

КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО ПО МЕТОДАМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ

Научное редактирование
М. Шахова

Статья опубликована на сайте www.pharmaceuticalonline.com

Важно понимание того, что делает данный метод определения размеров частиц подходящим для конкретного применения.

Потребность в определении размеров частиц является сходной для многих отраслей промышленности, однако методы получения этой информации различаются. Это не случайность. В течение многих десятилетий инженеры разрабатывали и оттачивали технологии определения размеров частиц – как твердых, так и жидких – и в настоящее время имеется большой выбор доступных методов, в том числе уникальные решения для специфических случаев. Различные методы приводят к отличающимся результатам, что делает возможным получение большого числа разных размеров частиц для данного образца.

Часто существуют определенные причины, почему данный метод определения размеров частиц популярен в конкретной отрасли промышленности, или для конкретного применения, что напрямую связано с принципами измерения и присущими им особенностям. Из всех доступных мощных и высокоэффективных методов обычно одно или два решения обеспечивают наиболее ценную информацию, причем некоторые методы особенно хорошо дополняют друг друга. Выбрав наиболее подходящий метод(ы), можно оперативно отби-

рать и сравнивать пробы с необходимой чувствительностью и достоверностью в любой ситуации.

Данная статья представляет собой введение в технологию определения размеров частиц. Авторы рассматривают шесть наиболее распространенных методов, объясняя, как они работают, и что это означает с точки зрения преимуществ или ограничений применения. Целью является обеспечение читателя информацией, необходимой для выбора метода определения размеров частиц, наилучшим образом удовлетворяющего его требованиям.

Что необходимо знать?

Основой грамотного выбора аналитического оборудования является четкое понимание, для чего требуется получаемая информация. Хорошей стартовой точкой для оценки метода определения размеров частиц, таким образом, является рассмотрение вопросов, которые могут быть решены путем получения результатов. Например, что именно требуется:

- Оптимизировать сыпучесть порошка или контролировать характеристики отдельных частиц, такие как растворимость, реакционная способность, биологическая активность?
- Осуществлять мониторинг и контроль специфических процессов – истирания/помола, осаждения, очистки или восстановления?
- Определять любые изменения с высокой чувствительностью или поводить сравнение образца с заданными параметрами?
- Измерять размеры частиц вместе с другими связанными параметрами, например, концентрацией?

С более детального анализа этих вопросов начинается процесс понимания того, как меняются



методы определения размеров частиц в зависимости от различных применений.

В порошковых материалах и суспензиях частицы могут быть представлены в виде агрегатов и агломератов, а не отдельных объектов. Образование агрегатов и агломератов зависит от сил взаимного взаимодействия частиц, связанных с размером частиц (и другими свойствами системы), причем более мелкие частицы склонны к агломерации в большей степени. Когда речь идет об оптимизации процесса, измерение размера частиц, таким образом, зачастую означает определение размеров агломератов. С другой стороны, если речь идет об исследовании свойств, например растворимости, тогда первичный размер частиц (размер индивидуально диспергированных частиц) является наиболее значимым показателем, особенно если агломераты легко разрушаются в растворе. В таком случае применяемый метод определения размеров частиц должен включать, например, подготовительный этап диспергирования.

Если рассматривать процессы размельчения (истирания и помола), частицы большого размера указывают, что переработка не завершена, а слишком мелкие частицы, которые могут негативно повлиять на последующие технологические стадии, указывают на избыточность процесса, что, в свою очередь, может указывать на неоптимальную пропускную способность и повышенное потребление энергии. Этот пример показывает важность точного определения размеров по всему диапазону их распределения в образце. В некоторых случаях может оказаться достаточным определить, что большая часть образца соответствует определенному размеру частиц, однако в других – «хвосты» распределения, т.е. крупные или мелкие частицы, также важны. Можно выбрать методы, которые особенно хороши для определения мелких частиц, или другие методы – для крупных, в то же время как существуют и методы с высоким разрешением по всему распределению размеров.

Некоторые методы определения размеров частиц хорошо подходят для анализа специфических технологических процессов, потому что используют те же физические принципы, что и сам процесс. Классическим примером является применение седиментационных методов для анализа процессов осаждения. В этом случае протекание технологического процесса зависит от того, как частицы оседают, а седиментационные методы определяют размер именно на основании этой особенности поведения частиц. Также метод

может пользоваться популярностью благодаря получению дополнительной информации, помимо размера. Например, точное измерение количества и концентрации может быть полезно для процессов очистки или восстановления, тогда как сведения о форме могут представлять интерес для материалов, функциональность которых зависит от этой характеристики, например, для порошков металлов при производстве аддитивов и тонеров.

Группа дополняющих методов

Имея знания о том, в каких основных направлениях варьируются методы определения размеров частиц, мы можем оценить альтернативные варианты, рассматривая как именно определяется размер и что это означает с точки зрения получаемой информации. Данная секция начинается с метода динамического анализа изображений – интуитивного, визуального метода, сходного с микроскопией – прежде чем обратиться к четырем другим методам, также применяемым для суспензий/образцов, диспергированных в жидкости, включая два вида рассеяния света: статический и динамический. В завершении рассматривается определение воздухопроницаемости – традиционный метод для сухих частиц. Динамический анализ изображений включает визуализацию частиц, тогда как остальные методы определяют размер частиц на основании измерения связанной с размером характеристики, получая значения эквивалентного диаметра сферы в рамках ограничений методики.

При сравнении данных методов важно понимать, что промышленные образцы очень разнообразны, и только некоторые (если такие вообще есть) имеют идеально сферические частицы с однородными свойствами. Действительно, часто требуется получить информацию о размере частиц в смеси материалов. Эти практические соображения необходимо помнить при оценке следствий, вытекающих из допущений, лежащих в основании каждого метода.

Определение размеров на основании индивидуальных изображений частиц.

Основы метода

Динамический анализ изображений, как следует из названия, – это визуальный метод, основанный на получении изображений частиц (см. рис.1). Эти изображения (или силуэты), получают путем пропускания света через систему взвешенных частиц, проходящих в потоке через тонкую проточную ячейку. Съёмка изображения ведется камерой высокого разрешения со ско-

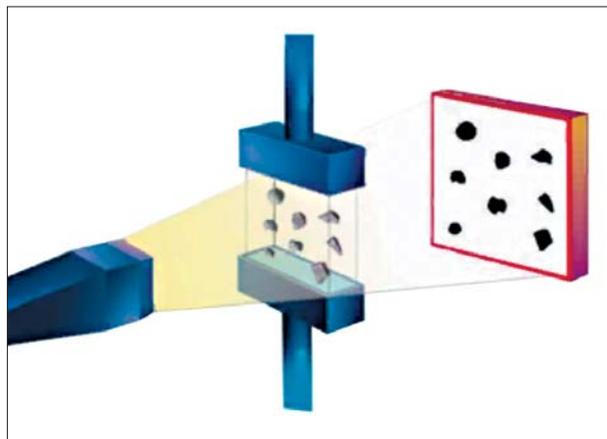


Рис. 1. Получение двумерного изображения частиц методом динамического анализа изображений

ростью нескольких тысяч кадров в секунду, что позволяет создать статистически значимую выборку данных по размерам частиц в течение нескольких минут.

Методом динамического анализа изображений мы непосредственно наблюдаем частицы, и измеряем их линейные размеры, не делая каких-либо допущений. Однако, существует целый ряд специальных размеров, которые могут быть определены этим методом, что позволяет получить множество геометрических характеристик частицы (см. рис. 2).

