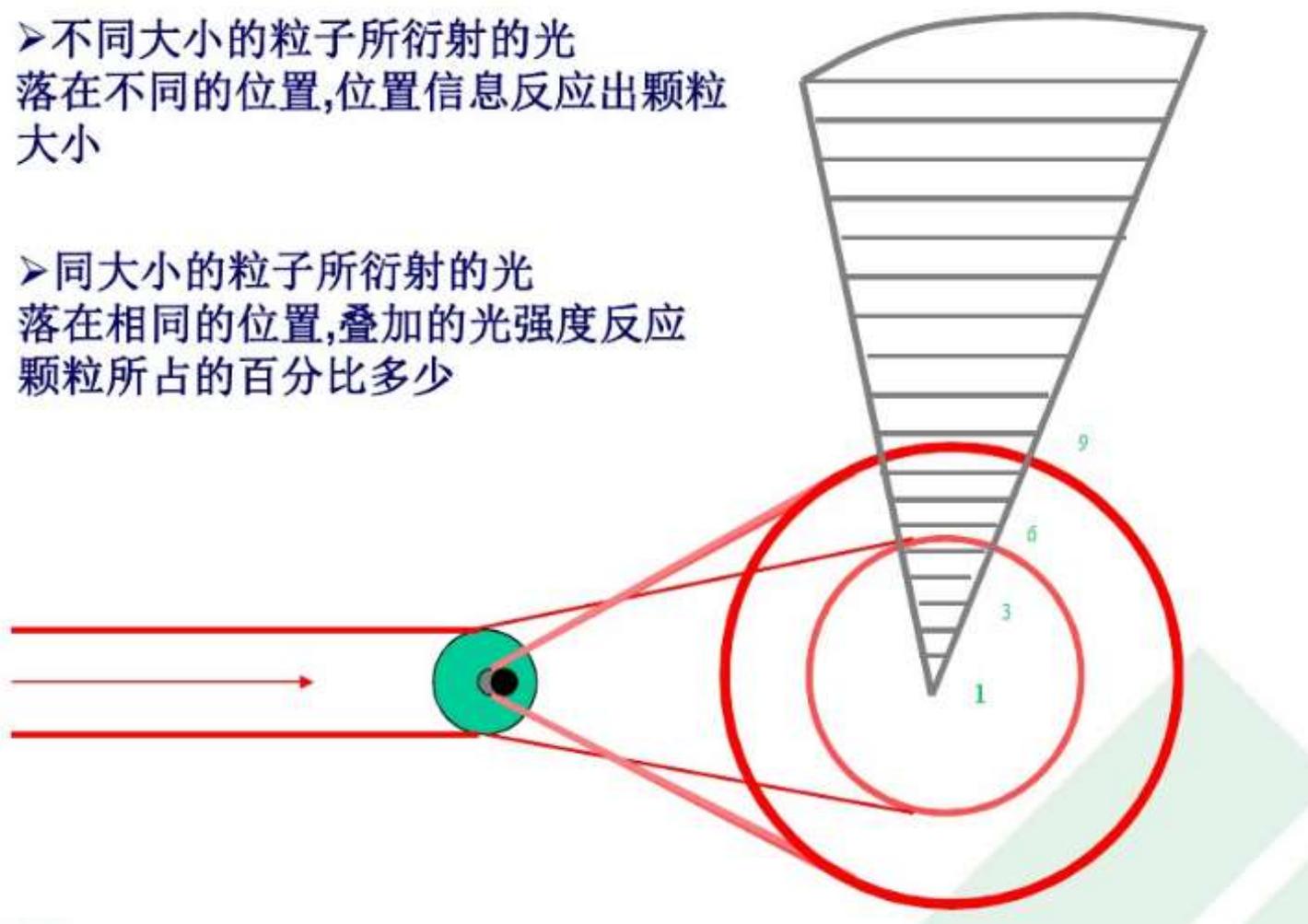
- › 衍射是指波在传播过程中经过障碍物或孔隙时所发生的改变传播方向的现象。



激光衍射法粒度测量

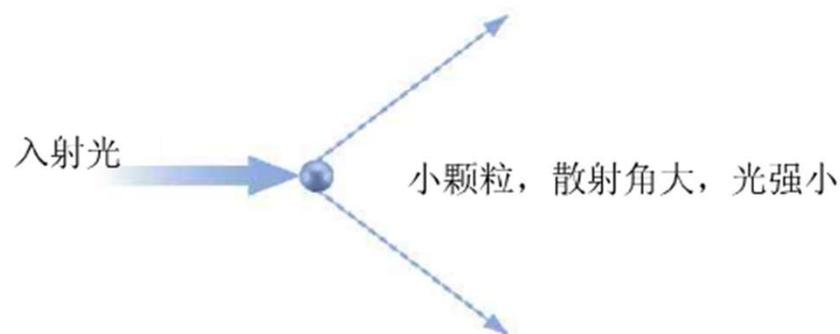
▶不同大小的粒子所衍射的光落在不同的位置,位置信息反应出颗粒大小

▶同大小的粒子所衍射的光落在相同的位置,叠加的光强度反应颗粒所占的百分比多少



激光衍射- 散射光与粒径的关系

- 从散射图样可以看出，散射光能量（光强）随角度变化呈明暗分布，称之为散射光的角分布。这一分布与颗粒大小有关：



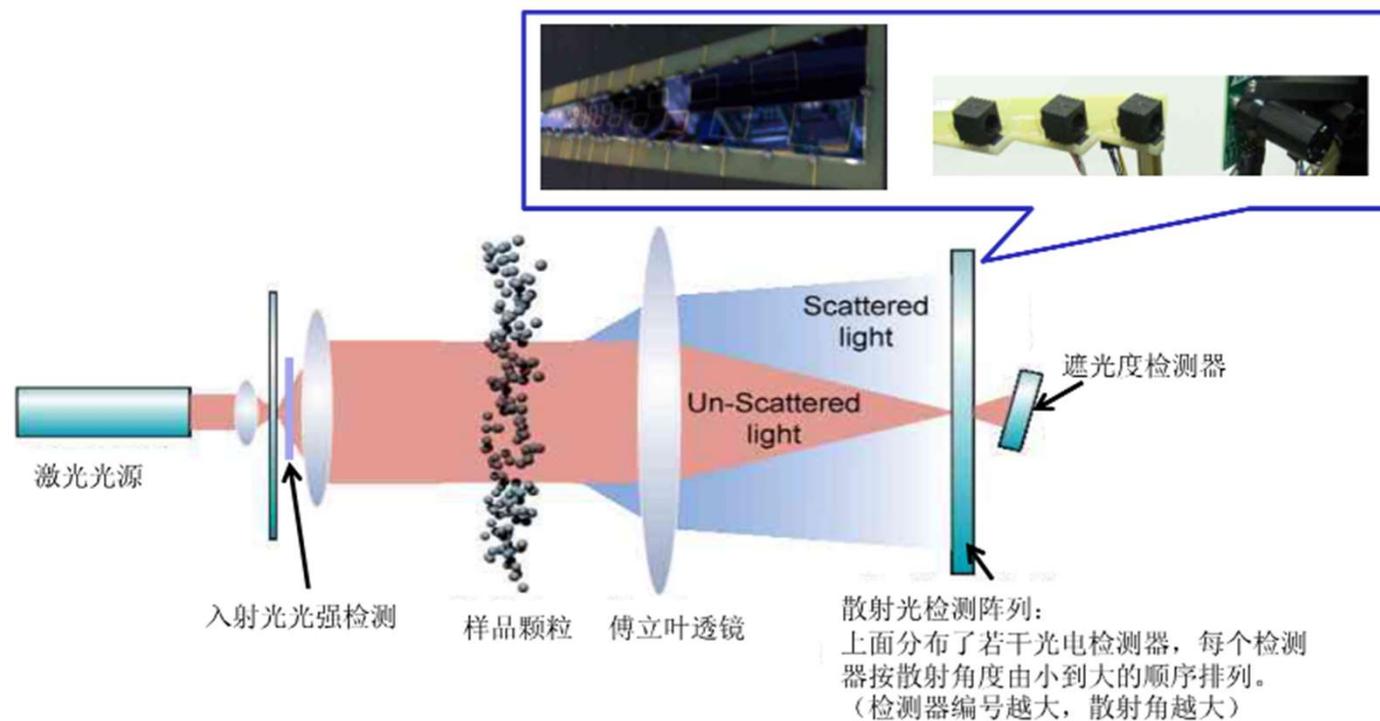
- “颗粒越大，散射角越小；颗粒越小，散射角越大。散射光光强与颗粒粒径的**6**次方成正比，与入射光波长的**4**次方成反比；与颗粒的折射率，吸收率相关；与分散介质的折射率相关”

激光衍射—检测原理

- › 通过测量在不同角度的散射光光强，代入合适的散射理论，即可得到样品的粒径分布结果。这就是激光衍射技术测量粒径的基本原理。
- › 因此粒径测试需要两个步骤：第一部分，仪器硬件测量由于颗粒引起的散射光光强分布；第二部分软件通过把测得的光强分布数据代入散射理论来推算出粒径分布结果。

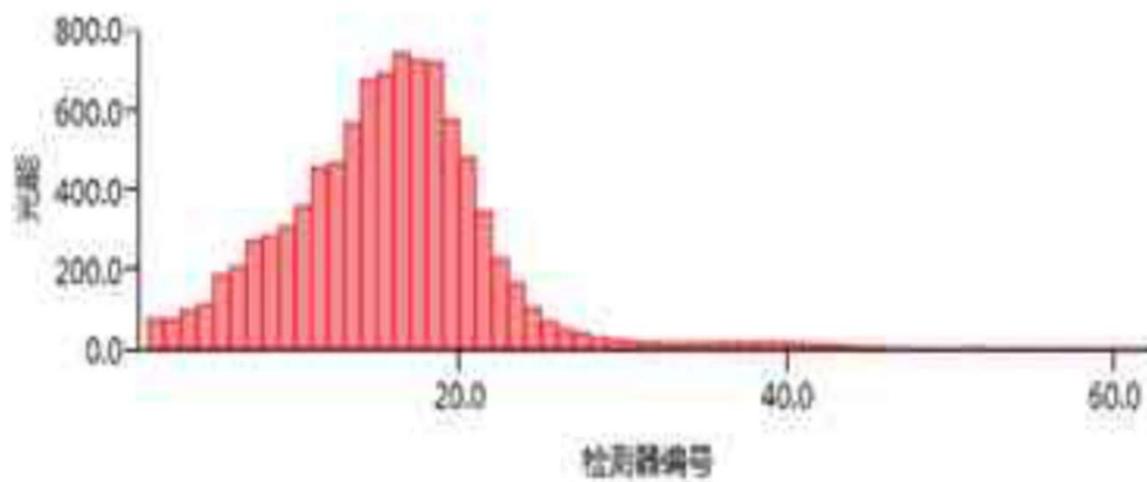
激光衍射-检测散射光数据

› 散射光信号检测示意图



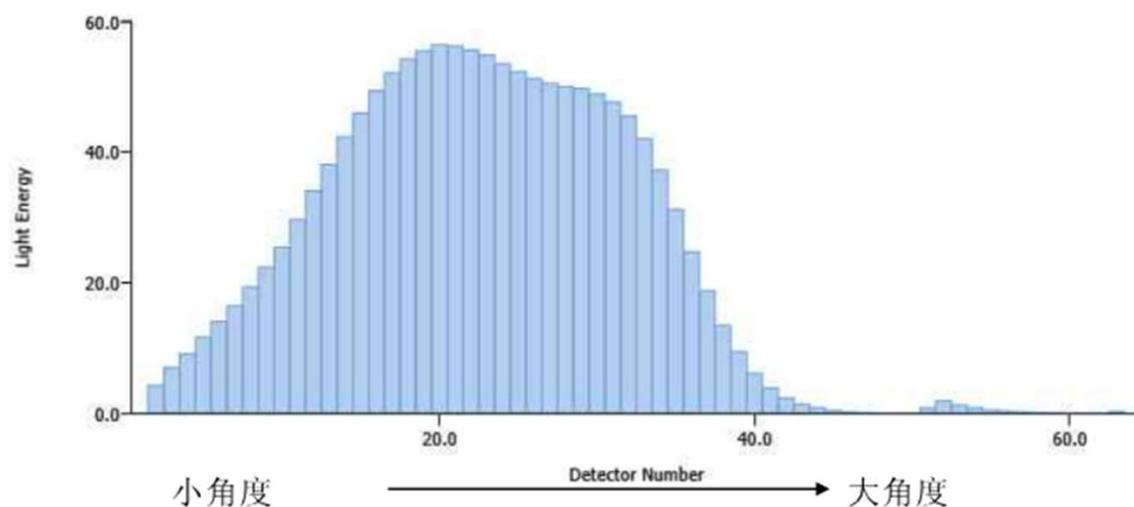
Mastersizer 3000 激光粒度仪-光信号检测原理

- 结合检测器角度信息，得到散射光光强分布“数据”
 - 各个检测器检测到的光电信号，经电路板信号放大及模数转化后，结合各检测器本身的角度信息，会按照每个检测通道以散射光能量的形式显示在测试软件的“数据”报告中，即我们需要的散射光光强分布数据。

