

什么叫颗粒?

颗粒其实就是微小的物体，是组成粉体的能独立存在的基本单元。这个问题似乎很简单，但是要真正了解各种粒度测试技术所得出的测试结果，明确颗粒的定义又是十分重要的。各种颗粒的复杂形状使得粒度分析比原本想象的要复杂得多。

粒度测试复杂的原因

比如，我们用一把直尺量一个火柴盒的尺寸，你可以回答说这个火柴盒的尺寸是 $20 \times 10 \times 5 \text{mm}$ 。但你不能说这个火柴盒是 20mm 或 10mm 或 5mm ，因为这些只是它大小尺寸的一部分。可见，用单一的数值去描述一个三维的火柴盒的大小是不可能的。同样，对于一粒砂子或其它颗粒，由于其形状极其复杂，要描述他们的大小就更为困难了。比如对一个质保经理来说，想用一个数值来描述产品颗粒的大小及其变化情况，那么他就需要了解粉体经过一个处理过程后平均粒度是增大了还是减小了，了解这些有助于正确进行粒度测试工作。那么，怎样仅用一个数值描述一个三维颗粒的大小？这是粒度测试所面临的基本问题。

等效球体

只有一种形状的颗粒可以用一个数值来描述它的大小，那就是球型颗粒。如果我们说有一个 50μ 的球体，仅此就可以确切地知道它的大小了。但对于其它形状的物体甚至立方体来说，就不能这样说了。对立方体来说， 50μ 可能仅指该立方体的一个边长度。对复杂形状的物体，也有很多特性可用一个数值来表示。如重量、体积、表面积等，这些都是表示一个物体大小的唯一的数值。如果我们有一种方法可测得火柴盒重量的话，我们就可以公式

(1) 把这一重量转化为一球体的重量。

$$\text{重量} = 4/3\pi \times r^3 \times \rho \text{ ----- (1)}$$

由公式(1)可以计算出一个唯一的数(2r)作为与火柴盒等重的球体的直径，用这个直径来代表火柴盒的大小，这就是等效球体理论。也就是说，我们测量出粒子的某种特性并根据这种特性转换成相应的球体，就可以用一个唯一的数字(球体的直径)来描述该粒子的大小了。这使我们无须用三个或更多的数值去描述一个三维粒子的大小，尽管这种描述虽然较为准确，但对于达到一些管理的目的而言是不方便的。我们可以看到用等效法描述描述粒子的大小会产生了一些有趣的结果，就是结果依赖于物体的形状，见图 2 中圆柱的等效球体。如果此圆柱改变形状或大小，则体积/重量将发生变化，我们至少可以根据等效球体模型来判断出此圆柱是变大了还是变小了等。

假设有一直径 $D_1=20 \mu\text{m}$ (半径 $r=10 \mu\text{m}$)，高为 $100 \mu\text{m}$ 的圆柱体。由此存在一个与该圆柱体体积相等球体的直径 D_2 。我们可以这样计算这一直径(D_2):



圆柱体积 $V_1 = \pi \times r^2 \times h = 1000\pi (\mu\text{m}^3)$ ----- (2)

球体体积 $V_2 = 4/3\pi \times X^3$ ----- (3)

在这里 X 表示等体积半径。因为圆柱体积 $V_1 =$ 球体体积 V_2 ，所以

$$X = \sqrt[3]{\frac{3V_2}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \times 1000\pi}{4\pi}} = \sqrt[3]{7500} = 19.5\mu\text{m} \quad \text{----- (4)}$$

这样等效球体的直径 $D_2 = 2X = 2 \times 19.5 = 39\mu\text{m}$ 。就是说，一个高 $100\mu\text{m}$ ，直径 $20\mu\text{m}$ 的圆柱的等效球体直径大约为 $40\mu\text{m}$ 。下面的表格列出了

各种比率的圆柱体的等效球径。	圆柱尺寸		比率	等效球径
	高度	底面直径		
最后一行表示大的圆盘状的粘土粒子，其直径为 $20\mu\text{m}$ ，但由于厚度仅为 $0.2\mu\text{m}$ 。一般来说，对其厚度不予考虑。在测粒子体积的仪器上我们得到的结果约为 $5\mu\text{m}$ 。由此可见不同的方法将产生截然不同的结果。另外还得注意，所有这些圆柱对于筛子来说都表现出相同的尺寸(体积)，如果说 $25\mu\text{m}$ ，则应表述为：“所有物质小于 $25\mu\text{m}$ ”。而对于激光衍射来说，这些圆柱则被看作为不同的，因为它们具有不同的值。	20	20	1:1	22.9
	40	20	2:1	28.8
	100	20	5:1	39.1
	200	20	10:1	49.3
	400	20	20:1	62.1
	10	20	1:2	18.2
	4	20	1:5	13.4
	2	20	1:10	10.6

