



中华人民共和国国家标准

GB/T 19077.1—2008/ISO 13320-1:1999
代替 GB/T 19077.1—2003

粒度分析 激光衍射法 第1部分:通则

Particle size analysis—Laser diffraction methods—
Part 1: General principles

(ISO 13320-1:1999, IDT)



2008-04-16 发布

2008-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
粒度分析 激光衍射法
第 1 部分:通则

GB/T 19077.1—2008/ISO 13320-1:1999

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2 字数 52 千字
2008 年 6 月第一版 2008 年 6 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-31688 定价 24.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 19077.1-2008

前 言

GB/T 19077《粒度分析 激光衍射法》分为以下两个部分：

- 第1部分：通则；
- 第2部分：逆转程序的确认。

本部分为 GB/T 19077 的第1部分。

本部分等同采用 ISO 13320-1:1999《粒度分析 激光衍射法 第1部分：通则》(英文版)。

为便于使用，本部分做了下列编辑性修改：

- 将“本国际标准”改为“本部分”；
- 删除国际标准的前言；
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”。

本部分代替 GB/T 19077.1—2003《粒度分析 激光衍射法》。

本部分与 GB/T 19077.1—2003 相比主要变化如下：

- 将 GB/T 19077.1—2003 修改采用 ISO 13320-1:1999, 改为等同采用 ISO 13320-1:1999。
- 修改了 GB/T 19077.1—2003 图 3 b)。
- 对固体折射率表中增加了的内容, 进行删减。
- 删除引言中最后部分“有些设备测量下限可到 $0.02\ \mu\text{m}$ ”。
- 修改了部分内容的表述方法。

本部分的附录 A~附录 D 均为资料性附录。

本部分由全国筛网筛分和颗粒分检方法标准化技术委员会提出并归口。

本部分起草单位：同济大学、中国地质科学院矿产资源研究所、上海市科技情报研究所、中机生产力促进中心、中科院化学研究所、上海理工大学等。

本部分主要起草人：张训彪、卢德生、廖宗廷、周剑雄、杨清、余方、刘芬、邓保庆、李戎等。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19077.1—2003。

引言

目前激光衍射法分析粒度,在许多不同的领域中得到了广泛的应用。这项技术的成功在于它能应用于各种类型的微粒体系,并且有性能可靠、自动化、多样化的商业仪器。然而,仪器的正确使用,结果的正确分析都需要小心谨慎。

因此,需要建立用激光衍射方法分析粒度的国际标准。其目的是提供一个适合于控制粒度分析质量的方法。

历史上,激光衍射技术开始于小角度散射。因此,它还有下列名称:

- 夫琅和费衍射;
- 近似正前方光的散射;
- 低角度激光散射;

如今该技术已扩展至高角度范围的散射,除了采用近似理论,如夫琅和费衍射和异常衍射外,还应用米氏理论。

激光衍射技术基于以下现象:颗粒在各个方向产生的散射光强度分布取决于颗粒的尺度。现有的仪器都假定颗粒是球形的。图 1 显示了单个颗粒散射图的特征,散射光的强度高、低交替变化,小颗粒形成的图形的半径,总是大于大颗粒形成的图形的半径。

在一定的条件下,颗粒群的散射图形等于各个颗粒散射图形的叠加,选择尺度范围并采用精确的叠加程序,使用光学模型计算出单位体积的颗粒的散射图形,根据与实测图形符合最好的图形计算出体积粒度的分布(参见附录 A)。

典型的激光衍射仪由光束(通常是激光)、颗粒分散器、测定散射光强度分布的探测器、控制器及计算粒度分布的计算机组成。

应该注意的是:激光衍射技术不能识别是单个颗粒的散射,还是原有颗粒凝聚成团的散射。通常得到的成团的粒度是颗粒团的粒度,但有时也能反映原有粒度的分布。多数样品中包含有凝聚成团的颗粒,我们关注的是原有颗粒的粒度分布,在测量前通常应将颗粒团分散成原有的颗粒。



图 1 两球形颗粒的散射图[产生图 a)的粒径是产生图 b)的粒径的 2 倍]

以前的仪器,通常只能使用小于 14° 的散射角,这样就限制了粒度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的应用。其原因是:大的角度显现出的小颗粒散射的差异最明显(参见附录 A)。许多现代的仪器,可以测量到的最大的散射角,达到 150° 左右。例如:通过会聚束的应用;使用更多或更大的透镜;另加一个激光束或更多的探测器。这样,可以测定到大约为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的小颗粒。一些仪器能综合不同波长和偏振条件下的散射强度,以及由此造成的强度差异,利用这些附加的信息,改进粒度的测定,能表征亚微米系列的粒度。

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语、定义和符号 1

4 原理 3

5 激光衍射仪 3

6 操作程序 5

6.1 需要的条件 5

6.2 样品的检验、制备、分散和浓度 5

6.3 测定 7

6.4 重复性 8

6.5 准确度 8

6.6 误差的来源和分析 9

6.7 分辨力和灵敏度 10

7 分析报告 10

附录 A (资料性附录) 激光衍射的理论基础 12

附录 B (资料性附录) 关于仪器说明书内容的建议 18

附录 C (资料性附录) 激光衍射方法用的分散液 20

附录 D (资料性附录) 各种液体和固体的折射率 21

粒度分析 激光衍射法 第1部分:通则

1 范围

GB/T 19077.1 的本部分规定了通过对光的角分布散射图的分析,测定两相颗粒体系的粒度分布。

本部分适用于测定粉体、喷雾、烟雾、气溶胶、乳液和液体中的气泡等。不对具体仪器测定粒度提出具体要求。

本部分适用的粒度范围从大约 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \text{mm}$ 。

由于该技术采用的光学模型设定为球形颗粒,所以对非球形颗粒所获得的是等效球形颗粒的粒度分布。相关的粒度分布的结果,可能不同于用其他物理原理测定的结果(例如沉降法、筛分法)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19077 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 15445—1995 颗粒粒度分析结果的图形表征(ISO 9276-1:1990, neq)

