

▶ Mastersizer 2000



Part 1

基本原理



Part 1 目标

▶ 通过本章学习，您应该了解：

- 粒径基本概念
- 等效圆球粒径
- 激光衍射原理
- 大小粒径颗粒的激光散射差异



▶ 粒径的基本概念



提到粒径，我们首先想到什么？



概念

▶ “颗粒”的定义...

“Any condensed-phase tridimensional discontinuity in a dispersed system may generally be considered a particle...”（在一个分散系统中独立的三维个体通常被认为是一个颗粒）

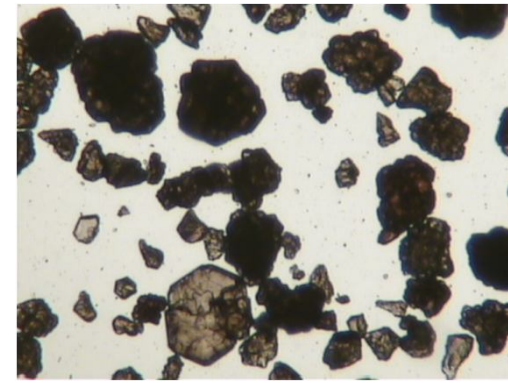
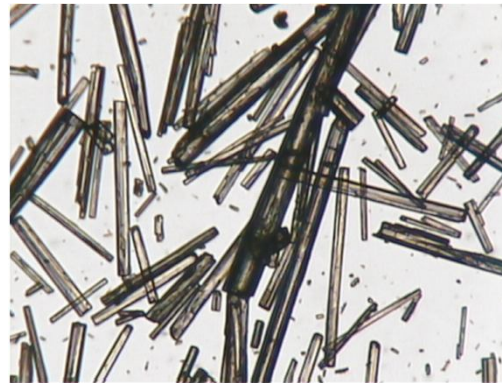
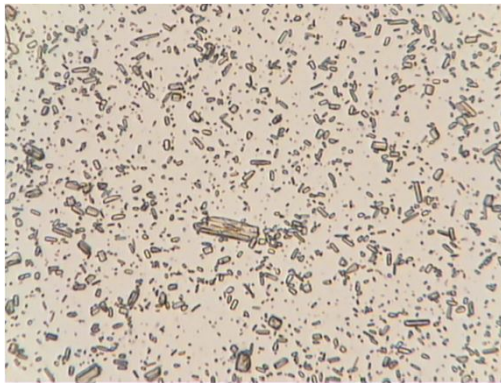
(NIST, US Department of Commerce, Special Publication 960-3).

▶ 常见分散系统如:

- 气、液介质中的“小滴”
- 气、液分散相中的固体颗粒
- 液体中的气泡

概念

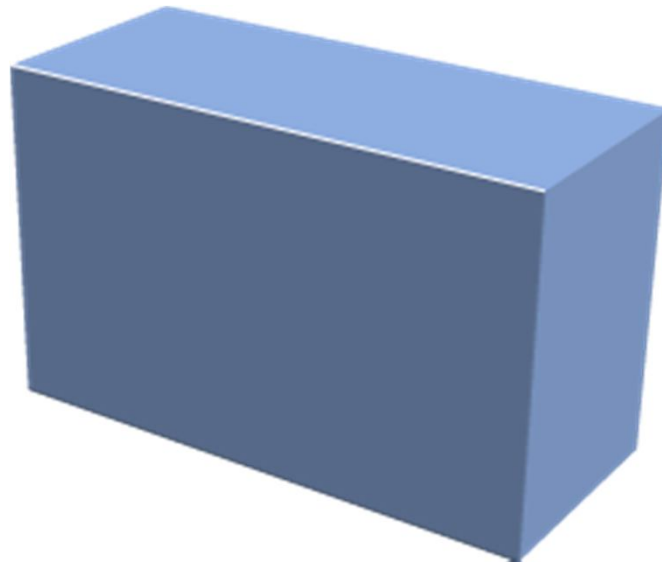
- ▶ 人们对颗粒的理解通常基于对应的图像信息...



...而颗粒的粒径指的是?

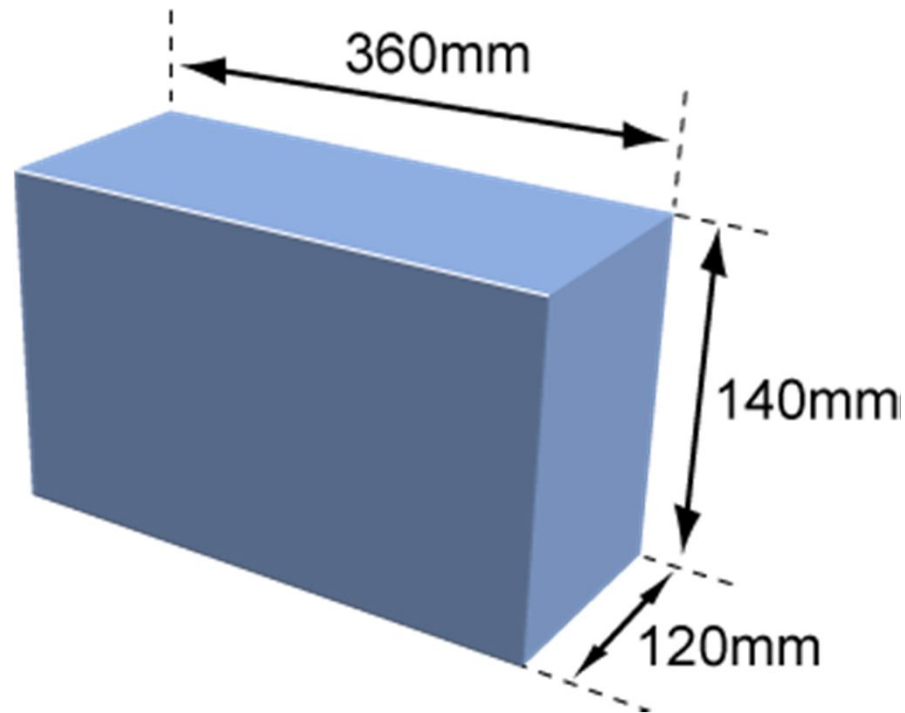


概念



已知一个规则长方物体，您会如何表示这个物体？

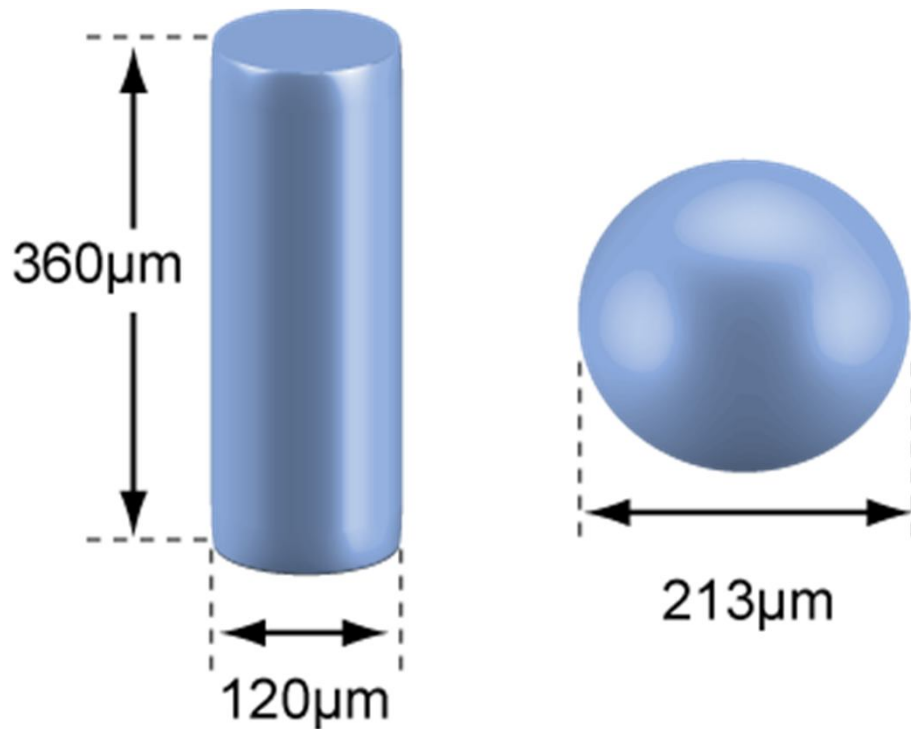
概念



您可以这样表示: “**360x140x120mm**”

