

# Основные принципы анализа размеров частиц

Dr. Alan Rawle (Доктор Алан Поул), Malvern Instruments Limited



## Что такое частица?

На первый взгляд кажется, что вопрос элементарный. Однако он является основополагающим для понимания результатов, получаемых различными методами анализа размеров частиц. Аспекты диспергирования и форма частиц делают анализ размеров, более сложным, чем это кажется на первый взгляд.

## Проблематика размера частиц

Ставится задача по определению размера спичечного коробка при помощи линейки. Один из вариантов ответа: размеры коробка 20x10x5мм. Неверно будет сказать, что размер коробка, например, 20мм, поскольку это лишь одно из числовых значений, определяющее длину. Не так просто охарактеризовать 3-х мерный объект (коробок) одним числовым значением. Очевидно, что задача определения размера, например, песчинки или частицы пигмента, находящейся в емкости с краской, еще сложнее.

Очевидно, что начальник лаборатории и ОТК заинтересован в получении такого единственного числового значения, которое будет исчерпывающе характеризовать интересующие его частицы, то есть фактически, он должен знать увеличился или уменьшился средний размер частиц, например, с момента выпуска последней партии продукции. Это и является основным вопросом при анализе размеров частиц – как корректно охарактеризовать одним числовым

значением размер 3-х мерного объекта? На Рисунке 1 показаны несколько зерен песка. Какого они размера?

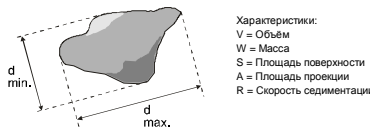


Рисунок 1

## Эквивалентная сфера

Только объект сферической формы может быть охарактеризован одним числовым значением. Достаточно сказать, что диаметр сферы 50мкм, и это даст исчерпывающую информацию о её размере. Охарактеризовать куб таким же образом уже невозможно, поскольку значение 50мкм может относиться как к длине ребра, так и к диагонали. Однако, в том числе и для спичечного коробка существует ряд свойств, которые могут быть охарактеризованы единственно возможным числом. Это, например, масса, объём или площадь поверхности. Таким образом, обладая инструментарием для определения массы коробка, можно полученную массу рассмотреть как массу шара и, учитывая что:

$$\text{масса} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho$$

получить значение для диаметра шара (2r – однозначно определяемый параметр), обладающего такой же массой, как и коробок. Данный подход известен как теория эквивалентной сферы. Измеряя некоторые характеристики частицы, предполагается, что они относятся к шару, и вычисляется однозначно определяемый параметр (диаметр шара), который и характеризует частицу. Этот пример демонстрирует, что нет необходимости описывать частицу тремя или более числовыми значениями, которые конечно точнее характеризуют размер, но неудобны по многим соображениям для рутинного контроля качества и управления производственными процессами.

В зависимости от формы объекта использование данного приближения приводит к проявлению некоторых интересных эффектов, что наглядно иллюстрируется на примере цилиндра и эквивалентной ему сферы (Рис.2). Изменение формы или размеров цилиндра приводит к изменению его объёма/массы, и лишь посредством модели эквивалентной сферы можно оценить увеличение/уменьшение объекта.

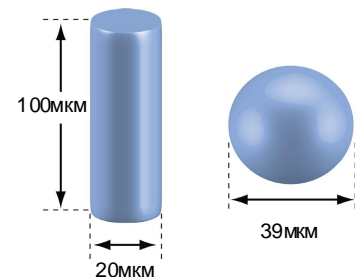
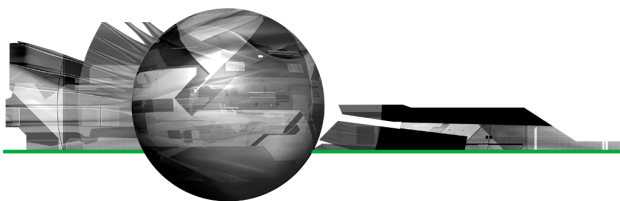


Рисунок 2



## Диаметр сферы эквивалентной цилиндру с размерами 100x20мкм

Возьмём цилиндр, диаметр которого  $D_1=20\text{мкм}$  (т.е.  $r=10\text{мкм}$ ), а высота  $100\text{мкм}$ . Существует сфера с диаметром  $D_2$  эквивалентная цилиндру по объему. Диаметр такой сферы вычисляется следующим образом:

Объем цилиндра ( $V$ ) =

$$\pi r^2 \cdot h = 10000\pi(\text{мкм}^3)$$

Объем сферы ( $V$ ) =

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

Где  $X$  – радиус сферы с эквивалентным объёмом.

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

$$X = \sqrt[3]{\frac{30000\pi}{4\pi}} = \sqrt[3]{7500} \approx 19.57\text{мкм}$$

$$\therefore D_2 \approx 39.1\text{мкм}$$

Таким образом, диаметр сферы, эквивалентной по объему цилиндру с высотой  $100\text{мкм}$  и диаметром  $20\text{мкм}$  около  $40\text{мкм}$ . В Таблице 1, приведены диаметры сфер, эквивалентных цилиндрам с различными высотами. Значения последних строк таблицы характерны для больших частиц глины, имеющих форму диска. Например, при визуализации частицы диаметром  $20\text{мкм}$  и толщиной всего  $0.2\text{мкм}$ , толщиной можно пренебречь. Анализатор, измеряющий объем частиц, в этом случае даёт результат около  $5\text{мкм}$ . Как следствие, вполне естественным является вопрос о сравнении результатов различных методов гранулометрического анализа.

Таблица 1

Размеры цилиндра		Отношение размеров	Диаметр эквивалентной сферы, мкм
высота, мкм	диаметр, мкм		
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
0.2	20	0.01:1	4.9

Стоит обратить внимание, что в случае ситового анализа при использовании апертуры  $25\text{мкм}$  результат будет следующим: «все частицы образца меньше  $25\text{мкм}$ ». При анализе методом лазерной дифракции «цилиндры» окажутся другого размера, поскольку физически измеряется другой параметр.

