



**KAMIKA Instruments**

---

## **PUBLIKACJE**

### **TYTUŁ**

Porównanie metod pomiarowych

### **AUTORZY**

Stanisław Kamiński, KAMIKA Instruments

### **DZIEDZINA**

Drogownictwo, Badania i Nauka

### **PRZYRZĄD**

AWK 3D, AWK B, IPS UA, IPS U, IPS A, 2DiSA

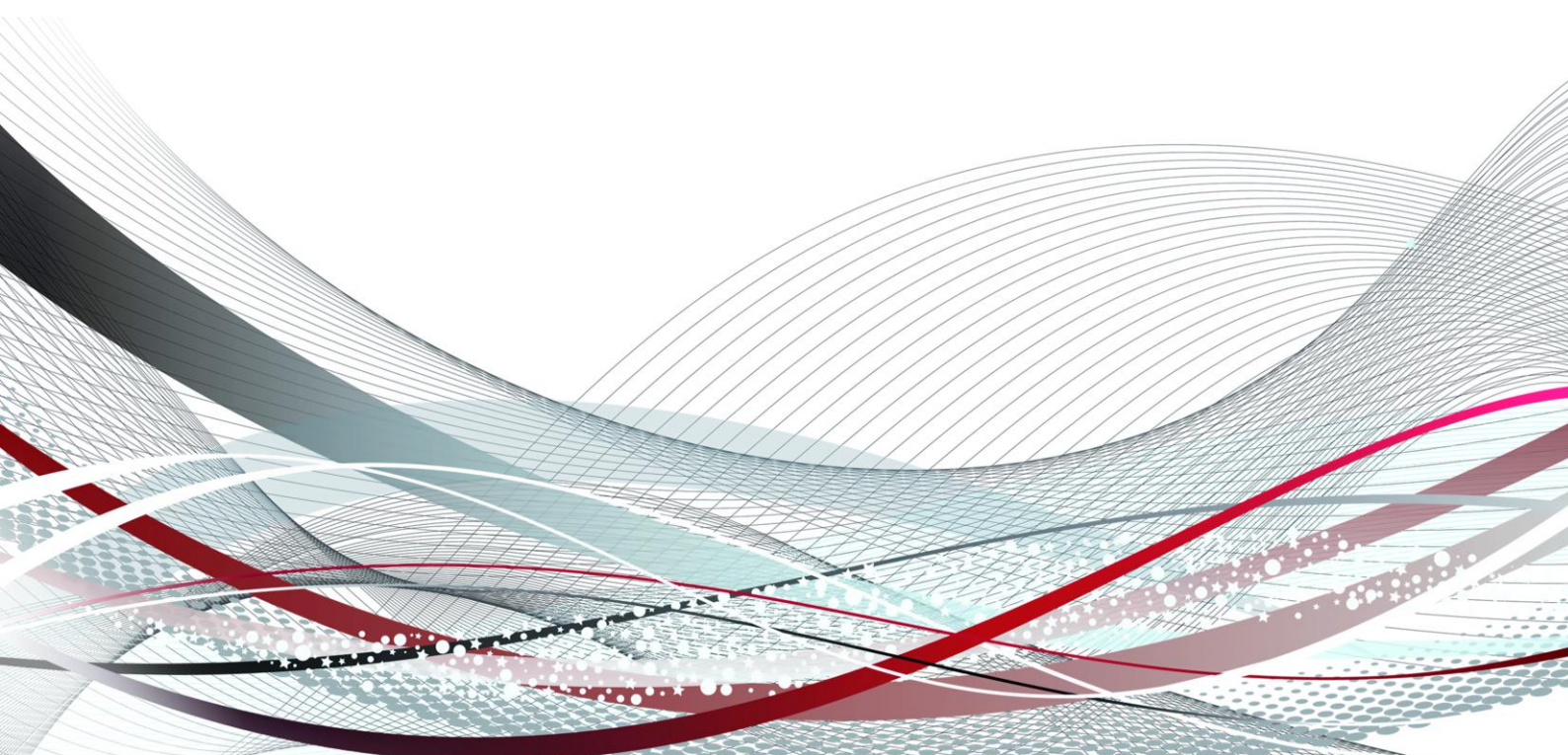
### **SŁOWA KLUCZOWE**

analiza sitowa, pomiar wielkości cząstek, urządzenia pomiarowe, granulacja

### **ŹRÓDŁO**

Kamika Instruments

### **ABSTRAKT**



## PORÓWNANIE METOD POMIAROWYCH v.3 (2014)

### Nieznane właściwości „laserówek”.

Przedstawiany w ofertach różnych przyrządów wykorzystujących dyfrakcję laserową (czyli tzw. „laserówek”) „zakres wymiarów badanych cząstek” , na przykład 0,02 μm - 2000 μm należy odróżnić od regulowanego zakresu pomiarowego urządzenia.

Oprócz zakresu wymiarów badanych cząstek, istnieje dosyć ograniczony zakres pomiarowy urządzenia, to znaczy odległość pomiędzy minimalnym a maksymalnym wymiarem możliwym do uzyskania podczas jednego ustawienia układów optyczno-elektronicznych. Jest to określenie tak zwanej dynamiki pomiaru.

Żeby ją wyznaczyć trzeba poznać parametry przetwornika A/C (analogowo / cyfrowego), który mierzy natężenie strumienia światła na fotoelementach „laserówki”.

Na każdym oświetlonym fotoelemencie generuje się prąd, który można zamienić na napięcie mierzone przez przetwornik A/C.

Przetwornik A/C jest to układ do pomiaru napięcia, który ma określoną ilość przedziałów pomiarowych / kanałów odpowiadających stopniowemu wzrostowi napięcia, Najniższy przedział powinien odpowiadać oświetleniu fotoelementu przez jedną cząstkę, a najwyższy przedział oświetleniu fotoelementu przez