不过这种表述需要**3**个数值，对于复杂三维物体，我们如何使用一个数值来表示这个物体？

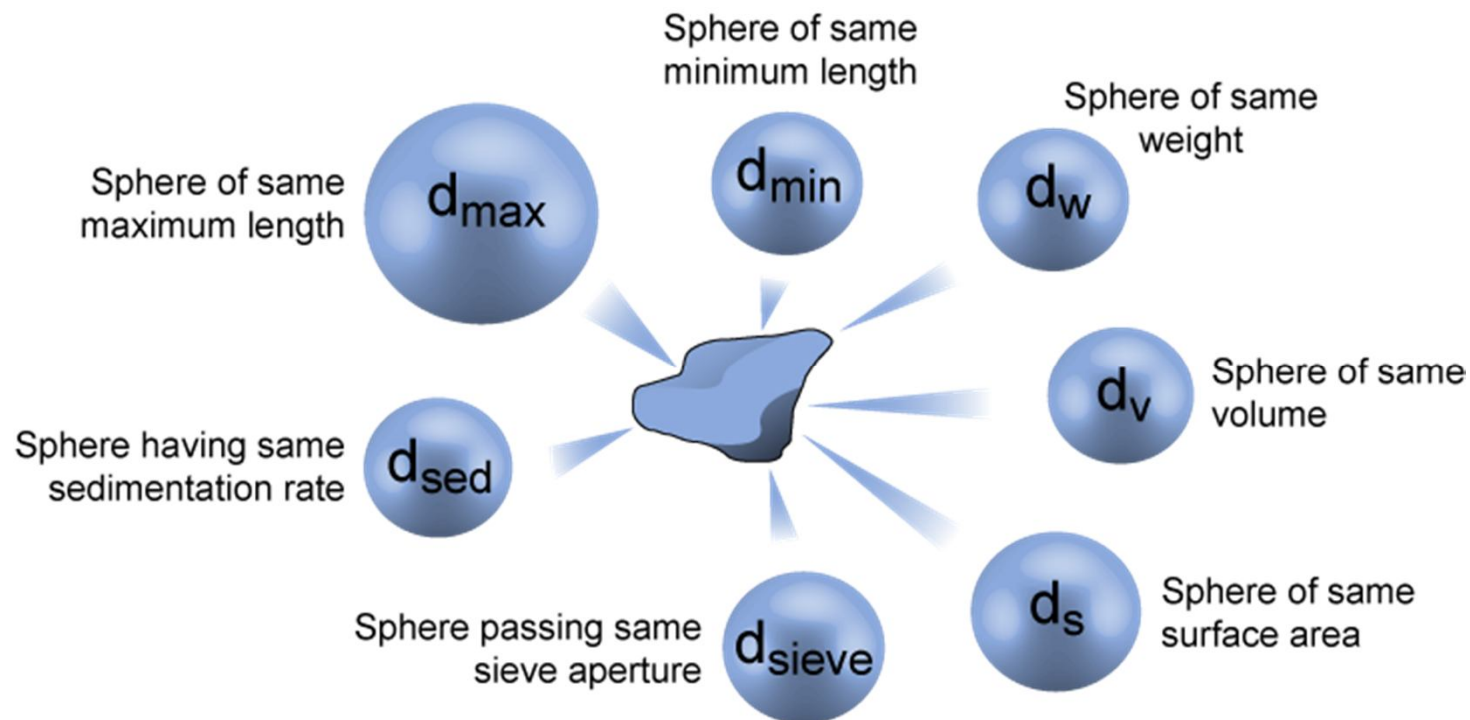
概念 - 等效圆球



左侧的圆柱体与右侧的球体具有相同的体积。

概念 – 等效圆球

- ▶ 现有粒径分析技术通过测量颗粒的一些参数来表示颗粒特征，等效圆球是一种表述方式。



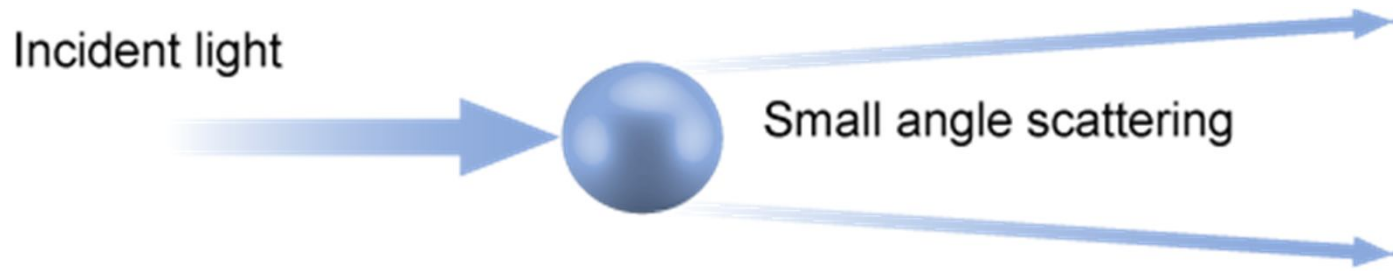
▶ 激光衍射 — 基本原理



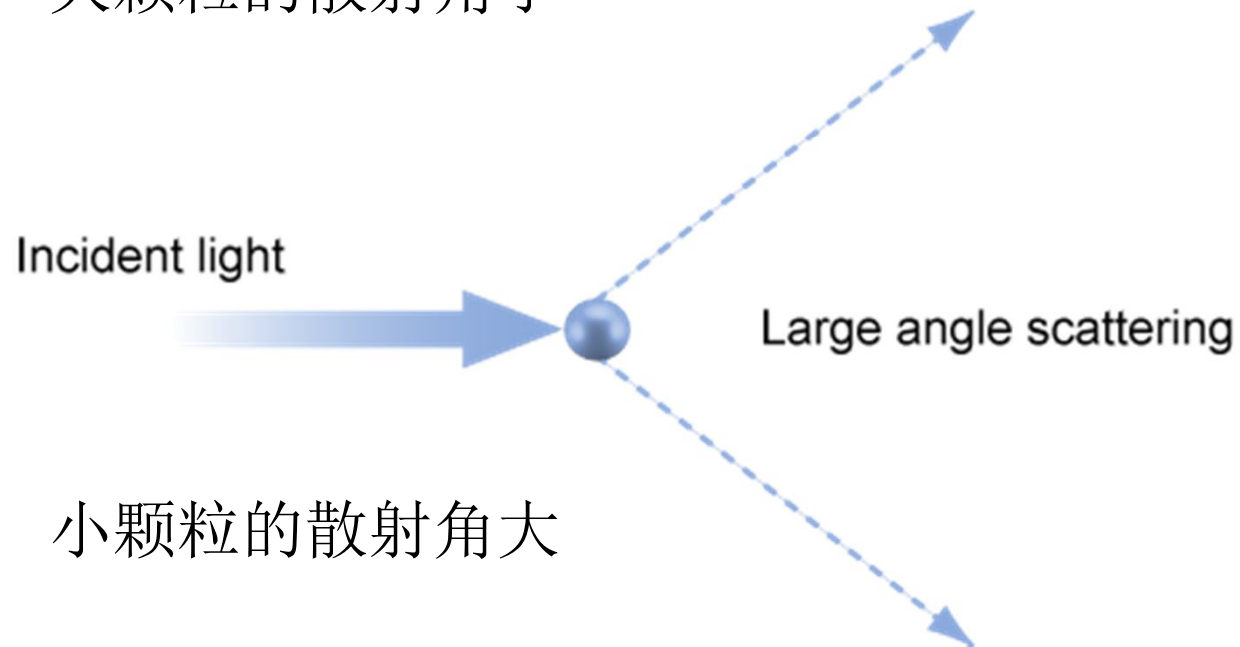
如何根据激光衍射测量粒径？



激光衍射 - 光散射

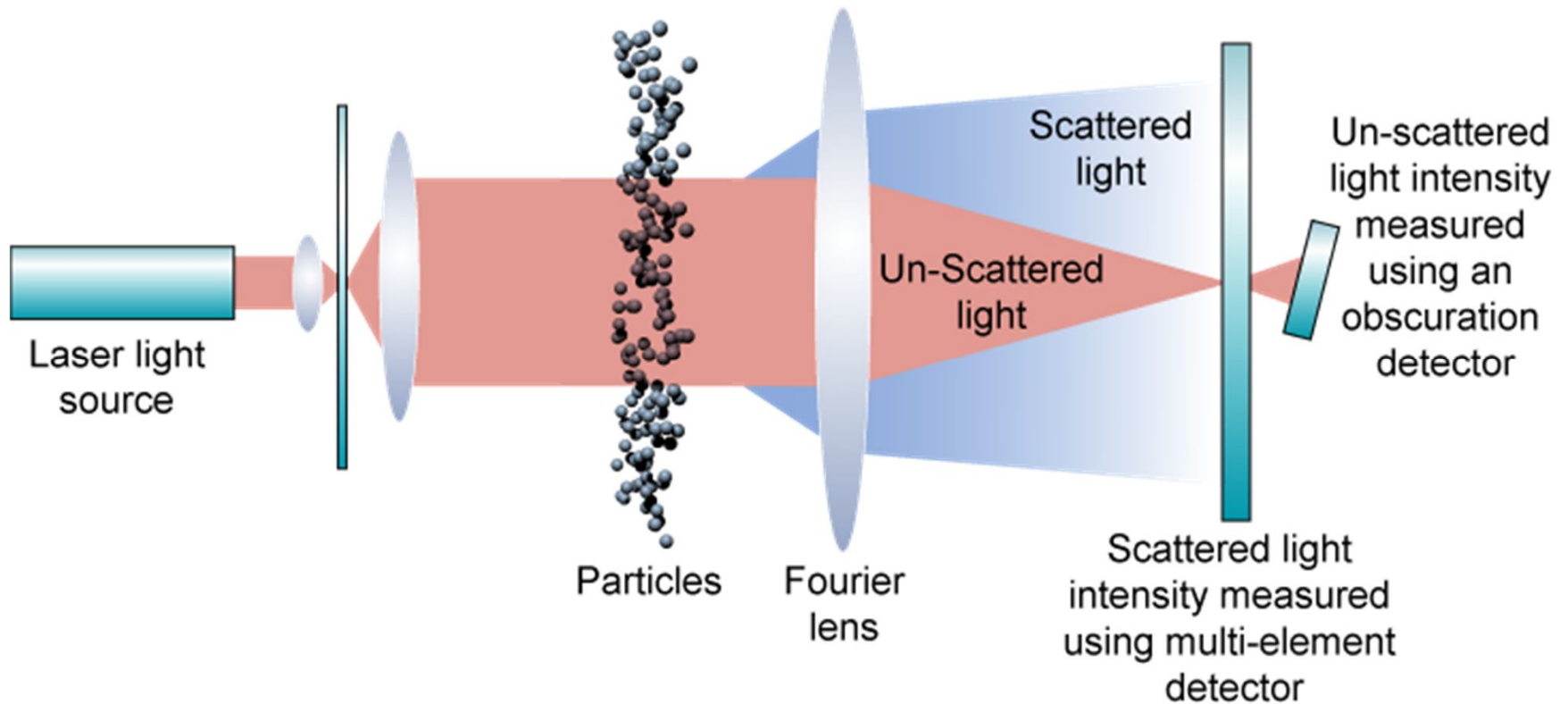


大颗粒的散射角小

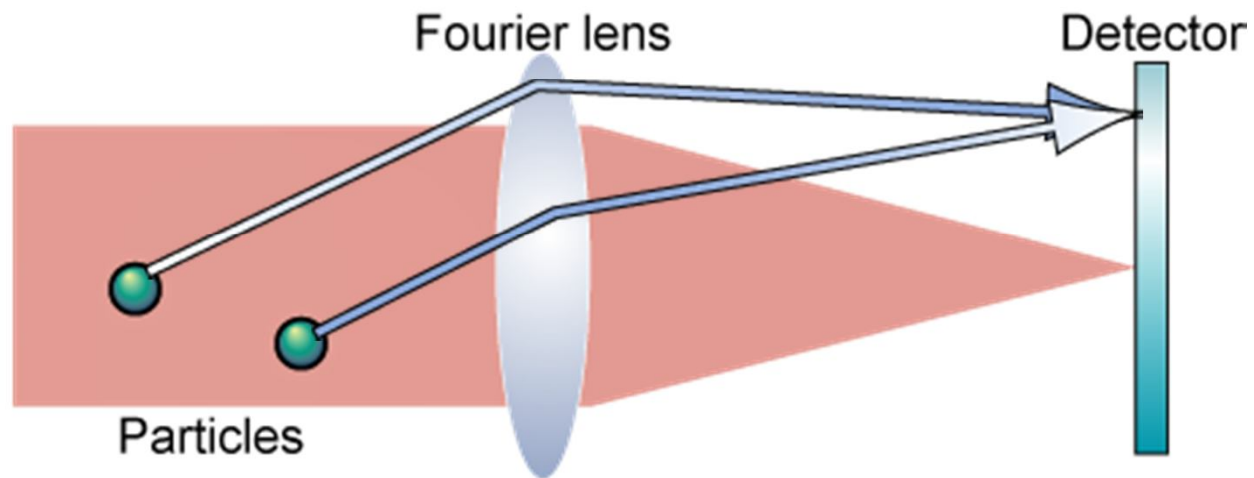


小颗粒的散射角大

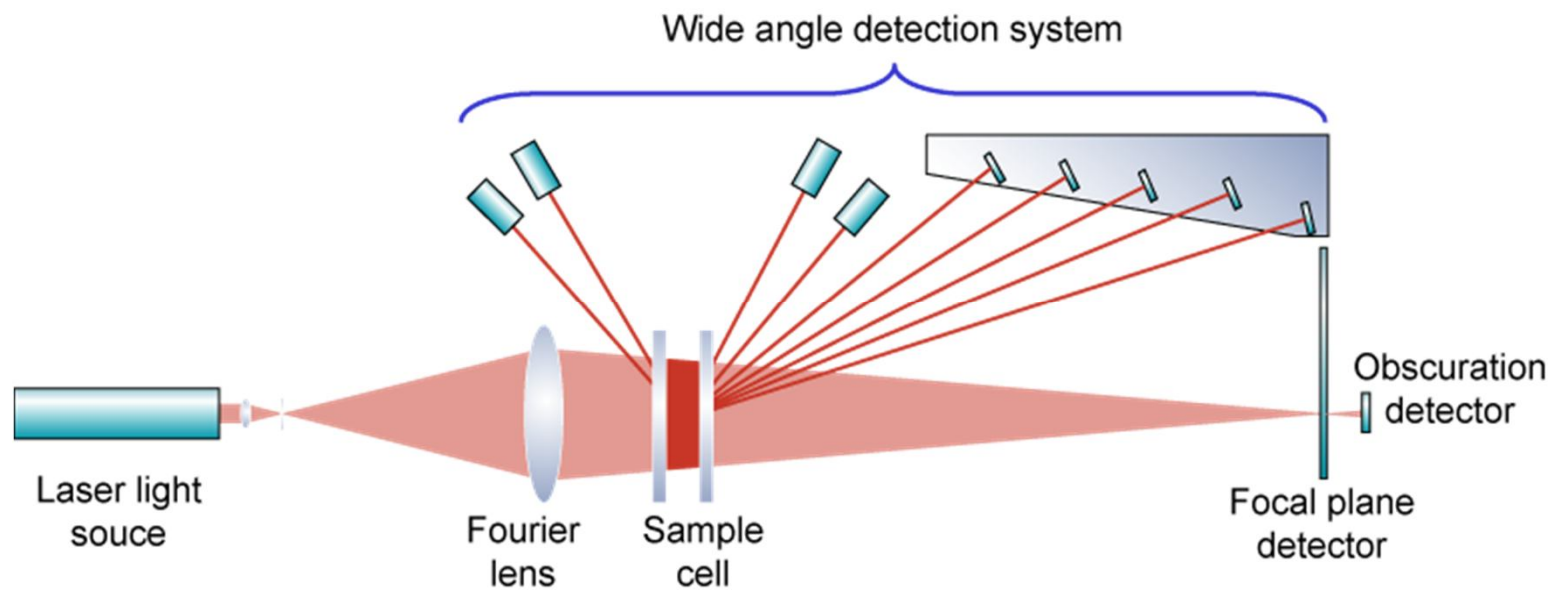
激光衍射法粒径测试基本原理示意图



激光衍射法粒径测试基本原理示意图

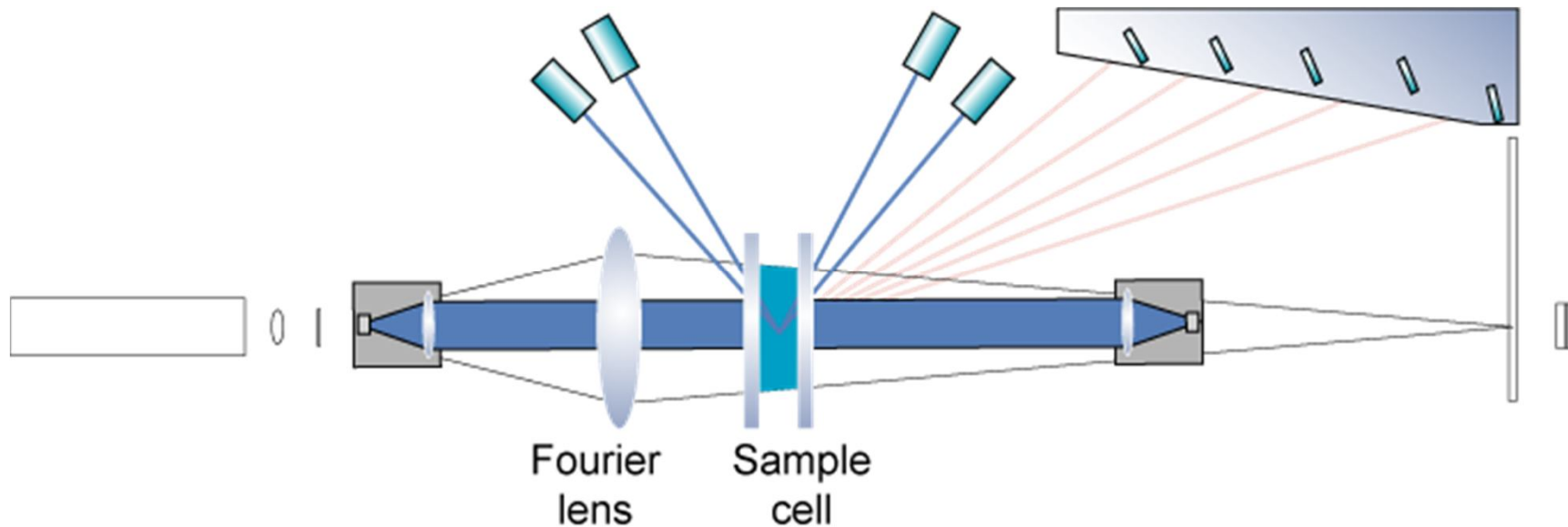


The Mastersizer 2000 测量光路图

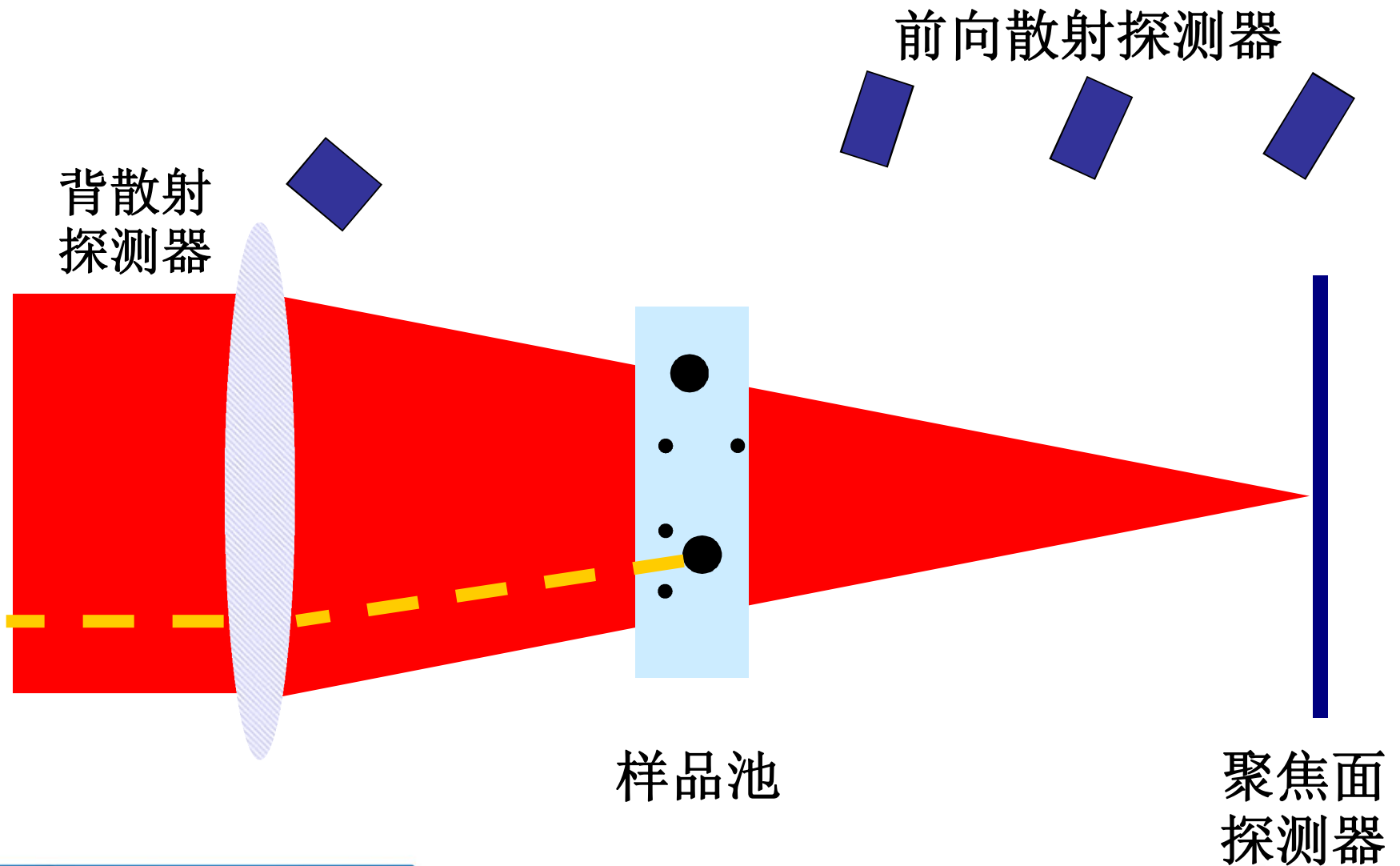


The Mastersizer 2000 测量光路图

- ▶ 对于微米量级的小颗粒测量，MS2000使用波长为466纳米的蓝光提高检测信号强度。

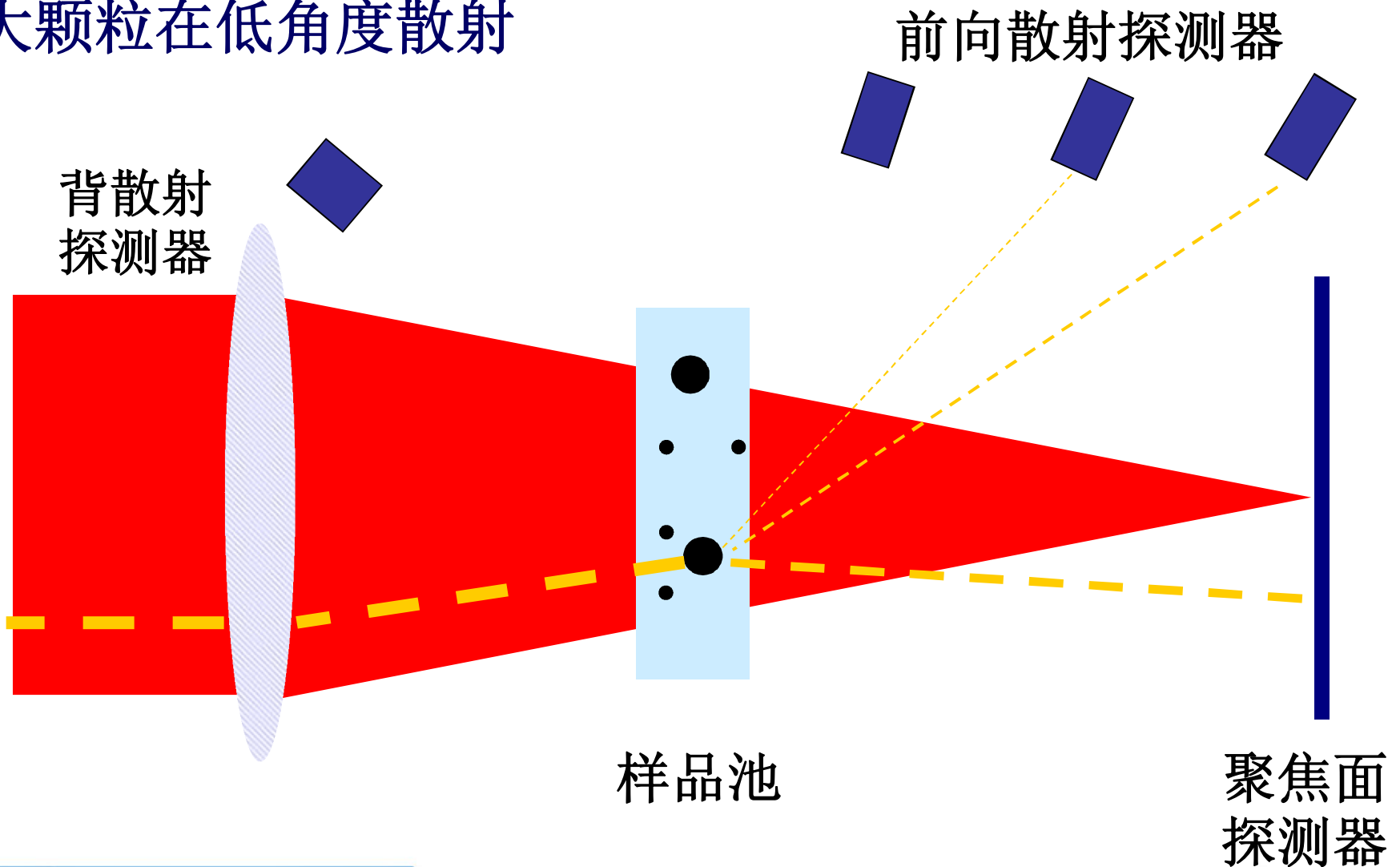


激光衍射：- 基本原理

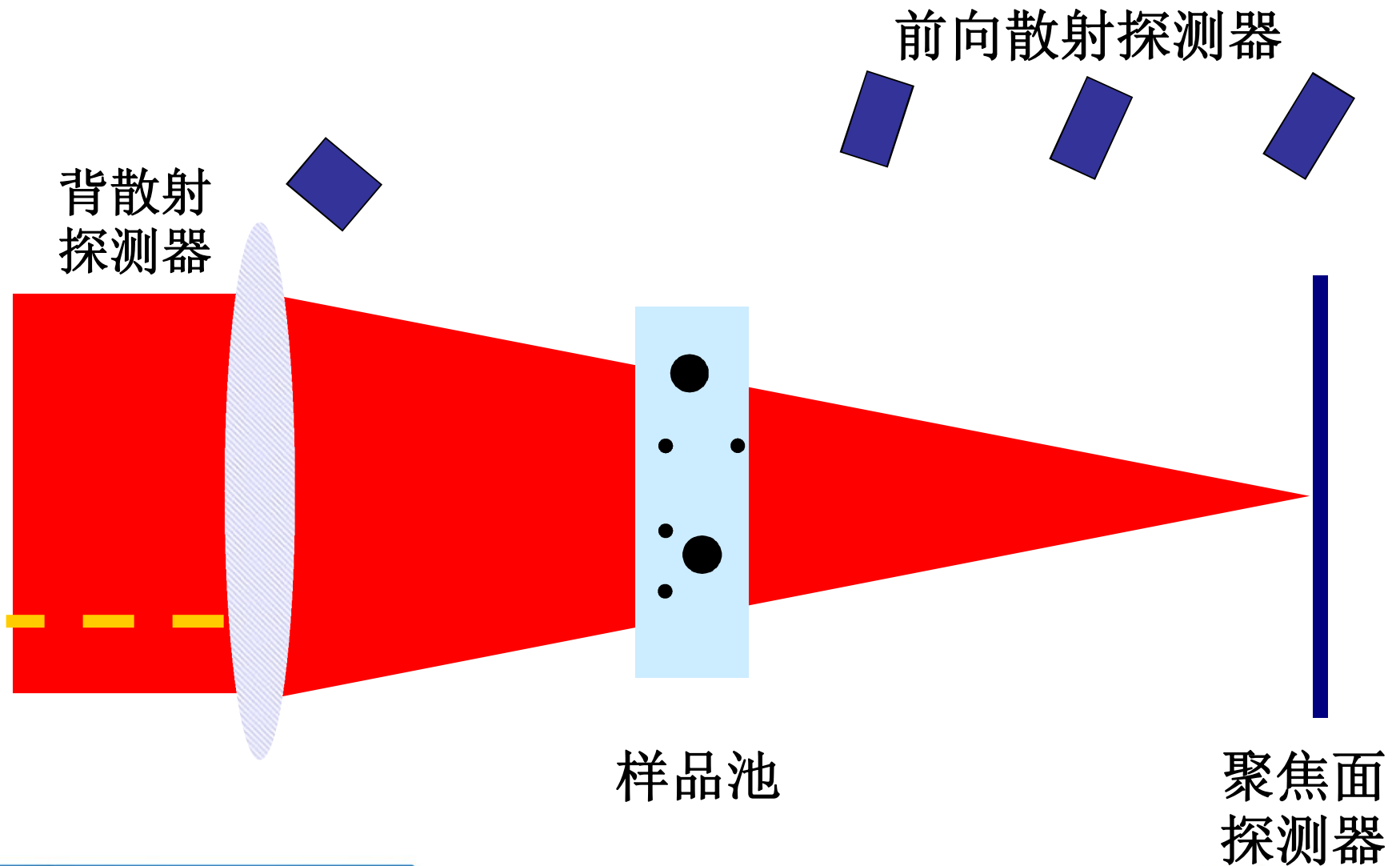


激光衍射：- 基本原理

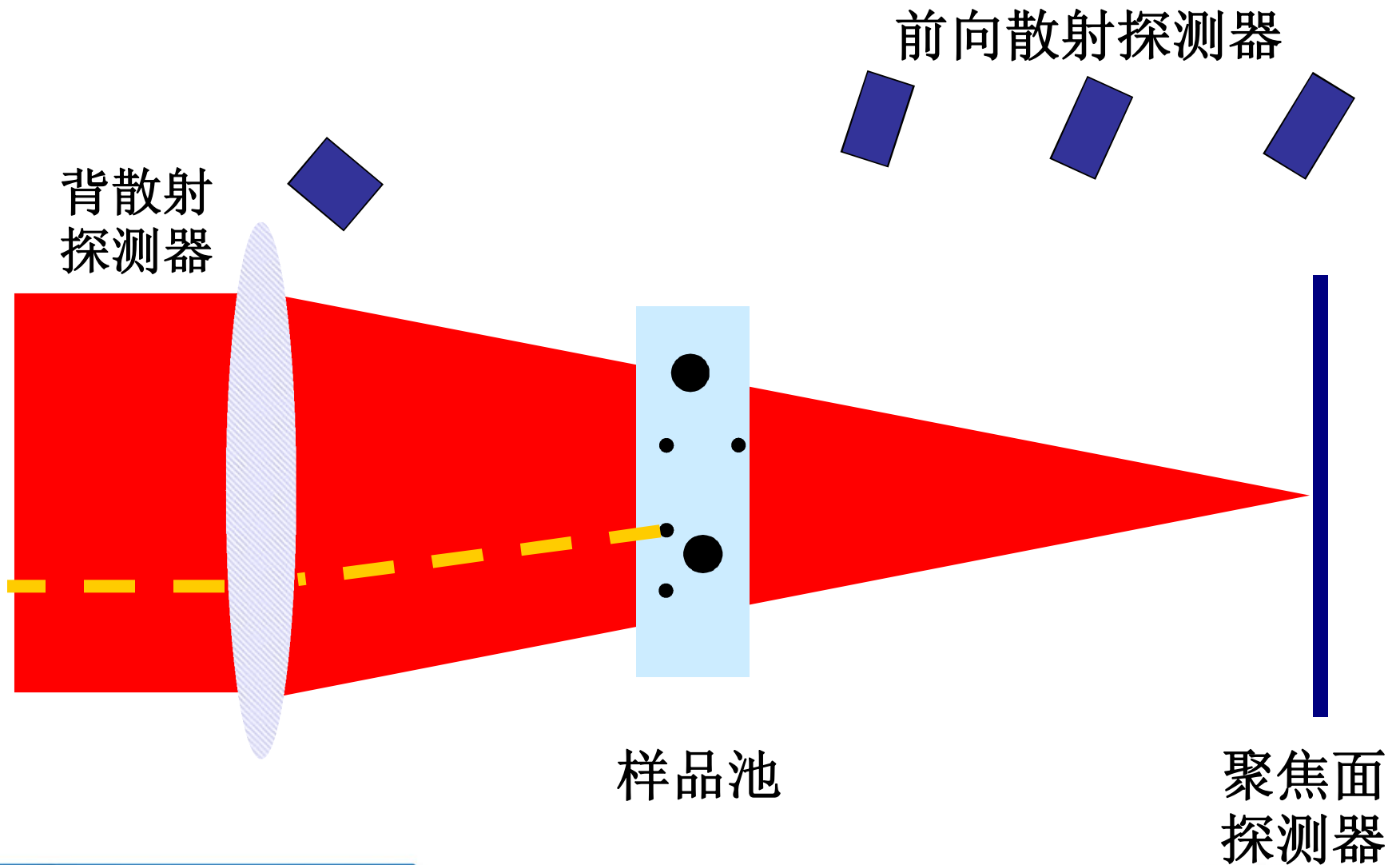
大颗粒在低角度散射



激光衍射：- 基本原理

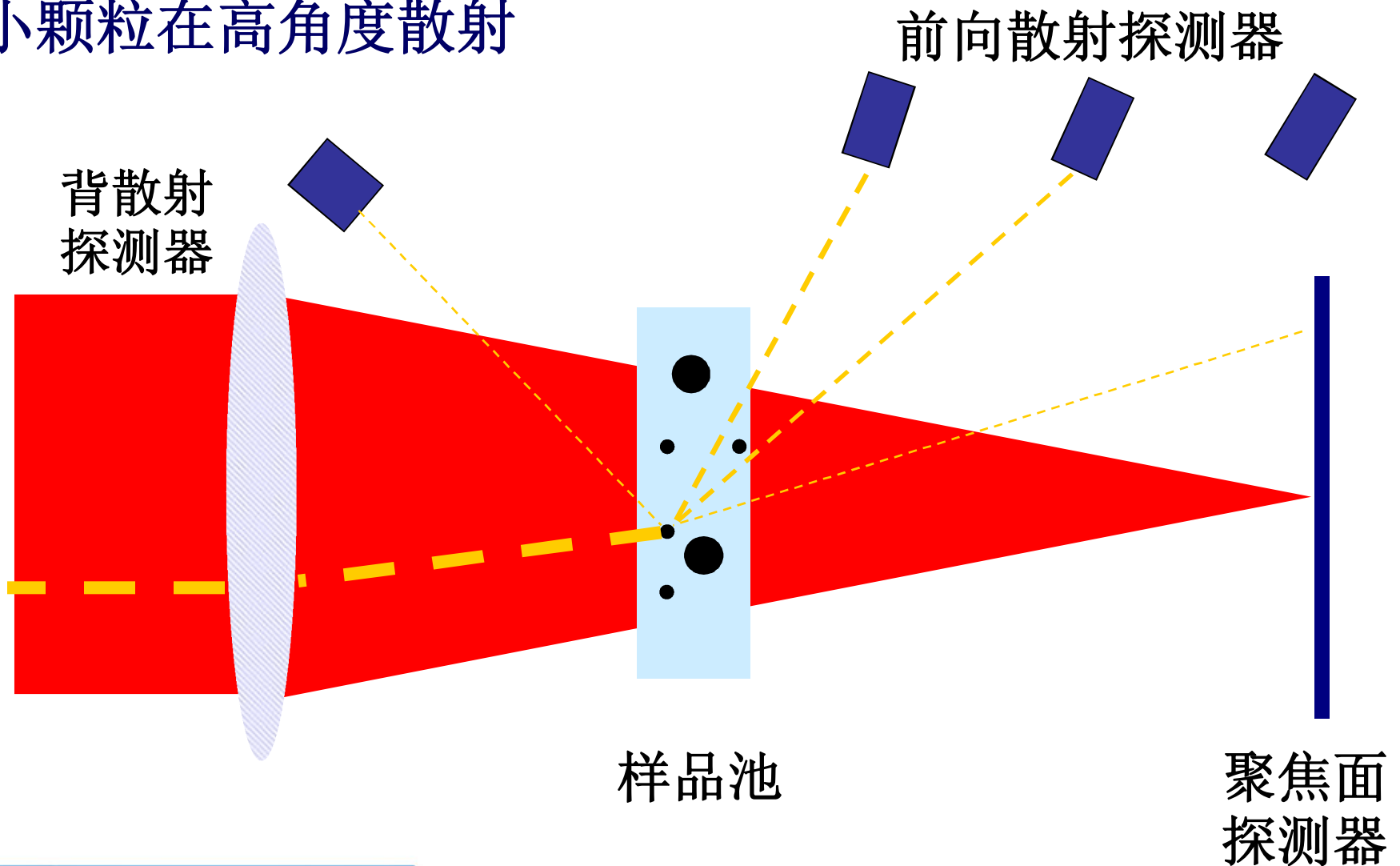


激光衍射：- 基本原理



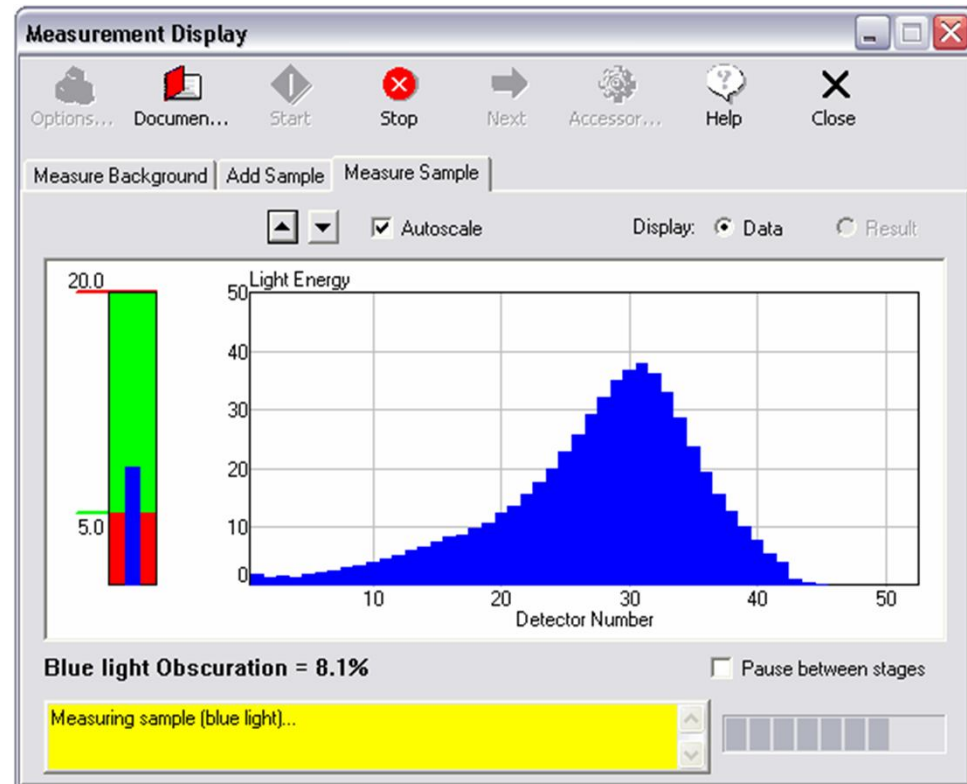
激光衍射：- 基本原理

小颗粒在高角度散射

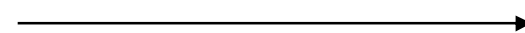


The Mastersizer 2000测量

- ▶ Mastersizer软件的测量窗口实时显示不同角度的散射光强。
- ▶ 横坐标对应光强检测器编号，检测器编号越大意味着检测器检测的光散射角度越大...