不同测试方法对结果的影响

如果我们在显微镜下观察一些颗粒的时候，我们可清楚地看到此颗粒的二维投影，并且我们可以通过测量很多颗粒的直径来表示它们的大小。如果采用了一个颗粒的最大长度作为该颗粒的直径，则我们确实可以说此颗粒是有着最大直径的球体。同样，如果我们采用最小直径或其它某种量如 Feret 直径，则我们就会得到关于颗粒体积的另一个结果。因此我们必须意识到，不同的表征方法将会测量一个颗粒的不同的特性（如最大长度，最小长度，体积，表面积等），而与另一种测量尺寸的方法得出的结果不同。图 3 列出了对于一个单个的砂粒粒子，可能存在的不同的结果。每一种方法都是正确的，差别仅在于测量的是该颗粒其中的某一特性。这就好像你我测量同一个火柴盒，你测量的是其长度，而我则测其宽度一样，

从而得到不同的结果。由此可见，只有使用相同的测量方法，我们才可能严肃认真地比较粉体的粒度，这也意味着对于像砂粒一样的颗粒，不能作为粒度标准。作为粒度标准的物质必须是球状的，以便于各种方法之间的比较。然而我们可以应用一种粒度标准，这一标准使用特殊的方法，这使得应用同一种方法的仪器之间可以相互比较。

D[4,3]参数的物理意义

设有直径分别为 1、2、3 的三个球体，这三个球体的平均尺寸是多少？我们只须稍微考虑一下就可以说是 2。这是我们把所有的直径相加并除以颗粒数量（n=3）得到的。在下式中，因为有颗粒的数量出现，所以更确切的说该平均值应叫做长度平均值。

$$\sum d = 1 + 2 + 3 = 6 \quad \text{平均值} = \frac{\sum d}{n} = \frac{1+2+3}{3} = 2 \quad \text{----- (5)}$$

在数学中，这样的数值通常称为 D[1,0]，因为在等式上方的直径各项是 d^1 的幂，且在等式下方，没有直径项(d^0)。

假设我是一名催化剂工程师，我想根据表面积来比较这些球体，因为表面积越大，催化剂作用就越大。一个球体的表面积是 $4\pi r^2$ 。因此，要根据表面积来比较，我们必须平方直径，而后被颗粒数量除，再开平方得到一个与面积有关的平均直径：

$$\sqrt{\frac{\sum d^2}{n}} = \sqrt{\frac{1^2 + 2^2 + 3^2}{3}} = 2.16 \quad \text{----- (6)}$$

这是一个数量-表面积平均值，它是将直径的平方相加后除以颗粒数量得到的，因此在数学中这样的数值被称为 D[2,0]，即分子是直径各项的平方和 $\sum d^2$ ，分母无直径项(d^0)。

如果我是一名化学工程师，我想根据重量来比较各球体。记得球体的重量是：

$$W = 4/3\pi r^3 \times \rho \quad \text{----- (7)}$$

由式(7)可知，要得到与重量有关的平均径，必须用直径的立方除以颗粒数后再开立方。这是一个数量—体积或数量/重量平均值，它是将直径的立方相加后除以颗粒数量得到的，即分子是直径各项的立方和 $\sum d^3$ ，分母为颗粒的数量，无直径项(d^0)。在数学术语中这被称为 D[3,0]。

$$D[3,0] = \sqrt[3]{\frac{\sum d^3}{n}} = \sqrt[3]{\frac{1^3 + 2^3 + 3^3}{3}} = 2.29 \quad \text{----- (8)}$$

对于这些简单的平均值 D[1,0]，D[2,0]，D[3,0]，主要的问题是颗粒的数量是为公式所固有的，这就需求出大量的颗粒的数量。通过简单的计算可以知道，在 1 克密度位 2.5 的二氧化硅粉体中，假设颗粒尺寸都是 1 μ ，将会有大约 760 \times 10⁹ 颗粒存在。如此巨大数量的

