

19. 120.
A28



中国颗粒学会标准

T/CSP 6-2019

颗粒技术 分散体系稳定性评价 静态多重光散射法

Particulate technology-Dispersion stability analysis-Static
Multiple Light Scattering

2019-11-26 发布

2019-12-01 实施

中国颗粒学会发布

目 次

封面	I
目次	II
前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 符号、代号和缩略语	1
5 测量系统	4
6 测量系统验证与校准	4
6.1 安装需求	4
6.2 校准	4
7 测量	5
7.1 预热	5
7.2 样品装载	5
7.3 测试	5
7.4 数据处理	5
8 测试报告	5
附录 A（资料性附录）多重光散射（MLS）理论和测量原理	7
附录 B（资料性附录）不稳定性处理示例	10
附录 C（资料性附录）分散体系稳定性测试报告	12
参考文献	14

前 言

本标准根据 GB/T1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》起草。

本标准由中国颗粒学会提出并归口。

本标准起草单位：北京朗迪森科技有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、北大先行科技产业有限公司、中国计量科学研究院、北京市理化分析测试中心、中国科学院过程工程研究所、中机生产力促进中心、华南师范大学、珠海真理光学仪器有限公司、北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司、浙江多普勒环保科技有限公司、中国计量大学、国家纳米科学中心、杭州娃哈哈集团有限公司、上海创元化妆品有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、北京粉体技术协会。

本标准主要起草人：何薇、尚伟丽、周恒辉、高原、张文阁、李兆军、王远航、王啟锋、周素红、余方、韩鹏、张福根、李力、邹宗勇、于明州、姜晓瑞、高洁、刘俊杰、朱晓阳、韩敦、彭力、吴伟都、钱志刚、曾四立、黄凯兵、吴芬霞。

引 言

分散体系是将一种或一种以上的物质分散到另一种物质中形成的混合体系，包括液液分散的乳化液、固液分散的悬浮液和气液分散的泡沫。

分散体系具有独特的物理和化学性质，被广泛应用在石油、化工、食品、制药、陶瓷、涂料、颜料、电池、疫苗等几乎所有工业领域。分散体系属于热动力学不稳定体系，作为分散相的颗粒（液体颗粒、固体颗粒或气泡）分散到连续相中后，颗粒和连续相之间，或颗粒和颗粒之间，都会存在弱的物理相互作用或强的电荷吸引力作用，从而形成絮凝或聚并；而分散体系中由于不同物质的比重不同，受重力影响，长时间放置，会有颗粒的沉淀或上浮。这些不稳定现象会给产品最终的品质造成重大影响，影响产品存放时间。因此，在实际存储条件下，用最短时间，快速判定分散体系长期稳定性状况十分重要。

静态多重光散射(SMLS)技术可以在不稀释样品的情况下，定性和定量分析分散体系的不稳定现象，例如上浮、沉淀、絮凝、聚并等，通过检测这些不稳定现象的初期变化对于缩短稳定性测试的时间^[1]、预测产品货架期、推断体系不稳定机理是非常重要的。该技术可以实现样品实际存储条件下的直接测量。

颗粒技术 分散体系稳定性评价 静态多重光散射法

1 范围

本标准规定了使用静态多重光散射原理评价分散体系稳定性的方法。

本标准适用于颗粒粒径 50 nm~1 mm、体积分数在 0.01 %~60 % 的分散体系,其他浓度可参照。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

