

Mastersizer 2000 型激光粒度仪技术参数对粒度分布的影响

郑敏侠, 辛 芳, 刘晓峰

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:根据英国马尔文 Mastersizer 2000 型激光粒度仪的特点, 探讨不同技术参数对样品粒度分布测试结果的影响。结果表明, 影响样品粒度分布的主要参数为样品量(检测遮光度)、采集时间、循环速度、检测光源波长、反演光学模型及数学模型等; 对于状态不明确未知样品, 应借助其他检测技术进行样品状态表征后, 选择合理的光学模型和数学模型进行粒度测试。

关键词:粒度分布; 激光粒度仪; 技术参数

中图分类号: TH744.5

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2013)01-0076-05

Influence of Mastersizer 2000 Type Laser Particle Analyzer Technical Parameters on Particle Size Distribution

ZHENG Minxia, XIN Fang, LIU Xiaofeng

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: According to characteristics of Mastersizer 2000 type laser particle size analyzer from Malvern Instrument Co. Ltd., the influence of different technical parameters on test results of particle size distribution was investigated. The results show that the main parameters affecting particle size distribution are the amount of sample (detecting light obscurations), collecting time, circular velocity, wave length of light, inversed optical model, mathematical model and so on. For unknown sample with unclear state, other analytic technique should be used to represent the sample state, and then correct optical model and mathematical model should be chosen to analyze the particle size.

Key words: particle size distribution; laser particle size analyzer; technical parameter

颗粒测量的方法主要有筛分法、沉降法、显微镜法、光散射法、电阻法(库尔特计数法)、比表面积法、超声波衰减法等^[1-2]。其中激光散射法由于具有测量范围宽(通常为 0.1~3 500 μm)、分析快速度快、重现性

较好和可在线测量^[3-4]等特点, 在科学研究和生产粒度控制过程中起着重要作用。目前全世界约有 15 家企业生产激光粒度仪, 国外有近 10 家, 国内有一定规模的约 5 家。激光粒度仪的核心是一种光学部件, 其光学结构对仪器性能有决定性影响。近 40 年来, 激光粒度仪中的光学结构出现了对中形式, 使仪器可获得更低的检测限。目前这种光学结构主要有: 经典傅里叶结构、逆傅里叶变换结构、双镜头结构、多光束结构、多波长结构、PIDS 技术、球面接收技术、双向偏振光补偿技术和梯形窗口技术。现有的各种激光粒度仪通常采用上述结构中的 1 种, 或者 2 种甚至 3 种的组合。英国马尔文 Mastersizer 2000 型激光粒度仪采用逆傅里叶变换结构。根据激光粒度测试原理和国内外资料调研结果表明^[5-6], 不同光学结构仪器间的技术参数变化会引起粒度测试结果变化, 尤其对于不规则的颗粒样品, 产生的影响更明显。目前, Mastersizer 2000 型激光粒度仪在粒度测试方面得到较多的应用, 但如何让仪器在科研、生产中发挥更大的作用, 仍需要更深入的研究和实践。本文中根据英国马尔文 Mastersizer 2000 型激光粒度仪的特点, 探讨不同技术参数对样品粒度分布的影响。

1 实验部分

1.1 实验设备

实验设备包括: Mastersizer 2000 型激光粒度散射仪、英国马尔文仪器有限公司, 大容量 Hydro 2000MU、Hydro 2000SU 型湿法分散系统, 氩-氟气体激光光源(633 nm)和蓝光辅助光源(466 nm), 粒度测量范围为 0.02~2 000 μm ; Brabsonic 1210E-MT 型超声波振荡器, 超声频率为 40~50 kHz。

1.2 实验材料

实验材料包括: 平均粒径为 $(1.3 \pm 0.1) \mu\text{m}$ 的 ZnO 白色粉末; d_{50} (d_{50} 为累积体积分数为 50% 时所对应的颗粒粒度, 下同) $= (6.8 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 的 SiO_2 粉末; $d_{50} = (15.2 \pm 0.3) \mu\text{m}$ 的 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(简称 TATB)黄色粉末; $d_{50} = (119 \pm 3) \mu\text{m}$ 的 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(简称 HMX)白