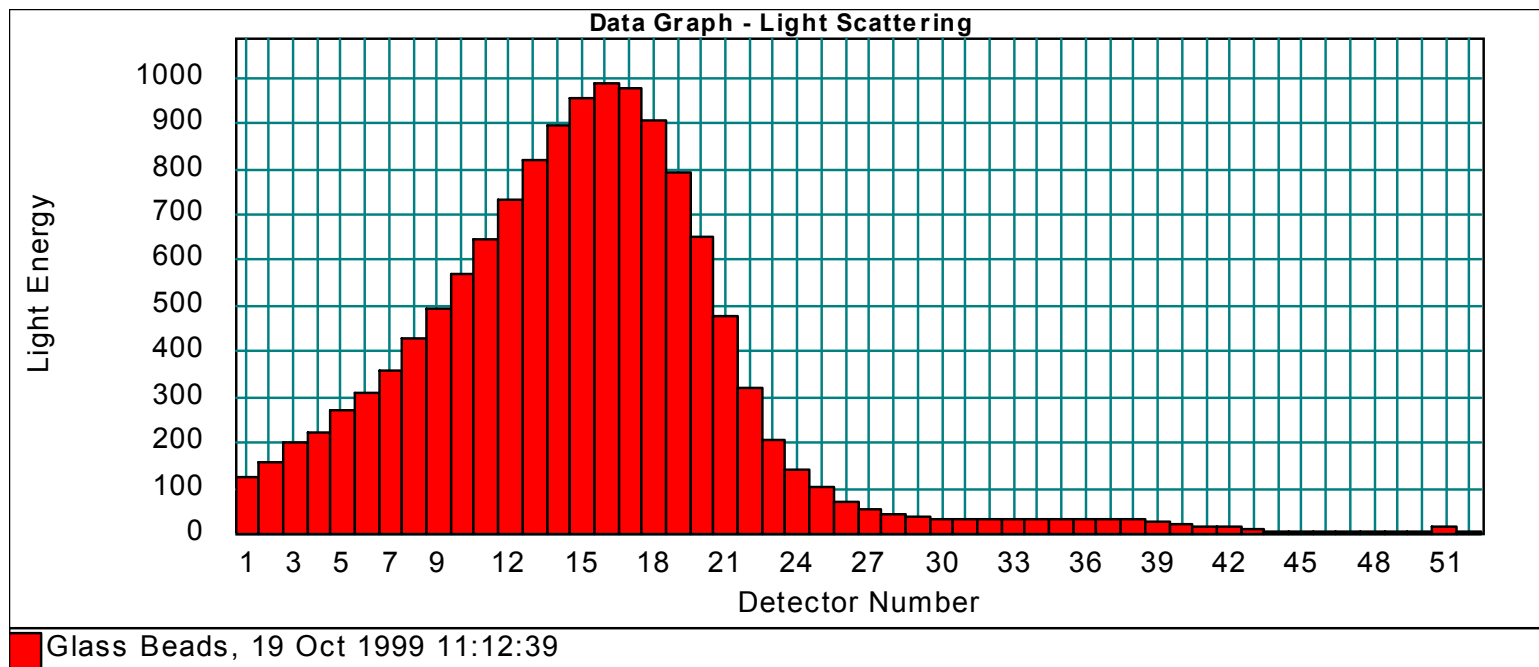
Low Angle



High Angle

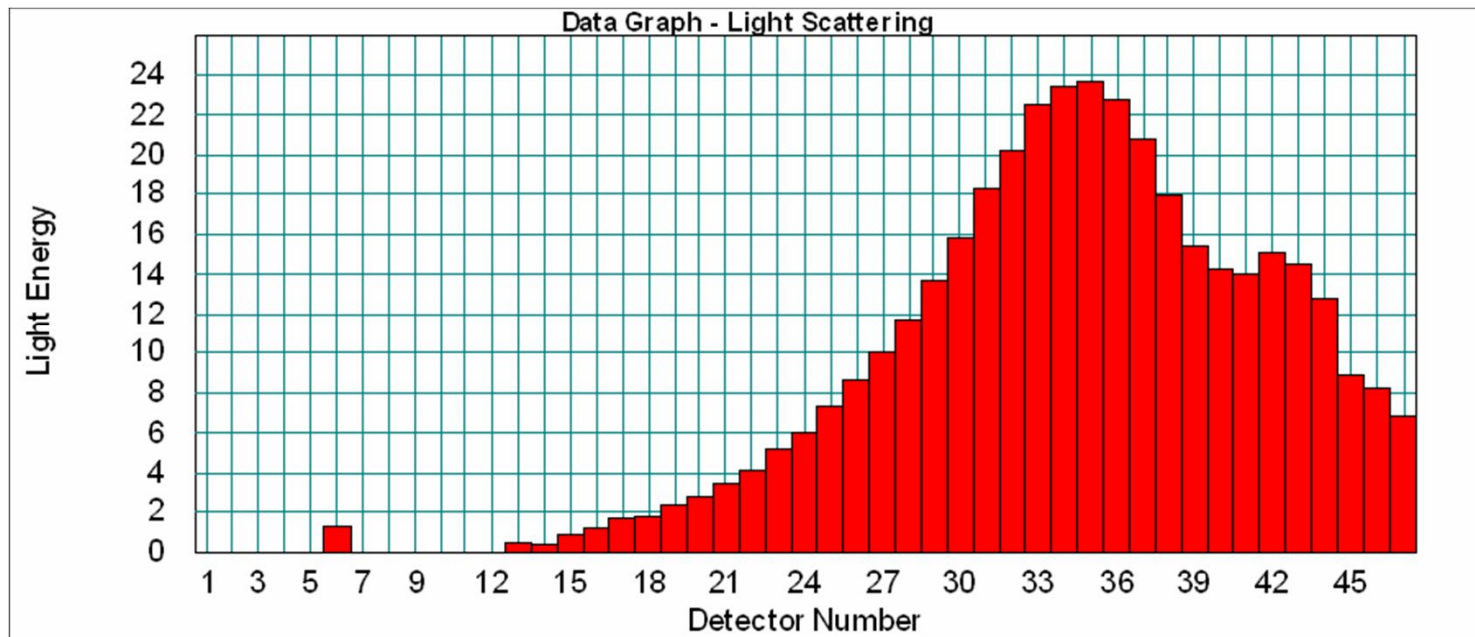


The Mastersizer 2000 测量



典型的大颗粒的数据图 – 散射光集中在小角度

The Mastersizer 2000 测量



典型的小颗粒的数据图 – 散射光集中在大角度



Part 1 小结

▶ 现在您应该明白

- 粒径的基本概念
- 等效圆球概念
- 激光衍射法测量的基本原理
- 大小颗粒衍射的差异

Mastersizer 2000

Part 2

理解粒径分布

Part 2

▶ 通过本章学习，您应该理解：

- 如何根据散射光强得到颗粒粒径分布
- 体积分布的意义
- $D[4,3]$ 和 $D[3,2]$ ，以及其他导出粒径的含义
- 这些导出粒径能够告诉我们有关粒径分布的哪些信息

激光衍射法 – 得到粒径分布结果

- ▶ 激光衍射法实际是测量被颗粒散射的不同角度光的光强

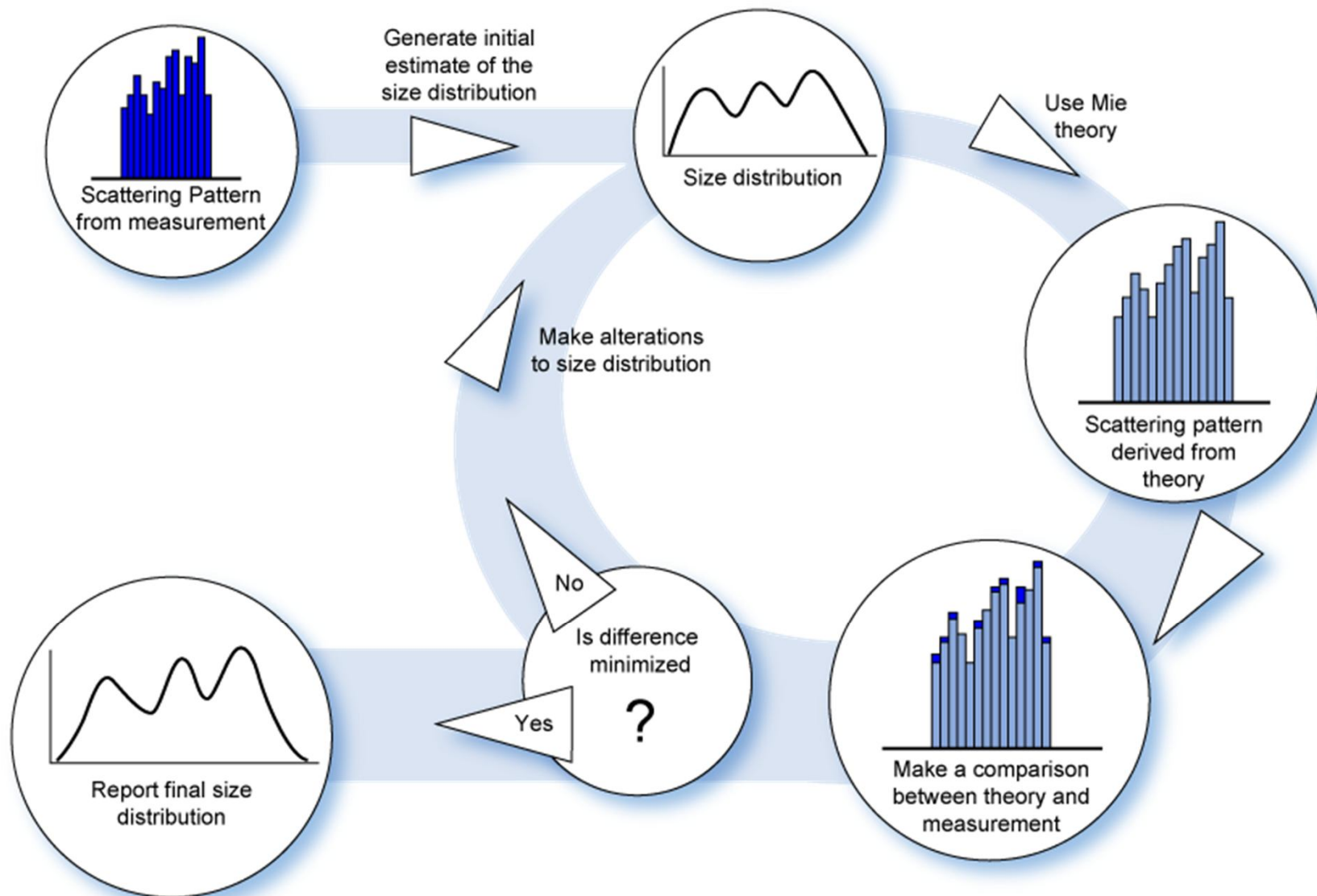
但是....

- ▶ 根据散射理论，我们能够预先推算出已知粒径分布颗粒的散射光角度分布
- ▶ 如何根据散射理论得到颗粒的粒径分布？
 - 通过数学反演，我们利用散射光强得到粒径分布

理解数据反演处理过程

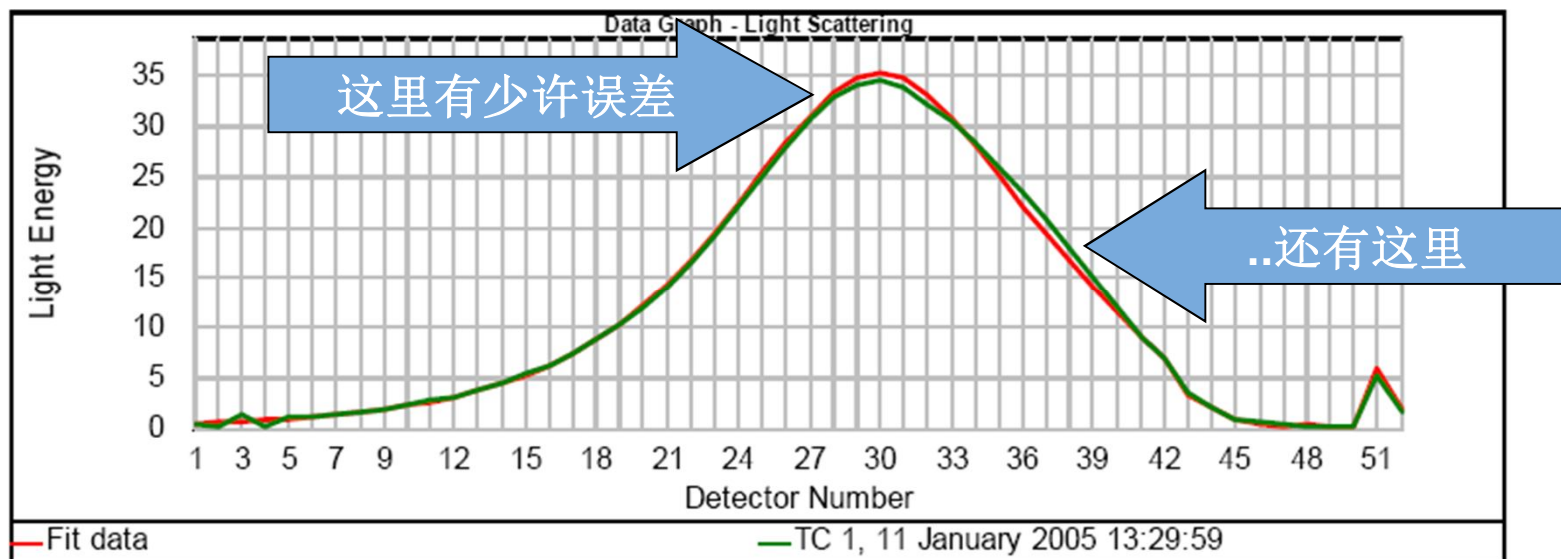
- ▶ 6 x 7结果如何？
 - 很容易得到 42!
- ▶ 42如何得到的？
 - 21×2
 - $40 + 2$
 - $126 \div 3$
 - $\sqrt{1764}$
 - 还有很多可能...
- ▶ 如果乘数是2的倍数，如何得到42？
 - 这时只有4种可能
 - (42×1) , (21×2) , (6×7) , (3×14)

粒径分布的计算过程



激光衍射法 – 得到粒径分布结果

- ▶ 红色曲线表示根据粒径分布得到的散射光强分布理论值，绿色曲线表示仪器实际测量得到的光强分布。
- ▶ 理论值与实际测量值的差异被计算处理，以残差表示。



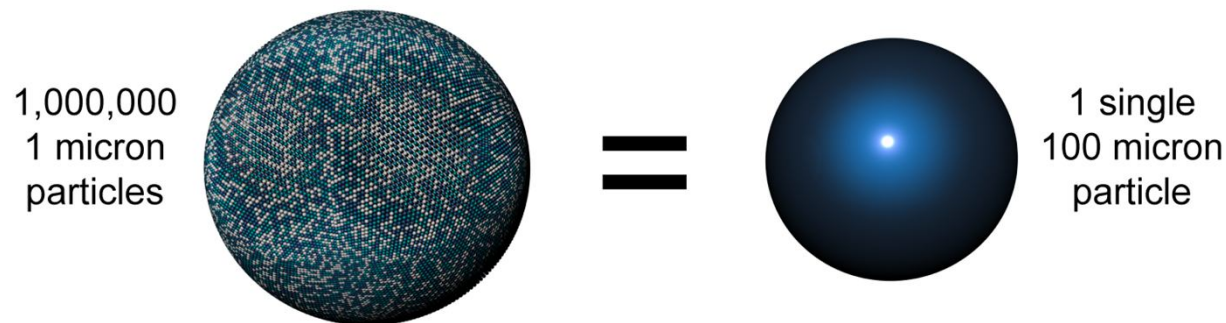
粒径分布表示

- ▶ Mastersizer 2000 测试系统被设计成体积相关，即不同粒径、相同体积的颗粒所衍射的光强是相等的。
- ▶ 因此测量所得的粒径分布是体积分布，这与系统的灵敏度是一致的。
- ▶ 应该怎样理解体积分布？