颗粒数是无法准确测量的，所以无法用上述方法计算颗粒的各种平均径。因此引入动量平均的概念，两个最重要的动量平均径如下：

- D[3,2]—表面积动量平均径。
- D[4,3]—体积或质量动量平均径。

这些平均径与惯性矩（惯性动量）相似，且在直径中引入另一个线性项（也就是说表面积与 d^3 ，体积及质量与 d^4 有如下关系：

$$D[4,3] = \frac{\sum d^4}{\sum d^3} = \frac{1^4 + 2^4 + 3^4}{1^3 + 2^3 + 3^3} = 2.72 \text{-----(9)}$$

$$D[3,2] = \frac{\sum d^3}{\sum d^2} = \frac{1^3 + 2^3 + 3^3}{1^2 + 2^2 + 3^2} = 2.57 \text{-----(10)}$$

上述这些公式表明，(表面积或体积/质量的)分布围着频率的中点旋转。它们实际上是相应分布的重心。此种计算方法的优点是显而易见的：公式中不包含颗粒的数量，因此在不知晓相关颗粒数量的情况下，可以计算平均值及其分布。激光衍射最初计算了围绕着体积项为基础分布，这也是 D[4, 3] 以显著的方式报告的原因。

不同的技术提供了不同的手段

如果我们用电子显微镜测量粒子，这就像我们用十字线来量直径，把这些直径相加后被粒子数量除，得到一个平均结果。我们可以看到，用这种方法我们得到 D[1, 0]，即长度平均值；如果我们得到颗粒的平面图像，通过测量每一颗粒的面积并将它们累加后除以颗粒数量，我们得到 D[2, 0]，即面积平均径；如果采用一种比如电子区域感应的方法，我们就可以测量每一颗粒的体积，将所有颗粒的体积累加后除以颗粒的数量，我们得到 D[3, 0]，即体积平均径。用激光法可以得到 D[4, 3]，也叫体积平均径。如果粉体密度是恒定的，体积平均径与重量平均径是一致的。由于不同的粒度测试技术都是对粒子不同特性的测量，所以每一种技术都很会产生一个不同的平均径而且它们都是正确的。这就难免给人造成误解盒困惑。假设 3 个球体其直径分别为 1, 2, 3 个单位，那么不同方法计算出的平均径就大不相同：

$$X_{nd}=D[1,0] = \frac{1+2+3}{3} = 2 \text{-----(11)}$$

$$X_{ns}=D[2,0] = \sqrt{\frac{1+4+9}{3}} = 2.16 \text{-----(12)}$$

$$X_{nw}=D[3,0] = \sqrt[3]{\frac{1+8+27}{3}} = 2.29 \text{-----(13)}$$

$$X_{ns}=D[2,1] = \frac{1+4+9}{1+2+3} = 2.33 \text{-----(14)}$$

$$X_{nw}=D[3,1] = \sqrt{\frac{1+8+27}{1+4+9}} = 2.45 \text{-----(15)}$$

$$X_{nw}=D[3,2] = \frac{1+8+27}{1+4+9} = 2.57 \text{-----(16)}$$

$$X_{nm}=D[4,3] = \frac{1+16+81}{1+8+27} = 2.72 \text{-----(17)}$$

数量及体积分布

1991年10月13日发表在《新科学家》杂志中发表的一篇文章称，在太空中有大量人造物体围着地球转，科学家们在定期的追踪它们的时候，把它们按大小分成几组，见表2。如果我们观察一下表2中的第三列，我们可正确地推断出在所有的颗粒中，99.3%是极其的小，这是

尺寸(cm)	数量	数量百分数	重量百分数
10-1000	7000	0.2	99.96
1-10	17500	0.5	0.03
0.1-1	3500000	99.3	0.01
合计	3524500	100	100

表2 颗粒大小数量与分布的影响

以数量为基础计算的百分数。但是，如果我们观察第四列，一个以重量为基础计算的百分数，我们就会得出另一个结论：实际上所有的物体都介于10-1000cm之间。可见数量与重量(体积)分布是大不相同的，我们采用不同的分布就会得出不同的结论，而这些分布都是正确的，只是以不同的方法来观察数据罢了。举个例子，假设我们在做一件太空服，我们可以说抵御7000个大的物体的袭击是很容易的，它可应付所有这种袭击的99.96%。但对于太空服更为重要的是应抵御在数量上占99.3%的小颗粒的袭击！如果我们用计算器计算以上分布的平均值，我们会发现数量平均直径约为1.6cm而质量平均直径为50cm，可见两种不同的计算方法的差别很大。

