

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК

УДК 544.576

EDN: BOOSDN

© Е. А. Бобина, М. П. Данилаев, В. А. Куклин, Д. И. Сафин,
Д. И. Шавалеев, К. В. Файзуллин, 2026

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОСЕДИМЕНТАЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В НАНОМЕТРОВОМ И МИКРОННОМ ДИАПАЗОНАХ

Показана возможность оценки распределения частиц по размерам в широком диапазоне с использованием фотоседиментационных исследований суспензии. Установлено, что для проверки адекватности результатов необходимо обеспечивать ламинарность движения частиц, однократность рассеяния зондирующего излучения и отсутствие взаимодействия между частицами. Обоснованы критерии применимости указанных ограничений. Показано, что учет сечения экстинкции при обработке результатов измерений позволяет оценивать гранулометрический состав дисперсной фазы, для которой известны реальная и мнимая части показателя преломления. Предложенный метод позволяет определять размер частиц в ходе одного эксперимента, охватывающего как нано-, так и микрометровый диапазоны. Эта единая стратегия позволяет преодолеть типичные ограничения микроскопии и стандартного седиментационного анализа. Метод был экспериментально валидирован с использованием сферических частиц оксида алюминия, осаждающихся в дистиллированной воде. Показано, что фотоседиментационные измерения в сочетании с расчетами сечений экстинкции на основе теории Ми позволяют идентифицировать несколько фракций частиц и оценивать их относительную концентрацию и массовые доли. Результаты продемонстрировали, что объединение фотоседиментационных измерений с расчетами экстинкции по теории Ми дает возможность выявлять множественные фракции частиц и количественно определять их относительную концентрацию и вклад в общую массу. Показано, что метод фотоседиментации имеет потенциал для гранулометрического анализа порошков из металлических и диэлектрических материалов в широком динамическом диапазоне размеров.

Ключевые слова: фотоседиментация, распределение частиц по размерам, сечение экстинкции, светорассеяние, гранулометрический анализ, нанометровые и микроновые частицы, дисперсные системы

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления физико-техническими (механическими, электрическими, тепловыми и др.) свойствами дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов определяется не только типом частиц наполнителя, концентрацией и дисперсностью, но и их распределением по размерам [1, 2]. Существующие методы определения параметров распределения дисперсных частиц по размерам можно разделить на две большие группы: прямые и косвенные. Микроскопические исследования, относящиеся к прямым методам [3], возможно использовать только для ограниченного диапазона размеров частиц. Это связано с разрешающей способностью используемых микроскопов. Кроме того, получение адекватных данных требует обработки изображения большого числа частиц [4]. Сшивку изображений, полученных, например, на электронном и оптическом микроскопах, дает существенные погрешности на границе сшиваемых интервалов [5]. Кос-

венные методы исследований, в том числе седиментационный анализ [6], динамическая спектроскопия [7], ситовый анализ [8], также имеют подобное ограничение. Например, метод динамического светорассеяния, в котором определяют гидродинамический радиус частиц, позволяет получать приемлемые результаты, в основном, для частиц с размерами от 1 нм до 1 мкм [9]. Однако для нанодисперсных частиц значения гидродинамических диаметров могут существенно отличаться от истинных значений диаметров частиц [10]. Седиментационные методы анализа с использованием центрифуг, хотя и позволяют существенно сократить время измерения, требуют использования сложных моделей движения частиц для восстановления адекватных параметров их распределения по размерам. Это обусловлено влиянием соседних частиц друг на друга при движении (стесненная седиментация) [11]. Седиментационные фотометрические измерения для определения распределения частиц по размерам в широком динамическом диапазоне требуют использования