даёт значение «размера» частицы. Важно понимать, что каждый метод определения размера основан на измерении различных физических характеристик частиц (максимальная длина, минимальная длина, объем, площадь поверхности и т.д.), и, как следствие, размеры, полученные разными методами, будут различаться. На Рисунке 3 показаны различные варианты ответов на вопрос, что есть размер частицы. При этом ошибочных результатов нет – каждый ответ субъективно корректен – он отражает физически измеряемую характеристику. Грубой аналогией будет следующая: сравнение длины и ширины спичечного коробка, измеренных при помощи метрической и дюймовой линейки.

## Различные методы

При анализе частицы под микроскопом визуализируется её плоская проекция, и в этом случае охарактеризовать частицу можно посредством ряда различных размерных параметров. Это могут быть максимальный или минимальный диаметр (линейный размер), диаметры Ферета и Мартина и т.д., каждый из которых

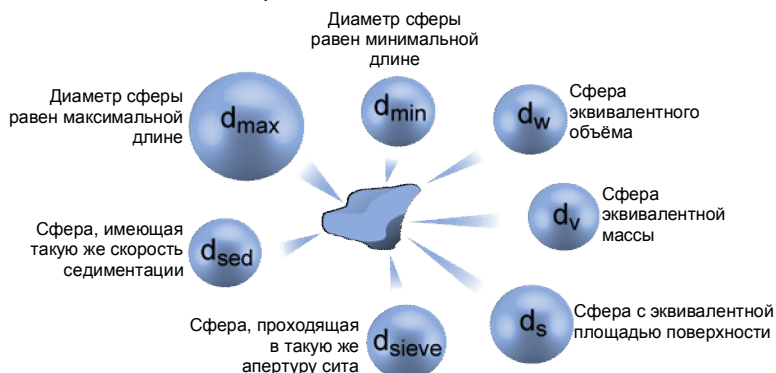
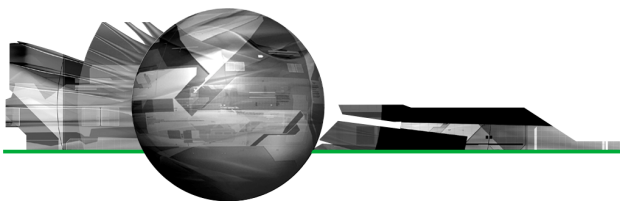


Рисунок 3



Таким образом, практически корректно сравнивать только результаты тех измерений, в которых один и тот же материал анализировался одним и тем же методом. Это, также, означает, что не может существовать стандартных образцов (размера) для таких частиц, как зерна песка. Для возможности сравнения различных методов стандартные образцы должны быть сферическими. Стандартные образцы могут использоваться для сравнения результатов, полученных разными приборами, использующими один метод измерения.

### Производные диаметры: D[4,3] и т.д.

Возьмём три сферы, диаметры которых равны соответственно 1, 2 и 3 единицы. Каков средний размер этих сфер? Самым очевидным ответом является «2.00». Как получен этот результат. Сумма значений всех диаметров

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

поделена на количество частиц (n=3). Так получается среднее (штучное или количественное) значение (среднее арифметическое значение длины), т.к. в уравнении фигурирует количество частиц:

Средний диаметр =

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

В математике это значение называется D[1,0], т.к. в числителе уравнения - значения диаметров в первой степени (d<sup>1</sup>), а в знаменателе - число частиц (диаметры в нулевой степени d<sup>0</sup>).

В случае катализаторов, более информативным является сравнение сфер по площади поверхности, т.к. именно площадь

поверхности определяет степень активности катализатора. Площадь поверхности сферы 4πr<sup>2</sup>. Поэтому для сравнения образцов на основе площади поверхности, значения диаметров возводим в квадрат, суммируем, делим на количество частиц и извлекаем квадратный корень для, получения среднего диаметра:

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

Это среднее (поверхностное) арифметическое значение (вычисленное из средней площади поверхности). Т.к. в знаменателе стоит количество частиц, а в числителе сумма квадратов диаметров, то обозначение данного диаметра – D[2,0].

Наиболее актуальным для инженера химика будет сравнение образцов по их массе. Поскольку масса шара:

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

то для получения среднего диаметра необходимо возвести диаметры в куб, просуммировать, разделить на количество частиц и извлечь кубический корень:

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

И вновь мы получили среднее (объёмное) арифметическое значение (вычисленное из среднего объёма/массы), т.к. взвешивание в уравнении идёт на количество частиц. Математическое определение этого среднего D[3,0].

Основной проблемой при вычислении этих «простых» средних, D[1,0], D[2,0], D[3,0], является присутствие количества частиц в формуле расчёта. Это приводит к необходимости подсчёта большого количества

частиц. Обычно определение количества осуществляется в случае низких концентраций частиц (в диапазоне ppm или ppb) в приложениях контроля чистоты и/или загрязнения. Например, в 1грамме образца SiO<sub>2</sub> (плотностью 2.5г/см<sup>3</sup>) может содержаться около 7.6x10<sup>11</sup> частиц размером 1мкм.