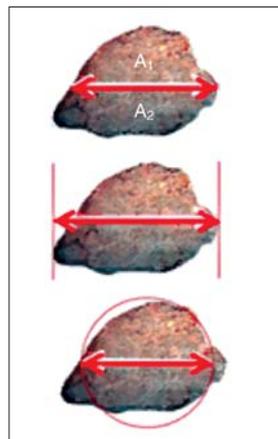


Рис. 2. Диаметры Мартина (вверху), Ферета (в середине) и Хейвуда (внизу), являющиеся характеристиками размера частицы

Где:

Диаметр **Мартина** – это длина хорды, разделяющей частицу на две части, имеющие равные площади.

Диаметр **Ферета** – это расстояние между параллельными линиями, касательными к линии контура частицы.

Диаметр **Хейвуда** – это диаметр окружности, имеющей ту же площадь, что и проекция частицы.

Являясь значимыми характеристиками, все эти диаметры имеют различные численные значения, если только образец не представляет собой набор идеальных сфер, и легко понять, что они имеют разную применимость для конкретных случаев. Наиболее очевидный пример – если частицы проходят через сопло или сужение, тогда потенциально наиболее важной характеристикой будет являться диаметр Ферета, так как он позволяет оценить внешние габариты частицы. Помимо этих трех диаметров существует много других характеристик размера, которые могут

CAT Clean Air Technology

- ✓ **Квалификация**
- ✓ **Валидация**
- ✓ **Консалтинг и планирование**
- ✓ **Ввод в эксплуатацию**
- ✓ **Технический анализ**
- ✓ **Системы мониторинга**



Немецкое качество теперь в России



ООО CAT Clean Air Technology

109029, Москва, ул. Скотопрогонная 29/1
Тел.: +7 926 136 30 12

E-Mail: info@cat-ooo.com
Web: www.cat-ooo.com

CAT Clean Air Technology GmbH

70499, Stuttgart, Motorstrasse 51
Tel.: +49 711 365 91 99-0

Fax: +49 711 365 91 99-99
E-Mail: zentrale@catgmbh.de
Web: www.catgmbh.de

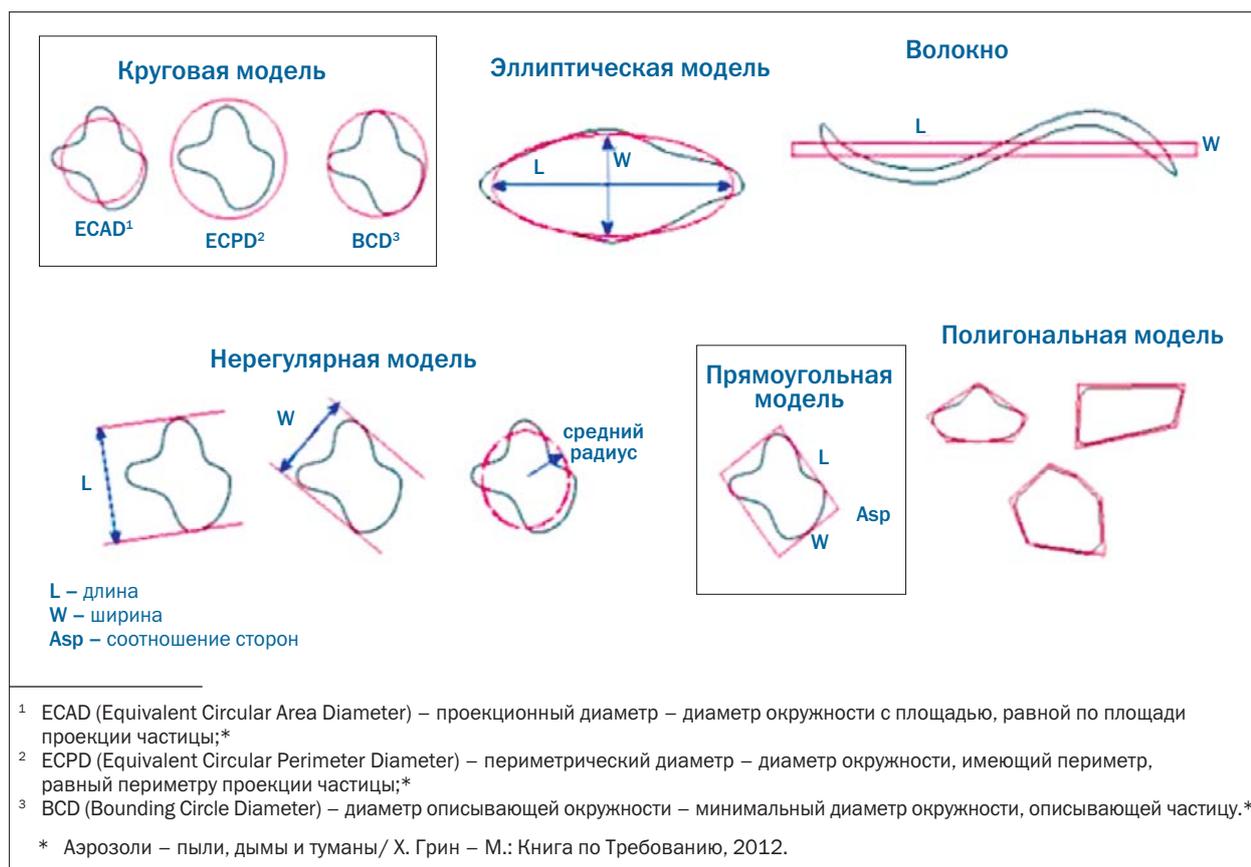


Рис. 3. Набор характеристик, которые могут быть определены методом динамического анализа изображений, в зависимости от выбранной модели формы частиц

быть определены по двумерному изображению, в зависимости от формы, которой аппроксимируется частица, т.е. выбранной модели формы частицы (см. рис. 3/табл. 1).

Вид получаемых изображений подчеркивает возможность определения метрических характеристик, описывающий форму частиц, а также их размер. Привлекательность метода очевидна, учитывая возможность получения значений таких распространенных параметров формы как фактор

круглости, фактор формы, компактность, выпуклость, длина волокна, ширина, соотношение сторон и гладкость (см. таблицу 1). Динамический анализ изображений позволяет выбрать наиболее подходящую для пробы модель формы частицы и определять параметры размера частицы на ее основании. Однако даже поверхностный взгляд позволяет определить слабое место этого метода – это двумерные изображения трехмерных форм, т.е. важным фактором становится ориентация частиц.

Таблица 1

Параметры размера и формы, получаемые методом динамического анализа изображений на основании выбранной модели формы частицы

Модель	Характеристика размера
Окружность	Диаметр Хейвуда, периметрический диаметр, диаметр описывающей окружности, фактор круглости*, фактор формы, компактность*
Эллипс	Проекционный диаметр, диаметр описывающего эллипса, эллиптичность
Прямоугольник	Длина описывающего прямоугольника, ширина, соотношение сторон, прямоугольность
Многоугольник	Порядок многоугольника, выпуклость
Волокно	Длина, ширина, соотношение размеров, кривизна
Нерегулярная форма	Длина Ферета, ширина, соотношение размеров, средний радиус, гладкость

* Аэрозоли – пыли, дымы и туманы/ Х. Грин – М.: Книга по Требованию, 2012.