粒径分布表示

- ▶ 体积分布，顾名思义，即基于颗粒所占的体积；
- ▶ 一百万颗1微米颗粒所占体积与一颗100微米颗粒体积相当；

The Number/Volume relationship

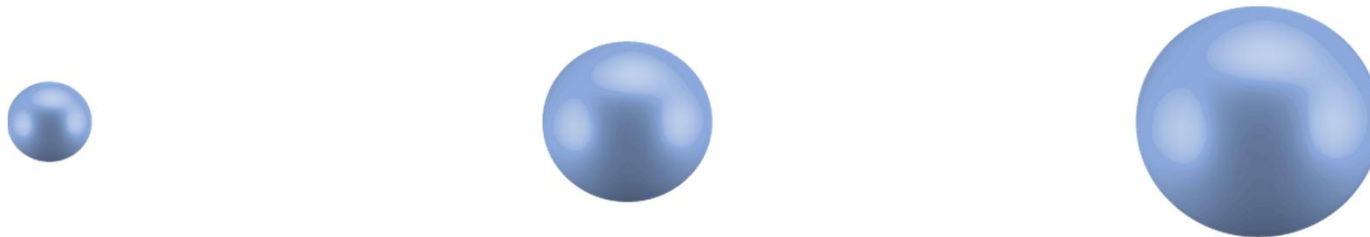


Volume = 50 : 50

- ▶ 因此当你必须正确理解颗粒体积分布与数量分布，
- ▶ 在转换不同分布结果往往会出现问题。

颗粒粒径分布的不同表示

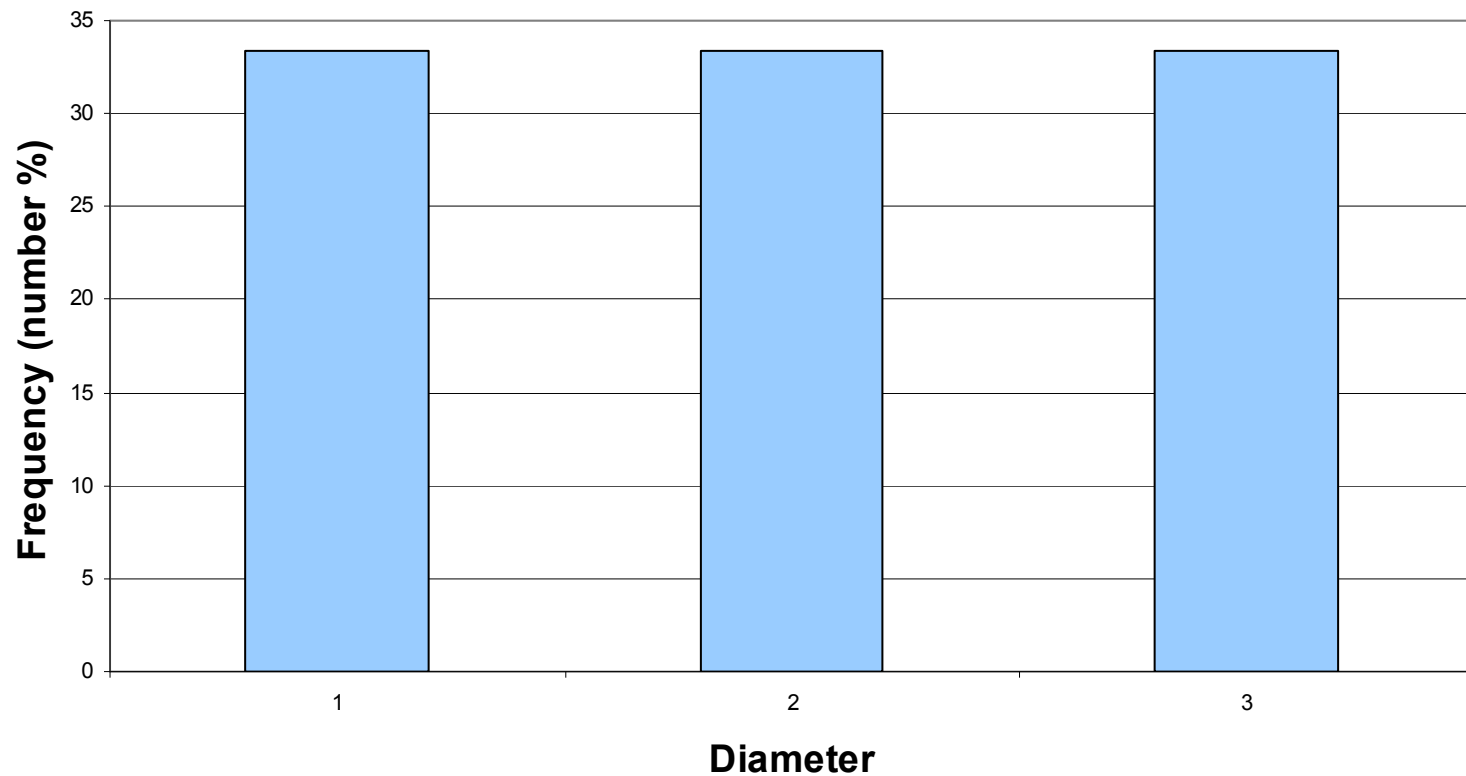
- ▶ 假设样品中存在等量的三种粒径的颗粒，单位分别为1，2，3



- ▶ 如果使用光学显微镜测量-这种技术测量结果是基于数量分布的-然后观测分布结果。

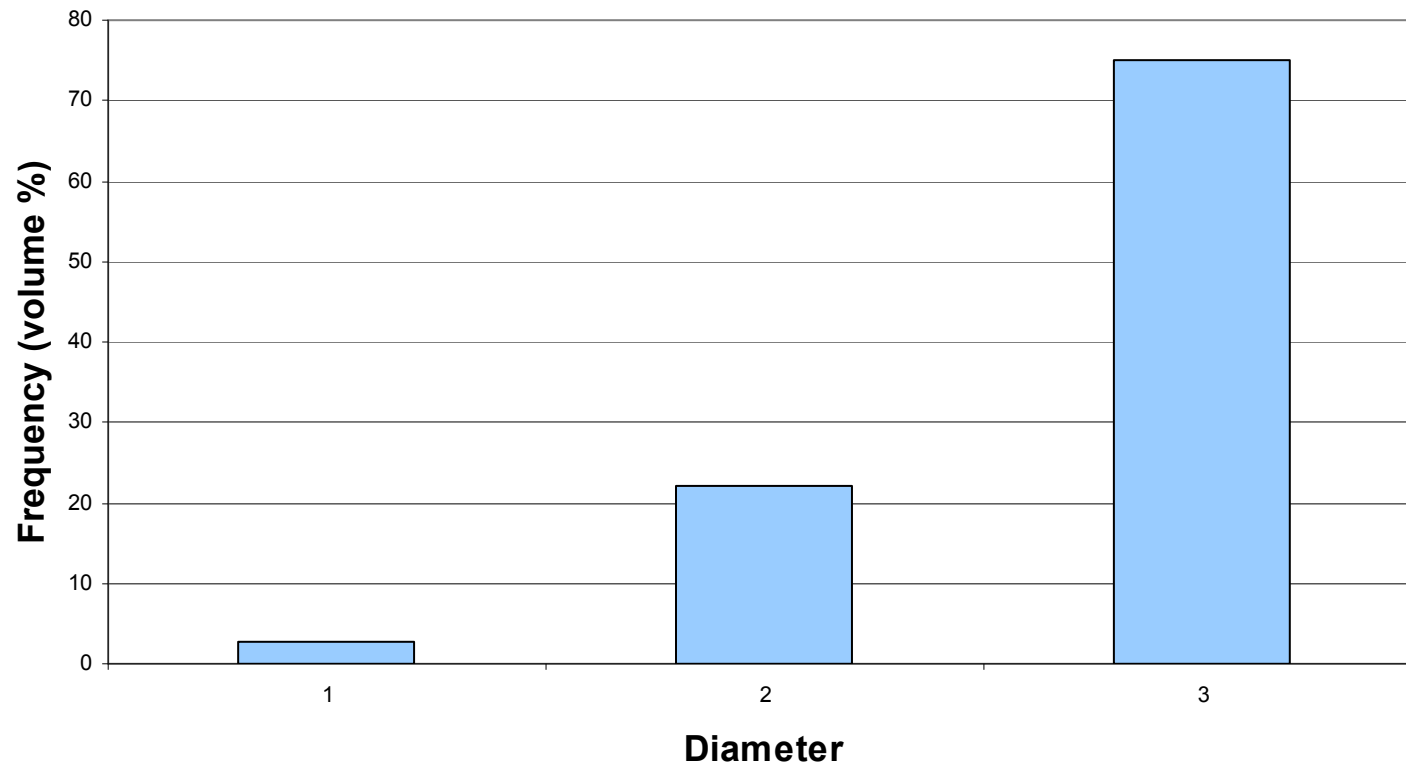
颗粒粒径分布的不同表示-数量分布

Number Distribution



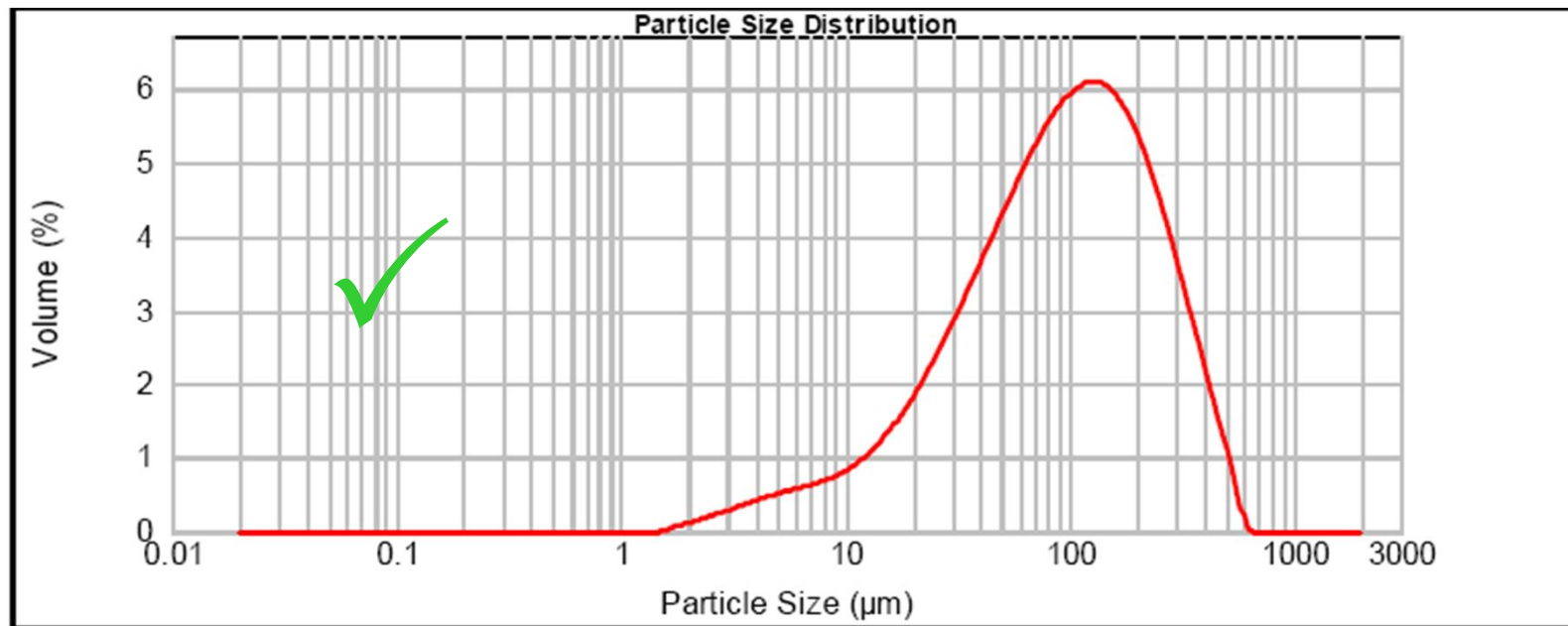
颗粒粒径分布的不同表示-体积分布

Volume Distribution



颗粒粒径分布的不同表示-体积分布

- ▶ 实际应用中通常使用对数坐标表示颗粒粒径体积分布



粒径分布统计学

- ▶ 粒径分布通常用统计学参数表征，例如均值，中值和模数 (Mode)
- ▶ 人们对算术平均值比较熟悉：

$$X_{nl} = D[1,0] = \frac{1+2+3}{3} = \underline{2.00}$$

- ▶ 激光衍射法不采用算术平均值作为均值表征
 - 因为被测量的是颗粒体积而不是颗粒的数量
- ▶ 相应地，激光衍射法采用体积加权平均值作为均值表征

粒径分布统计学

- ▶ 均值是一个被“平均化”的粒径

- ▶ 没有一个唯一的均值，我们可以根据不同的因素平均化样品整体颗粒粒径：
 - 体积
 - 表面积
 - 数量
 - 或者其他一些物理参数

- ▶ 不同的颗粒均值对颗粒粒径分布的不同特征敏感

粒径分布统计学

- ▶ 常见的两种加权颗粒均值如下:
- ▶ **D[3,2] 或 Sauter 均值粒径**
 - 这是表面积加权平均值
- ▶ **D[4,3] 粒径**
 - 这是体积加权平均值

不同平均值

所有值都由于平均的方法不同与权重不同而异，以 $D[p, q]$ 表示

$$D[0, 0] = \text{几何平均直径} = \exp\left(\frac{\sum n_i \ln d_i}{\sum n_i}\right)$$

$$D[1, 0] = \text{算术平均直径} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$D[3, 2] = \text{Sauter平均直径} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

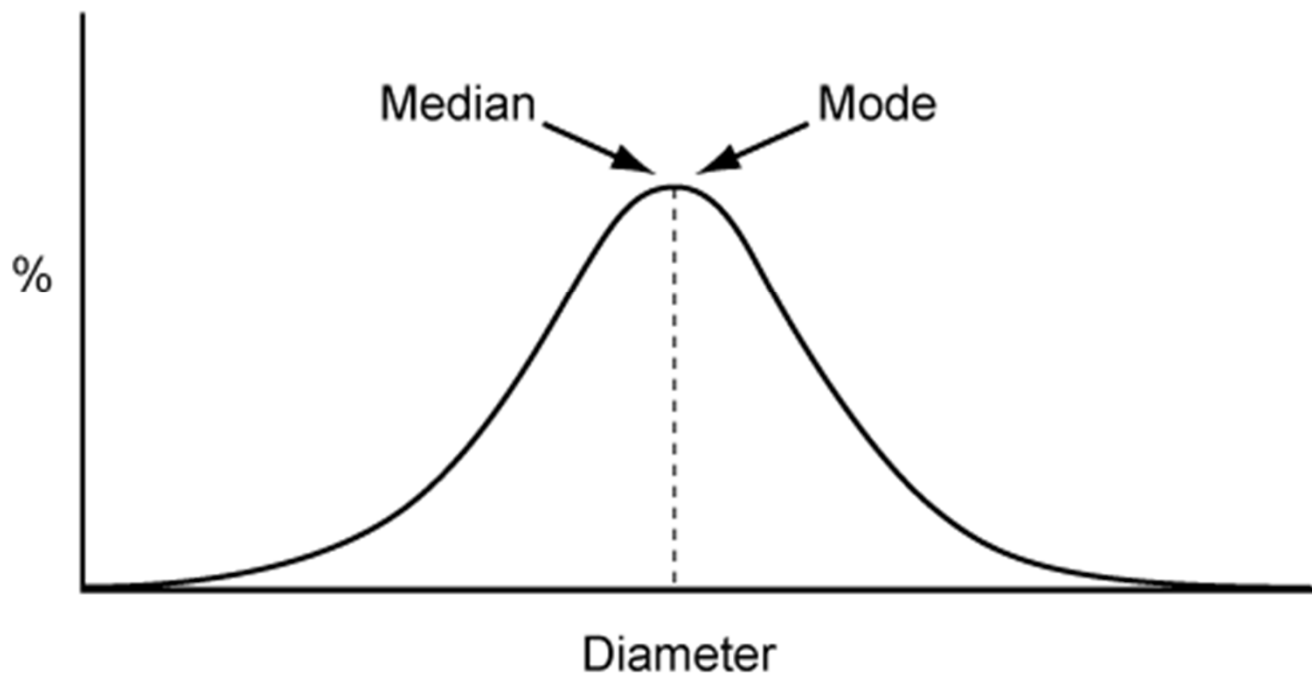
$$D[4, 3] = \text{体积权重平均直径} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$



粒径分布统计学

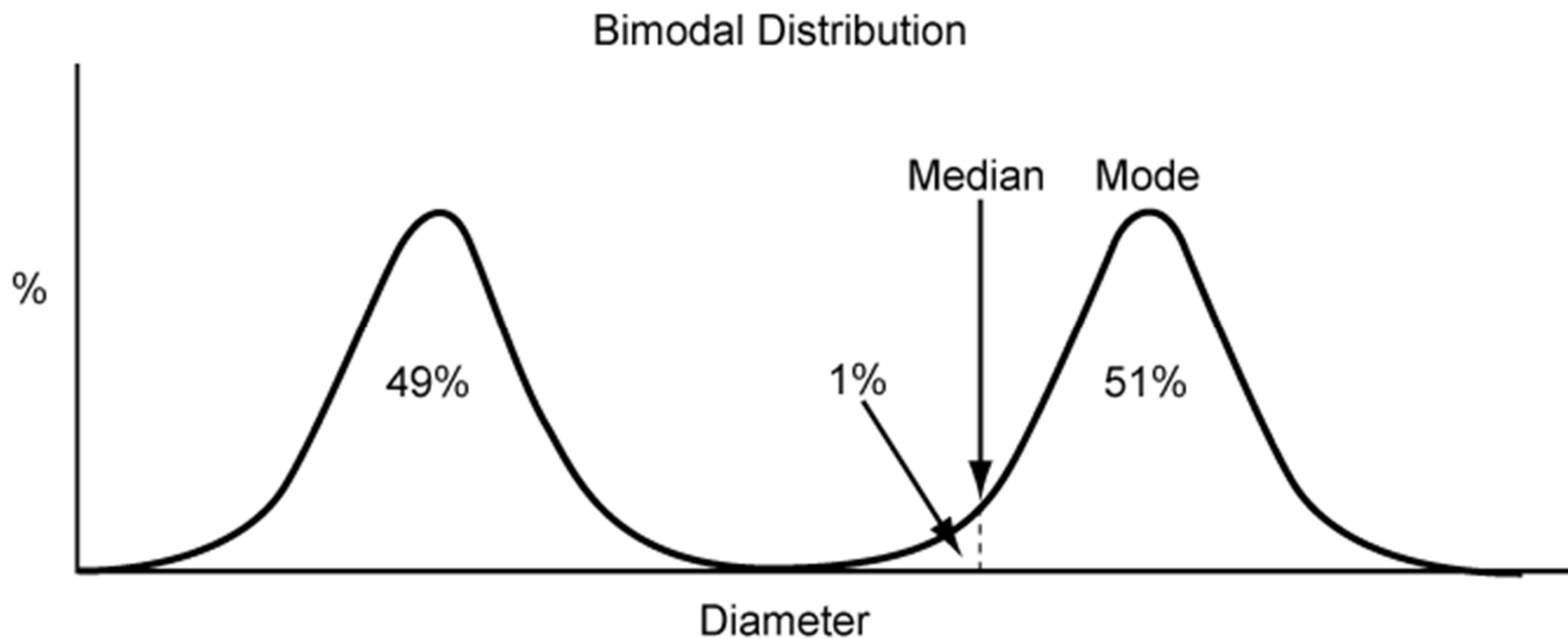
- ▶ 中值是粒径体积分布曲线的中点
- ▶ 而模数是粒径分级中一个常见的参数

Normal or Gaussian Distribution



粒径分布统计学

- ▶ 对于颗粒粒径分布不规则的样品来说，上述三个统计值是不同的



粒径分布统计学

- ▶ 中值意味着样品颗粒中有一半颗粒的粒径低于该值，而另一半颗粒粒径均大于该值
- ▶ 中值通常还以下属三种形式出现：
 - 体积百分比50
 - $Dv50$
 - $D[v,0.5]$
- ▶ V 表示粒径中值是基于体积分布导出的
- ▶ 其他体积百分比数值如 $Dv10$ ， $Dv90$ 定义也是基于同样意义

结果中其他一些参数的含义

- ▶ 径距(Span), 描述分布的宽度, 定义为:

$$(D90-D10)/D50$$

- ▶ 一致性(Uniform), 表明分布偏离中心的程度, 定义为:

$$\frac{\sum V_i |d_{50} - d_i|}{d_{50} \sum V_i}$$

- ▶ 浓度(Concentration), 表明所测样品的体积浓度, 是由朗伯-比尔定律计算得到的
- ▶ 比表面积(SSA), 也是由公式计算得出, 只有在输入样品的准确密度值时才有参考意义, 且默认样品是球形、无孔的

Part 2 小结

▶ 通过本章学习，您应该理解：

- 如何根据散射光强测量值得到粒径分布
- 体积分布的真正意义
- $D[4,3]$ ， $D[3,2]$ 等导出参数的意义
- 这些导出的分布参数能够提供给我们关于颗粒粒径分布哪些信息

► Mastersizer 2000



Part 3

数据质量

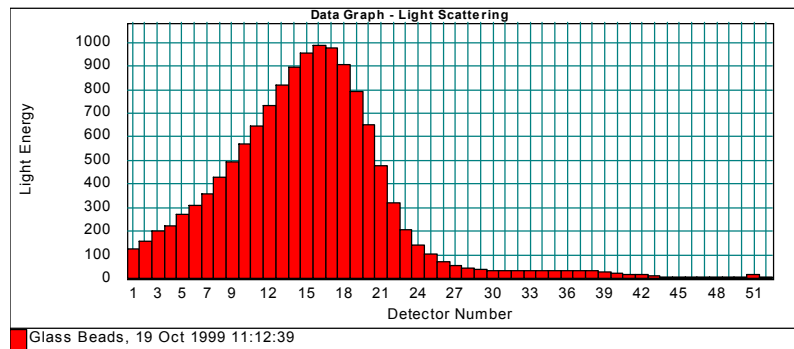


Part 3

- ▶ 通过本章学习，您应该理解：
 - 理解数据报告以及其与散射光强的关系
 - 理解粒径测量过程中背景测量的重要性
 - 识别常见的导致差背景的影响因素
 - 知道如何在干法或湿法测量中取得较好的信噪比

