

3. Ваганов И. Н., Фунтиков Б. В. Создание и применение стандартных образцов и спектральных эталонов природных объектов для аналитических работ в геологической отрасли / Сб. трудов I Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Ч. I. — Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2013. С. 153 – 157.
4. Емельянова И. В., Шацман Э. И. Алгоритмическое и программное обеспечение интерпретации данных приближенно-количественного спектрального анализа / Геология и методика поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых Казахстана: Сб. статей. — Алма-Ата: КазИМС, 1988. С. 119 – 123.
5. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 296 с.
6. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
7. Филимонов Л. Н., Полякова В. В. Об эталонах для спектрального анализа / Заводская лаборатория. 1959. Т. 25. № 8. С. 972 – 980.
8. Хохлов В. В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. — Л.: Недра, 1986. — 200 с.
2. Gorskaya N. S., Funtikov B. V. Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava. Problemy izgotovleniya, pereattestatsii, primeniya / Sb. «Analiticheskie issledovaniya». Issue 4. — Moscow: Izd. IMGRE, 2003. P. 99 – 103 [in Russian].
3. Vaganov I. N., Funtikov B. V. Sozdanie i primenenie standartnykh obraztsov i spektral'nykh étalonov prirodnnykh ob'ektov dlya analiticheskikh rabot v geologicheskoi otrasli / Proc. of the I Int. Sci. Conf. «Standard specimens in measurements and technologies». Part I. — Yekaterinburg: Izd. UNIIM, 2013. P. 153 – 157 [in Russian].
4. Emel'yanova I. V., Shatsman É. I. Algoritmicheskoe i programnoe obespechenie interpretatsii dannykh priblizhenno-kolichestvennogo spektral'nogo analiza / Geologiya i metodika poiskov i otsenki mestorozhdenii tverdykh poleznykh iskopayemykh Kazakhstana: Sb. statei. — Alma-Ata: Izd. KazIMS, 1988. P. 119 – 123 [in Russian].
5. Lontsikh S. V., Nedler V. V., Raikhbaum Ya. D., Khokhlov V. V. Spektral'nyi analiz pri poiskakh rudnykh mestorozhdenii. — Leningrad: Nedra, 1969. — 296 p. [in Russian].
6. Rusanov A. K. Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
7. Filimonov L. N., Polyakova V. V. Ob étalonakh dlya spektral'nogo analiza / Zavod. Lab. 1959. Vol. 25. N 8. P. 972 – 980 [in Russian].
8. Khokhlov V. V. Mnogoélementnyi spektral'nyi analiz v geologii. — Leningrad: Nedra, 1986. — 200 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Instruksiya po geokhimicheskim metodam poiskov rudnykh mestorozhdenii. — Moscow: Nedra, 1983. — 191 p. [in Russian].

УДК 535.434:519.237.7:54-31

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ТВЕРДОФАЗНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ¹

© Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, Н. Т. Галиуллина, М. Ахмади Дарякенари²

Статья поступила 4 февраля 2015 г.

Проведена оценка влияния варьируемых условий (ультразвуковой обработки и затемнения) на результаты измерений методом лазерной дифракции размеров частиц гидроксида и оксида алюминия, полученных электрохимически. Предложен алгоритм количественной метрологической оценки результатов измерений, включающий выявление видов погрешностей.

Ключевые слова: измерение размеров частиц; метод лазерной дифракции; метрологическая оценка; методика измерений; погрешности измерений.

Свойства дисперсных систем в значительной степени определяются характером распределения частиц по размерам. В современной лабораторной практике используют значительное число методов анализа гранулометрического состава, среди которых наибольшее распространение получили: микроскопический, седиментационный, ситовой и др. [1, 2]. Одной из актуаль-

ных задач, стоящих перед научно-исследовательскими и производственными лабораториями, является разработка методик измерений размеров частиц с заданной точностью и достоверностью. В последнее время требования к метрологическим параметрам измерений существенно возросли. В этой связи предпочтение при выборе способа измерения отдается современным прецизионным методам, к которым относится, например, лазерная дифракция.

Лазерная дифракция (ISO 13320:2009), также именуемая малоугловым светорассеянием, является приоритетным методом определения гранулометрического состава, используемым в различных отраслях

¹ Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014 – 2016 гг.

² ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, Россия; e-mail: katrin-vv@mail.ru

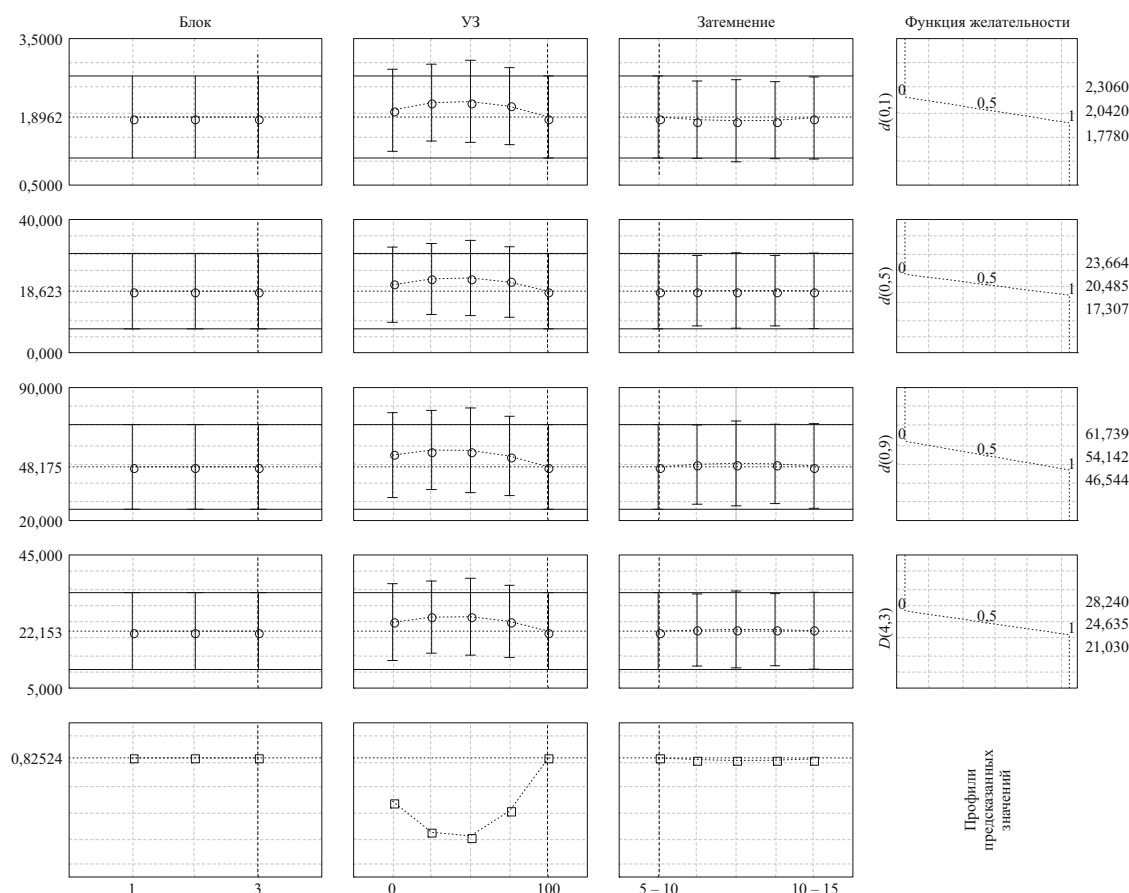


Рис. 1. График функции желательности и профиль предсказанных значений

промышленности. Метод основан на регистрации интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которой определяется размером и оптическими свойствами частиц, и позволяет получать объемное распределение частиц по размерам. Метод лазерной дифракции обеспечивает экспрессный контроль гранулометрического состава порошкообразных смесей (в течение 3 – 5 мин) и измерение размеров частиц в широком диапазоне (0,2 – 2000 мкм) [3, 4]. Поскольку в зоне измерения анализатора находятся миллионы объектов, прибор измеряет не единичные частицы, а их множество, что, в свою очередь, определяет высокую статистическую значимость получаемых результатов [5, 6].

К числу объектов, для которых необходим оперативный контроль размеров частиц, относятся золи и порошки гидроксида и оксида алюминия, которые получают разными методами, в том числе электрохимическими [7].