分散体系 disperse system

将一种或一种以上的颗粒物质分散到一种流体物质中,所形成的混合体系。前一种物质称为分散相,后一种物质称为连续相或分散介质。

2.2

分散体系稳定性 dispersion stability

分散体系中颗粒的分散状态随时间发生的变化。

2.3

静态多重光散射 static multiple light scattering

光射入含分散体系的样品中,被分散的颗粒多次散射的现象。样品中的颗粒可以是固体颗粒、液滴、气泡等物质。

2.4

光子平均自由程 photo mean free pat

发生相邻两次散射的两个颗粒之间的平均距离。

2.5

光子传输平均自由程 photon propagation mean free path

各向异性介质中的平均自由程。

2.6

不稳定性指数 unstability index

表征分散体系稳定性的量度。

注:变化强度为 0 时最稳定,变化值越大越不稳定。

3 符号、代号和缩略语

符号	英文释义	中文释义
MLS	multiple light scattering	多重光散射
SMLS	Static Multiple Light Scattering	静态多重光散射
BSI	backscattered intensity	后向散射光强度
TI	transmitted intensity	透射光强度
l	photon mean free path	平均自由程
l^*	transport mean free path	光子传输平均自由程
g	asymmetry factor	不对称因子
Q_s	scattering efficiency	散射效率
λ	wavelength of the incident light	入射光波长
T, BS	T或BS	检测器接收到的光强信号
n_p	refractive index of particles	颗粒的折射率
n_f	refractive index of continuous phase	连续相的折射率
I_{US}	unstability index	不稳定性指数
d	particle diameter	颗粒直径
φ	particle volume fraction	颗粒体积比
T_0	incident light intensity	入射光强

4 原理与方法

静态多重光散射技术能够检测分散体系的稳定性,包括分散体系中颗粒粒径变化以及颗粒迁移(沉淀/上浮)速度。这种技术适用于固液分散、液液分散和气液分散等分散体系。

附录 A 提供了用多重光散射 (MLS) 评价分散体系稳定性的一些理论背景。

在静态多重光散射 (2.3) 定义中,入射光进入样品后被连续多次散射。最终出射光的强度取决于入射光波长、颗粒浓度、颗粒大小、连续和分散相的折射率、吸收系数。

在多重光散射理论中,用光的平均自由程 l 这个长度参数来描述光的散射和传输,符合下列方程:

$$l = \frac{2d}{3\varphi Q_s} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

d ——颗粒直径,单位为微米 (μm);

φ ——颗粒体积比;

Q_s ——散射效率。

当散射过程为各向异性时,通常用光子传输平均自由程 l^* 来描述,它与平均自由程 l 的关系为:

$$l^* = \frac{l}{1-g} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

g ——不对称因子。

Q_s 、 g 可由米氏光散射理论求出,其与颗粒的大小、折射率有关。

根据朗伯-比尔定律公式,透射光强度 (TI) 与光子平均自由程 l 的函数关系如下:

$$TI = T_0 e^{-\frac{2r_l}{l}} \dots\dots\dots(3)$$

通过实验验证, 后向散射强度 (BSI) 与光子传输平均自由程 (l^*) $^{1/2}$ 成反比。

$$BSI \propto \frac{1}{\sqrt{l^*}} \dots\dots\dots(4)$$

测量系统可直接测量透射光强度 (TI) 和后向散射强度 (BSI) 值。依据两者和 l 、 l^* 的关系, 在已知颗粒的折射系数 n_p , 连续相的折射率 n_f 和颗粒的体积分数 ϕ 或颗粒的平均粒径的情况下, 可以计算得到颗粒的平均粒径或颗粒浓度。

常见的静态多重光散射 (SMLS) 测量系统的结构如图 1 所示, 由一个光源, 两个检测器 (光电二极管等) 组成。可以同时测量后向散射光和透射光强度。光源选择原则为最大限度的减少颗粒的吸收, 最大限度的进入样品: 例如, 近红外光线。样品需要置于一个密封样品池中, 避免样品的蒸发或环境湿度变化影响。测量过程中, 要保证光源稳定, 实时校准, 样品温度变化应控制在 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

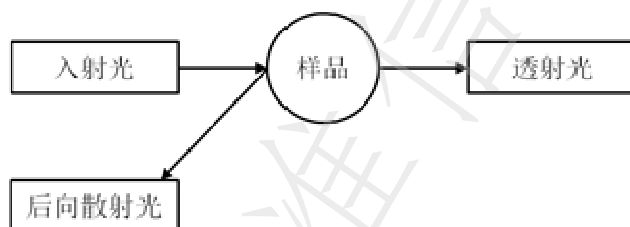


图1 同时具有后向散射光和透射光检测器的静态多重光散射仪 (SMLS) 结构图

设备的核心部件是一个由光源, 后向散射光和透射光检测器组成的检测探头。该检测探头固定在一个可以上下移动的板上, 并可以沿样品池高度方向移动。检测探头间隔一定距离, 采集后向散射光和透射光的数据; 光的强度是由分散体系中颗粒的浓度和颗粒大小决定。不同位置光强的差异, 表征分散体系中颗粒分散的差异; 指定测量探头移动的次数, 重复测量, 得到不同时间, 不同位置的光强度的数据, 根据公式 (5) 或公式 (6) 计算得到不稳定性指数 I_{us} , 以评价样品的稳定性。