określoną maksymalną ilość cząstek. Większej ilości cząstek przetwornik A/C już nie rozróżnia. Jeśli w pierwszej klasie wymiarowej przetwornika A/C „znajduje się” jedna cząstka, to w ostatniej, najwyższej powinno „być” tych cząstek tyle ile jest klas przetwornika A/C. Jest to rozdzielczość przetwornika przy pojedynczym pomiarze.

Pomiar pojedynczy maksymalnej cząstki jest bardzo ważny, bo jedna 2 mm cząstka równoważy 2000<sup>3</sup> czyli 8 000 000 000 cząstek o wielkości 1 μm.

Nie zmierzenie pojedynczej maksymalnej cząstki podważa sens pomiaru całego zbioru cząstek.

Jeśli przyjmujemy wymiar minimalnej cząstki, to należy postawić pytanie jaki będzie wymiar maksymalny cząstki przy określonym nastawieniu optyki i możliwościach pomiarowych przetwornika A/C.

Dla cząstek o różnej wielkości można napisać równanie opisujące i porównujące ich objętość:

$$\frac{\Pi}{6} D^3 \times 1 = \frac{\Pi}{6} d^3 \times n$$

po uproszczeniach  $D = d \times \sqrt[3]{n}$

gdzie:  $\sqrt[3]{n}$  - jest tak zwaną dynamiką pomiaru

d - minimalny wymiar

D - maksymalny wymiar

n - liczba cząstek mniejszych, która musi być równoważną sumaryczną rozdzielczością przetwornika A/C

dla	n = 10 000	D = 21 d
	n = 100 000	D = 46 d ≈ 50 d
	n = 1 000 000	D = 100 d

Biorąc pod uwagę średnią sumaryczną rozdzielczość przetwornika A/C  $n = 100\ 000$  i przeliczając według wzoru  $D \approx 50\ d$  dla różnych zakresów pomiarowych urządzenia otrzymamy:

dla minimalnych wymiarów	$d = 0,02\ \mu\text{m}$	$D = 1\ \mu\text{m}$
dla popularnych wymiarów	$d = 1\ \mu\text{m}$	$D = 50\ \mu\text{m}$
dla maksymalnych wymiarów	$d = 40\ \mu\text{m}$	$D = 2000\ \mu\text{m}$

