基于超声衰减谱的乳化液中液滴粒度分布的测量

姚文学[1]，王学重[1*]

([1]华南理工大学化学与化工学院，广东省、广州市天河区五山路 381 号 510640) *E-mail: xuezhongwang@scut.edu.cn

摘要：在乳化液中，分散相液滴的浓度和粒度分布对于乳化液的稳定性、溶解性及流动性有重要影响。近年来，随着超声技 术的快速发展，在医药、石油化工、食品等领域，采用超声衰减谱法测量乳化液中液滴的粒度分布得到广泛的关注。本实验 对玉米油—水乳化液体系，获取玉米油在水中的衰减谱，以 ECAH 模型为理论基础，并运用 shufle complex 优化算法，反演 计算出油滴的粒度分布。测量结果与显微镜图像结果对比，测量误差较小，证明了超声衰减谱法在乳化液中油滴的粒度分布 测量方面的可行性与可靠性。

关键词:超声衰减谱；粒度分布；ECAH 模型；乳化液

Droplet size distribution measurements in emulsions based on ultrasonic attenuation spectroscopy

Wenxue Yao, Xuezhong Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

*E-mail : xuezhongwang@scut.edu.cn

Abstract: In emulsions, the concentration and droplet size distribution of dispersed phase imposes a major impact on stability, solubility and liquidity of emulsions. In recent years, with the rapid development of ultrasonic technology, in many industrial areas, such as chemical medicine, petroleum and food industry, the use of ultrasonic attenuation spectroscopy to determine droplet size distribution in emulsions has gained widely attention. In this paper, for the corn oil-water emulsions, we acquire the attenuation spectroscopy, and based on the theory of ECAH model, the shuffle complex optimization algorithm method was used to inverse the droplet size distribution. Comparing the result with light microscope images. The small error shows that the ultrasonic attenuation spectroscopy method’s feasibility and reliability to measure the droplet size distribution in emulsions.

Key words: ultrasonic attenuation spectroscopy; droplet size distribution; ECAH model; emulsions

引言

在工业生产，科学研究和日常生活等各个方面，广泛存在着部分或全部乳化过程。能否准确描述这一过程或产品中分散相液滴的大小，对于提高产品的质量有着重要意义。目前，不同的颗粒尺寸分析技术被应用于测量乳化液中液滴的大小。例如，显微镜技术、光散射技术和核磁共振成像技术等。根据测量原理和技术特点的不同，这些技术在尺寸测量过程中都有其不可忽视的优点和限制。显微镜技术可直观的观测乳化液，提供液滴尺寸和形貌等信息，但测量过程是耗时和繁琐的。光散射技术因其快速测量和操作方便被广泛应用到颗粒测量中，然而，该技术面临的最大问题是测量浓度较低，测量过程中需要对样品进行稀释，有时会破坏待测样品的组织结构。核磁共振成像技术测量过程不仅耗时，而且仪器价格比较昂贵，在

粒度测量方面使用范围较窄。近年来，因超声波的强穿透性和宽频性等特点，超声衰减谱法常被用来测量高浓度（50%v/v）的乳化液和混悬液体系中分散相颗粒的粒度分布[1,2]。另外，作为一种非接触式快速测量方法，超声衰减谱法可用于在线描述工业生产中颗粒尺寸的演变过程。因此，该技术在医药、石油化工、食品等领域得到广泛的关注[3-5]。

