



中华人民共和国国家标准

GB/T 22231—2008

颗粒物粒度分布/纤维长度和直径分布

Particle size distribution/fibre length and diameter distributions



2008-06-19 发布

2009-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用联合国经济合作与发展组织《OECD 化学品测试准则》110 1981, 化学品测试方法《颗粒物粒度分布/纤维长度和直径分布方法 A: 颗粒物粒度分布(有效流体动力学半径); 方法 B: 纤维长度和直径分布》(英文版)。

为方便使用, 本标准进行了下列编辑性的修改:

- a) 将原标准中章标题编号后的“.”去掉;
- b) 用标点符号“。”代替原标准中用“.”表示的句号;
- c) 在公式符号注释中用符号“——”代替符号“=”。

本标准附录 A 是资料性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准参加起草单位: 中化化工标准化研究所、江西出入境检验检疫局、中国检验检疫科学研究院。

本标准起草人: 易明、王晓兵、祝建新、陈会明、梅建、占春瑞、王军兵、周玮、郝楠、张君玺。

本标准首次发布。



引 言

许多方法可用于测量颗粒物粒度,但没有一个方法适用于所有粒度范围,常用技术有筛分、显微沉降检测、淘洗。此外,对于大气中的颗粒物(灰尘、烟尘、油烟),辐射散射和惯性方法尤其有用。应选择合适的抽样程序以制备具有典型代表性的被测物质样品(方法 A)。

本标准介绍的第一个方法(方法 A)旨在提供不溶于水的颗粒物在水和空气中的迁移和沉降数据。对一些能够形成纤维的特殊案例物质,建议使用另外的测试方法(方法 B)以鉴定其通过吸入或经口摄入引起的潜在健康危害。

方法 A 是通用的、常用的、具有流体动力学性质的方法;方法 B 相对特殊,不常使用,并需使用显微镜检测。然而,应该铭记,原始的颗粒物粒度分布很大程度上取决于所使用的工业加工方法并受随后的环境变化和人为改造的影响。

这些测试方法仅适用于水不溶物(水溶性小于 10^{-6} g/L)。经光学显微镜检测、发现类似已知的纤维状物质或能够释放纤维的物质,或其他资料显示可能存在纤维的物质时,才使用方法 B。在这一背景下,纤维是不溶于水的,其展弦比(长度与直径之比)大于或等于 3 并且直径小于或等于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。长度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的纤维不必考虑。作为测试有效流体动力学半径(R_s)的方法 A,无须前期检验,对测试纤维性和非纤维性颗粒物都适用,但仅适用于 $2\text{ }\mu\text{m} < R_s < 100\text{ }\mu\text{m}$ 范围的颗粒物。

颗粒物粒度分布/纤维长度和直径分布

1 范围

本标准规定了颗粒物粒度分布/纤维长度和直径分布的测量方法。

A 和 B 两种方法均可用于纯品或商业产品。

方法 A 测定颗粒物粒度分布(有效流体动力学半径),仅适用于不溶于水(小于 10^{-6} g/L)的粉末状产品。

方法 B 测定纤维长度和直径分布,仅适用于纤维状产品。应考虑颗粒形状不纯带来的影响。

指导性信息:方法 A——熔点;方法 B——熔点。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ANSI-C 690-75 柯尔特计数

ASTM-D 422 固体粒度尺寸分析试验方法[63(2002)]

DIN-66115 粒度分析 在重力场中的沉降分析 吸管法

DIN-66116, Part 1 粒度分析 在重力场中的沉降分析 沉积天平

NF-T 30-044 涂料 涂料用填充剂颗粒分布的测定 “ANDREASEN”细管法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

有效流体动力学半径或斯托克(Stoke)半径 **effective hydrodynamic radius or effective Stoke's radius**
 R_s

对方法 A 有意义的参数,在黏性流体中,在重力影响下小球体的沉降速度以下式给出:

$$V = 2gR_s^2(d_1 - d_2)/(9\eta)$$

式中:

V ——速度,单位为米每秒(m/s);

g ——重力加速度,单位为米每二次方秒(m/s^2);

R_s ——斯托克半径,单位为米(m);

d_1 ——小球体密度,单位为千克每立方米(kg/m^3);

d_2 ——液体密度,单位为千克每立方米(kg/m^3);