3 术语、定义和符号

下列术语、定义和符号适用于本部分。

3.1 术语和定义

3.1.1

吸收 absorption

光束从介质中通过,能量转变至使强度减小的现象。

3.1.2

变异系数 coefficient of variation

标准偏差除以平均值,乘以 100%。相当于相对标准偏差(对于正态分布,中位值等于平均值)。

3.1.3

复数折射率 complex refractive index

N_p

由真实的和虚设的(吸收的)两部分组成的颗粒折射率, $N_p = n_p - ik_p$ 。

3.1.4

相对折射率 relative refractive index

m

颗粒的复数折射率与介质折射率的比值。 $m = N_p / n_m$

3.1.5

衍射图解析法 deconvolution

根据散射图的测定值推论颗粒群粒度分布的数学程序。

3.1.6

衍射 diffraction

光线稍微偏离直线传播而绕过颗粒投影边界的现象。

3.1.7

消光 extinction

光束从介质中通过被吸收和散射而衰减的现象。

3.1.8

模型矩阵 model matrix

从计算模型得到的包括单位体积、各种尺度级别、光的散射矢量及构成一定几何形状的探测器单元的矩阵。

3.1.9

多重散射 multiple scattering

微粒对散射光的再散射,与单散射不同,其散射图不是所有单个散射图的叠加。

3.1.10

浊度/光学浓度 obscuration/optical concentration

由于微粒的消光(散射和吸收)入射光线变弱的百分数。

3.1.11

光学模型 optical model

一种理论模型,通常是用于计算光学等效球的矩阵模型,如果需要,还包括特殊的复数折射率。例如:夫琅和费衍射、异常衍射、米氏散射。

3.1.12

反射 reflection

发出的光线被表面返回而波长不变的现象。

3.1.13

折射 refraction

光线从一种介质进入另一种介质,其传播的速度和方向发生变化的现象,它遵守 Snell 定律, $n_m \sin \theta_m = n_p \sin \theta_p$ 。

3.1.14

散射 scattering

光遇到两种介质的界面改变传播方向的总的现象。

3.1.15

散射图 scattering pattern

由于散射而产生的光强度的角度或空间分布图[分别为 $I(\theta)$ 和 $I(r)$],或者是考虑到探测器单元和灵敏度而获得的能量值的表述。

3.1.16

单散射 single scattering

颗粒群中单个颗粒的散射对总体散射图的贡献是相互独立的散射。

3.1.17

正态粒度分布的宽度 width of normal size distribution

粒度分布的标准偏差(绝对值)或者变异系数(相对百分数)。

注意:对于正态分布,大约总体的 95% 处于平均值加或减两倍标准偏差之内;大约总体的 99.7%,不超过平均值加或减叁倍标准偏差。

3.2 符号

c 颗粒的体积浓度, %;

f 透镜的焦距, mm;

$I(\theta)$ 颗粒散射光强度的角分布(散射图);

$I(r)$ 探测器单元上,颗粒散射光强度的空间分布(用探测器测得的散射图);

i 表示复数折射率的虚数部分;

i_n 探测器 n 单元的光电流, μA ;

k 波数: $2\pi/\lambda$;

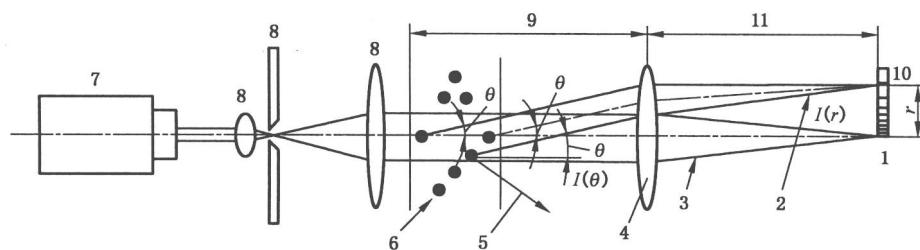
- k_p 颗粒折射率虚数(吸收)部分;
 l 光照射到的含有颗粒的长度, mm;
 L 光电流矢量($i_1, i_2 \dots i_n$);
 m 颗粒对介质的相对复数折射率;
 n_m 介质的折射率的实数部分;
 n_p 颗粒的折射率的实数部分;
 N_p 颗粒的复数折射率;
 r 焦面上某点到焦点的距离, μm ;
 v 颗粒在干式分散器中的速度;
 x 颗粒的直径, μm ;
 x_{50} 颗粒的中位直径, μm ; 占总体积 50% 颗粒直径小于这个值, 另有占总体积 50% 的颗粒直径大于这个值;
 x_{10} 占总体积 10% 的颗粒直径小于这个值, μm ;
 x_{90} 占总体积 90% 的颗粒直径小于这个值, μm ;
 α 无量纲的尺度参数, $\pi x/\lambda$;
 θ 散射光线相对于入射光线的夹角, 称为散射角;
 θ_m 介质中的光束与界面法线之间的夹角(常见于折射的 Snell 定律);
 θ_p 颗粒中的光束与界面法线之间的夹角(常见于折射的 Snell 定律);
 λ 入射光在介质中(如液体或气体)的波长, nm;
 ω 在干分散器中颗粒的旋转速度;

