



颗粒表征技术及应用

Brian

内容

- ◆ 粒度测量技术概述
- ◆ 激光衍射法粒度分析原理
- ◆ 图像分析技术原理

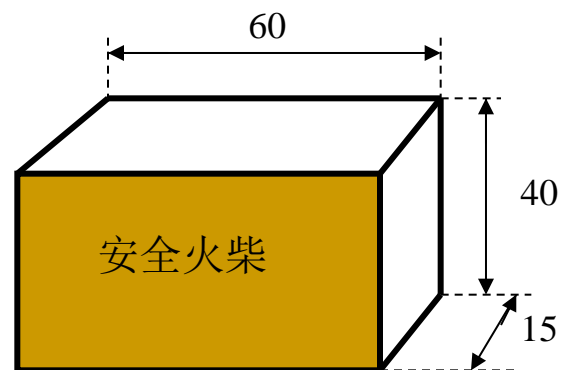
粒度测量技术

基本概念

有关粒径的问题：

› 给你一个火柴盒子和一把尺子，
请你告诉我火柴盒子的大小

› 你的答案是？



基本概念

你可能回答

“60x40x15mm”

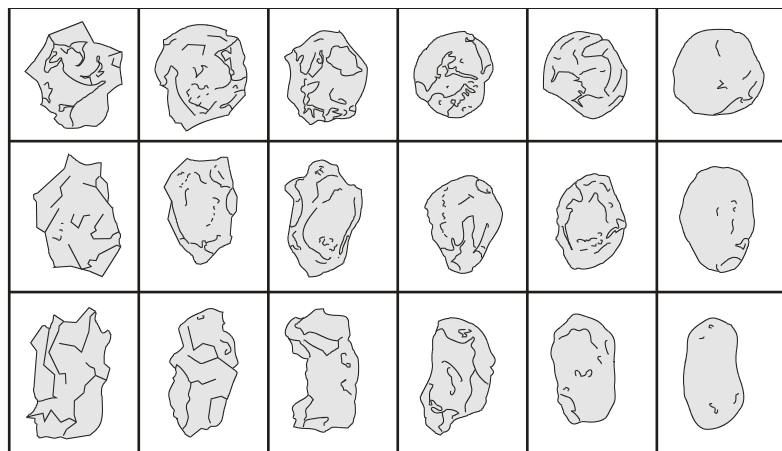
答案是正确的

但如果请你用一个数字来描述火柴盒的大小

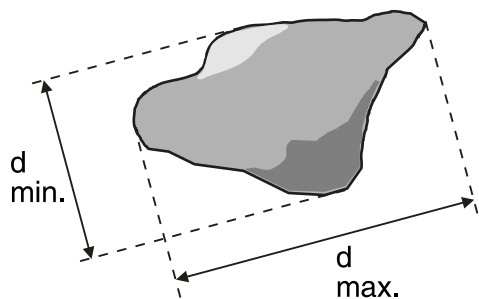
你的答案是？

不可能用一个数字来表达三维物体的大小！

实际的颗粒大多是不规则的



它们的粒径是？



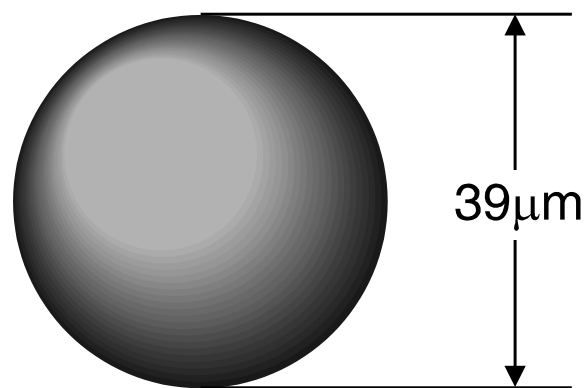
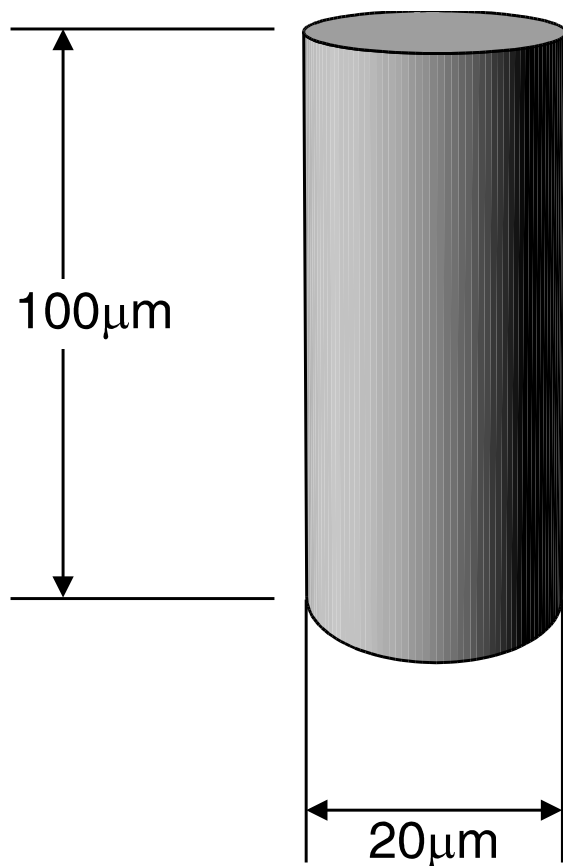
V = 体积
W = 重量
S = 表面积
A = 投影面积
R = 沉降速度

等效圆球模型..

只有一种形状的颗粒能用一个数字
来表达其大小- 圆球

原理

等效圆球 – 体积/重量

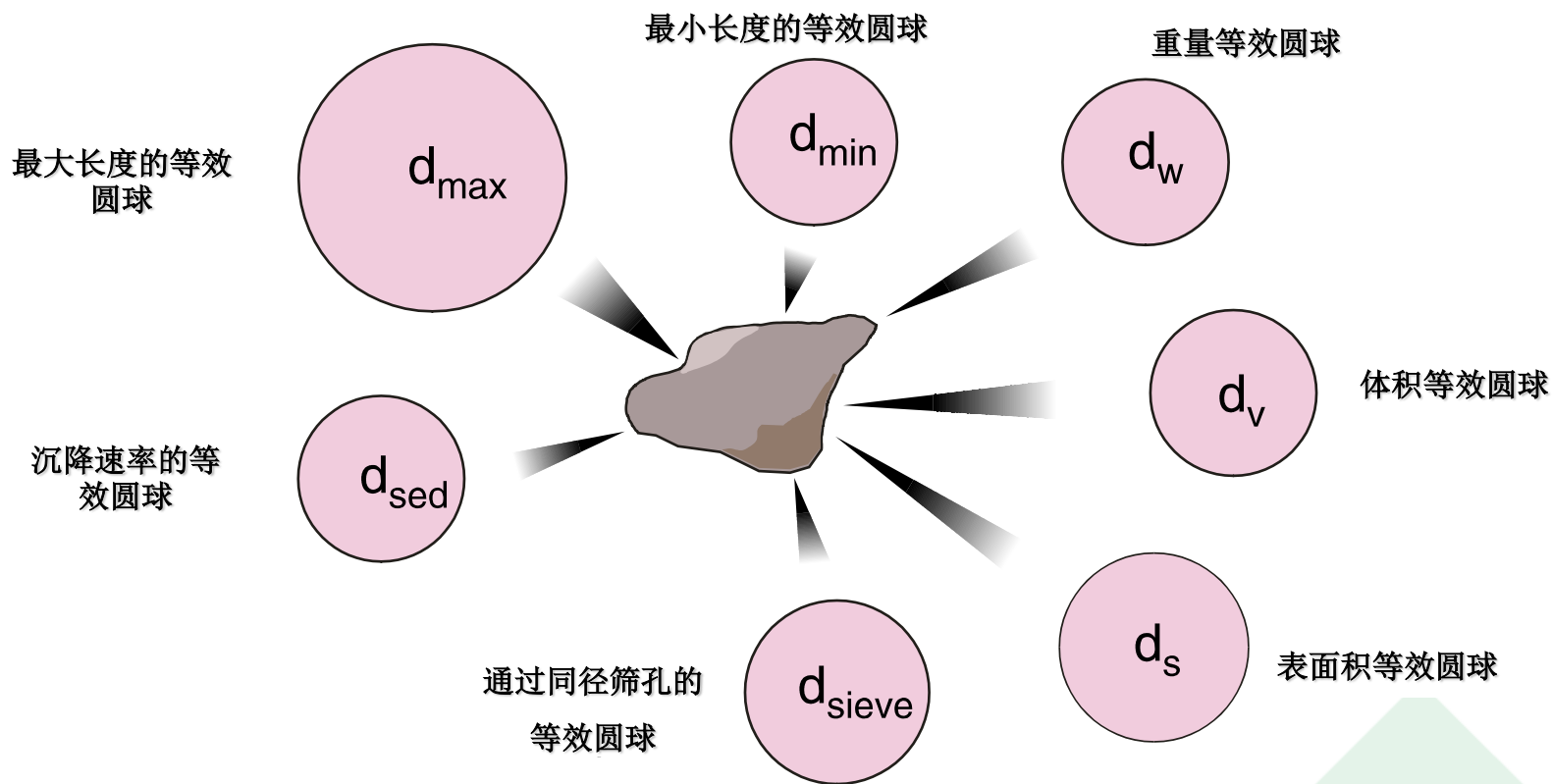


原理

等效圆球 – 表面积

- › 等效球表面积 圆柱体表面积
$$4\pi(D/2)^2 = 2\pi(20/2)^2 + 20\pi*100$$
- › 此时等效圆球直径约为47um

原理



原理

- › 对于不规则的颗粒而言，取决于哪一个特征参数用于等效计算，从而关于粒径的答案也可能完全不同
- › 不同的测量技术使用不同的特征参数用于计算粒径，所以粒径的结果也不同

原理

- › 假设有三个球形颗粒的粒径分别是**1**，**2**和**3**
- › 用不同的方法测量得到的平均粒径分别是多少呢？

原理

显微镜/电镜

- 通常用带有标尺的格子线来测量颗粒直径，然后把它们加在一起再除以总的数量而得到

数量-长度平均 **D[1,0]**

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

图像分析

- 通常测量每个粒子的面积，加起来再除以颗粒的数量而得到

数量-面积平均 或 **D[2,0]**

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

原理

电阻法/光阻法计数

- › 测量颗粒体积并计数然后得到

数量-体积平均粒径 **D[3,0]**

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

激光衍射

- › 可得到与体积成比例的分布，并可得到

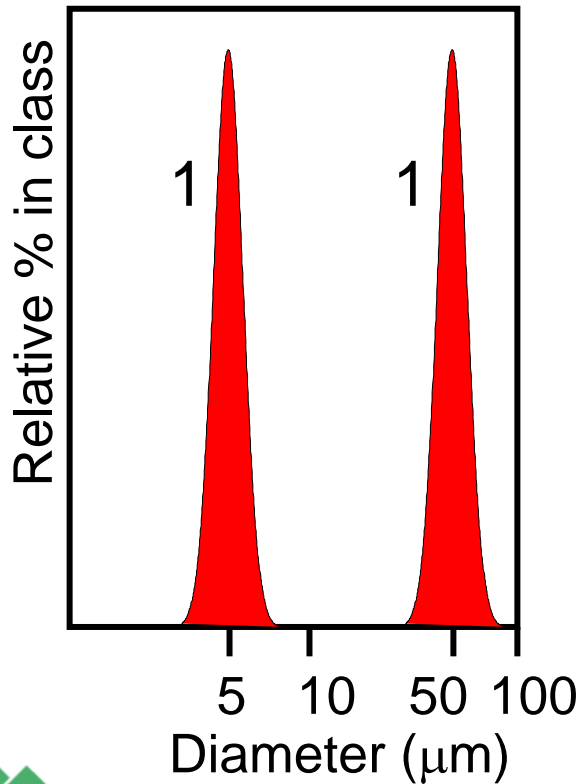
体积平均粒径 **D[4,3]** – 无需颗粒的数量

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

体积与数量

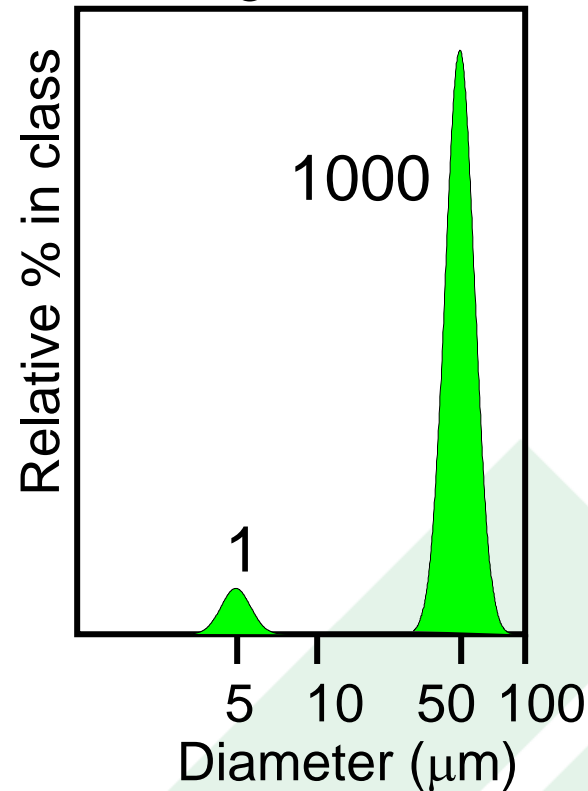
如果将5um与50um球形颗粒按数量 1 : 1 比例混合...

