

Jacek KORDEK
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

PORÓWNANIE WYNIKÓW ANALIZ GRANULOMETRYCZNYCH WYKONYWANYCH LASEROWYM MIERNIKIEM CZĄSTEK I LICZNIKIEM COULTERA

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki analiz porównawczych składu ziarnowego wykonane różnymi metodami. Zaproponowano metodę przeliczania wyników. Opisano również podstawy teoretyczne użytych metod.

COMPARISON OF THE RESULTS OF GRANULOMETRIC ANALYSIS OBTAINED WITH LASER MEASURING INSTRUMENTS AND WITH COULTER-COUNTER

Summary. Comparative results of size analysis obtained by various methods have been presented in this article. Method of results conversion has been proposed. Theoretical basis of applied methods has been described.

1. Wprowadzenie

Szeroki rozwój i permanentne doskonalenie instrumentalnych metod pomiarowych w zakresie analiz granulometrycznych, zwłaszcza najdrobniejszych materiałów, stworzyły nowe pytania nie tylko dotyczące dokładności oznaczeń, ale przede wszystkim możliwości wzajemnego zastępowania wyników uzyskanych na różne sposoby. Podjęto próbę porównania wyników oznaczeń granulometrycznych (składu ziarnowego) przy użyciu skrajnie różnych metod pomiarowych to jest laserowego miernika cząstek i licznika Coultera. W pierwszej części eksperymentów, których wyniki zestawiono dalej, analizowano tę samą substancję, o bardzo stabilnym składzie traktowaną jako materiał modelowy. Po wykonaniu serii oznaczeń można stwierdzić, że współczesne technologie pomiarowe pozwalają na uzyskanie niemal identycznych rozkładów wielkości ziaren, a bezwzględne wielkości różnią się stałą funkcją.

2. Metody pomiarowe

2.1. Laserowy miernik cząstek

Teoretyczne podstawy działania laserowego miernika cząstek najlepiej wyjaśnia doświadczenie Younga [1], którego schemat zestawiono na rysunku 1. Jeżeli światło napotyka na obiekt w postaci otworków, szczelin, lub przedmiotów (ziaren) o wielkościach d zbliżonych do długości fali, pojawia się zjawisko interferencji. W przypadku podłużnych równoległych szczelin przechodzące przez nie światło tworzy na odległym ekranie obraz złożony na przemian z jasnych i ciemnych prążków. Prążki te zwane maksimami i minimami interferencyjnymi mają maksimum zerowego rzędu w środku obrazu, tam gdzie różnica długości ich dróg równa się 0.

$$\Gamma = 0$$

(Należy przyjąć, że padające światło jest w tej samej fazie). Pozostałe maksima występują wszędzie tam, gdzie różnica dróg wynosi:

$$\Gamma = \lambda \text{ lub } \Gamma = 2\lambda,$$

oraz

$$\Gamma = m\lambda, \quad m=0,1,2,3,\dots,$$

gdzie m jest rzędem interferencji.

Jeżeli jak na rys.1 x będzie odległością płaszczyzny obiektowej od ekranu, a y odległością danego prążka od osi optycznej (maksimum zerowego), to:

$$\operatorname{tg} \Theta = y/x \quad \text{i} \quad \sin \Theta \approx \Gamma/d$$

Dla małych kątów Θ , to jest gdy $y \ll x$, można założyć, że:

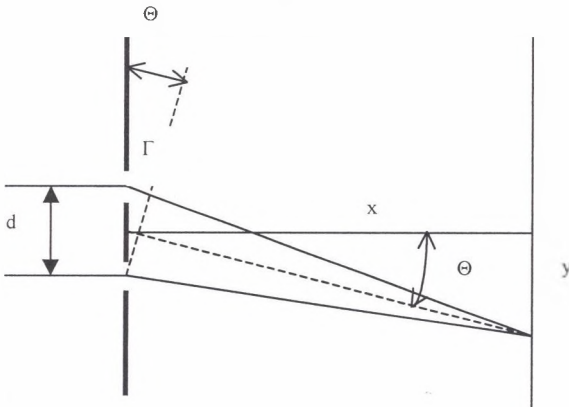
$$\operatorname{tg} \Theta \approx \sin \Theta$$

wówczas:

$$y/x \approx \Gamma/d$$

oraz

$$y = y_{\max} \approx m \lambda x/d, \quad m=0,1,2,3,\dots$$



Rys.1. Zasada interferencji
Fig.1 Principle of interference

To ostatnie równanie opisujące tak zwane maksima interferencyjne łączy wszystkie niezbędne wielkości wykorzystywane w technice pomiarowej.