当 $TI > 0.2\%$ 时,

$$I_{us} = \frac{\sum_0^H | TI_{ref}(h) - TI(h) |}{H} \dots\dots\dots(5)$$

当 $TI \leq 0.2\%$ 时,

$$I_{us} = \frac{\sum_0^H | BSI_{ref}(h) - BSI(h) |}{H} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$TI_{ref}(h)$ ——检测器在参比时间, 样品 h 高度上接收到的透射光强度;

$TI(h)$ ——检测器在测试结束时间, 样品 h 高度接收到的透射光强度;

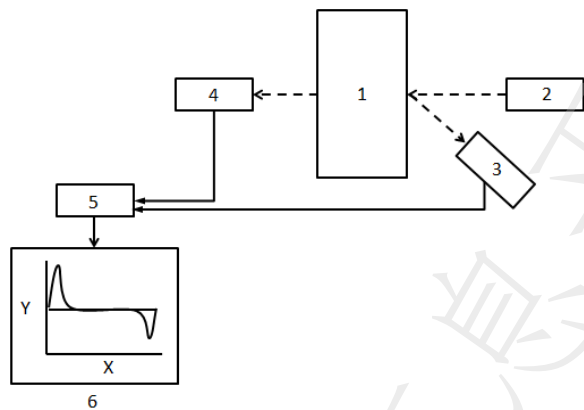
H ——样品的整体高度;

$BSI_{ref}(h)$ ——检测器在参比时间, 样品 h 高度上接收到的后向散射光强度;

$BSI(h)$ ——检测器在测试结束时间，样品 h 高度接收到的后向散射光强度。

注：需要对设备检测到的光的强度校准。用没有吸收，只有反射的参比材料（如聚四氟乙烯）对后向散射光强校准，用纯净无颗粒的透光参比材料(如硅油)对透射光校准。

图 2 为多重光散射法测量系统原理图。



注：

- 1——样品
- 2——光源
- 3——后向射光检测器
- 4——透射光检测器
- 5——信号处理与计算系统
- 6——显示器

图 2 多重光散射法测量系统原理图

5 测量系统

通常由以下几部分构成：

- a) 光源；
- b) 柱状无色透明玻璃样品池；
- c) 光学检测器；
- d) 信号处理系统；
- e) 温度控制装置。

6 测量系统验证与校准

6.1 安装需求

测量系统应置于清洁的环境中，环境温度应为 15 °C~45 °C，相对湿度应小于等于 75 %RH；放置仪器的工作台要求稳定，避免阳光直射，避免较大的电子噪声和机械振动。

如果使用有机液体（例如作为折射率匹配的液体和/或作为悬浮的介质），应考虑健康和安要求，并配有良好的通风设施。其他安装要求应遵循制造商的规范。

警告：单色光的其辐射会造成永久性眼损伤，请勿直接注视单色光光束或其反射光束，当单色光光束打开时，勿使用具有高反射性的表面。务必遵守当地单色光使用安全守则。

6.2 校准

使用与待测样品有相似的光学和物理性质且颗粒粒度已知的标准物质或标准样品对仪器测量稳定性进行校准。

建议最少一年校准一次。校准方法遵照设备制造商说明书、相关法规或标准。

7 测量

7.1 预热

接通电源预热，预热时间不得少于 30 min，使仪器单色光强度稳定。

7.2 样品装载

待测样品必须在均匀状态下进行测量。如果在测量时已经有沉淀或上浮，应先将样品摇匀。如果样品的溶剂为有机溶剂或挥发性液体媒介，应保持密封。将样品直接放入样品池即可。加样时需注意以下几点：

- a) 将样品加入样品池时，要尽量避免挂壁。
- b) 要避免加样时产生气泡。
- c) 保证加样后样品有一个较好的半月面，瓶壁周围无污染。
- d) 对于黏度很高的样品，尽量取宽大的样品池。样品量取决于样品池的大小，大样品池取样更具代表性，可以得到更好的重复性测量结果。