Таким образом, необходимо перейти к понятию взвешенных (моментных) средних, самыми широко распространёнными из которых являются:

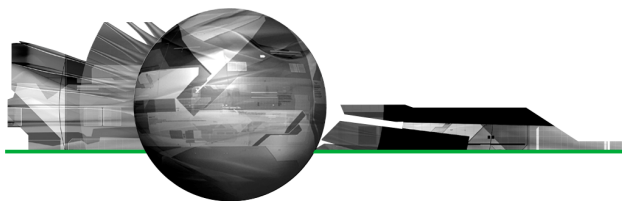
- D[3,2] – средневзвешенный на площадь поверхности – средний диаметр Саутера или Sauter Mean Diameter, SMD)
- D[4,3] – средневзвешенный на массу или объём – средний диаметр Де Брукера или Хардена (De Brouckere/Harden Mean Diameter)

Фактически, эти средние:

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

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

являются центрами масс для функций плотности распределений в единицах объёма/массы или площади поверхности соответственно. Очевидным преимуществом данного метода вычисления средних и распределений является независимость от количества частиц. Методом лазерной дифракции изначально вычисляется объёмное распределение, вследствие чего столь большое внимание уделяется параметру D[4,3].



## Различные методы анализа – разные средние

При анализе частиц методом электронной микроскопии, для получения среднего значения сумма линейных размеров частиц (определяемых по маркеру) делится на их количество. Таким образом, получается  $D[1,0]$  – среднее арифметическое значение (условно, длины хорды или линейного размера). Используя программу обработки изображений можно вычислить площадь каждой частицы, поделить на общее количество и вычислить  $D[2,0]$ . Электронный метод (кондуктометрический метод или метод Култера) измеряет объём каждой частицы и при делении на общее количество частиц можно рассчитать  $D[3,0]$ .

Метод лазерной дифракции позволяет получить значение  $D[4,3]$ , или средний диаметр сферы эквивалентного объема. Это идентично среднему размеру сферы с эквивалентной массой, при условии постоянства плотности.

Таким образом, каждый метод анализа размеров частиц позволяет получать разные значения средних диаметров, в зависимости от того какой характеризующий частицу физический параметр измеряется. Не удивительно, что эта ситуация может являться причиной некоторого недоумения – поскольку фактически существует бесконечное множество различных «правильных размеров». Ниже приведены вычисления среднего диаметра трех сфер с диаметрами 1, 2 и 3 единицы, и все ответы являются «правильными» ( $n$  – количество,  $l$  – линейный размер,  $s$  – площадь поверхности,  $v$  – объём,  $w$  – масса):

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

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

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

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

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

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

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

## Количественное и объемное распределение

Таблица 2

Размер (см)	Количество объектов	% от общего кол-ва	% от общей массы
10-1000	7000	0.20	99.96
1-10	17500	0.50	0.03
0.1-1.0	3500000	99.30	0.01
<b>Всего</b>	<b>3524500</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Описываемый в данной главе пример взят из статьи, опубликованной в журнале New Scientist (октябрь 1991). В космическом пространстве, на околоземной орбите находится большое количество объектов, которые регулярно регистрируются. Эти объекты классифицированы в группы по размерам.

Данные третьей колонки Таблицы 2 позволяют сделать (корректное) заключение о том, что практически все частицы (> 99%) чрезвычайно

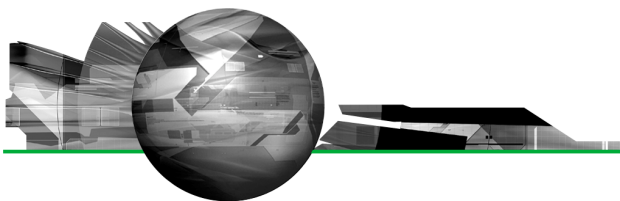
малы. Это оценка данных на основе количества частиц. Однако, данные четвертой колонки позволяют сделать (так же корректное) заключение о том, что практически все частицы находятся в диапазоне размеров 10-1000см. Т.е. частицы с такими размерами составляют практически 100% массы всей выборки. Стоит отметить, что КОЛИЧЕСТВЕННОЕ (штучное) и МАССОВОЕ (объемное) распределения принципиально отличаются друг от друга, и каждое из них по-своему характеризует систему частиц.

И в этом случае, ни одно из распределений нельзя считать не правильным. Это лишь результаты различных способов обработки и представления данных. Например, при проектировании космического модуля, можно лишь учесть, что вероятность попадания 7000 крупных объектов, составляющих 99.96% всех частиц (по массе), ничтожно мала. Однако, намного важнее учесть и предусмотреть защиту обшивки от ударов мелких частиц, количественная доля которых составляет 99.3%.

Средние значения данных распределений сильно различаются и составляют около 1.6см (среднее количественное) и 505см (среднее массовое) для количественного и массового распределений соответственно.

## Взаимные преобразования средних различных распределений

Как было показано ранее (раздел «Различные методы анализа – разные средние»), при анализе частиц методом электронной микроскопии, в качестве среднего первично получается  $D[1,0]$  – среднее арифметическое значение (условно, линейного размера). Объемное или массовое среднее



возможно получить посредством пересчёта. Математически это преобразование элементарно, однако стоит подробнее остановиться на последствиях подобных операций.

Предположим, что относительная погрешность определения среднего размера методом электронной микроскопии составляет  $\pm 3\%$ . Поскольку среднее массовое является функцией третьей степени диаметра, то относительная ошибка конечного результата при преобразовании среднего арифметического (количественного) в среднее объёмное (массовое) может составить до  $\pm 9\%$ .

В случае изначального получения объёмного или массового распределения (лазерная дифракция), ситуация отлична от описанной выше. При анализе частиц, находящихся в суспензии, и при постоянной циркуляции этой суспензии через измерительную кювету, относительная ошибка может составлять не более  $\pm 0.5\%$ . При этом относительная ошибка среднего количественного, полученного посредством преобразования из среднего объёмного, составит менее  $1\%$ .

На практике это означает, что при необходимости получения объёмного или массового распределения по результатам микроскопии, эффект неучёта одной частицы размером  $10\text{ мкм}$  будет равносильна потере одной тысячи частиц с размерами  $1\text{ мкм}$ . Таким образом, необходимо адекватно учитывать возможные последствия взаимных преобразований.

