

Coulter Multisizer3 粒度分析仪测试研究

江发伟 张志亮 程宏飞 姬景超 刘钦甫

(中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 使用 Coulter Multisizer3 粒度分析仪对不同粒径的聚丙烯微球标准物质进行粒径测量, 得到小孔管流速基本相等、相同的体积下脉冲数和粒径呈负相关的关系、标准样品中粒度越大分布越广等结论和相关分析报告。并从实例和理论两方面对分析报告中各项内容和参数做了详尽分析, 为库尔特粒度分析仪使用者和研究人员提供有益参考。

关键词: 电阻法; 库尔特粒径分析仪; CoulterMultisizer3; 粒度

中图分类号: TH724

文献标识码: A

Test study of the Coulter Multisizer3 particle - size analyzer

JIANG Fa - wei , ZHANG Zhi - liang , CHENG Hong - fei , JI Jing - chao , LIU Qin - fu

(School of Geoscience and Surveying Engineering , China University of Mining and Technology , Beijing 100083 , China)

Abstract: A conclusion and analysis report were got from this article , in which indicated that the flow rate of the micro pore tube are mostly equal , pulse number is in negative correlation relationship to grain diameter under the same volume , the larger the grain diameter in standard sample , the more widely it distributed through doing test on polystyrene microsphere standard material occupied different grain diameters. Besides , in this article , all the contents and parameters were given detailed analysis from the following two aspects: example and theory. Therefore , this article has provided reference for Coulter Multisizer 3particle - size analyzer user and researcher.

Key words: coulter principle; Coulter Multisizer3; particlesize

库尔特粒度分析仪是一种粒度测试仪器, 现已被广泛应用于医学、化工、材料等领域, 该仪器具有准确度高, 重复性好等优点。在使用过程中发现对分析报告中的部分数据和相关测试规律需要深入理解。而国内外很少见相关研究报告, 本文通过实例对其进行阐述并指出其中规律, 为后续研究人员提供有益参考。

1 库尔特原理

库尔特法, 又叫电阻法^[1], 是一种让被测颗粒通过一个带有正负极的小孔, 引起小孔周围电阻的变化, 最终把颗粒体积转化为电信号的测试方法。电阻变化与颗粒体积的关系为^[2]:

$$\Delta R = \frac{\rho_f v_p}{A^2} \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \frac{1}{\left[1 - \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \frac{a}{A} \right]} \quad (1)$$

式中 ΔR 为颗粒通过小孔时引起的电阻变; ρ_s 和 ρ_f 分别是微粒和电解液的电阻; a 是微粒横断面; A 是小孔横断面; V_p 是微粒体积。

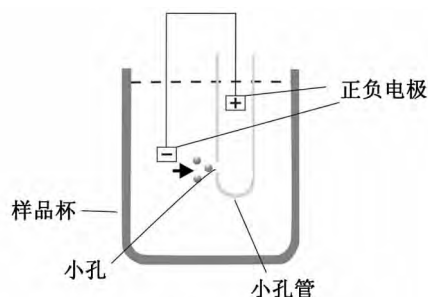


图1 库尔特原理示意图

Fig.1 Simplified schematic of Coulter Multisizer3

库尔特法数学模型确定, 是将所有颗粒等效为同体积的标准球形颗粒, 以标准球形颗粒的粒径表示被测颗粒的粒径。从而得到被测颗粒的粒

径公式为:

$$d = \left(\frac{6\Delta R A^2 \left[1 - \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \frac{a}{A} \right]}{\pi \rho_f \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)} \right)^{1/3} \quad (2)$$

式中 d 为颗粒粒径; ΔR 为颗粒通过小孔时引起的电阻变化; ρ_s 和 ρ_f 分别是微粒和电解液的电阻率; a 是微粒横断面积; A 是小孔横断面积; V_p 是微粒体积。

2 实验测试实例

2.1 实验器材

实验试剂: 经 $0.2 \mu\text{m}$ 定量滤纸过滤的 0.9% NaCl 溶液。 $7, 9, 12, 14, 16.3 \mu\text{m}$ 粒径聚苯乙烯标准微粒由核工业北京化工冶金研究院提供, 所提供标准样品符合国标 GBW(E)。