В зависимости от конструкции динамического анализатора изображений частицы могут циркулировать в замкнутом пространстве, в результате чего будет получаться больше их изображений в разной ориентации. В этом заключается существенное отличие между динамическим анализом изображений и статических методов/микроскопии, что особенно важно для плоских, похожих на хлопья частиц, когда определяемым параметром, например, является толщина таких частиц. Выборка изображений для получения распределения по размеру на основании изображений, демонстрирующих нужную ориентацию, является одним из способов решения подобных задач и позволяет повысить надежность получаемых данных.

Сказанное выше напрямую подводит нас к трем основным ограничениям данного метода:

- получаемое распределение по размеру зависит от вклада ориентации частиц и выбранной модели формы;
- четкость изображения ограничивается увеличением линзы и глубиной измерительной ячейки;
- концентрация частиц должна быть достаточно низкой, чтобы частицы не перекрывали друг друга при получении изображений.

Эти ограничения до некоторой степени решаются особенностями конструкцией конкретных приборов, например, наличием линз с нужным увеличением или путем тестовых измерений, в ходе которых определяется наиболее подходящая для измерений концентрация.

В чем преимущества этого метода?

Серьезным преимуществом метода динамического анализа изображений является возможность (помимо определения размера частиц) количественно описывать форму и визуально оценивать популяцию частиц. Комбинация данных о размерах и форме частиц особенно полезна при исследовании таких характеристик как текучесть порошков, истираемость, плотность упаковки, скорость осаждения, дисперсность/гомогенность, компактность и уровень загрязнения. Визуальные данные также могут быть очень полезны при отладке альтернативного метода определения размера частиц, на который влияет их форма. Так, например, динамический анализ изображений хорошо дополняет метод лазерной дифракции.

На динамический анализ изображений не влияют свойства частиц, поэтому его можно применять для анализа многокомпонентных смесей, а поскольку метод основан на применении света, он позволяет различать и определять коли-

чественно прозрачность частиц. Распределения по размеру и форме являются численными, поэтому метод очень чувствителен к небольшим изменениям количества присутствующих очень мелких или крупных частиц.

Определение эквивалентного диаметра сферы на основании седиментации/скорости осаждения (стоксовский диаметр).

Основы метода

По методу рентгеновской седиментографии размер частиц определяется путем измерения установившейся скорости осаждения на основании закона Стокса (см. уравнение 1), описывающего связь между этими двумя параметрами.

$$V_t = \frac{f_a d^2}{18\eta} (\rho - \rho_L)$$

Уравнение 1. Закон Стокса связывает диаметр частиц (d) и установившуюся скорость осаждения (V_t), где f_a – сила ускорения, например сила тяжести или центробежная сила; η – вязкость жидкости; ρ – плотность вещества частицы, ρ_L – плотность жидкости).

На рис. 4 показана схема процесса измерения скорости осаждения при помощи рентгеновской седиментографии. Диспергированная проба прокачивается через измерительную ячейку, при этом проводится измерение ослабленного рентгеновского луча, поглощение которого зависит от свойств пропускаемой пробы. Затем источник возмущения отключается, позволяя взвешенным частицам осесть. Наблюдение за интенсивностью рентгеновского луча в процессе осаждения с течением времени позволяет определять все более мелкие частицы, осаждающиеся в измерительной ячейке, что позволяет определить скорости осаждения для популяции частиц, исходя из измерения времени и расстояния. Эти скорости затем при помощи закона Стокса пересчитываются в размеры частиц, а массовая концентрация для каждого диапазона размеров определяется по поглощению фотонов при помощи закона Бугера-Ламберта-Бера. Этот закон связывает поглощение рентгеновского излучения со свойствами пробы – массовой концентрацией частиц в ней.

Чтобы понять ограничения рентгеновской седиментографии, следует рассмотреть допущения, принятые при выводе закона Стокса:

- частицы имеют сферическую форму;
- отсутствует взаимодействие между частицами, а также частицами и стенками сосуда (измерительной ячейки), т.е. частицы претерпевают независимое, свободное осаждение;

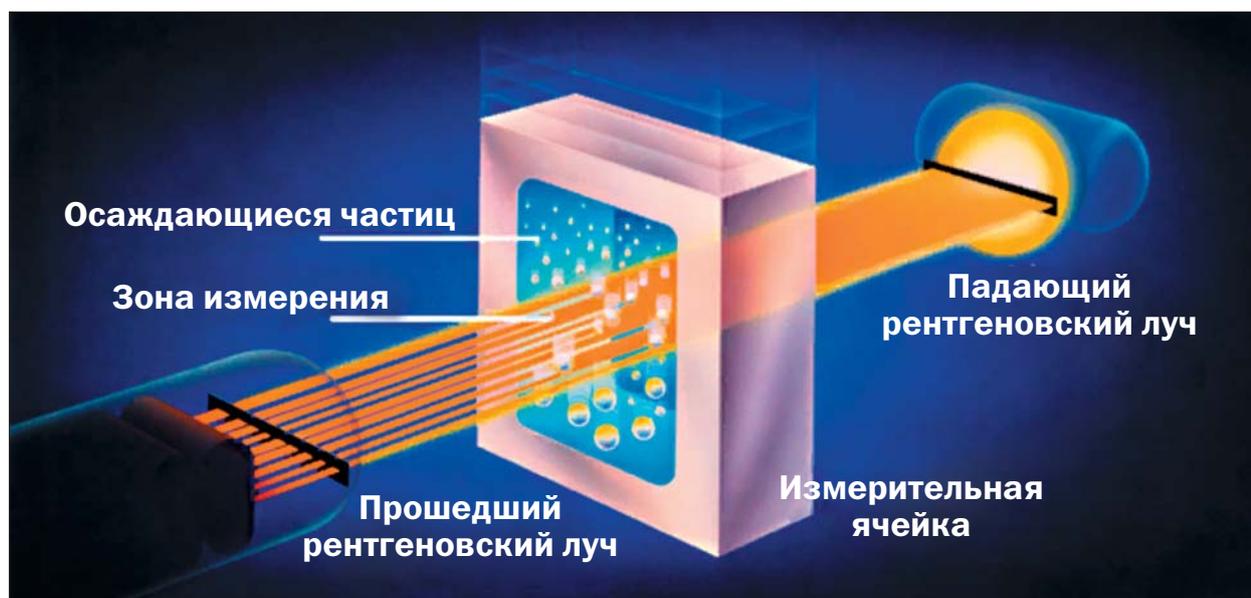


Рис. 4. По методу рентгеновской седиментографии размер частиц определяется путем измерения скорости осаждения по поглощению фотонов

- частицы имеют одинаковую плотность (большую, чем среда, в которой они диспергированы);
- течение жидкости вокруг частиц происходит в ламинарном режиме.

Для несферических частиц рентгеновская седиментография позволяет определить диаметр сферы из того же материала (точнее материала с той же плотностью) и имеющей ту же скорость осаждения, что и анализируемая частица. Этот диаметр называется также **стоксовым диаметром, или седиментационным диаметром**.

Форма частиц оказывает влияние на действующую на них силу сопротивления, при этом неровности усиливают сопротивление и снижают скорость осаждения, что приводит к получению меньших эквивалентных размеров. Согласно закону Стокса частицы с меньшей плотностью осаждаются медленнее при неизменных остальных параметрах системы. Поэтому для частиц с меньшей плотностью полученное распределение будет лежать в области меньших размеров, чем для таких же частиц с большей плотностью.