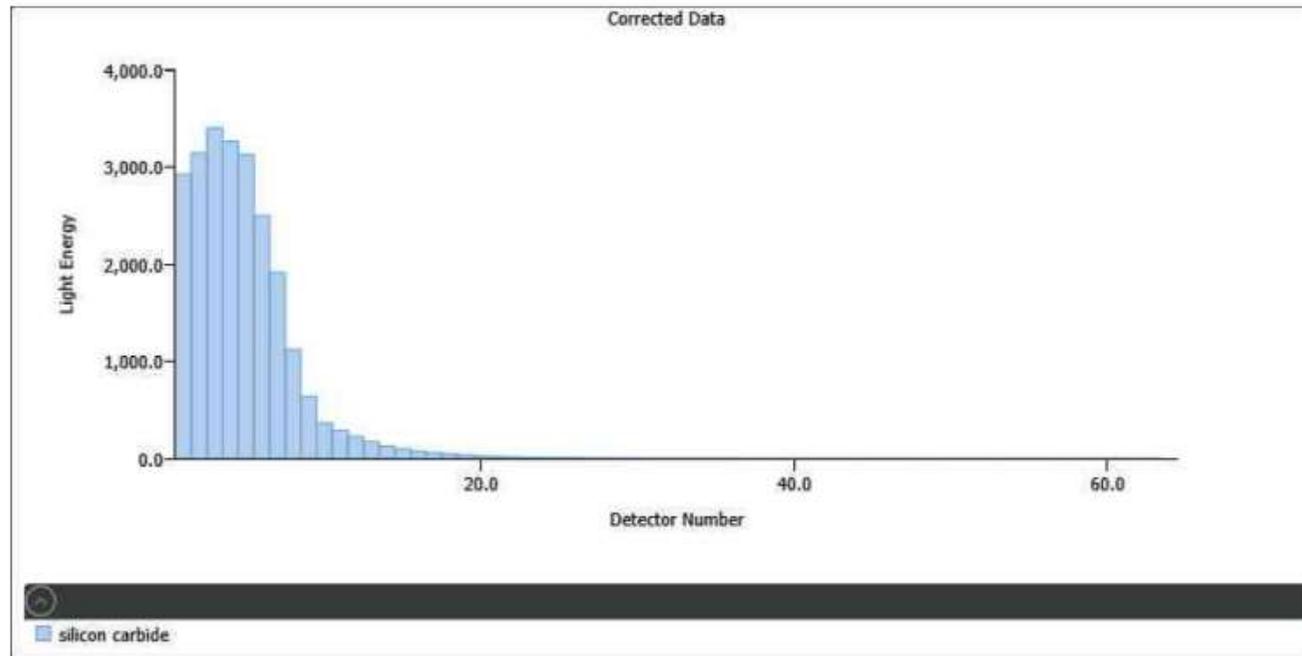


Mastersizer 3000 散射光数据

- › Mastersizer 软件会即使显示测量时的散射光数据
- › 检测器编号越大对应的散射角越大...

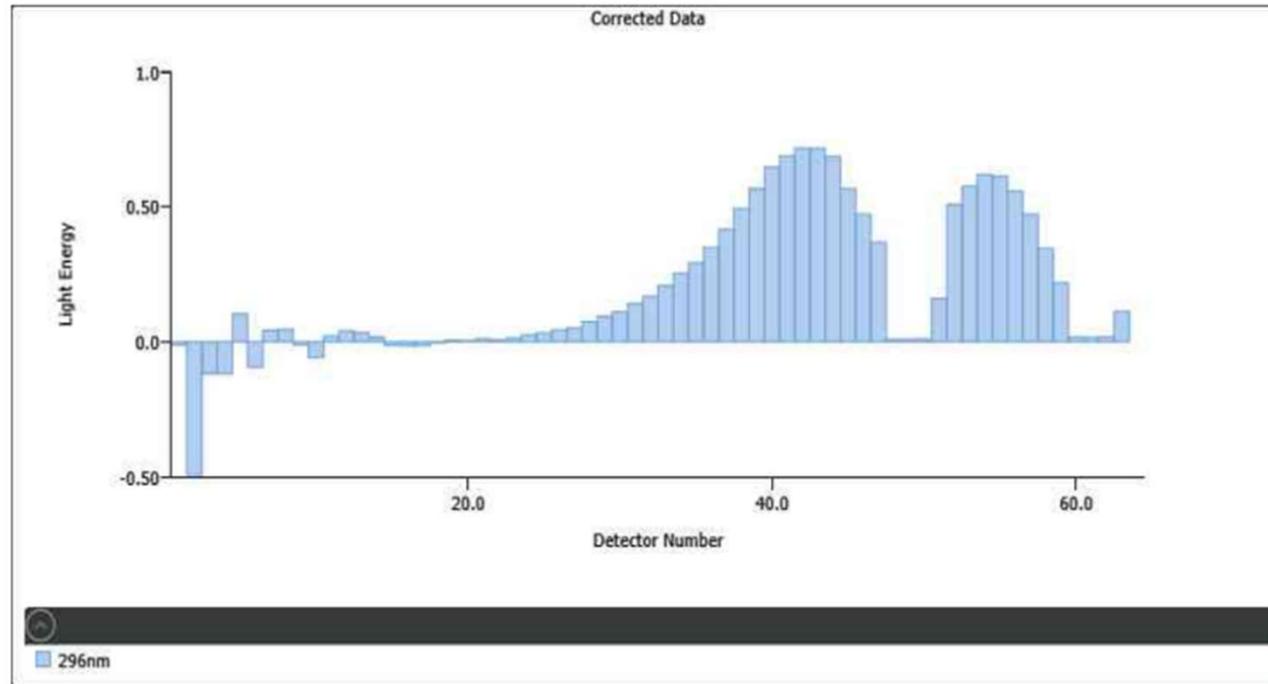


Mastersizer 3000 散射光数据-大粒径样品



粒径越大，散射角越小，对应编号越小的检测器

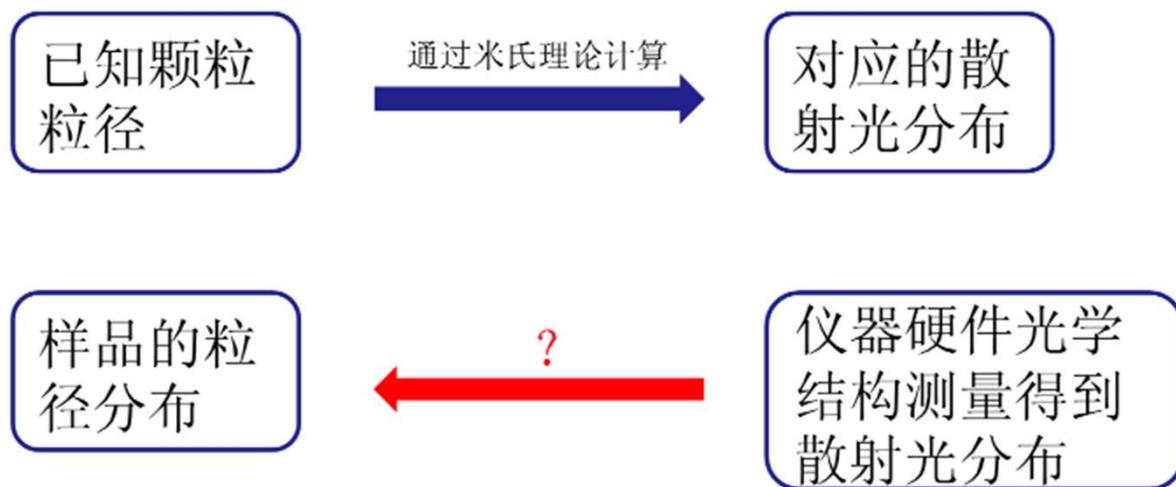
Mastersizer 3000 散射光数据-小粒径样品



粒径越小，散射角越大，对应编号越大的检测器

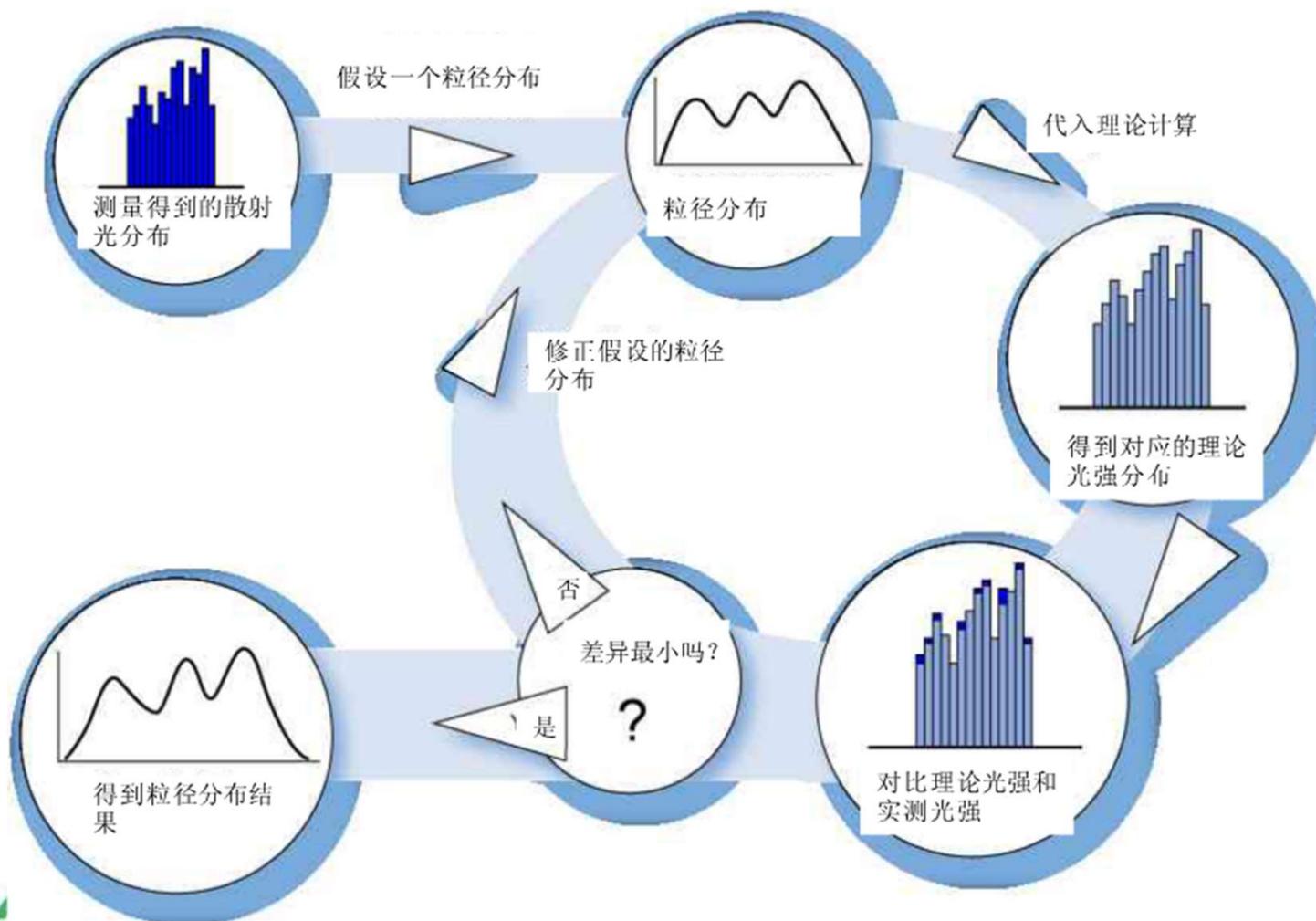
另一个问题

- › 依据米氏理论，可以根据已知粒径，计算出对应的散射光光强分布，但我们需要根据散射光分布来得到粒径分布。



- › 通过反演运算，根据光强分布预测粒径分布。

反演运算示意图



反演运算

- › 需要根据测试样品的特性，选择合适的反演运算模型，仪器软件中提供了这些设置内容，包括颗粒类型，分布模型等。
- › 反演运算后，可预测出粒径分布结果，其对应的理论散射光分布与实际测量得到的散射光分布最接近，同时，还有表征它们差异的残差及加权残差值。
- › 我们已经了解了仪器的检测原理。从下一节开始，我们将开始逐步熟悉Mastersizer 3000的操作。



仪器操作及样品测试

第一次测量

样品测试

› 测试前准备工作

- 下载操作软件的最新版本
(<http://www.malvern.com.cn/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-3000/default.aspx>)
-  断开仪器与电脑之间**USB**连接线，安装仪器操作软件。
-  检查确认仪器主机与电脑（**USB**数据线），与进样器附件（**CAN**通讯线）连接正常，电源供电正常。开机、运行软件，检查确认仪器处于待机状态。（若为初次启动软件，需配置软件选项。为保证测试结果准确，建议开机后预热**15**分钟以上）
-  创建或打开测试文件，如需使用**SOP**测试，需要提前创建**SOP**文件

