

RYSZARD WÓJTOWICZ, WIESŁAW SZATKO¹

METODYKA OPTYCZNEJ ANALIZY WIELKOŚCI CZĄSTEK CIAŁA STAŁEGO

SOLID PARTICLE SIZE OPTICAL ANALYSIS METHODOLOGY

Streszczenie

W pracy przedstawiono możliwości pomiarowe urządzenia ANALYSETTE 22 MicroTec plus firmy FRITSCH GmbH Milling and Sizing. Omówiono metody przygotowania próbki materiału oraz metodykę prowadzenia pomiarów wielkości cząstek ciała stałego metodą optyczną. Przedstawiono proste metody zapewnienia prawidłowego zdyspergowania cząstek i podstawowe zasady umożliwiające weryfikację uzyskanych wyników.

Słowa kluczowe: pomiar wielkości cząstek ciała stałego, przygotowanie próbki

Abstract

The paper presents the measuring possibilities of the ANALYSETTE 22 MicroTec plus FRITSCH GmbH Milling and Sizing device. The methods of sample preparation and measurements methodology of solid particles by an optical method are presented. The paper presents the simple methods of ensuring proper dispersion of particles and the basic rules to verify the results.

Keywords: measurement of particle size, sample preparation

¹ Dr inż. Ryszard Wójtowicz, dr inż. Wiesław Szatko, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Analiza wielkości cząstek ciała stałego wykorzystywana jest w wielu dziedzinach: farmacja, budownictwo, drogownictwo, geologia, ochrona środowiska, metalurgia. W tych i wielu innych gałęziach przemysłu analiza wielkości cząstek ciała stałego jest podstawowym narzędziem kontroli jakości tak na etapie produkcji jak i oceny gotowego wyrobu. Stąd duże zapotrzebowanie na niezawodne i proste w obsłudze urządzenia do analizy wielkości cząstek.

Pomiary wielkości cząstek prowadzone były przy użyciu urządzenia ANALYSETTE 22 MicroTec plus firmy FRITSCH GmbH Milling and Sizing, którego podstawowe parametry przedstawiono w tabeli 1. Urządzenie to zapewnia pełną automatyzację pomiarów; od poboru próbki, poprzez wstępne oszacowanie optymalnej metody pomiarowej i sam pomiar, aż po czyszczenie układu pomiarowego wraz z przygotowaniem do następnych badań. Oprogramowanie zapewnia możliwość stosowania standardowych i oryginalnych procedur prowadzenia pomiarów wielkości cząstek.

Oprogramowanie urządzenia umożliwia również współpracę w zakresie eksportu wyników i importu danych porównawczych z innymi, uznanymi programami służącymi do obróbki danych pomiarowych. Urządzenie spełnia (z nadmiarem) wymagania wprowadzanej normy ISO 13320 odnośnie odtwarzalności i powtarzalności pomiarów.

Tabela 1

Podstawowe parametry urządzenia

metoda analizy	dyfrakcja laserowa
układ optyczny	odwrotny układ Fouriera – dwa lasery; zielony: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 7 \text{ mW}$ IR czerwony: $\lambda = 940 \text{ nm}$, $P = 9 \text{ mW}$
klasa ochronna lasera	klasa 1 wg EN 60825
zakres pomiarowy	0,08 ÷ 2000 μm
liczba klas wielkości cząstek	maksymalnie 108
czas pomiaru	2 minuty – pełny cykl, 5 ÷ 10 sekund – pojedynczy pomiar
powtarzalność pomiarów wg ISO 13320	$\text{dB} \leq 2\%$
masa całkowita	około 100 kg