В чем преимущества этого метода?

Рентгеновская седиментография опирается на два хорошо известных физических явления – седиментацию и поглощение фотонов – оба описываемые относительно простыми законами. Это делает интерпретацию данных быстрой и прямой, без необходимости определять оптические свойства или проводить сложное моделирование для определения размера. В качестве

дополнительных данных требуются только плотность (частиц и жидкости) и вязкость (жидкости).

Метод хорошо изучен и покрывает значимый для промышленности диапазон размеров от 0,1 до 300 мкм, для которого закон Стокса универсален. Кроме того, это один из немногих методов, позволяющих определить массовый процент материала в пробе, находящегося за пределами диапазона анализируемых размеров. Рентгеновские седиментометры являются более быстрой и автоматизированной альтернативой пипеточному методу Андреазена, позволяющие получить эквивалентные данные – значения стоксовского диаметра, особенно актуальные для направленного применения, где особенности седиментации представляют интерес, например при анализе почв и минералов.

Определение эквивалентного диаметра сферы на основании электрического сопротивления (диаметр Коултера или диаметр электрочувствительной зоны). Основы метода

Схема устройства для определения размеров частиц методом электрочувствительных зон или по принципу Коултера показана на рис. 5.

Проба диспергируется с небольшой концентрацией в подходящем растворе электролита, водном или органическом, и помещается в измерительную емкость. Ток протекает через прибор от электрода в емкости, через диафрагму в стеклянной трубке с закрытым концом, ко второму электроду. Проба (частицы и электролит) также

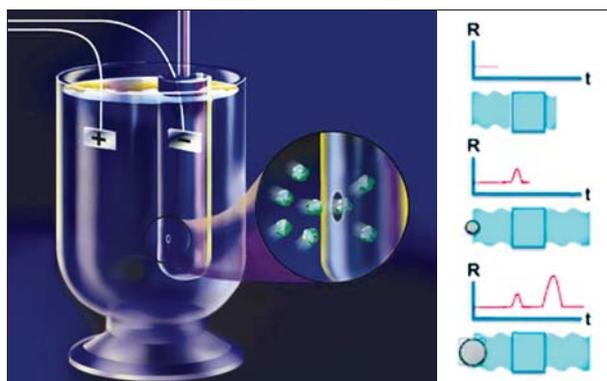


Рис. 5. Непроводящие частицы, проходя через диафрагму прибора, снижают её электрическое сопротивление, вызывая появление импульса, связанного с размером частиц

увлекаются через диафрагму путем создания небольшого разряжения. Электрическое сопротивление диафрагмы определяется уравнением 2.

$$R_i = \frac{\rho L}{A}$$

Уравнение 2. Сопротивление (R_i) от одного конца до другого для линейного проводника с постоянным поперечным сечением является функцией геометрических характеристик диафрагмы, где L – длина; A – площадь поперечного сечения; ρ – удельное сопротивление электролита.

Когда внутри диафрагмы находится только электролит, сопротивление минимально (верхний график на рис. 5). Сферическая непроводящая частица, проходящая через диафрагму, вытесняет электролит в объеме, равном объему частицы, снижая тем самым площадь сечения (A) и повышая электрическое сопротивление (R_i). Это приводит к скачку напряжения между электродами (см. рис. 5), амплитуда которого пропорциональна объему частицы. Для несферических частиц размер определяется как диаметр сферы из того же материала, которая имеет то же сопротивление, что и сопротивление измеряемой частицы. **Этот размер называется диаметром Коултера или**

эквивалентным диаметром по методу электрочувствительной зоны.

При измерениях методом электрочувствительной зоны форма частицы влияет на время ее прохождения через диафрагму (см. рис. 6), поэтому более длинные частицы производят более широкие импульсы. Так как индивидуальные импульсы записываются для каждой частицы, характеристики импульса могут использоваться для оценки формы частиц, например, для отличия агломератов и отдельных частиц. Подсчет импульсов и сортировка их по амплитудам позволяет поучить численное распределение частиц по размерам для пробы.

Принцип Коултера строго соблюдается если:

- частицы в пробе непроводящие;
- диаметр диафрагмы подходит для данного размера частиц (диаметр частиц должен лежать между 2% и 70% диаметра диафрагмы);
- концентрация частиц достаточно низкая, чтобы частицы не проходили через диафрагму одновременно;
- длина самой длинной частиц меньше длины диафрагмы.

Обычно геометрические параметры диафрагмы подбирают таким образом, чтобы можно было измерять частицы размером от 0,5 до 250 мкм путем применения ряда сменных трубок разного диаметра, а оптимальная концентрация подбирается путем проведения тестовых измерений.

В чем преимущества этого метода?

Метод электрочувствительной зоны быстр, и обеспечивает измерение в режиме реального времени с исключительным разрешением. Численные результаты имеют высокую чувствительность как по мелким, так и по крупным частицам, однако поскольку метод основан на вытеснении объема жидкости, получаемые распределения легко конвертировать в данные по объёму без привлечения математического моделирования.

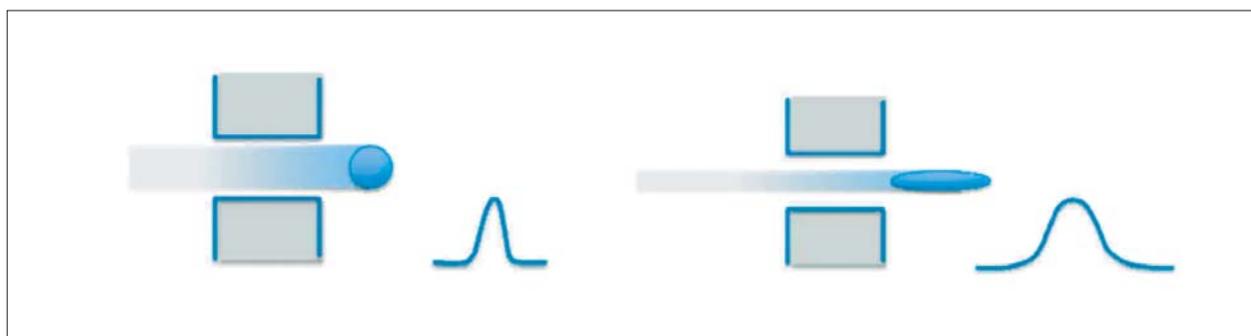


Рис. 6. При измерениях по методу электрочувствительной зоны форма частиц напрямую влияет на форму импульса

Кроме того, на измерения размера частиц практически не влияют физические свойства образца, если только частицы не имеют открытых пор – в этом случае размер будет занижен. Распределение частиц по размерам может быть получено для проб, содержащих частицы со смешанными или варьирующимися физическими свойствами, с различными или неизвестными оптическими свойствами, плотностями, цветом и формой. Это может быть полезно во многих областях применения, обеспечивая надежные измерения для варьируемых процессов.

Этот метод давно и хорошо известен, а соответствующие технологии постоянно совершенствовались, повышая привлекательность метода для промышленных применений. Например, использование высокоточных насосов-дозаторов для прокачки дисперсии через диафрагму позволяет перевести количество частиц в концентрацию на единицу объёма жидкости, т.е. получить концентрацию твердых веществ. Это может представлять особый интерес для изучения процессов осаждения или растворения.