收稿日期: 2012-06-11, 修回日期: 2012-07-08。

第一作者简介: 郑敏侠(1975—), 女, 副研究员, 研究方向为高分子材料性能、颗粒度表征。电话: 0816-2493145, 13990137672, E-mail: dxjzmx@126.com。

色粉末; 平均粒径为 $(0.10\pm0.02)\text{ }\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯乳液。分散剂为壬基酚聚氧乙烯醚(质量分数为 5%)的水溶液。分散介质为去离子水。

1.3 检测方式

激光粒度仪粒度测量要充分制备样品, 样品制备包括典型抽样, 分散剂、表面活化剂和混合剂的选用, 超声波的使用等; 同时, 要确保检测器和样品池窗口清洁, 并利用 Background 测量装置获得良好的测量基线; 最后输入正确的折光率, 选择数学模型, 获得样品的粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 遮光度对粒度分布的影响

遮光度直接反映测量样品的质量, 它随着样品质量的增大逐渐增大。测量样品粒子的大小和质量不同, 产生的散射光强会有所不同; 因此, 样品量是影响测量结果的直接因素。以平均粒径为 $(1.3\pm0.1)\text{ }\mu\text{m}$ 的 ZnO 粉体为样品, 分别称取 0.007、0.017、0.090 g, 分散, 调整仪器参数, 测量, 结果如表 1 所示。

表 1 遮蔽光浓度对 ZnO 粉体平均粒径的影响
Tab. 1 Influence of light obscuration on average particle sizes of ZnO powders

样品质量/g	遮光度/%	平均粒径/ μm	残差/%	残差加权/%
0.007	5.8	201.0	3.3	1.7
0.017	12.9	1.3	1.0	0.5
0.090	26.6	1.1	2.0	0.9

图 1 所示为不同遮光度下 ZnO 粉体的粒度分布及散射能量分布。结合图及表 1 的残差拟合值可以看出, 样品质量为 0.017 g, 遮光度为 12.9% 时, 测试结果最理想。这是因为加入样品的质量较小时(质量为 0.007 g), 粒子的散射光强太弱, 检测信噪比低, 检测信号强度不稳定, 使得理论光强数据与实际测量光强数据相差太大, 测量结果残差和加权残差系数变大(表 1), 粒度分布难以代表真实物质颗粒分布(残差是表征测量结果和理论值的拟合差值, 通常认为小的残差值意味着测量结果正确可靠); 当加入样品的质量过大时(质量为 0.090 g), 容易产生多重散射, 使测试结果分布图中小颗粒比例增强, 影响分析结果的准确性。

2.2 采集时间和速度对粒度分布的影响

为了保证测试样品具有代表性, 测量过程中必须使样品充分混合, 确保大小颗粒都被检测到。尤其使用湿法分散系统时, 选择合适的泵速及样品采集时间是保证检测效果的关键。Mastersizer 2000 型激光粒度散射仪具有湿法和干法 2 种测量模式的样品分散装置。以平均粒径为 0.1、15.0 μm 的粒子为例, 研究采集时间一定, 泵速分别为 500、1 500、2 500 r/min 时不同