数量，长度，体积平均径之间的转换

如果我们用电子显微镜测量颗粒，我们从前面的讨论知可以得到D[1, 0]或叫做数量—长度平均径。如果我们确实需要质量或体积平均径，则我们必须将数量平均值转化成为质量平均值。以数学的角度来看，这是容易且可行的，但让我们来观察一下这种转换的结果。

假设我们的电子显微镜测量数量平均径时的误差为±3%，当我们把数量平均径转换成质量平均径时，由于质量是直径的立方函数，则最终质量平均径的误差为±27%。

但是如果我们对激光衍射那样来计算质量或体积分布，则情况就不同了。对于被测量的在悬浮液中重复循环的稳定的样品，我们得出±0.5%重复性误差的体积平均径。如果我们将它转换为数量平均，则数量的平均径误差是0.5%的立方根，小于1.0%。在实际应用中，这意味着如果我们用电子显微镜且我们真正想得到的是体积或质量分布，则忽略或丢失1个10u粒子的影响与忽略或丢失1000个1u粒子的影响相同。由此我们必须意识到这一转换的巨大的危险。在Malvern Sizers这种型号的仪器中，DOS系统与Windows软件都可计算其它导出的直径，但我们必须在怎样解释这些导出的直径方面很谨慎。依据以下的等式（Hatch-Choate转换）（参考7），不同的平均值可互相转换。（计算方法略）

测量粒径与导出粒径

我们已看到，Malvern激光衍射技术是分析光能数据来得出颗粒体积分布（对于弗朗和费理论，投影面积分布是假定的）。这一体积分布就像以上所列的那样可转换成任何一个数量或长度直径。

但是在任何一个分析方法中，我们必须意识到这种转换的结果（见上一段“数量，长度，体积/质量平均数之间的转换”）哪个平均径是由仪器实际测量的，哪些是由测量值导出的。相对于导出的直径，我们应更相信所测直径。实际上，在一些实例中，完全依靠导出数据是很危险的。例如，Malvern激光粒度仪以m²/cc或m²/kg的形式给出了比表面积。但对于该值我们不能太当真。如果我们确实需要得到物质的比表面积，那么我们就应该用直接测量比表面积的具体的方法，如B.E.T法等去直接测量。

我们用哪个数？

每一个不同的粒度测量方法都是测量粒子的一个不同的特性(大小)。我们可以根据多种不同的方法得到不同的平均结果(如D[4,3]，D[3,2]等)，那么我们应该用什么数字呢？让我们举一个简单的例子，两个直径分别为1和10的球体，对冶金行业，如果我们计算简单的数字平均直径，我们得到的结果是：D(1,0)=(1+10)/2=5.5。但是如果我们感兴趣的是物质的质量，我们知道，质量是直径的三次函数，我们就发现直径为1的球体的质量为1，直径为10的球体的质量为1000。也就是说，大一些的球体占系统总质量的1000/1001。在冶金上我们可以丢掉粒径为1的球体，这样我们只会损失总质量的0.1%。因此简单的数字平均不能精确的反映系统的质量，用D[4,3]能更好地反映颗粒地平均质量。

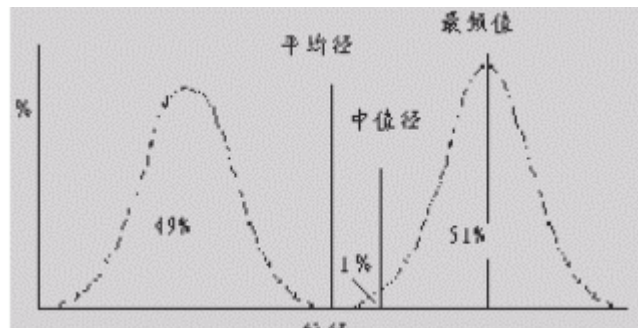
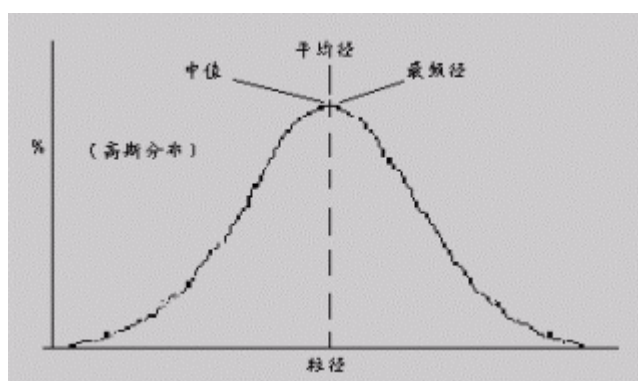
在我们上述的两个球体例子中，质量或体积动量平均径计算如下：