数量分布



体积分布

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



原理

每种技术可以测出不同的平均粒径
--因为直接测量的原始特征参数不同

一个实际的例子

-钛酸钡陶瓷

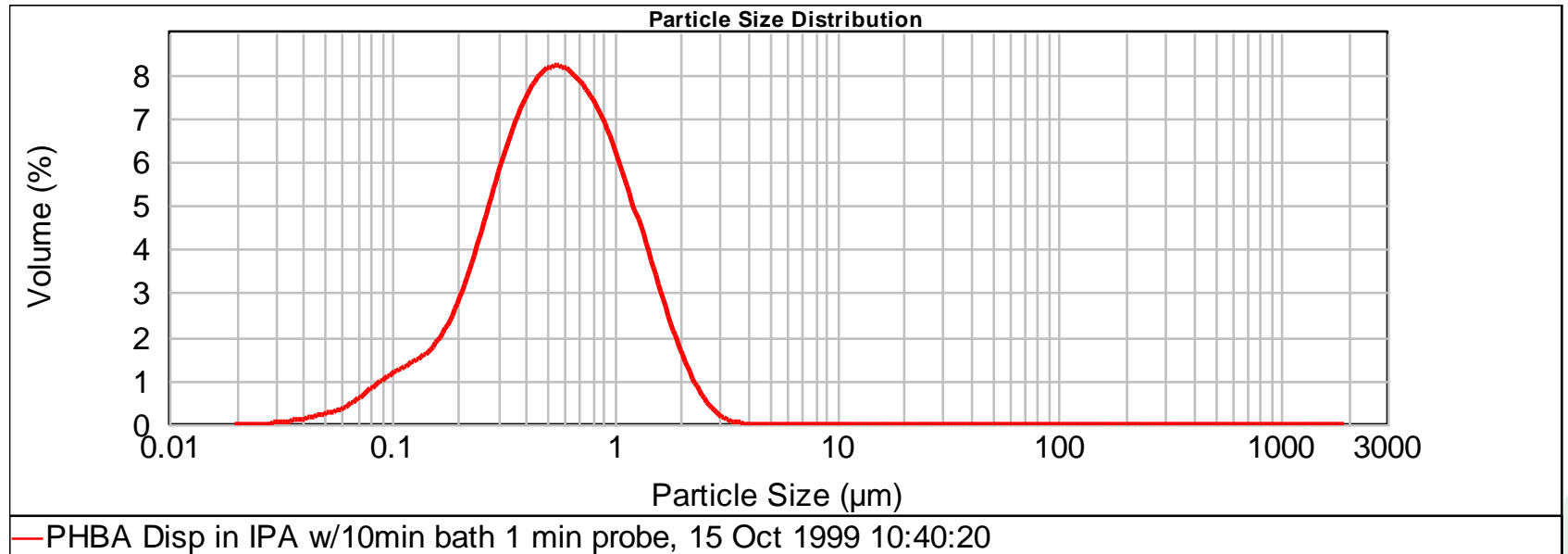
› 电镜下的粒径大约 70nm

APT nano BaTiO₃

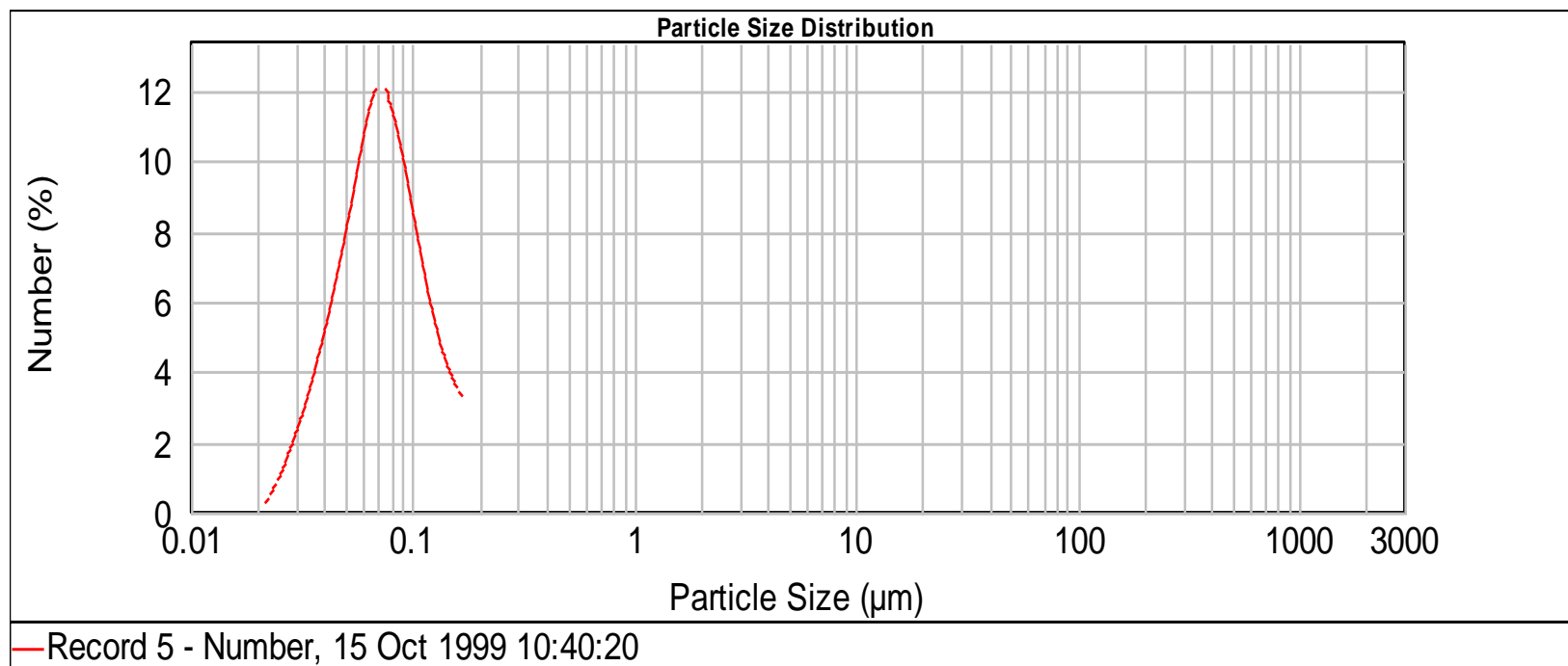
11 August 1999



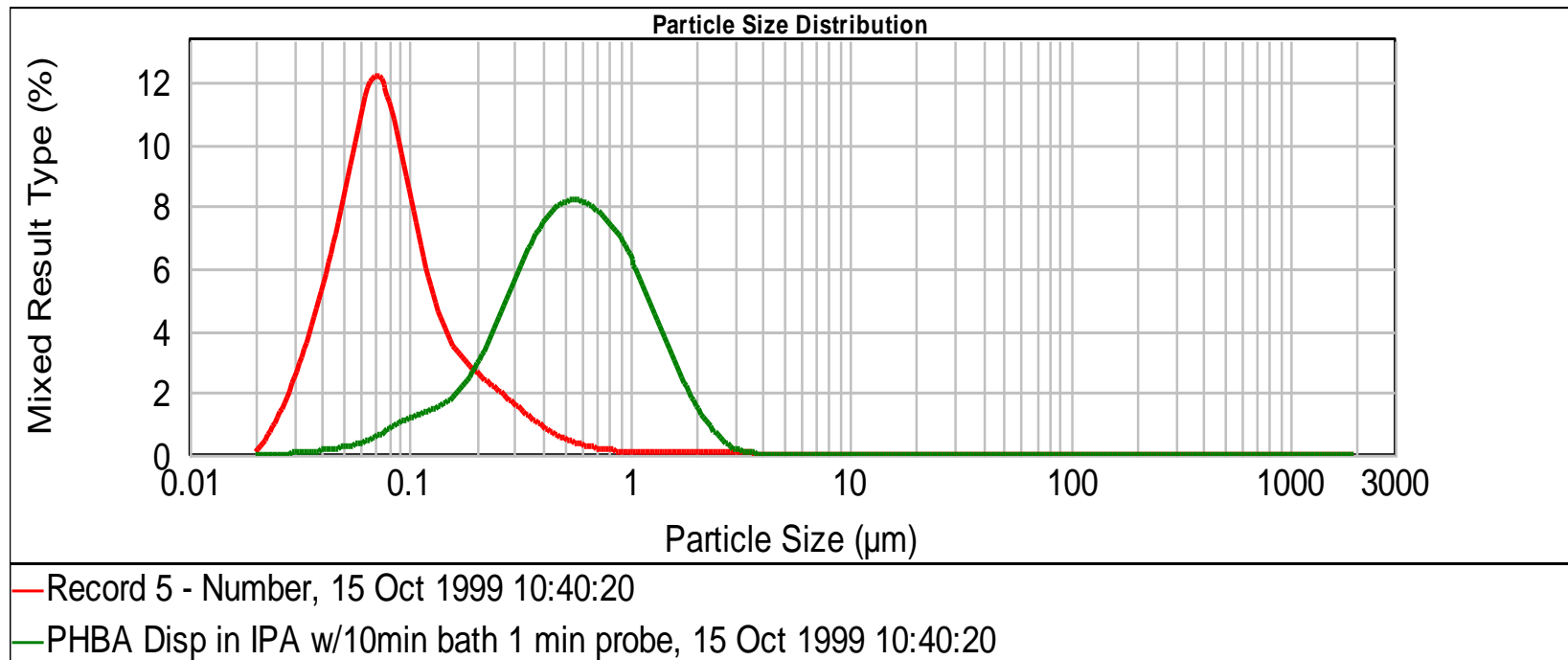
激光衍射法测得的粒径 - $0.55\mu\text{m}$?



转换成数量结果 - 0.076 μ m!



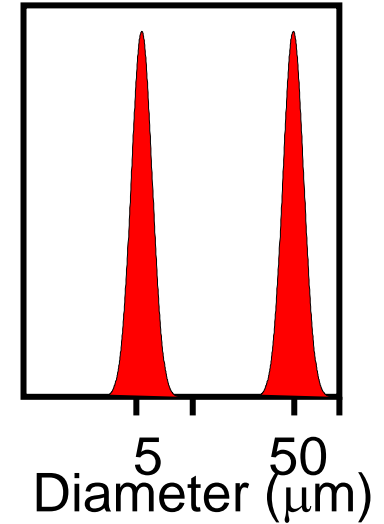
数量与体积的分布曲线



数量分布和体积分布？

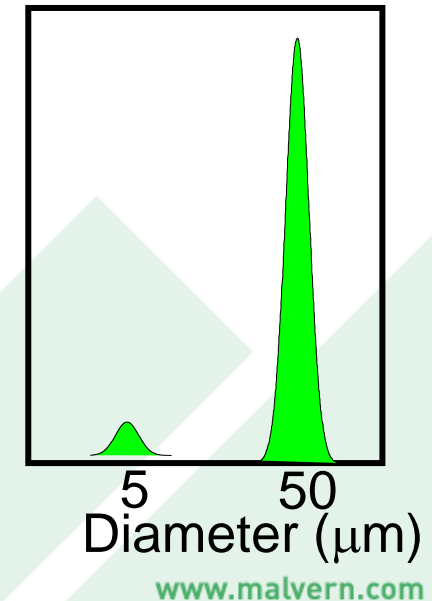
- 数量分布对于颗粒数量以及小颗粒更加敏感！

比如太空中垃圾的分布&特殊涂料中小颗粒填料分布

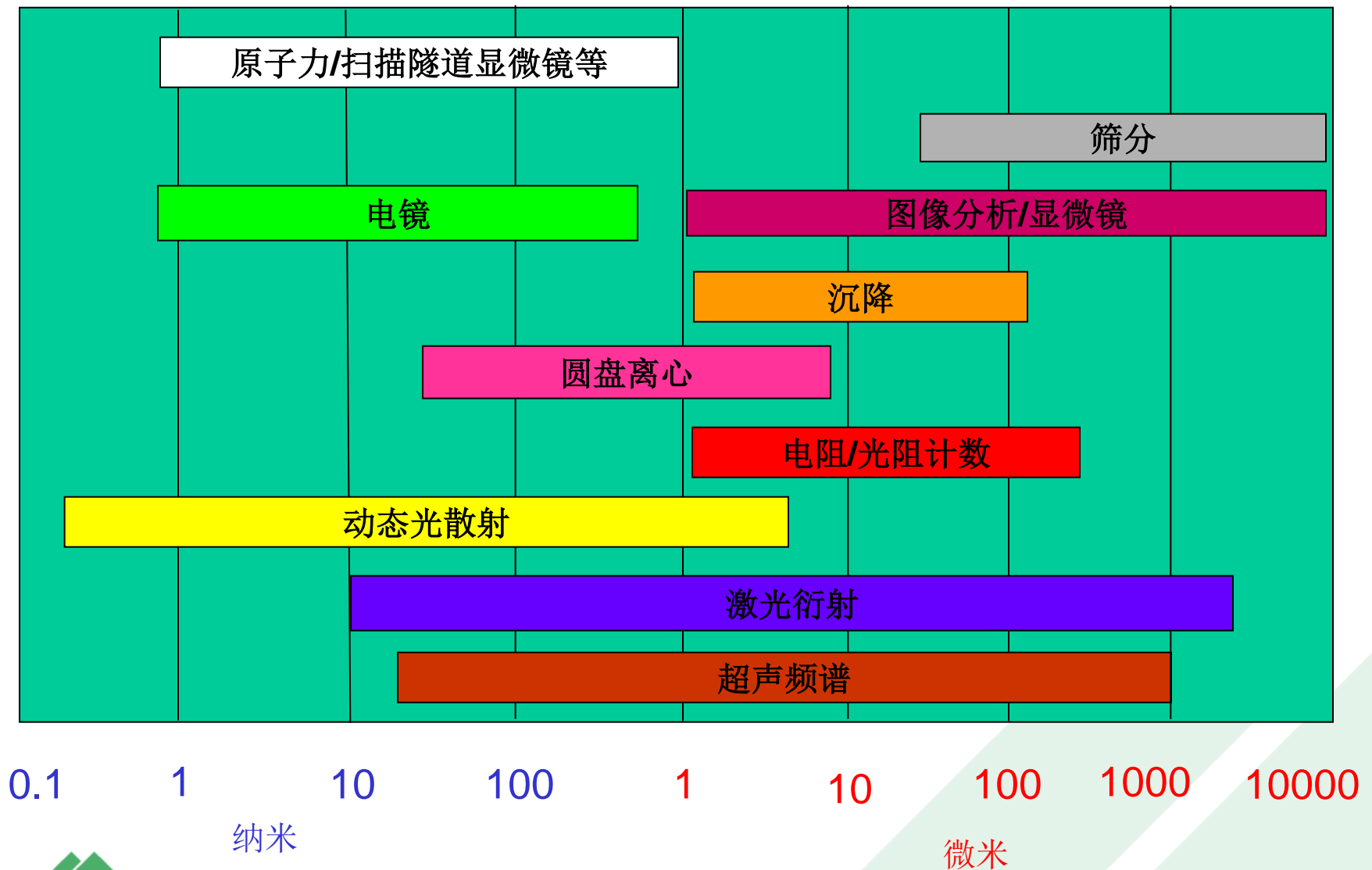


- 体积分布则对颗粒体积以及大颗粒敏感！

比如淘金者，或者医用胶乳手套中的颗粒成分



几种粒度测量方法及其范围



筛分

- › 比较老的而又廉价的技术，主要用于几十微米以上的大颗粒测量
- › 可用于材料分离和分级
- › 第二大的尺寸被测量



筛分 – 一个经典的问题：

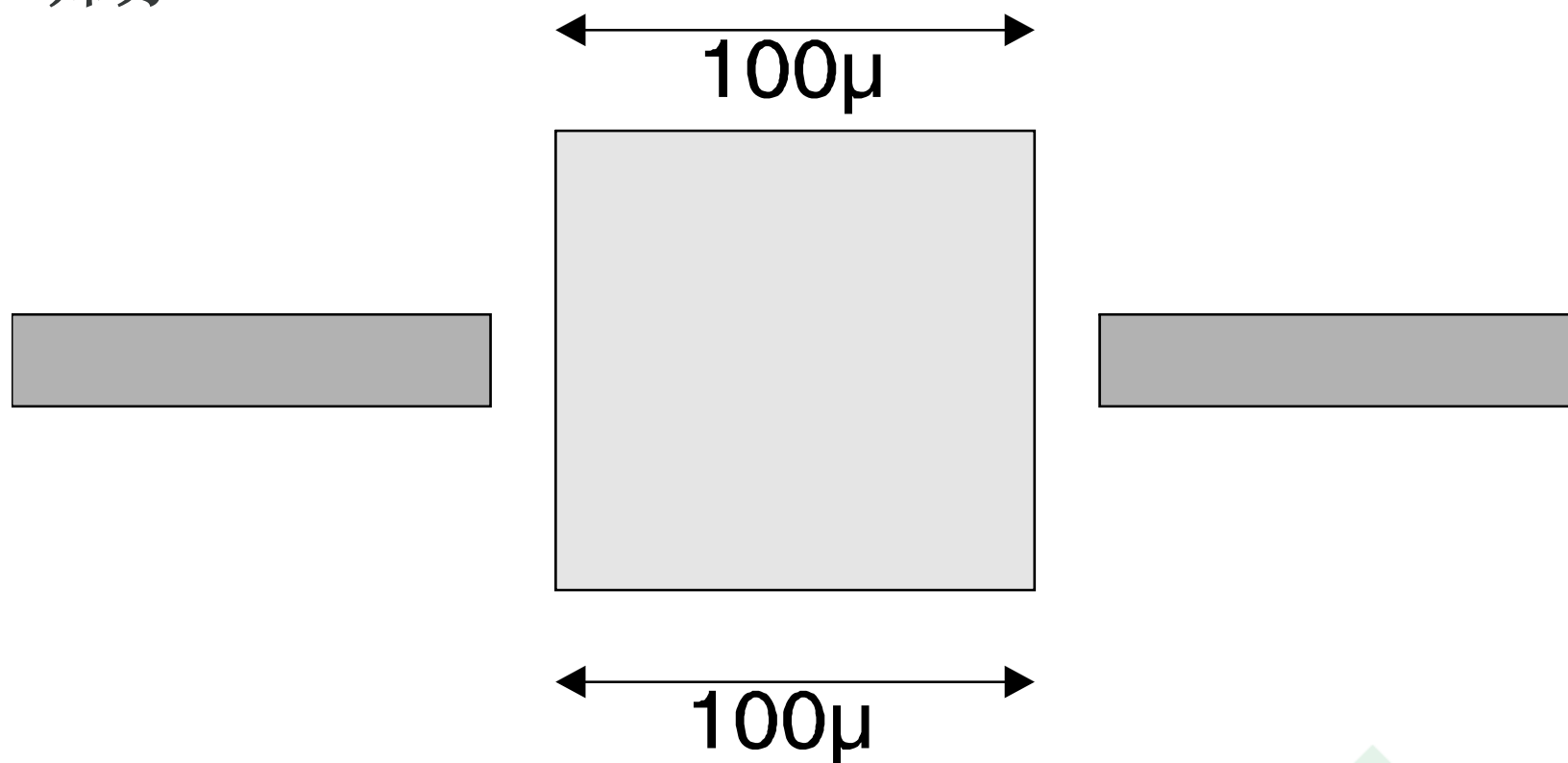
“我在筛分我的样品时，**100%**的颗粒都通过了**110um**的网孔，但激光衍射法的结果却显示出有大于**110um**的颗粒存在”

或, 干脆说:

“你的结果不对!”

的确如此吗？

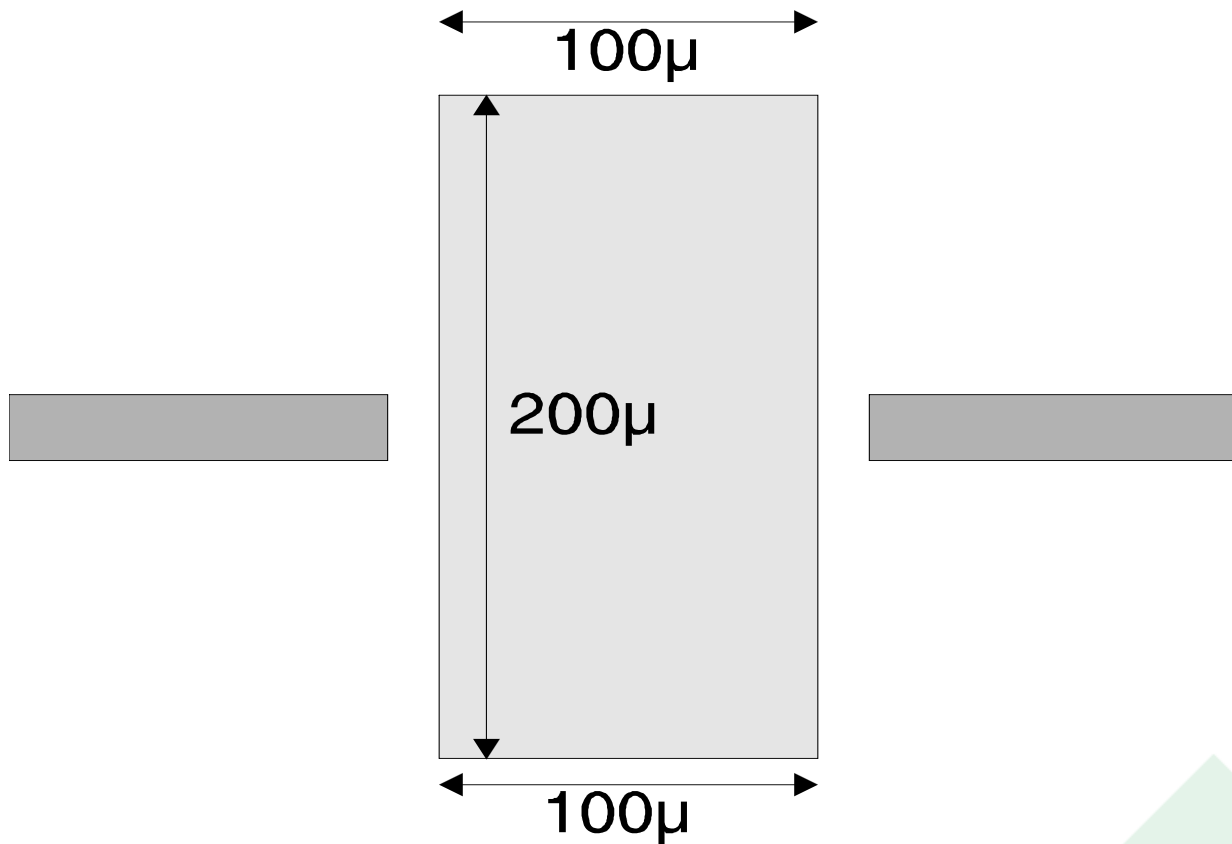
筛分



筛分法: 粒径=**110um**

激光衍射法: 体积等效圆球粒径 $\approx 124\mu\text{m}$

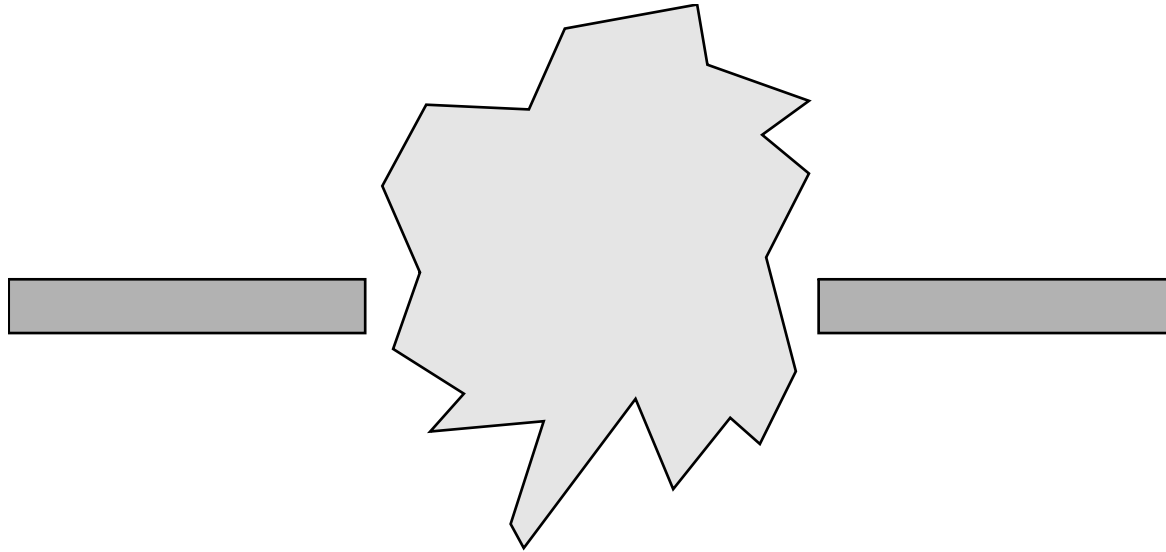
筛分...