Программное обеспечение анализаторов Malvern позволяет вычислять любые производные диаметры. Взаимные преобразования между средними осуществляются посредством

уравнений Хэтча и Чоата (Hatch-Choate) [7].

## Измеряемые и производные диаметры

Метод лазерной дифракции позволяет получать объёмное распределение (в случае приближения Фраунгофера, это фактически распределение площадей проекций) частиц по размерам по данным измеряемой угловой зависимости интенсивности рассеянного света. На основании объёмного распределения возможно вычисление среднего для количественного распределения или распределения в единицах линейного размера (длины).

Однако, важно четко понимать, какой из параметров является первично определяемым при помощи используемого метода анализа и учитывать возможные последствия взаимных преобразований. Безусловно, наиболее объективным будет именно первично определяемый параметр. Например, программное обеспечение Malvern позволяет вычислять параметр удельной поверхности, с учётом некоторых допущений (частицы сферичны, не учитывается их внутренняя и поверхностная структура). Если же требуется определять именно удельную поверхность, для этого следует использовать прямые специализированные методы, такие как БЭТ или (ртутную) порозиметрию.

## Какое значение использовать?

Принимая во внимание, что разные методы измеряют различные свойства (т.е. размеры) частиц, а так же возможность получения различных средних ( $D[4,3]$ ,  $D[3,2]$ ) и т.д., вполне естественным является

вопрос о том, какой же параметр следует использовать.

Рассмотрим простую систему, состоящую из 2-х шарообразных золотых частиц диаметрами 1 и 10 единиц. Вычисление среднего арифметического диаметра даёт:

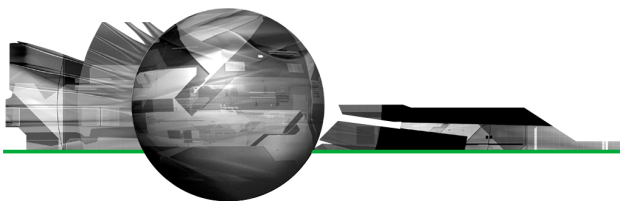
$$D[1,0] = \frac{1+10}{2} = 5.50$$

Таким образом, средний размер частиц в нашей системе 5.50 единиц. Однако, в случае золотых частиц нас, безусловно, будет интересовать их масса. Например, если речь идёт о производственной линии, то нас будет интересовать не количество частиц, а масса золота. Масса частицы размером 1, составляет 1, в то время как масса частицы размером 10 составляет 1000 единиц. Таким образом, большая частица составляет 1000/1001 общей массы системы. И в случае работы с золотом, малой частицей единичного размера можно пренебречь, поскольку она составляет менее  $0.1\%$  от общей массы. То есть  $D[1,0]$  не характеризует систему с точки зрения массы, в отличие от  $D[4,3]$ , который является намного более информативным в данном случае:

$$D[4,3] = \frac{1^4 + 10^4}{1^3 + 10^3} \approx 9.99$$

Данный параметр более адекватно характеризует массу системы и представляет непосредственный интерес, например, для технологов химического производства.

В качестве другого примера, рассмотрим производство пластин из кремния или арсенида галлия в чистом помещении. В этом случае каждая частица попавшая на поверхность пластины может привести к появлению дефекта и, таким образом, очень актуальной становится информация о концентрации или количестве частиц в чистой комнате (т.к. одна



частица = один дефект). Здесь предпочтительнее использовать метод прямого измерения количества или концентрации частиц, который принципиально отличен от анализа размеров. Эти примеры наглядно демонстрируют разницу между измерением количества частиц и их размеров. Счетчики частиц, в отличие от анализаторов размеров частиц, позволяют регистрировать каждую частицу и производить их подсчет – в этом случае размеры не так важны и достаточным может оказаться небольшое количество размерных классов. При анализе размеров частиц абсолютное их количество менее важно, чем размеры и распределение по размерам, и для более объективной оценки в данном случае требуется большее число размерных классов.

При исследовании работы ингалятора, предназначенного для больных астмой, важны как концентрация лекарственного препарата, так и распределение частиц по размерам.

### Среднее значение, медиана и мода – элементарная статистика

Определения этих трёх понятий, следующие:

#### Среднее значение

Результат усреднения данных. Существуют различные средние, которые можно вычислить для набора частиц ( $D[4,3]$  и т.д.; например, для конкретного распределения – это математическое ожидание / среднее арифметическое).

#### Медиана

Это значение размера частиц, которое делит популяцию на две

равные части, т.е. точка на кривой распределения, слева и справа от которой находится по 50% распределения.

#### Мода

Положение максимума кривой распределения, или наиболее часто встречающийся в популяции частиц размер.

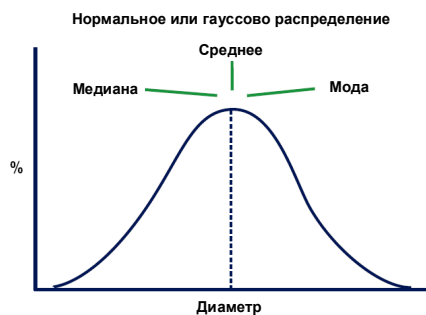


Рисунок 4

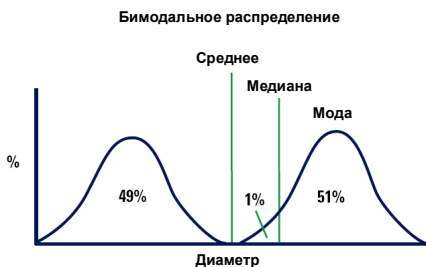


Рисунок 5

Для нормального распределения среднее, медиана и мода совпадают (Рисунок 4).

Однако, например, для бимодального распределения, показанного на Рисунке 5, среднее находится в точности между двумя интервалами распределения. При этом частицы с диаметром равным среднему отсутствуют. Медианный диаметр сдвинут в правую часть распределения. Мода соответствует положению максимума правой части распределения.