Dla wielokrotnie większej ilości cząstek w zbiorze niż rozdzielczość przetwornika następuje sumowanie i uśrednienie wyników pomiarów. Wówczas istnienie największych pojedynczych cząstek w zbiorze zanika, a zakres pomiarowy urządzenia jeszcze bardziej się zawęża.

Dlaczego jest to możliwe ?

Bo każda cząstka w metodzie dyfrakcji laserowej jest reprezentowana przez sygnał analogowy i dopiero suma sygnałów analogowych jest przekształcana przez przetwornik A/C (analogowo / cyfrowy) w sygnał cyfrowy przekazywany do komputera.

Suma sygnałów analogowych to jest najpierw suma natężenia światła na danym fotoelemencie, przekształcona na prąd i następnie przekształcona na napięcie, które można pomierzyć przetwornikiem A/C.

Przekształceń dużo - dokładności mało, bo dodatkowo jest to światło odbite od cząstki i gdy cząstka nie jest kulista, to wynik pomiaru nie zawsze pokrywa się z wymiarem rzeczywistym.

Wynik pomiaru jeszcze zależy od własności optycznych cząstki,

Teoria Mie nadaje się tylko do cząstek idealnie kulistych i przezroczystych. Gdy cząstka ma powierzchnię matową, kształt nieregularny, to wynik pomiaru jest jeszcze mniej dokładny.

Dlatego trudno porównywać pomiar według analizy sitowej z pomiarem wykonanym przy użyciu dyfrakcji laserowej, a takie porównanie powinno być całkiem oczywiste.

## „Laserówki” a cyfrowe metody pomiarowe.

W dobie rozwoju komputerów i elektronicznych (cyfrowych) metod pomiaru używanie analogowych metod pomiarowych jest anachronizmem.

Nawet jeśli się do tego używa lasera. Zresztą diodom laserowym używanym obecnie brak dokładnej stabilizacji pracy w czasie i geometrycznej jednorodności natężenia promieniowania. Do pomiarów analogowych jest to wystarczające.

Obecnie przy bardzo szybkich elementach elektronicznych można zmierzyć każdą cząstkę oddzielnie, a wielomilionowy zbiór cząstek można zliczyć, pomierzyć i podzielić na frakcje w ciągu kilku minut.

Nowoczesne metody pomiarowe nie mają kilku istotnych wad „laserówki”.

Skanując każdą cząstkę z osobna można określić jej kształt podczas pomiaru, co umożliwia automatyczne przyjęcie odpowiedniego algorytmu dla obliczenia objętości cząstki. W „laserówkach” identyfikację cząstek jeśli chodzi o kształt i własności optyczne należy wykonać przed pomiarem. Jeśli się tego nie zrobi, to dokładność pomiaru łatwa jest do przewidzenia...

Chodzi tu o porównanie tego co widzimy pod mikroskopem lub potrafimy zmierzyć jakąkolwiek klasyczną metodą np. na sitach z wynikiem uzyskanym przy pomocy „laserówki”.

Największym sukcesem „laserówek” jest to, że wielu uwierzyło, że pomiar można wykonać w czasie 20 s. W szczególnych przypadkach jest to możliwe, gdy substancja idealnie nadaje się do takiego pomiaru. W ciągu 20 s nie da się rozkleić wszystkich zlepieńców i konglomeratów, a w szczególności na sucho zmierzyć całą reprezentatywną próbkę. Rzeczywisty pomiar wymaga dużo więcej czasu.