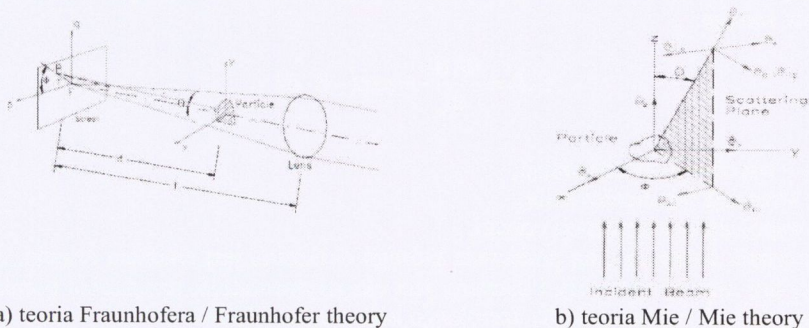
2. Analiza optyczna wielkości cząstek

Pomiar wielkości cząstki metodami laserowymi wykorzystuje dwa podstawowe zjawiska znane z optyki: absorpcji i dyfrakcji. Zjawiska te występują zawsze podczas przechodzenia wiązki światła niespolaryzowanego przez układ cząstek ciała stałego. Urządzenie wykorzystuje obydwa zjawiska; absorpcji i dyfrakcji do analizy wielkości

ziaren. Zastosowanie promieni laserowych o dwóch różnych długościach fali do oświetlenia kasety pomiarowej, zmiana położenia kasety względem układu optycznego oraz wykorzystanie dwóch teorii dyfrakcji; Fraunhofera i Lorenza-Mie zaowocowało stworzeniem urządzenia pomiarowego o bardzo szerokim zakresie pomiarowym, wysokiej dokładności i powtarzalności pomiarów.

Dokładność pomiaru uzyskiwana jest dzięki opatentowanemu systemowi odwrotnej konstrukcji Fouriera i zmiennej odległości kasety pomiarowej od detektora. Schemat działania układu jest następujący:

- kasetta pomiarowa (wraz z analizowanymi cząstkami) umieszczana jest w linii wiązki laserowej,
- dane uzyskane z odbicia od cząstek mierzone są na detektorze,
- odległość kasety pomiarowej od detektora określa zakres badanych cząstek: podczas pomiaru drobnych cząstek kasetta pomiarowa znajduje się kilka milimetrów od detektora, a przy pomiarze dużych cząstek odległość kasety od detektora jest odpowiednio większa.
- do pomiaru cząstek wykorzystuje się dwa rodzaje wiązki laserowej: laser podczerwony do pomiaru cząstek o średnicy od 2000 μm do 15 μm i laser zielony do pomiaru cząstek o średnicy od 45 μm do 0,08 μm .
- zastosowanie dwóch teorii; Fraunhofera i Mie pozwala na dodatkowe rozgraniczenie pomiędzy małymi, a dużymi cząstkami ciała stałego.



a) teoria Fraunhofera / Fraunhofer theory

b) teoria Mie / Mie theory

Rys. 1. Schemat analizy obrazu dyfrakcyjnego cząstki

Fig. 1. Particle diffraction analysis scheme

2.1. Dyfrakcja Fraunhofera

Jeżeli światło o określonej długości fali zderza się z krawędzią dwóch ośrodków o różnym współczynniku załamania to, zgodnie z definicją zjawiska dyfrakcji, zostanie ono odchylone w geometryczny rejon cienia. Teoria dyfrakcji Fraunhofera zakłada kulistość cząstek i na podstawie widma uzyskiwanego na detektorze (rys. 1a) wyznaczana jest wielkość cząstki ciała stałego z wzoru:

$$d = \frac{1,84 \cdot f \cdot \lambda}{R_0} \quad (1)$$

gdzie:

f – długość ogniskowej,
 λ – długość fali,
 R_0 – średnica najmniejszego okręgu.

Z powodu wielkich uproszczeń, metoda obliczeniowa wykorzystująca dyfrakcję Fraunhofera jest bardzo niedoskonała – nie uwzględnia ona takich własności ciała badanego jak współczynnik załamania światła czy współczynnik pochłaniania. Dodatkowo ograniczona jest do kątów rozproszenia mniejszych od 90° . Dlatego też, gdy istnieje potrzeba uwzględnienia kątów większych od 90° i żądana jest wysoka precyzja wyników, trzeba zastosować drugą metodę analizy wielkości cząstek – teorię Mie.