数据质量 - 介绍

▶ 数据是什么？



- 数据就是由被测量样品生成的散射光强
 - 数据并不是粒径结果
 - 数据与样品光学模型无关
- 稳定结果取决于稳定的数据



数据质量 – 介绍

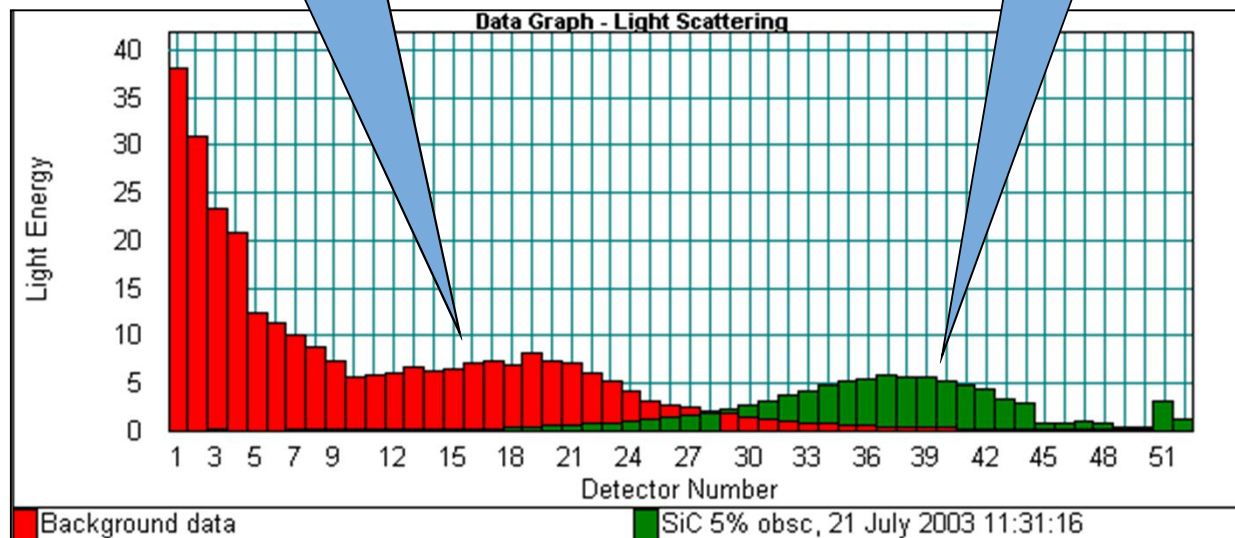
- ▶ 高质量的数据需要具备有哪些要素？
- ▶ 首先需要有一个良好的测量背景，要求
 - 样品窗洁净，分散介质无杂质
 - 系统完成对光
 - 背景稳定，不随时间
- ▶ 样品数据充分
 - 有足够的信噪比
 - 防止出现负的数据值
 - 避免多重散射作用的影响
 - 避免测量光束偏转(avoiding beam steering)

事实上这些原则适用于所有基于激光衍射法的仪器

数据的构成

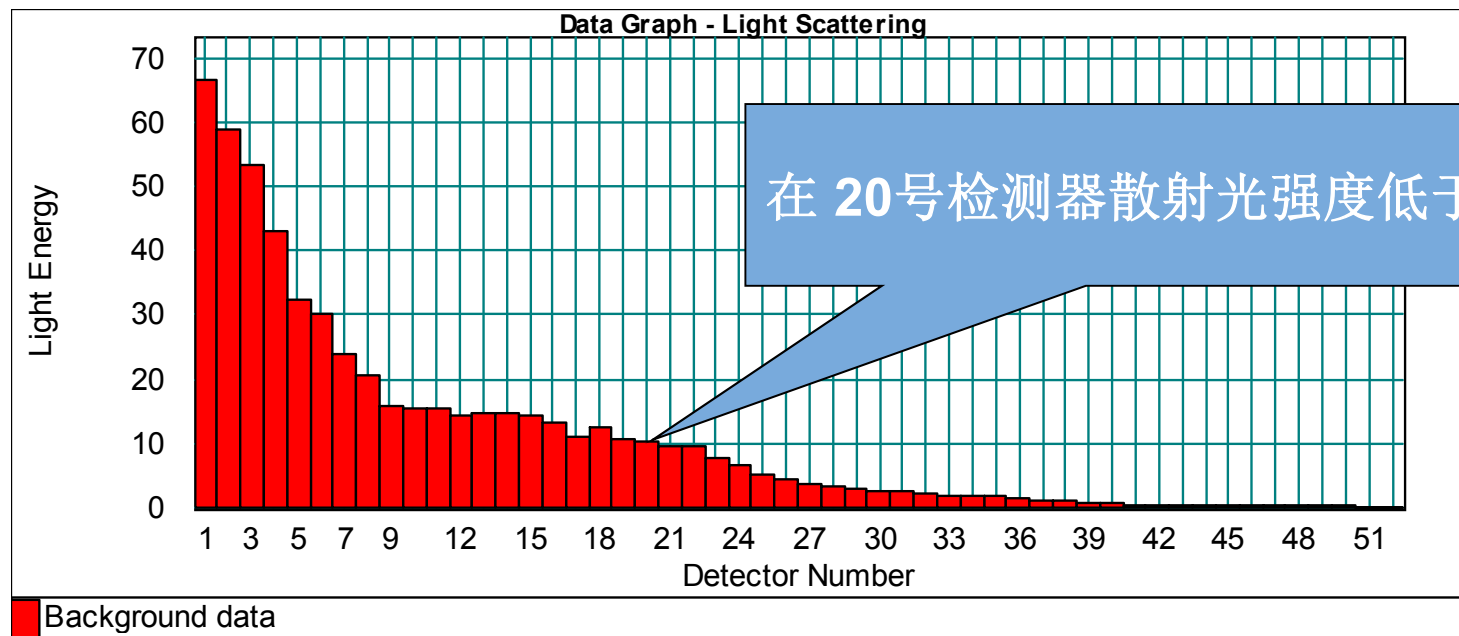
背景数据

样品数据



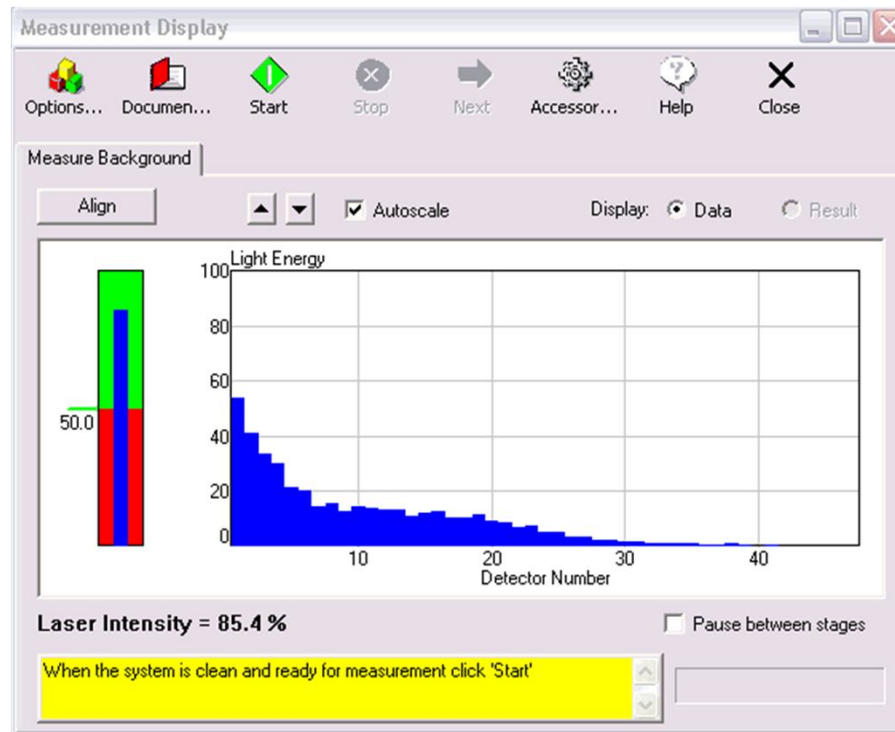
背景数据与系统洁净度

- ▶ 一个好的测量需要洁净，稳定的背景
- ▶ 在数据图上直观的显示就是散射光强随着检测器序号的增加递减



干净的背景 – 湿法测量系统

▶ 一个好的湿法测量背景应该与下图一致...

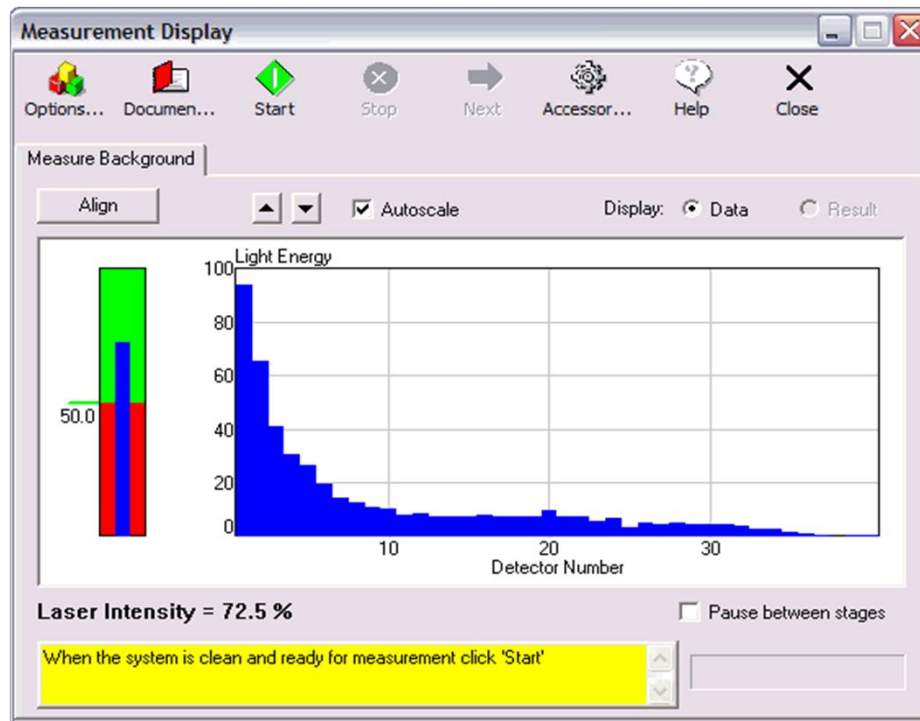


▶ 注意:

- 第一个检测器的光强不超过200;
- 背景随时间的波动很小

干净背景 – 干法测量系统

- ▶ 因为样品窗中气流的因素，干法测量的背景稳定度不如湿法。

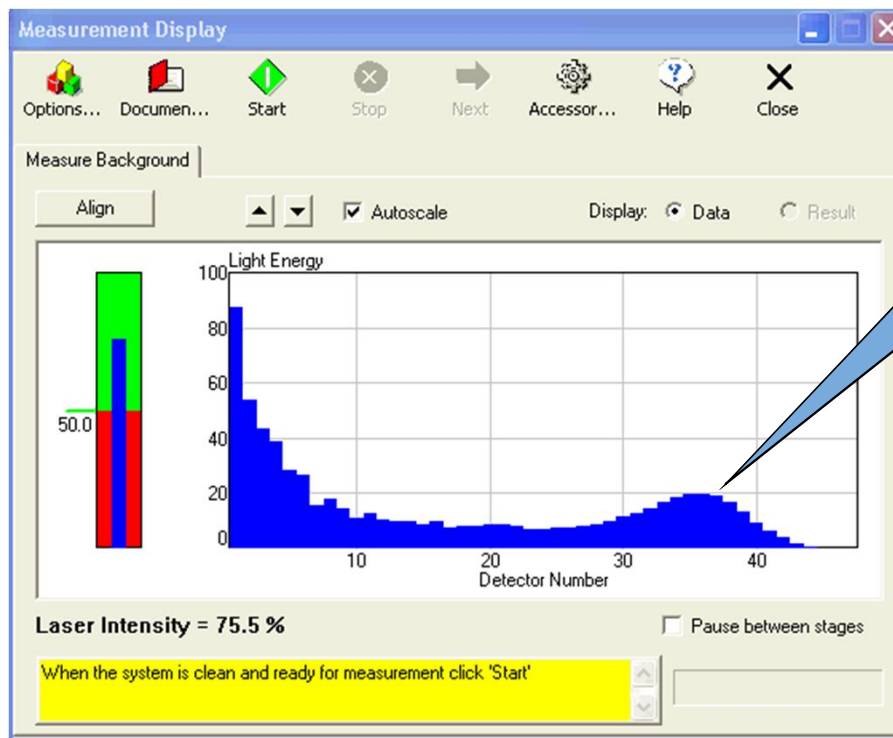


- ▶ 同样可以发现随着检测器序号的增加，散射光强逐渐递减；
- ▶ 第一个检测器的散射光强也不到200



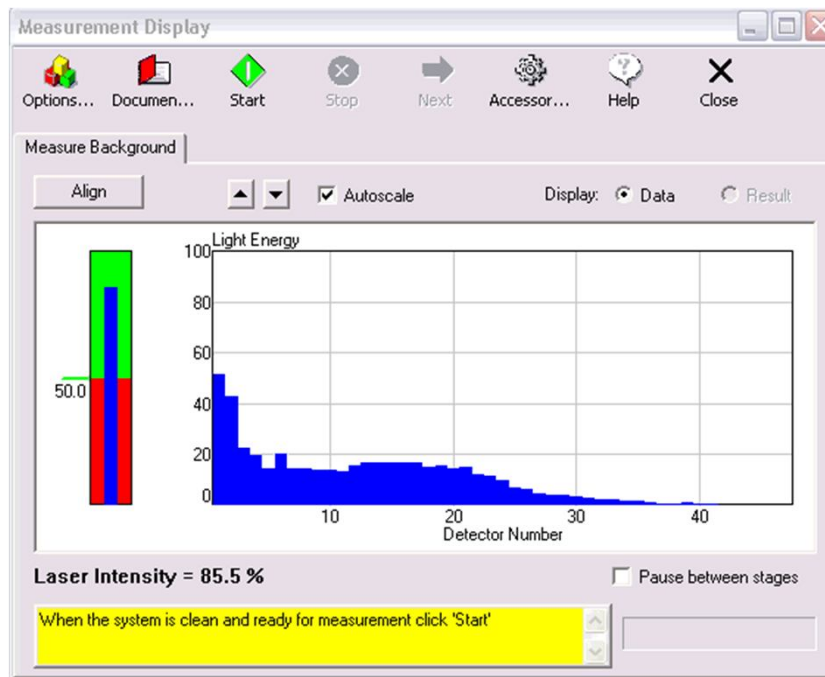
差的背景 – 有杂质附着在样品窗上

- ▶ 背景显示中的小峰通常意味着有物质附着在样品窗上



样品窗被污染了?

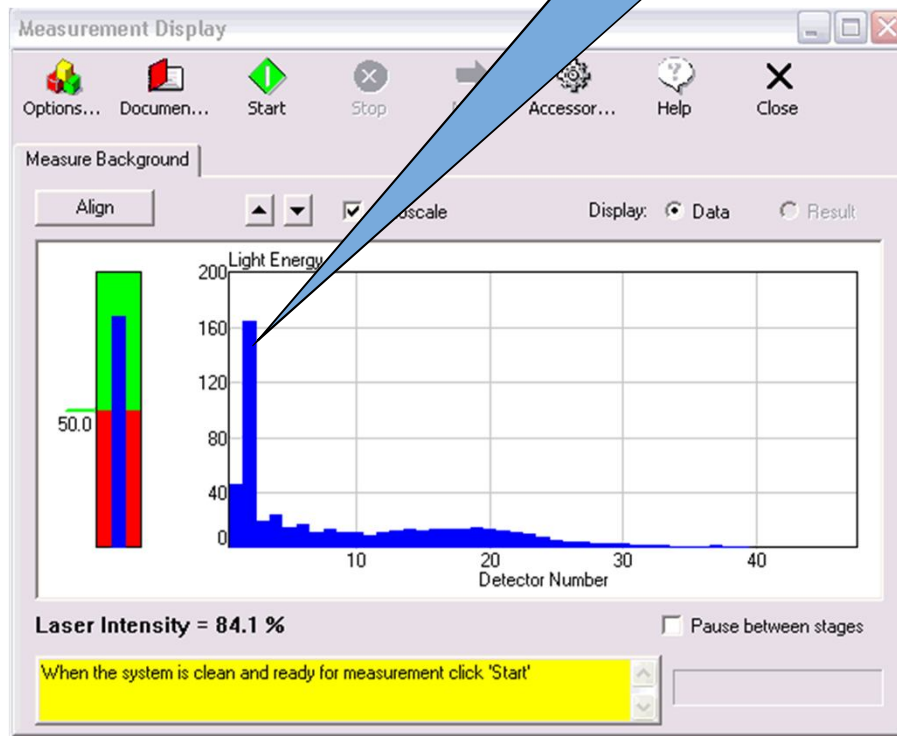
差的背景 – 分散介质被污染



- ▶ 分散介质中存在的杂质导致背景波动大，不稳定；
- ▶ 分散介质中的气泡也会产生类似的效果。

差的背景 – 系统对光不准

柱状条参差不齐



- ▶ 突出的柱状条意味着系统对光不准；
- ▶ 可能的原因有：
 - 样品窗上有污染物，清洗干净后再重新对光可以消除该现象；
 - 样品窗口固定过紧；
 - 分散介质的温度正在发生变化。

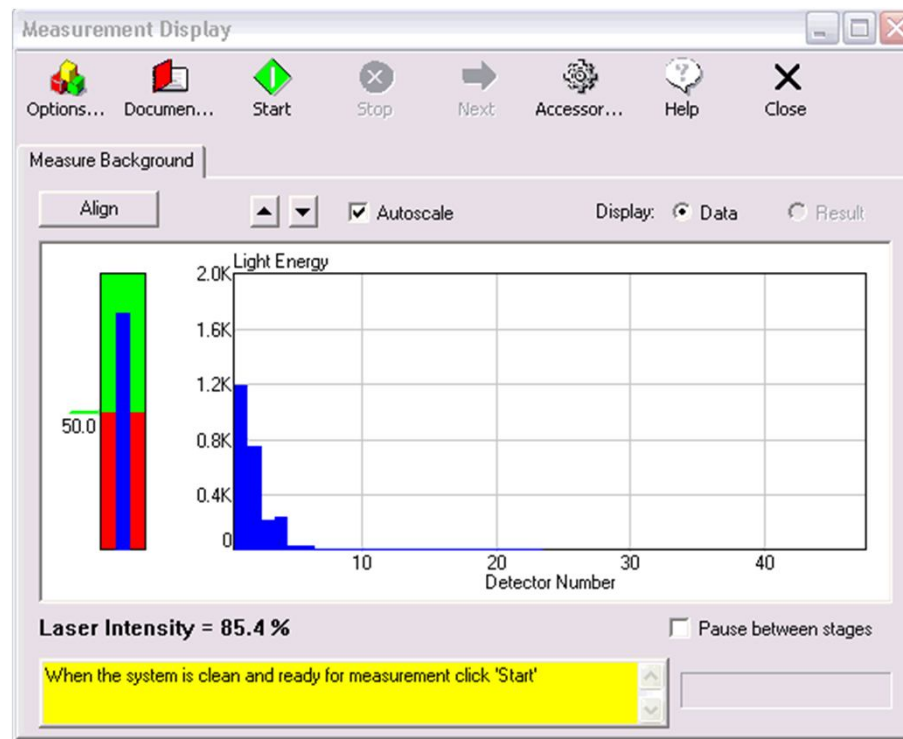
差的背景 – 有机分散介质中存在温度梯度

- ▶ 被测样品大约 30°C ，但溶剂的温度很低
- ▶ 溶液中的温度梯度导致激光散射光束、激光对准发生大的波动，系统背景差



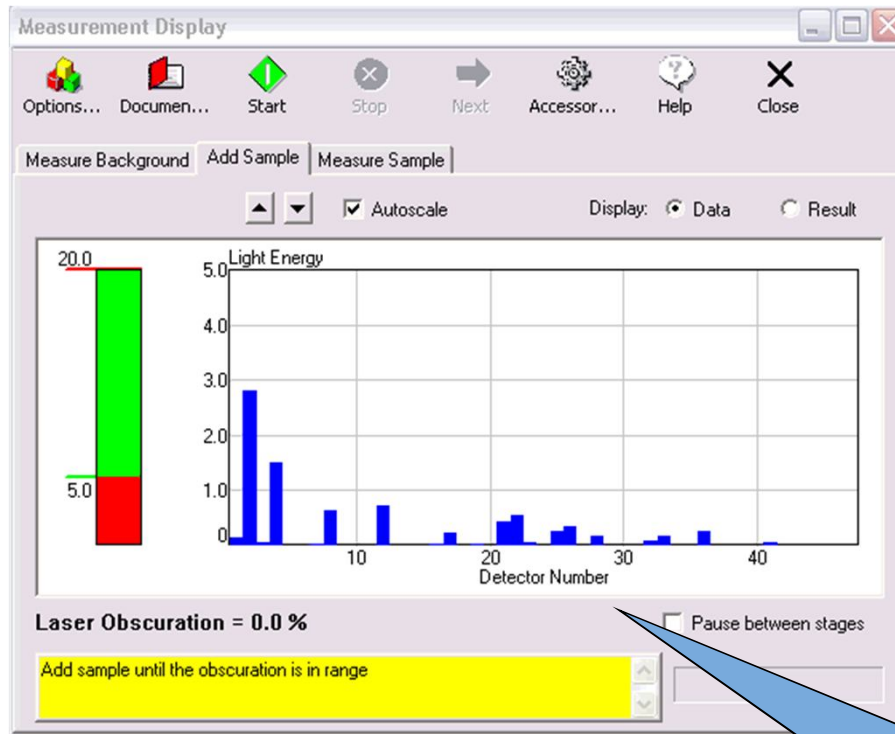
如何判断存在温度梯度？

- 最前面编号的检测器散射光强的急剧波动...



- ▶ 经过几分钟的温度平衡，分散剂温度保持一致，背景也会逐渐稳定；
- ▶ 若背景还不稳定，请把分散剂容器盖上盖子以减轻溶剂蒸发。

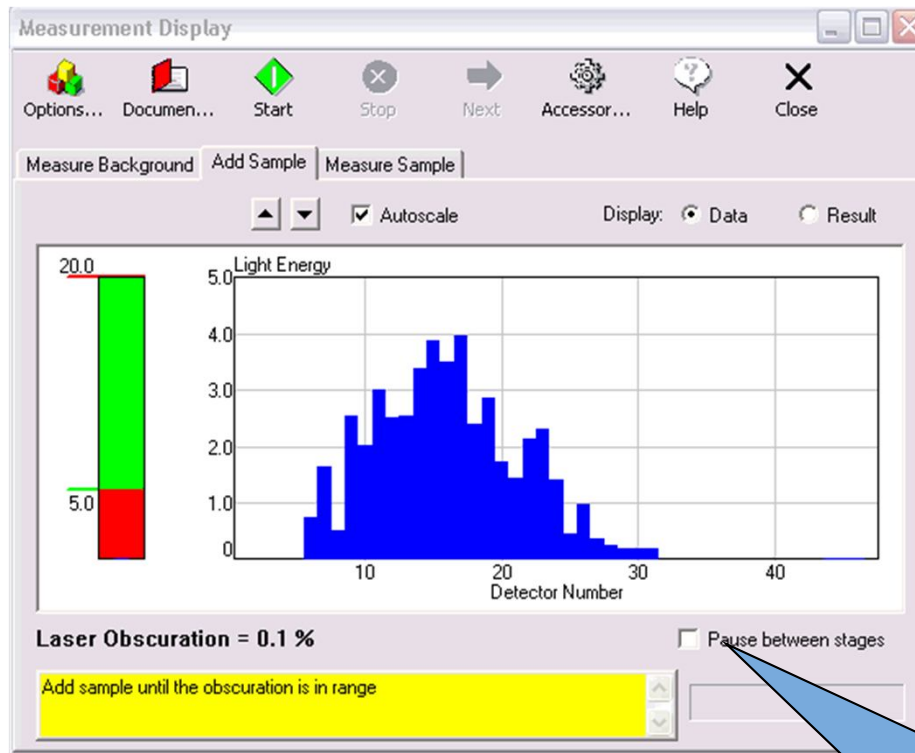
避免差的背景 – 最后的检查...