4 原理

有代表性的样品, 以适当的浓度在合适的液体或气体中分散后, 让一束单色的光束(通常是激光)通过其间。光被颗粒散射后, 分布在不同的角度上, 有规律的多元探测器在许多角度上接收到的有关散射图的数值, 并记录这些数值供以后分析。使用适当的光学模型和数学程序, 对散射数值进行计算, 得到各粒度级别的颗粒体积占总体积的比值, 从而得到粒度的体积分布。

5 激光衍射仪

典型的激光衍射仪的构造如图 2 所示。



- 1——光强探测器;
 2——散射光束;
 3——透射光束;
 4——付立叶透镜;
 5——未被透镜 4 收集的散射光;
 6——颗粒群;
 7——激光源;
 8——光束处理单元;
 9——透镜 4 的工作距离;
 10——多元探测器;
 11——透镜 4 的焦距。

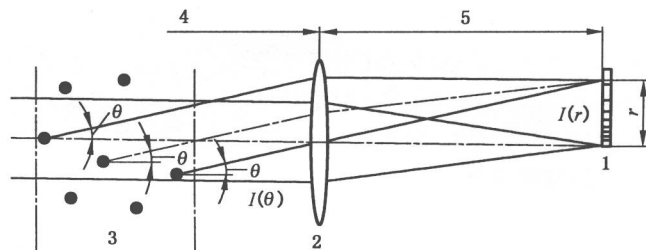
图 2 典型的激光衍射仪的结构图

这是激光衍射仪的常规结构,光源(一般是激光)通过随后的光束处理单元形成单色、相干、平行的光束。通常光束经发散、聚焦、过滤、扩展形成接近理想的光束再照射分散的颗粒。有代表性的样品稀释成适当的浓度后,再与传输介质(液体或气体)一起通过测量区的光束。这个测量区应在透镜的有效工作距离之内。

有些样品可以用激光束直接照射颗粒流进行测定,如喷雾、气溶胶和液体中的气泡。另一些样品(如乳状液、糊状物和粉体等),能在适当的液体中分散(见附录 C)。常用分散剂(稀释剂)或机械力(搅拌、超声)或两者并用,使颗粒团分离,并成稳定的分散状态。对于液体分散剂通常使用循环系统,这个系统通常由光学测量部分、带有搅拌器和超声波发生器的分散部分、泵和管道构成。

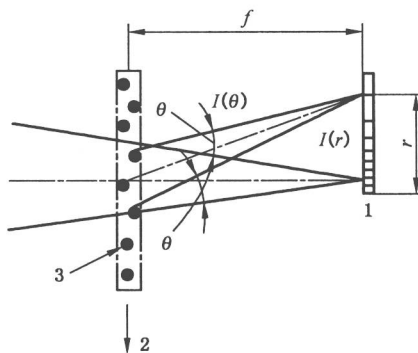
干的粉体通过干粉分散器,使用机械力分开颗粒团,形成气溶胶。有一个能给分散器定量输送样品的装置。分散器使用压缩气体或真空压差的能量分散颗粒。分散器制成的气溶胶,利用气压通过测量区,再进入真空管道收集颗粒。

使颗粒进入光束区有两种方式。通常的方式是让颗粒进入聚光透镜前面的有效工作区的平行光束,见图 3a),另一种是所谓反付立叶光学方式,让颗粒进入聚光镜后边的会聚光束,见图 3b)。



- 1——探测器;
- 2——付立叶透镜;
- 3——颗粒群;
- 4——工作距离;
- 5——透镜焦距。

a) 常规方式(颗粒进入透镜前边的有效工作距离的平行光束)



- 1——探测器;
- 2——散射腔;
- 3——颗粒。

b) 反付立叶方式(颗粒进入透镜与探测器之间的会聚光束)

图 3 激光衍射仪颗粒进入方式的结构图

常规方式的优点是:在透镜的有效工作距离内,允许有一个较宽的散射腔。第二种方式,对散射腔的宽度有一定的限制,但能测量到大角度方向的散射光,有利于亚微米测定。第二种方式主要用于湿法,如果合理设计光路和散射腔,也可以用于干法。

入射光束和分散后的颗粒群的相互作用,形成不同角度有不同光强的散射图(见附录 A)。由透射

光和散射光组成的总的光强角分布 $I(\theta)$, 被一个凸透镜或者透镜系统聚焦到多元探测器上, 形成散射图。在限定的范围内, 散射图与颗粒在光束中的位置无关。连续的光强角分布 $I(\theta)$, 在多元探测器上就转变成一个不连续的光强的空间分布 $I(r)$ 。