超声衰减谱法是通过测量连续相和分散相中随着频率变化的声衰减系数,并通过反演计算与理论模型的预测结果进行比较以获得分散相的尺寸分布和浓度。在这一过程中,如何通过理论模型准确、快速地预测两相的衰减情况尤为重要。自 1953 年 Epstein 和 Carhart[6]提出了一个考虑多种损失的数学模型后,Allegra 和 Hawley[7]对该模型进行了发展,推出了悬浊液中颗粒尺寸测量的最经典的理论模型 ECAH 模型。许多专家学者不仅对超声衰减理论模型进行了深入的研究,而且对超声衰减法颗粒测量技术在不同领的应用进行了探索。他们指出超声衰减法的优越性体现在其能在较宽的粒径范围及高浓度下在线测量颗粒粒度分布,不仅对于纳米混悬液体系较为适用,而且在高浓度的乳状液液滴尺寸测量中有其独特的优势。McClements 在超声衰减法颗粒测量方面做了大量工作,不仅进行了深入的理论研究,而且测量了乳状液中液滴的衰减信息和水中葵花油、玉米油等液滴粒径。同时,他也研究了乳状液中分散相的浓度和尺寸以及两相温度对声衰减的影响,这些工作为超声技术在食品领域的发展做出巨大贡献[1,8-10]。2012 年,Panetta 等[11]对单散射和多重散射对超声衰减颗粒测量法的影响进行了探索,并使用该方法获取了原油油滴在水中的衰减信息和尺寸分布情况,为后来探究者的探索提供了指引和借鉴。

1 理论模型

超声波在介质中传播，随着传播距离的增加能量逐渐减少，导致声波发生衰减。超声衰减谱法颗粒测量技术就是通过获取脉冲信号，对脉冲信号进行快速傅里叶变换，得到频率—衰减谱图，再通过反演计算最终得到颗粒的浓度和粒度分布[12,13]。本研究中采用的 ECAH 模型是一个复杂的数学模型，它同时考虑了粘性、热耗散、内在吸收和散射这 4 种最重要的衰减损失机制对颗粒两相介质的声衰减的影响[14]。在对连续相和分散相的物性参数充分了解的基础上，该模型比较详细的描述了颗粒混悬液中的声波动现象，并据此获得颗粒粒度分布等信息。

ECAH 模型是以悬浊液中单分散球形颗粒为研究对象，通过质量、动量和能量守衡方程，推导出声衰减的波动方程。当平面压缩波入射到液固界面时，在颗粒内外会同样会产生压缩波、剪切波和热波。通过各种波动相关性，得到最终声波复波数表达式：

$$\left(\frac{\beta}{K}\right)^2 = 1 + \frac{3\phi}{jk^3R^3}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)A_n \qquad (1)$$

其中，$\beta = \omega/C_s(\omega) + j\hat{c}s(\omega)$，$\omega$是角频率，$\alpha_s$和$C_s$分别是两相介质的等效衰减系数和声速，$k$为连续相波数，$\Phi$是体积浓度，j 是虚数单位，$R$是颗粒半径，散射系数$A_n$则需要通过对一个 6 阶的复线性方程组求解得到。

在高浓度条件，由于超声散射机制更加复杂，许多研究者考虑复散射效应，对（1）式进行了修正，给出了下面的计算公式

$$\left(\frac{\beta}{K}\right)^2 = 1 + \frac{3\phi}{jk^3R^3}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)A_n - \frac{9\phi^2}{4k^6R^6}\left\{\left[\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)A_n\right]^2 - \left[\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n(2n+1)A_n\right]^2\right\} \qquad (2)$$

(2)式等号右边前 2 项即为单散射情况下的表达式,而最后 1 项反映了复散射的影响,对应于浓度平方项。校正后的 ECAH 模型对高浓度的乳剂和混悬剂体系的声波动进行了修正,使其能够适应更高浓度情形。

2 实验部分

2.1 实验装置

如图 1 所示,该装置主要包括示波器、脉冲发射/接收器、超声波探头和计算机。此外，还包括一套超声波信号采集和处理软件，用于获取和处理脉冲信号，计算颗粒粒度分布。该装置，NanoSonic，是由晶格码（青岛）智能科技有限公司开发的（www.pharmavision-ltd.com）。