W „cyfrówkach” cała reprezentatywna próbka powinna być zmierzona i to trwa kilka minut, chociaż mały zbiór cząstek można zmierzyć nawet w 10 s.

Dużym problemem pomiarowym „laserówek” są wielomodalne rozkłady czyli rozkłady „wielogarbne”. Uzyskanie takiego rozkładu na „laserówce” jest wielką sztuką. Na ogół popularne rozkłady dwumodalne wynikają z błędów zaniżania pomiarów cząstek i dodawania tła oraz szumów do rozkładu. W tym przypadku, typowy pierwszy „garb” na ogół znajduje się ok. 1  $\mu\text{m}$  i rozciąga się poniżej tego wymiaru.

Szybkie skanowanie przebiegu napięcia w metodach cyfrowych automatycznie wyznacza poziom zera. Ponieważ zawsze jest mierzona jedna cząstka, więc cały zakres przetwornika A/C jest do jej dyspozycji. Może być dokładnie zmierzona bez współudziału wielu innych cząstek i cyfrowo zarejestrowana w pamięci komputera. Mając w pamięci wymiary wszystkich cząstek nie ma problemu z wielomodalnymi wynikami.

„Laserówki” mogą określać tylko jeden wymiar, a co mogą „cyfrówki” ?

Przy pomocy zarejestrowanego czasu skanowania, przy znanej prędkości poruszania się cząstki przez określoną przestrzeń pomiarową można określić drugi wymiar cząstki.



W przyrządach wykorzystujących technikę cyfrową do pomiaru pojedynczych cząstek można dostawić w różny sposób skonfigurowane geometrycznie tory pomiarowe i mierzyć cząstki trójwymiarowo.

Powyżej zostały opisane niektóre problemy „laserówek” i te problemy porównano z nowymi metodami pomiarowymi wykorzystującymi najnowsze sposoby optyczno-elektronicznego pomiaru. Tych, którzy chcieliby się zapoznać szczegółowo z kompleksową oceną „laserówek” odsyłam do publikacji NIST (National Institute of Standards and Technology) - NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-1”Particle Size Characterization” ([http://www.msel.nist.gov/practiceguides/SP960\\_1.pdf](http://www.msel.nist.gov/practiceguides/SP960_1.pdf))

Koronnym argumentem w wielu przetargach jest powoływanie się na zgodność z normą ISO nr 13320.

W tej normie jest ogólnie opisany sposób pomiaru metodą dyfrakcji laserowej dla cząstek o specjalnych kształtach i właściwościach. Te kształty i właściwości opisane są osobno. Do wykonania poprawnego pomiaru norma a się nie przyda.

**Optyczno - elektroniczne przyrządy do pomiaru cząstek wykorzystujące metody cyfrowego pomiaru rejestracji cząstek („cyfrówki”).**

W opisanej poniżej metodzie pomiarowej każda pojedyncza cząstka jest mierzona i liczona przy pomocy optyczno-elektronicznego układu. Odbywa się to w różny sposób, najczęściej przez pomiar rozproszenia promieniowania, czasem na rozproszenie ma wpływ dyfrakcja. Pomiar dwóch wymiarów cząstki odbywa się przy pomocy 12 lub 16 bitowego przetwornika A/C o częstotliwości próbkowania od 500 kHz do 12 MHz. Odpowiadający wielkości cząstki, analogowy impuls elektryczny jest mierzony przez przetwornik A/C i amplituda impulsu odpowiada maksymalnemu wymiarowi cząstki, a szerokość impulsu odpowiada grubości cząstki. Maksymalny zmierzony wymiar cząstki zależy od sposobu poruszania się cząstki w przestrzeni pomiarowej i można tym sterować poprzez odpowiednie urządzenie dozujące.