Данный пример демонстрирует, что среднее, мода и медиана – совершенно разные параметры, которые совпадают или близки лишь в исключительных случаях.

Среди параметров, по умолчанию протоколируемых в ПО Malvern, присутствуют:

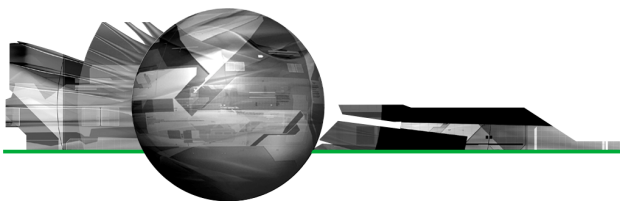
- $D[4,3]$  – средний по массе/объёму – средний диаметр Де Брукера или Хардена (De Brouckere/Harden Mean Diameter)
- $D[v,0.5]$  – медиана объёмного ( $v$ ) распределения, иногда обозначаемая, например, как  $d(0.5)$ ,  $D(0.50)$ ,  $d_{50}$ ,  $D_{50}$ ,  $d_{0.5}$  или  $D_{0.5}$
- $D[3,2]$  – средний по площади поверхности – средний диаметр Саутера (Sauter Mean Diameter, SMD)

### Методы измерения

Как было отмечено ранее, каждый метод определения размера основан на измерении определённой физической характеристики частиц, и, как следствие, размеры, полученные разными методами, различны. Далее будут более подробно рассмотрены преимущества и недостатки некоторых из наиболее часто используемых методов анализа.

#### Ситовой анализ

Пожалуй, самый старый из известных методов анализа, основными преимуществами которого являются дешевизна оборудования и возможность применения для крупных частиц, как например, в горнодобывающей промышленности. Terence Allen [2] обсуждает сложности получения воспроизводимых результатов при ситовом анализе, но основные недостатки, отмечаемые пользователями, приведены ниже:



- При помощи ситового анализа невозможно исследовать эмульсии и аэрозоли / спреи.
- Довольно проблематичен процесс измерения сухих порошкообразных материалов с частицами менее 400# (38мкм). Мокрый ситовой анализ частично решает эту проблему, но воспроизводимость получаемых результатов очень низка и выполнение такого анализа - задача достаточно трудоёмкая.
- Сложно измерять связанные и агломерированные материалы, например глины.
- Ситовой анализ таких материалов как TiO<sub>2</sub> с размерами частиц порядка 0.3мкм - просто невозможен. Так же метод не обладает высокой разрешающей способностью.
- Результат “занижается” при увеличении времени измерения, поскольку частицы, имеющие чуть вытянутую или игольчатую форму, при продолжительном просеивании ориентируются и проходят через сито. Поэтому время измерения и способ просеивания (встряхивание или вибрация) необходимо чётко соблюдать в регламентированных рамках.
- При ситовом анализе вытянутых, игольчатых или плоских частиц не воспроизводится истинное значение весового распределения. Это может служить причиной получения необъективных результатов, например, при анализе частиц парацетамола в фармацевтической промышленности.
- Довольно проблематичным является контроль размеров отверстий сит, использующихся для проведения анализа.

### Седиментационный анализ

Традиционный метод гранулометрического анализа, используемый в лакокрасочной промышленности и при производстве керамики, результаты которого как правило занижены. В зависимости о ряда факторов, диапазон применимости данного метода: 2–50мкм [1, 2]. Принцип измерения основан на использовании закона Стокса и регистрации установившейся (предельной) скорости оседания:

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

Для проведения седиментационного анализа может использоваться различный инструментарий: от пипетки Андреасена (Andreason) до центрифуг и рентгеновских анализаторов.

При анализе приведённого уравнения стоит обратить внимание на следующее. Во-первых, необходимо знать плотность дисперсной фазы. Частицы должны оседать, что не подходит для седиментационно-устойчивых эмульсий. Метод затруднителен для систем, где дисперсная фаза имеет высокое значение плотности (очень высокую скорость оседания) или состоит из смеси материалов различной плотности.

Получаемый результат – диаметр Стока ( $D_{ST}$  – величина отличная от  $D[4,3]$ ) есть диаметр сферы, с такой же скоростью седиментации, что и у исследуемой частицы. При измерении необходим точный контроль температуры, поскольку, вязкость среды (стоящая в знаменателе уравнения) зависит от температуры (порядка 2% отклонения на 1°C).

При помощи уравнения несложно определить время седиментации. Например, при седиментации в

воде при температуре 20°C частица SiO<sub>2</sub> ( $\rho=2.5\text{г/см}^3$ ) диаметром 1мкм пройдёт 1см за 3.5 часа. Таким образом, само измерение является довольно длительным, а повторы весьма затруднительными. Для оптимизации анализа целесообразно увеличивать  $g$ . Недостатки этого подхода рассматриваются в работе [3]. Более подробный критический анализ метода проведён в [2].

Закон Стокса справедлив только для сферических частиц и при условии, что в процессе оседания исключается столкновение между частицами. Подавляющее большинство реальных частиц по форме отличны от сферической и, таким образом, за счёт большей поверхности и повышенного (по сравнению со сферой) лобового сопротивления будут седиментировать медленнее, чем сферы, эквивалентного диаметра (что приводит к артефактному занижению получаемых размеров).

Для частиц, имеющих форму диска, как например каолины, этот эффект выражен гораздо сильнее и заранее можно ожидать существенных отклонений конечных результатов от реальных в сторону занижения размеров.