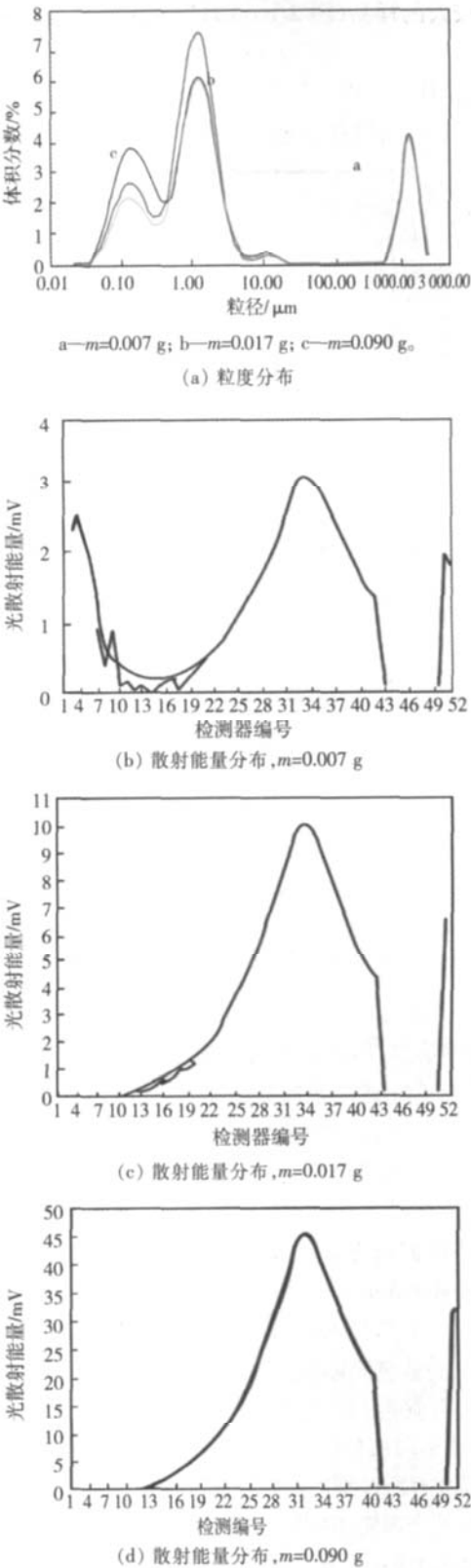


图 1 不同遮蔽光浓度下 ZnO 粉体的粒度分布及光散射能量分布
Fig. 1 Particle size distributions and scattering energies of ZnO powders with different light obscurations

样品的粒径分布, 同时分析泵速一定, 采集时间分别为 2、4、8、15、20 s 时不同样品的粒径分布, 结果如图 2 所示。可以看出, 对于粒径较小的样品(图 2(a)、(b)), 泵速比采集时间对粒度分布的影响小; 而对于

粒径较大的样品(图 2(c)、(d)),泵速的影响则比采集时间的明显。这是因为粒径较小的样品,取样量也会很少。搅拌泵的作用是使样品尽快均匀分散,由于样品较轻、较少,所以即使很小的泵速也能让样品很快分散

均匀。而采集时间影响较大的原因如下:由于小颗粒产生的散射光强较弱,加之此样品相对分布较宽,所以当采集时间太短时,检测器收集到的样品信息太弱,信噪比太小(图 3(a)),在进行粒度分布统计拟合时计算误