В связи с вышеизложенным целью данного исследования является разработка методики измерения размеров частиц твердофазных оксидов на примере оксида алюминия, полученного электрохимически [7], методом лазерной дифракции в условиях стандартизированного диапазона варьируемых параметров, а также ее метрологическая оценка.

В работе использовали анализатор Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Про-

граммное обеспечение Malvern позволяет измерять ряд величин, характеризующих дисперсность исследуемых объектов, с учетом некоторых допущений. Считается, что все частицы сферичны и не учитывается их внутренняя и поверхностная структура. Наиболее полно размерные характеристики твердофазных частиц описывают средним диаметром, медианой ($d(0,5)$) и модами ($d(0,1)$ и $d(0,9)$) объемного распределения [3, 4].

При проведении измерений с помощью анализатора Mastersizer 2000 есть возможность задавать условия измерений и пробоподготовки образца в модуле диспергирования (например, затемнение и мощность ультразвуковой обработки). Под затемнением понимают снижение первоначального максимального сигнала за счет введения в дисперсную фазу исследуемого объекта. Заложенные технические характеристики позволяют изменять значение затемнения в диапазоне от 5 до 25 % с граничными значениями: 5 – 10; 10 – 15; 15 – 20; 20 – 25 %. Столь широкие интервалы обусловлены сложностью поддержания заданного диапазона затемнения во время всего процесса измерения, при этом чувствительность прибора не позволяет сужать эти границы.

Для обеспечения диспергирования исследуемых образцов используют встроенные в соответствующий модуль прибора мешалку и ультразвуковой зонд. Ультразвуковое диспергирование, основанное на кавита-

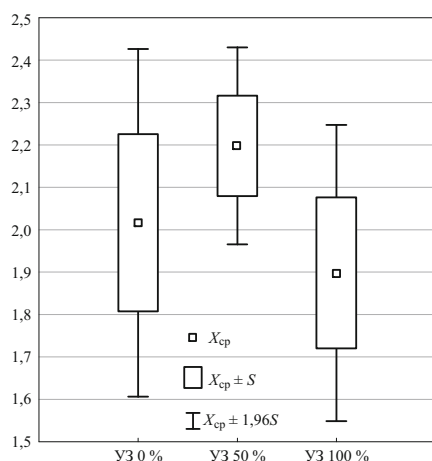


Рис. 2. Диаграмма размаха

ции, обеспечивает тонкое размельчение твердофазных частиц. Ультразвуковое воздействие позволяет получать высокодисперсные, однородные и химически чистые объекты.

Для метрологической оценки влияния условий измерения на размер частиц были проведены серии измерений частиц одного и того же образца оксида алюминия с последующим анализом полученных результатов. При планировании эксперимента с использованием программы Statistica (компания StatSoft) учитывали два фактора: мощность УЗ и затемнение по трем разным уровням (табл. 1).

Данный план эксперимента использовали при измерении размеров частиц оксида алюминия, который вводили в дисперсионную среду до достижения требуемого затемнения. Для расчета измеряемых величин согласно модели, заложенной в программное обеспечение Mastersizer 2000, используется теория Ми со следующими параметрами: показатель преломления растворителя — 1,330; фактический показатель преломления частиц — 1,780; мнимый показатель преломления частиц — 0,1. Экспериментальные данные легли в основу графиков профиля предсказанных значений и функции желательности (рис. 1). Из графиков видно, что оптимальные условия измерений — мощность ультразвука 100 % и затемнение 5 – 10 %.

Результаты контроля распределения частиц образца оксида алюминия по размерам представлены на рис. 2. Из диаграммы следует, что процесс диспергирования приводит к уменьшению размеров частиц до некоторых стационарных значений. Можно отметить, что при использовании ультразвука мощностью 100 % значения диаметров частиц минимальны для данного эксперимента.

Влияние двух факторов (мощности УЗ и затемнения) на медиану $d(0,5)$ и моды $d(0,1)$, $d(0,9)$ диаметра частиц оценивали с помощью метода главных компонент. Разделение параметров между факторами установили с помощью двумерного графика факторных нагрузок (рис. 3).