一般假设记录到的颗粒群散射图, 与所有随机位置上, 单颗的散射图的总和是相同的。注意: 仅仅有限散射角范围内的散射光, 能被透镜收集, 才有希望被探测器接收。

通常, 探测器是由大量的光电二极管组成的。有一些仪器使用一个移动的与狭缝组合的光电二极管。光电二极管将光强度的空间分布 $I(r)$, 转变成一系列的光电流 (i_n), 随后, 电子线路将光电流放大并数字化, 转化为一组代表散射图的强度或能量的矢量 L_n , 依此表示散射图。中心单元用来测定透射光的强度。使用这个强度可以计算光学浓度(或浊度)。有些仪器有一种特殊几何形状的中心单元, 以便移动探测器或透镜进行探测器定位或再聚焦。这个探测器单元所处的位置是比较理想的, 能防止表面反射光进入光学系统。

计算机用于控制、储存和计算。计算机可以控制仪器自动运行, 存储探测器接收的信号, 运用光学模型(通常是一个矩阵模型, 它包括单位体积中粒度等级的光散射矢量, 探测器的几何形状和灵敏度的系数), 计算粒度的分布(参见附录 A 激光衍射的理论基础)。当然它也提供了有关仪器的自动操作。

由于不同生产厂家或者同一厂家不同型号的仪器的硬件和软件存在着很大的差别。具体仪器都应该有足够的确切区别这些差别的信息。在附录 B 中推荐了激光衍射仪说明书的内容。

6 操作程序

6.1 需要的条件

6.1.1 仪器的安置

仪器应安置在清洁的、电磁干扰小、机械振动低、温度波动小、不被阳光直接照射的地方。工作区域应该有良好的通风条件, 仪器最好放在刚性的光学平台上, 也可以放在刚性强的, 不会使光学系统需要经常重新调整的工作台上。

警告: 仪器有一个低功率的激光源, 它能使眼睛受到持久的伤害。不要看激光束的直射光或反射光。不要用反射面切断激光束。应遵守当地辐射器安全法规。

6.1.2 液体分散剂

折射率已知, 光学透明的各种液体都可以作为粉体的分散剂。粉体的分散液必备的条件见附录 C。

如果用某一种有机液体作为分散剂, 就必须遵守当地的健康和安全法规。当使用易蒸发的液体时, 应使用有盖的超声波浴槽, 防止浴槽上方聚集危险的蒸气, 或者由于液体蒸发, 而使温度降低, 导致折射率的变动。

6.1.3 分散用的气体

应用喷雾法进行干法分散, 通常使用压缩气体。这种气体中不能含有油、水或颗粒物。这就需要使用带干燥剂的过滤器。任何抽真空的设备, 都应该与测量区隔开, 防止它输出的热空气进入测量区域, 避免由于进气温度的变化影响颗粒流的稳定性。

6.2 样品的检验、制备、分散和浓度

6.2.1 样品的检验

用目视或显微镜观测, 估计样品的粒度范围和形状, 以及颗粒的分散情况。

如果样品中的颗粒对某一批材料有代表性, 而且分散充分, 则测得的粒度分布结果对这批材料有效。

6.2.2 样品的制备

对于干的粉体, 使用样品均分技术(如: 旋转分格), 制备具有代表性的体积合适的待测样品。如果样品很少或者是湿的粉体, 可以先混合成非常好的膏剂, 然后取出部分膏剂作为样品。膏剂的制备方法是: 分散剂一滴滴地加入粉体, 同时用抹刀混合, 如果混合物结块, 就应该增加分散剂继续混合。最好

的膏剂应像蜂蜜或牙膏那样,如果由于操作错误致使膏剂过稀,就需要重新制作。

如果样品中有些颗粒的尺度超出测定范围,应该去除超出的颗粒。可以采用筛分法去除,但应确定并记录去除的数量或百分比。

因为,对于喷雾、气溶胶和液体中的气泡,在取样进行稀释时,不改变粒度分布,几乎是不可能的。所以,只要浓度适当(见 6.2.3 和 6.2.4)就应该对它们进行直接测定。

6.2.3 样品的分散

6.2.3.1 干的粉体可以用气体或液体分散。分散程度应符合测定的目的。例如:是测定原始的颗粒,还是测定团聚以后的颗粒。

6.2.3.2 适合使用的干分散器,一般是使用压缩空气或抽真空进行分散。它是利用剪切力和颗粒与颗粒之间,颗粒与器壁之间的机械力,相结合进行分散(见图 4)。对于干分散,应注意到被测定的样品是具有代表性的样品。为了能测定较宽的粒径分布范围,而且克服颗粒数较少的粗颗粒的统计误差,被测定的样品应有足够的数量。对于干分散,被测定的应该是样品原始的完整的颗粒。应注意粒度的分布。既要做到充分地分散,又要防止弄碎原始的颗粒,通常是将干分散的结果直接与液体分散的结果进行比较,结果应该是一样的。另一个方法是改变分散能量(如原有的气体压力),监测粒度分布的变化。通常是增加分散能量,分散状况向好的方向变化,到一定能量后,粒度分布恒定不变。继续增大能量,由于颗粒被破碎而小颗粒增加。稳定不变的中点是最适合的能量值。注意:稳定不变的状况不是一定会出现的(如严重团聚或易碎的颗粒)。

