

同时测量纳米颗粒悬浊液粒度、 密度及浓度的方法研究

吴 健^{*}, 苏明旭, 蔡小舒

(上海理工大学 颗粒与两相流测量所, 上海 200093)

摘 要: 提出了一种基于超声检测同时测量纳米颗粒悬浊液的粒度、密度和浓度的方法。设计了一套高频宽带脉冲超声波检测系统, 以纳米掺锑氧化锡 (ATO) 悬浊液为研究对象, 结合脉冲回波技术, 获得了频率为 17~26 MHz 的声衰减谱。据此运用最优正则化方法求解粒度反演方程, 得到纳米 ATO 颗粒的分布曲线, 中位径为 22.07 nm, 该值与离心沉降纳米分析仪测量结果较吻合, 中位径偏差仅为 0.1%。以相同的实验装置, 采用多次回波技术, 获得了质量分数分别为 5%、10%、15% 和 20% 的纳米 ATO 悬浊液多达 12 次的回波信号, 经过进一步数据处理和声学理论计算得到该悬浊液的声阻抗、密度和浓度, 密度和浓度的相对测量误差分别在 0.6% 和 8% 以内。该方法具有实验装置简单, 耗时短, 易实现在线测量的特点, 可用于纳米颗粒的加工和制备过程中颗粒相粒度、密度和浓度的实时监测。

关键词: 超声; 两相流; 多参数; 颗粒粒度; 浓度和密度

中图分类号: O657.5; TQ577.77 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)11-1246-06

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.11.008

Simultaneous Measurement for Particle Size Distribution , Density and Concentration of Nanometer Suspensions

WU Jian^{*} , SU Ming-xu , CAI Xiao-shu

(Institute of Particle and Two-phase Flow Measurement , University of
Shanghai for Science and Technology , Shanghai 200093 , China)

Abstract: A method for measuring particle size distribution , density and concentration of nanometer suspension was proposed , and the measurement apparatus and system was designed. Meanwhile , the pulse echo mode was adopted to measure the attenuation spectrum of nano-antimony tin oxide (ATO) suspension at high frequencies. A wide-band ultrasonic transducer with a center frequency of 25 MHz (V324-SU , OLYMPUS) served as an emitter and a receiver simultaneously in the experiments. Then it can yield an ultrasonic spectrum over the frequency from 17 MHz to 26 MHz. The optimum regularization algorithm was applied to minimize the influence of ill-conditioned equation during the inversion of particle size distribution. The recovered median size D_{50} of nano-ATO was 22.07 nm which was in agreement with that of the sedimentation method with the error no more than 0.1% . At the same time , the multiple reflection approach was employed to obtain the ultrasonic impedance of the nanometer suspension. Several groups of superb ultrasonic signals consisting of more than 12 pluse-echoes in each one , were acquired with the same ultrasonic transducer. The ultrasonic velocity , overall density and concentration of the aqueous ATO suspensions can be determined based on the mathematical derivation and acoustic theory. Experimental results showed that the error of density and concentration was within 0.6% and 8% , respectively. Due to its advantages of reliable principle , simple apparatus and time-saving , the proposed method could provide an online monitoring for the particle size , density and concentration of nano-particle materials during the processing and preparation.

Key words: ultrasound; two-phase flow; multi-parameter; particle size; concentration and density

收稿日期: 2011-05-08; 修回日期: 2011-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50706029, 50836003, 51076106); 上海市科委资助项目(10540501000)

* 通讯作者: 吴 健, 硕士研究生, 研究方向: 超声颗粒测量技术, Tel: 15216768178, E-mail: wujian_0926@163.com

纳米颗粒由于具有诸如量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等奇异的特性^[1-3], 迅速成为当今科学研究的一大热点。纳米颗粒的原位表征对纳米材料的制备和性能研究非常重要, 其中对纳米颗粒粒度、纳米悬浊液浓度和密度的测量尤为重要。

目前纳米颗粒粒度表征的主要方法有高速离心沉降法^[4]、小角度 X 射线衍射法^[5]、动态光散射法^[6]、电镜法和超声波法^[7]等。其中超声波方法具有装置简单、易实现非接触式测量以及适用于高浓度测量的优势, 非常符合原位表征的要求, 本文采用一种高频宽带的声衰减谱法对纳米颗粒粒度进行表征。浓度和密度超声测量的传统方法为标定法^[8-12], 但需通过大量的实验确定不同温度的浓度和密度, 耗时耗力, 从而限制了该方法的应用。本文发展了一种利用声阻抗确定颗粒两相体系密度的非标定方法, 并通过一定的数学推导, 得到两相流系统的质量浓度。通过与前述的粒度测量方法相结合, 建立了一种能同时获得纳米悬浊液颗粒粒度、密度和浓度的测量方法。