Mastersizer 3000– 测试设置

› 测试前，首先需要设置测试条件。点击测量，在弹出的“测量设置”窗口中依次输入需要的参数。

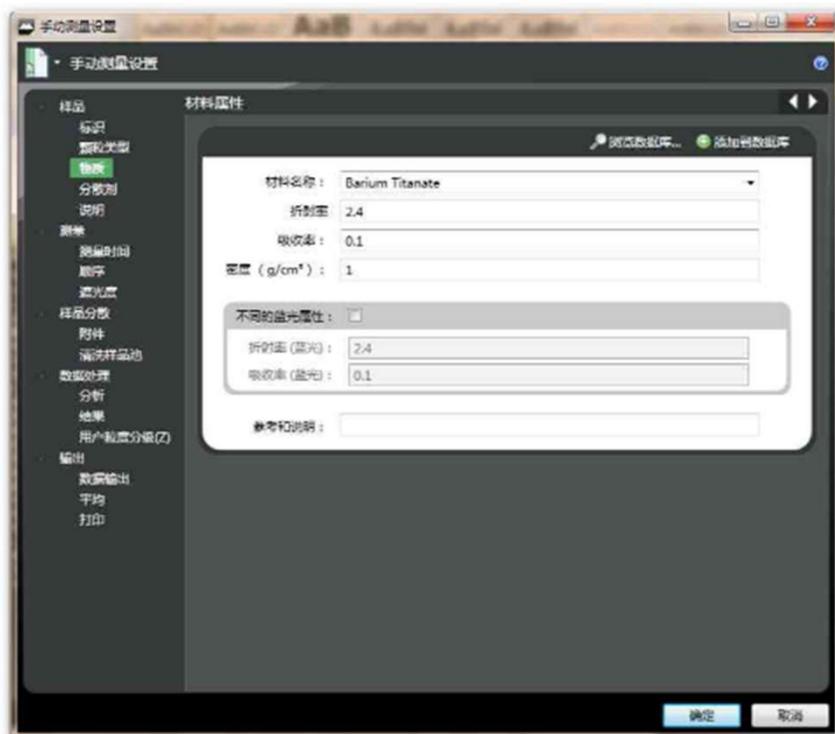
- “标识”：输入样品名称
- “颗粒类型”：选择样品颗粒形态，用于创建散射模型。主要有“非球形”，“球形”

和“不透明颗粒（弗朗霍夫近似理论）”；默认建议使用“非球形”



Mastersizer 3000– 测试设置

- “物质”：根据样品材料，设置颗粒折射率，吸收率。可以在软件自带的数据库中选择，也可以自行创建需要的参数。
- “分散剂”：根据分散介质，设置其折射率。



Mastersizer 3000– 测试设置

- “说明”：输入备注文档，例如测试注意事项，分散条件等。
- “测量时间”：输入光学背景测量时间和样品测量时间。测量时间长短取决于散射光信号强度和稳定性（信噪比）
- “重复次数”：设置重复性测试次数。（同一样品循环测量多次）
- “遮光度”：通过设置遮光度范围，方便控制加样浓度，样品浓度低易导致散射光信噪比差，浓度过高会引起多重光散射。具体内容将在后面“实现正确的测量”中介绍。
- “样品分散附件”：根据不同样品，设置合适的进样器分散条件，以达到样品均匀分散的目的。具体内容将在后面“实现正确的测量”中介绍。
- “清洗样品池”：结束样品测试后，需要清洗进样器，样品池及样品循环管路。

Mastersizer 3000– 测试设置

- “数据处理分析”：根据样品特性，选择合适的分析模型，以创建合适的散射模型。有“通用”，“单峰模型”和“验证用乳胶球”。默认建议使用“通用”模式。



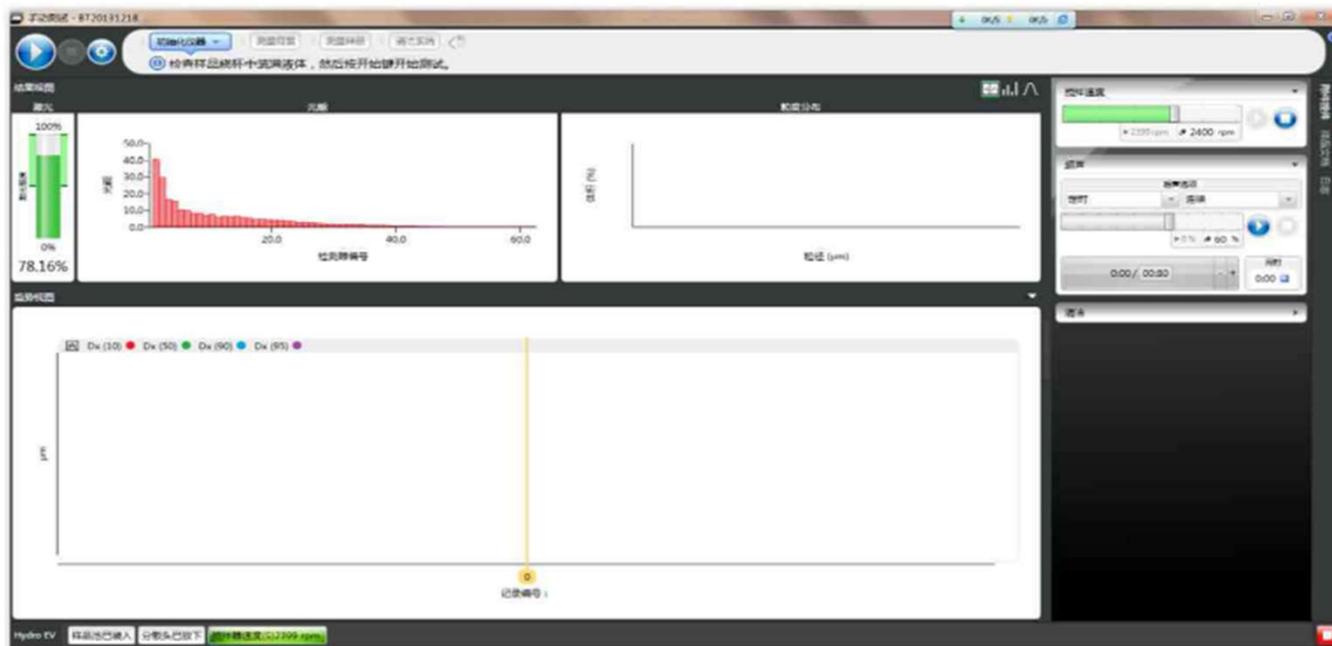
Mastersizer 3000– 测试设置

- “结果”：选择粒径结果显示范围，分布类型等结果显示设置。
- “用户粒度分级”：可选择默认或按用户需求设置不同的粒度分级。
- “数据输出”：选择需要输出的数据到第三方软件。
- “平均”：由若干次重现性测试记录，创建平均结果。
- “打印”：打印结果报告。

Mastersizer 3000 散射光数据-检测步骤

› 完成测试设置后点击“确定”按钮，开始测试。

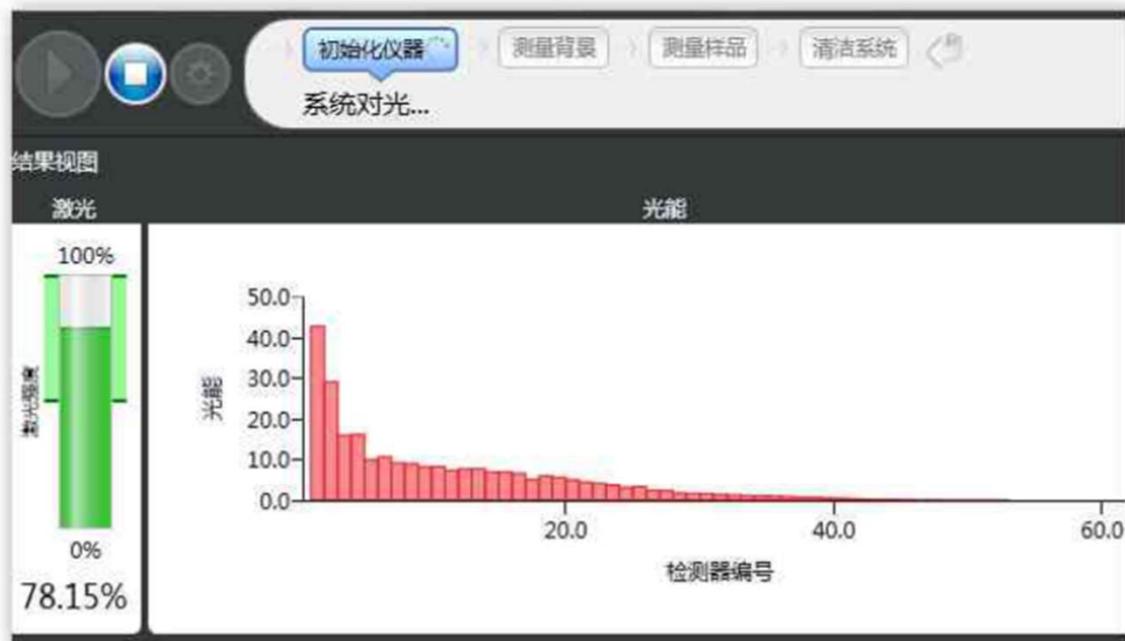
- 左上角图谱显示各检测器即时信号，上面中间图谱显示粒径分布结果，右上角处为样品分散进样的控制控件；下方的趋势图可显示样品测试的平行对比。



Mastersizer 3000 散射光数据-检测步骤

› 测量样品散射光的步骤:

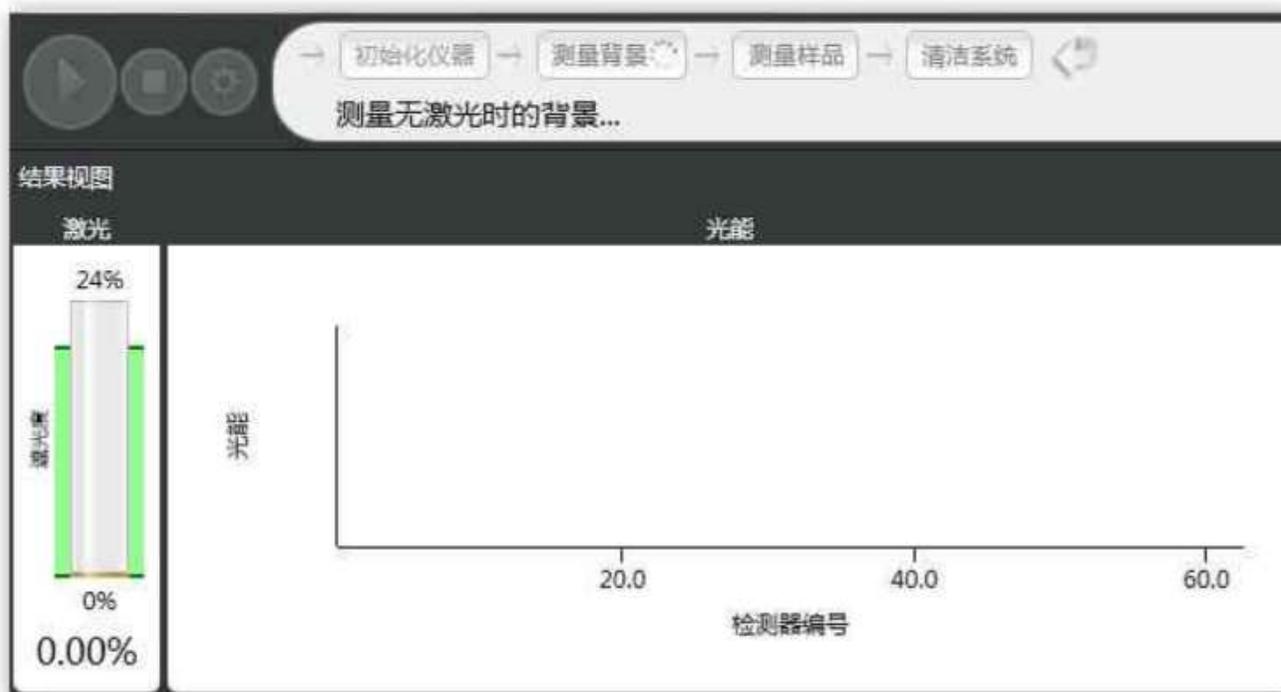
- 对光: 在未加入样品时, 通过对准光路中心对准检测器中心, 保证各检测器的散射角信息准确。对光完成后, 左侧激光强度 (遮光度检测光强与入射光光强的比值) 尽量高; 各散射光检测器光强按检测器编号呈递减趋势, 信号稳定且尽量低。



Mastersizer 3000 散射光数据-检测步骤

› 测量样品散射光的步骤:

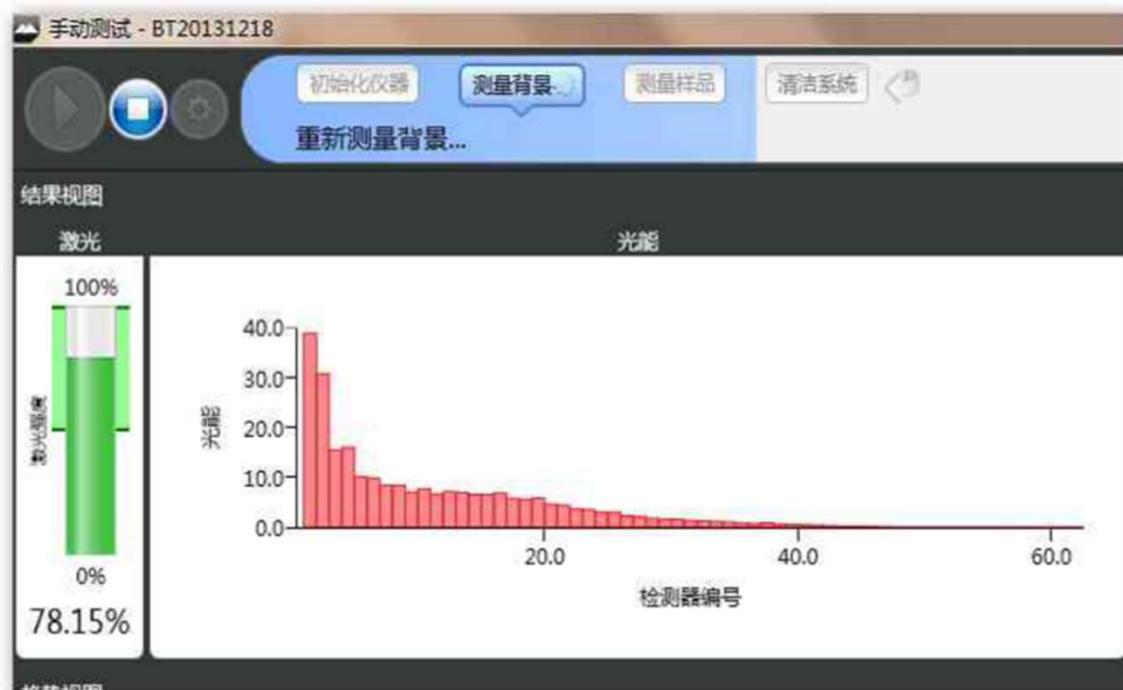
- 测量电子背景，即测量检测器在无光照时的暗电流。



Mastersizer 3000 散射光数据-检测步骤

› 测量样品散射光的步骤:

- 测量光学背景，检测各检测器在有入射光照射，但未加入样品时的散射光数据。好的“背景”按检测器编号呈递减趋势，信号稳定并尽量低。

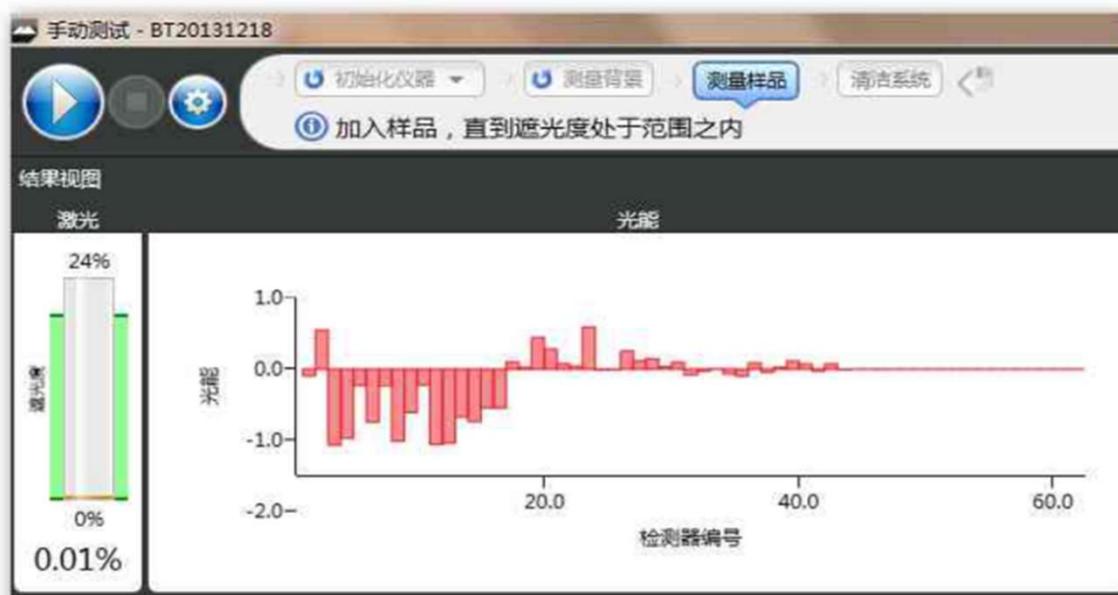


Mastersizer 3000 散射光数据-检测步骤

› 测量样品散射光的步骤:

▪ 准备加样:

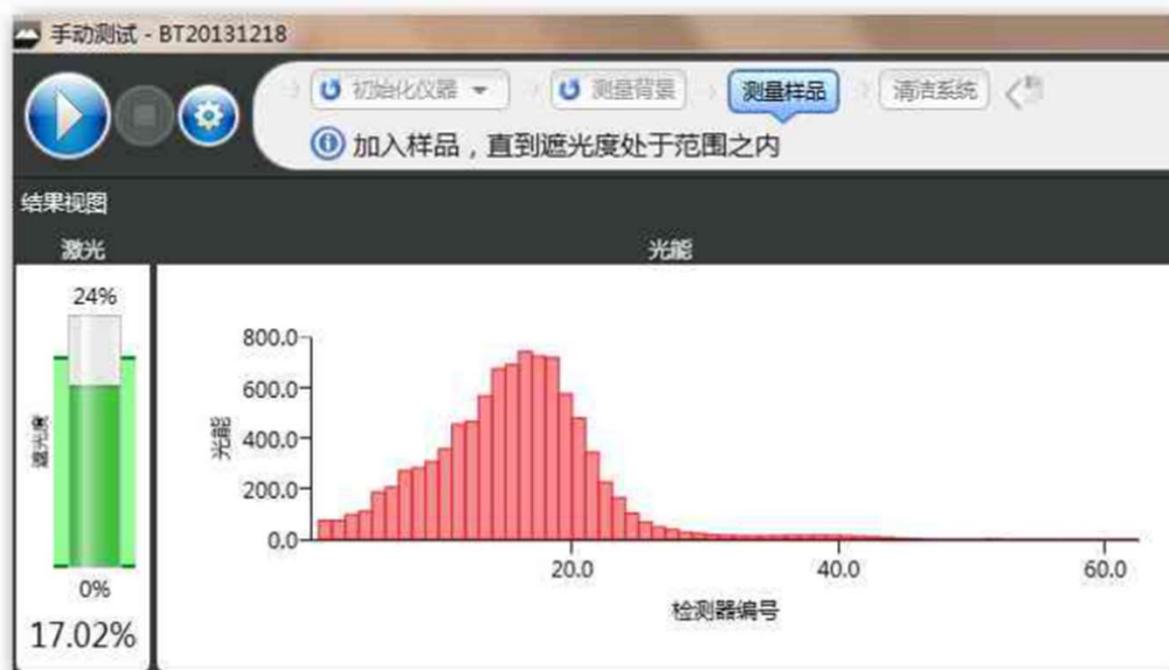
- 左侧“遮光度”随着加样量的增加，透光度降低，遮光度增加，用于控制加样浓度。
- 散射光检测器已扣除电子背景和光学背景，理论上为**0**，但由于光学背景不稳定等因素，会显示或正或负的数据，这些信号应该随机变化，且尽量低。



Mastersizer 3000 散射光数据-检测步骤

› 测量样品散射光的步骤:

- 加样测试，加样时通过左侧遮光度值控制加样量，右侧显示即时的散射光数据。待信号稳定且具有较强强度时（相对各检测器光学背景的信噪比），点击测试散射光数据。



Mastersizer 3000 散射光数据 – 检测步骤

› 测量样品散射光的步骤:

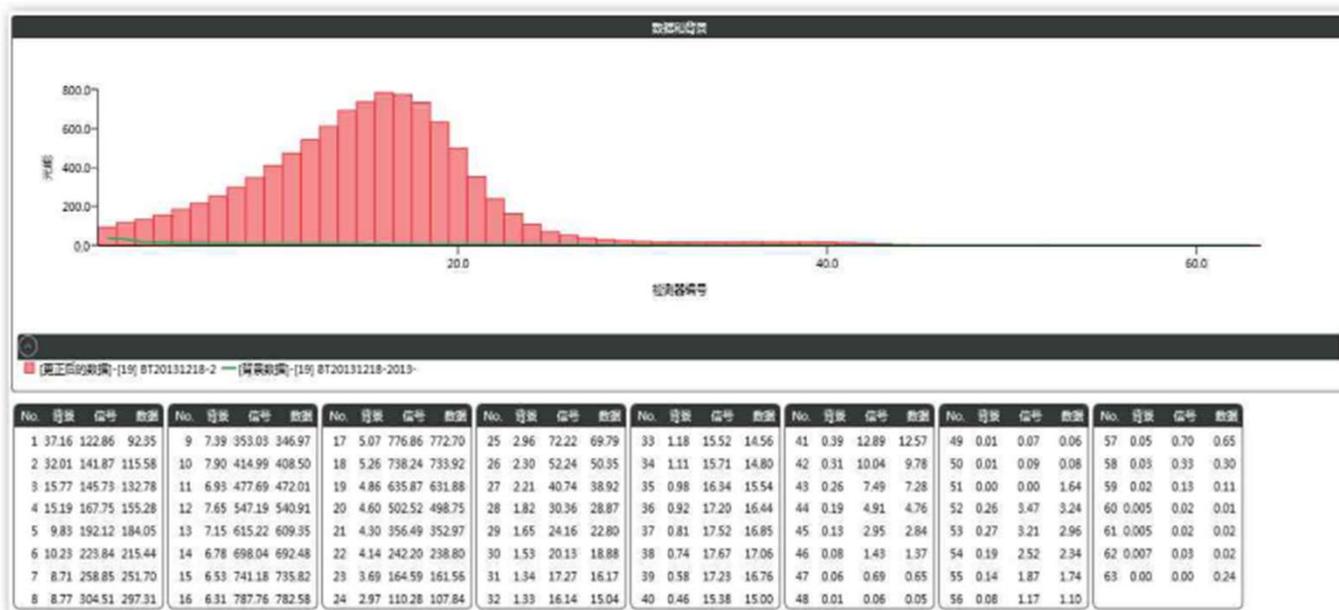
- 测试过程中，会即时显示测试结果，以及重复性对比趋势图。



- 完成测试后，点击“清洁系统”清洁样品池及进样器。

Mastersizer 3000 – 测试报告

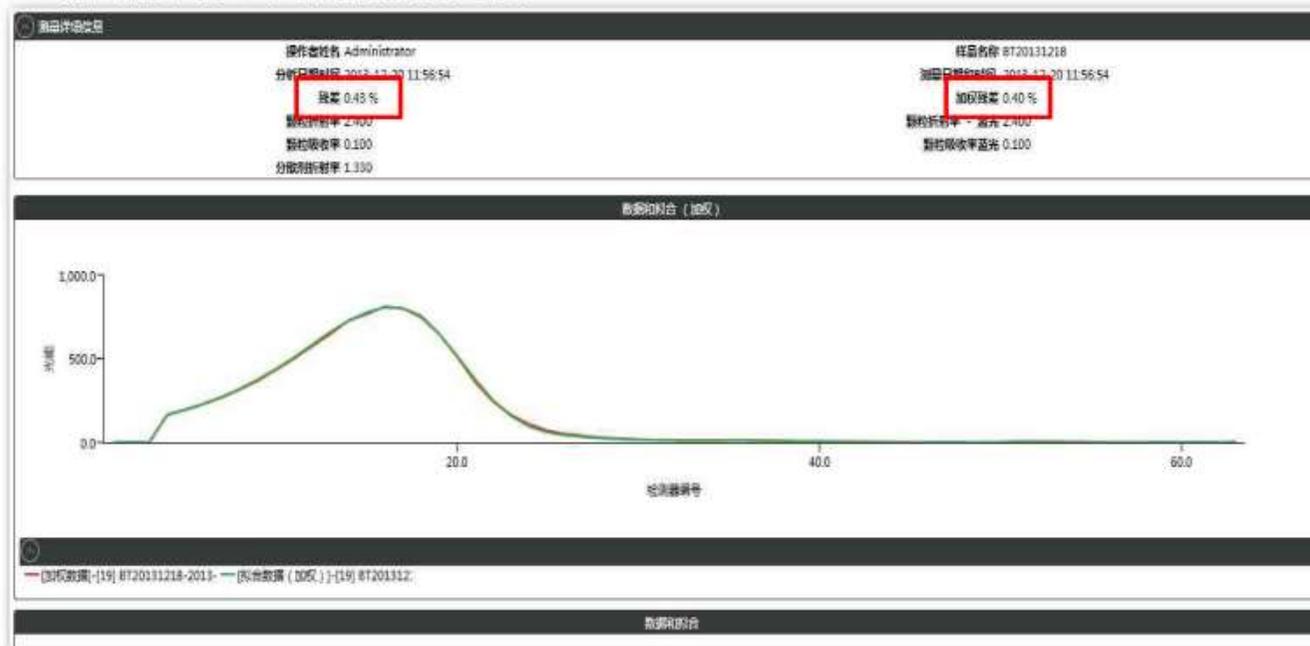
- 完成测试点击打开“数据”报告，可以看到各检测器的光学背景和样品散射光数据，以图/表形式显示。
 - 图中绿色线条为光学背景，红色柱状条为样品散射光数据，下面的列表显示各检测器的背景和样品散射光数据值。