η ——液体动力黏度,单位为帕秒(牛秒每平方米)[$Pa \cdot s(N \cdot s/m^2)$]。

在其他场合下也有相似的关系式。颗粒物的大小通常用测微计(10^{-6} m)测量。

3.2

纤维长度(l)和直径(d)分布的直方图 **histograms of the length (l) and diameter (d) distributions of fibre**

方法 B 给出纤维长度(l)和直径(d)分布的直方图,纵轴为不同长度或直径区间中的颗粒物数量。

图 1 和图 2 是典型的坐标图。

4 对照物

4.1 标准物

5 种粒度范围为 0.35 μm~650 μm(50 μm~200 μm 区段除外)的参照物分别就其对等沉降速度直径或等体积直径的颗粒物积累质量分布已通过鉴定。这些物质由欧洲经济共同体下属的共同体标准物质局制备并签发证书,见附录 A。

4.2 标定用物质

方法 A:建议用二种或三种的乳胶球($2\text{ }\mu\text{m}\leq d\leq 100\text{ }\mu\text{m}$)的混合物。

方法 B:尚无可利用的标准对照物。

4.3 评价用物质

方法 A:在 2 μm、50 μm、100 μm 的三元乳胶球混合物(提供不连续校准分布)中加入粉碎的石英样品(连续分布)。

方法 B:推荐用纤维状的石棉(不要求特殊性质,在一轮试验中,只要是分布相同,经充分混合的样品即可)。

5 结果评价

5.1 重复性

有效流体动力学半径分布(方法 A)应测试 3 次,两个数据间的差值不得超过 20%。

如果有要求,纤维长度和直径分布(方法 B)应至少用不同的抽样和制备样品测试 2 次,每个直方图至少 70 个纤维,在直方图给定的数据区间,无论哪个数据更大,2 次实验数据差异不得超过 50%或 3 个纤维。

5.2 灵敏度

一般情况下(方法 A),2 μm 至 200 μm 的颗粒都应该是可测的。方法要求使用足够数量的半径区间以制作半径分布曲线。至于纤维物质(方法 B),直径小至 2 μm 以及大至 100 μm、长度小至 5 μm 以及大至 300 μm 都应该是可测的。

5.3 特异性

见引言。

5.4 标准化的可能性

如果需要,这些测试程序很容易被标准化,但方法 B 由于抽样、制样及预处理的不一致性仍可导致结果出现相当大的差异。

5.5 自动化的可能性

实现这些测试程序的自动化或半自动化是可能的,纤维长度和直径的测量与分析甚至可能实现全自动化。

6 方法描述

6.1 原理

6.1.1 方法 A:已有几种标准方法符合灵敏度要求,见表 1。

表 1

原 理	方 法
沉降	NF-T 30044 DIN-66-115
离心	[Chem. Ing. Tech. 46,729(1974)]
柯尔特计数	ANSI-C 690-75

必须确认这些方法(特别是沉降法)和其他方法的可比性。

也应对样品进行光学显微镜检查以确定颗粒物的大致性质(如片状、针状等)。

6.1.2 方法 B

由于必须收集有关小直径纤维(大于或等于 $0.1\ \mu\text{m}$)的资料,故需要扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)。目前尚没有标准程序方法,并且正在建立的测定石棉污染的方法(在这些方法中,纤维材料已确定且浓度较高)常常比本方法更为复杂,费用也更高。在制备样品时要特别小心,以防止纤维断裂、结块和污染。