- ▶ 提示添加样品时，测量窗口的散射光强应该是随机变化的；
- ▶ 该窗口中的“突起”意味着分散剂中含有杂质，分散剂被“污染”

系统洁净时的检测窗口

避免差的背景 – 最后的检查...



- ▶ 提示添加样品时，测量窗口的散射光强应该是随机变化的；
- ▶ 该窗口中的“突起”意味着分散剂中含有杂志，分散剂被“污染”

分散剂被污染后，系统的检测窗口图示



样品数据 – 添加适量的样品 – 介绍

本节术语：

- ▶ **遮光度Obscuration**：被样品散射的激光光强，也可作为样品浓度的指示
- ▶ **信噪比Signal-to-noise ratio**：信号强度与背景的比值
- ▶ **多重衍射Multiple scattering**：当加入过多样品，被某样品颗粒散射的光束又入射到其他样品颗粒上产生新的散射

添加样品

▶ 应该添加多少样品？

■ 加入样品量太少：

- 信噪比太低，或者：
- 加入的样品不足，难以代表真实物质颗粒分布 – 尤其当样品颗粒粒径分布较广时

■ 加入样品量太多：

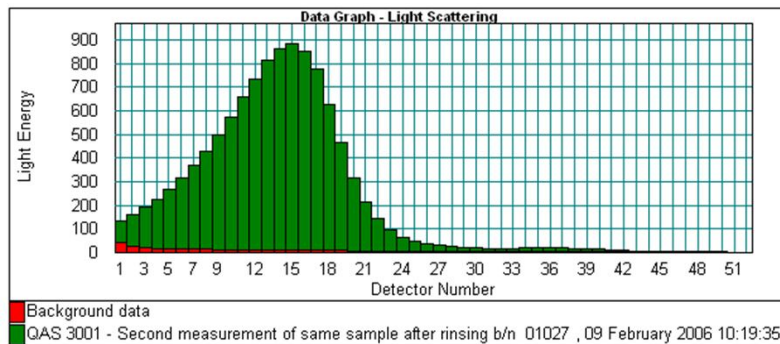
- 导致多重散射，影响最终结果粒径分布 – 尤其当样品颗粒很小时（通常小于10微米）

▶ 多少样品量（遮光度）才算“合适”？

添加样品

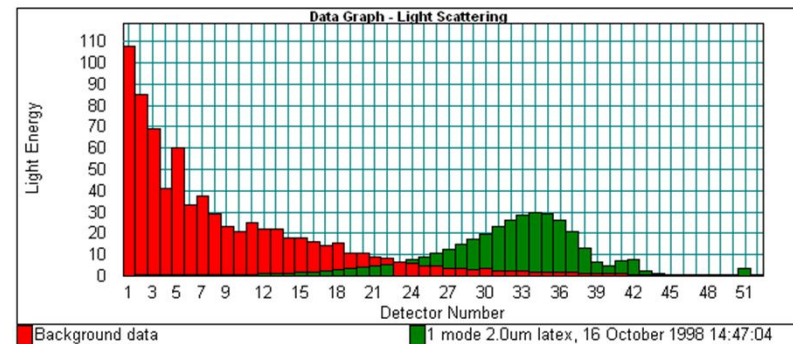
▶ 需要添加多少样品？

▶ 当前已添加的样品颗粒有多少？



玻璃珠 (dv50 约为 60微米)

- 每毫升溶液中的样品颗粒少，样品粒径分布宽
- 不容易出现多重散射而且需要更多的样品以表征真实样品特征



2 微米乳液颗粒

- 在相对较低遮光度情况下就容易出现多重散射现象
- 一滴乳液中含有非常多的样品颗粒



添加样品 – 关于合适遮光度的指导

▶ 湿法测量

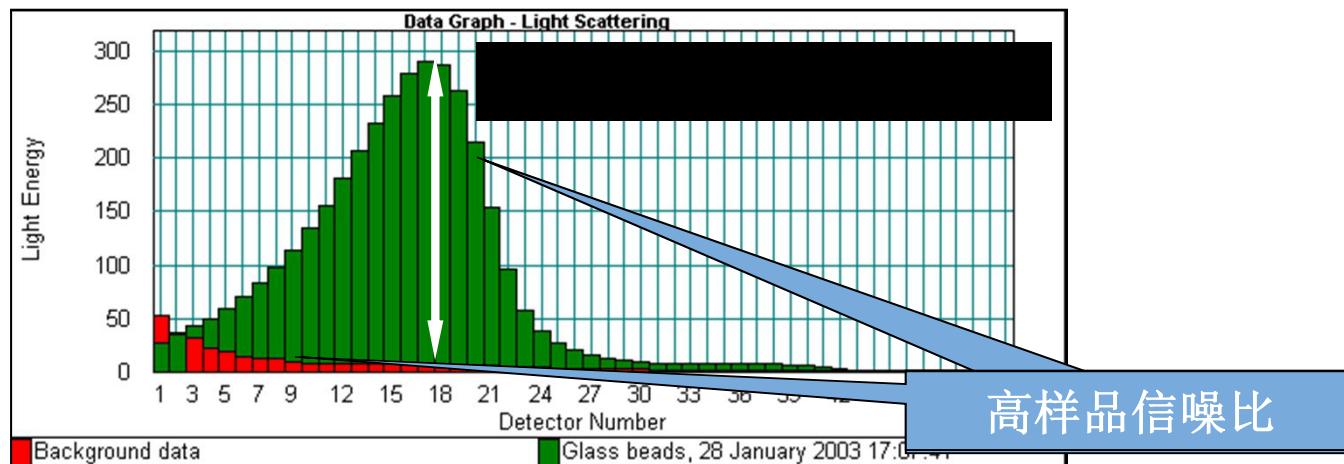
- 如果样品颗粒较精细，较低的遮光度更合适，大约**5-10%** 的遮光度就可以有很好的信噪比
- 若样品颗粒较粗，遮光度可以适当提高到**5%~12%**
- 若样品颗粒粒径分布较广，**15-20%** 可能是合适的，因为需要实现正确取样
- 过高的遮光度将导致多重散射

▶ 干法测量

- 精细粉末 **0.5%~3%**
- 粗粉 **0.5%~6%**
- 通过在软件中设置遮光度过滤，保证样品测量遮光度在目标范围中
- 过高的遮光度降低了分散效率并导致错误的颗粒粒径分布

信噪比 – 大颗粒测量

(42.58 微米的玻璃珠在遮光度只有**5%**的情况下的测试结果)

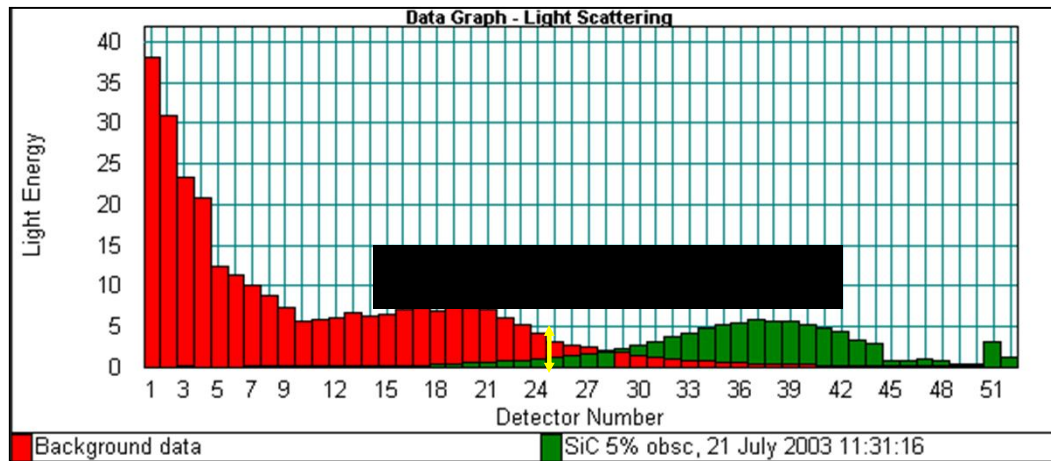


需要指出的是：在测量大颗粒时，洗澡比通常很高，因为散射光强很高。

相应地，信噪比对于大颗粒测量来说很容易达到要求。 **signal to noise ratio is less of an issue for large particles.**

信噪比 – 小颗粒测量

(0.91微米碳化硅颗粒在遮光度为5%的情况下测量结果)

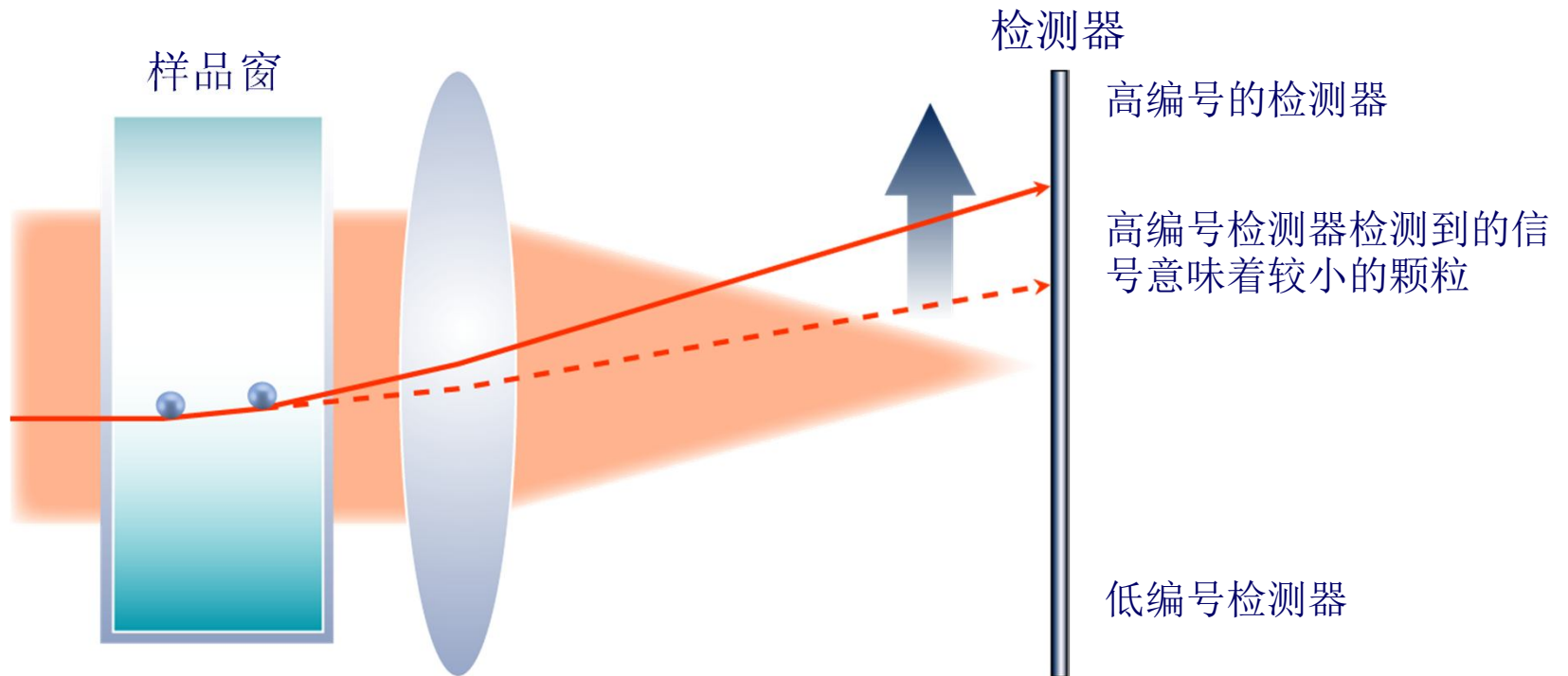


信噪比是样品散射光强与背景信号强度之比。

因为小颗粒散射光强较低，因此必须确保背景信号不“淹没”样品散射信号。

不过，上图中的信号还是质量不错的。因为样品信号数据与背景数据只在较小的部分发生重叠，信号具有足够的强度。

多重散射

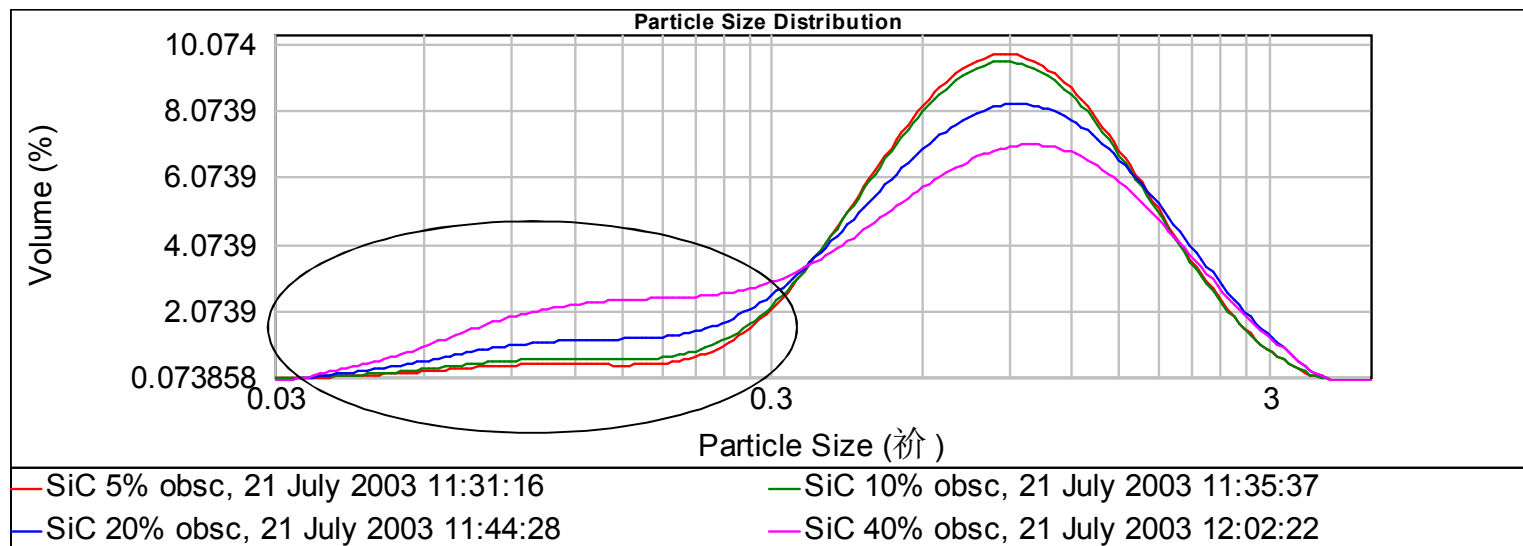


增加遮光度（样品浓度）将增加发生多重散射的风险。

多重散射导致在更高编号检测器上检测到散射光强，而更高编号的检测器意味着更小的颗粒。

湿法分析 – 多重散射

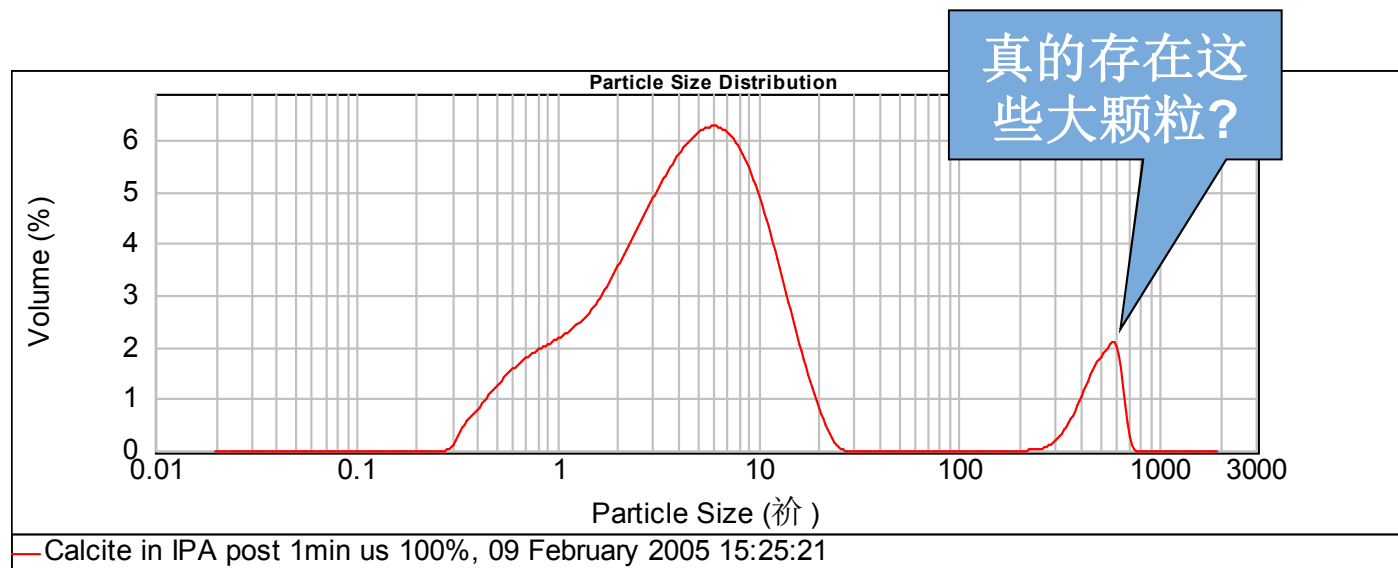
....导致样品颗粒细粉的存在被夸大了



- ▶ 若对结果存在疑问，可以在不同遮光度条件下进行测量，检验是否随着遮光度的提升样品颗粒粒径分布发生变化。

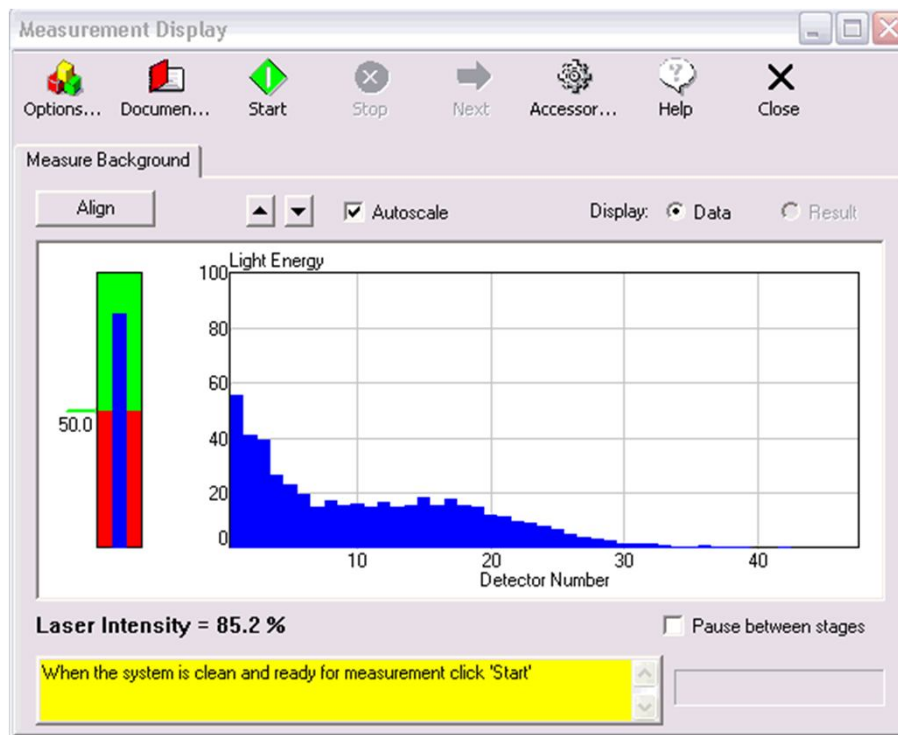
光束偏转 Beam Steering

- ▶ 下图中右边的峰值表明样品中存在较大的颗粒。
- ▶ 但这可能是由于光束偏转导致的“假象”，可能的原因有：
 - 由于对溶剂进行超声处理导致的温度不稳定
 - 部分样品发生溶解 - 导致溶剂遮光度发生改变
- ▶ 或者样品中真的存在这些大颗粒？



负的数据 – 介绍

- ▶ 当测量小的，散射强度的颗粒是，一个洁净的测量背景对于测量结果十分重要。如下图所示，小的背景波动也可能...