Определение эквивалентного диаметра сферы на основании рассеяния света (диаметр Ми). Основы метода

Изучение физики света уже давно показало, что свет, взаимодействующий с частицей, рассеивается путем дифракции, отражения или преломления (см. рис. 7). Математические модели, описывающие такое поведение света, дают основу двум связанным, однако существенно отличающимся друг от друга методам определения размеров частиц: статическое рассеяние света, известное как лазерная дифракция и динамиче-



Рис. 7. Свет, взаимодействующий с частицей, подвергается рассеянию – дифракции, преломлению или отражению

ское рассеяние света. Начнем с рассмотрения метода статического рассеяния света.

Монохроматический когерентный луч света, взаимодействуя со сферической частицей, рассеивается с определенными относительными интенсивностями (по отношению к падающему лучу) под соответствующими углами, образуя определенный рисунок (индикатриса рассеяния), зависящий от размера частицы, согласно теории Ми (см. уравнение 3.).

$$I(\Theta) = \frac{I_0[i_1(\Theta) + i_2(\Theta)]}{2k^2\alpha^2}$$

Уравнение 3. Интенсивность рассеянного света под углом Θ ($I(\Theta)$) является функцией интенсивности падающего света (I_0), волнового числа (k) и расстояния между рассеивающей частицей и детектором (α), где k определяется как $2\pi/\lambda_i$; λ_i – длина волны падающего света; $i_1(\Theta)$ и $i_2(\Theta)$ – функции рассеяния.

Функции рассеяния, в свою очередь являются функцией от

$$\frac{2\pi R n_m}{\lambda_i}$$

где R – радиус сферической частицы; n_m – показатель преломления дисперсионной среды.

При анализе посредством статического рассеяния света проба освещается источником света и затем определяется интенсивность рассеянного света как функция от угла относительно падающего луча. Теория Ми позволяет рассчитать распределение по размерам совокупности сфер, производящих специфический рисунок рассеяния (дифракционную картину) для света с определен-

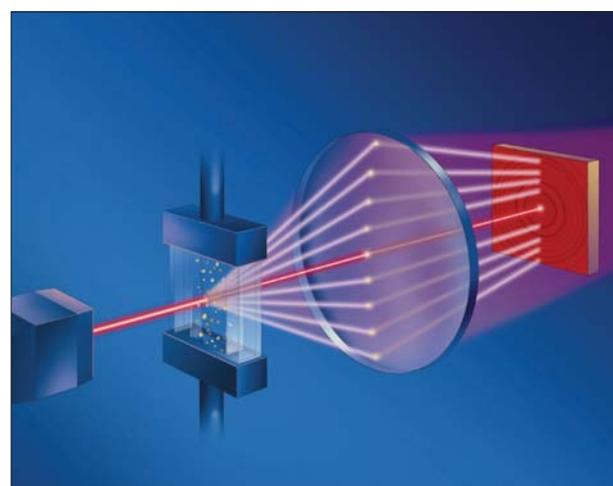


Рис. 8. При анализе посредством статического рассеяния света проба освещается источником монохроматического света и размер частиц определяется по полученной картине рассеяния

ной длиной волны в дисперсионной среде с известным индексом преломления. Математически сравнивая эти теоретические совокупности с полученной при измерении картиной, можно установить распределение частиц по размерам, количество (объём) частиц каждого размера, наилучшим образом описывающее пробу.

Размер частицы, получаемый по методу статического рассеяния света, таким образом, является диаметром сферы из того же материала, производящего картину рассеяния, наиболее похожую на наблюдаемую. Этот размер называется **диаметром Ми** или **эквивалентным диаметром по рассеянию света**.

Теория Ми строго соблюдается, если:

- частицы имеют сферическую форму и изотропны, рассеивая свет одинаково, независимо от ориентации;
- концентрация частиц в пробе достаточно мала, чтобы не происходило множественного рассеяния, т.е. взаимодействия света с несколькими частицами до детектирования рассеяния;
- все частицы имеют одинаковый показатель преломления;
- показатель преломления дисперсионной среды известен.

Некоторые проблемы, например, определение концентрации, могут быть решены путем проведения тестовых измерений, а оптические свойства известны для многих систем. Однако процесс сравнения данных, связанных с статическим рассеянием света, относительно сложен. Этот метод не предполагает определения размеров одиночных частиц, а скорее определение распределения в целом, путем сравнения с теоретическим, относящимся к объему распределением. При этом любые отклонения от принятых в теории Ми допущений напрямую влияют на надежность получаемых данных. Например, если проба содержит частицы с различными показателями преломления, получаемое распределение по размерам будет относиться к сферам, имеющим одинаковый показатель преломления, и будет искаженным относительно размеров частиц. Аналогично, если частицы имеют неоднородную форму (и поэтому анизотропны), или являются пористыми, получаемое распределение частиц по размерам может быть искаженным.

В чем преимущества этого метода?

Статическое рассеяние света – быстрый, стоявшийся метод с широким динамическим

диапазоном – от десятков нанометром до миллиметров, в зависимости от конфигурации прибора. Как результат, этот метод подходит для большинства направлений промышленного применения. Обычно для определения картины, создаваемой рассеянным светом, используется массив фотодиодов, однако наиболее совершенные системы имеют ПЗС (прибор с зарядовой связью), что значительно увеличивает разрешение. Такие системы особенно чувствительны к самым мелким и крупным частицам, причем значительно большее разрешение достигается на границах распределения по размерам. Сочетание исключительных воспроизводимости и чувствительности позволяет таким системам определять малейшие различия распределения по размерам, что не может сделать стандартный лазерный дифракционный анализатор, позволяя анализировать системы со сложным поведением и расширяет возможности диагностики.

Определение эквивалентного диаметра сферы на основании скорости диффузии (гидродинамический диаметр). Основы метода

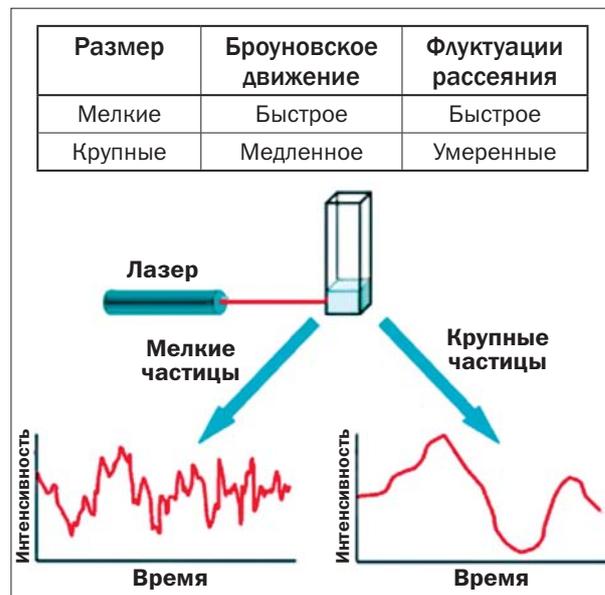


Рис. 9. Размер частиц в пробе может быть определен по флуктуациям картины рассеяния света, получающейся из-за их броуновского движения

В методе динамического рассеяния света измеряют флуктуации интенсивности света для определения скорости перемещения мелких частиц в жидкости в процессе их броуновского движения. Скорость броуновского движения определяется коэффициентом поступательной диффузии и связана с размером частицы формулой Стокса-Эйнштейна (см. уравнение 4).