在本标准 6.2 中提出一个简单的方法,可手动、半自动或自动测定纤维图像的长度和直径,并将结果制成直方图(见图 1 和图 2)。

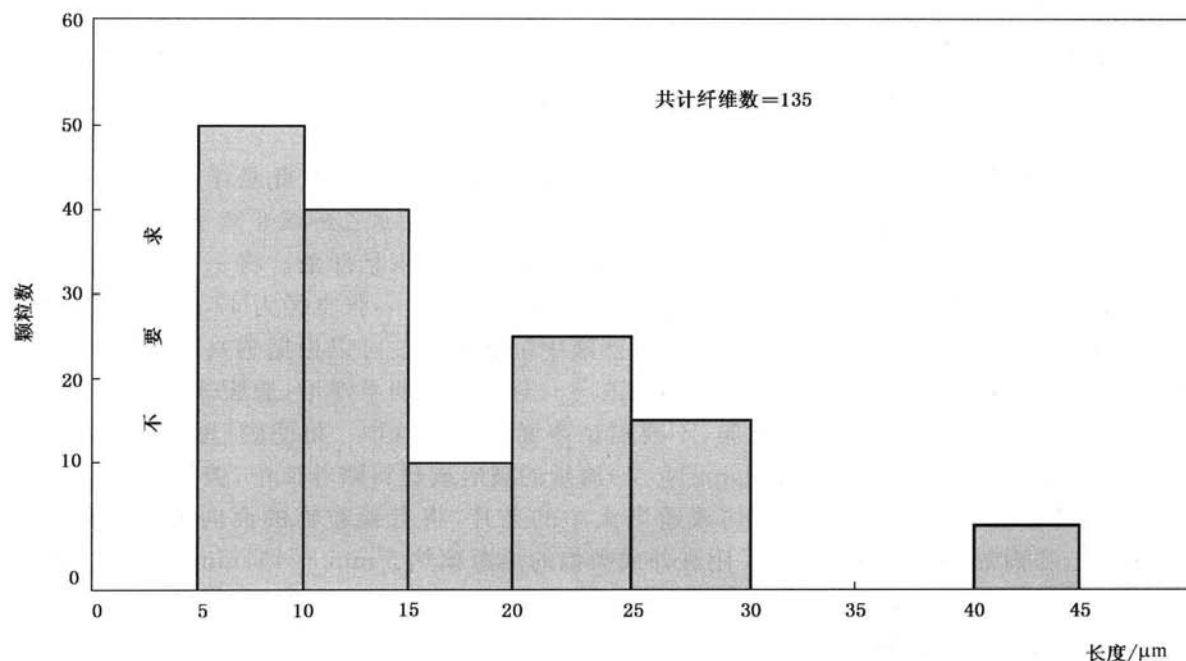


图 1 样品纤维长度分布(方法 B)

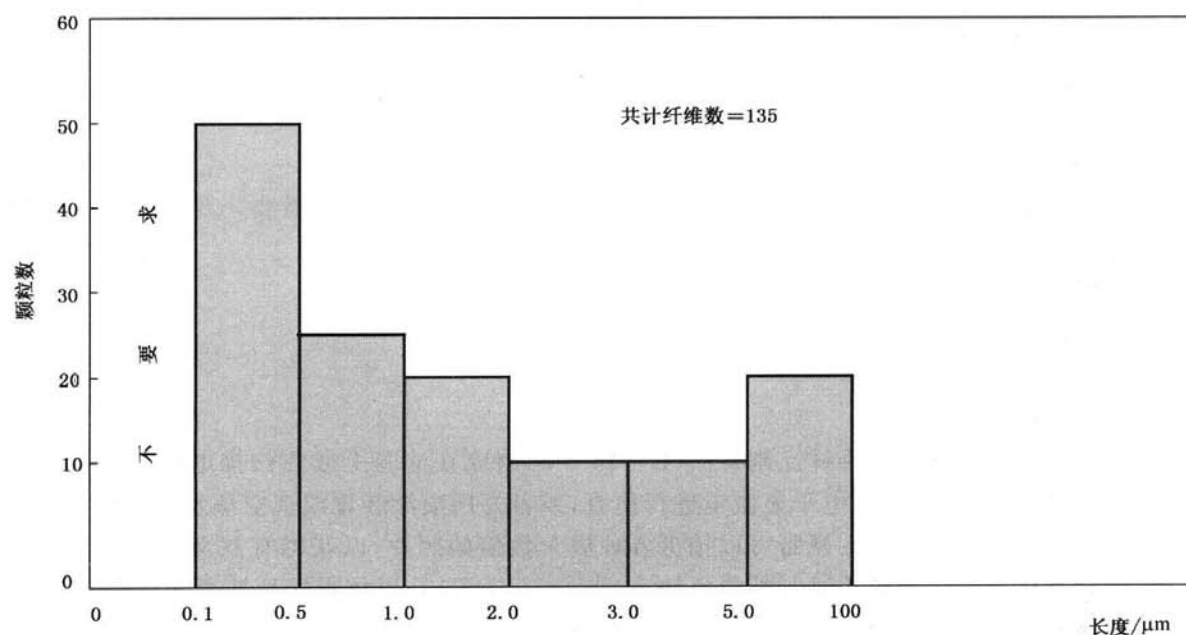


图 2 样品纤维直径分布(方法 B)