...导致系统因为要从测量信号中去除背景信号，最后得到负的信号数据。

避免负的数据

- ▶ 对于小颗粒测量而言，稳定的背景尤为重要，因为要避免出现多重散射的情况，遮光度较低，波动的背景会导致负的信号数据。

No	Background	Signal	Data
0	53545.938	46460.320	13.233
1	67.011	53.034	-5.110
2	56.543	40.361	-8.700
3	34.427	22.086	-7.785
4	31.487	16.457	-10.863
5	36.039	19.474	-1.797
6	30.898	13.803	3.006
7	31.508	13.554	13.785
8	28.469	10.78	13.921
9	25.682	9.4	12.856
10	23.907	9.7	11.541
11	21.491	9	-9.331
12	18.177		-7.087
13	15.684		

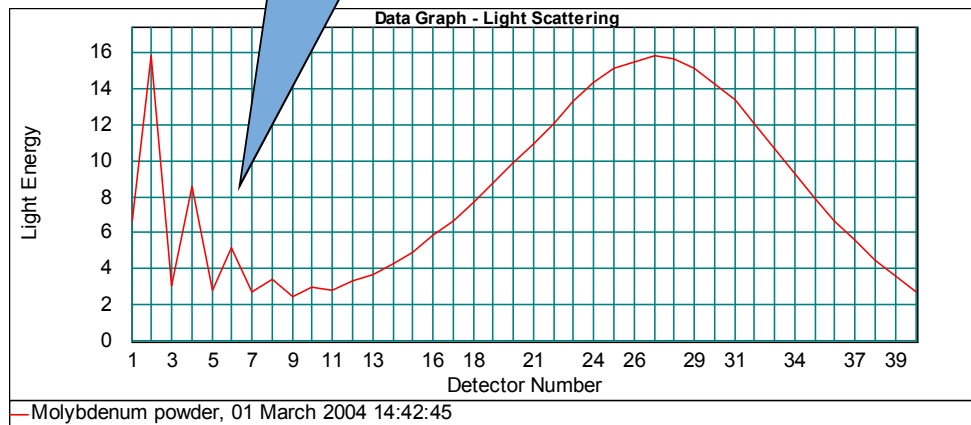
负的数据

- ▶ 因为信号数据是在添加样品后的测量数据减去背景数据得到的，大的背景波动可能导致信号数据为负
- ▶ 在数据表上可以很容易地观察到负的数据

干法测量数据质量

- ▶ 对于干法测量来说，1到8号检测器的噪声可能导致较大的测量问题，尤其是在测量精细粉末の場合

带有噪声的背景数据

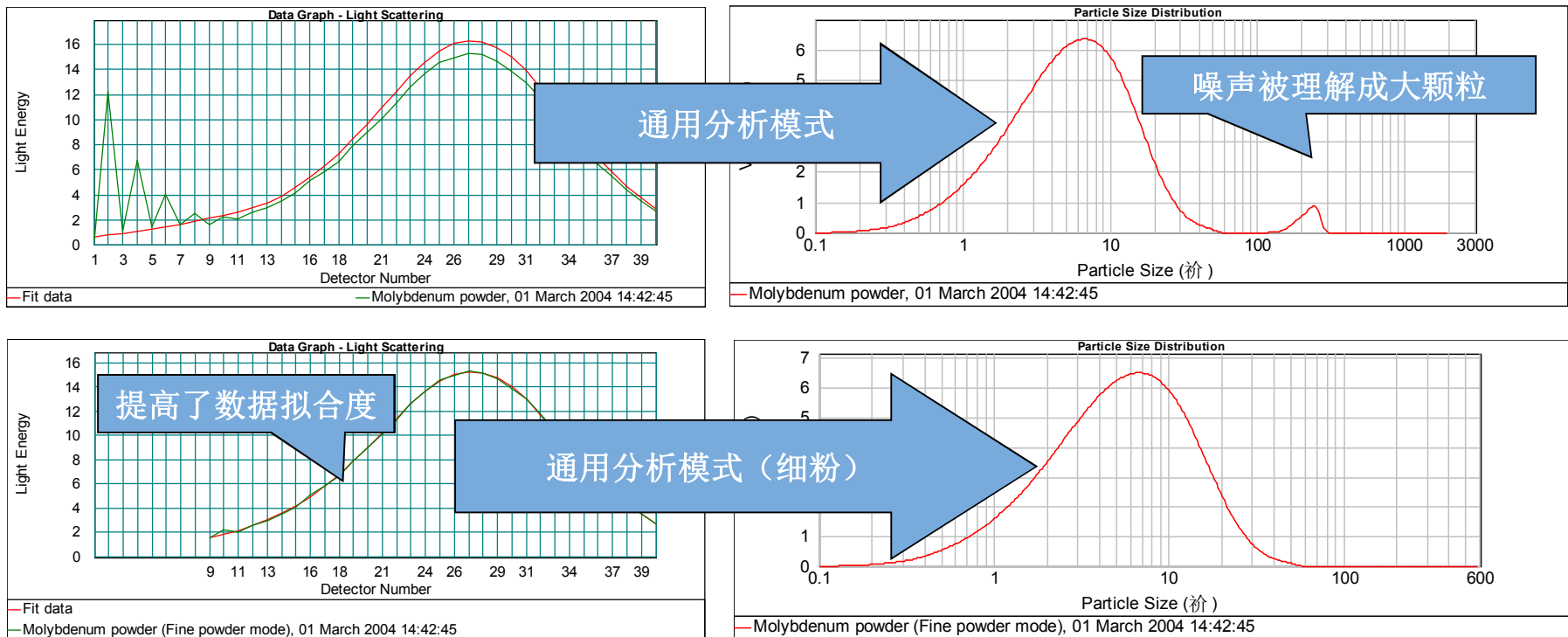


- 因为气流温度的波动，导致测量背景不稳定，存在噪声
- 背景前面的锯齿反映了气流温度的波动
- 提高背景测量时间有助于减轻背景的波动，消除噪声



干法测量 - 细粉模式

- 当所测样品颗粒多数均不大于10微米，采用细粉模式通过滤除前8个检测器的数据消除测量噪声。



需要指出的是：选用细粉模式，前提是样品中没有大于600微米的颗粒



如何提高干法测量的数据质量？

▶ 检查：

- 样品窗玻片是否洁净？
- 气压是否正常？
- 需要更换空气过滤器吗
 - 压缩空气中是否存在油滴或小水滴等杂质？
- 进样器是否正常接地防止静电产生？
- 吸尘器的垃圾袋是否已满？

▶ 样品流动是否平稳？

- 如果遮光度较高，减低进样振动强度
- 增加，移除或减少滤网中的钢珠
- 换用不同的进样托盘，通常一个托盘设计足以满足不同样品的平稳进样要求

▶ 当所测样品存在小于10um的颗粒，采用细粉分析模式

小结 – 数据质量

▶ 背景数据

- 确保：
 - 样品池玻璃窗上没有物质黏附
 - 分散剂洁净无污染
 - 分散剂不存在温度梯度
 - 系统正确对光

▶ 样品数据

- 检查：
 - 合理的信噪比
 - 不存在多重散射
 - 没有负的数据
 - 没有噪声数据
 - 检测器信号数据平滑无残缺
 - 测量过程中光束无偏转 **beam steering**

Part 3 小结

- ▶ 通过本章学习，你需要理解：
 - 数据视图以及其与光散射的关系
 - 背景测量的重要性
 - 在干湿法测量过程中如何保证合适的信噪比
 - 判断并识别导致背景测试数据差的可能原因

► Mastersizer 2000



Part 4 光学参数



Part 4

- ▶ 通过本章学习，您需要理解以下相关知识：
 - 采用米氏理论的重要性（Mie Theory）
 - 折射率等光学参数对于最终粒度数据转换的重要性
 - 如何查找正确的光学参数
 - 对于您的样品来说，什么才是准确的光学参数
 - 如何根据拟合与残差数据判断样品光学参数是否正确

散射光基础

夫琅合费理论 Vs 米氏理论 (Fraunhofer v Mie)

- ▶ 激光衍射法测量粒径，需要合适的理论模型来解释颗粒大小与散射光强的关系
- ▶ 目前有两个理论模型用以解释颗粒大小与散射光强的关系
- ▶ 米氏理论被证实在大粒度分布范围上精确度更高，尤其是对于粒径小于50微米的颗粒分析来说

散射光基础

夫琅合费理论 Vs 米氏理论 (Fraunhofer v Mie)

- ▶ 早期的颗粒粒径分析仪器采用夫琅合费模型，主要是受到当时计算机数据处理能力的限制而不得不作近似处理
- ▶ 从1986年开始，更精确的颗粒散射模型被引入到粒度分析中，米氏理论可以正确的预计不同角度下，不同波长光线对已知大小颗粒的散射光强

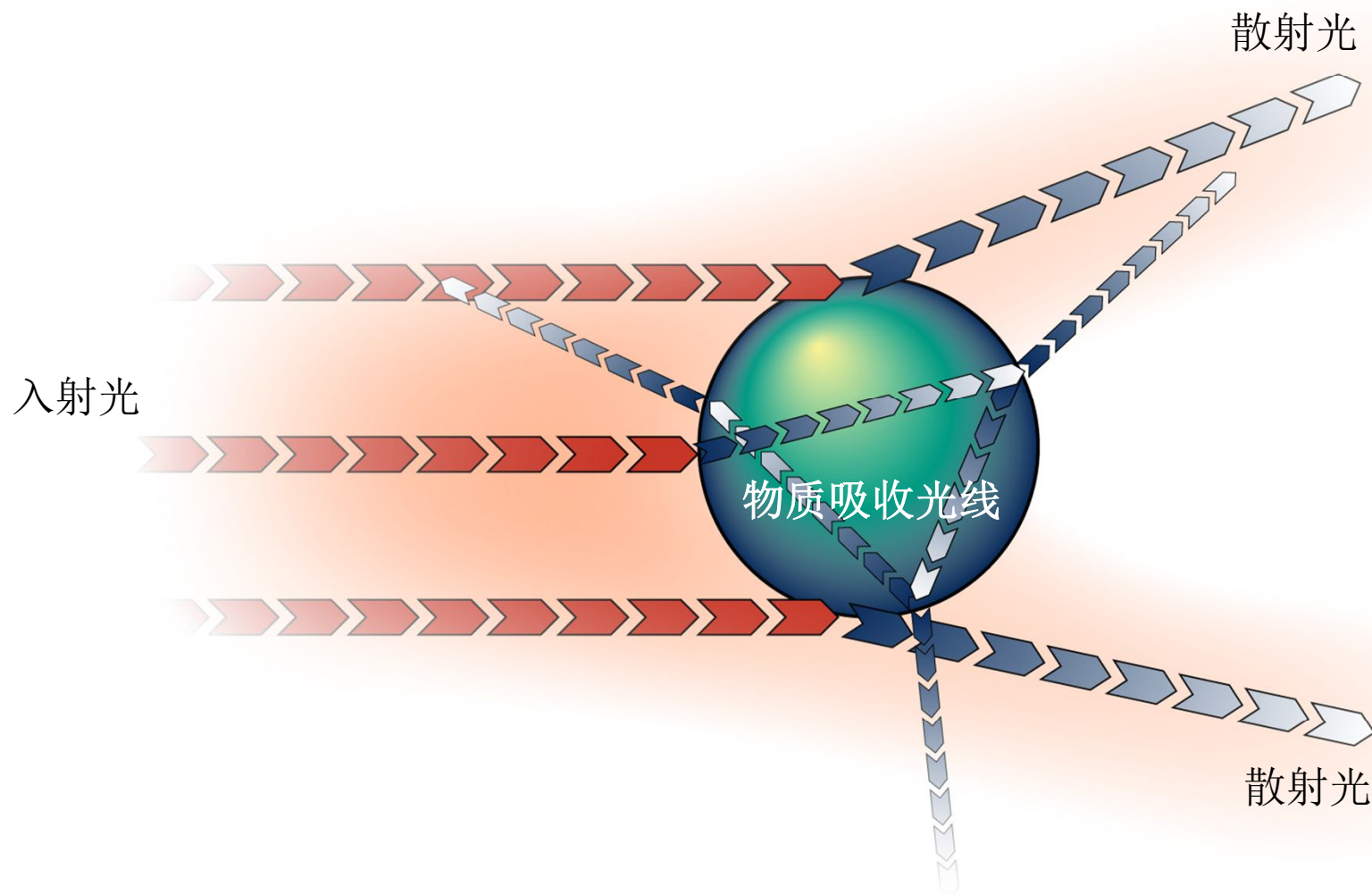
夫琅合费理论 Vs 米氏理论 (Fraunhofer v Mie)

- ▶ 与夫琅合费理论不同，米氏理论：
 - T考虑到入射光线与物质的相互作用
 - 假定当前颗粒是球形的
 - 适合不同波长，散射角度和不同大小的颗粒
 - 更精确地预计颗粒散射光强
 - (正确预计次级散射光强)

“对于小于50微米的颗粒，米氏理论光强模型更精确”

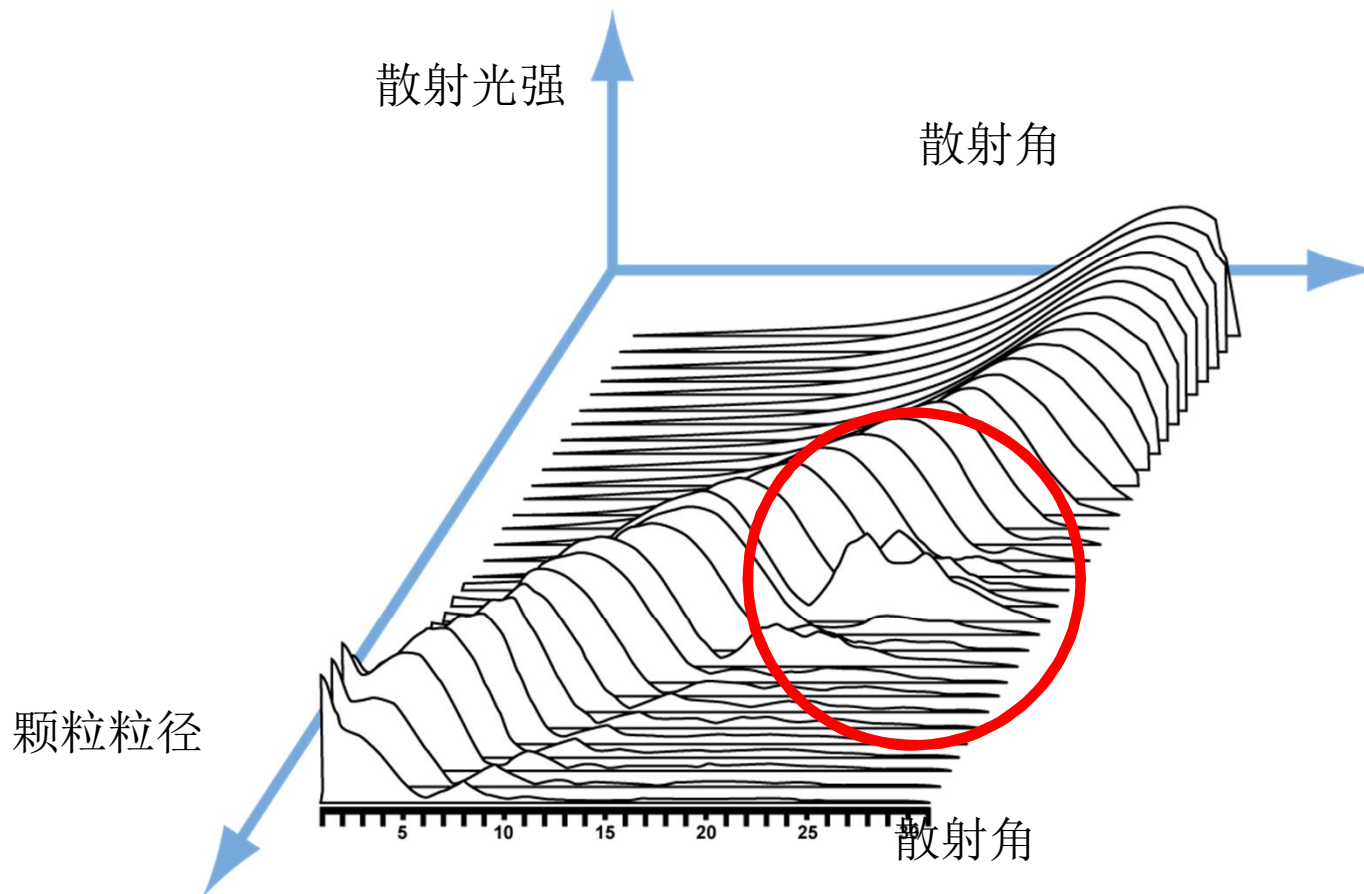
-ISO 13320-1

米氏理论 – 物质散射光强模型



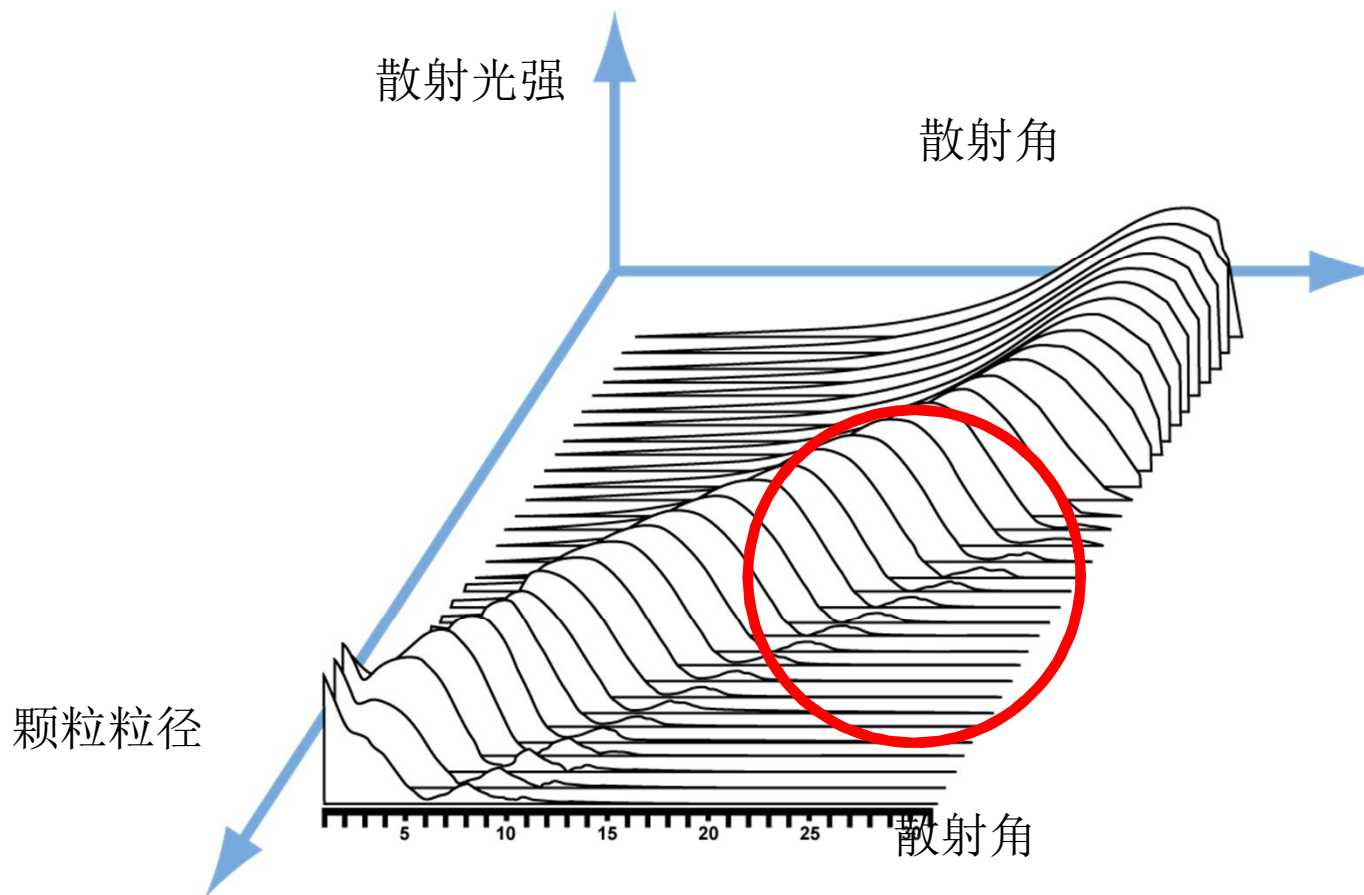
散射光强模型 – 米氏理论

- ▶ 米氏理论考虑光线通过物质颗粒的相互作用



散射光强模型 – 夫琅合费理论

- ▶ 仅仅考虑典型的圆盘衍射



散射光强模型 – 夫琅合费理论

▶ 所谓的优点

- 不需要知道被测颗粒物质的折射率和吸收率

▶ 存在的不足

在下列情况下将出现不准确的测试结果

- 颗粒粒径 $< 50\mu\text{m}$
- 在大的散射角度，存在次级散射光强
- 折射率较低 (< 1.3)的颗粒 - 散射效果与折射率为1.73物质在水中分散效果类似

▶ 光学参数 – 意味着?

- ▶ 应用米氏理论，需要3个光学参数

它们分别是：

- 分散介质的折射率
- 样品物质的折射率
- 样品物质的虚数折射率（即我们通常称作的吸收率）



▶ 光学参数 – 意味着?