1 实验系统及测量方法

为实现超声波信号的准确测量, 设计并搭建了一套实验系统(如图 1 所示)。该系统主要包括: 超声脉冲发射接收仪(5800PR, OLYMPUS)、水浸式超声探头(V324-SU, OLYMPUS)、样品池、恒温装置、高速数据采集系统和计算机。超声波信号采用自发自收方式, 即超声探头在电脉冲激励下发出超声波, 经反射后由其接收并通过高速采集系统进行数据采集, 送入计算机, 利用自行编制的 LabVIEW 数据分析程序进行处理, 获取样品的声学特征量(声速、声阻抗和声衰减)。

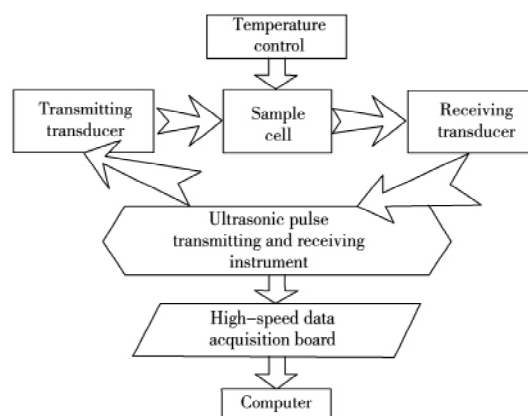


图 1 纳米悬浊液颗粒粒度、密度和浓度测量系统示意图

Fig. 1 Measurement system schematic diagram of particle size, density and concentration of nano suspension

1.1 声速与声衰减系数测量方法

如前所述, 采用反射式自发自收变声程方法测量声速和声衰减系数。通过改变反射板距离接收换能器分别在声程 L_1 和 L_2 处接收到不同的回波信号, 其幅值分别记为 A_1 和 A_2 , 则声衰减系数 α 为:

$$\alpha = \ln(A_1/A_2) / [2(L_2 - L_1)] \quad (1)$$

声速 c 则由信号的声程差和时间差 $\Delta\tau$ 计算:

$$c = 2(L_2 - L_1) / \Delta\tau \quad (2)$$

1.2 声阻抗测量方法

对于平面波, 介质声阻抗 Z 是其声速 c 和密度 ρ 的乘积^[13], 经转化可得:

$$\rho = Z/c \quad (3)$$

当超声波由缓冲块垂直入射至样品界面时, 缓冲块和样品界面间的反射系数定义为:

$$R_{b,s} = (Z - Z_b) / (Z + Z_b) \quad (4)$$

其中 Z 和 Z_b 分别为样品和缓冲块的声阻抗。由式(4)可知样品声阻抗的测量可转化为对反射系数的测量, 由于简单的单次回波反射测量往往误差较大, 为此本文采用多次回波反射法测量界面间的反射系数, 为确保获得尽可能多的回波, 缓冲块壁面与待测样品间声阻抗差应足够大。

考虑第 n_i 和 n_j 次回波, 有如下关系式:

$$A_{n_i} = A_0 T_{t,b} e^{-2\alpha_b d_b} R_{b,s}^{n_i} R_{b,t}^{n_i-1} \quad (5)$$

$$A_{n_j} = A_0 T_{t,b} e^{-2\alpha_b d_b} R_{b,s}^{n_j} R_{b,t}^{n_j-1} \quad (6)$$

式中, A_0 为原始声压幅值, $T_{t,b}$ 为换能器和缓冲块之间的透射系数, α_b 为缓冲块中的吸收系数, d_b 为缓冲块距离, $R_{b,s}$ 为缓冲块和样品界面的反射系数, $R_{b,t}$ 为换能器和缓冲块之间的反射系数。

将上面两式相除可得:

$$(\ln A_{n_i} - \ln A_{n_j}) / (n_i - n_j) = \ln R_{b,s} + \ln R_{b,t} - 2\alpha_b d_b \quad (7)$$