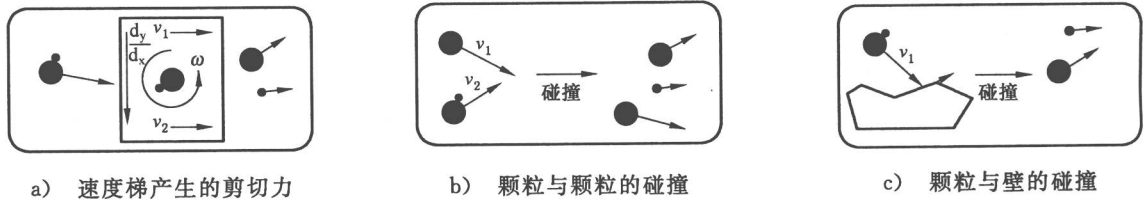


图 4 粉体干分散的过程

6.2.3.3 许多液体都可以作为分散剂。附录 C 提出一些需要具备的条件。搅拌和超声振荡都能促进液体中颗粒的分散。可以用显微镜观察检查分散的效果,也可以用激光衍射仪测定悬浮液,同时用适当的超声波振荡;如果样品充分分散,而且无破碎和溶解,测得的粒度分布应该是不变的。

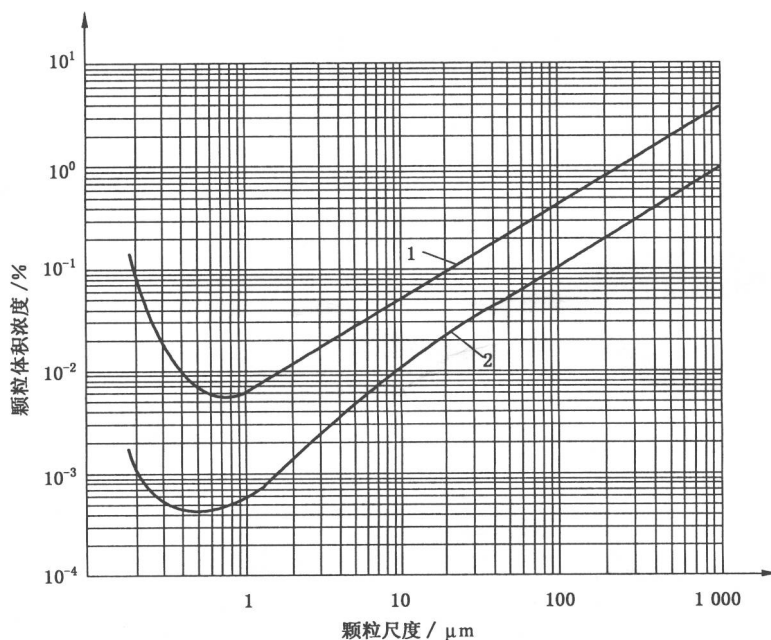
为了测定结果可靠,需要的样品最小体积,应随着粒度分布范围的变大而增加,需要有足够的数量,才能得到大颗粒准确的数据。因此,如果超出光学浓度,就应该增加悬浮样品的液体的体积。

例如,样品的粒度范围大约为 $2\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$,则需要至少 0.3 mL 的样品,需要至少 500 mL 的液体悬浮分散剂。一次测定需要的测定时间(或者是探测器读出数据),应根据测定的不确定度要求而定。

6.2.4 样品浓度

颗粒在分散剂中的浓度应不低于某一个最小的数值。对于多数仪器,为了能够得到一个可以接受的信噪比,样品的体积浓度值应不低于 5% ;同样,也应有一个浓度的上限。为了避免多重散射(光接连被多个颗粒散射),颗粒大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时,浓度值的上限约为 35% ,颗粒小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时,浓度值应小于 15% 。一般情况多重散射在较大的散射角处出现。如果没有多重散射修正,细的粉体测得数值将超过真实的数值。如果必须直接测定高浓度的试样,就应该进行多重散射修正,否则将会存在系统误差。图 5 提供了浓度的初步估计。

图 5 是一个很好的例子,它显示出最合适的颗粒浓度几乎与颗粒的粒度成比例:小的颗粒需要低的浓度。例如:散射腔中,路程长度为 2 mm 时,颗粒直径接近 $1\text{ }\mu\text{m}$,测定时需要的体积浓度近于 0.002% ;对于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒,浓度应该近于 0.2% 。根据测定结果,确定粒度分布的宽度所需要的最佳样品浓度。此外,图 5 中显示的浓度范围,还受激光束的宽度、测定区域的路程的长度、颗粒的光学性质、探测器单元的灵敏度等因素的影响。鉴于上述因素,对于任一种典型的材料,为了确定最合适的浓度范围,应该对于不同浓度的颗粒进行测定。



1——体积浓度高的界线；

2——体积浓度低的界线。

图5 路程长度2 mm(对数的横坐标和纵坐标)的对于粒度范围小的样品激光衍射分析合适的颗粒浓度的高低界线

6.3 测定

6.3.1 程序

利用激光衍射分析粒度分布的典型程序如下：

a) 调试仪器和测定空白

选择适当的粒度系列和仪器的光学部件的组合,对无颗粒的介质进行空白测定,测得的信号储存备用。在以后的样品测定过程中,样品测得的信号减去空白信号,才是样品的真正信号。

b) 分散后的样品散射图的测定

一般情况,仪器能在很短的时间内,获得大量的探测器全扫描数据,典型的是2 s扫描1 000次,用每个探测器单元的信号计算出平均值,有时还给出标准偏差,数据储存在计算机的存储器中,每个探测器单元的信号量值取决于探测的面积、光的强度和转化效率。探测器单元的坐标(尺度和位置)和透镜的焦距共同决定每个单元散射角的范围。通常这些因素都是由制造厂家设定并储存在计算机中。多数仪器也测定中心激光束的强度。分散好的样品和空白测定出的差值,体现着散射光的总和及颗粒浓度。

c) 选择合适的光学模型

常选用夫琅和费或米氏理论,有时也选用另外的近似理论对散射矩阵进行计算。使用米氏理论,应该将颗粒和介质的折射率或它们的比值输入仪器中的矩阵模型进行计算(参见附录D液体和固体的折射率)。经常用折射率的虚数部分的小的数值[近于(0.01~0.1)i]修正颗粒表面粗糙度的影响。