Wielkość d może reprezentować wielkość obiektu mierzonego, np. ziarna, y jest wielkością odczytaną w ramach pomiaru, a pozostałe są stałymi aparaturowymi, przy czym zmienna wielkość x pozwala na zmianę (w pewnych granicach) zakresu pomiarowego. W przypadku obiektów nie będących prążkami, a np. ziarnami nie posiadającymi zdefiniowanych kształtów, wielkość y będzie promieniem podstawy stożka interferencyjnego.

Należy zauważyć, iż liczba obiektów, na których następuje dyfrakcja (w istocie wielkość granic faz przepuszczalnych i nieprzepuszczalnych dla światła), decyduje o natężeniu światła (prążka czy stożka) interferencyjnego i jest podstawą do pomiarów ilościowych analizowanych obiektów. Interpretacja obrazu dyfrakcyjnego w aplikacjach laboratoryjnych nie jest łatwa, obejmuje bowiem równocześnie rozpoznanie rzędu, ocenę wielkości obiektu, ocenę natężeń oraz analizę zakłóceń i to w przestrzeni dwuwymiarowej.

Instrument pomiarowy [2][3] - laserowy miernik cząstek składa się z szyny optycznej, na której umocowany jest laser, układu optycznego formowania strumienia światła laserowego, kuwety na próbkę połączonej elastycznie z układem zasilania i pierścieniowego czujnika pomiarowego. W trakcie pomiaru kuwetę stale zasilaną próbką analizowanego materiału w postaci zawiesiny „prześwietla”, wyjustowany i rozszerzony do średnicy około 8 mm w układzie formowania, strumień światła laserowego. Wielkość dyfrakcji światła, a w konsekwencji wielkość kątów Θ zależy od wielkości elementów analizowanego materiału w próbce. Bardzo małe obiekty (małe ziarna) powodują duże kąty Θ i odwrotnie (ugięcie) - dyfrakcja na dużych ziarnach powoduje małe kąty Θ . Wartości natężeń światła ugiętego (po dyfrakcji), niosące całkowitą informację o materiale, są odczytywane za pomocą wieloczołowego czujnika sprzężonego z komputerem i następnie analizowane metodami cyfrowymi.

2.2. Licznik Coultera

Urządzenie, które nie ma polskiej nazwy, a w literaturze przytaczane jest jako Coulter-Counter (C-C), wymyślono w latach 40. dla celów medycznych. Pozwala ono na liczenie cząstek dowolnego pochodzenia w sposób zbliżony do pomiarów konduktometrycznych [4][5]. Analizę wykonuje się w specjalnym naczyniu pomiarowym (rys.2), w którym materiał przeznaczony do oznaczeń jest roztworzony w cieczy przewodzącej prąd elektryczny. W naczyniu umieszczona jest równocześnie diafragma z kalibrowanym otworem i dwie platynowe elektrody. Po założeniu napięcia do elektrod o parametrach prądu płynącego przez roztwór decydują wymiary geometryczne kalibrowanego otworu, który może przez to być traktowany jako element przewodu elektrycznego. Na czas pomiaru wymusza się przepływ określonej porcji zawiesiny przez diafragmę mierząc równocześnie impulsy zmiany oporności układu wywołane przez przepływające oznaczane cząstki.

