

用激光衍射进行粒度分析： ISO 13320，标准操作程序 和米氏理论

Rod M. Jones

于1999年末发布的ISO 13320标准是以小角激光散射（LALLS）技术为基础，使粒度分析仪一致化的第一项正式的国际标准。因为有许多种本质上不同的粒度分析方法，所以这项标准的提出是一项重要的进展。由于粒度分析的途径不同，所以要获得粒度分析的一致化毫无疑问是一个至关重要的问题。

ISO 13320标准是一份指导性文件。该标准清楚地描述了小角激光散射（LALLS）技术的原理，定义了专业术语，并且阐明了使用这种类型的仪器预期能够获得的结果。该标准还介绍了样品的处理和分散方法，干粉进样器的使用指导，错误诊断的信息以及有关米氏理论和夫琅和费近似方法的讨论。

测试的一致性

制定这项国际标准的目的是为了提供一种能够适当控制粒度分析的方法。实际上，确保测试的一致性和可靠性是成功控制粒度分析的真正关键所在，而开发和应用标准操作程序（SOPs）是实现这一目的的一种方法。

标准操作程序（SOPs）在像制药这样的工业领域中的重要性是有案可循的。然而，在对各种测试结果的一致性和可比性进行评估的时候，SOPs的独特之处就在于其开发与对其的遵循是非常容易的。产品开发和生产是一个日益全球化的操作，这样就带来

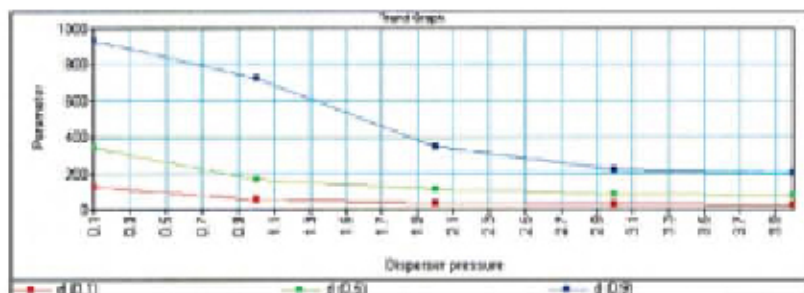


图1 分散压力对奶粉颗粒粒径大小的影响。三条曲线分别以微米表示了90% ($d[0.9]$)，中值 ($d[0.5]$) 和10% ($d[0.1]$) 的奶粉的尺寸。如图所示，随着分散压力从0.1巴增加到1.9巴，颗粒粒径逐渐减小，直到压力为3巴时，奶粉颗粒达到了基本颗粒的大小。

了方法的转换和结果的可比性问题。

坚固的硬件和丰富的软件本身并不能保证良好的操作性能。由于越来越多的人被要求采用相同的测试，变动的程度就会大大

致的分析以及与SOPs相结合的重要性。

一些奶粉是由许多不同大小的颗粒组成的脆性团聚物。因此，确定究竟是要测量聚合颗粒的粒径还是要测量形成聚合颗粒的基

In the past, the need to input the refractive indices of the materials being measured may have deterred some from using the Mie theory.

增加。因此，操作者的影响必须控制为最小，而且测试方案和标准操作程序必须容易设置和得到保护。

控制参数

在国际标准指导方针中提到了样品处理和分散技术的问题。以奶粉的干法分析为例，可以阐明确保对特定类型的样品进行一

本颗粒的粒径是很重要的。如果需要保存团聚物，那么就必须仔细地控制分散大气压力以避免过度分散。通常，通过冷冻—干燥过程，颗粒就会松散地团聚起来，而且只需少量的能量（0.25—0.5巴）就足够分开这些团聚物。如果能量更大一些，奶粉就会被研磨成更小的尺寸。