必须确定上述方法(特别是沉降法)和其他方法的可比性。

为了确定颗粒物的大致性质(如片状、针状等),对样品应进行光学显微镜检查。

6.2 操作步骤

6.2.1 样品制备

6.2.1.1 方法 A

相对于批量达数公斤的产品,所取的少量样品应具有代表性。因此,采样和样品处理要特别小心。例如,小颗粒物常常形成复聚物,所以在对原颗粒物的粒度进行测定之前,需要对样品进行预处理(如加入分散剂、搅拌或轻度超声波处理),但要特别小心以免改变颗粒物的粒度分布。对于高稳定性的聚合物,有时并不能严格区分原颗粒和复聚体。在 6.1.1 介绍方法 A 的标准方法列表的文献中给出了一些具有代表性的样品准备方法。

6.2.1.2 方法 B

建议采用以下两种简单的样品制备方法(B-1, B-2)用于扫描电子显微镜测试:

6.2.1.2.1 样品制备方法 B-1

将一定量样品悬浮于 10 mL~100 mL 经过滤的蒸馏水或去离子水中(此悬浮液应是比较透明的,不应呈浆状),在悬浮液中加入表面活性剂——如少量(约 1%)的无水乙醇或非离子型洗涤剂——有助于颗粒物的分布。轻轻手动搅拌、涡旋混合或磁力搅拌来制备粉末悬浮液。将一张直径为 47 mm 的 Millipore 微孔滤膜放在 Millipore 滤器(水溶型、不锈钢的)中,再放上一张直径为 47 mm 的 Nuclepore 核孔滤膜,用低真空抽滤悬浮液,要保证粉末不从悬浮液中沉降出来。可以根据感兴趣的粒度,选用不同孔径的滤膜。过滤物的数量取决于悬浮颗粒物的浓度。对低浓度的悬浮液,滤膜表面的颗粒物分布更均匀。小心地从过滤装置上取下核孔滤膜,不要搅动表面上的颗粒物。将滤膜(覆盖有颗粒的表面朝上)放进一个已装有沃特曼 1 号(Whatmann No. 1)滤纸的玻璃或塑料培养皿中,盖好皿盖,放入干燥器中或置于真空下。完全干燥后,将滤膜切成适当大小的条片,将有颗粒物的面向上固定到预先装在 SEM 标本架上的铜带(用双面胶带)上。用红外或类似的热源预热 5 min~15 min,以保证该带的粘着性。修整滤膜的边缘,使其适合于 SEM 标本架。

6.2.1.2.2 样品制备方法 B-2

另一种样品制备方法是直接将干粉末转移至已装载扫描电子显微镜(SEM)标本架的铜带(粘胶绝缘带)上,也可利用一个带有大橡皮球的喷雾器将粉末喷射至铜带表面。

6.2.2 试验条件和设备

6.2.2.1 方法 A

室内条件。所有方法的测定设备均容易得到。沉降法需用吸管和沉降天平。

6.2.2.2 方法 B

存在着大气中纤维污染的问题。如可能,应使用通风柜或“清洁间”。需要一台小型的电子显微镜及辅助设备。

6.2.3 测试步骤

6.2.3.1 方法 A

选择 6.1.1 列表中的标准程序。

6.2.3.2 方法 B

通过 6.2.1.2 中所述的两种样品制备法(B-1 和 B-2)制成在滤膜上或在扫描电子显微镜标本架铜带上的颗粒物样品,即可用扫描电子显微镜进行检查,或者先用喷涂装置或真空蒸发装置给样品镀上金属薄膜。在样品表面有代表性的视野可以拍摄各种放大数倍的照片,以获得有意义的代表性群体样品[如需要,可对有代表性的颗粒物进行能量色散 X 线分析(EDXA),以核查样品是否受污染]。