筛分法: 粒径=110um

激光衍射法: 体积等效圆球粒径 $\approx 156\mu\text{m}$

筛分 --经典的问题:



实际样品颗粒更多有着不规则的形状，体积或重量等效圆球的直径一般总是大于筛孔等效圆球的直径

*筛分以不可预知的方式混合了颗粒的形状和尺寸-
激光衍射法只测量颗粒的体积*

沉降法—用于涂料和陶瓷行业的传统方法

---基于STOKES公式

$$u_{st} = \frac{(\rho_s - \rho_f) g d^2}{18\eta}$$

u_{st} = 粒子自由沉降速度

ρ_s = 颗粒的密度

ρ_f = 介质的密度

η = 介质的粘度

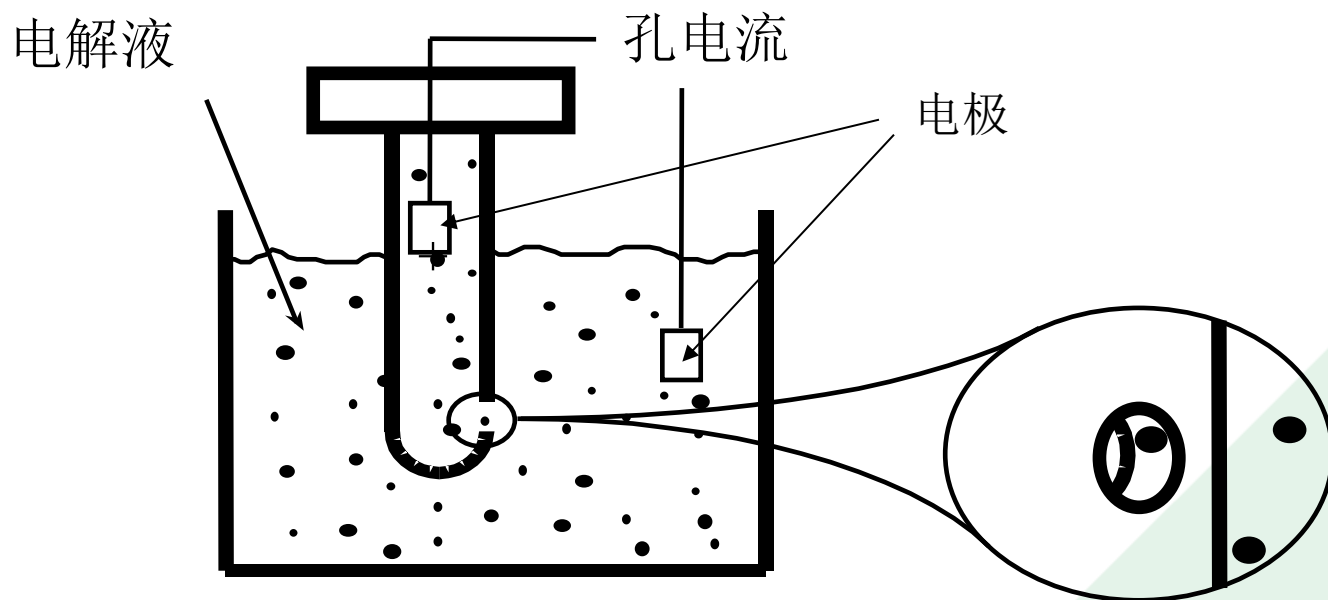
g = 重力加速度

d = 有效粒子直径

粒径 (um)	颗粒类型	沉降1m所需时间
10,000	沙砾	0.9 sec
1000	粗砂	9 sec
100	细泥沙	110 sec
20	淤泥	1.5 hrs
1	胶体	2.5 yrs
0.1	墨水	200 yrs

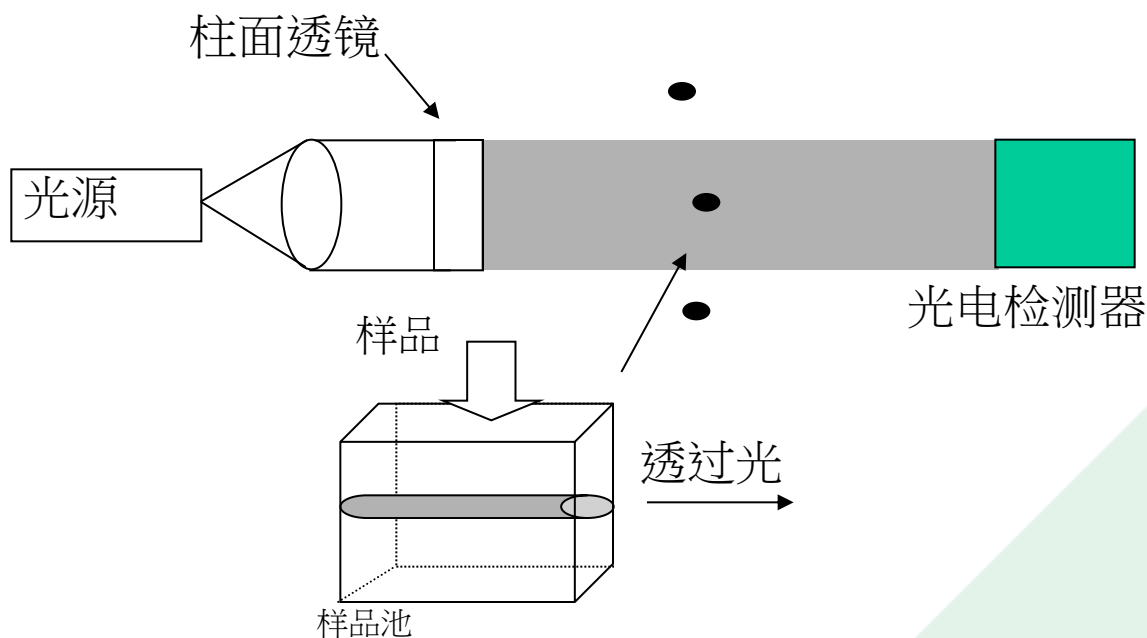
计数-电阻法

- 发展于20世纪50年代，主要用于血细胞计数，适合粒度分布比较窄的悬浮液
- 玻璃管有一小孔，孔两边通过电极施加电场，当分散于电解液中的颗粒通过小孔时电极间的电流发生变化，该电流脉冲的高度反映颗粒的大小
- 样品需稀释至极低浓度，测量结果取决于校准

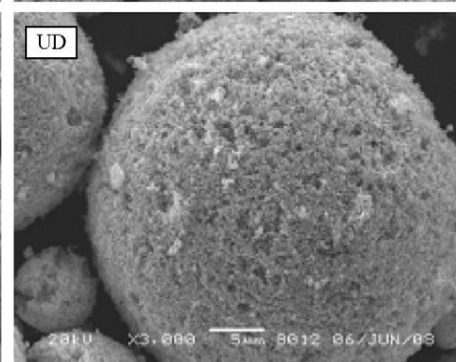
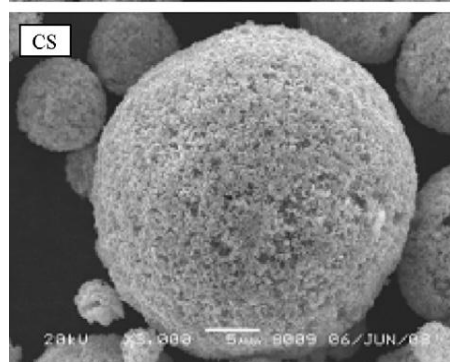
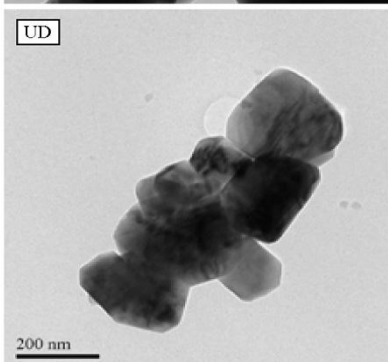
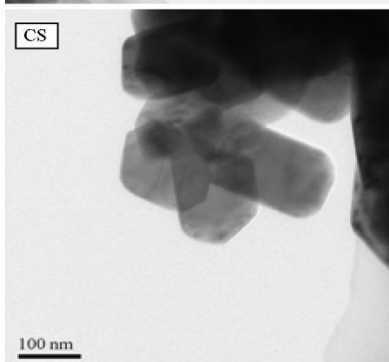
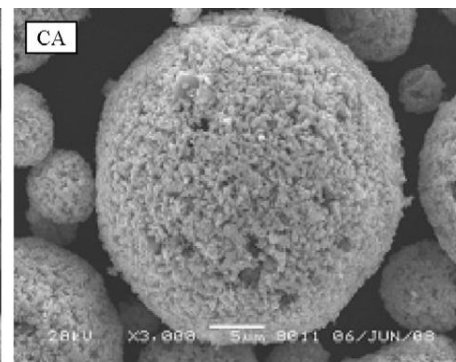
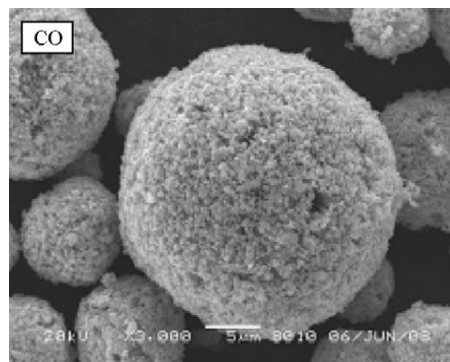
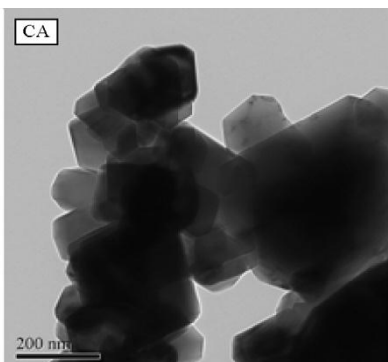
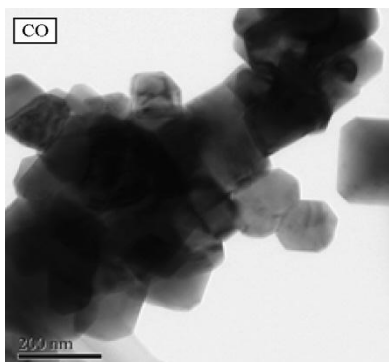


计数-光阻法

- 当颗粒通过光束时，部分光被挡住，引起光电检测器信号变化，该信号脉冲的个数对应于颗粒的个数，而脉冲的面积对应于颗粒的大小
- 样品需稀释至极低浓度，测量结果取决于校准