当油滴尺寸较大时，油滴图像可借助于显微镜采集。可用显微镜拍摄样品，获取分散在乳化液中油滴的尺寸，与超声衰减谱法测量结果进行对比。

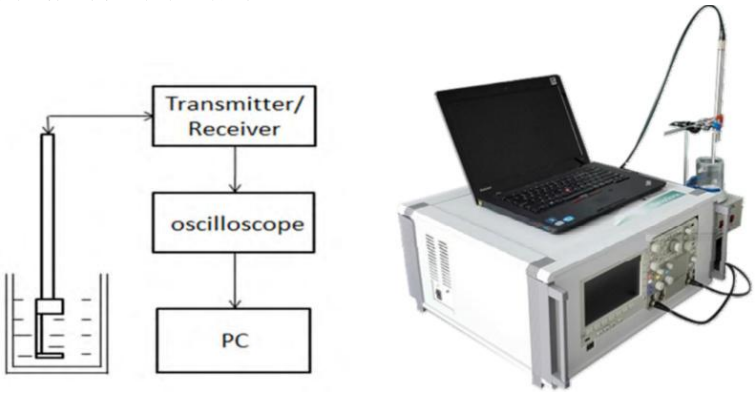


图 1 测量系统

Figure 1 Sketch map of measurement system

2.2 实验方法

实验中,取 30g 标准药用级玉米油添加到含 2wt%吐温-20 去离子水溶液中,之后在磁力搅拌器上搅拌,保持油滴均匀分散到溶液中。将超声探头浸入到准备好的样品中,控制乳化液体系温度 T=20℃,运行软件,即可获取待测颗粒的相关信息。

为了证实超声衰减谱法测量的准确性，在使用超声衰减法在线测量油滴尺寸分布过程中，在同一样品槽中提取少量均匀分散的乳化液样品在显微镜下采集图像信息。实验时选择的放大倍数为 5X 和 50X。

2.3 实验药品

分散相选用的是药用级玉米油（Aldrich），连续相使用的是去离子蒸馏水。表 1 列出了玉米油油滴尺寸测量过程中用到的两相的物性参数[15]。测量前，添加少量聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯（吐温-20）表面活性剂于去离子蒸馏水中。

表 1 水和玉米油的物性参数（20℃）

Table 1 The physical properties of water and corn oil at 20℃

物理性质	水	玉米油	单位
密度	1000	921	Kg/m 3
声速	1496.7	1471	m/s
比热容	4183	1868	J/kg·k
热导率	0.599	0.19	w/m·k
膨胀系数	2.09E -04	7.2E -06	$/k$
粘度	1.003E -03	0.073	Pa·S
衰减系数	2.2E -14	6.48E -12 f1 85	Np/m

3 结果与讨论

采用超声衰减谱法,运用 ECAH 模型,对玉米油—水乳化液进行数值模拟计算,得到低频范围内的衰减曲线。为了避免偶然性,实验中每 3 分钟采集一组数据,连续测量 5 组,图 2 给出了所得的 5 组超声衰减曲线,图 2 表明频率在 4~25MHz 区间内,超声波衰减系数随着频率的增加而增大,并且呈线性关系,同时在图中可以看出,实验测得的 5 组衰减曲线吻合度很高。在获得衰减系数后,运用 shuflecomplex 优化算法，即可反演计算出乳化液中油滴的尺寸分布。

通过数值的反演计算，软件获取的每组油滴平均尺寸在 18μm~21μm 之间。图 3 给出了超声衰减谱法测得的 5 组油滴尺寸分布曲线。可以看出：第 1 组、第 3 组与第 5 组油滴尺寸分布曲线吻合较好，油滴的平均尺寸约为 20μm；第 2 组与第 4 组测得的油滴平均尺寸小于 20μm，分析原因可能是乳化液样品混合不均匀，导致某一时刻采集到的数据略小。