$$D(4,3) = \frac{1^4 + 10^4}{1^3 + 10^3} = 9.991$$

该值能比较充分地表示系统的质量更多的存在哪里，这对一些行业非常重要。但是对于一间制造大规模集成电路的洁净的屋子来说，颗粒的数量或浓度就是最重要的了，一个颗粒落在硅片上，就将会产生一个疵点。这时我们就要采用一种方法直接测量粒子的数量或浓度。从本质上说，这是颗粒计数与测量颗粒大小之间的区别。对于颗粒计数来说，我们记录下每一个颗粒并且点出数量就可以了，颗粒的大小不太重要；对于测量颗粒大小来说，颗粒的大小或分布是我们关心的，颗粒的绝对数量并不重要。

平均径、中值粒径、最频值 — 基本统计

定义这三个术语是很重要的，它们在统计及粒度分析中常常被用到。



平均径：这是表示颗粒平均大小的数据。有很多不同的平均值的算法，如 $D[4, 3]$ 等。

中值：也叫中位径或 D_{50} ，这是一个表示粒度大小的典型值，该值准确地将总体划分为二等份，也就是说有 50% 的颗粒超过此值，有 50% 的颗粒低于此值。

最频值：这是频率分布的最通用的值，也就是说频率曲线的最高点。设想这是一般的分布或高斯分布。则平均值，中值和最频值将恰好处在同一位置，如图 4。但是，如果这种分布是如图 5 所示的双峰分布。则平均直径几乎恰恰在这两个峰的中间。实际上并不存在具有该粒度的颗粒。中值直径将位于偏向两个分布中的较高的那个分布 1%，因为这是把分布精确地分成二等份的点。最频值将位于较高曲线的顶部。由此可见，平均值、中值和最频值有时是相同的，有时是不同的，这取决于样品的粒度分布的形态。注意，在 Malvern 分析表中：

- $D[4,3]$ 是体积或质量动量平均值。
- $D[V,0.5]$ 是体积(v)中值直径，有时表示为 D_{50} 或 $D_{0.5}$
- $D[3,2]$ 是表面积动量平均值。

测量方法

从以前几段中我们看到，每一种测量技术都将得到不同的结果，因为它测量该颗粒的不同方面。我们现在讨论当前应用的几种不同测量方法的相对的优缺点。

筛分法

这是一种古老的方法，其优点是成本低，使用容易等。T.艾伦在《颗粒大小测定》一书中讨论了重复筛分方面的困难，对于很多用户来说筛分法的主要缺点如下：

- 不能测量射流或乳浊液；
- 对小于 400 目(38 μ)的干粉很难测量。
- 测量时间越长，得到的结果就越小，这是因为颗粒不断调整他们自己来通过筛孔，所以要得到一致的结果，必须使测量次数及操作方法标准化。
- 筛分法是依赖于测量颗粒的次最小尺寸的，无法得到一个真正的重量分布。在测量杆状物质时这会导致一些奇怪的结果，如对药品扑热息痛的测量就是这样。
- 标准允许的公差较大。比较 A S T M（美国材料实验协会）或 B S（英国工业标准）的标准筛尺寸表格可见允许的公差在平均及最大值之间的差距较大，了解这些情况对使用筛分法及分析测试结果具有指导意义。

沉降法

这是在油漆及陶瓷等工业中应用的一种传统的测量方法，这种测量的原理是以 Stokes 定律为基础：

$$\text{沉降速度 } v_s = \frac{(\rho_s - \rho_f) D^2 g}{18\eta} \text{----- (18)}$$

该类设备有象移液管一类的简单的装置，也有带离心机或以 X 射线做光源的复杂一些的装置。

对等式 18 的研究我们可以发现它的缺陷：它需要知道物质的密度，因而这种方法对乳浊液不适合，因为在乳浊液中物质不沉淀，或者密度较大的颗粒沉淀得很快。最终结果是一个与重量直径($D[4,3]$)不同的 Stokes 直径(D_{ST})，且只是具有相同沉淀率的颗粒与球体的比较。在分母中的粘度项表明我们须精确地控制温度变化，温度改变 1 $^{\circ}$ C，粘度将会改变