2.2. Teoria Mie

Jeżeli współczynnik załamania oraz współczynnik absorpcji, dla materiału badanej cząstki, są znane lub zostały wybrane z bazy danych materiałów to można zastosować teorię Lorenza-Mie. Teoria ta opisuje promieniowanie zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz cząstki w jednorodnym, nieabsorbującym medium dla wszystkich kierunków w jego przestrzeni. Cząstka może być przezroczysta lub może całkowicie absorbować światło – obliczenia uwzględniają jej własności optyczne – rys. 1b. Analizowana jest ilość energii rozpraszanej w wyniku odbicia od powierzchni cząstki i ilość energii pochłoniętej przez cząstkę ciała stałego:

$$\tau(d) = \frac{\Phi(d)}{\Phi_0} = \exp(-\beta \cdot d) \quad (2)$$

gdzie:

$\tau(d)$ – współczynnik transmisji,
 Φ – strumień promieniowania,
 β – współczynnik absorpcji cząstki.

Współczynnik transmisji, na podstawie którego obliczana jest średnica cząstki, zależy od długości fali oraz temperatury i ustalany jest eksperymentalnie; urządzenie pomiarowe posiada bazę danych optycznych dla szerokiego zakresu materiałów.

2.3. Wybór metody oceny średnicy cząstki

W celu badania wielkości małych cząstek – o średnicy porównywalnej do długości fali światła lasera – bardziej korzystnym jest uwzględnienie teorii Mie. Teoria Mie powinna być stosowana przy wyznaczaniu średnicy cząstek o niskim współczynniku załamania lub też absorpcji, nawet jeżeli średnica cząstek przekracza długość fali. W oparciu o doświadczenie, udowodniono, że stosując teorię Fraunhofera osiąga się dokładne wyniki przy próbkach z cząstkami o średnicy zastępczej równej lub większej $0,2 \mu\text{m}$. To uzasadnia zastosowanie teorii dyfrakcji Fraunhofera, gdy występuje mieszanina materiałów o różnych własnościach czy gradacjach nawet wtedy gdy stałe materiałowe nie są znane. Odnosi się to do przypadków, w których współczynnik absorpcji próbki jest większy niż 1,0, a współczynnik załamania światła jest większy niż 1,5. Przy takich stałych materiałowych badania muszą być prowadzone w wodzie.

2.3.1. Kalibrowanie urządzenia

Przed tym jak próbka badanego materiału zostanie zaaplikowana do systemu, intensywność wiązki laserowej jest mierzona przez fotodiodę. Kiedy próbka zostanie dodana do jednostki dyspergującej, cząsteczki ciała badanego załamują światło wiązki laserowej i następuje absorpcja strumienia (wyrażana w procentach) czyli zmiana intensywności światła laserowego. Zalecana wartość absorpcji strumienia podczas dyspersji na mokro to $7 \div 15\%$. Jeżeli zaaplikowana zostanie zbyt duża próbka procent absorpcji strumienia będzie bardzo wysoki, w związku z tym może dojść do zjawiska wielokrotnego załamania światła przez kilka cząstek, a urządzenie pomiarowe może fałszować wyniki w dalszej analizie. Z kolei gdy próbka jest zbyt mała, urządzenie może nie wykryć wszystkich cząstek. Oszacowanie współczynnika absorpcji strumienia jest bardzo ważne – minimalna wartość absorpcji ustalana jest podczas serii wstępnej (lub ustawiana w programie) i po jej osiągnięciu rozpoczyna się właściwa seria pomiarów.

3. Przygotowanie próbek do badania

Prawidłowe przygotowanie, a nawet pobranie próbki jest niezmiernie ważne w procesie badań a nieprzemyślane działania skutkują fałszywymi wynikami. Wyniki badania są powtarzalne tylko i wyłącznie dla próbek reprezentatywnych – czyli wtedy, gdy próbka stanowi „przekrój” właściwości całego materiału.