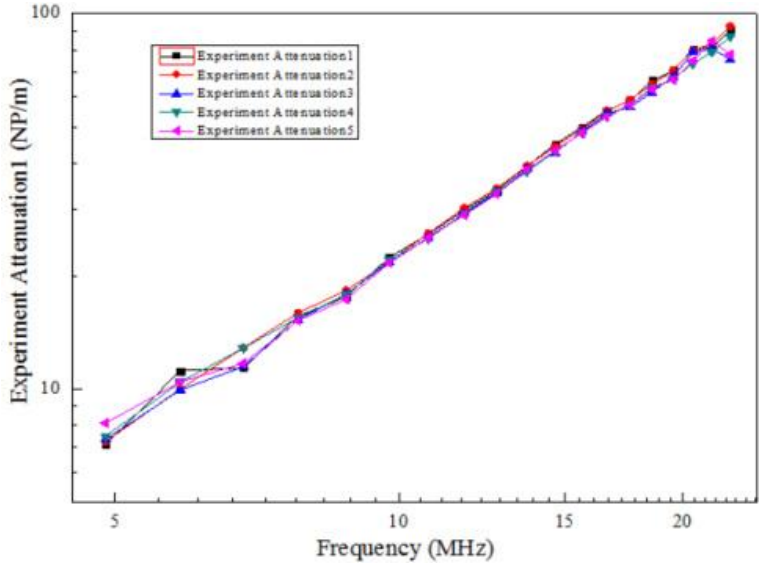


图 2 实验测得 5 组超声衰减谱的比较

Figure 2 The comparison of five experimental attenuation spectra

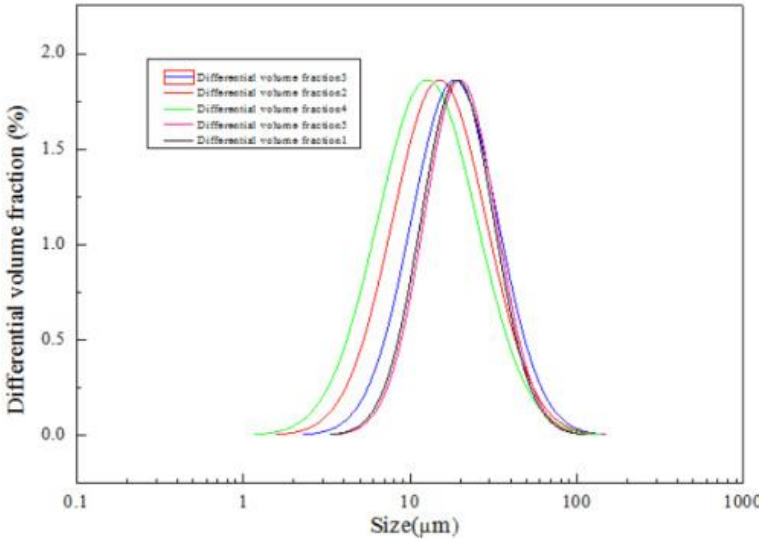
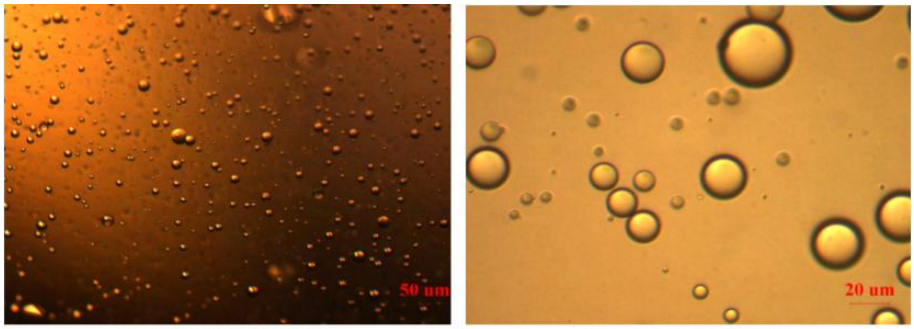


图 3 超声衰减谱法测得 5 组油滴尺寸分布曲线对比

Figure 3 Comparison of five droplet size distribution measured using the ultrasonic attenuation spectroscopy technique

显微镜法是目前少数可以对单个颗粒同时进行观察和测量的方法之一，除颗粒大小外，还可以对颗粒的形状以及表面形貌等有一个直观的认识和了解。实验中，为了保证测量的准确性，被测油滴数量应满足一定要求，故首先选择放大倍数为 5X。放大倍数 5X 时，显微镜拍摄图像结果如图 4（a）所示，从图中可以看到，油滴分散较好，尺寸普遍小于 50μm。并且在测量过程中发现油滴在乳化液中运动较慢，并未发生油滴之间黏合现象。为了更加清晰观测油滴形貌及获取油滴尺寸大小，同样选取了 50X 的放大倍数。放大倍数 50X 时，显微镜拍摄图像结果如图 4（b）所示，从图中可以看出，显微镜下，乳化液表面的油滴尺寸在 20μm 左右。乳化液内部的油滴因距离显微镜头比乳化液表面的油滴远，导致拍摄的油滴尺寸略小。