直接在显示屏上计数或通过照片计数可确定颗粒物粒度分布。如果扫描电子显微镜装备有影像分析系统,可直接进行数量统计。需要时,这种测试可自动化或半自动化。如果影像显示样品浓度太高,

可进一步稀释样品重新测试。

6.2.4 分析

以不同的方法测定物理参数时,可能得到略有差别的颗粒大小分布。因此,测试报告应注明所用的测试技术。参考文献[1]~[6]对有代表性的分析方法进行了讨论。

7 数据处理

7.1 方法 A

应得到 3 组粒径范围的数据:大于 $200\ \mu\text{m}$,小于 $2\ \mu\text{m}$ 和 $2\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 。仅对 $2\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 的颗粒物绘制分布曲线,应有足够的微米区间组来绘制分布曲线。要求给出一个直方图,并说明大于 $200\ \mu\text{m}$ 及小于 $2\ \mu\text{m}$ 颗粒物的质量百分比。

7.2 方法 B

对于直径 d 大于或等于 $0.1\ \mu\text{m}$ 、长度大于或等于 $5\ \mu\text{m}$ 纤维需要长度(l)和直径(d)的全部数据。在测试不少于 50 根纤维基础上,给出长度分布和直径分布两个直方图。直径范围区间组应为 $0.1\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$ 以上;长度范围区间组应为 $0\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 等(如图 1 和图 2 所示)。

8 试验报告

8.1 方法 A

报告应包括下列内容:

- a) 报告的数值将来可能变化的百分率(如不同批号产品的变异);
- b) 样品的制备方法;
- c) 分析方法;
- d) 关于颗粒物形状的大致描述(如球状、片状、针状);
- e) 批号、样品号;
- f) 悬浮介质、温度、pH;
- g) 浓度;
- h) 在 $2\ \mu\text{m}\leq R_s\leq 200\ \mu\text{m}$ 范围内斯特柯半径(R_s)的分布;
- i) 在 R_s 分布中可分辨峰的平均值和大致“面积”(百分率);
- j) $R_s\leq 2\ \mu\text{m}$ 颗粒物的百分比;
- k) $R_s\geq 200\ \mu\text{m}$ 颗粒物的百分比。

8.2 方法 B

报告应显示以下信息:

- a) 样品和方法的描述;
- b) 每个视野颗粒物数;
- c) 测定的纤维总数;
- d) 长度和直径分布(直方图);
- e) 在 R_s 分布中可分辨峰的平均值和大致“面积”。

附录 A
(资料性附录)