Wyniki pomiarów pojedynczych impulsów są w postaci cyfrowej są bezpośrednio przekazywane do komputera, gdzie są zapisywane na dysku. Na te pomiary nie mają wpływu własności optyczne cząstki, ponieważ dla rozproszenia światła przez doskonale przezroczystą cząstkę wystarczy inny ciężar właściwy cząstki niż ma powietrze lub woda.

Co jest ważne, pomiar odbywa się w równoległej wiązce promieniowania, w określonych wymiarach przestrzeni pomiarowej, którą się dobiera w zależności od wielkości mierzonych obiektów. Do dyspozycji są przestrzenie pomiarowe o przekroju od kilku mm<sup>2</sup> do 60 000 mm<sup>2</sup> (powierzchnie w różnych przyrządach).

Właściwe wymiary cząstki uzyskujemy przez analizę jej skanowania.

Dla dozowania materiałów ziarnistych w tej metodzie używa się głównie powietrza, ale dla materiałów w postaci zawiesin można używać wody lub roztworów wodnych przy zmienionej konstrukcji urządzenia.

Pomiar w powietrzu dla wszelkich suchych materiałów upraszcza przygotowanie i wykonywanie pomiarów. Taki pomiar można stosować do materiałów sklejących się lub zawilgoconych.

Istnieje ścisła zależność pomiędzy maksymalnym wymiarem ziarna a amplitudą impulsu elektrycznego oraz minimalnym wymiarem ziarna określonym przez szerokość impulsu. Zmierzone i policzone impulsy pozwalają jednoznacznie, dokładnie i powtarzalnie określić zbiór ziarn w jednostkach elektrycznych, to jest w kanałach przetwornika, które można zapisać w pamięci komputera.

Zapisany w pamięci komputera, w postaci rozkładu statystycznego ilości i wielkości zbiór ziarn, po przeliczeniu na rozkład objętościowy, można porównać z rzeczywistymi pomiarami wykonanymi według klasycznych metod pomiarowych. Z każdego porównania można uzyskać charakterystykę kalibracyjną dla optyczno-elektronicznego przyrządu pomiarowego.

Kalibracja „cyfrówki” przypisana jest do określonej metody pomiarowej lub kształtu ziarn. Dla tego samego pomiaru można uzyskać wyniki rozkładu uziarnienia według kalibracji: sferycznej, sitowej i na przykład sedymentacyjnej.

Może zaistnieć pytanie: która z tych kalibracji jest najlepsza? Wszystkie są dobre, jeśli się je konsekwentnie stosuje do kontroli procesu przemysłowego. Problem tkwi nie w kalibracjach, ale w jednoznacznym i dokładnym sposobie pomiaru ziarn, co zapewniają „cyfrówki” czyli urządzenia mierzące kolejno pojedyncze ziarna.

Przy tak wykonanych pomiarach, które odpowiadają wymiarom rzeczywistym możemy w 100% symulować analizę sitową lub areometryczną.

Zwykle całkowity zakres pomiarowy „cyfrówki” podzielony jest na kilka podzakresów ze względu na prostą optymalizację pomiarów. Jeżeli nie ma dużych cząstek, można zawęzić zakres pomiarowy. Do odpowiednich wymiarów cząstek można wybrać właściwy zakres pomiarowy. Dla każdego z tych zakresów przetwornik pracuje z maksymalną rozdzielczością, która wyznacza nowe standardy w pomiarach wielkości cząstek.

### Podsumowując

Metoda cyfrowej rejestracji cząstek umożliwia:

1. Rejestrację cząstek większych od zakresu pomiarowego urządzenia - wpisywanych do ostatniej klasy pomiarowej. Wówczas można zwiększyć zakres pomiarowy, żeby zmierzyć te cząstki.
2. Przy jednoczesnych wielokierunkowych pomiarach, można uzyskać informację o kształcie każdej cząstki, znacznie przekraczające możliwości płaskiej analizy mikroskopowej.
3. Dla przyrządu mierzącego tylko jednokierunkowo, wykorzystując dodatkowo czas przejścia cząstki przez przestrzeń pomiarową, uzyskuje się przy częstotliwości 12 MHz dwuwymiarowy obraz cząstki bez dodatkowych urządzeń mikroskopowych.