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d}$$

Уравнение 4. Согласно формуле Стокса-Эйнштейна коэффициент поступательной диффузии (D) обратно пропорционален гидродинамическому диаметру частицы (d), где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; η_0 – вязкость жидкости.

Скорость броуновского движения определяется путем измерения кратковременных флуктуаций (порядка микросекунд) интенсивности рассеянного света, получаемых при освещении пробы источником когерентного монохроматического света. Измерения проводятся путем использования устройства подсчета фотонов и затем проведения корреляции – процедуры обработки данных, включающей определение временной автокорреляционной функции интенсивности рассеяния в соответствии с уравнением 5.

$$G(\tau) = \left\langle \frac{I(t_0) * I(t_0 + \tau)}{I(t_0)^2} \right\rangle$$

Уравнение 5. Временная автокорреляционная функция является функцией интенсивности в момент времени 0 ($I(t_0)$), интенсивности измеренной после небольшой временной задержки ($I(t_0 + \tau)$) и интенсивности по прошествии бесконечно большого промежутка времени ($I(t_\infty)$) – в реальных условиях после нескольких секунд, в виду временных рамок анализа.

Автокорреляционная функция определяется для ряда задержек, от нескольких наносекунд, до нескольких миллисекунд, что позволяет получить коэффициент корреляции или график автокорреляционной функции (см. рис. 10). Простыми сло-



Рис. 10. Кривая зависимости коэффициента корреляции показывает, насколько быстро происходит потеря корреляции в получаемой картине флуктуации рассеянного света. Для более мелких частиц потеря корреляции происходит быстрее, чем для крупных

вами, данный график показывает зависимость взаимосвязи между сигналом и его сдвинутой копией от величины временного сдвига [1]. Потеря корреляции происходит быстрее для проб, демонстрирующих флуктуации в более коротких временных промежутках, т.е. содержащих более мелкие, движущиеся быстрее частицы. График автокорреляционной функции позволяет оценить качество измерения (соотношение сигнал/шум), и определить как размер частиц, так и полидисперсность пробы (см. рис. 10).

Формула Стокса-Эйнштейна справедлива для частиц сферической формы. Для несферических частиц получаемый размер является диаметром сферы из того же материала, имеющей ту же скорость диффузии, что и измеряемая частица – гидродинамическим диаметром.

Принципы, лежащие в основе динамического рассеяния света, подразумевают следующие ограничения метода:

- частицы должны двигаться исключительно посредством броуновского движения, а не оседать;
- суспензия должна быть стабильной, т.е. сохранять уровень дисперсности;
- вязкость суспензии не должна сильно отличаться от вязкости чистой жидкости, используемой в качестве дисперсионной среды.

Для сферических частиц в качестве исходных данных достаточно знать показатель преломления и вязкость среды (жидкости).

В чем преимущества этого метода?

Основным преимуществом динамического рассеяния света, безусловно, является динамический диапазон, распространяющийся на размеры частиц от 1 нм до 10 мкм, что делает этот метод хорошим дополнением к другим описанным в этой статье методам для промышленного применения. Быстрый, имеющий хорошую повторяемость и воспроизводимость, метод динамического рассеяния света является универсальным методом измерения для наноматериалов, интерес к которым растет во многих отраслях промышленности.

Определение эквивалентного диаметра сферы на основании удельной поверхности. Основы метода

Определение воздухопроницаемости – сухой метод определения размера частиц, динамический диапазон которого хорошо дополняет ситовой анализ (например, с применением ситового классификатора Фишера).

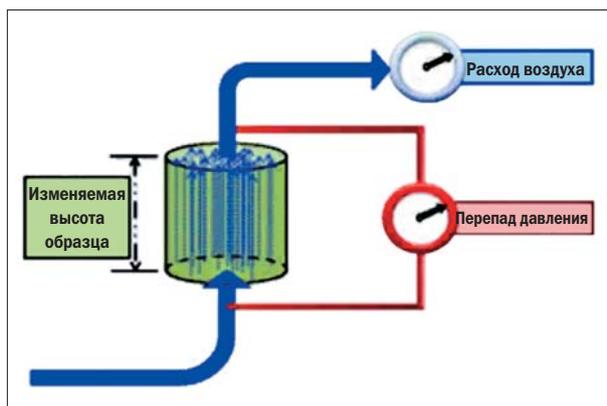


Рис. 11. Удельная поверхность может быть определена путем измерения перепада давления при пропускании воздуха с определенным расходом через слой порошка

При измерении воздухопроницаемости компактный слой порошка с известной высотой загружается в измерительный цилиндр между двумя отводами для измерения давления. Затем измеряется перепад давления, соответствующий определенному расходу потока воздуха через слой порошка. Уравнение Козени–Кармана отражает связь между удельной поверхностью (пористостью) образца, перепадом давления и расходом потока воздуха (см. уравнение 6).

$$S = \frac{7d}{\rho(1 - \varepsilon)} \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \pi \Delta P}{l \eta Q}}$$

Уравнение 6. Уравнение Козени-Кармана связывает удельную поверхность образца (S) с перепадом давления слоя порошка (ΔP) и расходом потока воздуха через этот слой (Q), где d – диаметр цилиндра; ρ – плотность частиц; ε – объемная пористость порошка; l – длина цилиндра и η – динамическая вязкость воздуха.

На практике существует два пути проведения измерений: либо подбирается расход воздуха, при котором достигается/поддерживается определенный перепад давления, либо перепад давления измеряется при постоянном расходе потока воздуха. В любом случае, определяется удельная поверхность образца, из которой затем может быть вычислен только средний размер частиц. В отличие от других приведенных в статье методов, определение воздухопроницаемости позволяет получить только среднее значение размера частиц, без какой либо дополнительной информации о распределении (см. уравнение 7).

$$d_p = \frac{6}{S\rho}$$

Уравнение 7. Средний диаметр частиц (d_p) может быть определен на основании удельной поверхности (S) и плотности частиц (ρ).

Помимо невозможности получить информацию о распределении по размерам, метод воздухопроницаемости имеет следующие ограничения:

- получаемый результат – удельная поверхность образца, который уже затем конвертируется в средний размер;
- измерение площади поверхности не учитывает возможное наличие приповерхностных структур, таких как поры и полости;
- предполагается, что слой состоит из однородных сферических частиц.

В чем преимущества этого метода?

Метод воздухопроницаемости быстрый и простой традиционный метод измерения для размеров частиц 0,5–75 мкм, т.е. в области размеров, когда сухое просеивание становится непрактичным. Этот метод требует лишь минимальной подготовки образца; на него ссылаются многие стандарты ISO и ASTM. Анализ проводится с сухим материалом, не разрушает образец, а частицы во время измерения остаются в статичном состоянии. Метод воздухопроницаемости особенно удобен для относительно плотных частиц с минимальной пористостью, например, металлических порошков. Инструментальное совершенствование метода позволило сделать его достаточно простым и автоматизированным, в то же время позволяя получать данные, в значительной степени сходные с традиционными «числами Фишера», часто используемыми для указания размера в некоторых отраслях промышленности.

Сравнение данных по размерам частиц

Имея более ясное представление о существующих методах определения размеров частиц, полезно рассмотреть, как они работают для образца с варьирующимися характеристиками. Приведенные ниже практические примеры позволяют составить представление в этом отношении.