常用颗粒物粒度分布测试方法及重要粒状粒度分类方法摘要图和有关联系地址

A.1 常用颗粒物粒度分布测试方法及重要粒状粒度分类方法摘要见图 A.1。

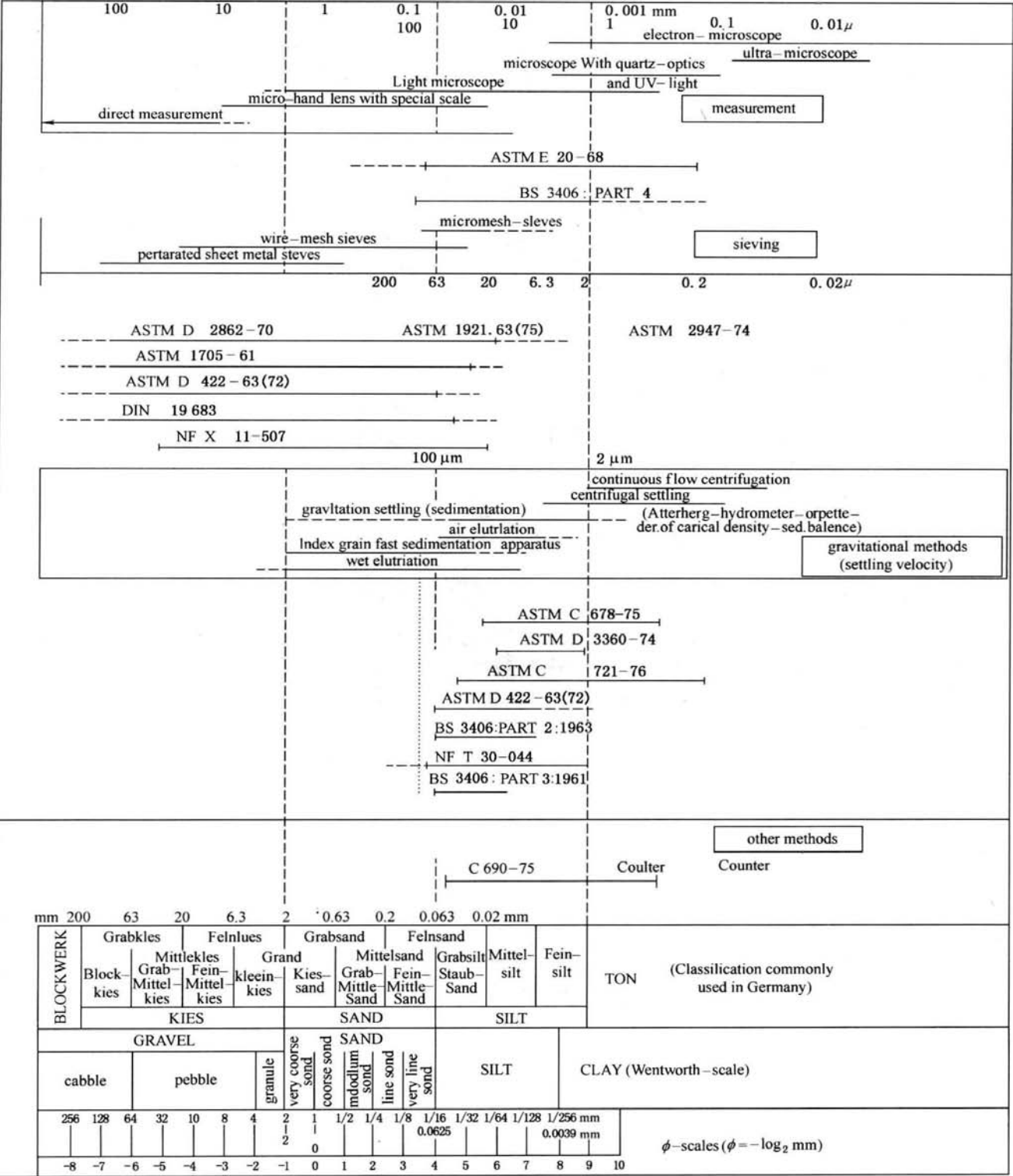


图 A.1 常用颗粒物粒度分布测试方法及重要粒状粒度分类方法摘要图

A.2 有关联系地址

A.2.1 五种标准物质的证书报告可从以下地址索取：

Commission of the European Community
Directorate-General for Research
Science and Education
Community Bureau of Reference BCR
rue de la Loi 200
B-1049 Brussels B-1049

A.2.2 下列公司可商业提供按方法 B 制备样品需要的过滤设施：

a) Nuclepore Corporation Nuclepore
7035 Commerce Circle
Pleasanton
California 94566/USA

b) Millipore Corporation Millipore
Order Service Department
Bedford
Massachusetts 01730/USA

c) Whatman Filters
W & R Balston Limited W & R
England

参 考 文 献

- [1] T. Allen, Particle Size Measurement, Chapman and Hall, London 1975.
 - [2] R. R. Irani and C. F. Callis, Particle Size Measurement, Interpretation and Application.
 - [3] S. Orr and J. M. Dallavalle, Fine Particle Measurement.
 - [4] Certification Report on Particles of Defined Particle Size, Community Bureau of Reference, Brussels, 1979.
 - [5] P. P. McGrath and J. B. Ewell, Application of Electron Microscopy to Problem of Particulate Contaminants in Food, Drugs and Biologicals, Scanning Electron Microscopy, Part III, 1976.
 - [6] Symposium on Electron Microscopy of Microfibers, edited by I. M. Asher and P. P. McGrath, Proceedings of the First FDA Office of Science Summer Symposium, (August 23-25, 1976).
 - [7] Test principle described in Chem. Ing. Tech. , 1974, 46:729.
-