4. Ze względu na sposób dozowania, można uzyskać obraz morfologiczny badanej substancji, nie tylko ze względu na kształt, ale również uwzględniający ciężar właściwy cząstki.

## ISO 13320 Particle size analysis - laser diffraction methods

Dedykacja dla Tych co normy nie czytali, a powołują się na nią w przetargach.

Czytając normę ISO 13320 nie można się oprzeć wrażeniu, że w tytule normy brak jednego słowa, jednego przymiotnika, dla jakich cząstek jest to metoda pomiarowa. W tekście normy przymiotnik ten jest przywołany co najmniej 12 razy. Dla cząstek z tym przymiotnikiem przeprowadzane są ogólne rozważania na temat metody dyfrakcji laserowej i teorii Mie. Bez tego przymiotnika nie byłoby normy ISO13320:2009 liczącej 51 stron ani teorii dyfrakcji laserowej. Ten przymiotnik wyjaśnia jaki kształt cząstek można używać do pomiaru. Są to cząstki sferyczne, a najlepiej „izotropowo sferyczne” i „optycznie jednorodne”. Gdy rzeczywiste cząstki są inne to wynik pomiaru może być tylko uzyskany przez porównanie z wcześniej zmierzonym podobnym zbiorem. Do tego potrzeba innych przyrządów i analizatorów żeby określić wymiary i kształt cząstek przed pomiarem laserówką. Jako przykład przedstawiamy zdjęcia ze strony 38 opisywanej normy. „Figure A.12” przedstawia trzy różne kształty cząstek i ich obrazy dyfrakcyjne.

Koło - jest jednoznacznie i precyzyjnie określone optycznie i można je dobrze zmierzyć.

Prostokąt - Jest dobrze mierzalny jeśli jego osie geometrycznie pokrywają się z osiami układu optycznego. Jeśli prostokąt pochylimy na bok to obraz dyfrakcji staje się bardziej skomplikowany i nie jest jednoznacznie mierzalny. Można jeszcze taki graniastostup pochylić do przodu lub do tyłu, co daje obraz dyfrakcji trudny do przewidzenia, bo obraz zależy jeszcze od ostrości krawędzi graniastostupa.

Nieregularna cząstka - przedstawiony obraz dyfrakcji pozwala dowolnie interpretować wymiary cząstki. Na ogół stosuje się interpretacje najkorzystniejszą dla użytkownika, ale czy to jest zgodne z rzeczywistymi wymiarami?



ISO 13320:2009(E)

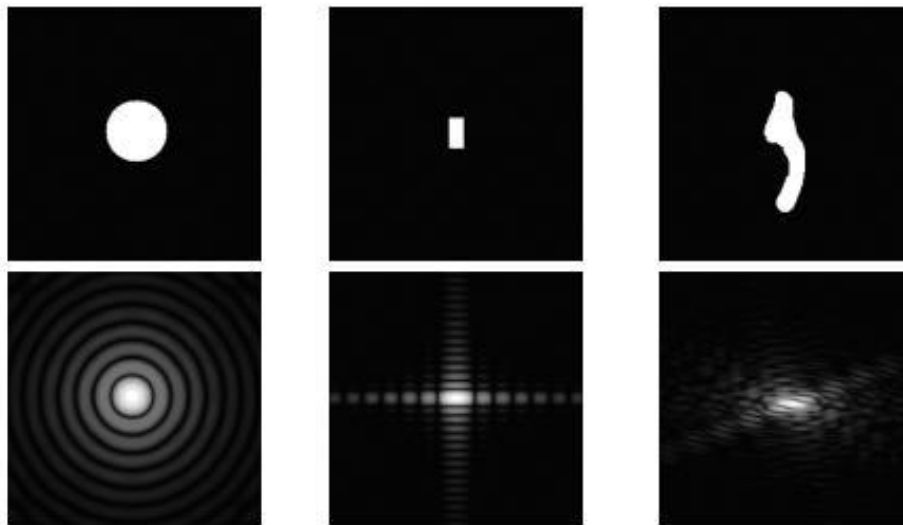


Figure A.12 — Circular, rectangular and irregular particles and their scattering patterns (simulated images)