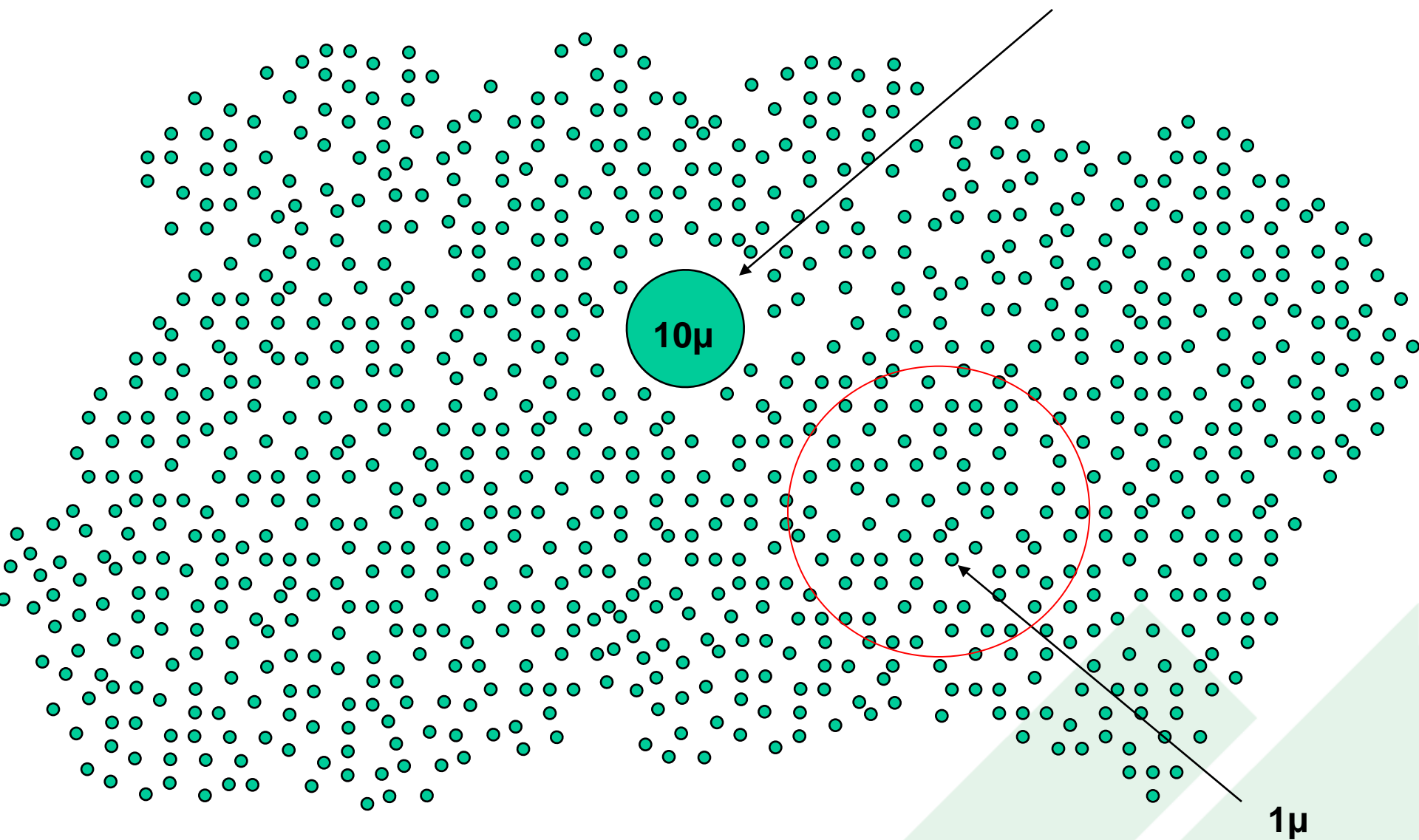


电子显微镜法

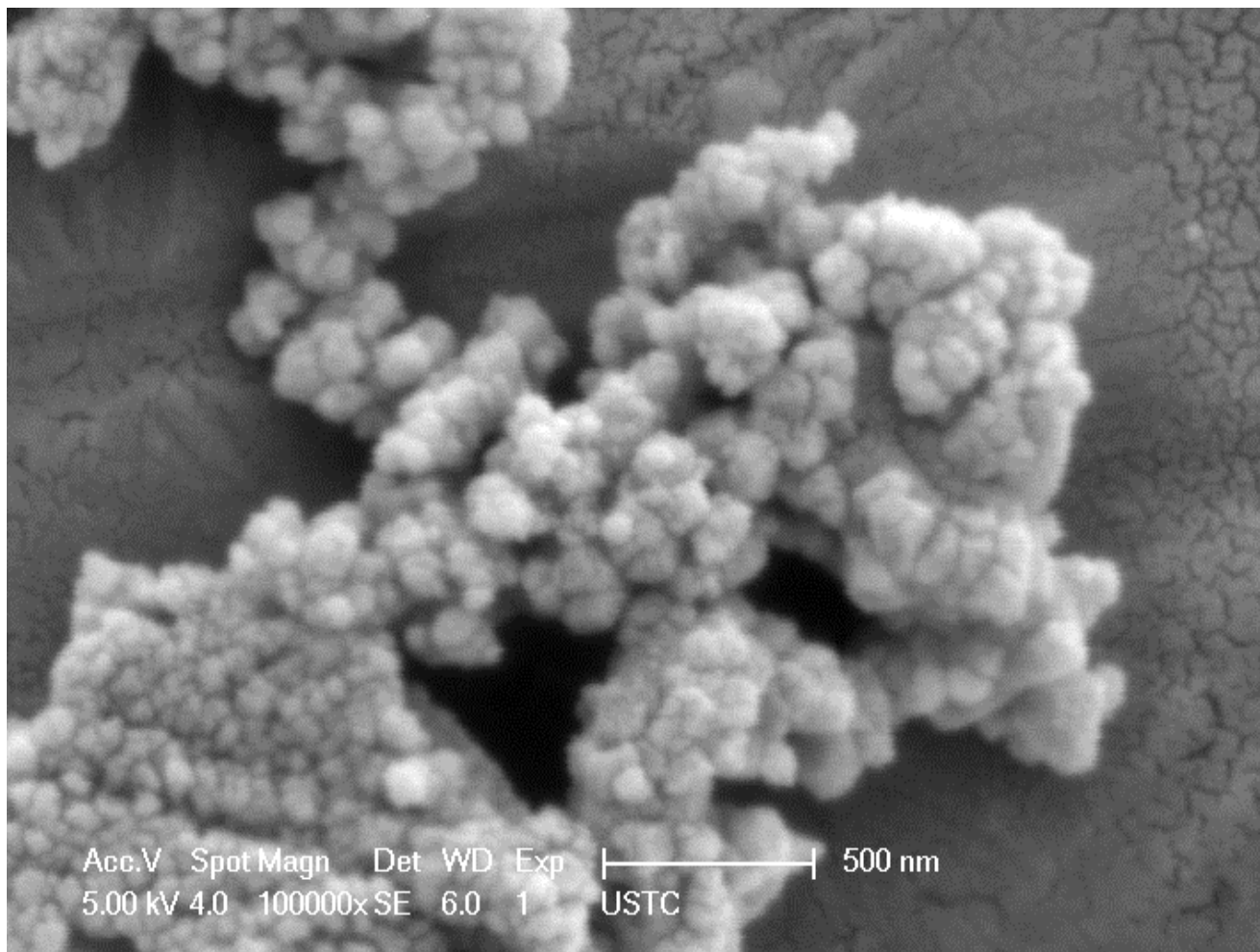


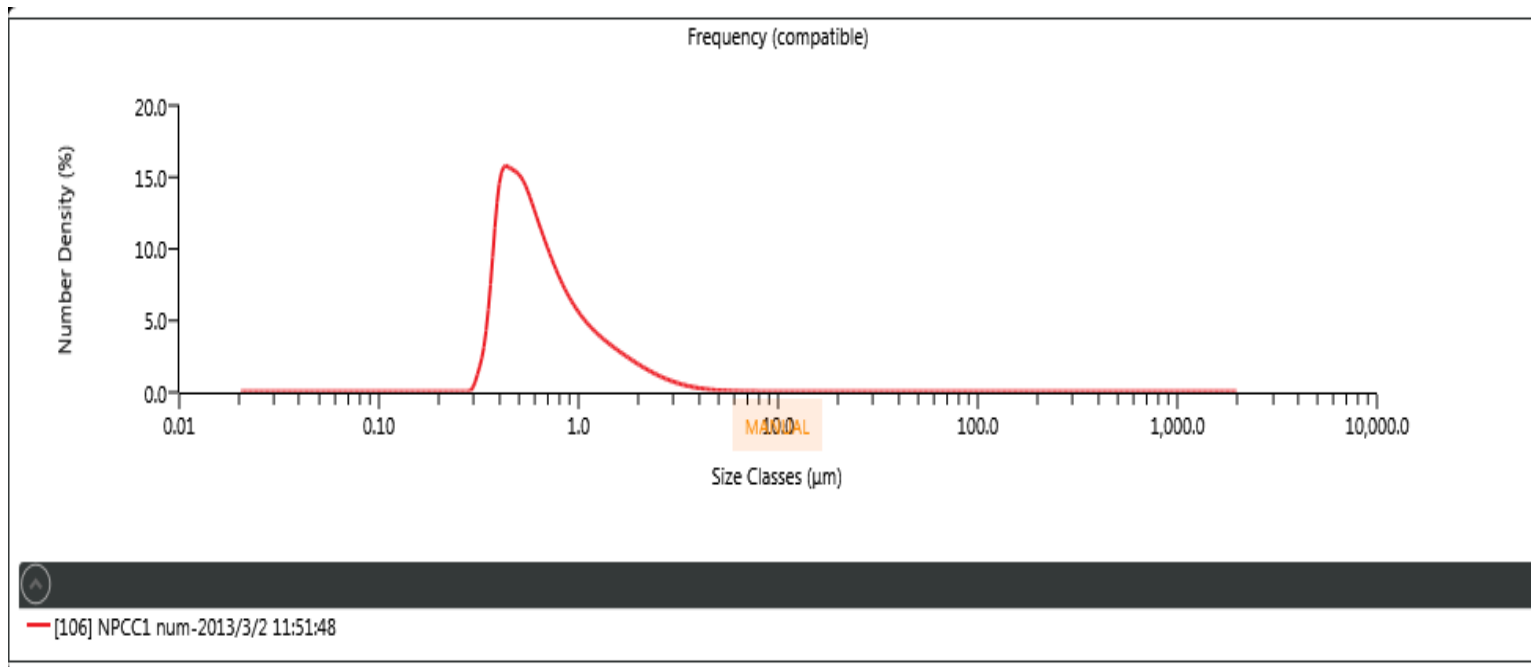
显微镜

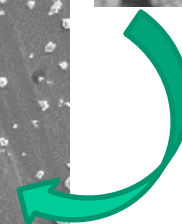
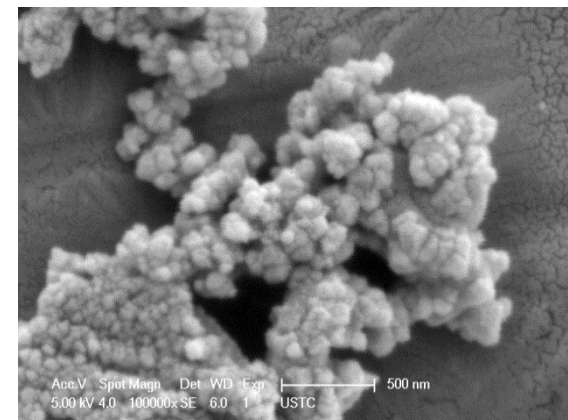
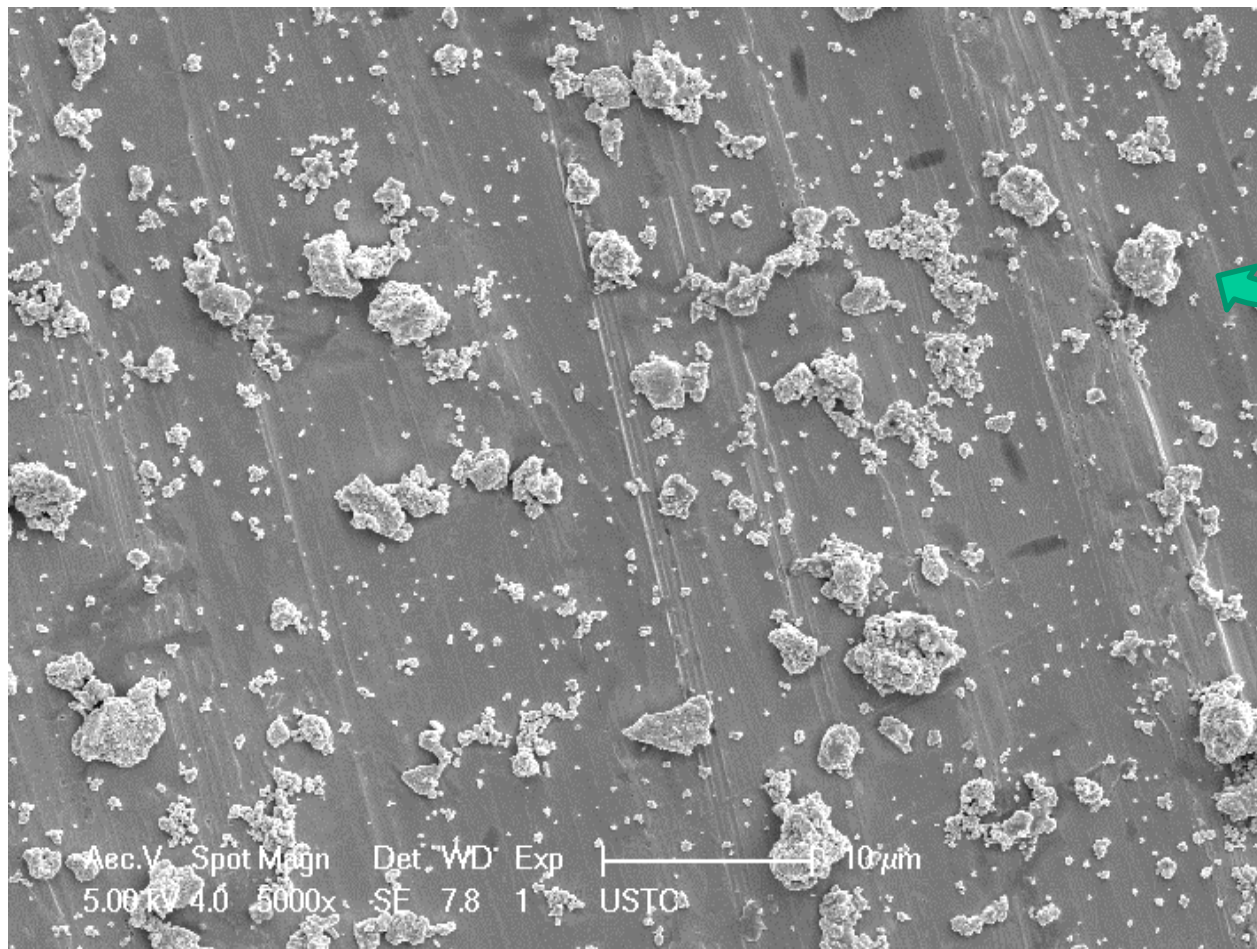
- › 1克10um 颗粒，如果其密度为2.5克/立方厘米，将包含 750×10^6 个颗粒.
- › 1克1um 颗粒，如果其密度为2.5克/立方厘米，将包含 750×10^9 个颗粒!
- › NBS 曾要求：为了保证统计结果的准确性，至少应测量10000幅颗粒图像（而**不是**10000个颗粒！），否则结果将没有代表性

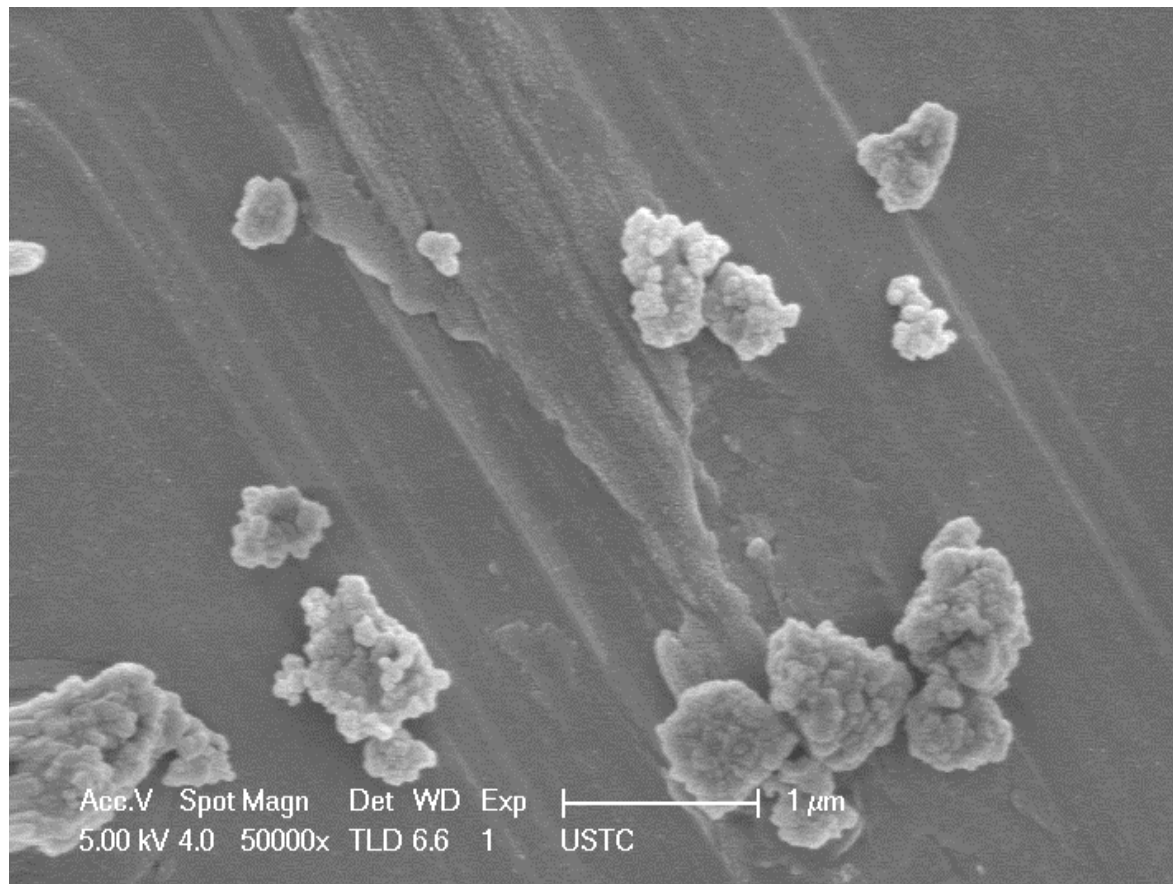


LiMn₂O₄

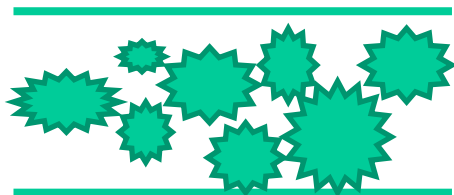




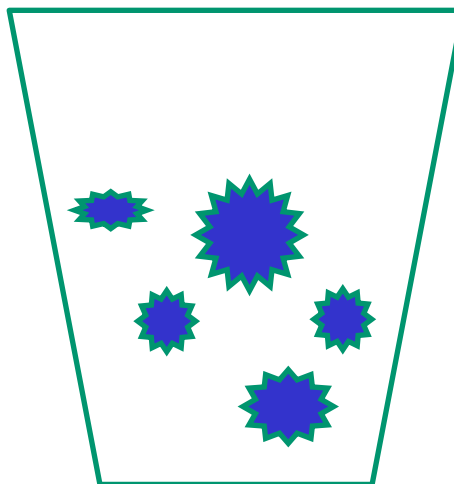




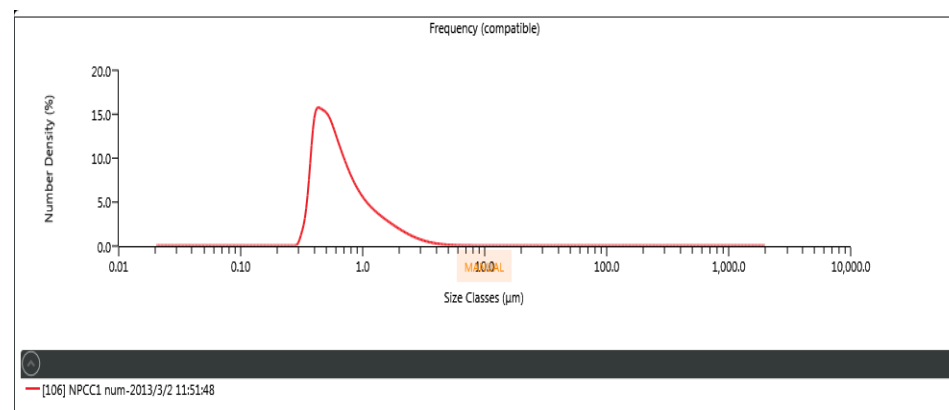
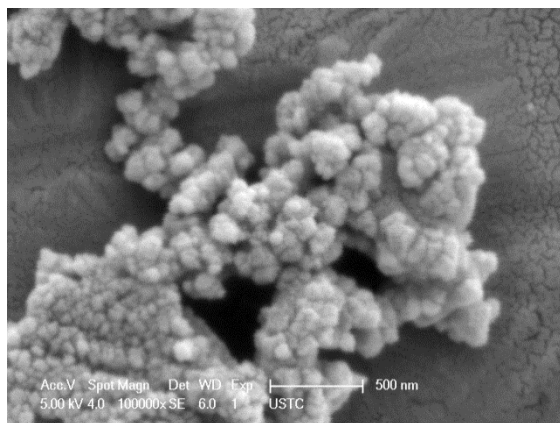
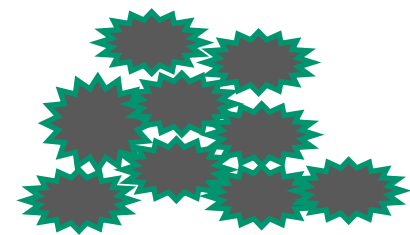
膜