7.3 测试

7.3.1 将样品加装到样品池中，样品装载见 7.2。

注：分散均匀的样品加入样品池后密封。样品池外壁要清洁。

7.3.2 预热 30 min 后开始测量。测量过程中温度变化应控制在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.3.3 将加入样品的样品池放入测量系统内，恒温 5 min 后开始测量。

7.3.4 在指定时间捕获样品透射光和后向散射光强度的信号，记录并保存。

注：当样品与测量温度相差较大时，需将样品提前调整至实验温度后，再装入样品池进行测量。如果温度变化加大造成液面发生位移，则需要重新测量。

7.3.5 测量时间可以根据样品的稳定性程度设定，要求光强度变化值需要超过 1%，至少取 3 个以上数据。

7.4 数据处理

静态多重光散射技术可以应用于测量分散体系中颗粒的平均等效直径和浓度。通过信号处理，得到：

- a) 后向散射光强度 BSI 和透射光强度 TI 随时间的变化曲线；
- b) 颗粒平均直径随时间的变化关系曲线；
- c) 样品某一位置浓度随时间的变化关系曲线；
- d) 颗粒迁移速度随时间的变化关系曲线；
- e) 分层厚度随时间的变化关系曲线。

注：计算样品中颗粒平均粒径时，需要提供分散体系中颗粒的折射率和连续相的折射率；需要使用其他方法测量或从样品制备者处获得信息分散相中颗粒的体积浓度。

- f) 不稳定性指数 I_{US} 按公式 (5) 或公式 (6) 计算。

8 测试报告

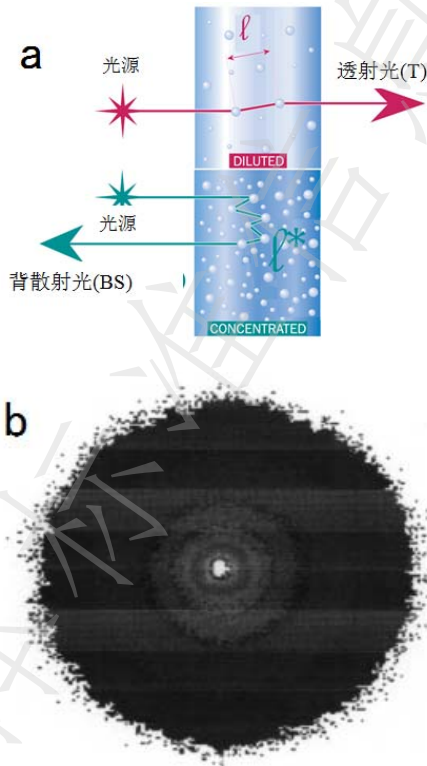
测试报告应包含但不限于如下信息：

- a) 样品信息：
样品名称及编号
- b) 测试信息：
 - 1) 测量系统所用设备名称和型号；
 - 2) 测试依据的标准；
 - 3) 测试温度；
 - 4) 测试地点；
 - 5) 测试日期；
 - 6) 测试人员。
- c) 测试结果
 - 1) TI 或 BSI 光强变化值对应样品高度曲线，不同时间的光强曲线的叠加图；
 - 2) 不稳定性指数 I_{US} 。
- d) 附录 C 给出了一份典型的测试报告实例。

附录 A
(资料性附录)
多重光散射 (MLS) 理论和测量原理

A.1 测量原理

当用一束单色光源照射样品时,样品中的颗粒与进入样品的光发生散射,当光在传输过程中与样品中的多个颗粒发生了多次散射时,即为多重光散射。当样品颗粒浓度较低时,一部分入射光会透过样品池形成透射光(T);当颗粒浓度较高时,部分入射光会被颗粒散射而回,形成后向散射光(BS),如图 A.1 (a),在样品池表面可观察到散射光斑,如图 A.1 (b)。



图A.1 后向散射光斑示意图

由于散射光斑的光强度与样品中的颗粒浓度和颗粒尺寸相关,所以通过分析不同时刻样品整体高度的散射光强度就可以获得分散体系的不稳定信息,例如粒径变化、沉淀和上浮等。

A.2 后向散射理论

A.2.1 后向散射物理模型

当光通过一个含有很高浓度不透明的样品时,由于光的后向散射会在样品池上观察到一个后向散射光斑,这个后向散射光斑由两部分组成:

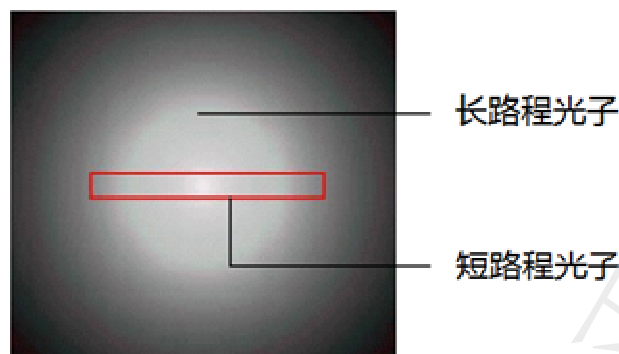


图 A.2 后向散射物理模型图

光斑中间明亮部分，代表短距离运动的散射光：即光从介质出射前，与介质中的颗粒发生了较少次的散射。

斑外围昏暗部分，它代表长距离运动的散射光：即光从介质出射前，与介质中的颗粒发生了很多次的散射。

在扩散波光谱学理论中， l^* 被定义为光子传输平均自由程，其大小代表了光在样品中因多次散射而改变的传输方向与最初入射方向之间的相关程度。就这一点而言，我们知道后向散射光斑的半径约为 4 倍的 l^* 值。测量后向散射光强度可以得到 l^* ：

$$BSI \propto \frac{1}{\sqrt{l^*}} \dots\dots\dots (A.1)$$

从米氏理论中知道，光子传输平均自由程 l^* 反比于颗粒的体积分数 φ ，而正比于颗粒的粒径 d 。因此，仪器测量所得的后向散射光强度由体系的颗粒粒径及体积分数决定。

$$l^*(d, \varphi) = \frac{2d}{3\varphi(1-g)Q_s} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中， g 和 Q_s 是米氏散射给出的参数^[2]。

A.3 透射光理论

A.3.1 透射光理论的物理模型

平均自由程,代表光在传输过程中发生多重散射时，连续两次散射间光传输的平均距离。穿过测量池的透射光越强,平均自由程值越高。

在图 A.3 中，我们可以观察到光束从样品池穿过光强逐渐变弱。

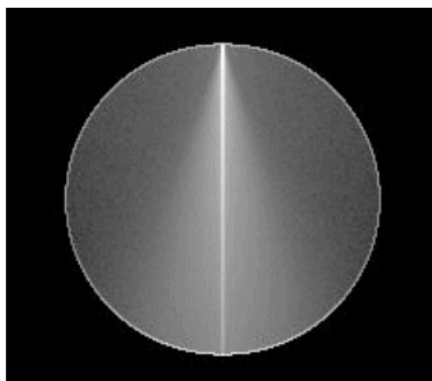


图 A.3 透射光理论的物理模型图

朗伯-比尔定律公式，给出了仪器测量的透射光强度 TI 与平均自由程 l 的关系式：

$$TI = T_0 e^{-\frac{2r_l}{l}} \dots\dots\dots (A.3)$$

其中 T_0 为入射光强。当散射是各向同性时，

$$l(d, \varphi) = \frac{2d}{3\varphi Q_s} \dots\dots\dots (A.4)$$

因此透射光强是由颗粒粒径 d 和他们的体积分数 φ 共同决定的^[2]。

附录 B
(资料性附录)
不稳定性处理示例

B.1 测量步骤

以一个牛奶样品为例，设置测试时间为 1 天，测试周期为 1 h。样品摇匀后，开始第一次测试，绘制 $i=0$ 时刻的光强度随样品高度的曲线，并将此条曲线先作为参比（基线）。样品静置 1 h 时，再次测试，绘制 $i=1$ h 时刻的光强度随样品高度的曲线，由于样品中颗粒向上迁移，底部和顶部出现信号峰，局部光强的变化意味着样品颗粒浓度的变化。样品静置 2 h 时，再次测试绘制 $i=2$ h 时刻的光强度随样品高度的曲线，由于样品中颗粒向上迁移的更多，底部和顶部光强进一步变化。