考虑多次回波信号, 则式(7)等号左边表示回波声压幅值取对数后与回波次数线性拟合的斜率,

记作 K 。如实验中以纯水为参考物, 可将待测样品和缓冲块之间的反射系数与直线斜率间的关系表达成:

$$R_{b,s}/R_w = e^{(K_{b,s} - K_w)} \quad (8)$$

其中, $R_{b,s}$ 为待求样品与缓冲块间的反射系数, R_w 为水与缓冲块间的反射系数; K_w 为缓冲块 - 水体系的斜率, $K_{b,s}$ 为缓冲块 - 待测样品体系的斜率。当实验测得 K_w 和 $K_{b,s}$ 后, 根据式(8)可得 $R_{b,s}$, 再由式(4)即可得颗粒两相体系中的声特征阻抗, 结合已测得的声速, 可由式(3)得颗粒两相体系的密度, 最后根据式(9)可测得颗粒两相体系的质量浓度^[14-15]。

$$\phi_m = \rho_p(\rho - \rho_f) / [\rho(\rho_p - \rho_f)] \quad (9)$$

式中, ρ_p 和 ρ_f 分别为颗粒相和连续相的密度。

1.3 缓冲块的选择及布置

根据上述测量原理, 选择 2 种不同声阻抗的材料置于样品池的上端, 分别实现单次和多次回波超声信号测量。在多次试验后, 最终选用有机玻璃 ($Z \approx 3.24 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 和不锈钢 ($Z \approx 45.72 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 制成单次和多次反射的缓冲块。按照图 2 所示方式布置, 两个超声换能器可同时工作而不相互影响。

2 结果与讨论

2.1 样品的制备

实验样品为纳米 ATO 悬浊液(上海沪正纳米科技有限公司), 其原始质量分数为 20%。通过加入适量去离子水配成质量分数分别为 15%、10%、5% 的 3 种纳米 ATO 悬浊液。由于纳米颗粒易团聚(见图 3A), 影响颗粒粒径的测量, 所以实验前用超声乳化仪(FS-250, 上海生析超声有限公司)将配制的悬浊液分散, 以防止团聚现象发生。从图 3B 可以看出, 经超声后的悬浊液具有很好的分散效果。

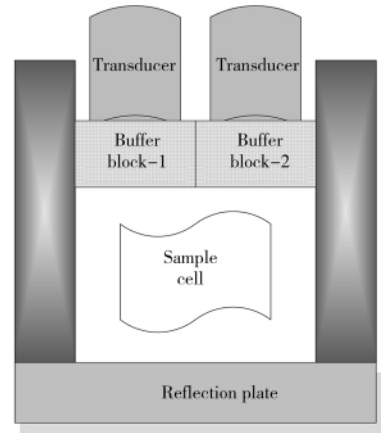


图 2 纳米悬浊液颗粒粒度、密度和浓度测量装置示意图

Fig. 2 Measurement apparatus schematic diagram of particle size, density and concentration of nano suspension



图 3 超声分散前(A)后(B)纳米 ATO 的 TEM 图

Fig. 3 TEM photographs of nano-ATO before (A) and after (B) ultrasonic dispersion

2.2 颗粒粒径分布实验

参照“1.1”和“1.2”测量方法分别对 4 种质量分数的纳米 ATO 悬浊液进行实验。图 4 是质量分数为 10% 的纳米 ATO 悬浊液声程分别为 $L_1 = 5.56 \text{ mm}$ 和 $L_2 = 7.5 \text{ mm}$ 时的实验脉冲回波信号图。图 5 给出了原始信号经快速傅立叶变换后的幅值谱。

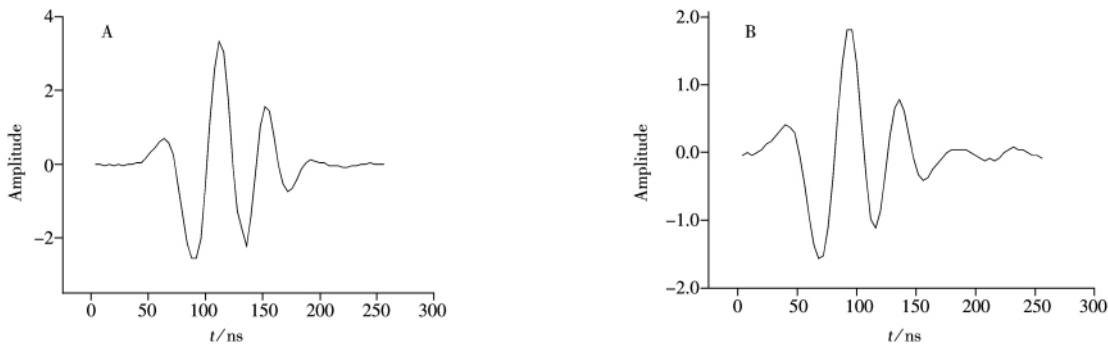


图 4 声程 L_1 (A) 及 L_2 (B) 处的回波信号
Fig. 4 Echo signals at the sound length of L_1 (A) and L_2 (B)