Jeżeli oporność diafragmy wypełnionej elektrolitem opisze się zależnością:

$$dR_0 = \frac{\rho_e \cdot dl}{S}$$

oporność cząstki (ziarna) zależnością:

$$r_s = \frac{\rho_s \cdot dl}{S}$$

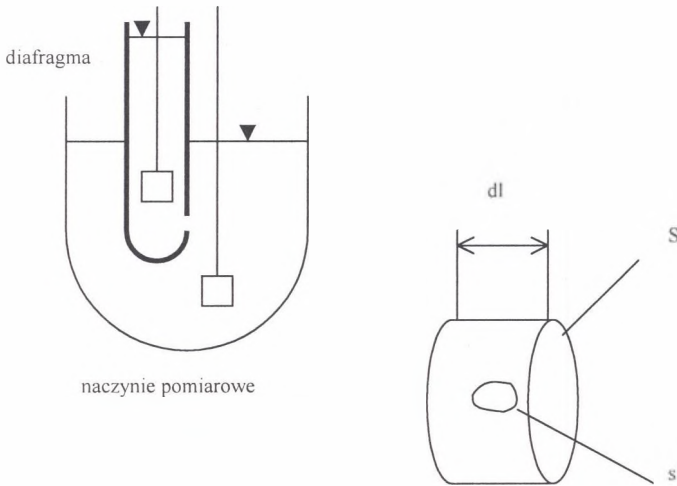
oporność diafragmy w chwili gdy przez otworek przepływa cząstka:

$$dR_{o_1} = \frac{\rho_e \cdot dl}{S - s}$$

gdzie: ρ_e, ρ_s – oporność właściwa elektrolitu, oporność właściwa ziarna,

dl – długość otworu diafragmy,

S, s – powierzchnia przekroju otworu diafragmy, powierzchnia przekroju czynnego ziarna



Rys.2. Schemat licznika Coultera

Fig.2. Schematic diagram of the Coulter-counter

to oporność układu po uwzględnieniu oporności samej cząstki wyniesie:

$$dR = \frac{1}{\frac{S - s}{\rho_e \cdot dl} + \frac{s}{\rho_s \cdot dl}}$$

Wielkością mierzoną jest różnica wartości oporności układu, gdy otworek w diafragmie wypełnia elektrolit, a gdy przepływa przez niego cząstka:

$$d(\Delta R) = dR_0 - dR$$

Po podstawieniu wyrażeń i przekształceniu otrzymuje się zapis różnicy oporności w postaci wyjaśniającej istotę pomiaru.

$$d(\Delta R) = \frac{-\rho_e \cdot s \cdot dl}{S^2} \cdot \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_s}\right) \cdot \left\{1 - \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_s}\right) \cdot \frac{s}{S}\right\}^{-1}$$

Należy zauważyć, że: $\frac{\rho_e}{\rho_s}$, to znaczy stosunek oporności właściwej elektrolitu do oporności właściwej materiału cząstki, jest zazwyczaj ułamkiem o bardzo małym liczniku i bardzo dużym mianowniku. Pozwala to dla zdecydowanej większości materiałów pominąć wyrażenie w nawiasach dochodząc do postaci:

$$d(\Delta R) = \frac{-\rho_e \cdot s \cdot dl}{S^2 \cdot \left(1 - \frac{s}{S}\right)}$$

Powyższy zapis pozwala na stwierdzenie, że impuls zmian oporności układu, gdy przepływa przez cząstkę, jest wprost proporcjonalny do objętości tej cząstki reprezentowanej w wzorze iloczynem $s \cdot dl$. Ten fakt stanowi podstawę mierzenia (liczenia) wielkości ziaren licznikiem Coulera. Pozostałe parametry we wzorze to stałe aparaturowe lub pomiarowe, przy czym praktyka pokazała, że musi być zachowany warunek $\frac{s}{S} \leq 0,082$, co determinuje zakresy pomiarowe poszczególnych diafragm. Pomiar licznikiem Coulera polega zatem na elektronicznym zliczaniu impulsów zmian oporności układu stosownie do przepływających przez układ ziaren. Współczesne liczniki pozwalają na zliczanie z szybkością 5000 sztuk/s. Bezwzględna wartość zakresu pomiarowego wynosi od 2-60% średnicy otworka diafragmy. Specjalistyczne programy komputerowe zastosowane w licznikach pozwalają nie tylko na dokładne zliczanie i klasyfikację ziaren, eliminację skutków koincydencji i wpływów zakłóceń elektrycznych, ale również na dowolną interpretację i ekspozycję wyników.