Mastersizer 3000 – 测试报告

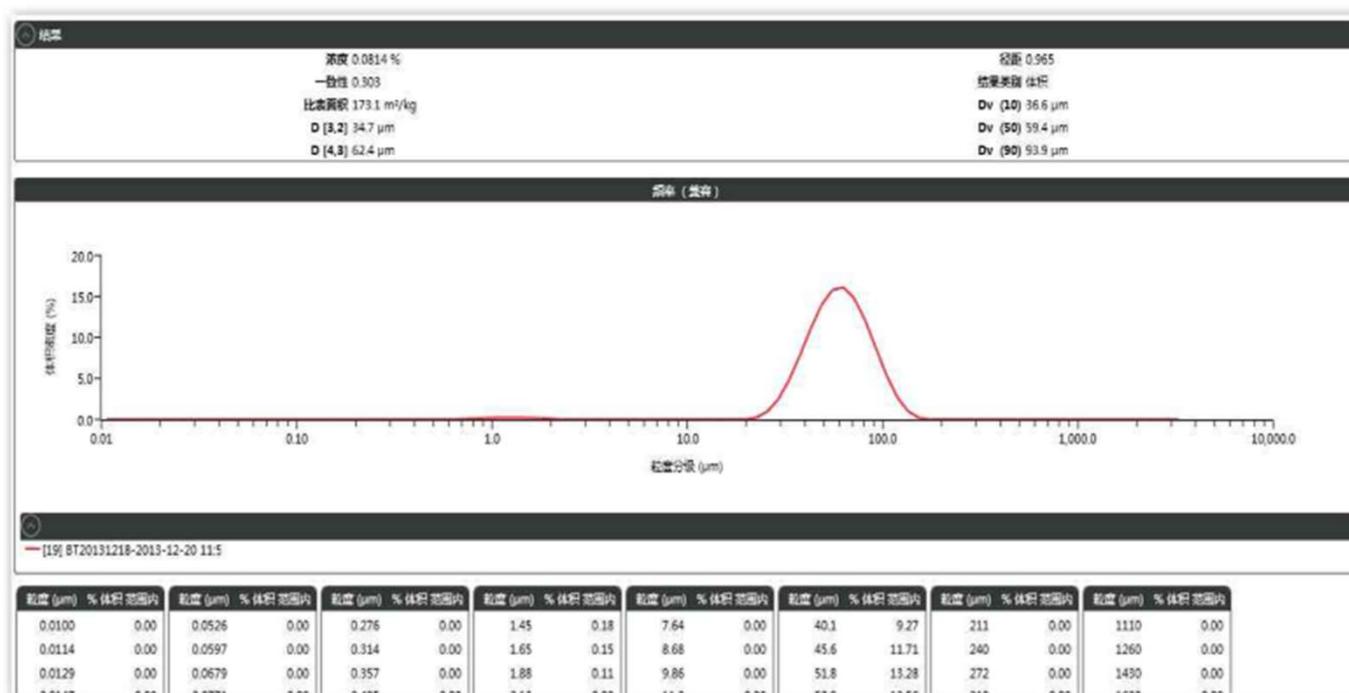
› “拟合”报告反映了将散射光数据代入散射模型进行反演运算的质量。 

- 图中红色线条为各检测器实际检测到的散射光分布数据，绿色为粒径分布对应的理论光强分布。另外，也可以看到表示拟合差异的残差和加权残差值。



Mastersizer 3000 – 测试报告

- › “分析” 报告显示了测试的最终结果。其中可以看到测量得到的粒径分布图谱和分级列表，以及各个特征值。

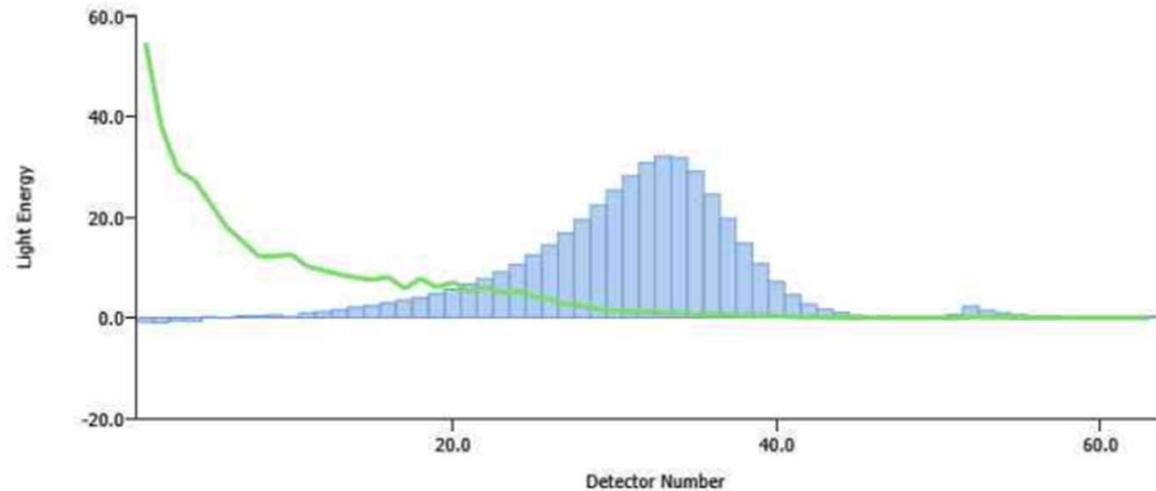


练习

- › 用户练习：完成手动及SOP测试操作，解释“分析”报告内容。

散射光数据质量

› 什么是数据？

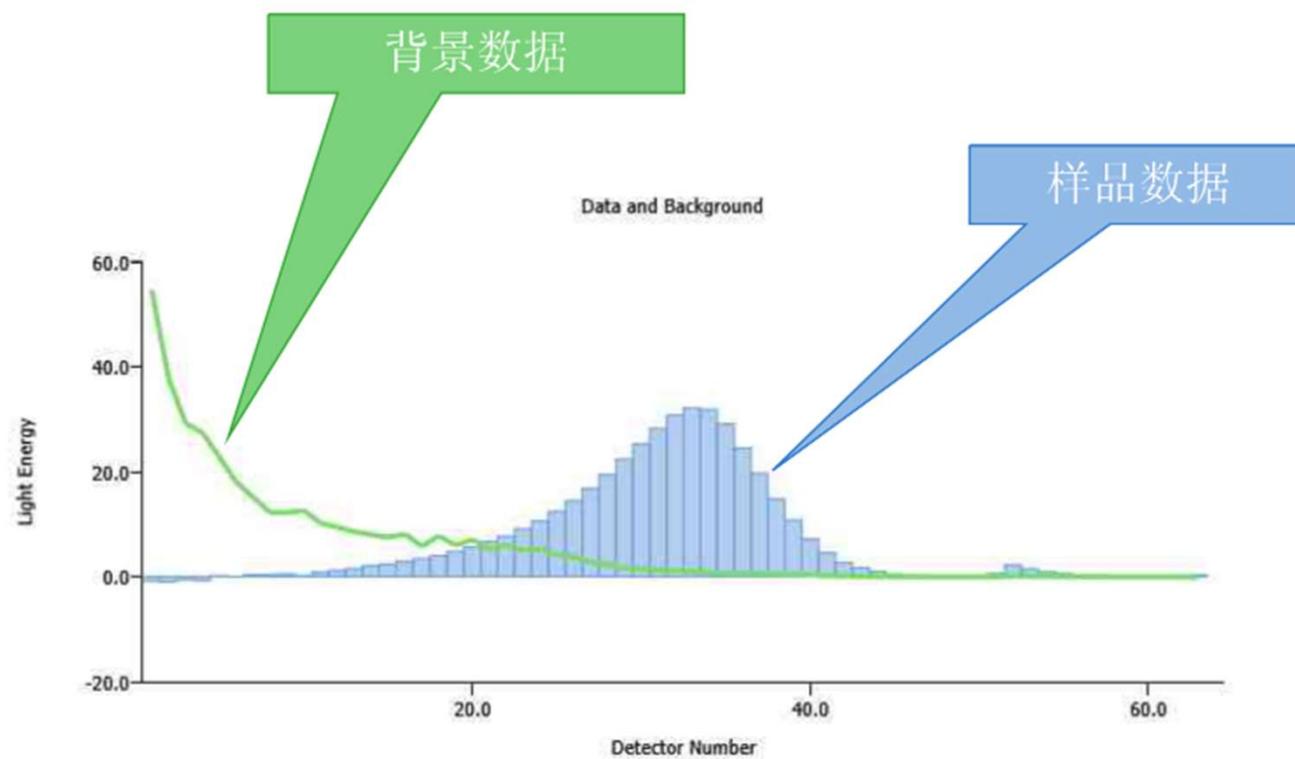


- 数据是仪器检测到的样品颗粒散射光光强分布
 - 它不是样品粒径结果
 - 与光学模型无关
- 一个可靠的结果依赖于可靠的数据

数据质量－介绍

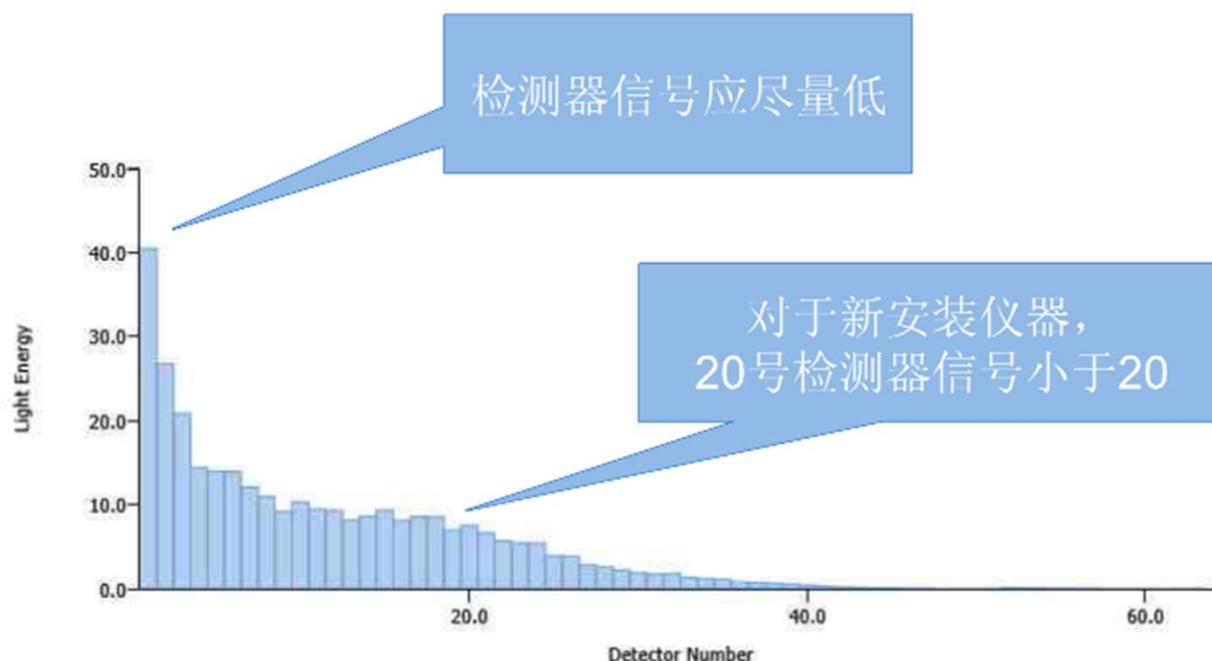
- › 数据由什么组成？
- › 好的光学背景数据
 - 干净的样品池镜片和介质
 - 系统对光
 - 背景稳定性
- › 样品数据
 - 信噪比
 - 避免样品数据出现“负值”
 - 避免多重光散射的影响
 - 避免由于介质温度梯度，或者样品部分溶解后引起的介质折射率变化所产生的光路偏转

数据类型



背景数据和系统清洁

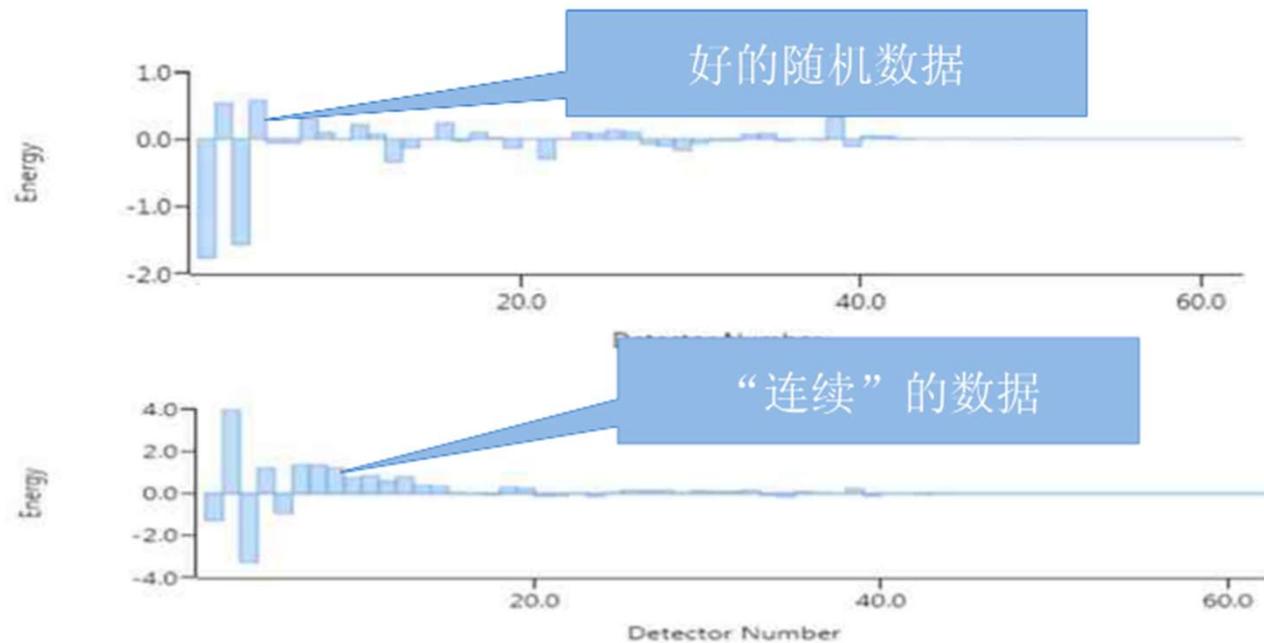
- › 一个好的测试需要干净，稳定的背景
- › 好的湿法背景如下图呈递减趋势，并且相对稳定



- › 干法背景，由于受到气流影响，一般稳定性会稍差

背景数据 - 检查...