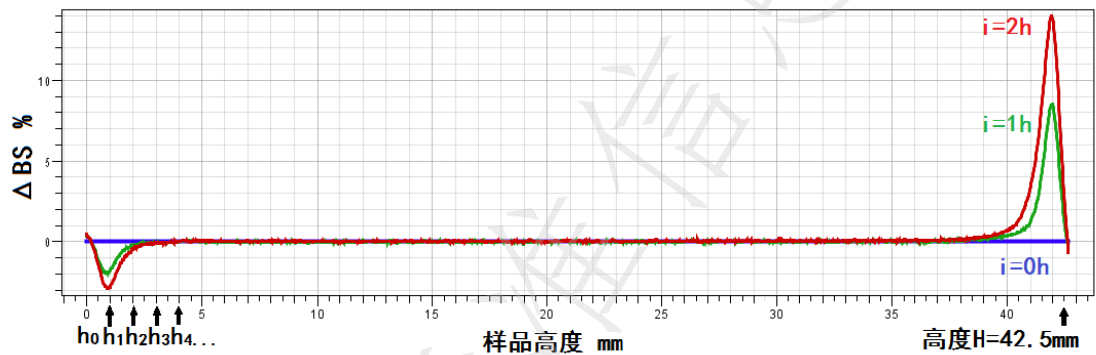


图 B.1 光强度随样品高度变化曲线图

B.2 结果分析

将曲线数据代入公式 (5)，可以获取 $I_{US-1h}=0.14$ ， $I_{US-2h}=0.24$ 。并绘制 I_{US} 随时间变化曲线：