注:复数折射率中的虚数部分小的差异,能使颗粒分布的分析结果出现明显的差异。正常情况,要获得有据可查的结果,折射率的数值必须是有根据的。

d) 散射图变换为粒度分布

解析衍射环的步骤,就是逆变换,根据散射图计算出粒度的分布。事实上,精确度差的数据总是存在一些随机误差和系统误差,可能产生错误的粒度分布的结果,有几种数学程序经过发展,在不同仪器中得到应用。

它们包含:衍射图实测值与计算值的加权偏差(如:最小二乘法)、一些限制条件(如:颗粒的总和不能为负数),以及使粒度分布曲线平滑的偏差。可应用一个新的程序监测探测器信号的波动,引进适当

的数据加权,并且计算颗粒分布的不确定度。

6.3.2 注意事项

测定前和分析期间的任何时候都应该遵循仪器手册的有关说明,也要遵循以下注意事项:

- 接通电源之前,应确认仪器所有部件都接地良好。所有的颗粒分散和输送装置、超声浴槽、干的分散器、真空进气口和真空管道都应接地。防止由于静电放电引起有机溶剂点燃或尘埃爆炸。
- 接通电源以后,应给予足够的时间使仪器稳定。气体激光器(如 He—Ne 激光器)通常需要有半个多小时的预热时间。
- 检查仪器的状况,如果需要,应调整测定范围和透镜。通过观测探测器上的强度,确认探测器对中良好,并位于透镜的焦平面上。没有颗粒时,对于某种结构的仪器和分散设备的状态下,背景信号应该低于一个具体的临界值。否则就需要检查,必要时应清洁光学部件,以保证正常运行。
- 确认颗粒通过激光束时处于透镜的特定的工作距离之内,这样一切有关颗粒的散射光,进入透镜并聚集在焦面的探测器上(并且可以避免晕映现象)。
- 为了保证仪器的精确性和准确性,应定期用粒度分布已知的标准样品校准(见 6.4 和 6.5.2)。
- 对于湿分散,要防止分散液中存在气泡,应避免使用泡沫清洁剂。
- 对于干分散,通过观察和随后的浊度的检查,分散设备应能产生稳定的物质流。
- 对于气溶胶和喷雾,确认没有明亮光的照射或经颗粒散射进入探测器,颗粒或液珠应均匀地进入散射区。
- 如果可能,应检查光学模型(有关的折射率)对粒度分析结果的影响,特别是对于多数粒度小于 $10\ \mu\text{m}$ 的样品。

注:测量结果对折射率的依赖性很大,折射率有很小的偏离,就会使测量结果出现较大的系统误差(见附录 A 和附录 D)。

6.4 重复性

对于粒度分布的变异系数不大于 50%(或者是颗粒大小直径之比为 10:1)的样品,从一批均匀的样品中取 5 份样品,进行 5 次测定,特征粒度重复性如下:对于粒度分布的中位值(x_{50}),变异系数应小于 3%;对于粒度分布两边的值,例如 x_{10} 和 x_{90} ,变异系数应不超过 5%,对于 $10\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒,变异系数可以加倍。

6.5 准确度

6.5.1 校准

激光衍射体系是以理想的颗粒为基础的(见附录 A),所以严格的校准是无意义的。但仍需要用有效的程序验证仪器操作的正确性(见 6.5.2)。

6.5.2 确认

6.5.2.1 使用参考物质或者任何有证书的标准物质进行大家可以接受的标定。要检查整个测定程序,包括取样、样品分散、样品输送、测定、衍射环解析程序。此文件对于总的操作程序作了足够详细的叙述。

粒度分布已知的标准参照物质或有证书的物质,其球形颗粒应具有 10 个以上的粒度等级。这些标准物质需要用绝对方法确定各粒度等级的质量分数,如果可能还应该有一个确认的详细的操作程序。如果用米氏理论进行计算,应使用该物质的复数折射率的精确的数值。对于参照物质或有证书的物质进行至少 3 次独立的测定,测得中值 x_{50} 的平均值和标准偏差,平均值与标准值之差应小于 3%。则认为激光衍射的响应曲线符合标准,对于 x_{10} 和 x_{90} 平均值与标准值之差应小于 5%。

尽管使用球形的参照物比较好,然而,非球形的也可以使用。最好有证书或能说明量值来源的,并附有相应的激光衍射分析详细的操作程序。如果参照值是用激光衍射以外的方法得到的,可能产生一个大的偏差。因为不同的原理,不同的方法对颗粒的性能有不同的灵敏度。从而对同样非球形的颗粒,有可能得到不同的等效直径。

上述有证的标准物质之外,具有典型成分和特定的粒度分布的材料,如果能证明它的粒度分布是稳定的。也可以用来校准仪器,其测定结果的精确度和偏差要求,与前述的有证标准物质相同。

具有同样特性两种或更多的参照物按体积比混合,能用于检测分布值的准确度、粒度的分辨力和对细粉或粗粉的灵敏度。用于混合用的取样数量可能很少,因此从原料中正确获取有代表性的样品,比正常情况取样显得更为重要。