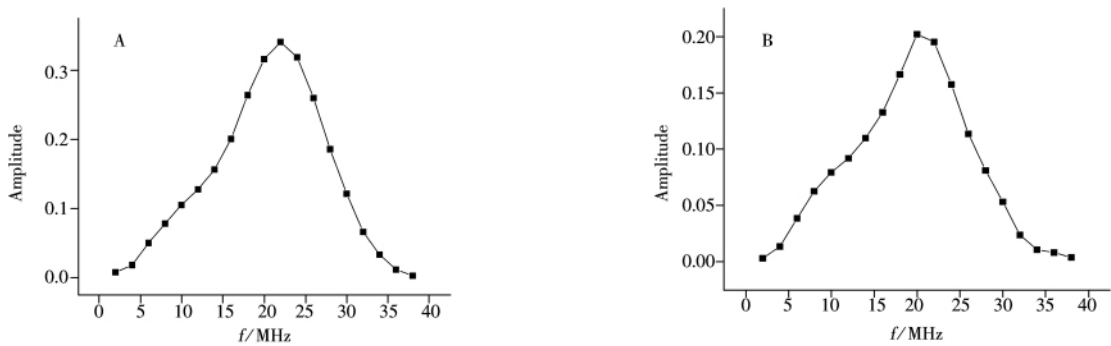


图 5 声程 L_1 (A) 及 L_2 (B) 处的回波信号幅值谱
Fig. 5 Amplitude spectrograms of echo signal at the sound length of L_1 (A) and L_2 (B)

进一步对数据进行处理后获得了悬浊液中的声衰减谱(图 6)，选择其频率范围为 17 ~ 26 MHz，从图中可观察到，随着频率的增加，其衰减系数呈递增趋势。

根据测量数据，结合最优正则化^[16]反演算法，获得了纳米 ATO 的粒径分布(见图 7)。为进一步对比，图 8 给出了 CPS 离心沉降纳米分析仪(荷兰安米德公司，Ankersmid)的测量结果。从图 7 与图 8 中可以看出：① 超声衰减谱法测得的中位径为 22.07 nm，而离心沉降法的结果为 22.1 nm，两种方法测量结果相当，偏差仅为 0.1%；② 离心沉降法测得的粒度分布更宽，其中最大粒径约为 60 nm，结合纳米 ATO 的 TEM 图，推测极有可能是由于采用此方法对纳米 ATO 悬浊液分散不够，产生团聚所致。

2.3 密度及浓度实验

由于本实验在多次回波反射中采用不锈钢作为缓冲块材料，其声阻抗约为水声阻抗的 30 倍。图 9 为不锈钢 - 水及不锈钢 - 样品体系多次反射的回波信号。从图 9 中可观察到，两者的回波幅值非常接近。这是因为样品与纯水的声阻抗较接近，且均远小于不锈钢的声阻抗，使得不锈钢 - 样品和不锈钢 - 水界面的反射系数比较接近。此时采用多次回波反射法较单次反射法可以更准确地确定反射系数，进而能够更好地区分不同介质。

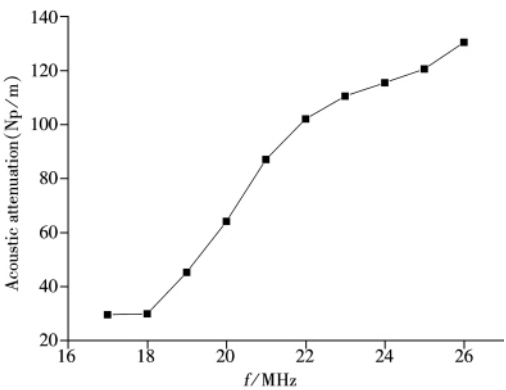


图 6 质量分数为 10% 纳米 ATO 的声衰减谱
Fig. 6 Attenuation spectrum of nano-ATO with mass concentration of 10%