浆

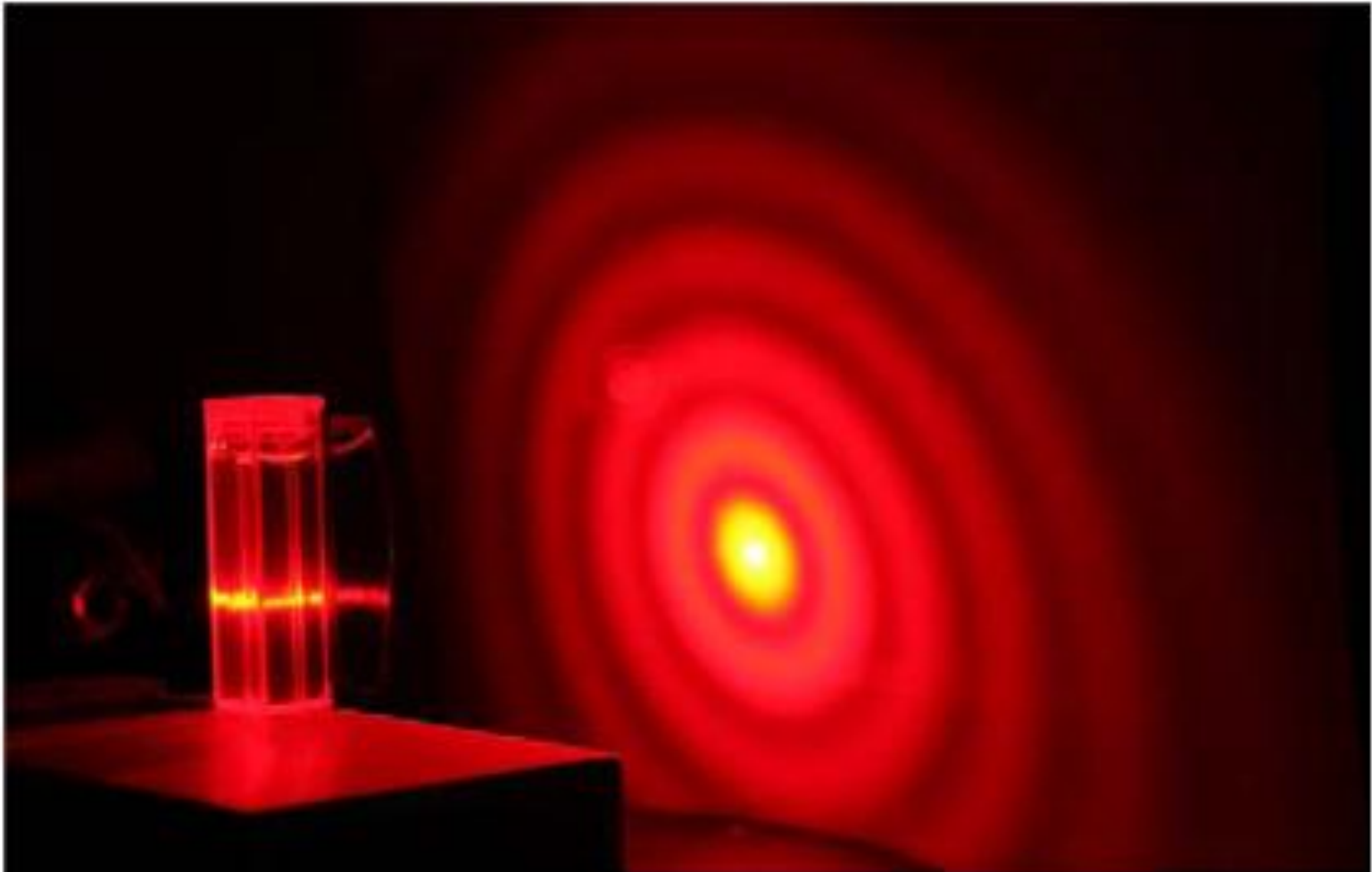


粉

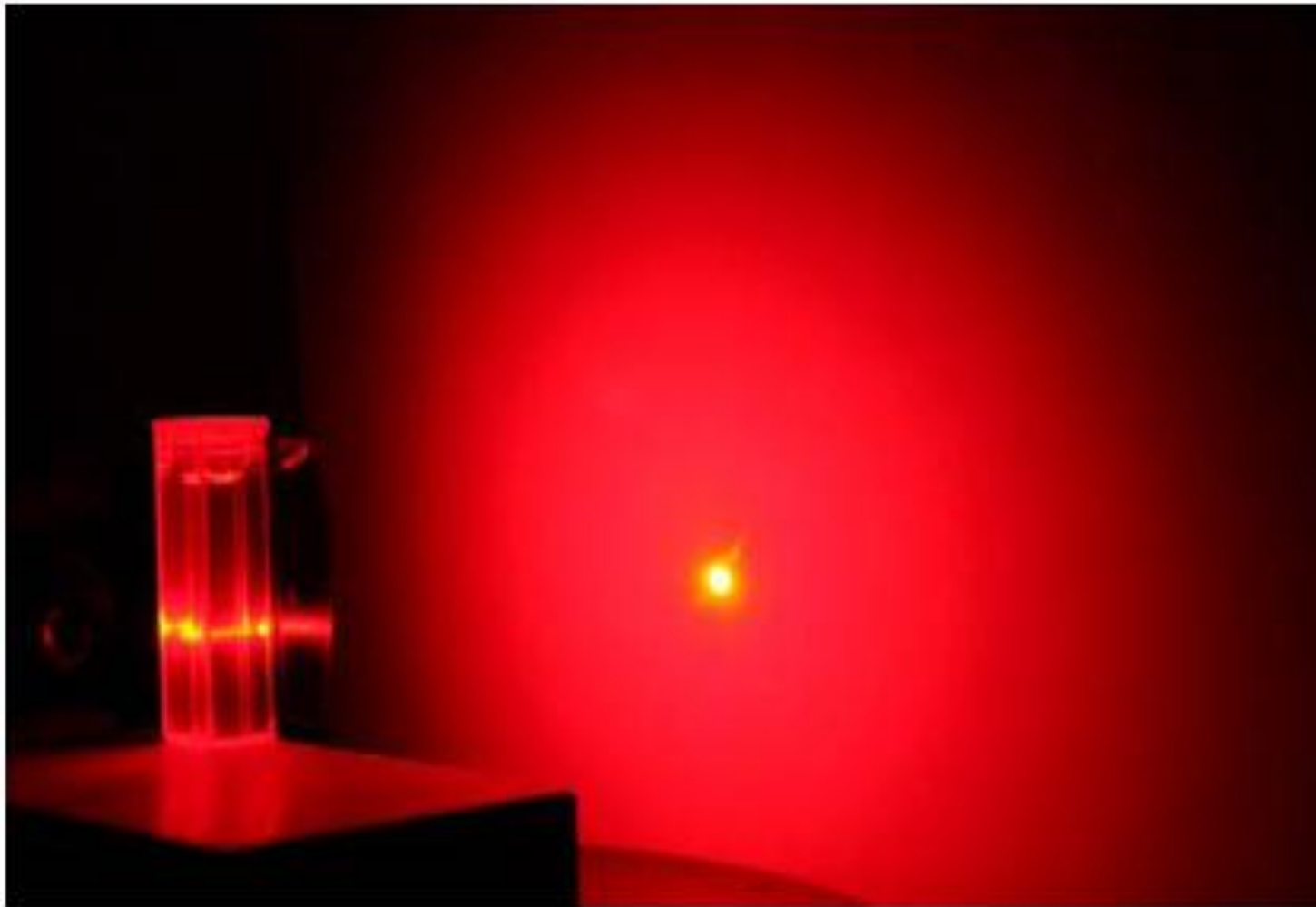


激光衍射法

5微米球形颗粒激光衍射图

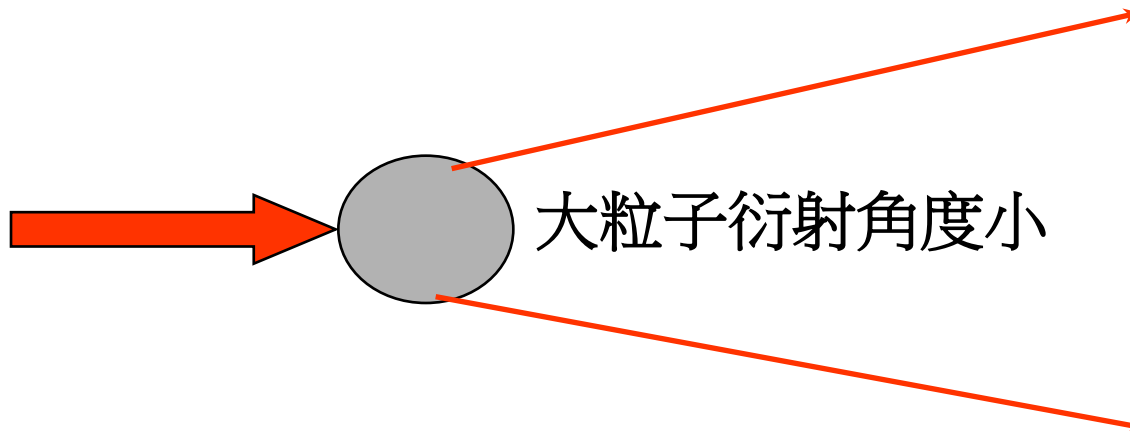


800纳米颗粒的激光衍射图



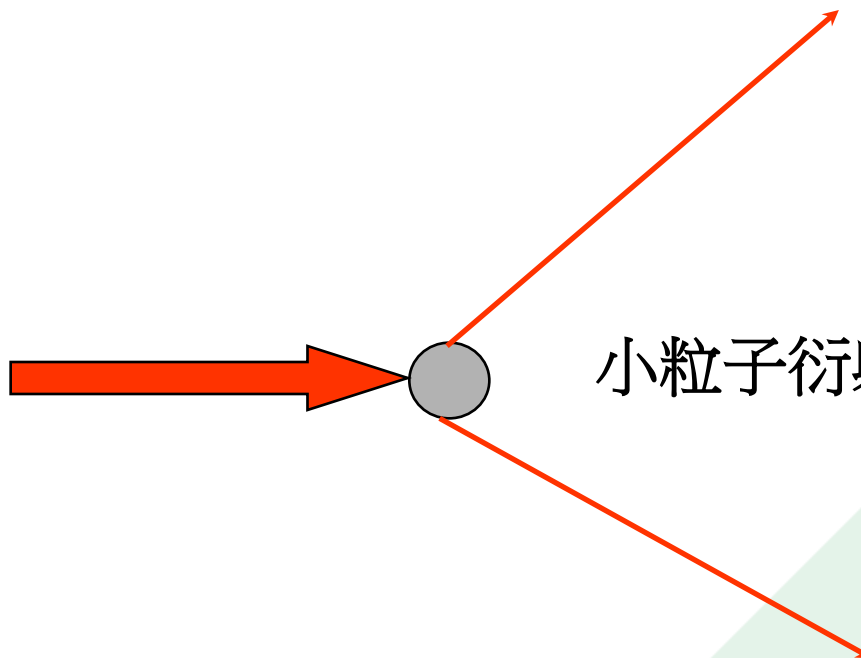
激光衍射

激光



大粒子衍射角度小

激光

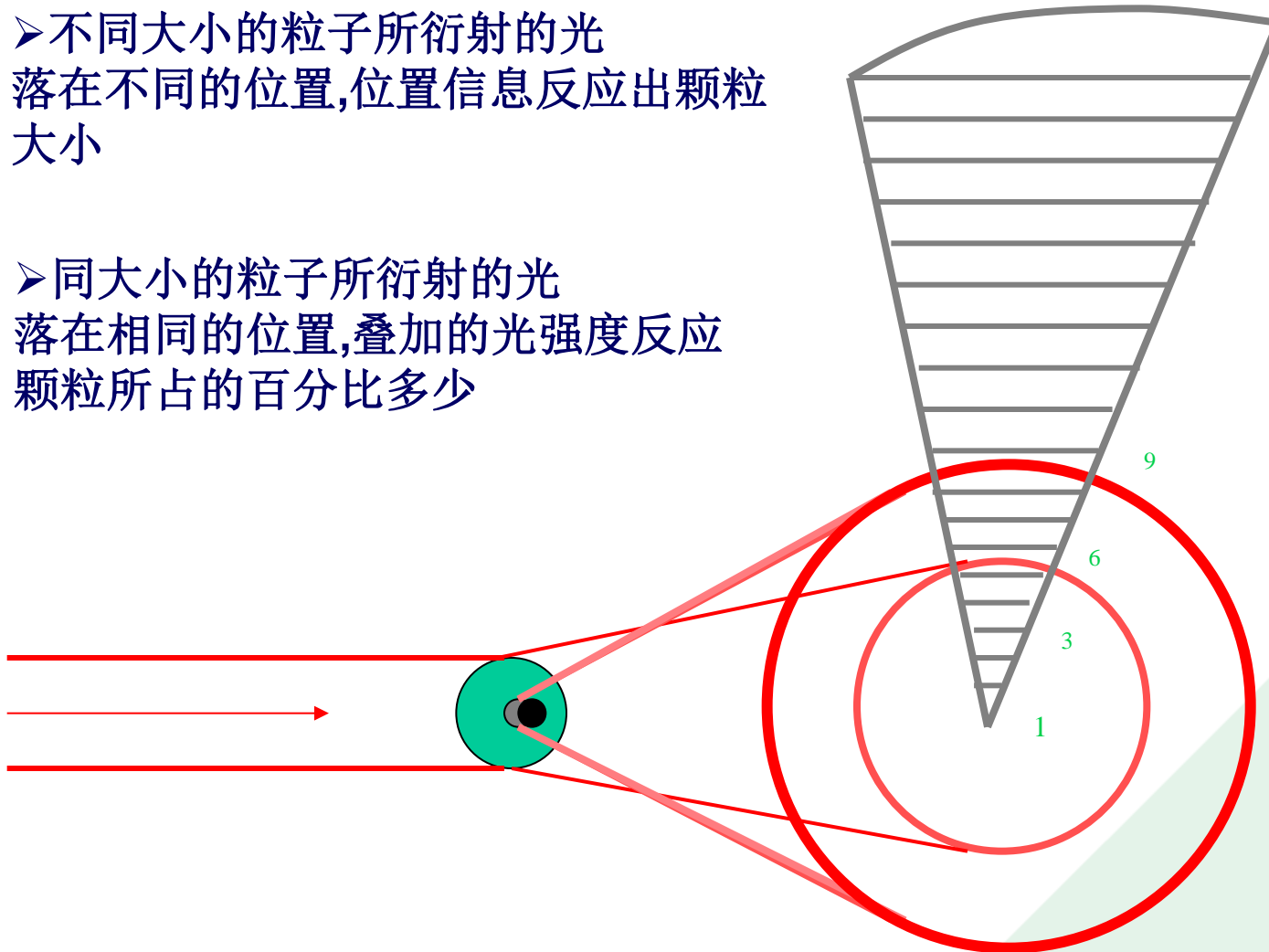


小粒子衍射角度大

激光衍射法粒度测量

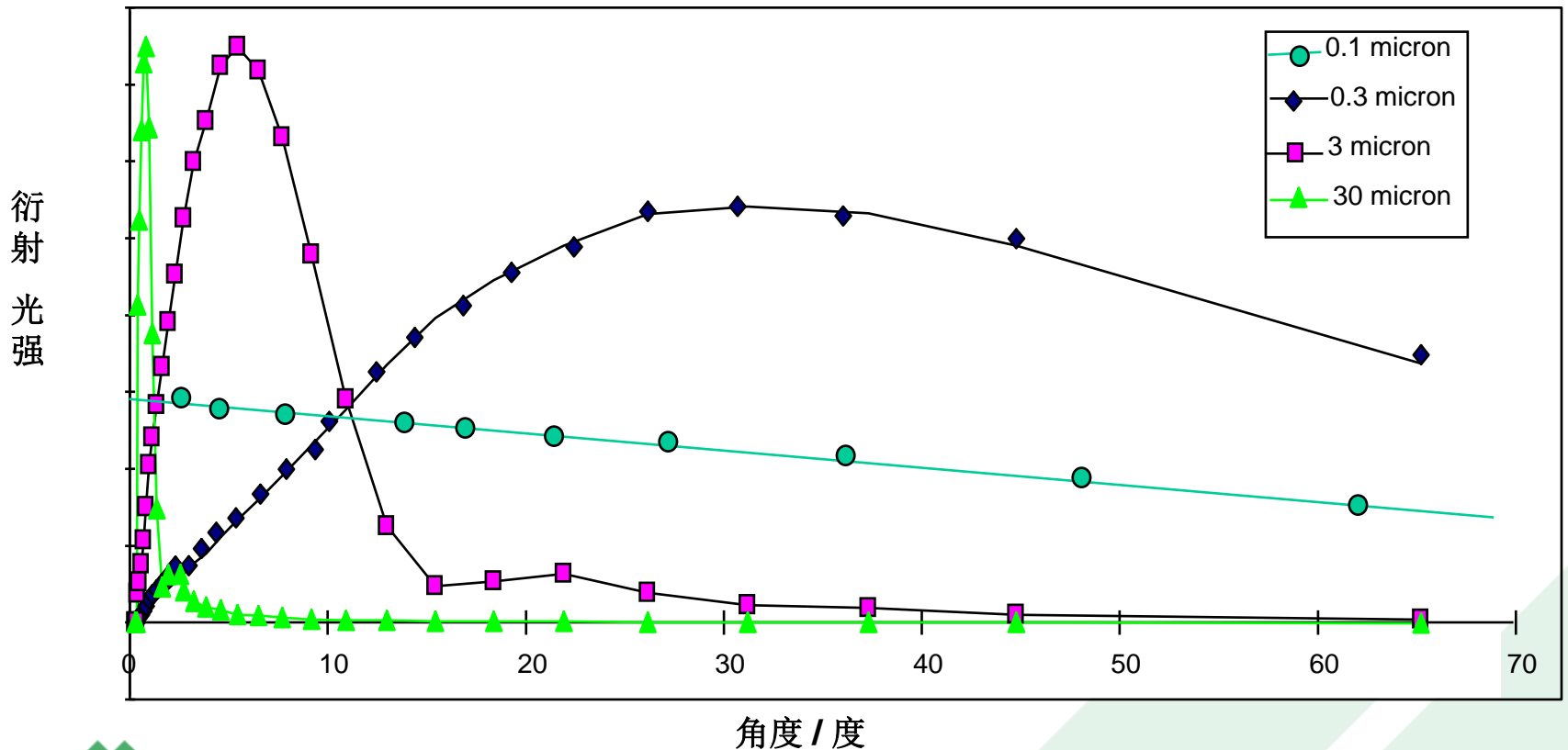
➤不同大小的粒子所衍射的光
落在不同的位置,位置信息反应出颗粒
大小

➤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

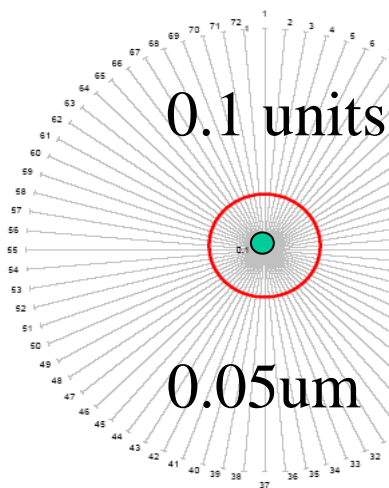
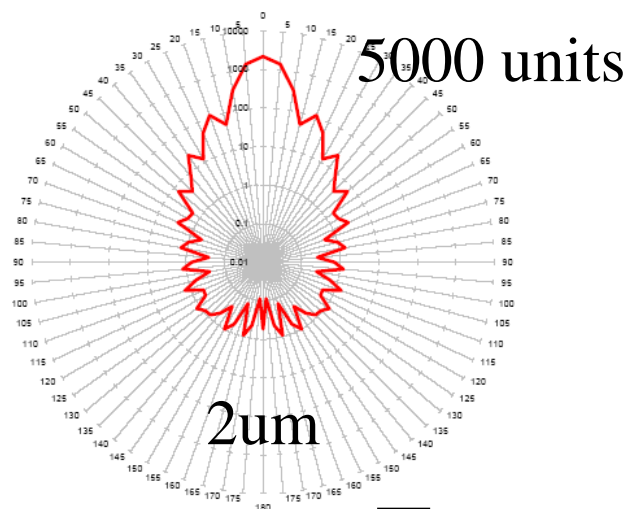
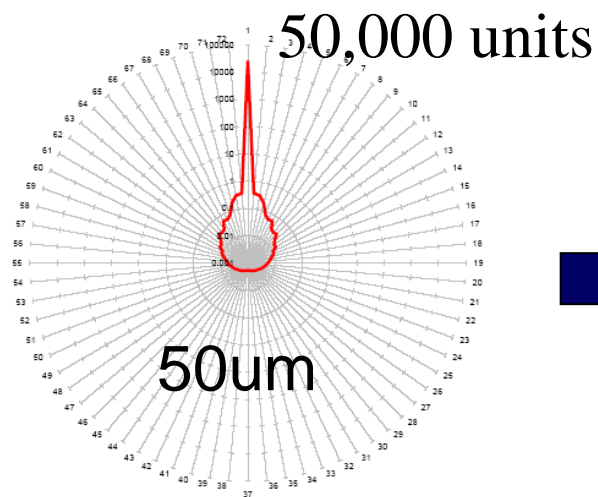


衍射光强随角度分布图

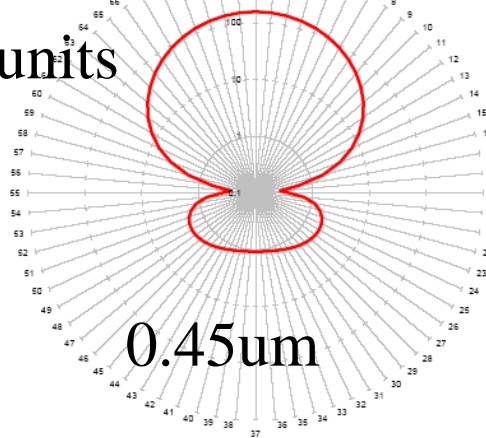
大颗粒的衍射光强对角度有比较强的依赖性，但随着粒径的减小，其衍射光对角度的依赖性明显降低，而几百纳米以下的颗粒的衍射光几乎分布在所有的角度！