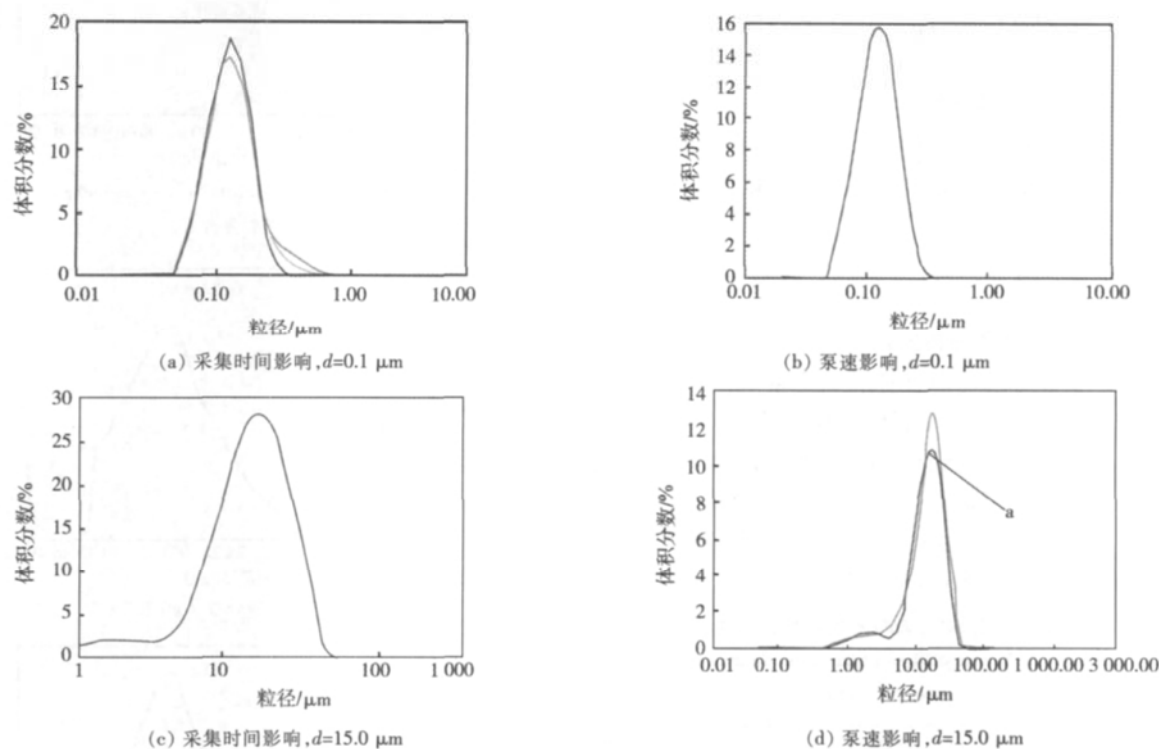


图 2 不同泵速和数据采集时间对不同粒径样品粒度分布的影响

Fig.2 Influence of different pump rates and collecting time on particle size distribution of samples with different particle size

差太大。相对粒径较大的样品,效果反之,由于粒径较大,加样量多,所以搅拌速率太小(Mastersizer 2000 型激光粒度散射仪的泵速最小为 500 r/min)时,样品不易均匀分散(图 2(d)中曲线 a,泵速为 500 r/min);另外,粒径较大的样品产生的散射光强较大,在较短的时间足够收集到代表样品粒度分布的散射信息(图 3(b))。

2.3 不同波长光源对粒度分布的影响

Mastersizer 2000 型激光粒度散射仪采用双波长激光器,分别是 633 nm 的氦-氖红色气态激光器和 466 nm 的蓝色固体发光二极管(LED)激光器。由于粒径的衍射强度与光源的波长及检测器的分布方式有关,使用不同波长的光源,不同位置的检测器得到的检测光强会有所区别,进而影响样品的粒度分布。图 4 为不同波长光源对不同颗粒粒度分布的影响。ZnO 的平均粒径为 1.3 μm, d_{10} 小于 0.03 μm; TATB 平均粒径为 15 μm。可以看出,不同波长光源对小颗粒的粒度分布影响较大。使用红光光源时,仪器检测下限为 0.05 μm,因此对于更小的粒子,Mastersizer 2000 型激光粒度散射仪使用红光光源无法准确测量(图 4(a)中曲线 a,需要与蓝光光源配套使用。对于粒径较大的样品,只使用红光光源可以获得理想的测试效果(图 4(b))。