实验仪器: 美国贝克曼库尔特有限公司生产的 Coulter Multisizer 3 粒径分析仪(美国原装), $50 \mu\text{m}$ 专配小孔管。

仪器设置: Kd 值为 66.837, 门槛(counting threshold) 为 $5 \mu\text{m}$ 。

2.2 实验结果

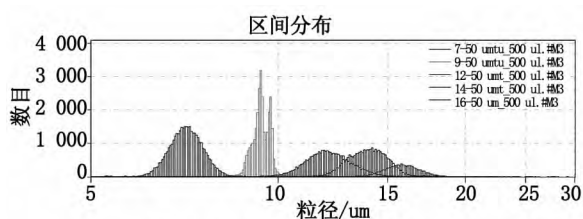


图2 测试样品粒径区间分布图

Fig. 2 Differential number of particle diameter

实验结果可以以充满(fill) 轮廓(outline) 阶梯(step) 曲线(curve) 散点(dots) 等形式显示。如果颗粒粒级较窄可以分别对 x, y 轴进行对数处理($\log x$ axis 或 $\log y$ axis) 使显示效果易于观察。

3 实验报告解析

Coulter Multisizer 3 实验报告分为两页, 以 $7 \mu\text{m}$ 标准样品测试结果为例, 第一页有文件名、组号、样品号等信息, 这些是操作人员在开始实验操作前输入以便数据整理分类时区分。通道数、电解液、控制模式、电流和增益、小孔管类型、脉冲总数等仪器会根据实际情况自动辨别。

电解液(Electrolyte) 的选择对实验主要有两

方面影响。电解液中杂质小颗粒的数目影响库尔特计的计数、平均粒径、中值粒径甚至脉冲高度和宽度。虽然实验中可以通过设置减去背景来降低影响, 但实际操作中发现多次测量的背景值并不完全相等。当测试浓度较大时, 对实验结果影响极小, 背景颗粒可以忽略; 当测试浓度较小时, 背景颗粒就可能影响测试结果, 由于电解液中颗粒粒径一般较小, 所以会使测试结果偏小。

电解液的导电率影响仪器的校验值(Kd)。相同温度下, 电解液的导电性和电解液浓度成正比^[3], 通过实验比较不同浓度电解液的 Kd 值, 发现 0.9% NaCl 溶液和仪器原配电解液 ISOTON II 的 Kd 值最接近。

控制模式(Control Mode) 是操作者根据被测样品和测试目的选择。有数目控制、体积控制、时间控制和手动控制四种模式。①数目控制, 不同型号的库尔特计可以达到几万到几十万。一般认为测试数目几万为宜, 数量太少, 不具有普遍代表性, 颗粒太多会增加测试成本。当测试颗粒数目达到设定值时, 仪器就会自动停止检测, 但由于单位时间进入颗粒数较多, 而仪器有一定的滞后性, 实际操作中仪器停止操作的数目并不完全等于设定值, 通常会略大于设定值。②体积控制, 设定一个体积值, 当小孔吸入悬浮液的体积达到设定值时, 仪器会自动停止。设定值主要有 $50, 100, 500, 1000$ 和 2000 ul 五个值可供选择, 同时支持手动输入相应值。体积选择和悬浮液的浓度有很大关系, 当浓度很大时, 一般选择小体积值, 反之选择大体积值。时间控制(Time), 可以设置测试的时间, 当测试浓度较大, 被测颗粒粒径较小时, 可以设置较小的时间值, 反之应该设置较大的时间值。手动控制, 实验启动和结束由操作人员手动控制, 需有一定经验的操作人员。Coulter Multisizer 3 对悬浮液浓度有一定要求, 浓度过大或过小都会对测试结果有一定影响, 大于 10% 将大大加大重合和异常的可能性并容易出现阻塞小孔管的情况, 浓度过小(小于 1%) 将大大延长测试时间。

电流和增益(Aperture Current) 可以通过自动获取和手动输入。电流设置过大可能破坏样品, 特别是检测细胞时电流设置小一些可以保护细胞的完整性。默认电流和增益值相乘为 3200 。电流值默认为负, 正负表示电流的方向, 对于没有极性的样品, 电流的方向不会影响测试结果。设置较大的电流值, 同等颗粒引起的电压变化将变大,

这时通常辅以小的增益值,减小脉冲放大倍数。反之亦然。

重合校正(coincidence corrected) 是仪器应对多个颗粒同时进入小孔管的感应区域或者进入异常进行的校正,其原理是报告中的一个难点。在小孔管孔口附近存在一个感应区域,颗粒只有通过这个区域的时候才能改变电解液的导电性并被仪器捕捉到。最理想的情况是颗粒一个接着一个通过,但实际上可能出现多个颗粒同时通过这个区域,这就会使多个颗粒共同产生一个大的脉冲波,甚至小于测试下限的小颗粒也可以共同产生一个脉冲波。同时颗粒在进入感应区域的时候也可能发生水平或者垂直翻转产生异常现象,这些都不利于颗粒计数。测试值将小于真实值,粒径也趋于更大的尺寸。国外有关专家 Marcel Dekker^[4] 根据泊松分布的特点推导出真实颗粒值和观察值公式。

$$n = \left(\frac{\Delta v}{z} \right) [1 - \exp(-\frac{z}{\Delta v} N)] \quad (3)$$