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, że norma ISO 13320 powinna mieć zmieniony tytuł zgodnie z modelem optycznym na „Spherical particle size analysis - laser diffraction methods”. Przed pomiarem rzeczywistych cząstek należy znać kształt i rozkład wielkości cząstek, żeby wprowadzić odpowiednie parametry, które pomogą ocenić skomplikowany obraz dyfrakcyjny. Bez tego wyniki pomiarów mogą być całkiem przypadkowe.

Komentarz na temat:

„Zakres pracy: od co najmniej 0,01 do 3500  $\mu\text{m}$ ”

Metoda pomiaru: **dyfrakcja laserowa** nie mierzy bezpośrednio wymiarów cząstek tylko kąt ugięcia promienia laserowego od powierzchni cząstek. Na podstawie tego kąta określa się wielkość cząstek czyli jakiś wymiar. Co wiemy o tym wymiarze? Nic, nie wiemy. Nie wiemy czy to jest wymiar średnicy, długości czy przekątnej cząstki. Czy to jest uśredniony wymiar maksymalny lub minimalny cząstki. A może jest to wymiar zależny od właściwości optycznych przyrządu a nie właściwości geometrycznych cząstek.

Przy pomiarze według dyfrakcji laserowej dominują krzywizny powierzchni cząstek i odległości pomiędzy cząstkami. Promień krzywizny wyznacza wielkość cząstki a odległość pomiędzy cząstkami określa koincydencję. Koincydencja zmniejsza wymiary zbioru cząstek przez wielokrotne odbicie promienia laserowego od cząstek zwiększające kąt padania promienia na ekran pomiarowy

Dla pojedynczych cząstek obraz dyfrakcyjny jest „zaledwie widzialny” (nie wiadomo od jakiego progu czułości mierzalny?) według JR Meyer-Arendta „Wstęp do optyki”: „Obrazy pochodzące od poszczególnych grup nakładają się na siebie. Wypadkowy obraz (...) będzie miał wygląd rozmytej plamy. Z wielkości poszerzenia maksimum dyfrakcyjnego można wnioskować o rozkładzie rozmiarów cząsteczek, przynajmniej tak długo jak długo odległości pomiędzy nimi są dużo większe od ich rozmiarów”.

O badaniu rozmytej plamy dyfrakcyjnej bardzo mało się mówi i dosyć dowolnie się ją mierzy przy pomocy przetworników optyczno-elektronicznych umieszczonych w laserówkach. Jako przykład można podać „Analysis of the ASTM Round-Robin Test on Particle Size Distribution of Portland Cement: Phase I” opublikowany przez NIST. NIST to amerykański komitet normalizacyjny. W teście brało udział 21 przyrządów w tym 18 laserówek, które mierzyły ten sam materiał. Jak widać na załączonym wykresie różne ustawienie właściwości optycznych przyrządów daje szeroki rozrzut takiego samego rozkładu cząstek. Rozrzut wynosi ok. 20% dla 1 μm. W jaki sposób dokładnie i prawidłowo mierzyć **rozmytą plamę dyfrakcyjną** do dzisiejszego dnia niewiadomo.

Tajemniczy zakres pracy „od co najmniej 0,01 μm do 3500 mikrometrów” trudny jest do zidentyfikowania na zdjęciach badanego zbioru cząstek jeśli nawet takie zdjęcie się ma.