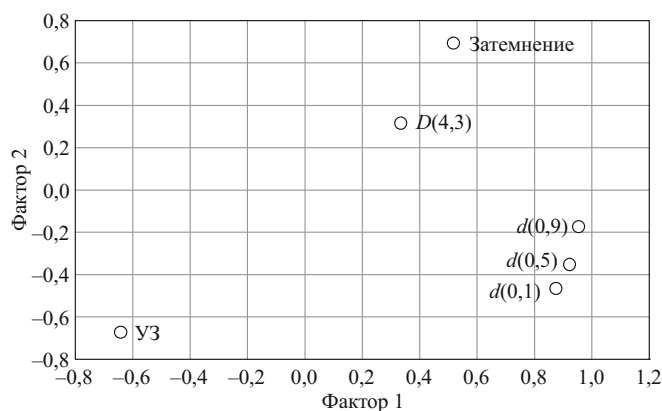


Рис. 3. График факторных нагрузок

График хорошо иллюстрирует три главные компоненты — $d(0,1)$, $d(0,5)$ и $d(0,9)$; очевидно, что первый фактор определяется мощностью ультразвука, а второй — затемнением (средний диаметр сферы эквивалентного объема $D(4,3)$). По положению факторов можно судить об их значимости и отсутствию взаимосвязи.

Эксперименты при выбранных условиях (мощности ультразвука 100 %, затемнении 5 – 10 %) в разное время выполнял один и тот же оператор на одном и том же приборе. Количество параллельных измерений составляло 15. Статистическую обработку результатов осуществляли с учетом оценки грубых и систематических погрешностей. Проверку на наличие грубых погрешностей проводили с помощью критерия Романовского. Для исключения систематической погрешности использовали метод последовательных разностей (критерий Аббе) [8]. В результате расчетов было установлено, что результаты содержат систематическую погрешность.

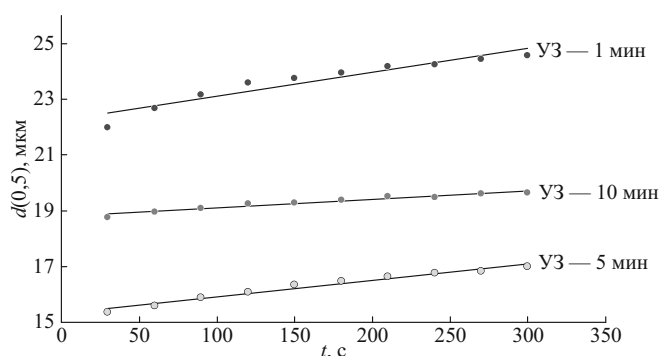
Для выявления природы систематической погрешности проводили серии экспериментов в варьируемых условиях. Установили, что причиной возникновения систематической погрешности является использование в процессе измерения ультразвуковой обработки. Для исключения систематической погрешности оптимизировали условия измерений. Диспергирование образца ультразвуком осуществляли до начала процедуры измерения размеров частиц (в процессе непосред-

Таблица 1. План эксперимента, составленный с помощью программы STATISTICA

Номер эксперимента	Мощность ультразвука, %	Затемнение, %
1	50	5 – 10
2	100	5 – 10
3	100	15 – 20
4	0	5 – 10
5	50	15 – 20
6	0	15 – 20
7	0	10 – 15
8	100	10 – 15
9	50	10 – 15

Таблица 2. Результаты измерений размеров частиц оксида алюминия при времени ультразвуковой обработки 5 мин

Диаметр частиц, мкм	D , мкм	$\bar{D}$, мкм	σ^2 , мкм ²	S , мкм	ε , мкм	δ_D , %
$d(0,1)$	1,824; 1,789; 1,892	1,835	0,05	0,03	0,129	7,0
$d(0,5)$	16,454; 15,781; 15,380	15,872	0,54	0,31	1,349	8,5
$d(0,9)$	44,825; 43,885; 42,472	43,727	1,18	0,68	2,933	6,7
$D(4,3)$	20,01; 19,70; 19,14	19,62	0,44	0,25	1,097	5,6

**Рис. 4.** Зависимость изменения медианы объемного распределения размеров частиц Al_2O_3 при проведении параллельных измерений

ственного измерения обработку ультразвуком не применяли). Время предварительной обработки исследуемых образцов ультразвуком варьировали в пределах 1 – 10 мин.