式中 n 为观察; N 为真实; Δv 为悬浮液体; z 为感应区体积。

通过上公式对通过颗粒进行校正,得到报告中的校正百分数并给出校正颗粒数目。同时避免出现双峰、异常峰等波型。

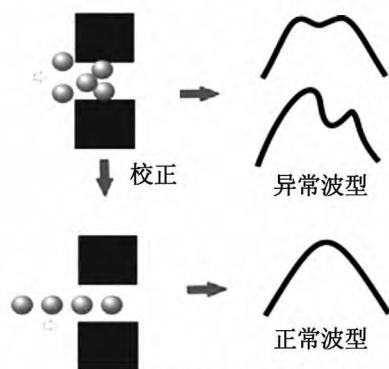


图3 重合校正示意图

Fig.3 Simplified schematic of coincidence corrected

报告第一页最下方是一张粒径区间分布图,如图 4。从图中可以直观的看出各粒径的分布情况及所占比例。粒径区间分布图是报告中最重要的一部分,波峰对应粒径值为峰值粒径 (Mode),一般中值粒径 D_{50} 分布在波峰附近。平均粒径受整体粒径的影响,可能在波峰左侧也可能在波峰右侧。粒径图 x 轴最小坐标主要有两种来源。一种是通过仪器对小孔管和环境噪声测试,得到一个计数的最小粒径。另一种是人为设

定,适用于样品中小颗粒较多,但需要测试的是较大颗粒的粒径的情况。

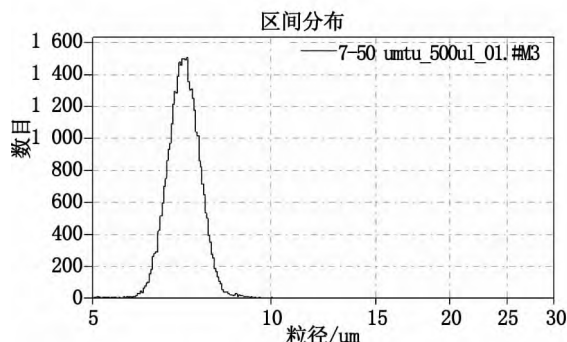


图4 粒径区间分布图

Fig.4 Distribution curve of particle diameter

第二页有数目、平均粒径、中值粒径、 SD 、 CV 和 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 等。

数目和第一页的 σ 数值相等,但和脉冲数并不相等。脉冲数经过数字技术校正后得到 σ 数目。重合百分数是 σ 值和脉冲数值的差值与 σ 的比值,表达的意思是校正的数占总数目的百分比。

平均粒径和中值粒径 (D_{50}) 分别是所有下限颗粒和上限颗粒粒径的平均值和中值,为了防止电解液背景颗粒影响实验数据,一般需要去除背景颗粒。 D_{10} 表示 10% 的颗粒小于这个粒径, D_{90} 表示 90% 的颗粒小于这一粒径。同时 D_{10} 和 D_{90} 也叫边界粒径,两者组合成一个区间 (D_{10} , D_{90}) 可以表示粒度分布的宽度。 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 作为测试仪器最基本的三个参数,可以区分仪器的准确性和重复性。国际标准规定,对分布宽度小于 10 的样品,如果 D_{50} 的相对重复误差小于 3%, D_{10} 、 D_{90} 相对重复误差小于 5%,则认为仪器合格;对于小于 10 μm 的样品相对重负误差率可等于上述值的两倍。

SD 表示标准偏差^[5-6],指样品分布相对于平均粒径的偏差程度。标准偏差是统计学角度定义的单位, SD 越大偏移平均粒径的程度越大,粒度分布越宽。标准偏差的公式为:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (4)$$

CV 表示离散系数,也叫变异系数,是指标准偏差与平均粒径的百分比。离散系数反映的是单位均值的离散程度,常用两个总体均值不等的离散程度的比较,数值越大表示样品的粒径分布越宽。

表1 实验数据表

Tab.1 The data of experiment

粒径/ μm	体积/ μl	时间/s	脉冲数	平均粒径/ μm	D_{50} / μm	峰值粒径/ μm	SD	CV
7	500	50.75	37 714	7.142	7.124	7.129	0.485	6.80
9	500	50.47	29 793	9.402	9.397	9.389	0.589	6.26
12	500	50.54	26 599	11.99	11.990	11.850	1.461	12.2
14	500	50.51	26 060	13.80	13.940	14.180	1.762	12.8
16.3	500	50.43	10 460	15.03	15.680	15.790	2.760	18.4