Кроме того, при проведении анализа тонкодисперсных частиц седиментационным методом, необходимо учитывать Броуновское движение. Закон Стокса применим только к гравитационному осаждению частиц. В Таблице 3 приведено сравнение вклада этих двух «конкурирующих» процессов: седиментации и Броуновского движения. Ошибка при седиментационном анализе частиц размером менее 2мкм составляет около 20%, а для частиц с размером 0.5мкм может достигать до 100%.

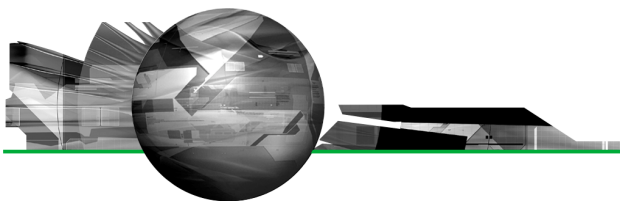


Таблица 3

Сравнение смещений, вызванных Броуновским движением и гравитационным осаждением [2, стр. 259]

Смещение за 1 секунду (мкм)						
Диаметр частиц (мкм)	В воздухе при 21°C (1атм)		В воде при 21°C		В воде при 21°C	
	Броуновское движение*	Гравитационное осаждение**	Броуновское движение*	Гравитационное осаждение**	$\gamma$	$k = \frac{100\gamma}{\gamma + 1} (\%)$
0.10	29.4	1.73	2.36	0.005	31.1	96.9
0.25	14.2	6.3	1.49	0.0346	3.15	75.9
0.50	8.92	19.9	1.052	0.1384	0.556	35.7
1.0	5.91	69.6	0.745	0.554	0.0983	5.0
2.5	3.58	400	0.334	13.84	0.00995	1.0
10.0	1.75	1550	0.236	55.4	0.00031	0.03

\*Среднее смещение, определяемое уравнением (7.20)

\*\*Результат гравитационного осаждения для сферической частицы с плотностью 2000кг/м<sup>3</sup>, с учётом поправки Каннингема  $\gamma$  – определяется уравнением (7.23)

Седиментационный анализ дает заниженный результат, и поэтому некоторые производители, осознанно используют этот метод, получая, однако, заведомо недостоверную информацию. В заключение отметим основные недостатки метода:

- Время анализа. В среднем время анализа составляет от 25 минут до 1 часа, что обуславливает сложность повторных измерений и высокую вероятность агломерации материала во время измерения.
- Точный контроль температуры. Необходима качественная термостабилизация системы для предотвращения температурных неоднородностей и изменения вязкости.
- Невозможность получения корректных результатов при анализе смеси материалов различной плотности – а краски

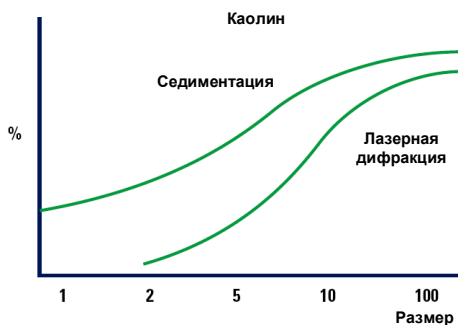


Рисунок 6

обычно состоят из смеси частиц самого красителя и наполнителя/добавок.

- Использование рентгеновского излучения в некоторых анализаторах.
- Ограниченный размерный диапазон. Для частиц менее 2мкм Броуновское движение начинает превалировать, внося значительную ошибку. Для частиц более 50мкм при оседании проявляется турбулентность, что

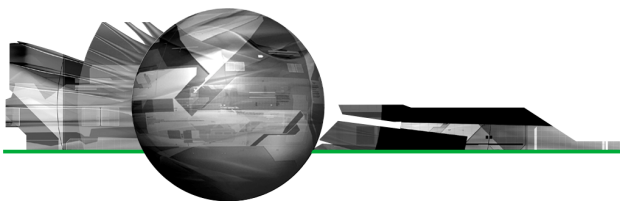
ограничивает использование закона Стокса.

На Рисунке 6 показана ожидаемая разница результатов, полученных методами седиментации и лазерной дифракции.

### Кондуктометрический метод (электрозонный или метод Культера)

Этот метод анализа был разработан в середине 1950-х для определения размеров клеток крови, которые являются практически мономодальной суспензией в разбавленном электролите. Принцип работы приборов достаточно прост. Через калиброванное отверстие в стеклянном сосуде (трубке) протекает разбавленная суспензия, и к ней прикладывается разность потенциалов. При прохождении частицы через отверстие, скачкообразно меняется емкость, что выражается появляющимся





импульсом или пиком напряжения. Высота пика сравнивается с высотой пика для стандартного образца. Таким образом, метод является сравнительным, требующим калибровки. Корректировка результатов, связанная с ориентацией частиц, проходящих через отверстие, возможна за счёт вычисления площади под пиком, а не высоты пика. Для клеток крови это прекрасный метод определения и количественного и объёмного распределения. Однако, с точки зрения анализа других материалов существует ряд серьёзных ограничений:

- Сложно анализировать эмульсии. Невозможность анализа аэрозолей и порошкообразных материалов непосредственно в сухом виде – необходимо диспергирование в жидкости.
- Возможность анализа только в электролите. Невозможен анализ во многих органических и плохо проводящих дисперсантах.
- Необходима калибровка при помощи дорогостоящих стандартных образцов, размер которых зависит от среды [2].
- Анализ полидисперсных образцов занимает много времени, требует смены калиброванного отверстия (для покрытия широкого размерного диапазона) и чреват закупориванием отверстия крупными частицами.
- Нижняя граница анализируемого размерного диапазона определяется величиной самого маленького отверстия; анализ в области менее 2 мкм затруднителен. Измерение частиц  $TiO_2$  с размерами до 0.2 микрон попросту невозможно.

- Значительная ошибка результатов имеет место при анализе пористых материалов
- Материалы с высокой плотностью или частицы грубодисперсных материалов, могут оседать на дно трубки, не доходя до этапа прохождения через отверстие, и, таким образом, не измеряются.