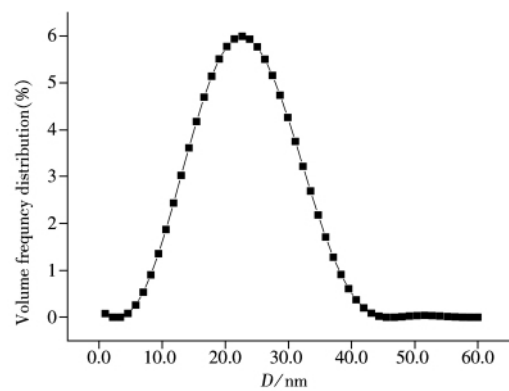


图 7 超声衰减谱法测得的纳米 ATO 颗粒粒度分布
Fig. 7 Particle size distribution of nano-ATO measured by ultrasonic attenuation spectrum

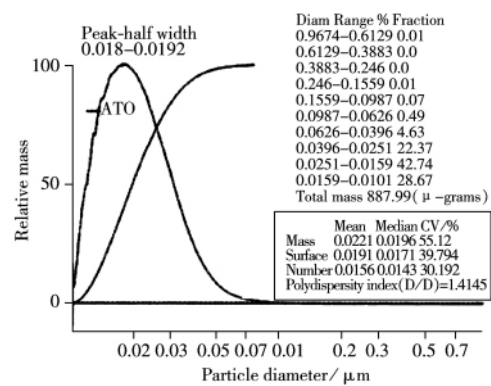


图 8 CPS 离心沉降纳米分析仪对纳米 ATO 的测量结果
Fig. 8 Particle size distribution of nano-ATO measured by CPS centrifugal sedimentation particle size analyzer

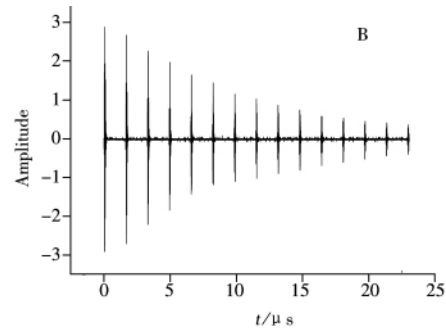
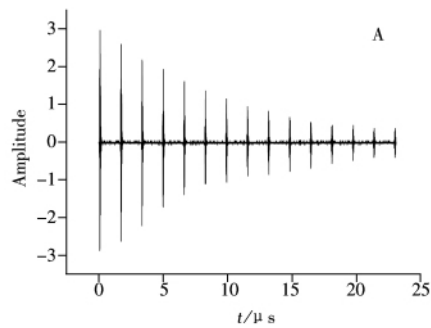


图 9 不锈钢 - 水体系 (A) 及不锈钢 - 样品体系 (B) 的多次反射的回波信号
Fig. 9 Multi-echoes of stainless steel - water (A) and stainless steel - sample (B) systems

表 1 列出了不同浓度下样品的声阻抗值、密度和浓度的测量结果，同时还列出了样品配制密度及误差。可以看出，实验数据很好地反映了样品密度和浓度的变化趋势。图 10 为密度和浓度测量结果的相关分析，从图中可以看出密度和浓度测量结果的精度较高，由表中的误差值分析密度的测量精度（误差小于 0.6%）明显高于浓度结果（误差小于 8%），这主要有以下两方面原因：① 浓度值的计算依赖于测量的密度值，存在一定的传递误差；② 浓度值还与颗粒相和连续相的密度有关，获得这些密度值也会带来一定的误差。

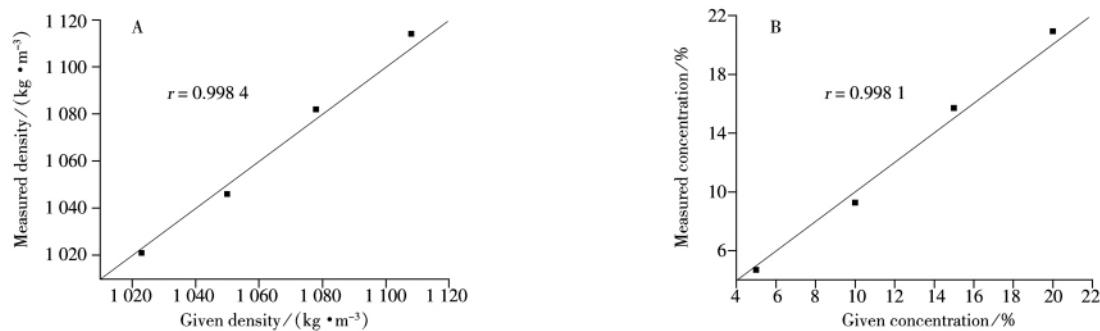


图 10 密度测量结果 (A) 及浓度测量结果 (B) 相关分析
Fig. 10 Correlation analysis of density measurement result (A) and concentration measurement result (B)