- › 扣除背景后，检测器阵列应即时显示：
 - 随机的散射光数据，单条显示
 - 既有“正”的数据也有“负”的数据
- › 任何“连续”的数据都说明介质中有杂质，可能会影响样品测试数据



样品数据 – 样品浓度

› 遮光度

- 遮光度表示入射光在通过样品时，被样品遮挡或散射的部分，通常用于表示样品浓度。

› 信噪比

- 样品数据与背景数据的对比

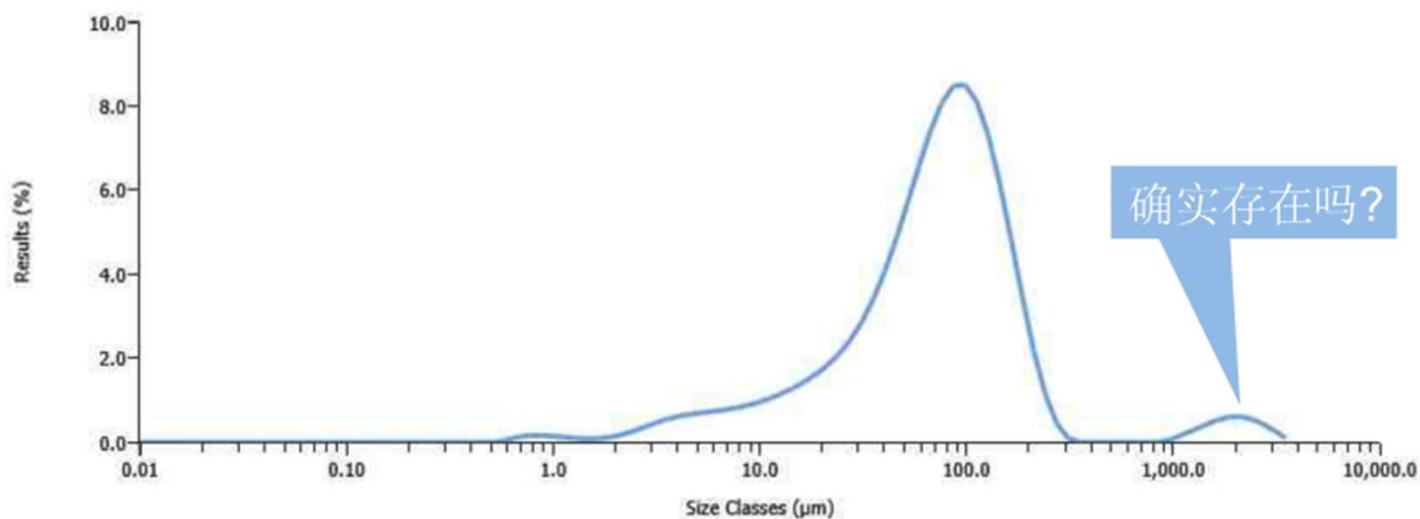
› 多重光散射

- 当添加过多样品时，散射光可能被其他颗粒再次、甚至多次散射的现象，以致在某些散射角检测到原本不存在的散射光

› 遮光度过低，会导致信噪比差；遮光度过高，会导致多重光散射的发生

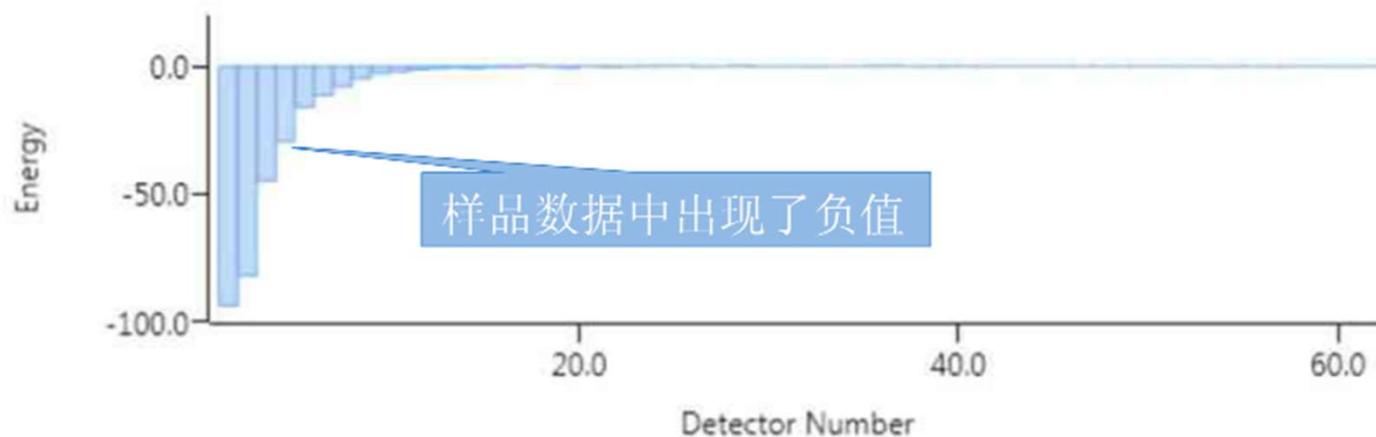
样品数据－光路偏转

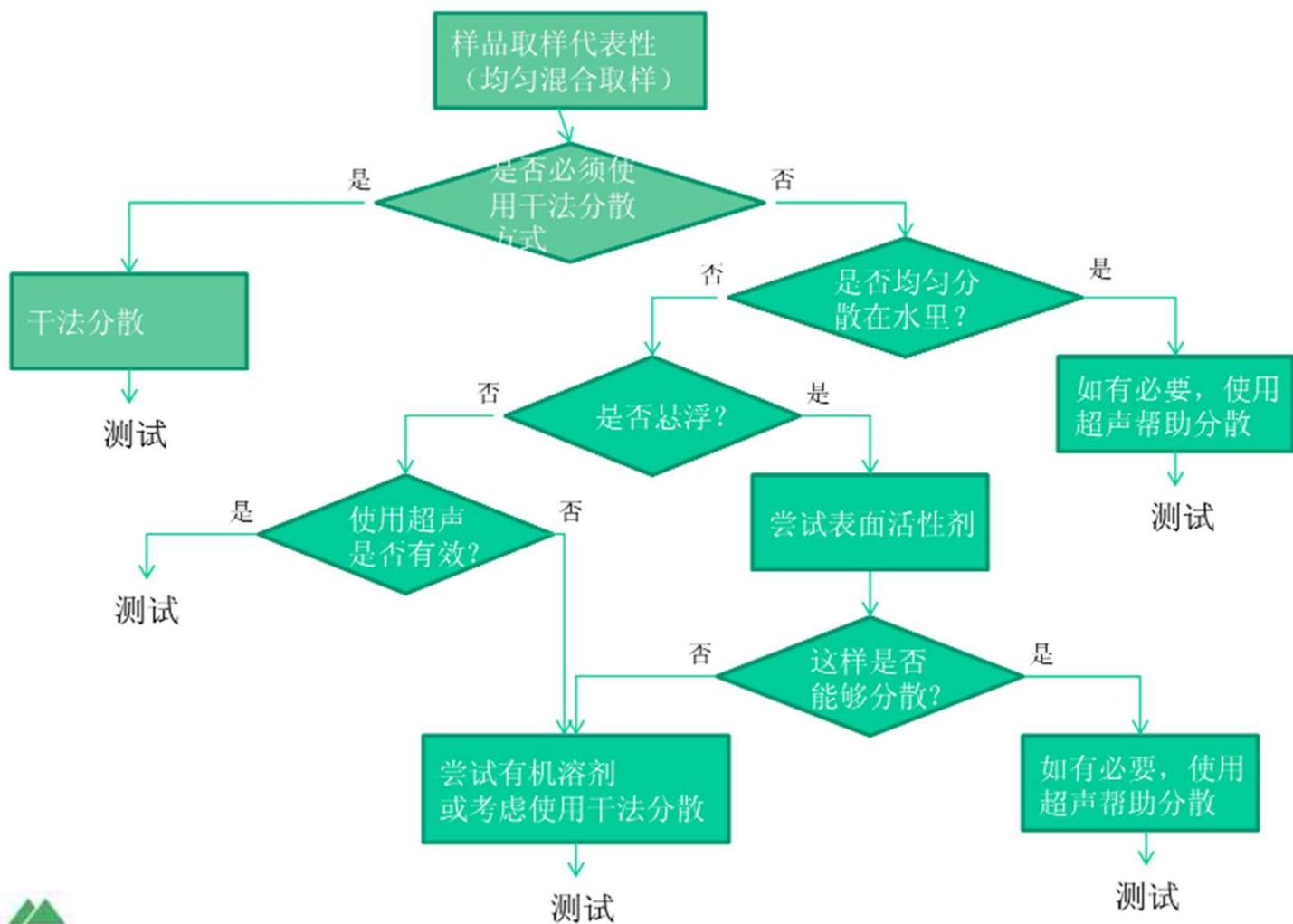
- › 右侧的小峰说明有大颗粒的存在
- › 它可能是由于光路偏转引起的 -
 - 在有机溶剂中使用超声分散引起的光路偏转
 - 样品部分溶解在介质中，导致折射率变化引起的光路偏转
- › 或者，确实有大颗粒存在



样品数据 – 出现负值

- › 如果背景不稳定的话，样品数据可能会出现负值，这时，需要重新测试背景。





使用干法进样需要考虑的因素

› 样品流动性， 样品受潮对分散性的影响

- 样品受潮结块会严重影响样品分散， 应尽量避免。
- 根据样品流动性的差异， 在测试时， 可通过调节进样速度和托盘进样口的宽度来改善样品分散

› 分散气压

- 一般情况下， 分散气压越大越有助于样品分散， 但对于某些脆性材料， 过大的分散气压可能会“破碎”样品， 同时， 过大的分散气压所引起的“气流峰”也会影响结果准确性。

› 样品浓度（遮光度）

- 遮光度是测试的重要条件， 遮光度过低导致信噪比较差， 遮光度过高又会导致“多重光散射”的发生。 对于干法测试， 通常选用“**0.5%~6%**”的遮光度范围。 另外， 由于干法测试时， 样品一次性“通过”样品池， 需使用遮光度筛选设置来选择合适的遮光度。

使用湿法进样需要考虑的因素

- › 分散介质：尽量使用水作为分散介质
 - 除了操作方便和经济性的原因，尽量使用水作为分散介质还可以避免有机溶剂的温度梯度对于测量的影响
- › 表面活性剂和添加剂
 - 样品悬浮，无法均匀分散在介质中时，可考虑添加合适的表面活性剂
- › 超声分散
 - 超声有助于样品分散，但过度的超声可能会“破碎”样品
 - 增加超声强度比延长超声时间更有效
 - 必须使用有机溶剂时，需慎用超声分散
- › 气泡的影响
 - 提高转速或添加表面活性剂都可能产生更多的气泡，而气泡对于测试而言，也会像样品颗粒一样产生散射光

使用湿法进样需要考虑的因素

› 转速的选择

- 过低的转速可能因较重的颗粒无法被循环进样品池而无法被检测到，而过高的转速易产生更多气泡

› 样品浓度（遮光度）

- 遮光度过低导致信噪比较差，遮光度过高又会导致“多重光散射”的发生。为此，可通过遮光度滴定实验，通过样品重现性来获得适合样品的遮光度。通常情况，颗粒越小，遮光度越低。

› 湿法测试的常见问题

- 样品溶解于分散介质 – 遮光度逐渐降低
- 含气泡杂质 – 气泡通常会引起**100**微米左右的峰
- 样品团聚 – 遮光度逐渐降低
- 样品沉降 – 大颗粒的信号变弱
- 样品吸附在样品池镜片上 – 遮光度突然增大

练习

- › 用户测试：选取2、3种客户样品，找到合适的样品制备及分散条件，并评价其数据质量。



实现“正确”的测试

影响数据分析的条件：光学参数及分析模型

光学参数

› 颗粒吸收率（折射率的虚数部分）

- 通常可以根据颗粒的颜色来做近似判断，取**10**的级数：

颗粒颜色	吸收率	典型颗粒
	0	乳胶颗粒
	0.001	乳液
	0.01	晶体粉末
	0.1	浅色粉末
	1.0+	深色粉末和金属粉末

光学参数 – 颗粒折射率

› 在文献、网络上查询

- 马尔文折射率手册
- **CRC**手册
- 网络资源

› 使用折光仪测量的两种方法:

- 样品分散在折射率较高的介质中，得到的两条折射率，其一为介质的，另一个为样品颗粒的。
- 通过配置不同浓度的样品溶液，来得到在溶液浓度为**100%**（即完全是样品）时的折射率。