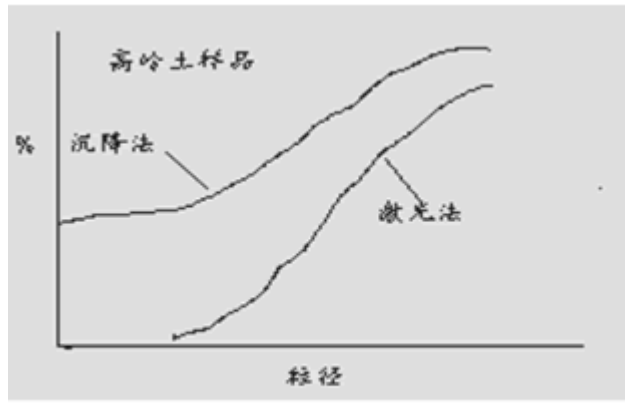


图 5 沉降法与激光法结果差异

2%。

这一等式可容易地计算出沉降时间。可以看出，在 20°C 的水中，1 微米的 SiO₂ 颗粒(密度为 2.5)在重力的作用下要经过 3.5 小时沉淀 1 厘米。因而该测量进行得很缓慢且还要面临乏味的重复测量。因此考虑到增大 g 以尽量补救这一缺点。在参考 3 中讨论了关于增大 g 的不利条件。关于沉降方法更多具体的批评见参考 2。Stokes 定律仅适用于那些具有一定特性的球体，这些特性是：这些球体相对于其体积或表面积具有最紧凑的形状。而具有不规则形状和普通粒子的表面积比球体的表面积大，因而增加了阻力而比他们的等效球体沉降得更慢。布朗运动位移与重力沉降位移比较(见下表)：

在 1 秒内的位移 (微米)						
粒径	在华氏 70 度空气中(标准大气压)		在华氏 70 度水中		在华氏 70 度空气中	
	由于布朗运动	由于重力	由于布朗运动	由于重力	r	K=100r(%)
0.10	29.4	1.73	2.36	0.005	31.1	96.9
0.25	14.2	6.30	1.49	0.0346	3.15	75.9
0.50	8.92	19.9	1.052	0.1384	0.556	35.7
1.00	5.91	69.6	0.745	0.554	0.0983	5.0
2.50	3.58	400	0.334	13.84	0.00995	1.0
10.0	1.75	1550	0.236	55.4	0.00031	0.03

布朗运动位移与重力沉降位移比较

对于像高岭土那样呈圆盘形状的物体，情况就更为严重，实际相比会产生很大的偏差。另外对于小的颗粒来说，同时存在重力沉降与布朗运动两种运动状态。由上方的表格列出了这两种运动状态的对比可知，如果用沉降法测量小于 2 μ m 的颗粒，我们会看到很大的误差(大约为 20%)并且对于 0.5 μ m 的颗粒来说，误差甚至会超过 100%。沉降法的缺点如下：

- 测量速度慢，平均测量时间为 25 分钟至 1 小时，测量时间长使得重复测量更加困难，而且增大了颗粒重新聚合的机会。
- 需要精确的温度控制，需要防止温度变化导致粘度变化。
- 不能处理不同密度的混合物。
- 动态测量范围小。当颗粒小于 $2\mu\text{m}$ 时，布朗运动起支配作用(占优势)；当大于 $50\mu\text{m}$ 时，沉降变得剧烈以至颗粒不是按照 Stokes 定律的规律运动。图 6 还表明一些在沉降法与激光衍射法所得到的结果之间可能的差异。

电区感应(Coulter 计数器)

这种技术在 20 世纪 50 年代中期发明的，最早用来测量血球的大小。这些血球实际上是呈单模态悬浮在稀释的电解溶液中。此法原理很简单。在电解溶液中放置一个有小孔的玻璃器皿，使稀释的悬浮液流过该小孔，在小孔两端施加电压。当粒子流过孔洞时，电阻发生了变化，产生电压脉冲。在仪器上测量该脉冲的峰值的高度，然后与标准颗粒的脉冲峰高比较，从而得到被测颗粒的大小。因此这种方法不是一个绝对的方法，它是有比较性质的。对于血球而言，此种方法是最好不过的，它能得出数量及体积分布，对于工业材料来说此法则存在着如下缺陷：