Таким образом, метод идеально подходит для исследования клеток крови, но не для гранулометрического анализа реальных материалов.

### Микроскопия

Микроскопия – прекрасный метод анализа, позволяющий визуализировать частицы и непосредственно оценить степень диспергированности или агломерации в системе. Основными ограничениями метода являются достаточная трудоёмкость, длительность измерения, сложность анализа достаточной представительной выборки (большого количества частиц) и индивидуальность подхода оператора, а в случае электронной микроскопии – относительная сложность пробоподготовки.

Комплексы на базе (автоматизированного) микроскопа и ПО для обработки изображений, в случае анализа достаточного количества частиц, позволяют избежать субъективизма оператора и могут давать чрезвычайно полезную количественную информацию.

В случае анализа оператором возникает вопрос - "какой именно размер следует измерять?". Результаты исследований одного и того же образца, разными операторами, могут сильно отличаться друг от друга. Однако, безусловно, сочетание микроскопии и лазерной дифракции, позволяет

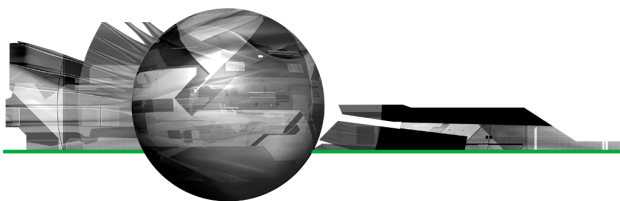
получить максимум информации об образце.

### Лазерная дифракция

Лазерная дифракция, так же называемая малоугловое светорассеяние (Low Angle Laser Light Scattering – LALLS), стала приоритетным методом определения гранулометрического анализа во многих отраслях промышленности. Стандарт ISO13320, посвященный этому методу, регламентирует в качестве размерного диапазона 0.1 – 3000 мкм. Интенсивно инструментарий развивается на протяжении последних 30-и лет. Метод основан на регистрации интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которого определяется размером и оптическими свойствами частиц.

Принципиально анализатор состоит из следующих основных узлов:

- Лазер или источник когерентного излучения с постоянной длиной волны. Газовые He-Ne лазеры ( $\lambda=0.63$  мкм) обладают на сегодняшний день наилучшими характеристиками с точки зрения стабильности и чистоты сигнала. Стоимость, размеры и качество полупроводниковых лазеров с меньшей длиной волны в последнее время позволяет их рассматривать, и как вспомогательные и как основные источники.
- Детектор. Обычно используется многоэлементная кремниевая фотодиодная матрица. Детектор с хорошим динамическим диапазоном, состоящий из 32-44 элементов, обеспечивает оптимальное разрешение, при этом увеличение количества элементов, как показала практика, не приводит к увеличению реального разрешения.



- Устройство/способ подачи образца в зону измерения. На практике, возможно измерение аэрозолей, посредством распыления воздушной струей, частиц пробы через луч лазера. Это позволяет упростить традиционно сложное измерение, в том числе, порошкообразных материалов в сухом виде. При помощи воздушной струи распыляется сухой порошок, который пройдя через лазерный луч, собирается вакуумным сборником, тем самым предотвращая загрязнение и неравномерность потока. Суспензии частиц анализируются при рециркуляции образца через измерительную кювету, расположенную перед лазерным лучом.

Находясь в кювете (в зоне измерения, на пути луча лазера) частицы рассеивают свет. Индикатриса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения) определяется размером частиц, их оптическими характеристиками и длиной волны лазера (которая является постоянной). Измерение индикатрисы и последующая программная обработка результатов позволяют за считанные минуты определить характер распределения частиц по размерам (дисперсионный состав) данной системы.

Экспериментальные значения индикатрисы рассеяния получаются в результате усреднения данных о светорассеянии, регистрируемых с частотой 1кГц. Установив программно длительность анализа около 20 секунд, фактически выполняется 20000 измерений. Ни один из традиционных методов дисперсионного анализа (седиментационный, ситовой или микроскопический) не позволят за такой короткий промежуток времени выполнить такое

количество измерений. Кроме того, при исследовании, например, суспензий и эмульсий, за 1 минуту все исследуемые частицы успевают пройти через измерительную кювету много раз, что обеспечивает получение устойчивых и в высокой степени воспроизводимых результатов. Огромным преимуществом такой скорости анализа, становится возможность не только контроля необходимой дисперсности материала, но и наблюдение в режиме реального времени за процессами агломерации и деагломерации, например, при наличии возможности ультразвуковой обработки суспензии.

Процедура восстановления распределения частиц по размерам по данным угловой зависимости рассеянного света (деконволюция) производится программным обеспечением анализатора на основании оптической модели: полной теории Ми или приближения Фраунгофера. Приближение Фраунгофера является частным случаем теории Ми, в основе которого лежат следующие допущения:

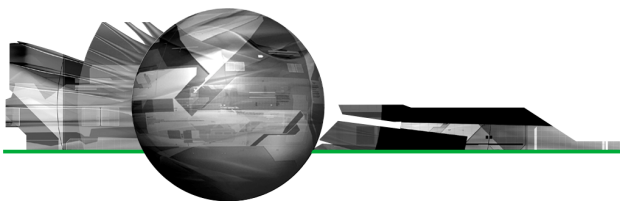
- Размер частиц значительно больше длины волны используемого света (ISO13320 позиционирует около 25мкм, при этом нижняя граница диапазона корректного анализа порядка 3мкм при использовании He-Ne лазера).
- Частицы различных размеров рассеивают свет с одинаковой интенсивностью.
- Частицы светонепроницаемы.