随着颗粒尺寸的减小，散射光强的变化



200 units



激光衍射法-宽角度分布大面积补偿三维立体检测技术

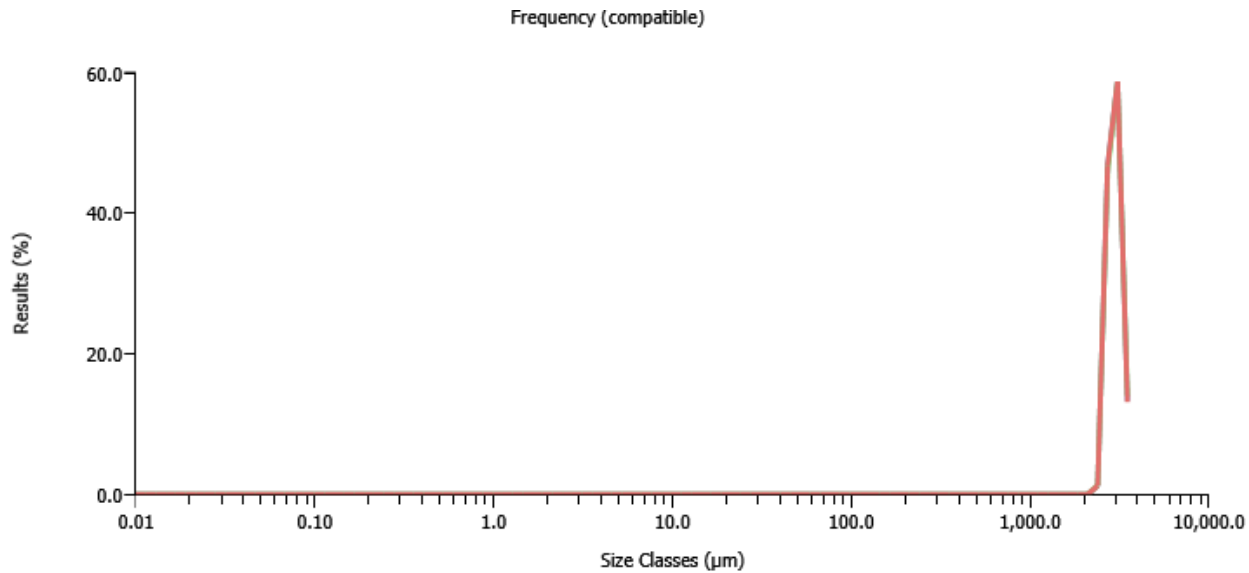
- 三维立体大面积补偿的检测单元覆盖0.015—144度
- 随着角度的增大，检测器的面积随之增大，以补偿小颗粒衍射光变弱的趋势

超细的颗粒。。。。。

- 小颗粒的散射光强跟光波波长的四次方成反比
- 采用波长更短的蓝光，可以极大提高小颗粒的光散射强度，从而达到提高小颗粒分辨率的目的

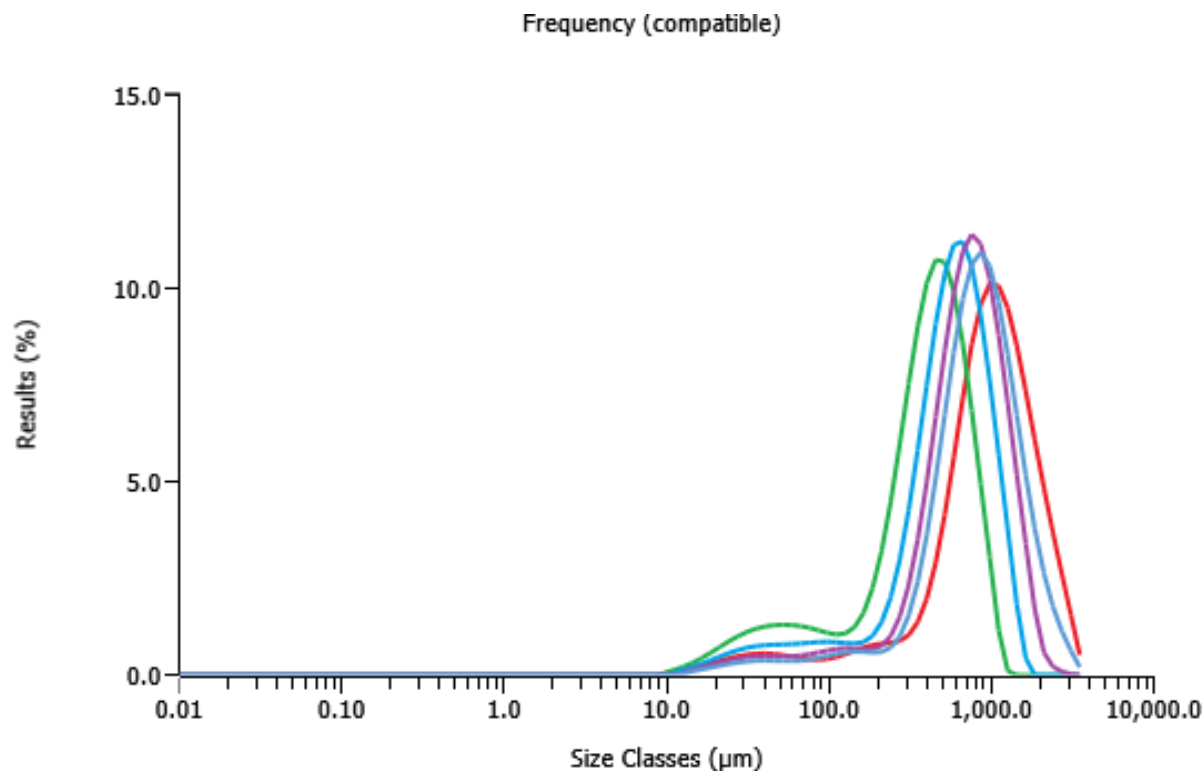
Mastersizer 3000 挑战3500微米上限

3mm玻璃珠标准样品测量



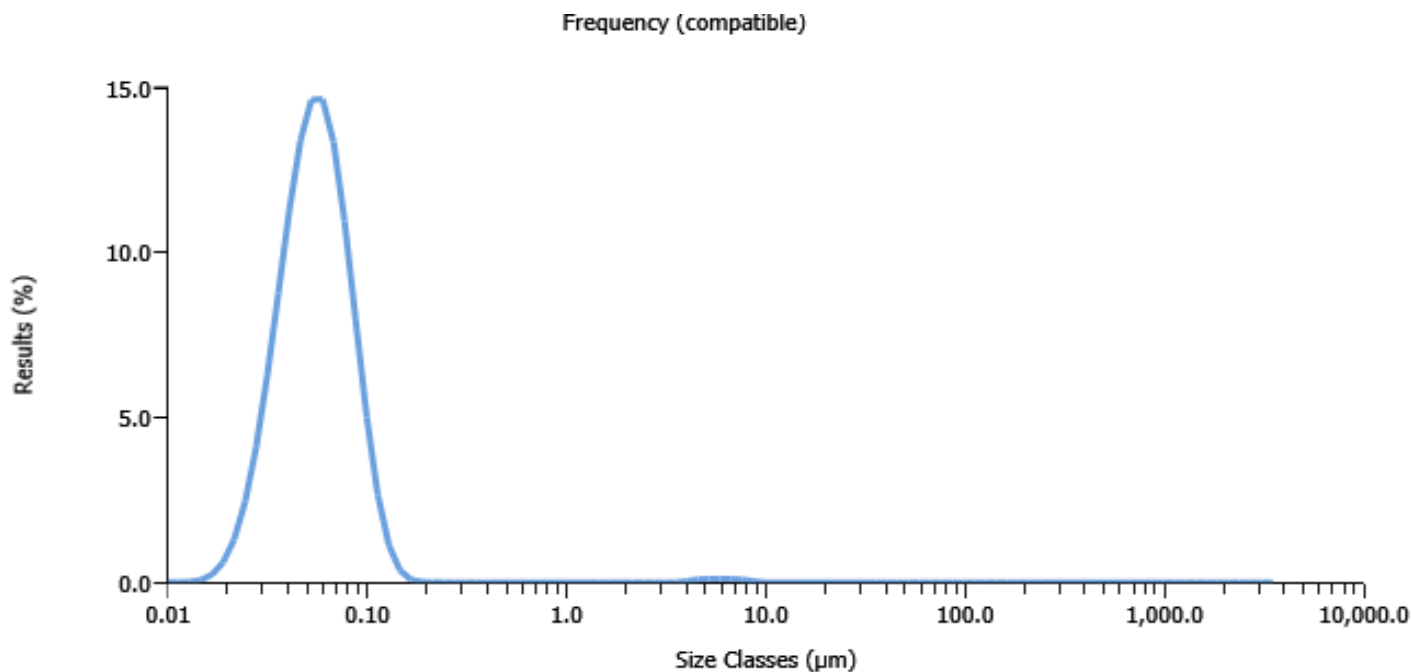
Mastersizer 3000 挑战3500微米上限

不同类型的咖啡样品测量



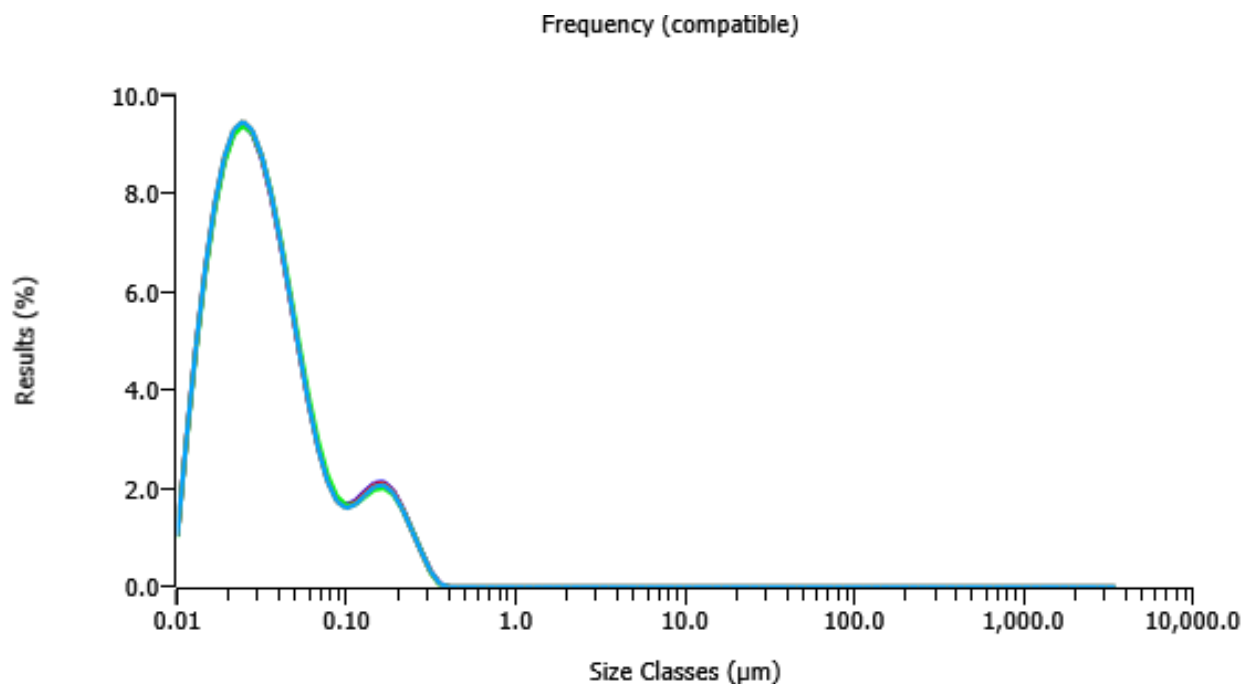
Mastersizer 3000 挑战10纳米测量下限

蛋白质样品测量



Mastersizer 3000 挑战10纳米测量下限

碳黑墨水样品测量



激光衍射法—如何从原始数据得到粒度分布结果？

激光衍射法是测量所有未知粒径的颗粒在一定角度范围所衍射光的强度,然后使用衍射模型,通过数学反演的处理,最后算出结果

衍射模型

Fraunhofer 和 Mie

- › 激光衍射法需要一个模型来准确定义所有粒子的光衍射行为
- › 目前有两种被普遍使用，即Mie 理论和Fraunhofer 近似模型
- › Mie 理论已经被证明能在更宽的粒径范围内得到更准确的结果—ISO13320

衍射模型

Fraunhofer 和Mie

Fraunhofer 近似模型基于以下假设：

- › 颗粒粒径比激光波长大得多
- › 颗粒是完全不透明的，在激光光束中只有衍射现象存在
- › 所有颗粒具有相同的衍射效率



衍射模型 - **Mie**理论

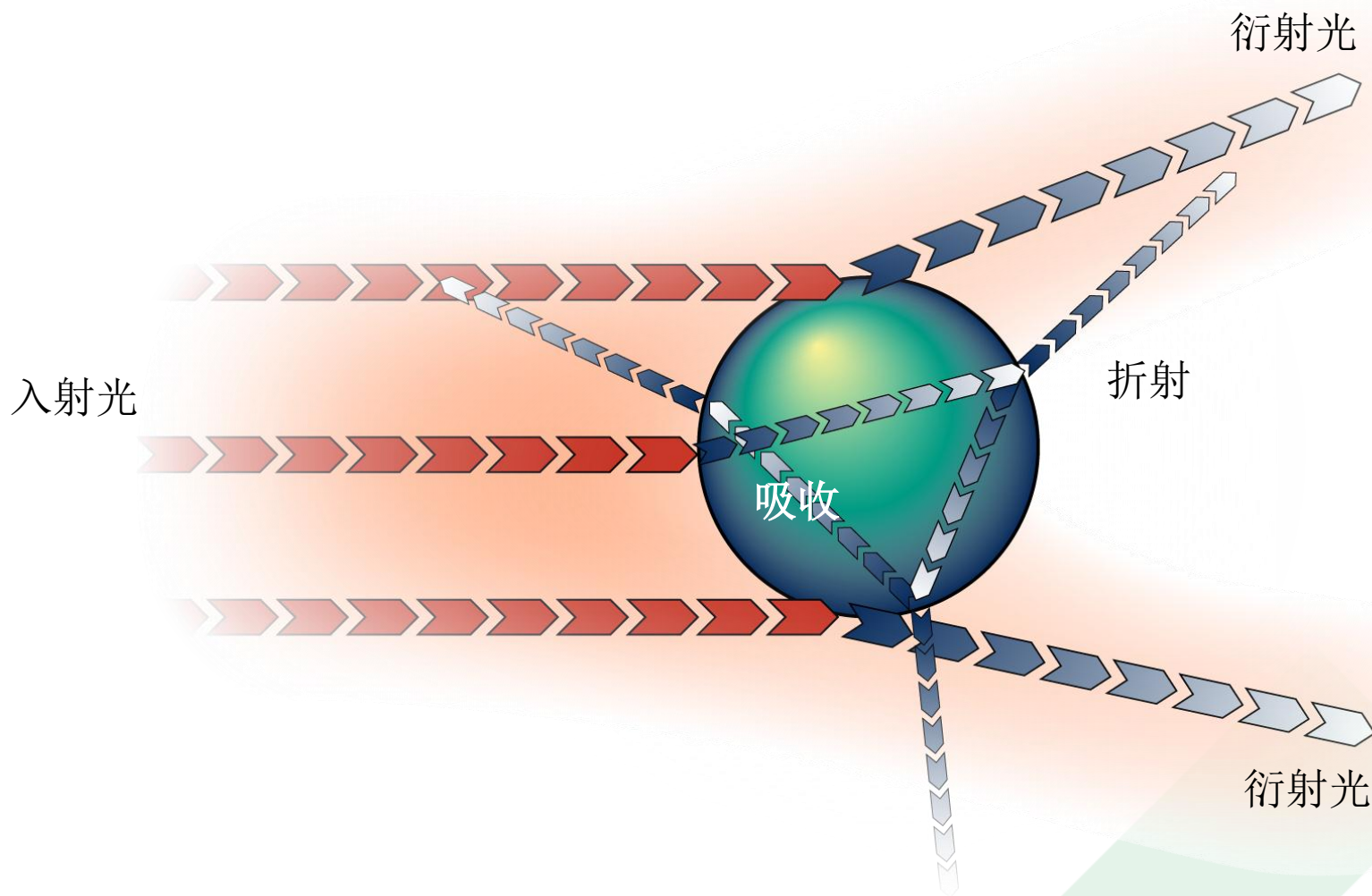
› 不象 Fraunhofer, Mie理论:

- 考虑到了光与物质的相互作用, 适合所有波长, 衍射角度及粒径范围



Gustav Mie 1868 - 1957

Mie理论—预知光衍射



衍射模型 - **Mie**理论

› 不象 Fraunhofer, Mie理论:

- 引入三个光学参数:
 - 1) 样品颗粒的折射率
 - 2) 样品颗粒对光的吸收率
 - 3) 分散介质的折射率

衍射矩阵

$$\begin{bmatrix} \mathbf{f}(\theta_1) \\ \dots \\ \mathbf{f}(\theta_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{11} & \dots & \dots & \mathbf{a}_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{a}_{m1} & \dots & \dots & \mathbf{a}_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}(\mathbf{d}_1) \\ \dots \\ \mathbf{x}(\mathbf{d}_n) \end{bmatrix}$$

- $\mathbf{f}(\theta)$: 在角度 θ_i 的单位检测器面积上的衍射光强度
- \mathbf{a}_{ij} : 在角度 θ_i 和粒径 \mathbf{d}_j 的衍射模型
- $\mathbf{x}(\mathbf{d}_j)$: 在粒径 \mathbf{d}_j 的分布幅度

但是衍射矩阵的解不是惟一的...
类似于:

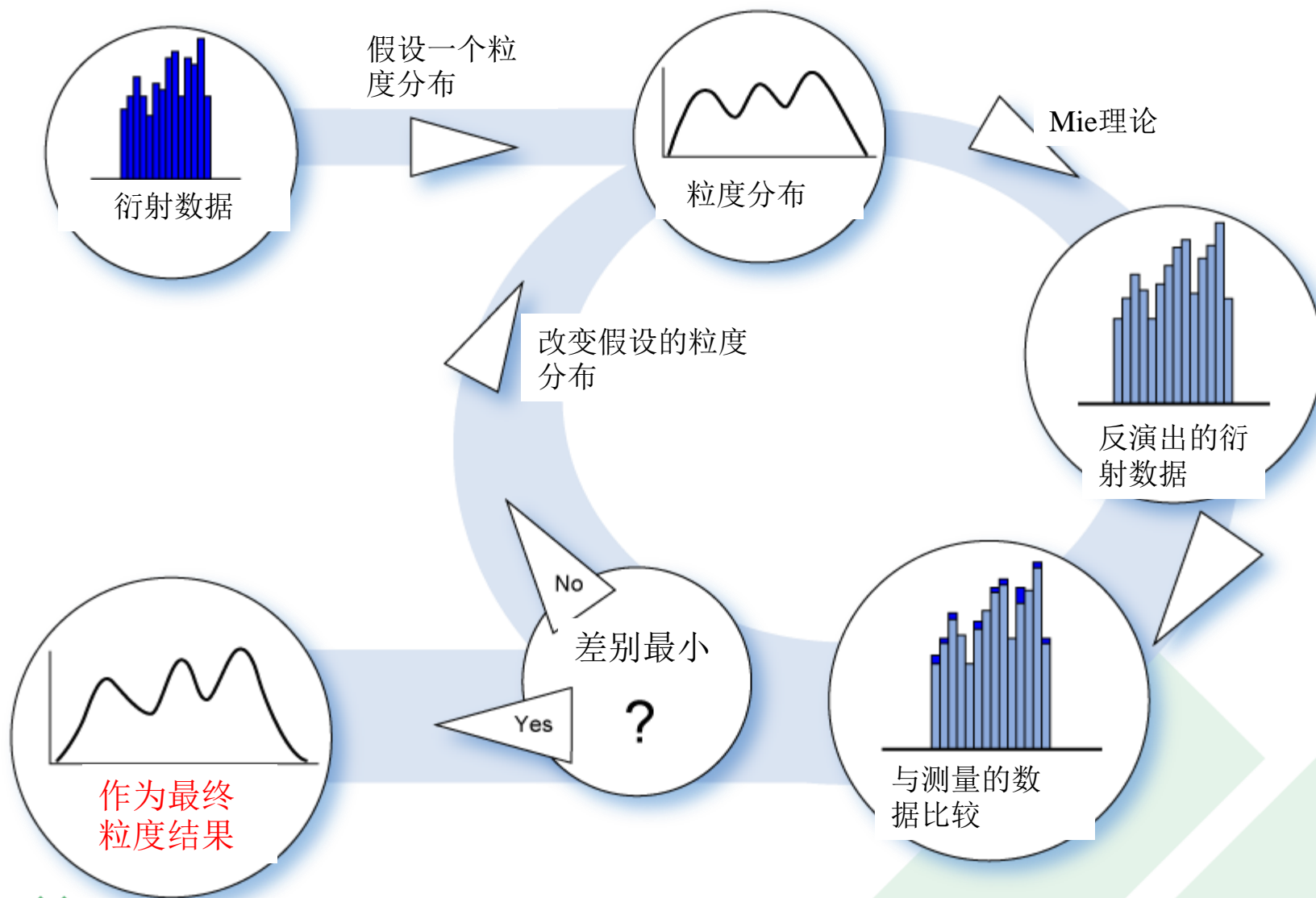
› 问: $6 \times 7 = ?$

- **42!**
- 太简单, 因为答案是惟一的

› 但是问: $42 = ?$

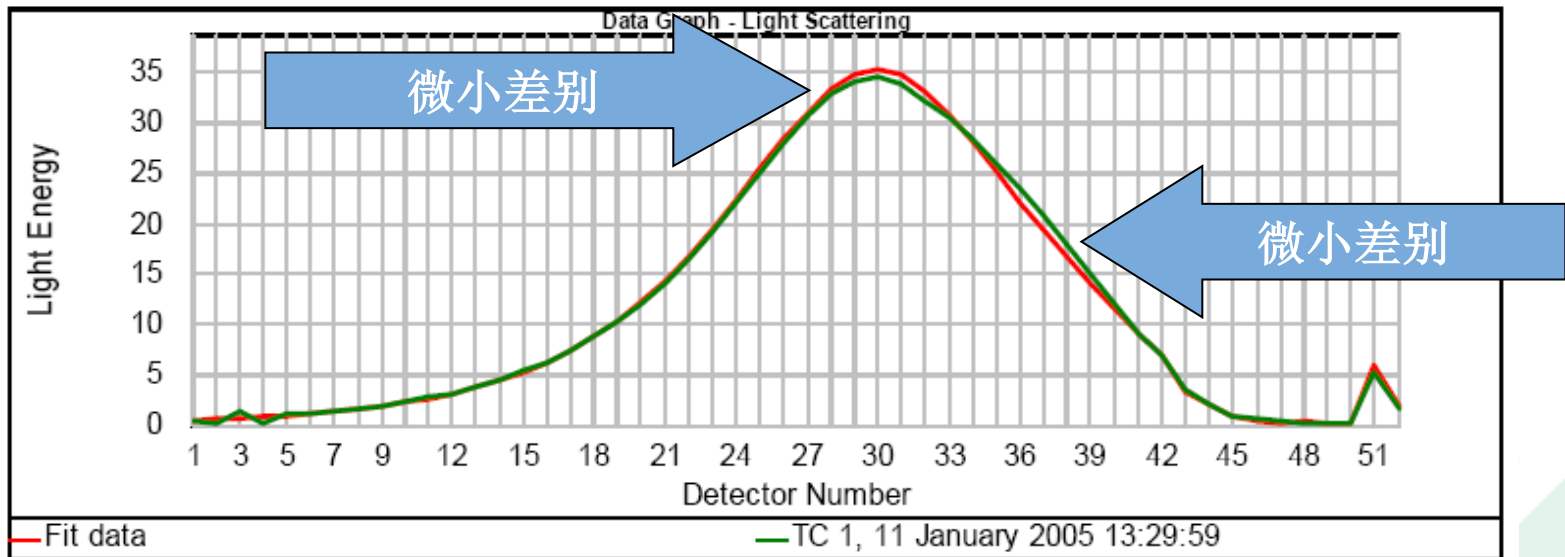
- **21×2**
- **$40 + 2$**
- **$126 \div 3$**
-

粒度分布的计算



激光衍射—结果计算

- › 数学反演过程中有两组数据...
- › 反演出的理论数据（红色），测量的原始衍射数据（绿色）
- › 两根曲线之间的区域被用来计算并得到残差



结果表达——常用的粒径参数

Concentration: 0.0109 %Vol	Span : 0.172	Uniformity: 0.0622	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.648 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 8.812 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 8.856 um	
d(0.1): 8.072 um	d(0.5): 8.889 um	d(0.9): 9.597 um	

➤ 体积结果

体积平均粒径D[4,3]

体积中值 D[V, 0.5]

➤ 面积结果

表面积平均粒径D[3,2]

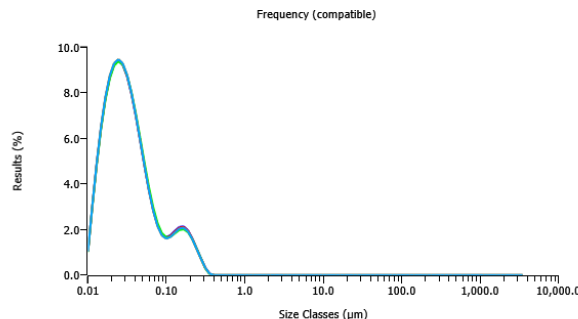
面积中值D[S, 0.5]

➤ 数量结果

数量平均粒径D[1,0]

数量中值D[N, 0.5]

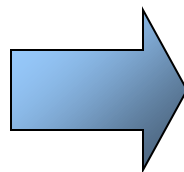
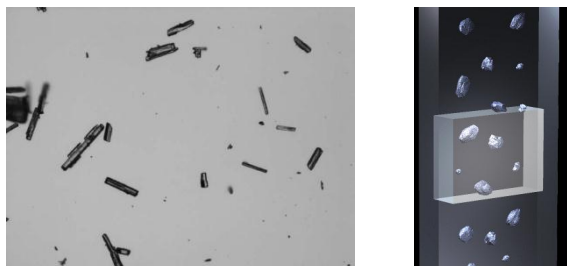
激光衍射法最原始
结果是体积结果，
可以转换为面积或
数量结果



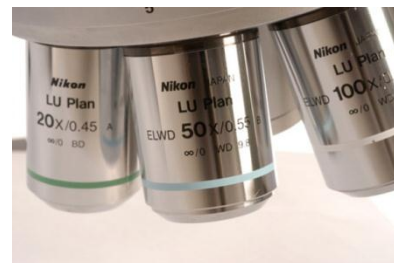
图像分析法

图像分析的基本原理（可见光成像）

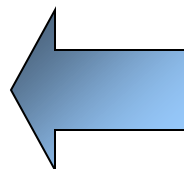
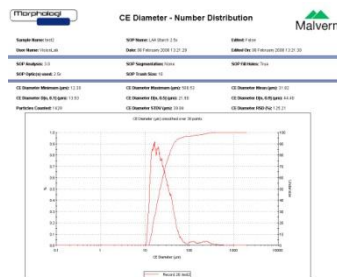
1 样品制备



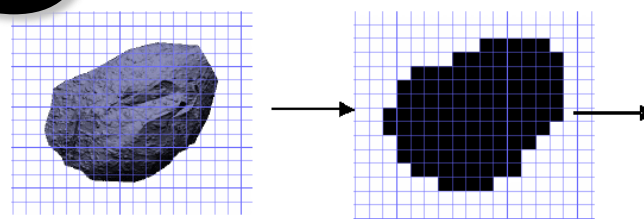
2 成像



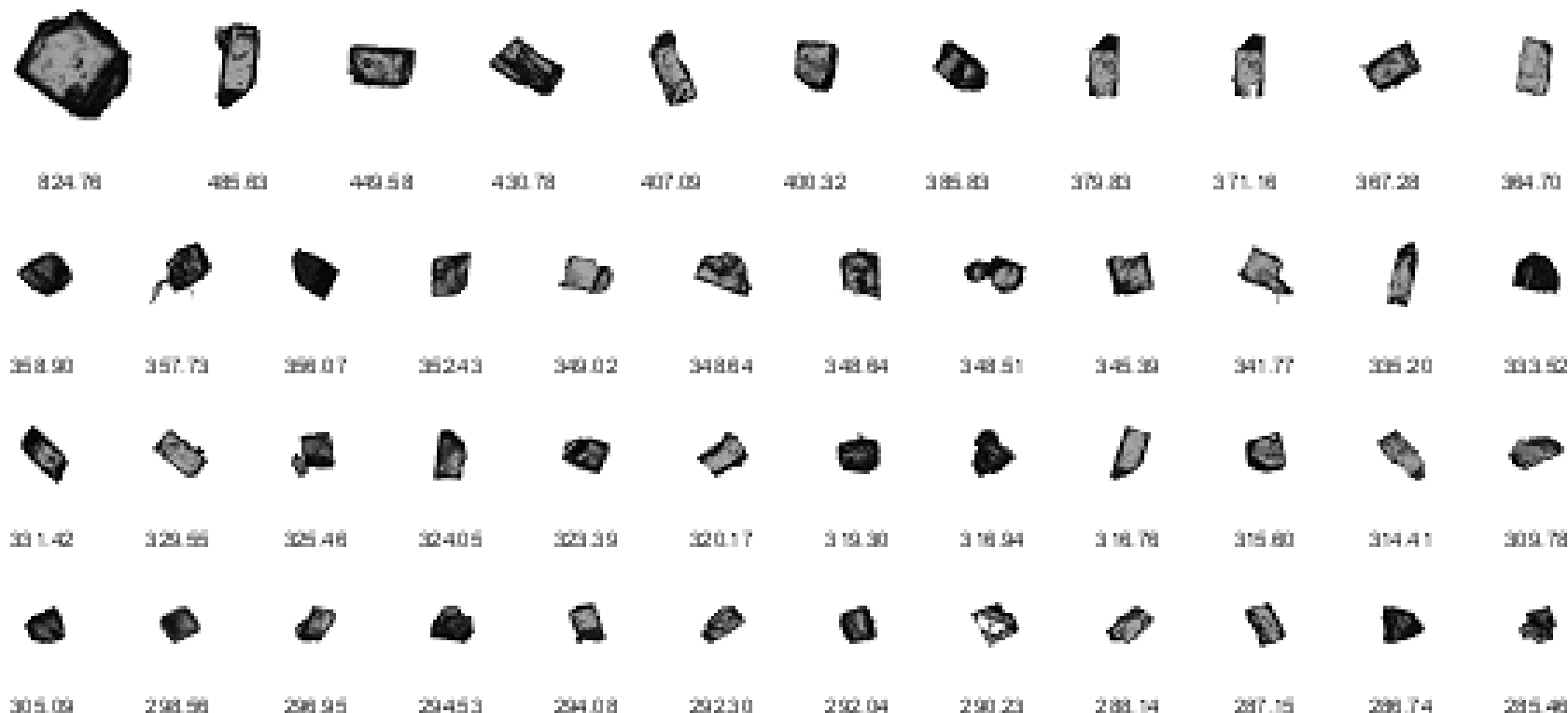
4 给出结果

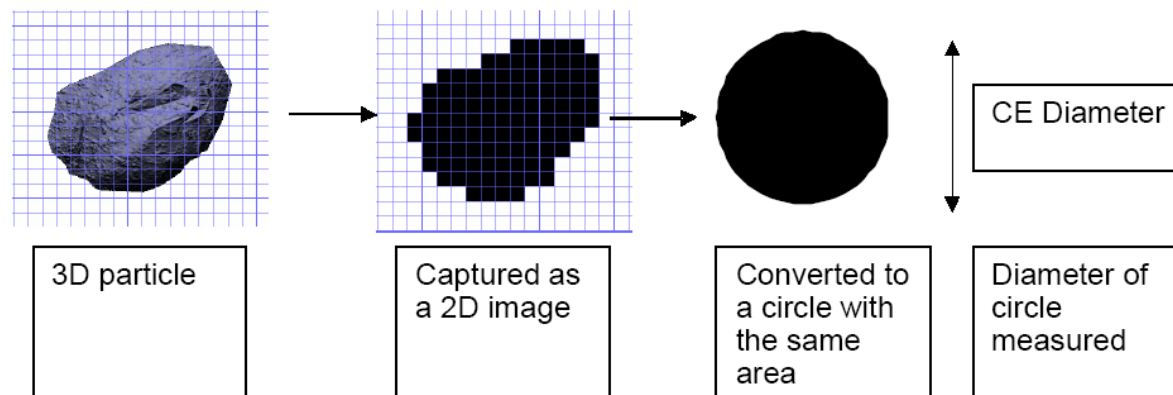
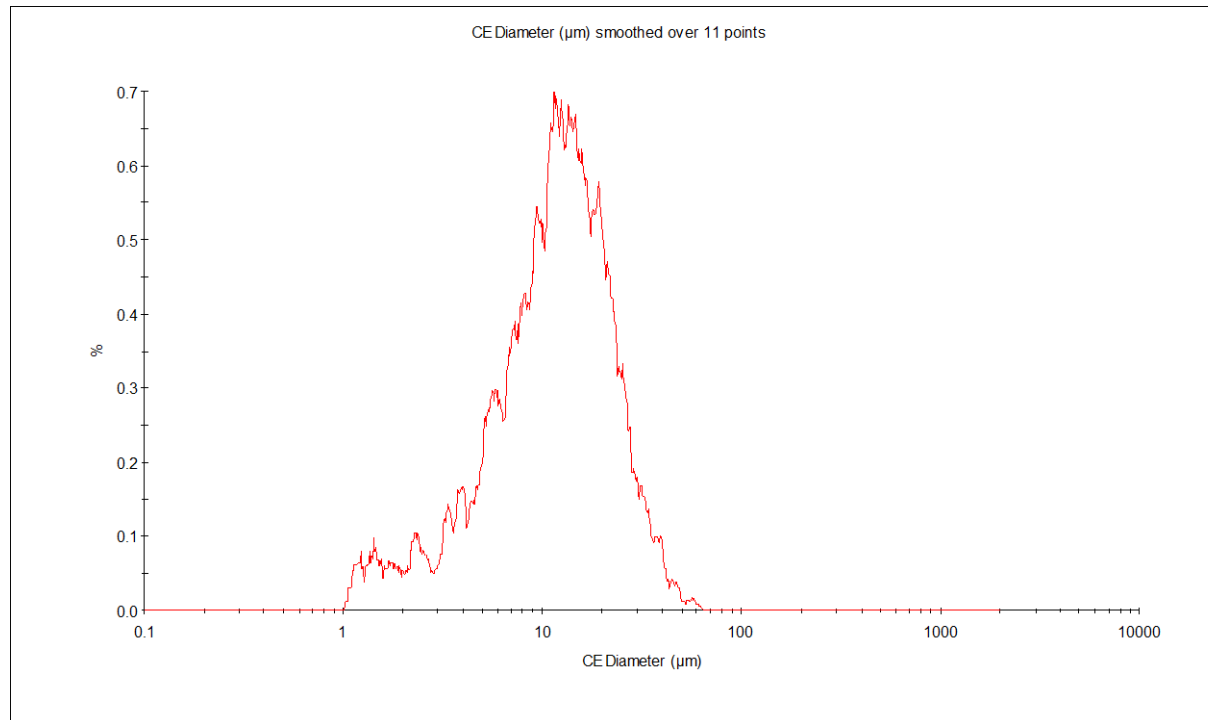


3 图像分析

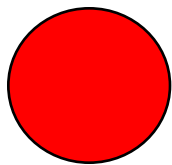


得到每一个颗粒的图像





粒形参数 – 球形度，凸度和延伸度



球形度= 1
凸度= 1
延伸度= 0



球形度= 0.47
凸度= 1
延伸度= 0.82



球形度= 0.89
凸度= 1
延伸度= 0



球形度= 0.52
凸度= 1
延伸度= 0.79




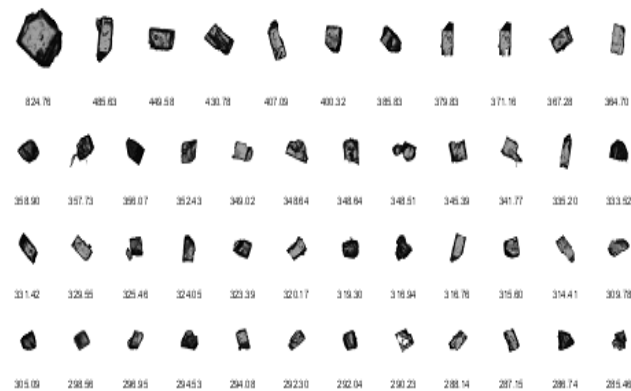
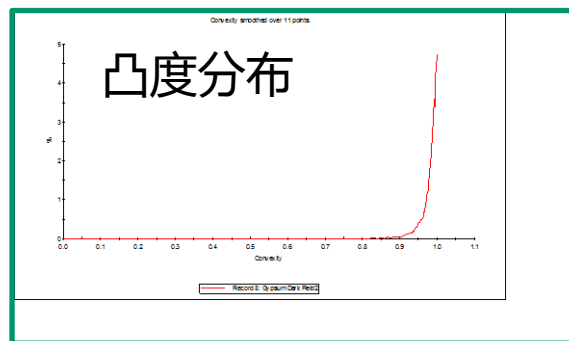
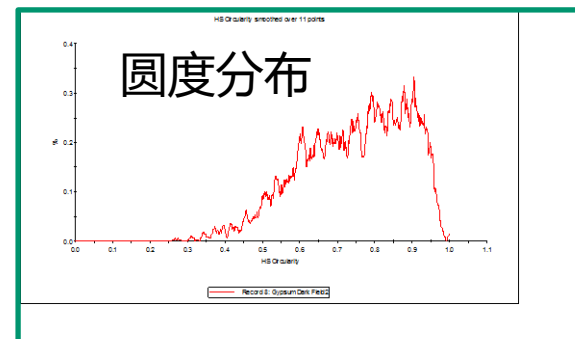
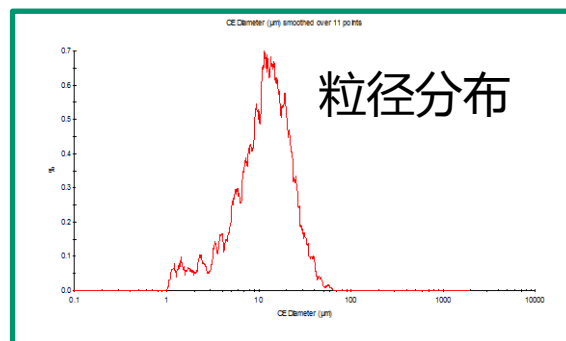
球形度= 0.47
凸度= 0.7
延伸度= 0.24