（a）5X 显微镜拍摄图像　　（b）50X 显微拍摄图像

图 4 显微镜下油滴图像

Figure 4 The Light microscope image of droplets

4 结论

本文从经典 ECAH 理论模型出发,对超声波在油—水乳化液中的衰减情况和玉米油油滴的尺寸进行了描述,得到以下主要结论:

1）超声衰减谱法不仅可用于混悬液体系中固体颗粒的粒度分布的测量，对于乳化液体系中的油滴尺寸分布的测量与分析同样适用。

2）超声衰减谱法测量玉米油油滴尺寸的测量结果与显微镜测量结果十分接近，两种方法测得的油滴的平均尺寸误差较小。 3）与传统的动态光散射和扫描电镜等技术相比，超声衰减颗粒测量技术不仅能快速、有效、精确的 测量颗粒尺寸和体积分数，而且可在线测量高浓度的混悬液和乳化液体系，测量范围较广。该技 术为科研和实际工业生产种颗粒粒度分布的测量提供了一种行之有效的手段。

参考文献

[1] MCCLEMENTS D J. Ultrasonic Measurements in Particle Size Analysis [M]. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. 2006.

[2] W CKEL S, HEMPEL U, WESER R, et al. Particle Characterization in Highly Concentrated Suspensions by Ultrasound Scattering Method [J]. Procedia Engineering, 2012, 47(582-5.

[3] RICHTER A, BABICK F, RIPPERGER S. Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy for systems of diverse acoustic contrast in the large particle limit [J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 2005, 118(3): 1394-405.

[4] WESER R, W CKEL S, WESSELY B, et al. Particle characterisation in highly concentrated dispersions using ultrasonic backscattering method [J]. Ultrasonics, 2013, 53(3): 706-16.

[5] RATAJSKI A, MIKŠ-KRANIK M, BIALÖBRZEWSKI I. The use of ultrasonic measurements for the determination of particle size distribution in diluted tomato paste [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(1): 288-93.

[6] EPSTEIN P S, CARHART R R. The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions. I. Water Fog in Air [J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1953, 25(3): 553-65.

[7] ALLEGRA J R, HAWLEY S A, HOLTON G. Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions [J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1970, 48(1A): 108-.

[8] MCCLEMENTS D J, POVEY M J W. Scattering of ultrasound by emulsions [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1989, 22(1): 38.

[9] DEMETRIADES K, MCCLEMENTS D J. Ultrasonic attenuation spectroscopy study of flocculation in protein stabilized emulsions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 150(1-3): 45-54.

[10] COUPLAND J N, JULIAN MCCLEMENTS D. Droplet size determination in food emulsions: comparison of ultrasonic and light scattering methods [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 50(2): 117-20.

[11] PANETTA P D, BLAND L G, CARTWRIGHT G, et al. Acoustic scattering to measure dispersed oil droplet size and sediment particle size; proceedings of the Oceans, 2012, F 14-19 Oct. 2012 [C].

[12] 苏明旭, 蔡小舒. 超细颗粒悬浊液中声衰减和声速的数值模拟——4 种模型的比较 [J]. 上海理工大学学报, 2002, 24(1): 21-5.

[13] SU M, XUE M, CAI X, et al. Particle size characterization by ultrasonic attenuation spectra [J]. Particuology, 2008, 6(4): 276-81.

[14] DUKHIN A S, GOETZ P J, HACKLEY V. Modified log-normal particle size distribution in acoustic spectroscopy [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 138(1): 1-9.

[15] BABICK F, HINZE F, RIPPERGER S. Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 172(1-3): 33-46.