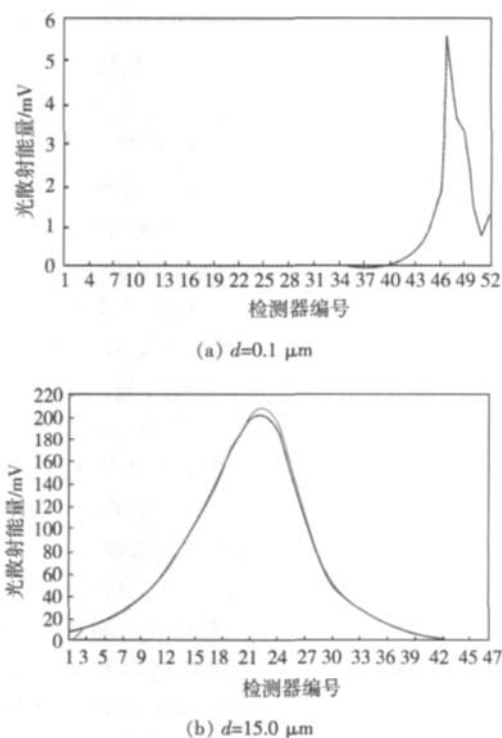


图 3 不同粒径颗粒的光散射能量

Fig.3 Light scattering energy of particles with different particle size

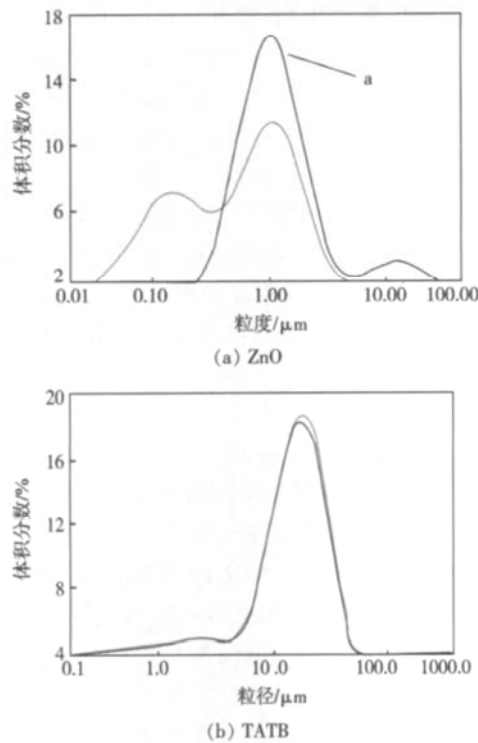


图 4 不同波长光源对不同颗粒粒度分布的影响
Fig. 4 Influence of light sources with different wave lengths on different particle size distributions

2.4 不同光学模型对粒度分布的影响

Mastersizer 2000 型激光粒度仪主要依据 Fraunhofer 衍射和 Mie 散射 2 种光学理论。Fraunhofer 衍射理论是基于光场中大颗粒衍射效应的理论;Mie 散射理论是描述颗粒光散射的严格理论^[7-8],需要输入测试样品的折光率。不同光学模型对 d_{50} 为 6.8 μm 的 SiO_2 (折光率为 1.45)、 d_{50} 为 15.2 μm 的 TATB (折光率为 2.8+0.05i) 以及 d_{50} 为 119 μm 的 HMX (折光率为 1.595) 粒度分布影响如图 5 所示。可以看出,对于平均粒径较小的样品,不同光学模型对其分布结果的影响较大,对于平均粒径大于 10 μm 颗粒,2 种模型的检测结果无明显区别。同时,从残差和加权残差结果也可以判断(表 2),对于小粒径样品 SiO_2 ,利用 Mie 散射理论的测试结果更准确。说明小颗粒的计算使用 Mie 散射理论较使用 Fraunhofer 衍射理论更合理,而对于大颗粒,使用两者计算无明显区别。

2.5 不同数学模型对粒度分布的影响

激光粒度仪的粒度分布计算是建立在不同理论模型的基础上进行反演推算的,所以在计算粒度分布时,要选择正确的光学模型,还要选择正确的计算数学模型。对于 Mastersizer 2000 型激光粒度仪,针对不同形貌的样品,选择匹配的不同数学模型,其中 Mastersizer 2000 型激光粒度仪的数学模型主要包括通用型、多峰形和单峰性,每种计算模型又包含功能