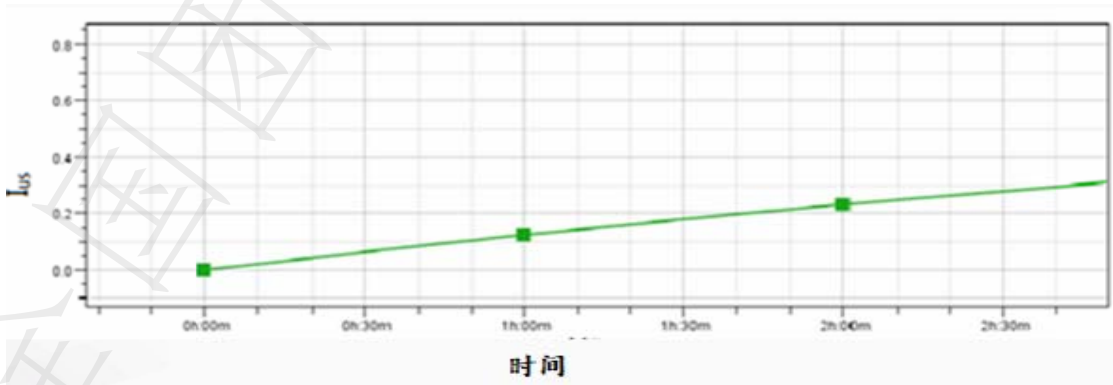


图 B.2 I_{US} 随时间变化曲线图

随着时间继续增加，当样品测试 1 天时，可以获得 25 条光强度随样品高度曲线：

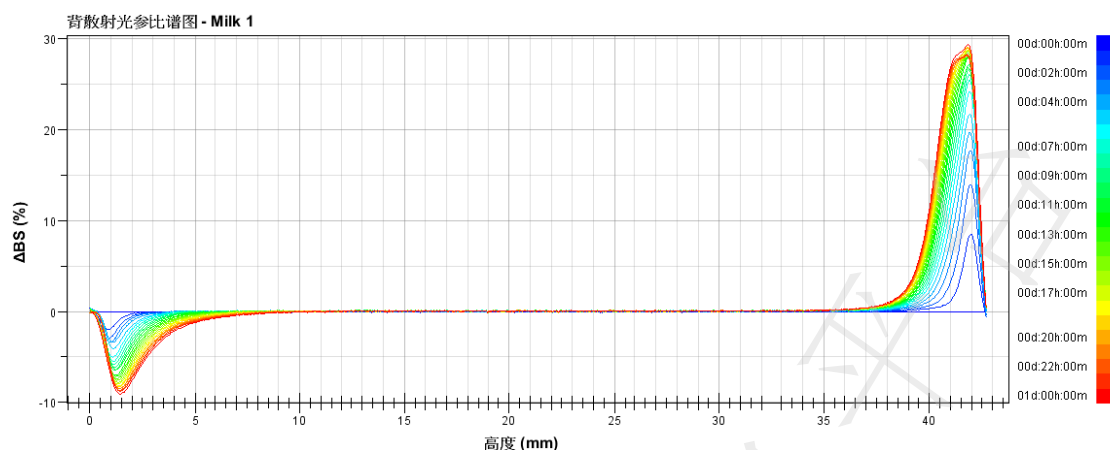
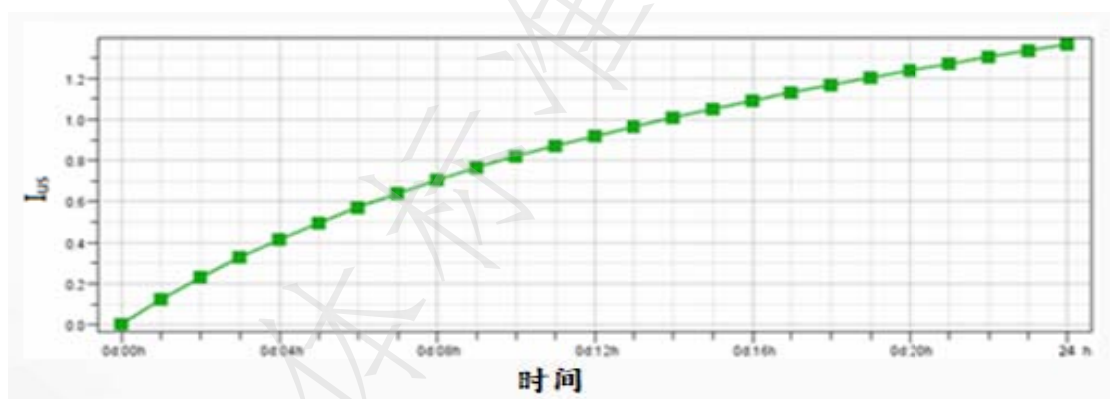