Aby prawidłowo wykonać badania należy przygotować zlewkę laboratoryjną 100 ml, bagietkę, wodę oraz badaną próbkę materiału, stanowiącą określony zbiór cząstek. Do zlewki laboratoryjnej trzeba nalać wody oraz dodać tyle badanego materiału, aby powstała w miarę jednorodna zawiesina. Do wody znajdującej się w urządzeniu należy dodać środka powierzchniowo czynnego, żeby mieć pewność, że cały proszek rozmiesza się, nie tworząc aglomeratów i nie pływając po powierzchni cieczy. Należy również przeprowadzić kalibrację urządzenia, żeby uniknąć błędów. Po tym wszystkim załączamy program badawczy wybrany z gotowego zestawu (SOP) lub tworzony jest oryginalny program badań dla określonego typu materiału. Po zbadaniu tła (czyli cieczy) należy zaaplikować próbkę, w takiej ilości, aby absorpcja strumienia była równa od $7 \div 15\%$. Trzeba zwrócić uwagę na to aby:

- a) zawiesina była stabilna przez cały czas badania próbki,
- b) w roztworze nie było żadnych aglomeratów,
- c) nie zachodziła koagulacja,
- d) na powierzchni cieczy nie pozostawały żadne cząstki,
- e) ciecz pomiarowa musi mieć tą samą lub niższą gęstość niż cząstki materiału,
- f) cząstki nie mogą rozpuszczać się, reagować chemicznie lub puchnąć pod wpływem cieczy.

4. Wykonywanie pomiarów

Próbki rozproszony w całej objętości cieczy dodawane są do pojemnika jednostki dyspergującej i poddawane są krótkiej ekspozycji na działanie ultradźwięków ($30 \div 60$ s).

Dla kontroli poprawności przygotowania próbki przeprowadzone powinny być dwa pomiary. Jeżeli drugi wykonany pomiar, który powinien potwierdzić wyniki pierwszego, wykazuje zbyt duże różnice w rozkładzie wielkości, może to mieć kilka przyczyn – w tabeli 2 przedstawiono podstawowe przyczyny zmiany wielkości cząstek podczas pomiaru i sposoby ich eliminacji.

Tabela 2

Podstawowe przyczyny błędów pomiarów i środki zaradcze

zjawisko	przyczyna	środki zaradcze
cząstki opadają na dno,	zbyt niskie obroty pompy	zmiana obrotów pompy
powstają pęcherze powietrza,	zbyt wysokie obroty pompy	
powstaje piana	niezbędne wysokie obroty pompy	dodanie n-butanolu
zmienia się wielkość cząstek	cząstki rozpadają się w trakcie badania	zbyt wysoka intensywność ultradźwięków
	cząstki aglomerują	zbyt niska intensywność ultradźwięków
	cząstki nie są magnetycznie obojętne/polaryzacja	zastosowanie bardzo lepkiej cieczy (np. glikol etylenowy)
	znaczące siły adhezyjne	dodanie środka powierzchniowo czynnego
	znaczące siły kohezyjne	zastosowanie bardzo lepkiej cieczy (np. glikol etylenowy)
	właściwości hydrofobowe	stworzenie pasty i dodanie nawilżacza

Przy dodawaniu różnych płynów do badania należy pamiętać, żeby rozważnie dobrać rozpuszczalniki – mogą one reagować z połączeniami przewodów, uszczelkami w celi pomiarowej. Rozpuszczalniki powinny nie rozpuszczać Vitonu – z którego wykonane są wyżej wymienione elementy. Do badania nie należy także stosować acetonów i rozpuszczalników do farb.

Po skończonym pomiarze urządzenie należy przepłukać (najlepiej kilkakrotnie) w celu uniknięcia przyklejania się cząstek do urządzenia (przede wszystkim do kasety pomiarowej).