化不规则形和球形。HMX 粉体的扫描电镜图像如图 6 所示。可以看出,HMX 是一种颗粒粒径大小不一,形貌接近球形的不规则样品。

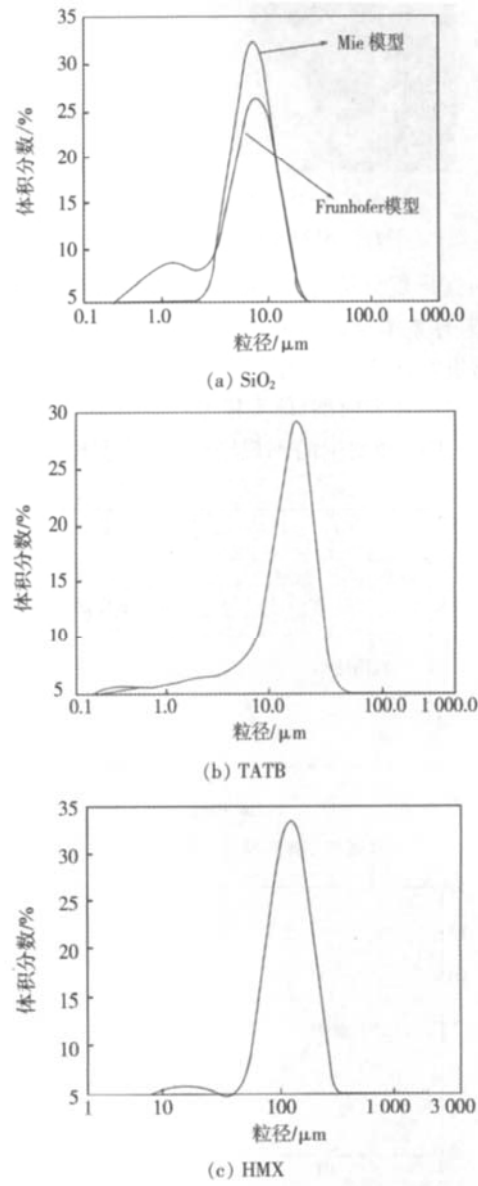


图 5 不同光学模型对不同颗粒粒度分布的影响
Fig. 5 Influence of different optical models on different particle size distributions

表 2 不同光学模型对粒度分布影响

Tab. 2 Influence of the different optical models on particle size distributions

项目	SiO ₂		TATB		HMX	
	Fraunhofer 模型	Mie 模型	Fraunhofer 模型	Mie 模型	Fraunhofer 模型	Mie 模型
d_{10}	4.4	1.4	5.5	5.7	68.5	68.7
d_{50}	7.5	6.8	15.4	15.2	119.2	118.0
d_{90}	13.1	12.9	28.2	28.0	195.8	196.3
残差/%	0.91	0.37	0.53	0.63	0.60	0.48
加权残差/%	0.60	0.45	0.40	0.62	0.60	0.47

注:粒度 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别为累积体积分数为 10%、50%、90%时所对应的颗粒粒度。

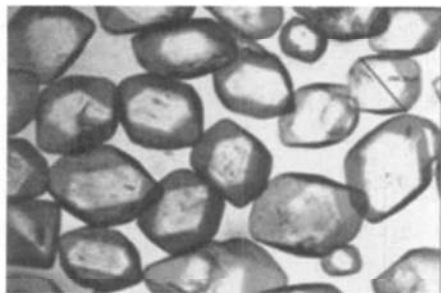
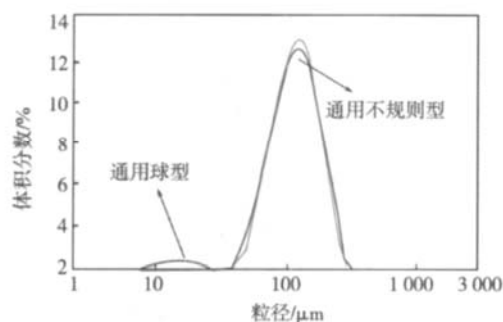
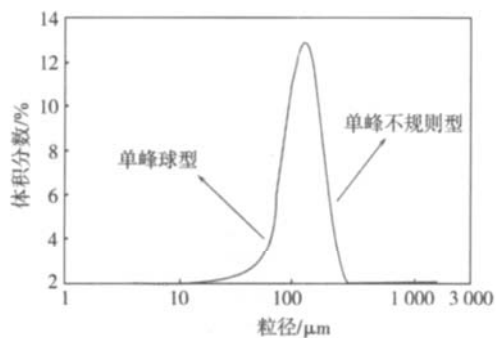