Практический пример 1 – стеклянные сферы

Стеклянные сферы являются примером образца для которого методы дают наиболее сходные результаты. Такие частицы имеют относительно гладкую поверхность, не имеют пор, практически сферические и имеют однородную форму. Распределения частиц по размерам для пробы стеклянных сфер, полученные методами электрочувствительной зоны, статического рассеяния света, динамического рассеяния света и рентгеновской седиментографии представлены на рисунке ниже. Полученные данные демонстрируют хорошее совпадение, за исключением рентгеновской седиментографии, которая дает несколько более

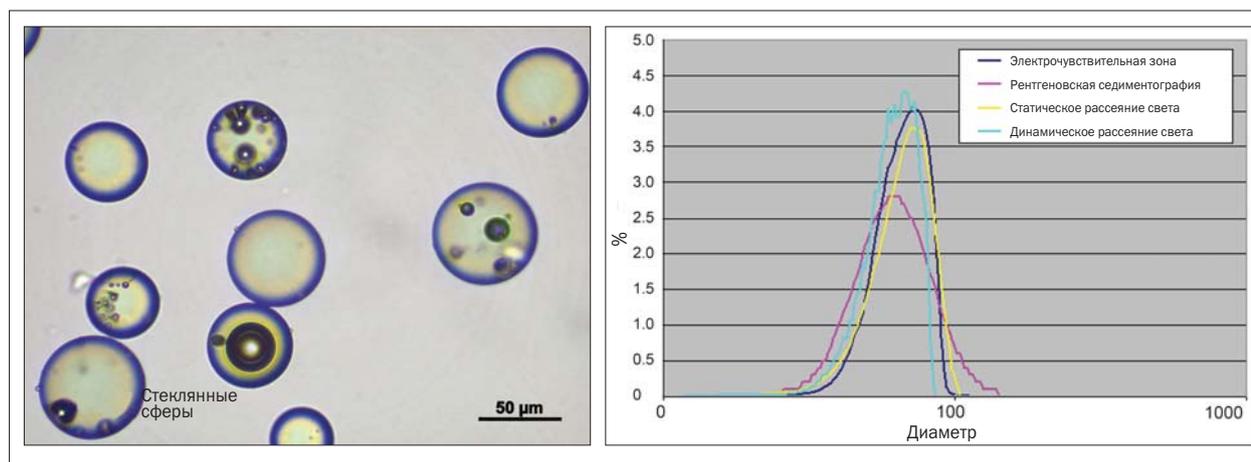


Рис. 12. Распределения частиц по размерам для пробы стеклянных сфер показывает хорошее совпадение для разных методов; варьирование плотности в пробе приводит к более широкому распределению для седиментационного метода

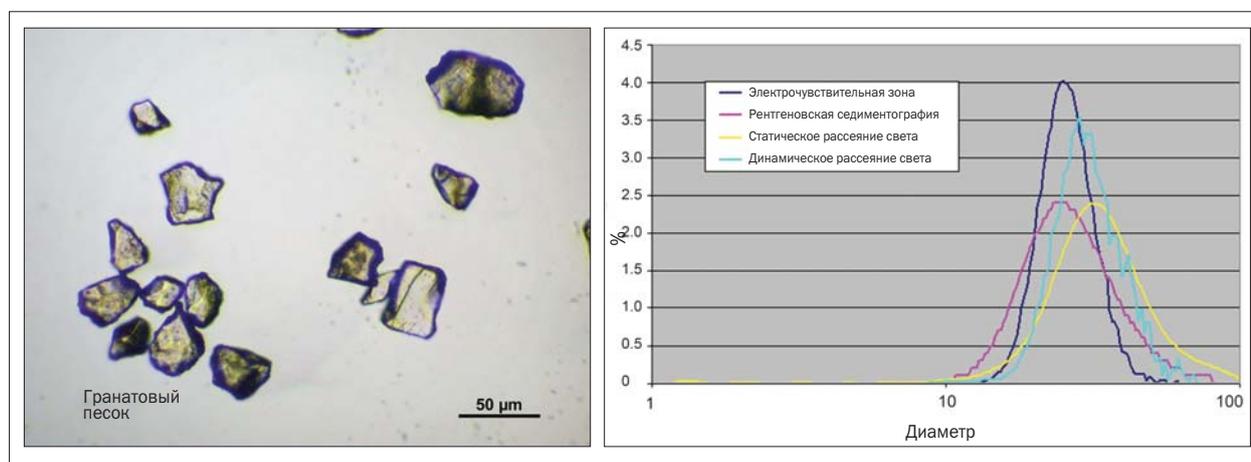


Рис. 13. Неправильная форма частиц приводит к отклонениям результатов; на результаты методов, основанных на рассеянии света влияет анизотропия рассеяния, в то время как на результаты седиментационных методов влияет увеличение сопротивления, связанное с формой частиц

широкое распределение. Это связано с варьированием плотности частиц в пробе.

Практический пример 2 – гранатовый песок

Исследования гранатового песка показывают влияние на результаты измерений частиц неправильной формы – более близкий к промышленности пример. В данном случае по методам статического и динамического рассеяния света получают распределения относительно большего размера, чем по двум другим методам. Такие частицы имеют анизотропное рассеяние, и на увеличенное значение измеренного размера скорее всего влияет ориентация частиц. С другой стороны, при седиментационном анализе неправильная форма имеет большее сопротивление, что приводит к меньшей конечной скорости осаждения и, соответственно, меньшим получаемым при измерении размерам частиц.

Метод электрочувствительной зоны основан на определении размера через вытесняемый объём, что приводит к получению меньших размеров. Электролит заполняет поры и полости частицы неправильной формы, что приводит к получению в качестве размера частицы диаметра, относящегося к объёму скелетной структуры. Противоположную картину дают альтернативные методы, например, рассеяние света, где оказывают влияние наибольшие размеры частицы, т.е. результат относится к объёму оболочки.

Практический пример 3 – волластонит

Волластонит — минерал из класса силикатов, природный силикат кальция с химической формулой $Ca_3(Si_3O_9)$.

Разница между результатами, полученными альтернативными методами, особенно сильно заметна при измерениях сильно неоднородных

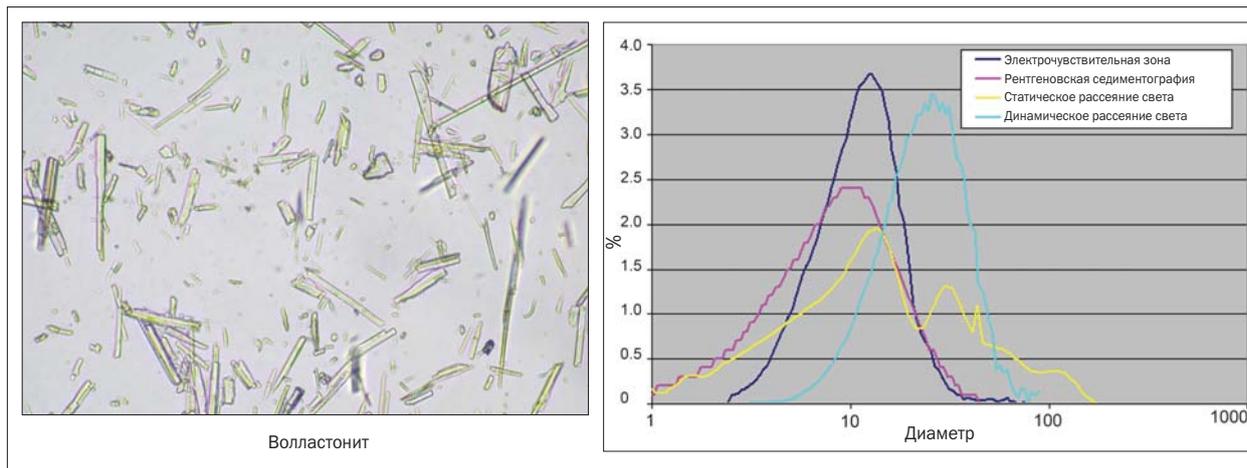


Рис. 14. Влияние формы частиц особенно заметно для частиц в форме игл или с большим соотношением сторон. При этом по методу статического рассеяния света получается мультимодальное распределение, связанное со случайной ориентацией частиц