3. Wykonanie pomiarów

Jako materiał do porównań wyników oznaczeń wybrano dolomit specjalny, substancję syntetyczną używaną w farmacji, dostarczoną w postaci proszku o wielkościach ziaren około 2-28 mikrometrów. Do oznaczeń przygotowano zawiesinę dolomitu o zagęszczeniu około 30 g/dcm³, z której pobrano próbki do wszystkich oznaczeń na obydwu instrumentach. Łącznie wykonano po około 30 oznaczeń zarówno za pomocą licznika laserowego, jak i licznika Coulera, każdorazowo dobierając „stężenie” zawiesiny stosownie do chwilowych warunków pomiaru. Współczesne instrumenty wyposażone są w automatyczne układy korekty stężenia, gdzie uwzględnione są chwilowy stan optyki, wartość tła, wartość współczynników kalibracji, co w znakomitym stopniu zmniejsza wpływ zakłóceń wnoszonych przez aparaturę. Zakresy pomiarowe w obu instrumentach dobrano optymalnie dla badanego materiału: dla licznika laserowego 0,5-80 μm, dla licznika Coulera diafragma 140 μm, co daje w przybliżeniu zakres 2-80 μm. Wszystkie wyniki zestawiono w tabeli 1.

4. Wyniki pomiarów

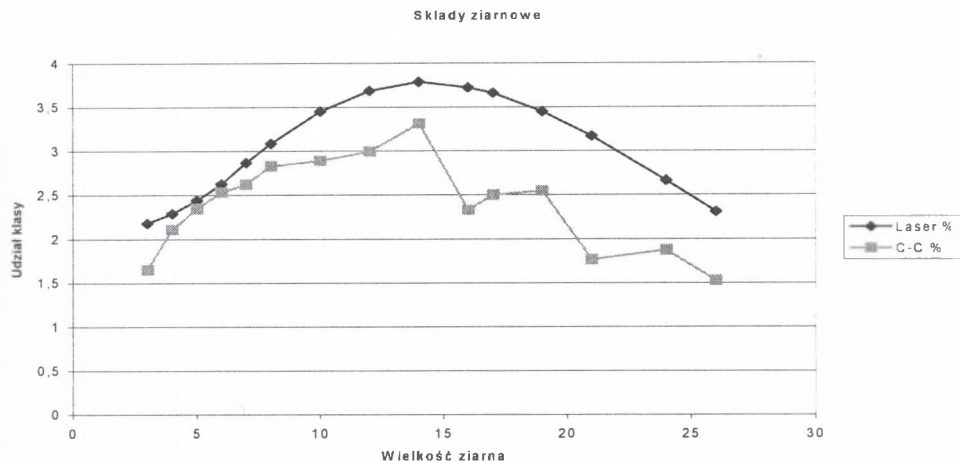
Wyniki analiz granulometrycznych można przedstawić na wiele sposobów [6][7]. W szczególności zestawia się w tablicach histogram lub wykres częstości występowania udziałów wagowych materiału w ustalonych klasach ziarnowych, albo wartość zsumowanych wychodów wagowych materiału (krzywe składu ziarnowego). W realizowanej pracy wyniki zestawiono jako „wychody wagowe” w określonych klasach ziarnowych, przy czym należy rozumieć, że pod tą tradycyjną nazwą kryją się wyniki otrzymane zupełnie innymi metodami fizycznymi. Przedstawione wyniki mogą być porównywane, nie wystarczają jednak do zrekonstruowania wiarygodnych krzywych sumacyjnych.