- 很难测量乳浊液(射流就更不可能了)。干粉则须悬浮在介质中，因此也不能直接测量。
- 必须在电解质溶液中测量。对于有机物质这很难，因为不可能在二甲苯，丁醇，及其它的导电性很差的溶液中测量。
- 此方法需要一些校准标准，而这些标准昂贵且在蒸馏水及电解质溶液中改变了他们的大小(参考 2)。
- 对于有着相对宽广的粒度分布的物质来说，此种方法进行缓慢，因为必须改变小孔的大小且存在着阻塞小孔的危险。
- 此测量方法的最低限度由可能的最小的孔径所限制，当孔径低于约 $2\mu\text{m}$ 时测量起来很难。所以不可能以 $0.2\mu\text{m}$ 的孔径来测量更细的颗粒比如 TiO_2 颗粒。
- 测量多孔的粒子时会得出很大的误差，由于被测量的是粒子的外壳尺寸。
- 密度较大的物质很难通过小孔，因为他们在此前就已沉降了。
- 综上所述，这种方法适用于血球的粒度分析，对很多工业物质来说是不可靠的。

显微镜检测法

这是一个很好的方法，因为它使人们得以直接观察颗粒的形状，并可以据此判断分散的效果是否良好或者颗粒有无聚合现象。有趣的是 1g 密度为 2.5，粒度为 10 μm 的粒子竟含有 760 \times 10⁶ 个颗粒，这么多的颗粒我们不可能用显微镜一个一个地单独观察它们。

但是，当质量或生产控制仅仅依赖上述的简单判断，这是不合适的。相对来说，我们仅可以观察到很少的颗粒，如果以这种非代表性的结果为依据确实是很危险的。另外，如果测量重量分布则误差会更大，因为忽略 1 个 10 μm 的粒子与忽略 1 千个 1 μm 的粒子产生的影响是一样的。

电子显微镜有着复杂的样品制备，因此很慢。人工操作的显微镜，只能观察到为数很少的颗粒（一个优秀的操作人员一天大约可以观察 2000 个颗粒）。但操作人员极易疲劳，这又是“要测量哪一方面？”的问题了。所以在测量同一样品时操作者与操作者之间的变化性很大。对颗粒的形状表征来说，显微镜检测法仍不失为一个有用的帮助。

激光衍射法

称之为小角度激光散射(LALLS)会更准确。在很多表征及质量控制工业中，此法已经成为首选的粒度测试方法。根据 ISO13320 其应用范围是 0.1—3000 μm 。在过去的大约 20 多年里，在这一领域中，该仪器也有了长足的发展。这种方法依据这一现象：衍射角与粒度成反比。该仪器包括如下部件：

- 激光器：经常用到 He-Ne 气体激光器，作为持续的、具有固定波长($\lambda=0.63\mu\text{m}$)的光源。因为其稳定性(特别对温度来说)好且在噪音的影响下可以比更高波长的激光二极管得到更好的信号。如果较小的激光二极管可达到 600nm 或小于 600nm，且更为可靠，较为庞大的气体激光器就会被其取代。
- 相配的探测器。通常是一片带有很多单个探测元件的硅光电探测器。最理想的探测原件的数量是 16-32 个，太多的元件数量不一定就会提高分辨率。光子相关光谱学技术(PCS)应用在大约 1nm-1 μm 的范围时，被散射的光的强度很低，需要用光电倍增器与信号校正器来感知信号。
- 使样品通过激光束的一些方法，在实际应用中，可以直接测量气溶胶射流(把它们喷过光束)，这使在传统意义上很困难的测量过程变得非常简单。干粉可以通过压力吹过光柱后被吸入真空清洁器以免尘粒逸入大气。处在悬浮液中的颗粒可以通过在光束前方重复循环来测量。

落后一些的设备及现在的仪器都只依据弗朗和费近似法，此法假设：

1. 粒子比所应用的光的波长大许多(ISO13320 将此定义为大于 40λ ，也就是，当使用 He-Ne 激光器时大 $25\mu\text{m}$)。
2. 所有颗粒的散射效率相等。
3. 颗粒是不透明的而且不会传导光。