图 B.3 光强度随样品高度变化曲线图

可以看到, 该牛奶样品在 1 天之内, 顶部区域的后向散射光强度增加, 意味着脂肪粒子的上浮。反之, 下部区域光强的降低是由于脂肪粒子的浓度降低引起的。

据不同时间的散射光强度-样品高度曲线, 可以获得不同时间的 I_{US} 值, 并绘制 I_{US} 随时间变化曲线, 以方便对比样品稳定性。

图 B.4 I_{US} 随时间变化曲线图

附录 C
(资料性附录)
分散体系稳定性测试报告

C.1 样品信息

样品名称: Milk 1、Milk 2

C.2 测试信息

测试用仪器名称: 多重静态管散射稳定性测量仪; 型号: Turbiscan

测试依据的标准: GB/T XXX

测试温度: 25 °C

测试地点: 北京

测量日期: 2016.5.2

测试人员: XXX

C.3 测试结果

1) T_l 或 BSI 光强变化值随样品高度曲线, 不同时间的光强曲线的叠加图。

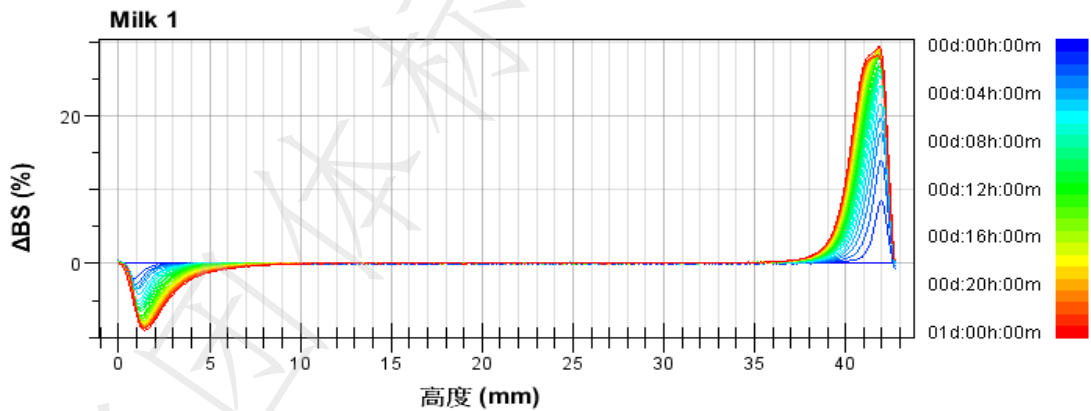


图 C.1 光强变化值随样品高度变化曲线图

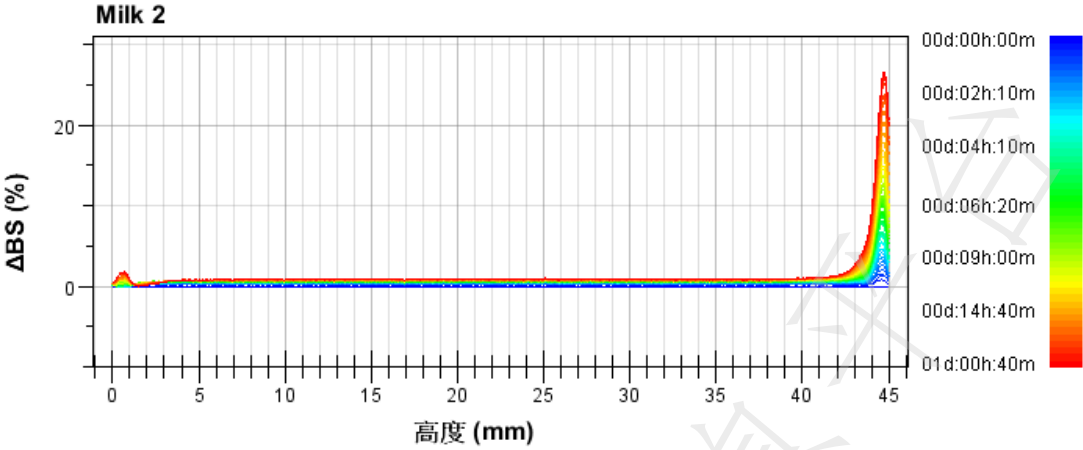


图 C. 2 光强变化值随样品高度变化曲线图

2)不稳定性指数 I_{US}

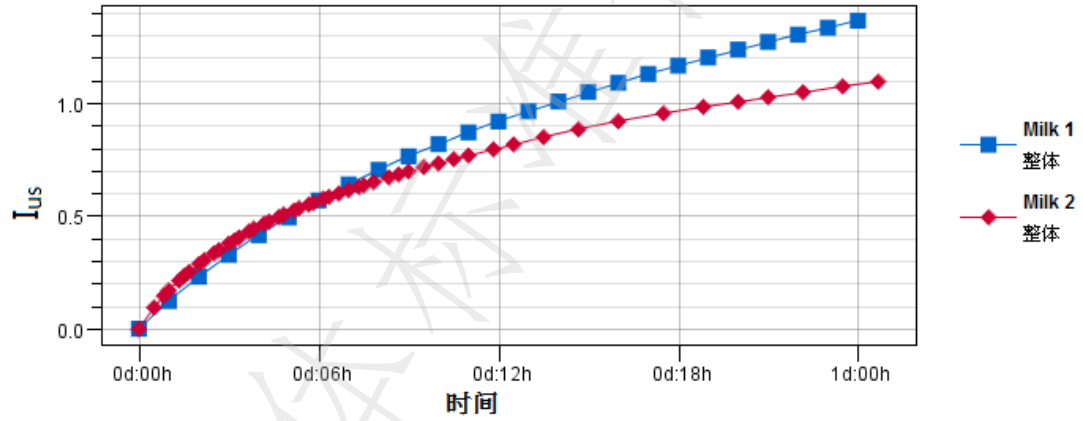


图 C. 3 I_{US} 随时间变化曲线图

参 考 文 献

[1] Mengual, O., Meunier, G. & Cayre, I. et al. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, (152): 111–123.

[2] Bordes, C., Snabre, P., Frances, C. et al. Optical investigation of shear- and time-dependent microstructural changes to stabilized and depletion-flocculated concentrated latex sphere suspensions[J]. Powder Technology, 2003(130): 331–337.