图 6 HMX 粉体的扫描电镜图像
Fig. 6 SEM image of HMX particles

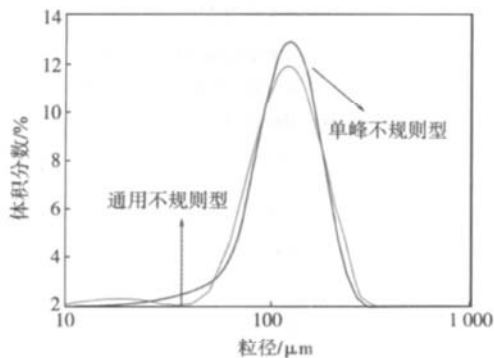
根据形貌分析,分别采用通用型中的功能化不规则模型、球型模型以及单峰中的功能化不规则模型、球形模型进行计算,结果如图 7 所示。可以看出,利用通用型中的不规则模型、球形模型计算时,两者计算结果相当;利用单峰型中的不规则模型、球形模型计算时,



(a) 通用不规则模型、通用球型模型



(b) 单峰不规则模型、单峰球型模型



(c) 单峰不规则模型、通用不规则模型

图 7 不同数学模型对 HMX 粒度分布的影响

Fig. 7 Influence of different mathematical models on HMX particle size distribution

两者的计算结果也相当;但在选择使用单峰模型或者通用模型时,两者的结果存在一定差异。这是因为 HMX 是形貌接近球形的不规则样品,所以不论使用球形模型还是不规则模型计算,最终模拟系数相当;而利用单峰模型和通用模型计算时结果存在差异,根据 Mastersizer 2000 软件说明:单峰模型主要针对单峰分布的样品(即分布较窄,粒度分布变异系数小于 10),而 HMX 的分布较宽,在利用单峰模型进行计算时,存在模拟失真,所以对于宽分布样品,首选通用计算模型。

3 结论

1)影响样品的粒度分布的参数主要有:样品加样量(检测遮光度)、采集时间、循环速度、检测光源波长、反演光学模型及数学模型等。

2)样品粒径较小时,较大的遮光度容易产生多重散射;若样品分布较宽,遮光度可以适当提高;同时为了保证测试样品具有代表性,测量过程中必须使样品充分混合,合适的泵速及样品采集时间是保证检测效果的主要参数。

3)样品粒径大于 $0.05 \mu\text{m}$ 时,使用红光光源就可以满足测试要求;对于更小的粒子,须红光、蓝光光源结合使用。对于平均粒径大于 $10 \mu\text{m}$ 的样品,光学模型 Mie 散射理论和 Fraunhofer 衍射理论的检测结果相当;对于较小的粒子,使用 Mie 散射理论比使用 Fraunhofer 衍射理论测试结果更加准确。

4)对于状态不明的未知样品,应该借助其他检测技术(如光学显微镜、折光检测器)进行样品状态表征后,选择合理的光学模型和数学计算模型进行粒度测试。

参考文献(References):

- [1] 童祐高. 颗粒粒度与比表面测量原理[M]. 上海: 上海科技文献出版社, 1990.
- [2] 胡松青, 李琳, 郭祀远, 等. 现代颗粒粒度测量技术[J]. 现代化工, 2002, 22 (1): 58-61.
- [3] KIPPAX P. Appraisal of the laser diffraction particle-sizing technique[J]. Pharmaceutical Technology, 2005, 29(3): 88-96.
- [4] POHL M, GRIFFITHS D, GANDHI D B. Developing a laser diffraction particle size analyzer for current customer requirements[J]. American Laboratory, 2005, 37 (1): 20-23.
- [5] 杨正红. 如何判断和选择激光粒度分析仪[J]. 现代科学仪器, 2000 (1): 58-59.
- [6] 张福根, 荣跃龙, 程路. 用激光散射法测量大颗粒时使用衍射理论的误差[J]. 中国粉体技术, 1996, 2(1): 7-14.
- [7] 张福根. 论现代激光粒度仪采用全米氏(Mie)理论的必要性[C]// 张福根. 粉体粒度测量基础理论与研究论文集. 珠海: 欧美克科技有限公司, 2001: 58-64.
- [8] 徐峰, 蔡小舒, 赵志军, 等. 光散射粒度测量中采用 Fraunhofer 衍射理论或 Mie 理论的讨论[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(2): 1-6.