Использование теории с такими ограничениями будет не корректным для многих материалов, а для высокодисперсных систем использование приближения может стать причиной получения неправильных результатов, ошибка

которых может достигать 30% (например, когда коэффициенты преломления частиц и среды, в которой они находятся, имеют близкие значения). Если размер частиц порядка длины волны используемого света, индикатриса рассеяния является сложной функцией. А для адекватного анализа такой картины подходит только полная теория Ми. Более того, теория Ми рассматривает объём частиц, в то время как приближение Фраунгофера базируется на площади проекции. В соответствии с ISO13320 именно использование теории Ми в качестве оптической модели позволяет получать точное решение в широком размерном диапазоне (например, 0.02-2000мкм).

Итак, можно отметить следующие преимущества метода лазерной дифракции:

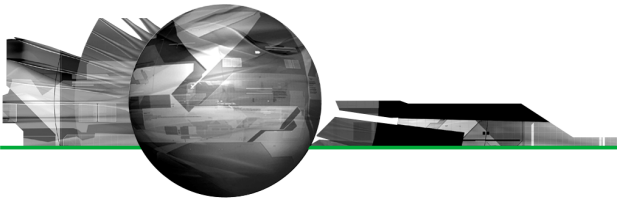
- Метод основан на фундаментальных принципах. Калибровка прибора, конструктивно реализованного в соответствии с ISO13320, не требуется. Можно лишь проверить качество функционирования анализатора, посредством измерения стандартных образцов (верификация).
- Широкий динамический диапазон. Инструментарий позволяет измерять размеры частиц в диапазоне, примерно, от 0.1 до 2000 микрон. Частицы меньшего размера (1нм-1мкм) анализируются методом динамического светорассеяния (фотонной корреляционной спектроскопии), и результаты будут объективны до тех пор, пока в системе преобладает хаотическое Броуновское движение, и частицы не седиментируют.



- Универсальность. Возможность анализа суспензий, эмульсий, порошкообразных материалов в сухом виде, аэрозолей и спреев. Например, возможно измерять гранулометрический состав красок и лаков, распыляемых форсунками различного типа. В частности, это используется разработчиками форсунок и пульверизаторов для достижения необходимого размера распыляемых частиц, путем оптимизации вязкости, давления и размеров выпускных отверстий. Методика анализа нашла широкое применение во множестве отраслей производственной и исследовательской деятельности [4, 5, 6, 0]. Один из Стандартов ASTM посвящён анализу спреев методом лазерной дифракции.
- Возможно непосредственное измерение гранулометрического состава сухих порошков, однако, не для любой системы можно добиться качественного диспергирования. Наряду с анализом суспензий, результат может оказаться информативным для оценки количества агломерированного материала в сухой фазе.
- Измерение частиц суспензий и эмульсий происходит при рециркуляции пробы через измерительную кювету, что позволяет получать высокую воспроизводимость результатов, использовать диспергирующие добавки и поверхностно-активные вещества (например, Calgon, Tween и т.п.) для оптимизации диспергирования.
- Анализируется весь образец. Несмотря на малое количество, необходимого для анализа материала (обычно 4-10г для сухого измерения и 1-2г для мокрого) весь материал проходит через луч лазера и учитывается вклад каждой частицы. С учётом объёмов исследуемых образцов, особое внимание стоит уделять представительности пробоотбора.
- Метод неразрушающий и неинвазивный. При определённых условиях, например, дорогостоящие образцы могут быть восстановлены и использованы после анализа.
- Изначально получаемым является результат в виде объёмного распределения, которое при условии постоянства плотности эквивалентно массовому. А это именно то распределение, которое наиболее информативно для инженера-химика или технолога.
- Скорость получения результатов достаточно высока (менее одной минуты). Это обуславливает возможность быстрой обратной связи для оптимизации технологических процессов и простоту повторных измерений.
- Высокая надёжность и повторяемость результатов. Это обеспечивает гарантию того, что изменившийся показатель характеризует именно изменения характеристик продукта и не является причиной "приборного дрейфа".
- Высокая разрешающая способность приборов (например, Malvern Mastersizer) позволяет разбивать размерный диапазон на 100 размерных классов.

## Список литературы

1. Lambourne R., Strivens T.A. (ed.) *Paint and surface coatings: Theory and practice* (2<sup>nd</sup> ed.). Woodhead Publishing Ltd. 1999. ISBN 1 85573 348 X; ISBN-13: 978 1 85573 348 0
2. Allen T. *Particle Size Measurement* (5<sup>th</sup> ed.). Chapman & Hall. 1997. ISBN 0 412 75350 2
3. Beckers G.J.J., Veringa H.J. Some restrictions in particle sizing with the Horiba CAPA-500. *Powder Technology*. 1990, 60(3): 245-248
4. Ranucci J. Dynamic plume-particle size analysis using laser diffraction. *Pharmaceutical Technology*. 1992, 16:108-114
5. Hind G. *Manufacturing Chemist*. August 1990: 28-30
6. Wedd M.W. ILASS-Europe 8th Annual conference, Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam 30<sup>th</sup> September – 2<sup>nd</sup> October, 1992
7. Hatch T., Choate S.P. Statistical description of the size properties of non-uniform particulate substances. *J. Franklin Inst.* 1929, 207: 369-387
8. Irudayaraj J., Reh C. (ed.) *Nondestructive Testing of Food Quality*. Wiley-Blackwell Publishing. November, 2007. ISBN: 978-0-8138-2885-5



Malvern Instruments Ltd

Enigma Business Park • Grovewood Road • Malvern • Worcestershire • UK • WR14 1XZ  
Телефон: +44 (0)1684 892456 • Факс: +44 (0)1684 892789

Malvern Instruments Worldwide

Информация о региональных торгово-технических представительствах на  
[www.malvern.ru/contact](http://www.malvern.ru/contact)

© Malvern Instruments Ltd 2009

дополнительная информация на [www.malvern.ru](http://www.malvern.ru)