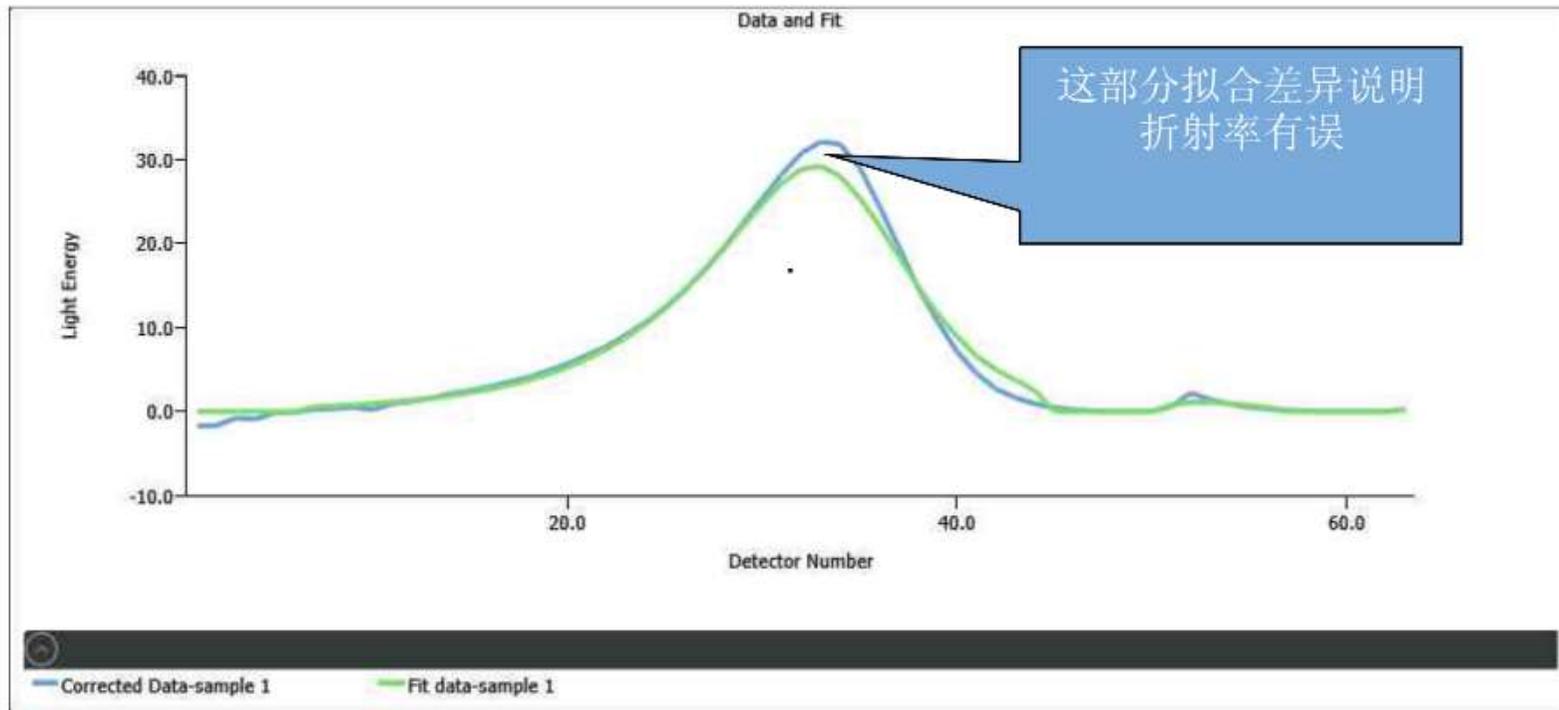
› 利用已知折射率的校正油，在显微镜下观察颗粒的Becke线来逼近得到颗粒的折射率

光学参数－颗粒折射率

- › 根据颗粒材料类型预估其折射率，再通过拟合曲线修正获得（运算所需的折射率值只要精确到小数点后2位）
 - 常见材料的折射率值范围：
 - 塑料和弹性体 = 1.38 - 1.57
 - 有机化合物 = 1.4 - 1.7
 - 无机盐 = 1.52 - 1.8
 - 金属氧化物 = 1.6 - 2.5
 - 根据颗粒材料，先选定一个预估的折射率值带入测量，根据得到的拟合曲线来修正折射率参数。

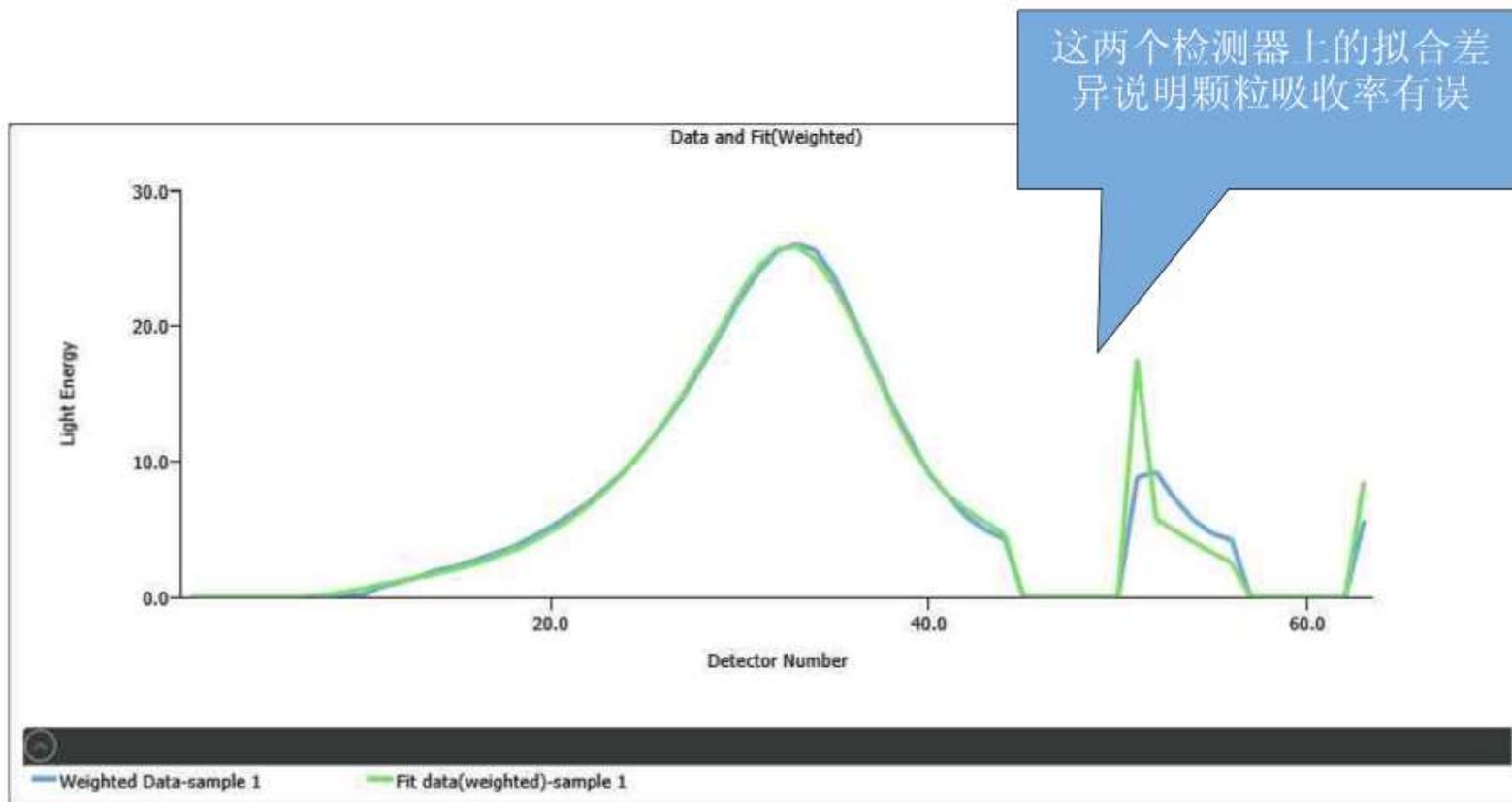
光学参数－颗粒折射率

› 小角度检测器上的拟合差异表示折射率有误



光学参数 – 颗粒折射率

› 51 和 63 号检测器上的拟合差异说明吸收率参数有误



残差

- › 通常残差应小于1%
- › 残差与加权残差应接近
- › 残差越小越好，但同时也应考虑样品分布



Record Number	Sample Name	Particle Refractive Index	Particle Absorption Index	Residual(%)	Weighted Residual(%)	Dv 10(μm)
17	Black pigment	1.680	0.100	4.51	2.14	0.0172
16	Black pigment	2.400	1.000	1.00	1.04	0.0147

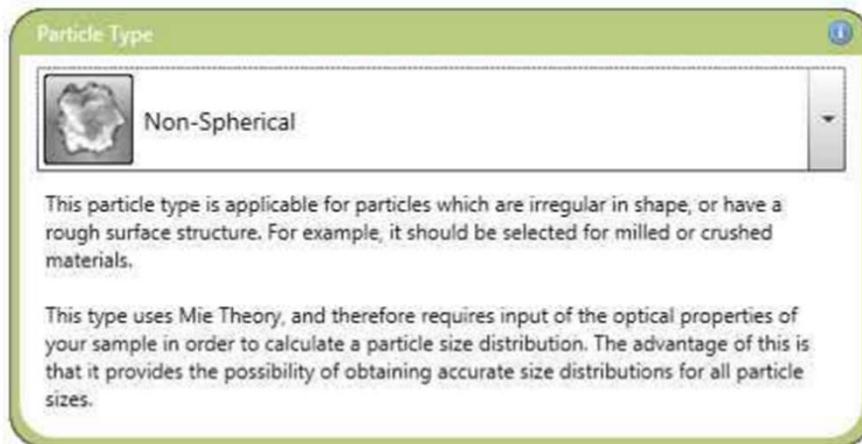
- › 小颗粒样品或窄分布样品，残差通常较大

分析模型

- › 选择好的分析模型，有助于软件更好地反演运算颗粒的散射光分布
- › 通用模式
 - 适用于大多数样品
- › 单峰模式
 - 适用于样品粒径分布宽度在**10**倍以内的样品
- › 验证乳胶颗粒模式
 - 适用于分布非常窄的标准粒子

粒形，不规则与球形？

- › 不规则小颗粒（ $<1\mu\text{m}$ ）的散射光在某一方向更强
- › 非球形设置可以更好地反演出这种散射光
- › 由于大多数样品粒形都是不规则的，因此非球形是默认选项



- › 球形样品比较少，主要有玻璃珠，乳胶球和乳液

细粉模式

- › 此模式仅适用于使用干法进样器时
- › 使用此模式，有助于减少在干法进样时由于温度梯度所引起的小角度检测器噪音信号
- › 此模式仅适用于最大颗粒小于600um的样品

总结

- › 结合用户的仪器配置，请思考如何实现“正确”的测量？
 - 1, 均匀取样 – 取样代表性
 - 2, 为了获得好的原始检测数据，需要结合样品选择合适的分散条件
 - a, 湿法分散主要因素 - 遮光度， 搅拌速度， 超声分散， 表面活性剂等
 - b, 干法分散主要因素- 遮光度， 进样速度， 分散气压等。
 - 3, 从散射光数据反演出粒径分布结果的运算过程中，光学参数和分析模型的重要作用。
 - 4, 验证测试 – 重复性及重现性



Mastersizer 3000 软件功能

学习软件的最快方法就是使用，请在操作仪器的同时熟悉这部分内容！
标注  的部分需要工程师演示

小测验

› 什么是等效圆球粒径？

- 等效圆球粒径是通过测量样品颗粒的某种特征，然后以具有相同特征值的球体直径来表征它的大小。

› 说明体积分布的含义，及 $D_v(0.9)$ ， $D_v(0.5)$ ， $D_v(0.1)$ 和 $D[3,2]$ ， $D[4,3]$ 的含义。

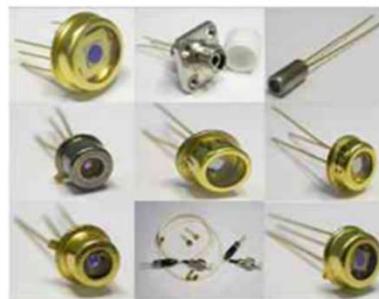
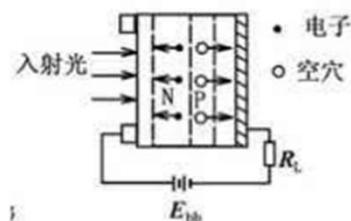
理解粒径分布

- › 在实际工作中，以分布图谱的方式可以完整准确地表征样品粒径信息，但可能并不方便。通常我们利用粒径分布代入数学统计运算得到一些“特征值”。
- › 常用的“特征值”有
 - **Dv(0.1), Dv(0.5), Dv(0.9)** 粒径的体积分布下累计值，即样品中小于该值的颗粒体积占了样品总体积的**10%、50%或90%**。
 - **D[3,2]** 表面积加权平均粒径，对样品中小颗粒的存在敏感；**D[4,3]** 体积加权平均粒径，对样品中大颗粒的存在敏感。它们是粒径分布的不同平均算法。公式为