▶ 虚数折射率（吸收率）

- 可以通过光学显微镜观察样品颗粒的形状，透光率和内部结构获得
- 吸收率通常只需要精确到10的倍数即可，例如可以为0.1 或 0.01而不是 0.023



如何根据显微镜下的显示判断样品颗粒的吸收率？

显示

虚部 RI

例如



0

乳液 Lattices



0.001

乳剂 Emulsions



0.01

晶体粉末 Crystalline milled powders



0.1

浅色粉末 Slightly colored powders



1.0+

深色粉末或金属粉末



光学参数 – 如何得到样品的折射率

- ▶ 通常有三种途径获得样品颗粒的折射率
 - 查找参考文献，手册
 - 使用折射计测量
 - 使用显微镜



- ▶ 光学参数 –
- ▶ 折射率的准确性

- ▶ 折射率通常只需要保留2位小数位， 例如： 1.42
而不需要1.4234



光学参数 – 如何知道样品的折射率RI 查找

▶ 您可以在以下位置获得相关信息

- 随机马尔文手册中, ISO 13320标准中
- 对于多数分散剂来说, 您通常可以直接从供货商处得到相关信息
- CRC 手册 – 上面有大多数物质的折射率
- Internet:
 - Google Search including Google Scholar, the new scientific search engine from Google.
 - <http://www.luxpop.com>
 - <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/periodic-table/phys.html>



光学参数 – 如何知道样品的折射率RI

使用折射率测量计

▶ 折射率测量计有两种测试方法：

- 方法 1 – 将样品物质分散在比其RI高的分散剂中。折光仪上会看到两条界线：一条是分散剂，一条是样品颗粒（除非颗粒折射率 > 分散剂折射率）。
- 方法2 – 配置不同浓度的样品溶液 (<1% 浓度) 并测量其折射率。可以外推得到100%样品浓度的折射率。详见应用文献
“Rapid refractive index determination of pharmaceutical actives”



光学参数 – 如何知道样品的折射率RI 使用光学显微镜

- ▶ 适用折射率匹配油，进行Becke线测试
 - Cargille公司提供从1.30到2.11间91中标准折射率油。
 - 对于多数有机物质来说，选择折射率常为1.40, 1.45, 1.50, 1.55 , 1.60的标准油足够了。
 - 通过Becke线确定颗粒的折射率范围。例如在1.40和1.45之间。因此1.43 比较真实的反映了物质的折射率。

▶ 选择合适的光学参数 ▶ 得到更准确的结果

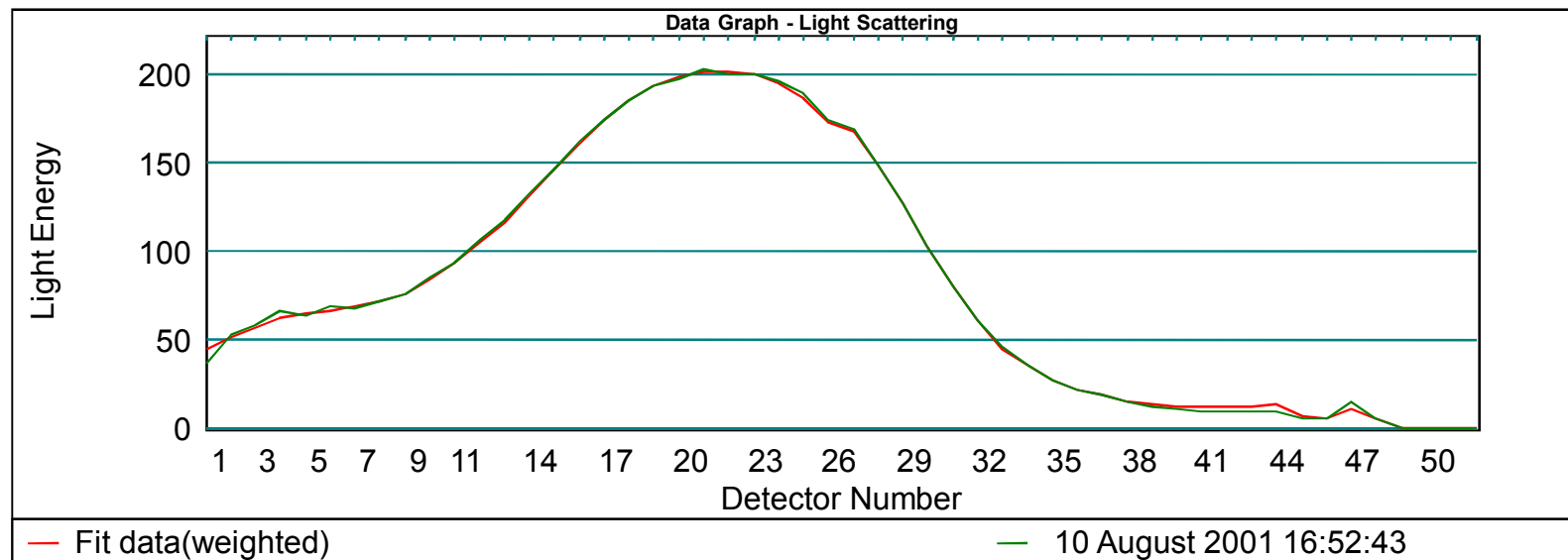
- ▶ 您可以参考近似物质的折射率，估算样品物质的折射率
- ▶ 一些近似物质的折射率范围：
 - 塑料和人造橡胶 = 1.38 - 1.57
 - 有机物质 = 1.4 - 1.7
 - 无机盐 = 1.52 - 1.8
 - 金属氧化物 = 1.6 - 2.5
- ▶ 利用估算的光学参数计算粒径，然后检查拟合的情况，判断估计的近似值是否合适

选择合适的光学参数 评估拟合效果

- ▶ 一旦您确定了样品物质和分散介质的光学参数，需要判断结果数据的拟合程度，即实际测量结果与理论计算是否一致。
- ▶ 数据拟合一般应被用作判断光学参数是否合适的依据
 - 但最好的数据拟合并不总是意味着正确的测量结果
- ▶ 测量结果往往与具体生产制造过程密切相关？
 - 研磨粉料 - 通常存在细粉“尾巴”
 - 乳液颗粒 - 通常服从正态对数分布
 - 分级处理过的材料 - 其分布通常不是连续的

选择合适的光学参数 数据拟合

- ▶ 从下图我们可以看见测量的光强曲线与根据结果推导的理论光强曲线基本重合
- ▶ 实际光强曲线与理论光强曲线的一致性被称为“数据拟合”
- ▶ 数据拟合的效果体现在“残差Residual”值上



▶ 选择合适的光学参数

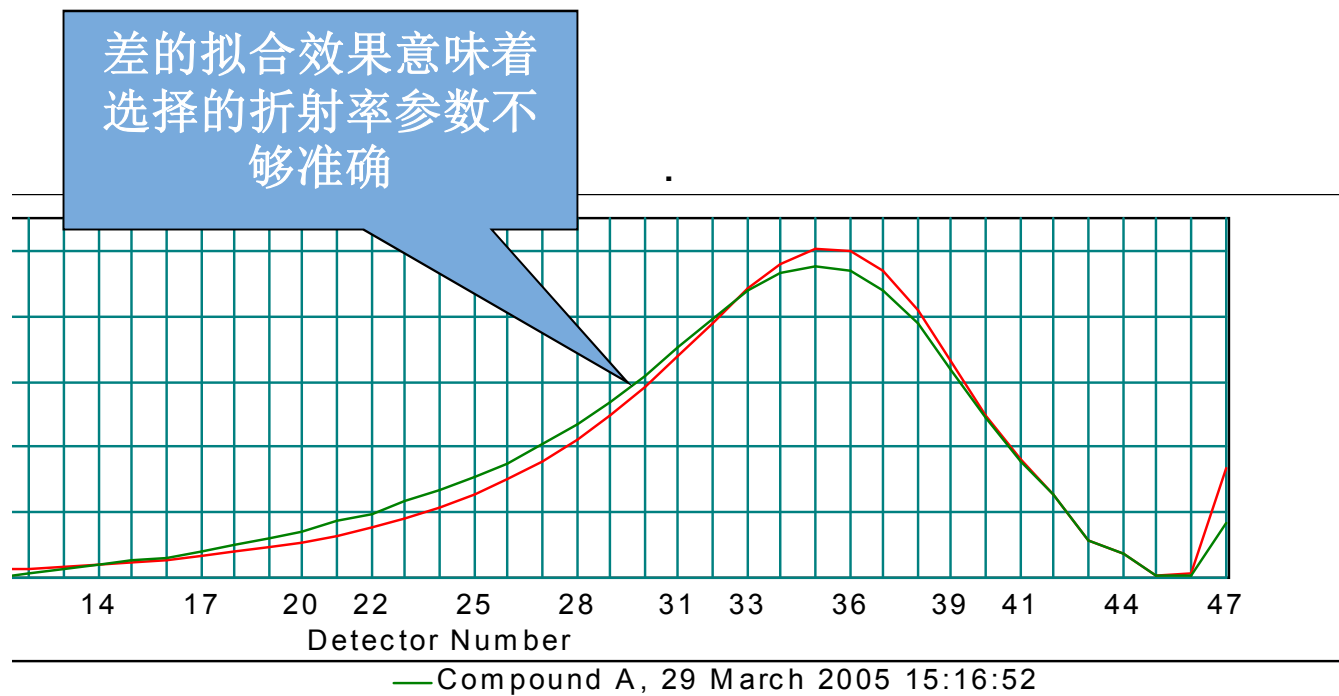
▶ 残差

- ▶ 残差是理论光强数据与实际测量所得光强数据的最小二乘拟合差值 (基于光学参数)
- ▶ 通常小的残差值意味着测量结果正确可靠

选择合适的光学参数

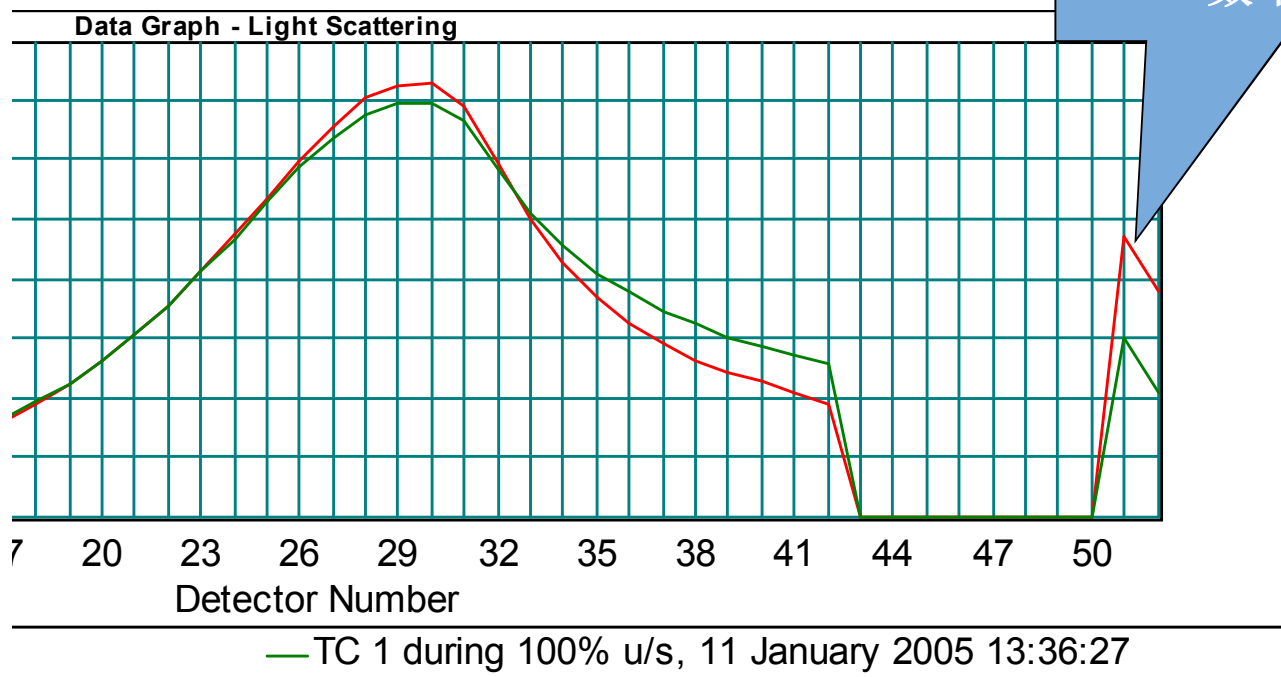
检查拟合效果

- ▶ 在小号码检测器处出现较差的拟合，通常意味着折射率参数选择的不够准确



选择合适的光学参数 检查拟合效果

- ▶ 在大号码检测器处出现的较高残差意味着吸收率参数选择不够准确



差的拟合效果意味着选择的样品颗粒吸收率参数不够准确



选择合适的光学参数

残差数据- 很好的判断依据

- ▶ 对于正态粒度分布而言, 典型的残差值不应大于1%
- ▶ 对于一个好的拟合而言, 加权残差与残差应该在一个数量级上, 值比较接近
- ▶ 通常而言残差越低越好, 但是您首先必须确保粒度的分布是正确的

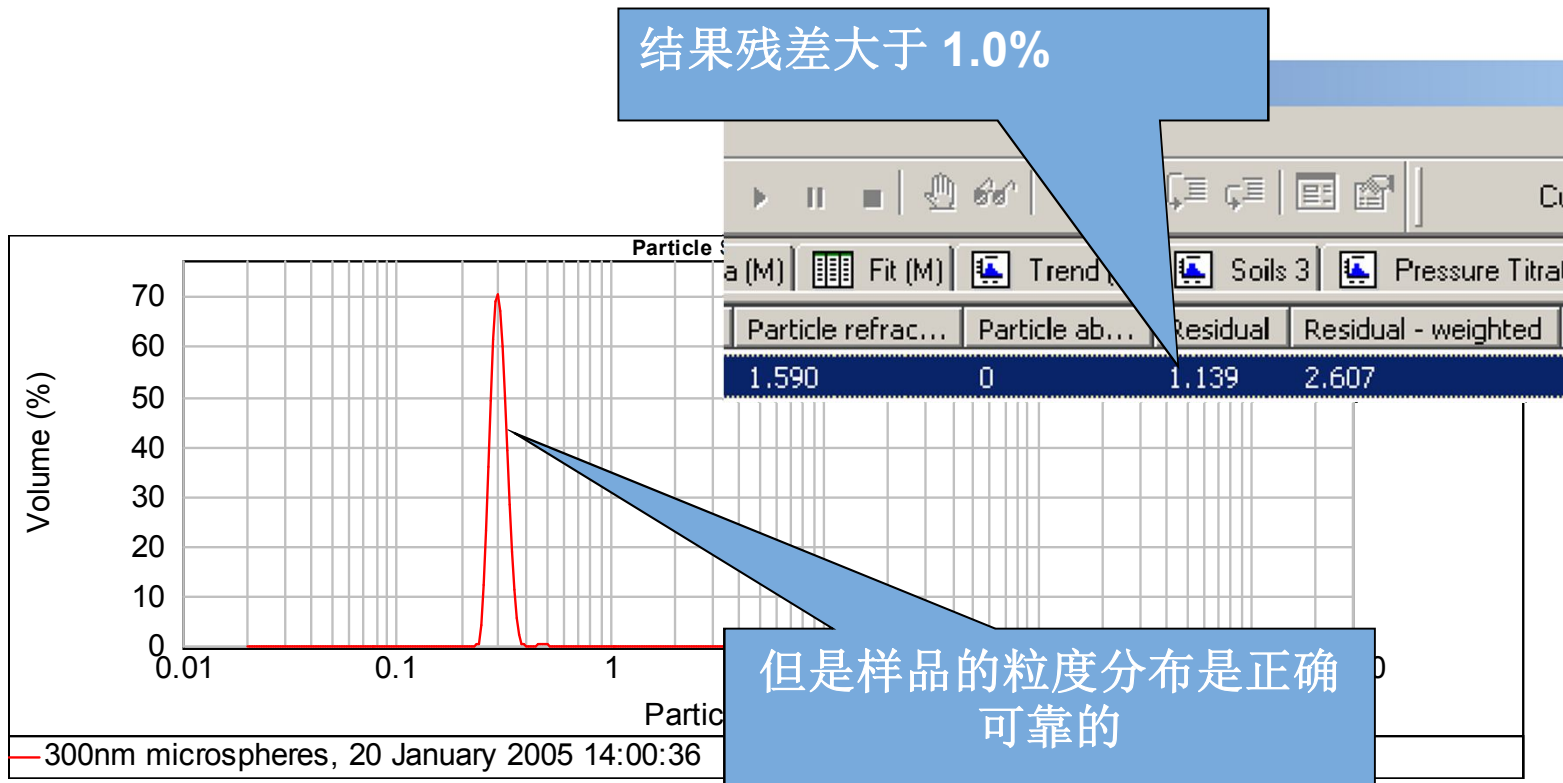
Particle absorption index	Particle refractive index	Residual	Residual - weighted
0.1	1.480	1.790	3.410
0.1	1.650	0.786	1.410
0.001	1.520	0.375	0.342

残差与加权
残差相差大

残差与加权
残差一致

选择合适的光学参数 单峰分布模式

- ▶ 残差通常不会小于1%
- ▶ 在单峰分析模式下，残差值通常较大



光学参数 – 小结

- ▶ 米氏理论比夫琅合费分析模型更准确的地方在于其考虑了物质的光学参数对测试光强的影响 – 对于存在小于 $50\mu\text{m}$ 的样品来说，这一点尤为重要
- ▶ 当使用米氏理论时，选择合适的光学参数很重要 – 请确保光学参数的准确性
- ▶ 一般通过观察残差数据可以帮助您选择光学参数 – 不过不要拘泥于此，最好还通过其他方法验证
- ▶ 观察测试结果 – 与您预计的一致吗？
- ▶ 另外不要在数据质量差的情况下判断光学参数是否正确

► Mastersizer 2000



Part 5

分析模式



Part 5

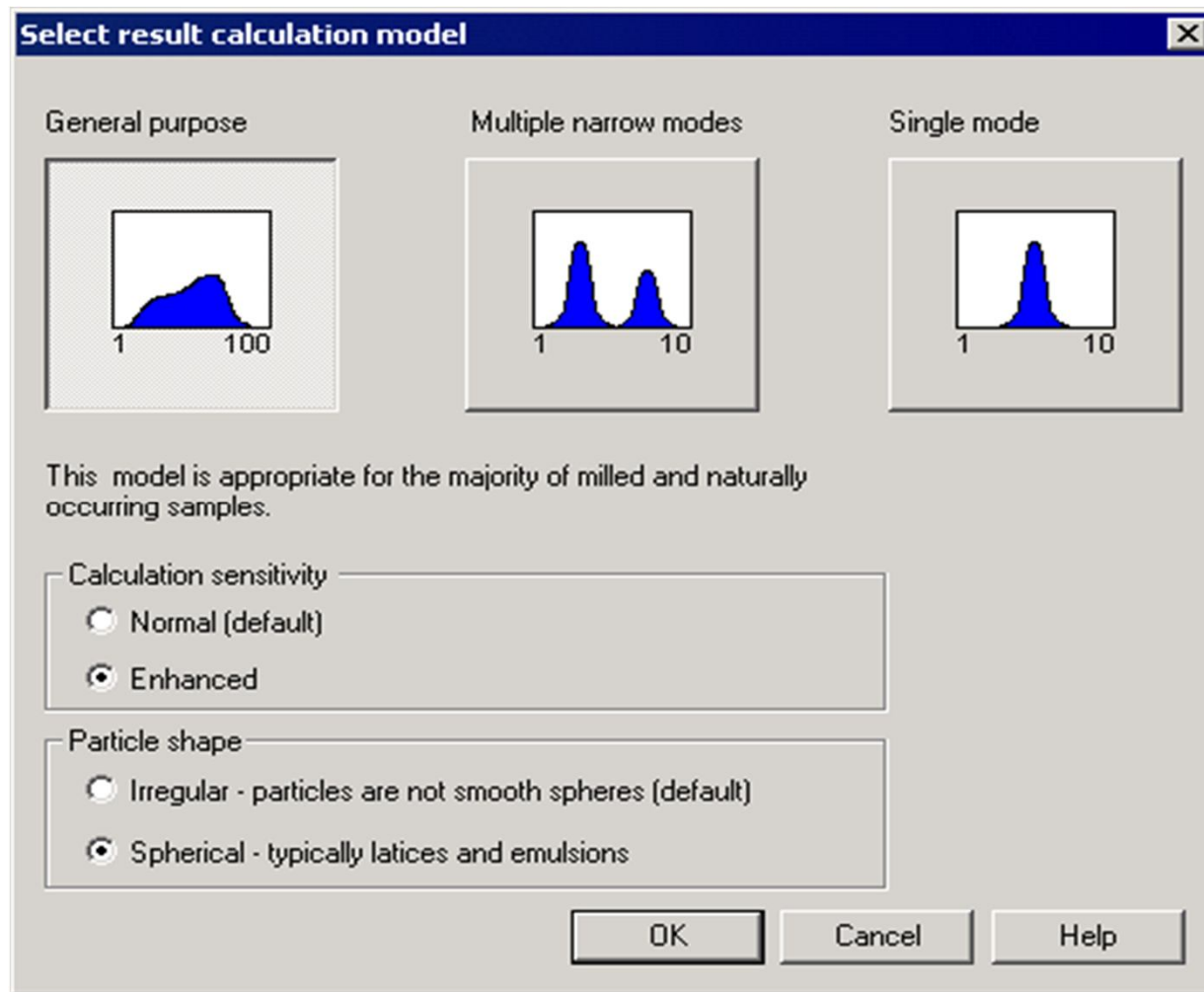
- ▶ 通过本节的学习，您将：
 - 了解每个分析模式的功用
 - 了解每个分析模式应用的具体条件



▶ 选择合适的分析模式

- ▶ 选择合适的分析模式，有利于应用软件更好地“理解”散射光强数据
- ▶ 选择分析模式之前，您需要了解待测样品颗粒的一些特点

MS2000提供的数据分析模式



通用模式 General purpose model

- ▶ 通用模式适用于颗粒粒度分布较宽的样品
- ▶ 通用模式适用大多数样品的分析，包括磨料粉末，乳液颗粒等
- ▶ 对于特征未知的样品颗粒，通用模式应该是首选的分析模式

单峰模式 Single narrow mode model

- ▶ 该分析模式适用于颗粒粒度不超过10倍的样品
 - 例如 0.1-1 μ m, 1-10 μ m, 10-100 μ m, 100-1000 μ m.
- ▶ 这类样品包括乳胶颗粒标准，或者被分级处理过样品（专门处理使样品颗粒的粒度分布很窄）

多峰模式 Multiple narrow modes model

- ▶ 该分析模式适用于已知样品分布是由多个粒度分布很窄的颗粒混合样品
- ▶ 该分析模式与通用模式相比，灵敏度很高，但是其稳定性也相应降低，在应用时需要注意

颗粒外形 – 球形还是不规则？

- ▶ 不规则外形的小颗粒 ($<1\mu\text{m}$) 导致散射光在不同方向上极性差异增大
- ▶ 选择不规则外形有助于分析软件正确“理解”因上述原因导致的大角度上的散射光强信号
- ▶ 并不是所有的激光衍射测量设备都具有外形修正功能
- ▶ 不规则外形分析模式应该是分析的首选模式，因为大多数研磨颗粒外形都是不规则的
- ▶ 球形颗粒比较少见，多见于玻璃珠，乳胶颗粒或乳液样品

计算灵敏度

- ▶ 存在两种计算模式：普通或增强
 - 普通灵敏度 - 对于多数测量适用
 - 增强灵敏度 - 分析灵敏度更高，但是稳定性有所降低



细粉模式

- ▶ 该模式仅针对干法分析模式，使用干法进样器
- ▶ 使用该模式，可以消除掉因为温度梯度导致的内部检测器噪声
(具体见数据质量 - Part 3)
- ▶ 仅用于样品颗粒中不存在大于600 μm 的微粒测量中