这些假设对于很多物质永远都是不正确的。对于小的颗粒会增大误差，以至于接近 30%，特别是物质与介质的相对折射率接近于 1 且粒度接近光波长度时，散射就变成了存在最大值与最小值之间的复杂函数。最新式的仪器(如 Malvern 生产的 Mastersize2000 仪器)充分地利用了米氏理论解了光与物质之间相互作用的方程。这使得在很大的粒度范围内，测试结果都很精确(典型的是 $0.02\text{—}2000\mu\text{m}$)。米氏理论与费氏理论不一样，它把颗粒的体积假想为所预测的投影面积。这种方法虽然精确但缺点是须知道物质及介质的折射率，并且应知道或者猜出折射率中的吸收部分。但对于大多数用户来说，这不会带来困难，因为这些值已为人们普遍了解或可测量出来。

激光衍射为最终用户提供了以下优点：

- 此方法是立足于基本科学原理的无条件所限的方法。因而没有必要根据标准校准仪器，实际上也没有一种真正的方法来校准激光衍射仪器，它依据的是某个可查的颗粒度标准物质。
- 宽广的动态测量范围。最好的激光衍射仪的测量范围是 $0.12\text{—}2000\mu\text{m}$ 。对于较小的颗粒 ($1\text{nm—}1\mu\text{m}$) 只要该物质没沉降处于悬浮状态，就可根据光子相关光谱学技术来测量。
- 灵活性。例如，可以在油漆房里测量由喷嘴输出的油漆的量。这已被喷嘴设计者利用来优化粘度、 ΔP 、孔眼的尺寸及外形以得到合适的液滴尺寸。这在农业及制药业中应用甚广。请读者参阅参考 4、5、6 对此作更多的了解。现在对于利用激光衍射所进行的喷射已有了一个 ASTM(美国材料实验协会)标准。
- 尽管分散结果会比用液体分散介质时差一些，但干粉可被直接测量。但其与悬浮液分析结合起来，对确定在干状态下的聚合物的数量是有意义的。
- 在重复循环的样品池中可对乳浊液进行测量，其重复性也更高，而且也允许应用分散剂(如 0.1% Calgon，用于 TiO_2 溶液的六偏磷酸钠)及表面活性剂来确定最初(基本)的粒度。由于以上讨论过的原因，如果可能的话最佳的方法是在悬浮液中测量。
- 可测量全部的样品。尽管样品很小(典型的，对干粉来说 $4\text{—}10\text{g}$ ，对于悬浮溶液来说 $1\text{—}2\text{g}$)但必须制备有代表性的样品，所有的样品都通过激光束，因而可得到所有的颗粒产生的衍射。
- 此法没有破坏性，也不会对样品造成污染，因而可回收有价值的样品。

- 直接产生体积分布，对密度恒定的样品体积分布等于重量分布。这对于化学工程师来说是一个较佳的分布。
- 这种方法仅在一分钟之内就可产生结果，这意味着工厂可得到快速的反馈，而且重复分析很容易。
- 重复性好，这意味着测试结果可靠可信，看到测试结果工厂经理就可以知道他的产品已经真的改变了，而不是仪器“漂移”造成的。
- 高分辨率，Malvern Mastersizer 型仪器可测量在该种设备的测量范围内多达 100 个粒度级别。

参考书目：

- 1.油漆及表面涂层—理论与实践；Ed.R.Lambourne Ellis Horwood.有限公司
1993 年出版。
ISBN 0-13-030974-5PGk
- 2.粒度测试：T.Allen, Chapman&Hall.公司 1992 年第四版。ISBN 04123570
- 3.G.JJ.Beckers,H. J. Veringa 公司；粉体技术 60 （1989）245-248 页。
- 4.J. Ranucci 制药技术；1992 年 10 月出版，第 108-114 页。
- 5.G.Hind; 制造业化学家；1990 年，28-30 页。
- 6.M .W. Wedd; ILASS-欧洲第八届年会，1992 年 9 月 30 日—10 月 2 日阿姆斯特丹。
- 7.T. Hatch & S.P Choate. J. Franklin 学会。1929 年 369-387 页。
- 8.Malvern 分公司：英国公司 法国公司 美国公司 德国公司 马来西亚公司 瑞典公司 以密度为基础的。