6.5.2.2 激光衍射仪的第二种确认方法,通常是使用合适的参照刻线。这种方法只能检查仪器的光学系统和软件的性能,不能检查样品的分散和操作。对于焦距超过 300 mm 的仪器,由于激光散斑效应,应用刻线确认是不可靠的。在确认过程中,刻线的正确应用需具备下述条件:用于测量的光束斑点应充满环形的区域。注意,应用反转付立叶变换的那些仪器,刻线应该靠近探测器,否则约束作用可能下降。如果连续至少 3 次测得的 x_{50} 的平均值与标准值之偏差小于 2%,而且对于 x_{10} 和 x_{90} 小于 3%,则认为激光衍射仪的响应曲线符合本标准的技术要求。

6.6 误差的来源和分析

6.6.1 系统的测定误差可能来源于:不合理的样品的制备,理论假设偏离微粒物质,以及仪器的不适当的操作或运行。

6.6.2 样品制备过程中的人为误差,经常是总误差中的主要部分。它是由下述原因产生的:

- 不适当的取样技术,被测定的是没有代表性的样品。对于批量巨大自由流动的物质,粒度分布范围广,又使用不适当的取样技术,这种误差尤其值得注意。这种误差也可能是由于仪器中的样品输送系统有选择性地输送造成的。例如,泵的速度过低可能导致大的颗粒在输送中沉淀。
- 不合理的分散程序(液体、分散剂、超声波),导致颗粒团未全部分散。
- 分散过程的机械力(如超声波)使颗粒破碎。
- 颗粒或雾滴在测量前或测量期间膨胀,结团,溶解或蒸发。
- 由于使用泡沫分散剂或强力的搅拌出现气泡。
- 由于分散液或气体温度的波动产生折射率的差异,例如分散液的蒸发或者有火焰存在。

6.6.3 另一个重要的来源,是对微粒物的理论假设偏离实际而产生的误差。主要有以下几种:

首先,多数真实的颗粒不符合球形的假设。非球形颗粒在不同的方位有不同的截面积,鉴于颗粒是对所有可能的方位进行测定,导致测得的粒度分布较之等效体积分布变宽,并且中值和平均值变大。

第二,颗粒的表面可能是粗糙的,不是光滑的,这就会使光在界面上发生漫散射,类似于光在颗粒内被吸收的效果。

第三,颗粒具有特殊的光学性质,例如,多孔的颗粒。它导致大量的非常细小的颗粒出现,而实际上这些小颗粒是不存在的。

最后一点,也是很重要的,可能选用的是错误的光学模型或参数。如果样品中含有大量细小的透明的颗粒,而使用夫琅和费理论,可能会计算出更大数量的细小颗粒(参见附录 A)。一般情况,即使仪器、样品质量、分散介质的体积不变,采用不正确的模型计算出的微粒浓度与实际会有很大的差别(见 6.6.6)。

6.6.4 仪器的功能或操作程序的误差列举如下:

- 颗粒的直径超出测定范围的情况[对于这种情况,可以调整测量范围(改变透镜)或去除粗糙的物质,如预先筛分];
- 样品输送进入透镜工作距离外的激光束中;
- 测定腔中的窗口或透镜污染,此时应该清除污染;
- 测定时过多地去除背景;
- 光学系统未正确校直;
- 颗粒浓度过高,产生多重散射;
- 将光的强度分布,转换成粒度分布的数学程序不适当(由仪器制造厂家控制)。

6.6.5 除以上几点,缺乏好的控制会产生随机误差,随机误差可能由下列几种原因产生:

- 测定时间或每个探测器单元输出信号的数字不足;

- 浓度过低的状态下工作；
- 仪器有缺陷，如激光强度不稳定，或者探测器单元有噪音。

6.6.6 测量过程所产生的那部分误差，可以通过如下的操作来判断：

- 对空白实验，至少测定激光束的强度 1 h，其稳定性不超过操作手册给出的界限。
- 对空白实验，观察所有探测器单元的信号：背景信号具有平滑的特征，是很小的正数或者为零。出现负数或过载(100%)表明探测器出现错误。其原因是由于电子线路故障或腔体窗口污染或透镜划伤。在固定的探测器单元上出现很强的光，经常的原因是透镜的光学表面损伤而产生的反射，以及激光束照亮了透明小容器或其他部件。
- 观察对样品反复测定的探测器的信号。计算每个单元的平均值和它们的标准偏差，并且与原先测得的所有探测器单元的信号进行比较。根据这些信号的精确度和准确度数据可以进行如下的判断：信号有大的系统误差或者为零，通常说明探测器单元存在问题，问题可能起源于电子线路、透镜或窗口的污染、未有校直、存在气泡，也可能是样品制备或者样品分散程序存在问题。还可以将光强度值变换出可以比较的数据，与不同仪器测得的光的散射图进行比较。在几何形状已知的条件下，在一定限度内可以不考虑这些仪器中的探测器的几何形状。
- 微粒的实际浓度一般可以用样品的质量和分散介质的体积计算出来。也可以使用同样的光学模型，解析衍射环，计算粒度分布的消光系数，从浊度和粒度分布计算出颗粒浓度。两个浓度如有大的差异表明光学模型不完善或者是样品处理不当。
- 比较所有的探测器单元测得和计算出的信息(与最佳拟合的粒度分布的结果比较)，大的系统误差表明：探测器单元有缺陷或光学模型不当。