图一展示了分散大气压力的改变对奶粉粒径的影响。控制分

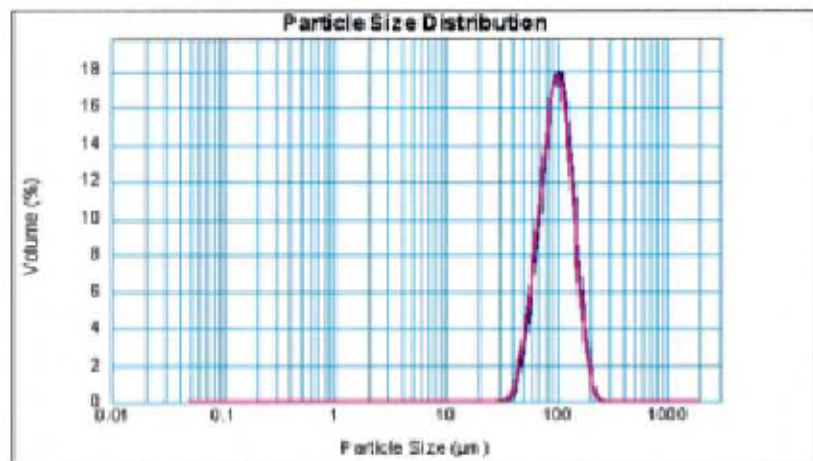


图2 五位有经验的用户和五位新手的分析结果曲线

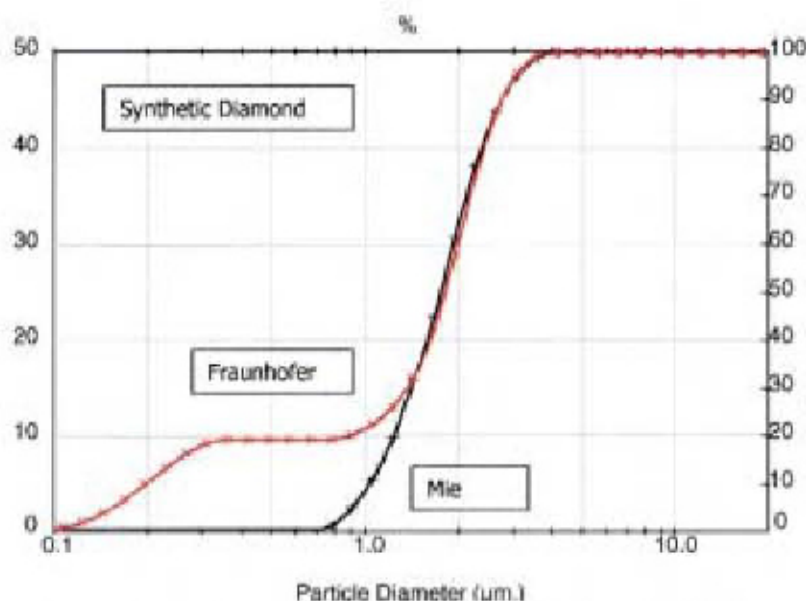


图3 用米氏理论和夫琅和费近似方法分析的合成金刚石粉末的粒径的比较

散压力以确保分散程度一致，这一点不仅已经应用到了每次的样品测试中，而且在获取粒度信息方面也已经显示了其重要性。利用这些信息可以对被测材料进行有效的评价和控制。ISO 13320推荐在一系列的壓力下进行干法分析，以对测试材料的分散有个全面的理解。

消除操作者的差异

由操作驱动的SOP的实用优势用一个演示实验进行了证明。在这个演示实验中，五位新手和五个有

经验的用户同时在Mastersizer 2000机器上(Malvern 仪器公司，伍斯特郡，英国)使用相同的标准操作程序，对氧化铝颗粒进行了相同的测试。结果如图2所示，曲线重合，结果表明不同小组所做的测定没有显著的差异。

光学模型

在这项新的标准中重要的建议之一就是要求为被测试材料选择正确的光学模型。激光衍射由预测微粒的光学散射行为来进行粒度分析。这种预测的质量决定

了测定结果的准确性。米氏理论可以提供对微粒的光学散射行为最严格和全面的预测。然而，当激光衍射仪器在20世纪70年代后期被开发出来的时候，计算机的能力非常有限。第一台个人电脑只有8K的内存(RAM)。由于使用米氏理论需要大量的计算能力，制造商使用了一种米氏理论的近似方法，即夫琅和费近似。现代个人电脑提供了足够的计算能力，使得不再有任何合理的理由继续使用夫琅和费近似方法。

新的ISO标准声明，尽管夫琅和费近似方法仍然可以用来测定粒径大于50微米的微粒，但还是建议使用米氏理论来测定那些粒径小于50微米的微粒。而且米氏理论在所有的测定范围内都适用。因此设计用来测定粒径小于50微米的微粒的仪器一律应该支持米氏理论。

过去在测试的时候需要输入被测定材料的折光率，这在一定程度上阻碍了米氏理论的使用。为了简化这个程序，以Mastersizer 2000为例，仪器自身带有一个包含了大多数常见材料折光率的数据库，这使得执行米氏理论变得非常简单。上面提到的计算能力的进步使得用户更容易使用米氏理论。

实际应用

下面的例子阐明了米氏理论的重要性：

1 合成金刚石粉末

以某种方式分级后的金刚石粉末具有有限的粒度分布和严格的中值规格，被用于研磨和抛光行业。合成金刚石的折光率(RI)是我们所熟知的，其值为2.41-0.0。合成金刚石粉末悬浮在水中(折射率为1.33)。图3展示了用夫琅和费近似方法和米氏理论分析的金刚石粉末的粒径结果。