Tabela 1
Zestawienie wyników eksperymentu

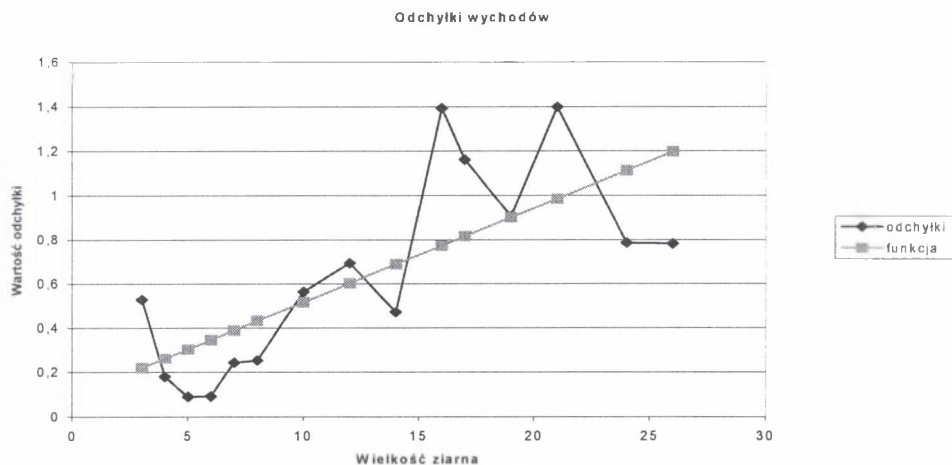
d [μm]	Laser %	C-C %	Odstęp	Funkcja
3	2,181	1,652	0,529	0,2198
4	2,289	2,109	0,18	0,2623
5	2,438	2,345	0,093	0,3048
6	2,624	2,529	0,095	0,3473
7	2,864	2,62	0,244	0,3898
8	3,081	2,827	0,254	0,4323
10	3,451	2,887	0,564	0,5173
12	3,683	2,991	0,692	0,6023
14	3,784	3,312	0,472	0,6873
16	3,721	2,329	1,392	0,7723
17	3,658	2,497	1,161	0,8148
19	3,449	2,544	0,905	0,8998
21	3,165	1,767	1,398	0,9848
24	2,66	1,875	0,785	1,1123
26	2,306	1,525	0,781	1,1973

Wyniki całości eksperymentu zestawiono w tabeli 1, gdzie w pierwszej kolumnie wpisano wymiar klasy ziarnowej w mikrometrach. Pomiary zostały wykonane z maksymalną (dla każdego instrumentu) dokładnością, co pozwoliło na odczytanie wychodów w ponad 60 klasach dla całego zakresu pomiarowego. Z takiego materiału wybrano arbitralnie wartości klas, jak w tabeli, dla których wychody wyliczono drogą interpolacji. W przypadkach gdy w skład wybranej klasy wchodziło kilka klas, z pomiaru wyliczono średnią ważoną wychodu. Wychody do porównań dla obu metod zestawiono w drugiej i trzeciej kolumnie. W kolumnie czwartej tabeli zestawiono różnicę wyników metod, a w kolumnie piątej wartości funkcji korelacji między wymiarem klasy a wartością poprawki. Wyniki pomiaru ilustruje wykres 1.

Na osi rzędnych wykresu naniesiono wartości udziałów wychodów poszczególnych klas wielkości ziaren w procentach. Zestawienie wyników wskazuje, że w obu metodach otrzymano zbliżony rozkład wychodów w klasach oraz - co najważniejsze - te same klasy występują jako klasy dominujące. Fakt ten ma istotne znaczenie praktyczne dla użytkownika, jako że wynik pomiaru (z pewnymi zastrzeżeniami) mało zależy do użytej metody pomiarowej. W przedstawionym eksperymencie wszystkie odczyty (unormowane dla celów porównywania) uzyskane za pomocą licznika Coultera mają niższą wartość bezwzględną od wyników uzyskanych miernikiem laserowym, a te ostatnie mają przebieg bardziej