表 1 纳米 ATO 悬浊液的密度和浓度测量结果

Table 1 Measurement results of density and concentration of nano ATO suspension

Sample (SiC)	Impedance ($10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Measured density	Given density	Error (%)	Measured concentration (%)	Error (%)
5%	1.597 9	1 021	1 023	0.16	4.69	6.2
10%	1.754 6	1 046	1 050	0.38	9.27	7.3

(续表 1)

Sample(SiC)	Impedance ($10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Measured density	Given density	Error (%)	Measured concentration(%)	Error(%)
15%	1.823 6	1 082	1 078	0.39	15.71	4.8
20%	1.949 5	1 114	1 108	0.53	20.94	4.7

3 结 论

本文发展了一种基于超声方法同时获得纳米悬浊液颗粒粒度、密度和浓度的方法。用该法对纳米ATO悬浊液进行实测，并与高速离心沉降法进行了比较。结果表明：颗粒粒度的测量偏差为0.1%，密度和浓度的误差分别在0.6%和8%以内。本方法原理可靠，装置简单，耗时短，易实现在线测量，可为纳米颗粒材料的加工和制备过程提供一种可实时监测材料粒度、浓度和密度的手段。

参考文献:

[1] Lee J B , Kim K W , Lee J S , An G G , Hong J P. *Thin Solid Films* , **2011** , 519: 6160 – 6163.

[2] Padmaja P , Warriar K G K. *Mater. Chem. Phys.* , **2006** , 95(1) : 56 – 61.

[3] Veda R , Mahesh B. *Catal. Today* , **2004** , 97(1) : 63 – 70.

[4] Cai X S , Su M X , Shen J Q. *Particle size measurement technology and application*. Beijing: Chemical Industry Press(蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪. 颗粒粒度测量技术和应用. 北京: 化学工业出版社), **2010**: 275 – 283.

[5] Hashimoto H , Nagumo T. *Appl. Surf. Sci.* , **2005** , 241(3) : 227 – 230.

[6] Shen J Q , Cai X S. *Opt. Lett.* , **2010** , 35(12) : 2010 – 2012.

[7] Hou H S , Su M X , Cai X S. *J. Instrum. Anal.* (侯怀书, 苏明旭, 蔡小舒. 分析测试学报), **2009** , 28(9) : 995 – 998.

[8] Xue M H , Su M X , Cai X S. *J. Phys. : Conf. Ser.* , **2009**: 147.

[9] Igarashi K , Kawashima K. *Sens. Actuators A* , **2007** , 140(1) : 1 – 7.

[10] Buchner S , Lieseberg A , Maul J. *Aerospace Sci. Technol.* , **1997** , 2(4) : 137 – 149.

[11] Greenwood M S , Bamberger J A. *Ultrasonic* , **2002** , 40(2) : 413 – 417.

[12] Greenwood M S , Skorpik J R. *Ultrasonic* , **1999** , 37(2) : 159 – 171.

[13] Zhang H L. *Theoretical acoustic*. Beijing: Higher Education Press(张海澜. 理论声学. 北京: 高等教育出版社), **2007**: 256.

[14] Xue M H , Su M X , Cai X S. *J. Univ. Shanghai Sci. Technol.* (薛明华, 苏明旭, 蔡小舒. 上海理工大学学报), **2009** , 31(1) : 35 – 39.

[15] Xue M H. Theoretical and experimental study on multi-parameters in particle two-phase medium by ultrasound. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology(薛明华. 超声法颗粒两相介质多参数测量的理论及实验研究. 上海: 上海理工大学), **2010**.

[16] Su M X. Theoretic study on measuring particle size and concentration in particle two-phase medium by ultrasound. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology(苏明旭. 颗粒两相介质中颗粒粒度与浓度的超声测量理论研究. 上海: 上海理工大学), **2002**.