Mastersizer 3000 激光粒度仪-光电检测原理

› 使用光电二极管检测散射光光强信号

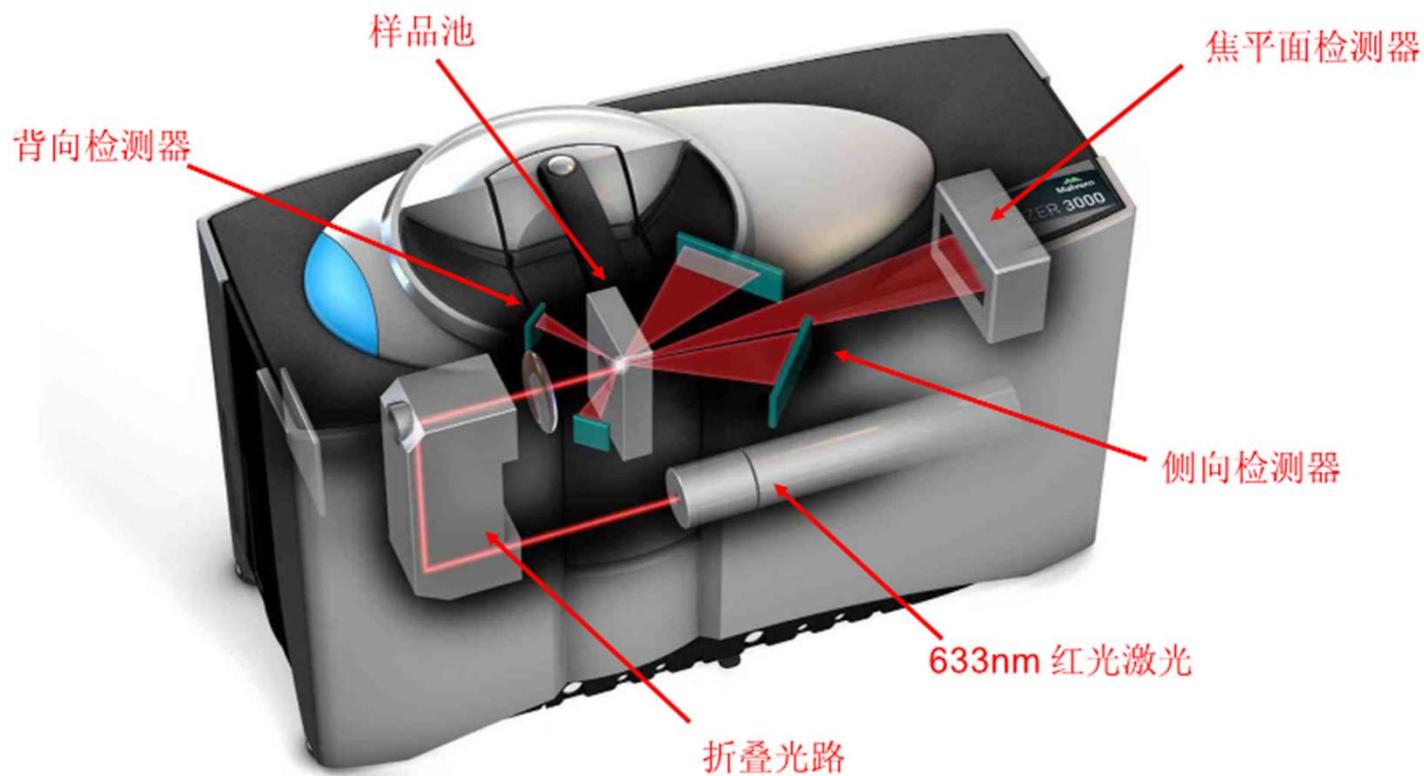
- 光电二极管是二极管的一种，工作在反向偏压状态。利用光电效应，光子冲击二极管激发出电子和带正电的空穴，从而产生光电流。



- 无光照时，处于截止状态，在反向偏压的作用下，只有少数载流子穿过势垒区，形成微弱的反向电流，称为暗电流。
- 有光照时，在光子辐射下，**P/N**区载流子（电子和空穴）浓度均大大增加，在反向偏压和内电场作用下，穿过势垒区，形成光电流，且入射光子越多，光电流越大，即光电流与光强成正比关系。因此，通过测量此时电流大小可得到该角度检测器上的光强大小。

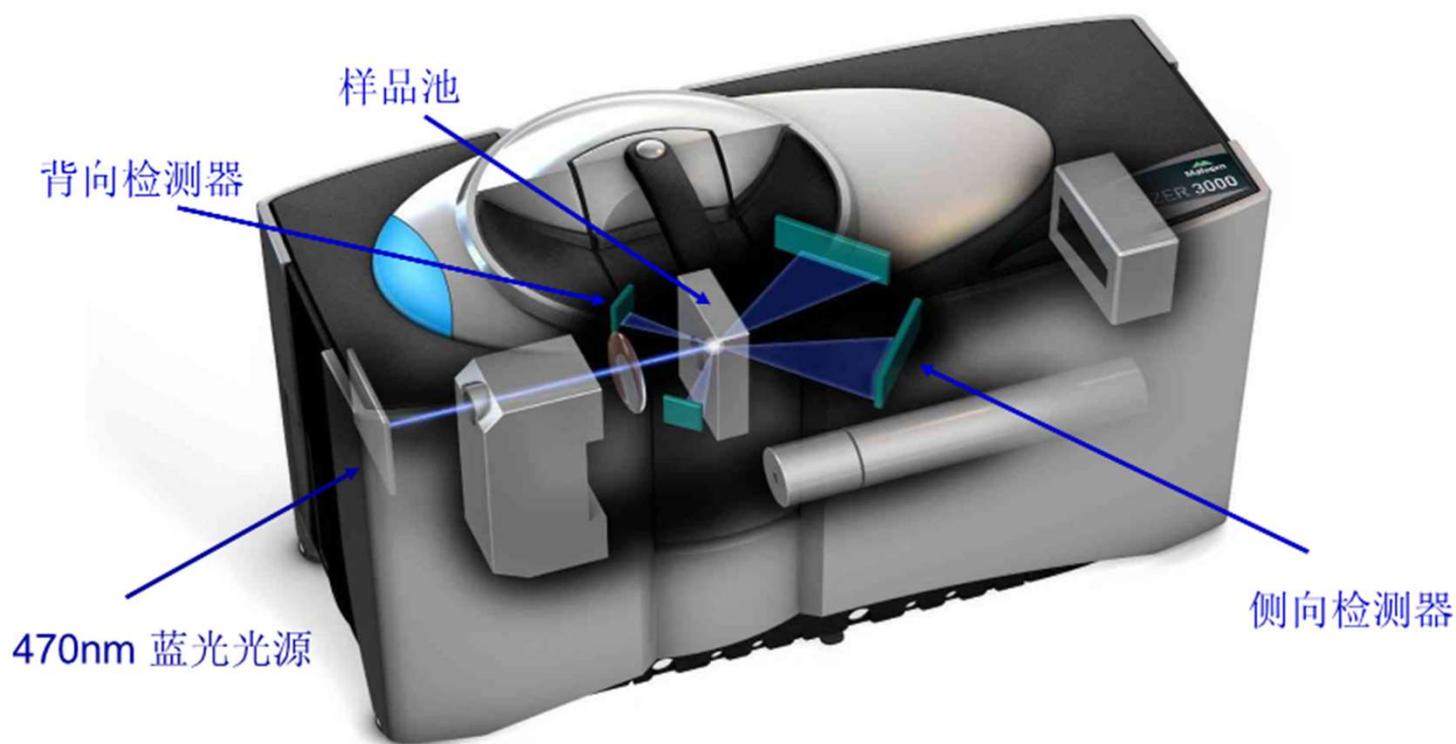
Mastersizer 3000 光路: 红光测量

› Mastersizer 3000的光强信号检测（红光）



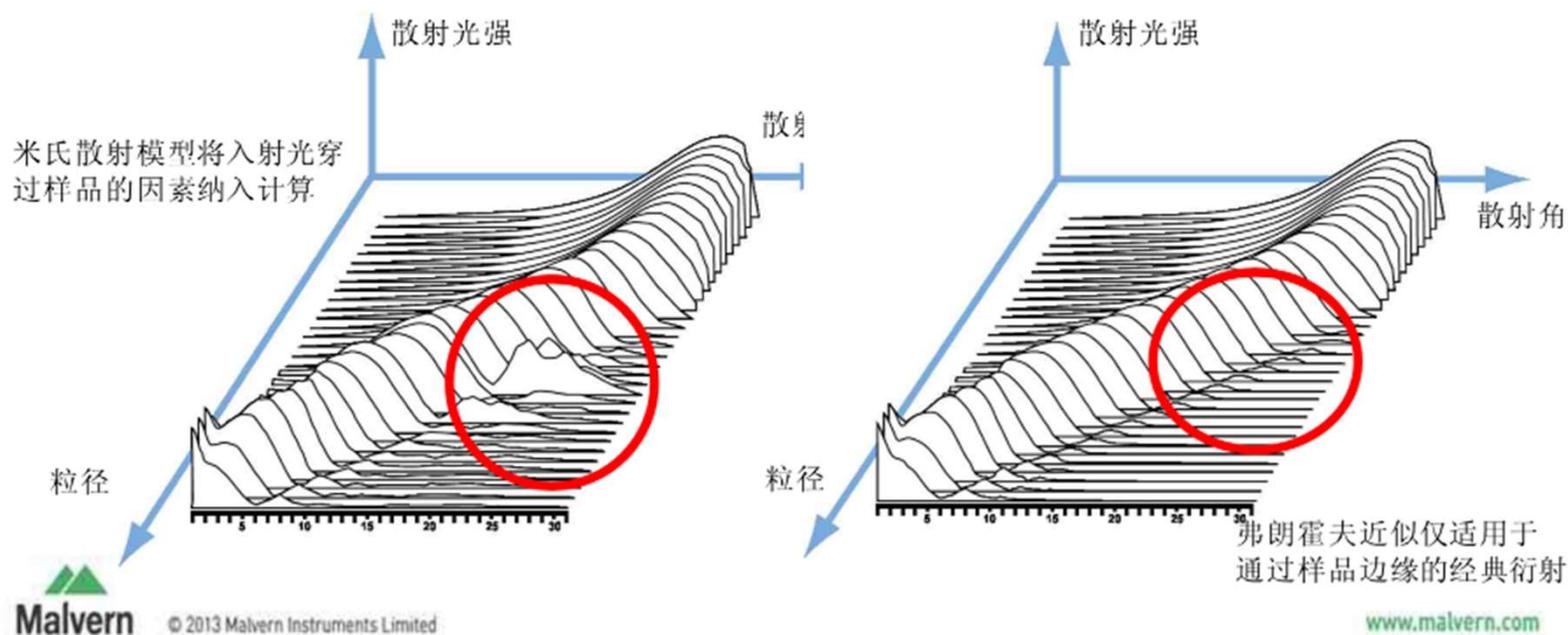
Mastersizer 3000 光路: 蓝光测量

- 对于小颗粒测量，MS3000使用波长为470纳米的蓝光提高检测信号强度。



散射理论

- 过去由于受计算能力的限制，也曾使用过弗朗霍夫近似。两者相比，米氏理论包含了对光散射行为最严密和全面的预测，被证明对于更大范围的样品，特别是小于50um的样品有更高的准确性。（ISO13320-1）





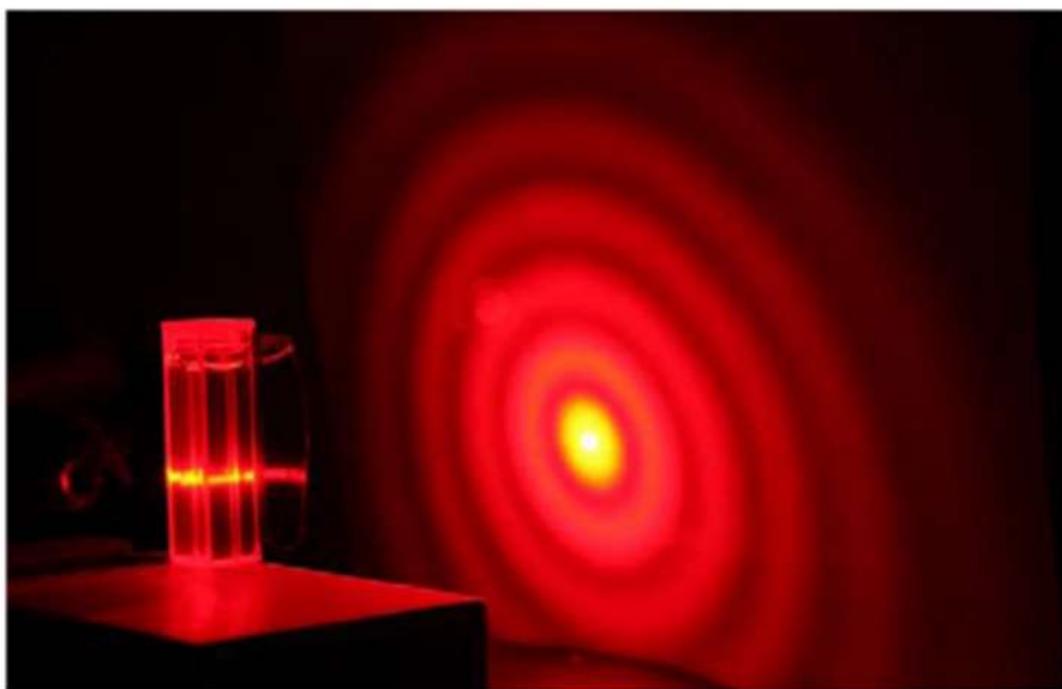
样品测试

安全提示

安全提示

- › 激光安全性 (IEC60825-1(1993)+A1(1997)+A2(2001)):
 - 仪器整机为**1**级激光产品, 在正常使用时安全;
 - 红光激光器为**3R**级激光产品, 未授权人员不能打开仪器外壳, 以免直接接触激光, 造成伤害。
 - 所使用的蓝光光源能量较大 (~**10mw**), 未授权人员不能打开仪器外壳。
- › 样品及其制备的潜在危险 (化学物质安全信息)
- › 用电安全
- › 更多安全健康信息, 在使用仪器前请务必查阅《Essential manual》精华手册

5微米球形颗粒激光衍射图



800纳米颗粒的激光衍射图