实验中数据如表1,绘制粒径、平均粒径、 D_{50} 和峰值粒径关系图如图5,平均粒径与SD的关系如图6,脉冲数与粒径的关系如图7。

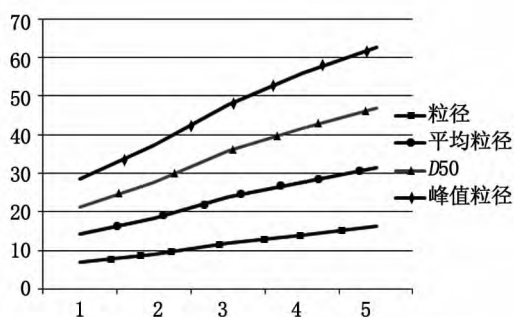
图5 粒径、平均粒径、 D_{50} 和峰值粒径趋势图

Fig.5 The trend of particle diameter, mean, median and mode

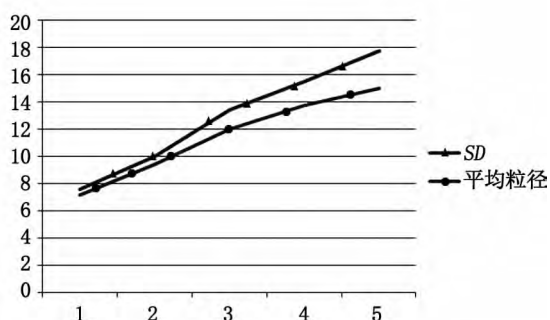


图6 平均粒径与SD趋势图

Fig.6 The trend of mean and SD

从表1可知采用相同的体积控制模式,测试时间基本相等,即流速相等。相同的体积下脉冲数和粒径有负相关的关系,说明同体积电解液中粗颗粒数目含量少于细颗粒。其原因有两方面,一方面粗颗粒标样浓度小于细颗粒,加入电解液中的标样悬浮液体积大致相等,所以粗颗粒少于细颗粒。另一方面粗颗粒体积大于细颗粒在进入小孔管时,相互的挤压力大于细颗粒,导致粗颗粒相对细颗粒来说更难进入小孔管。而粒径与平均粒径、中值粒径、峰值粒径并不相等,原因是使用的测试仪器不同,原理有差异,但之间相差很小。由图5可知粒径、平均粒径、 D_{50} 、峰值粒径之间的

变化趋势完全一致,呈正相关关系,说明仪器具有可比性。由图6可知,随着平均粒径的增加,SD也逐渐增加。可知此系列样品,大颗粒的区间分布比小颗粒的区间分布更广。

4 结论

1) 采用相同的体积控制模式,测试时间基本相等,即小孔管口的流速相等。

2) 相同的体积下脉冲数和粒径有负相关的关系,样品中粗粒度的颗粒数浓度小于细颗粒。

3) 平均粒径、中值粒径和峰值粒径与样品标记粒径是正相关的关系,库尔特由于原理和其他测试仪器测得值有较小差距,但可比性和重复性好。

4) 样品粒径越大,SD也越大,相对于平均粒径,粒度分布区间越大。

参考文献:

- [1] 陈卫. 库尔特原理诞生与发展的历程—纪念库尔特原理发明50周年[J]. 中国粉体工业, 2009(2): 1-7.
- [2] 杨昱, 高玉成. WJ-1型智能微粒检测仪和库尔特计数仪计数原理的研究[J]. 电子测量技术, 1997(1): 45-48.
- [3] 张奇. 库尔特微粒分析仪颗粒测试方法的探讨[J]. 分析测试学报, 1994, 13(4): 42-44.
- [4] LINES R W. The electrical sensing zone method: the Coulter principle[M]. New York: Marcel Dekker, 1996.
- [5] FROST J, KELLER K, LOWE J, et al. A note on interval estimation of the standard deviation of a gamma population with applications to statistical quality control[J]. Applied Mathematical Modelling, 2013, 37(4): 2580-2587.
- [6] 徐博会, 丁述理. 变差系数法在伊/蒙混层矿物混层有序性判断中的应用[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2009(2): 59-61.
- [7] 程祖锋, 张永永, 王合玲. 邯郸市市场地土的腐蚀性评价研究[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2008, 25(3): 12-14.

(责任编辑 王利君)