Wykres 1. Udziały klas ziarnowych
Graph 1. Portion of granulometric class



Wykres 2. Zestawienie odchyłek
Graph 2. Setting-up of aberrations

„wyrównany”. Te cechy wynikają z fizycznej specyfiki pomiarowej. Drugą wyróżnialną różnicą między pomiarami jest wzrost wartości różnicy (odchyłki) wyników wraz ze wzrostem wielkości ziarna (klasy ziarnowej). Zależność tę ilustrują dwie ostatnie kolumny w tabeli 1 oraz wykres 2, na którym oś rzędnych opisuje bezwzględną wartość odchyłki pomiarowej w procentach. Oś odciętych opisuje wielkość ziarna w mikrometrach. W celu użytkowego porównywania wyników zaproponowano naniesioną na wykresie 2 prostą regresji liniowej wartości odchyłki od wielkości ziarna wyliczoną metodą najmniejszych kwadratów. Równanie prostej dla wpisanych wartości ma postać: $y = 0,0425 \cdot x + 0,09235$ i

ma charakter empiryczny. Przedstawione opracowanie pozwala dla danego zakresu pomiarowego porównywać wyniki oraz szacować wartość odchyłek i ich znak.

5. Wnioski

Oznaczenia granulometryczne (składów ziarnowych), zwłaszcza bardzo drobnych materiałów, wymagają zastosowania skomplikowanych (i kosztownych) urządzeń i metod pomiarowych. Wobec braku metod uniwersalnych przedstawiono wyniki porównania oznaczeń bardzo odległymi w sensie techniki pomiarowej metodami, to jest laserowym miernikiem cząstek (dyfraktometrem laserowym) i licznikiem Coultera (Coulter-Counter). Korzystano z instrumentów pomiarowych najnowszej generacji, lata produkcji 1997/9. Wyniki uzyskane za pomocą licznika Coultera są w bezwzględnych wartościach niższe od wyników otrzymanych metodą laserową. Wartość odchyłek zwiększa się wraz ze wzrostem wielkości ziaren. Porównywano bezwzględne wychody „wagowe” w unormowanych klasach ziarnowych wyliczone przez interpolację dla średnich ważonych. Należy zauważyć, że jeżeli bezwzględna średnia wartość odchyłki wynosi około 0,6%, to pozwala to oszacować, że analizy wykonywane opisanymi metodami mogą być obarczone wzajemnie błędem mniejszym niż 5%. Najważniejsze spostrzeżenie odnosi się do ogólnego rozkładu wielkości ziaren w populacji i wielkości przeciętnej, które to wielkości w obu przypadkach są w zasadzie takie same.

Pracę opublikowano w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.100.93.

LITERATURA

1. Meyer-Arendt J.R.: Wstęp do optyki. PWN, Warszawa 1997.
2. Kordek J., Niećwieja A.: Wpływ czynników regulacyjnych na wyniki analiz granulometrycznych wykonywanych laserowym miernikiem cząstek. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Wydawnictwo CPPGSMiE PAN, Kraków 1997, tom 13, Zeszyt specjalny s.261-274.
3. Manual instruction for Laser Particle Sizer, Fritsch 1996.
4. Coulter®Multisizer II, Operator's Handbook, Northwell Drive, Luton, Beds, England
5. Allen T.: Particle Size Measurement, Chapman and Hal, London 1974.
6. Tumidajski T.: Zastosowanie metod statystycznych w analizie procesów przeróbki surowców mineralnych, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice.
7. Andriejev C.E., Towarov W.W., Pierow W.A.: Zakonomiernosti izmielczenia i iscsislenije charakteristik granulometricheskogo sostawa, Moskwa 1959.

Recenzent: Dr inż. Lucjusz Anders

Abstract

Determination of the grain size, especially very fine, needs sophisticated and expensive methods and instruments. In the fact of lack the universal methods in the paper are given the comparative results obtained by means of very different techniques and methods as: laser diffraktometer and Coulter conter. The most recent instruments, have been used (1997/99).

The results obtained with Coulter counter are lower then those obtained with laser analyzer. The deviations increase with the increase in grain size. The most important conclusion is that the distribution of grain size as well as mean size are in principle in the both methods the same.

The results of size analysis one can present in the different manner. In this paper the results are given as the mass yield of determined grain sizes. By this term however.