6.7 分辨力和灵敏度

粒度分布的分辨力，也就是区分两种粒度之间差异的能力。灵敏度是能显示的具体尺度颗粒的最小的数量。两者受下列因素限制。

- 探测器单元的个数、位置和几何形状；
- 它们的信噪比；
- 测定的散射图的精细构造；
- 散射图对于粒度等级之间的差异；
- 微粒物的实际粒度范围；
- 光学模型是否适当；
- 衍射环解析过程中曲线的平滑处理方法。

这些因素妨碍激光衍射技术成为高分辨力的技术：每个粒度等级很小的宽度值通常不超过 1.1~2 (粒度等级高的到低的界线之比率)。用于质量控制的实际分辨力和灵敏度，应通过使用已知组合的混合物确定。

7 分析报告

分析报告应符合 ISO 9276-1 及相关标准的规定，而且为了便于不同的实验室不同的操作者重现测定结果，分析报告应包括以下内容。对于某些样品，有些条款是可以选择的。

7.1 样品

- 完备的样品标识，例如：化学类型、批号、采样地址、日期和时间；
- 采样过程的描述，例如：采样方法、样品平分的过程；
- 样品的预处理(可选)，例如：筛分的类型和条件；
- 分析的日期。

7.2 分散

分散的类型：干分散法或湿分散法。

7.2.1 对于干分散

- 分散方法特有的细节，例如：注射器的直径、初始压力；

- 进样装置的类型；
- 进样速率。

7.2.2 对于湿分散

- 分散液：标识、体积、必要时注明温度；
- 分散剂：类型和数量；
- 样品浓度；
- 使用的超声波：装置的类型、频率、功率、持续的时间，超声波停止到测定开始的时间；
- 泵的速度。

7.3 激光衍射的测定

- 仪器的型号和编号；
- 软件的版本；
- 透镜的焦距；
- 实际测定的粒度范围；
- 最近一次的调试日期；
- 最近一次的校准日期；
- 测定的日期和时间；
- 光学浓度(浊度)；
- 开始和停止状态的临界值(如果使用)；
- 有效数据的临界值(如果使用)；
- 使用的光散射模型；
- 如果应用米氏理论，复数折射率的实部和虚部；
- (可选)衍射环解析结果的拟合参数(如：对数差值、平方差值)。

7.4 分析者的标识

- 实验室的名称和地址；
- 操作人员的姓名或签名盖章。

附 录 A
(资料性附录)
激光衍射的理论基础

光与颗粒相互作用有 4 种类型：

- 1) 颗粒投影边界的衍射(夫琅和费衍射)；
- 2) 颗粒表面的反射,包括颗粒的外表面和内表面；
- 3) 从介质到颗粒和从颗粒到介质的折射；
- 4) 颗粒内部的吸收。

这些相互作用产生了干涉现象,出现了与颗粒大小、形状和光学性质相关的特征散射图。图 A.1 给出一个实例。

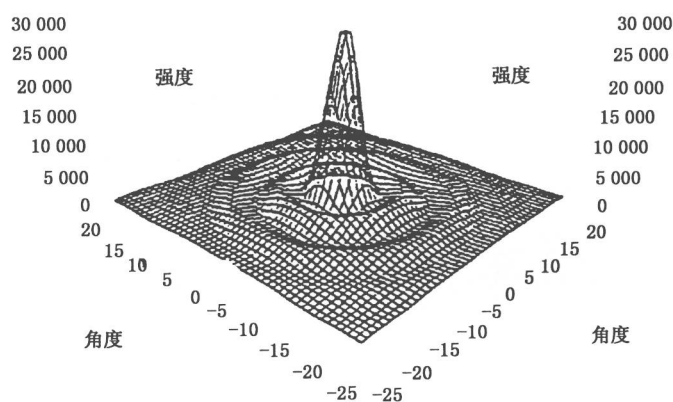


图 A.1 一个 3 μm 球形颗粒的散射光强度的角分布图[折射率(R1)1.60-0 i; 波长 633 nm]

该图清楚地显示出单个颗粒的散射图的特点：

- 最大的强度出现在正前方,随着散射角的增大,强度逐渐减小；
- 不同散射角的光强度的特征极大值和极小值也有很大的差别；
- 球形颗粒的散射图是环对称的。

这些特点是应用激光衍射技术测定粒度分布的基础。

如果下列条件成立,这种单个颗粒散射可以扩展到颗粒群。

- 1) 每个颗粒都是独立的散射实体。也就是没有明显的多重散射,这意味着颗粒浓度较低。
- 2) 不同颗粒的散射光之间不存在干涉现象。如果所有颗粒能随机移动,互不干扰,并且散射图是多次采集得到的,能满足这一条件。

通过激光衍射图解析颗粒的粒度分布主要有两个步骤:首先要建立均匀颗粒散射光的数学模型。第二是角分布的衍射图对应粒度分布的变换。

单个球型颗粒非偏振散射光强度可用式(A.1)表示：

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2 a^2} \{ [s_1(\theta)]^2 + [s_2(\theta)]^2 \} \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

$I(\theta)$ ——以 θ 角为变量的总散射光强度函数；

I_0 ——入射光的强度；

k ——光的波数, $k=2\pi/\lambda$ ；

λ ——入射光在空气中的波长；

a ——散射点到探测器的距离。