Для оценки влияния факторов динамики процесса дезагрегирования конгломератов частиц под действием перемешивания и ультразвука измеряли изменение размеров частиц во времени. Результаты измерений представлены на рис. 4. Из полученных зависимостей видно, что при обработке частиц оксида алюминия ультразвуком в течение 5 мин значения параметров частиц минимальны.

Следовательно, модифицируя условия измерений (например, исключив ультразвуковую обработку непосредственно из процесса измерений и перенеся ее в стадию пробоподготовки), можно получить результаты, не содержащие грубой и систематической погрешностей (табл. 2). Для оптимизированных условий рассчитали дисперсию, относительную погрешность и границы доверительного интервала (см. табл. 2).

Таким образом, экспериментальным путем установлено, что изменение условий пробоподготовки (использование ультразвукового диспергирования перед процессом измерения методом лазерной дифракции и исключение его влияния во время непосредственной оценки размера частиц) позволяет устранить систематическую погрешность. Кроме того, разработана методика измерения размеров частиц твердофазных объектов на примере оксида алюминия методом лазерной дифракции в условиях стандартизированного диапазона варьируемых параметров, а также осуществлена ее метрологическая оценка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowen P. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets / J. Disper. Sci. Technol. 2002. Vol. 23. N 5. P. 631 – 662.
2. Тимошук Е. И., Самойлов В. М., Ляпунов А. Я. и др. Определение размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита методом лазерной дифракции / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 25 – 28.
3. International Standard ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods. Pt. 1: General principles. — 12 p.
4. ГОСТ Р 8.777-2011. ГСИ. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 8 с.
5. Aimable A., Bowen P. Nanopowder metrology and nanoparticle size measurement — Towards the development and testing of protocols / Processing and Application of Ceramics. 2010. Vol. 4. N 3. P. 157 – 166.
6. Krasovskii P. A., Karpov O. V., Balakhanov D. M., Lesnikov E. V. Metrological support to parameter measurement for nanoparticles in technological media / Measurement Techniques. 2009. Vol. 52. N 5. P. 449 – 458.
7. Dresvyannikov A. F., Petrova E. V., Tsyganova M. A. Physical and Chemical Properties of Nano-Sized Aluminum Hydroxide and Oxide Particles Obtained by the Electrochemical Method / Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84. N 4. P. 642 – 647.
8. Новицкий П. В., Зограф И. А. Оценка погрешностей результатов измерений. — Л.: Энергоатомиздат, 1991. — 304 с.

REFERENCES

1. Bowen P. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets / J. Disper. Sci. Technol. 2002. Vol. 23. N 5. P. 631 – 662.
2. Timosheyk E. I., Samoilov V. M., Lyapunov A. Ya. et al. // Opredelenie razmerov chastits tonkodispersnykh poroshkov iskusstvennogo grafitu metodom lazernoi difraktsii [Determination of the particle size of fine powders of the artificial graphite by laser diffraction] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 11. P. 25 – 28 [in Russian].
3. International Standard ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods. Pt. 1: General principles. — 12 p.
4. State Stanford GOST R 8.777-2011. GSI. Dispersnyi sostav aërozolei i vzvesei. — Moscow: Izd. Stanartov, 2011 — 8 p. [in Russian].
5. Aimable A., Bowen P. Nanopowder metrology and nanoparticle size measurement — Towards the development and testing of protocols / Processing and Application of Ceramics. 2010. Vol. 4. N 3. P. 157 – 166.
6. Krasovskii P. A., Karpov O. V., Balakhanov D. M., Lesnikov E. V. Metrological support to parameter measurement for nanoparticles in technological media / Measurement Techniques. 2009. Vol. 52. N 5. P. 449 – 458.
7. Dresvyannikov A. F., Petrova E. V., Tsyganova M. A. Physical and Chemical Properties of Nano-Sized Aluminum Hydroxide and Oxide Particles Obtained by the Electrochemical Method / Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84. N 4. P. 642 – 647.
8. Novitsky P. V., Zograph I. A. Otsenka pogreshnostei rezul'tatov izmerenii. — Leningrad: Ènergoatomizdat. — 1991. — 304 p. [in Russian].