球形度= 0.21
凸度= 0.73
延伸度 = 0.83

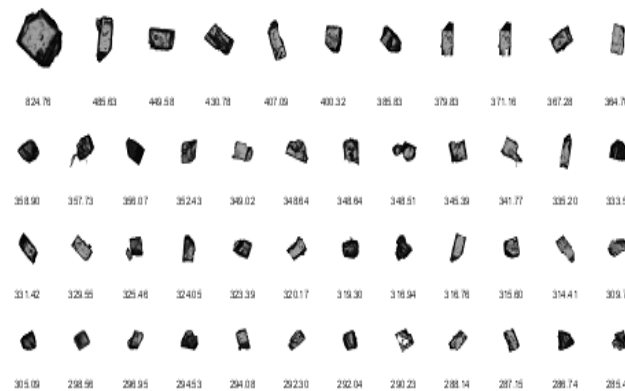
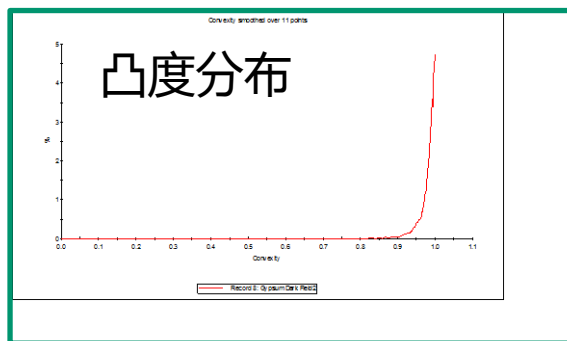
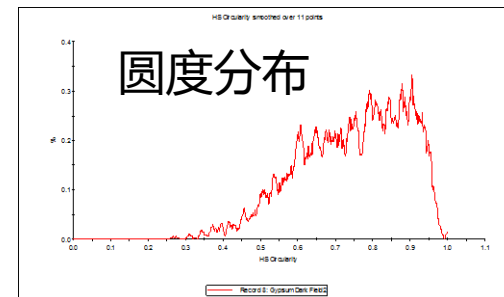
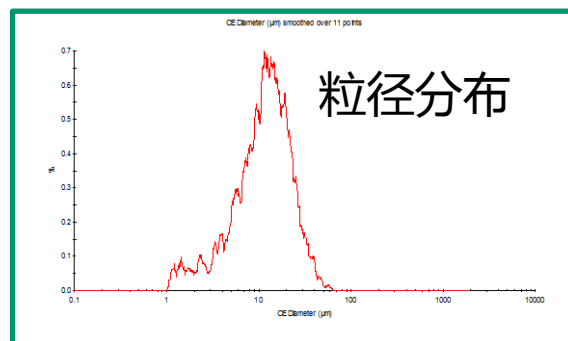
G3S 主要特点:


像素:
坐标X:
坐标Y:
CE直径:
圆度:
凸度:
延伸度:
灰度(平均):
灰度(标准差):
...
...
...



G3S 主要特点:


像素:
坐标X:
坐标Y:
CE直径:
圆度:
凸度:
延伸度:
灰度(平均):
灰度(标准差):
...
...
...



G3S 主要特点:

客户可以任意地搜寻或者输出关心的粒子和结果………

- 粒径不要超过20微米
- 圆度大于0.9
- 凸度介于0.6和0.9之间
- 灰度大于140
- 灰度标准差小于20

⋮

输出结果………

马尔文图像分析



› Morphologi G3S

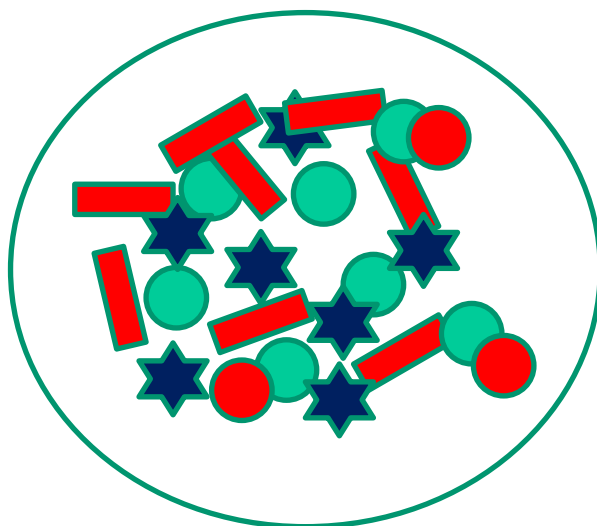
- 干湿静态分散
- 顶级显微镜级图像质量
- **0.5 至 >1000 μ m** 粒径范围



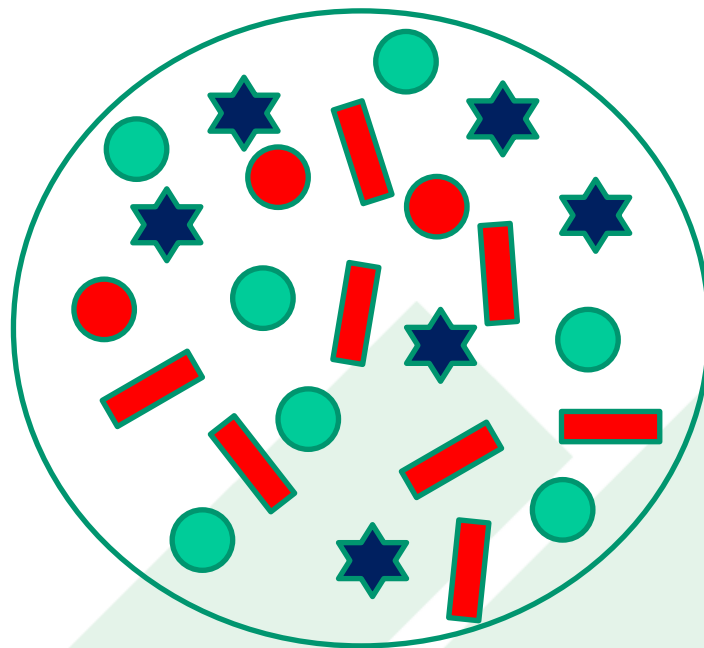
› Sysmex FPIA 3000

- 动态湿法分散
- 一次可测量 **360,000** 个颗粒
- **0.8-300 μ m** 粒径范围

G3S 主要工作方式



G3S集成的
SDU分散器



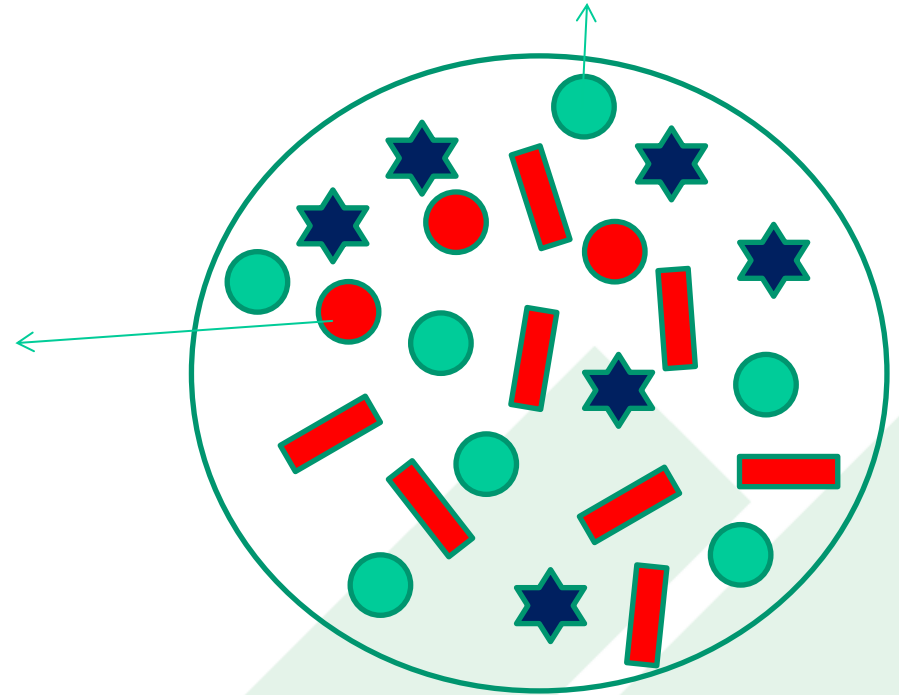
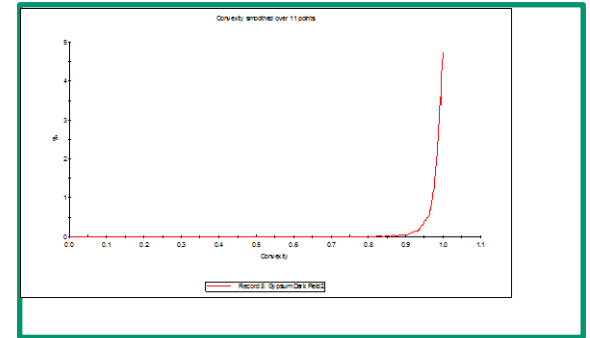
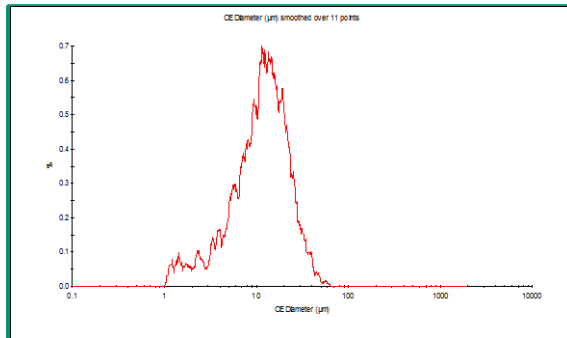
粒度粒形分析并给出
分布结果



G3S的工作方式

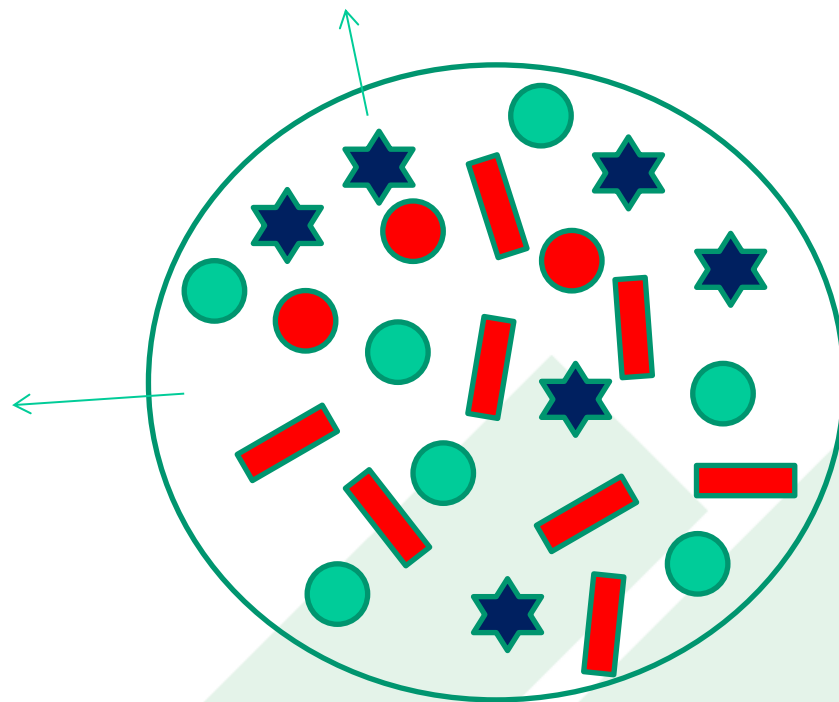
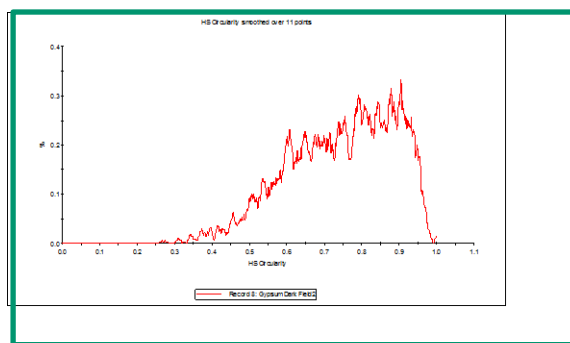
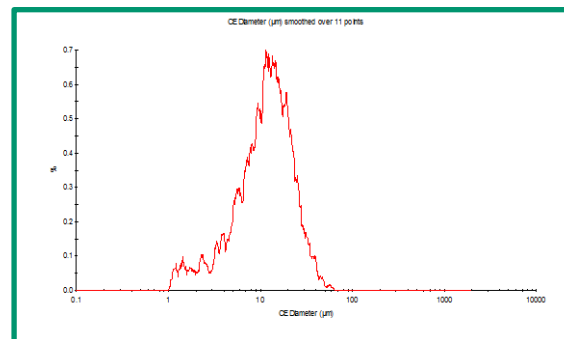
非常灵活的测试设置:

- 选择 圆度 >0.9

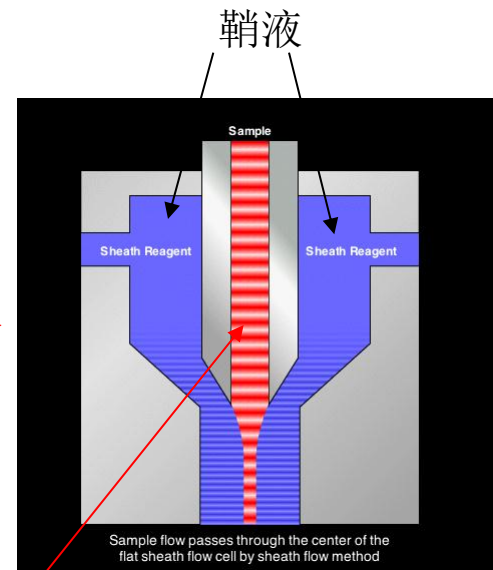
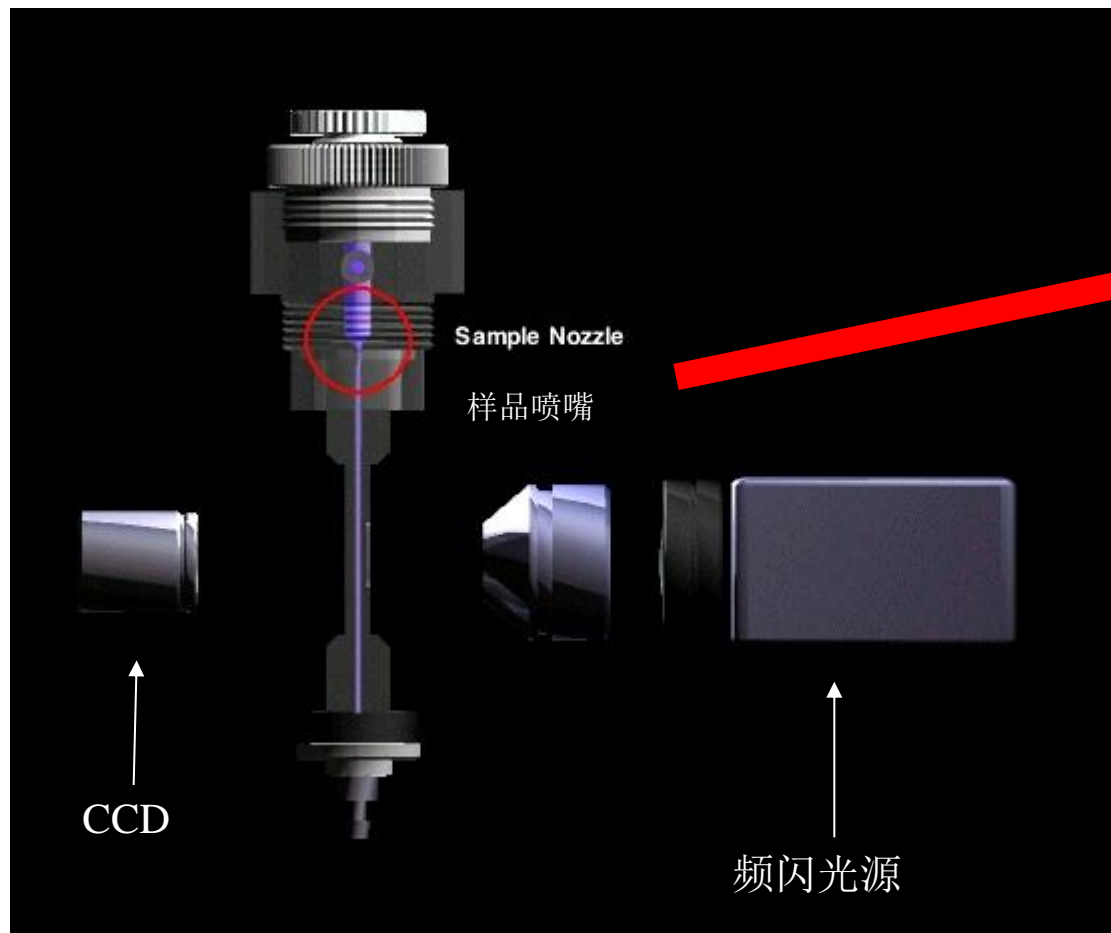


G3S的工作方式

- 凸度<0.2 点击测试



FPIA3000鞘流动态系统



样品流



- › 颗粒的最大面朝向**CCD**摄像头
- › 所有颗粒都被聚焦

更多信息请登录

www.malvern.com.cn

谢谢