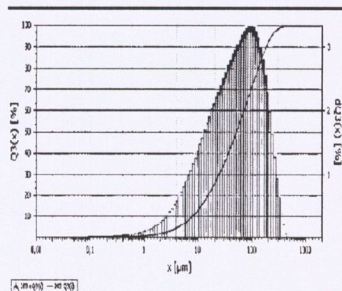
5. Analiza danych

Oprogramowanie urządzenia umożliwia wszechstronną analizę statystyczną uzyskanych wyników. Rysunek 2 przedstawia charakterystyczne wielkości uzyskiwane w procesie analizy cząstek na przykładzie pyłu węglowego. Oprócz histogramu, funkcji gęstości i jej prawdopodobieństwa w formie graficznej program wyznacza wartości: średnią, modalną, odchylenie standardowe, oraz parametry umożliwiające analizę kształtu rozkładu:

skośność, kurtozę, wskaźnik zmienności. Możliwe jest również wykorzystanie innych standardowych analiz lub stworzenie własnej, oryginalnej procedury analizy danych pomiarowych.

a)

rodzaj pyłu:	okrzemkowy	zakres pomiaru: 0,20 [µm] - 2000 [µm]	Wielkość przesiewu:	97,5 %	
rodzaj cząstek:	okrzemkowy	zakres pomiaru: 0,20 [µm] - 2000 [µm]	Wielkość przesiewu:	97,5 %	
Trasowanie:	75,667,8	Altekoracja cząstek: 14,95 %	Długość standardowa:	74,1 µm	
Wartość nominalna:	80,85 µm	Rozdzielczość: 0,05-0,20-0,5 3,00	D[4,0]:	75,0 µm	
Średnia arytmetyczna:	75,00 µm	Średnia geometryczna:	42,55 µm	D[3,0]:	14,6 µm
Składowość:	1,43	Kurt. Rozp.:	1,82	D[2,1]:	0,9 µm



b)

Freq	Size	Size	Freq
6	4,3	0,1	0
10	7,7	0,2	0,1
23	19,5	0,5	0,3
66	51,4	1	0,7
77	110,9	2,1	2,1
84	162,8	4,8	5,7
90	223,6	13	15,6
96	281,1	25	30,5
		50	62,2
		100	71,5
		315	88,9
		500	100

Rys. 2. Wyniki analizy wielkości ziaren pyłu węglowego, a) rozkład i jego parametry, b) tabela histogramu

Fig. 2. Particle size analysis results of the of coal dust, a) distribution and its parameters, b) histogram table

Pomiar wielkości ziaren odbywa się w oparciu o dwuwymiarowy obraz uzyskiwany w wyniku dyfrakcji laserowej na cząstkach analizowanego zbioru. Analiza umożliwia uwzględnianie różnych wielkości geometrycznych; średnicy największego (lub najmniejszego) okręgu opisanego na cząstce i wyznaczenie na tej podstawie średniego wymiaru geometrycznego $D[1,0]$, średniej powierzchni $D[2,0]$ lub średniej objętości $D[3,0]$. W oparciu o wyznaczoną wielkość geometryczną opisującą wielkość cząstek możliwe jest wyznaczenie zastępczych średnic np. $D[2,1]$, $D[3,2]$, $D[4,3]$ mających znaczenie przy wyznaczeniu parametrów procesowych wymiany masy i ciepła, w których stosowany jest materiał ziarnisty.

6. Uwagi końcowe

Urządzenie pomiarowe ANALYSETTE 22 MicroTec plus jest bardzo wszechstronnym narzędziem do prowadzenia analizy wielkości cząstek ciała stałego. Dzięki zaawansowanej technice optycznej umożliwia szybkie pomiary w szerokim zakresie wielkości cząstek. Oprogramowanie umożliwia wszechstronną analizę i opracowanie uzyskiwanych wyników. Ale posiadanie nowoczesnego, zautomatyzowanego sprzętu pomiarowego nie gwarantuje uzyskania prawidłowych wyników bez zadbania o poprawność procedury badawczej. Rozumie się przez to dopilnowanie procesu pobierania próbki, odpowiedniego jej przygotowania i aplikacji oraz weryfikacji wyników badań. Bez tego nowoczesna aparatura analityczna może okazać się bezwartościowa.

Literatura

- [1] Petykiewicz J.: Optyka falowa, PWN, Warszawa 1986.
- [2] Manual MaScontrol (CD-ROM), Idar-Oberstein, Fritsch 2009.
- [3] Elektroniczny Podręcznik Statystyki PL (online), StatSoft 2006
<http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.htm> (dostępny 04.2012).