по форме частиц, например, игольчатой формы, как у минерала волластонита. Как и с гранатовым песком, оба метода рассеяния света приводят к получению больших размеров, чем два других, причем для статического рассеяния света наблюдается мультимодальное распределение. По мере перемещения частиц через измерительный объем прибора свет может рассеиваться на имеющих сильно отличающиеся размерами гранях частицы – от длинной стороны стержня или его торца со значительно меньшим размером. Рассеяние такого образца с большим соотношением размеров может быть смоделировано только набором сферических моделей разного размера, поэтому результатом является мультимодальное распределение.

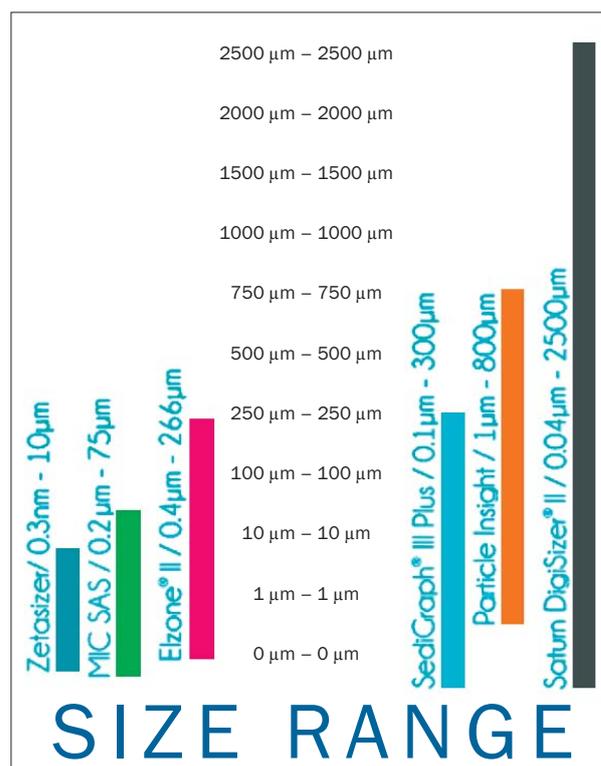
Ширина распределения, получаемого седиментационным методом, связана с ориентацией частиц, оседающих по пути наименьшего сопротивления. Продолговатые частицы имеют удлиненную поверхность, вызывающую повышение сопротивления осаждению. Метод электрочувствительной зоны, как и в случае гранатового песка, занижает размер, так как скелетный объем стержня конвертируется в сферический объем, исходя из вытеснения жидкости.

Заключение

При выборе метода определения размеров частиц важно понимать, что не существует однозначно «правильного» метода, или единственной характеристики размера частицы. Скорее существует ряд методов, каждый из которых приводит к получению различных численных характеристик размера частицы, относящихся к эквивалентной сфере, на основании измерения специфических свойств. Только в ограниченном ряде случаев

эти результаты совпадают, что очень важно учитывать при сравнении или передаче данных. Сообщая размеры частиц, также рекомендуется указывать метод измерения и, если возможно, данные о форме частиц.

Существует ряд превосходных методов определения размеров частиц на выбор, причем совершенствование многих из них привело к созданию передовых, простых в использовании приборов. Как при использовании принятого в промышленности метода, так и при поиске нового подхода для решения проблемы, очень важно понимать, как работает конкретный метод, и что



Метод	Применение	Изначально разработан для	Основные преимущества
Динамический анализ изображений	Любые органические и неорганические порошки или водные суспензии с частицами размером более 1 мкм	Анализ формы	Ускоренная микроскопия; позволяет получить статистически значимые данные о форме и размерах
Седиментация	Неорганические материалы с высокой концентрацией; обычно почвы, минералы и тонкие металлические порошки	Высококонцентрированные суспензии	Автоматические измерения, позволяющие получить данные, эквивалентные пипеточному методу Андреазена; позволяет измерить процент частиц по массе, за пределами анализируемого диапазона размеров
Статическое рассеяние света (лазерная дифракция)	Любые органические или неорганические порошки или водные суспензии	Первый метод анализа для быстрого определения распределения по размерам	Быстрое построение распределения частиц по размерам, широкий динамический диапазон
Метод электрочувствительных зон (метода Култера)	Небольшие концентрации органических или неорганических частиц, или водных суспензий	Счет частиц или их концентрации	Одновременное измерение размеров и концентрации частиц; возможность работы с пробами со смешанными свойствами
Определение воздухопроницаемости	Порошки с высокой плотностью, например, порошки металлов	Быстрый анализ порошковых материалов	Автоматические измерения, позволяющие получить данные, эквивалентные ситовому классификатору Фишера
Анализ суспензий частиц в субмикронном диапазоне	Любые наносуспензии частиц или эмульсии, с размером частиц менее 1 микрона. Обычно включает измерение дзета-потенциала	Анализатор суспензий субмикронных частиц	Измерение в нанодиапазоне; минимальные объемы пробы

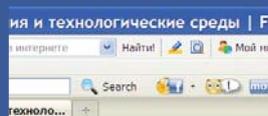
это означает с точки зрения получаемых данных. Применение дополняющих методов может оказаться именно тем, что необходимо для достижения прогресса. Классический пример: использование динамического анализа изображений для получения данных о форме частиц, чтобы объяснить их поведение или аналитическую ошибку.

Выбор правильного решения (решений) для конкретного применения – это ключевой фактор, позволяющий обеспечить получение повторяемых, воспроизводимых данных, позволяющих с достаточной чувствительностью различать образцы, в рамках проводимой работы, причем делать это эффективно с экономической точки зрения.

Диапазон размеров важен при выборе метода определения размеров частиц, однако существует множество других факторов, которые следует рассмотреть для определения оптимального варианта для конкретного применения.

Литературные источники:

1. 'Dynamic light scattering – An introduction in 30 minutes' Technical Note available to view at: http://particulatesystems.com/wp-content/uploads/2018/09/Dynamic_Light_Scattering_An_Intro_in_30_Minutes.pdf.
2. 'The Effect of Particle Shape on Particle Size Measurement' Available to view at: https://www.micromeritics.com/Repository/Files/The_Effects_of_Particle_Shape_on_Measured_Particle_Size_2011.pdf. ■



facebook



Присоединяйтесь к нам в Facebook!

Для наших читателей это хорошая возможность для профессионального знакомства и эффективного общения. Новости, анонсы статей, ответы на вопросы, комментарии экспертов – все это вы найдете на странице Группы компаний Виалек в одной из наиболее популярных социальных сетей.

www.facebook.com/vialek24/