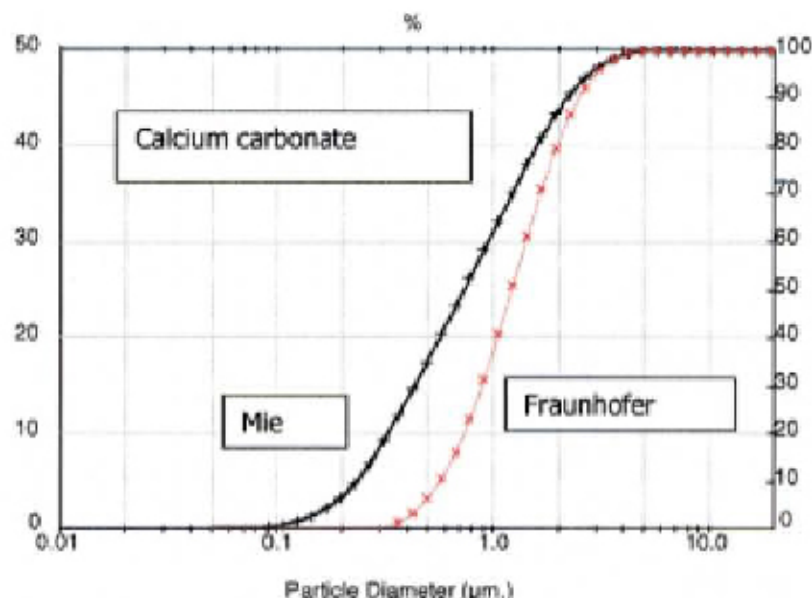


图4 用米氏理论和夫琅和费近似方法分析的碳酸钙颗粒粒径的比较

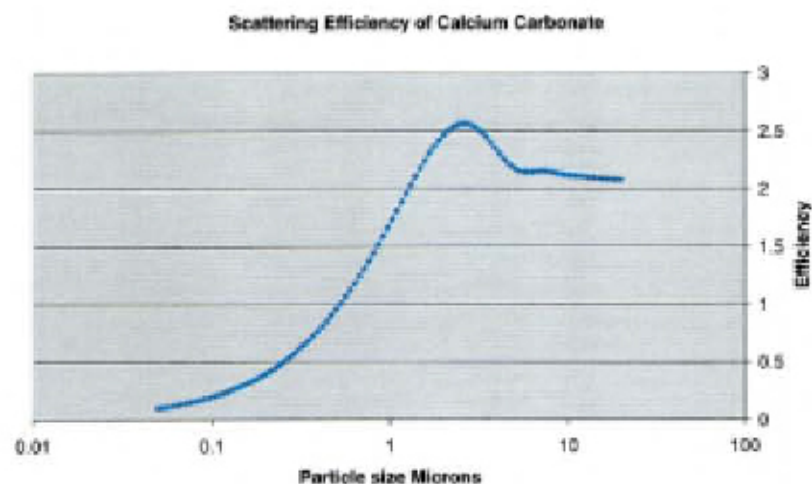


图5 用米氏理论计算出来的碳酸钙微粒的消光效率随粒径的变化曲线

使用夫琅和费近似方法得到的粒径分析结果是一个双峰分布，但是大量的电子显微镜测试表明这个结果是错误的。通过输入了适当的折光率，用米氏理论得到的粒度分布曲线是正确的。而且这一结果也用详细的电子显微镜分析得到了验证。

2 碳酸钙

用夫琅和费近似方法分析的碳酸钙颗粒的粒径分布太大（见图4）。这种错误源于夫琅和费近似方法不能预测微粒的真实消光行为。夫琅和费近似方法假定所有大小的微粒的消光效率均为2。实际上，对于大部分常见材料来

说，夫琅和费近似只对粒径大于大约10微米的微粒有效。碳酸钙的消光效率如图五所示。

如图所示，实际上，当微粒粒径小于2微米后，散射能力就快速地下降。从这个例子中还可以看出，当微粒粒径为0.3微米时，光散射量已经非常小了。因此，夫琅和费近似方法假定必须有非常少的这种大小的微粒存在。然而，米氏理论能够预测到这种下降，因此可以继续正确地测量精细微粒的尺寸。

上述例子阐明了米氏理论是如何正确的预测由于折射率、微粒的相对透明度以及微粒的消光效率的不同对光散射行为产生的影响。夫琅和费近似方法不能够分析这些变化情况，因此上述每种测试条件下所得到的结果都是错误的。

结论

ISO 13320标准的发布是一种进步，广受欢迎。激光衍射方法已经存在很多年了，但是这个标准的开发表明激光衍射现在已经是一项可全面接受的成熟的技术。这些最实用的指导方法的应用可以确保更高的测试重复性，尤其是在使用不同的生产商制造的仪器的时候。为了确保测试结果具有更大的可比性，决不能低估开发SOP以及使用合适的可控的样品分散技术的重要性。这项标准突出了夫琅和费近似方法的缺点以及全面应用米氏理论的需要。

Mr. Jones 是马尔文仪器有限公司的产品技术支持经理。Malvern Instruments Ltd., Enigma Business Park, Grovewood Rd., Worcestershire WR14 1XZ, U.K.;
tel.: +44 1684 892456;
fax: +44 1684 892789;
e-mail: rod.jones@malvern.co.uk.