фотометров, параметры которых остаются стабильными в течение длительного времени измерений [6]. Поэтому определение параметров распределения частиц металлических порошков сферической формы, в соответствии с ГОСТ 22662-77, осуществляют только в диапазоне диаметров $0.5 \div 40$ мкм. На наш взгляд, использование более общего параметра — коэффициента экстинкции, характеризующего прохождение света через суспензию, позволит распространить методы фотоседиментации для анализа частиц из различных материалов с расширением динамического диапазона контроля их размеров при использовании фотометров с долговременной стабильностью характеристик [12].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью работы является оценка возможности использования результатов фотоседиментационных измерений для построения гистограммы полимодального распределения произвольного типа дисперсных частиц по размерам, с использованием фотометра с долговременной стабильностью характеристик.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим традиционную для фотоседиментации схему (рис. 1) получения экспериментальных данных.

В условиях экспериментов высота h существенно больше поперечного размера измерительного объема δ ($h \gg \delta$), поэтому время t_i , необходи-

мое для перемещения частиц диаметром d_i от верхнего уровня суспензии в кювете до измерительного объема, определяют, согласно ГОСТ 22662-77, выражением

$$t_i = \frac{18\eta}{g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}})} d_i^2 h, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость жидкости суспензии; g — ускорение свободного падения; $\rho_{\text{ч}}$, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность частиц и жидкости соответственно. Данное соотношение справедливо при отсутствии соударений частиц и ламинарном движении частиц в суспензии. Критерием ламинарности, в соответствии с ГОСТ 22662-77, является неравенство:

$$\xi = \frac{d_i^3 g (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}}) \rho_{\text{ж}}}{18\eta^2} \leq 0.2. \quad (2)$$

Соударениями между частицами можно пренебречь, когда расстояние l_s между ними в суспензии будет значительно больше их максимального диаметра d_{imax} : ($l_s > 4d_{\text{imax}}$) [13]. Это требование и условие (2) следует контролировать при выборе концентрации дисперсных частиц в суспензии.

Изменение концентрации частиц в измерительном объеме вследствие их осаждения сопровождается изменением интенсивности зондирующего излучения за счет его поглощения и рассеяния, которые описываются экстинкцией (коэффициентом экстинкции). Известно, что коэффициент экстинкции суспензии γ может быть определен через сечение экстинкции $\sigma_{\text{ext}}(d_i)$ [14–16]:

$$\gamma(t) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = L \sum_{d_i=0}^{\infty} C_{d_i}(t) \sigma_{\text{ext}}(d_i), \quad (3)$$

где I_0 , I — интенсивности падающего и прошедшего через среду излучения; L — длина оптического пути в среде; C_{d_i} — объемная концентрация частиц диаметром d_i в измерительном объеме. Важным ограничением для адекватности суммирования в выражении (3) является условие однократного рассеяния на множестве некогерентных излучателей. В качестве критерия однократного рассеяния может быть использован параметр τ [13, 17]:

$$\tau = L \frac{d_i^2}{l_s^3} = L C_{d_i} d_i^2 < 1,$$

а нарушение когерентности рассеянных волн от отдельных частиц в силу их хаотичного расположения в суспензии можно обеспечить при условии $l_s \gg \lambda$, где λ — длина волны зондирующего излучения [13–15].

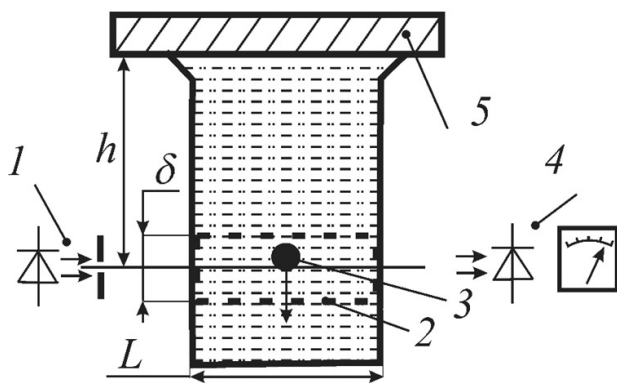


Рис. 1. Седиментация частиц в суспензии.

1 — источник света; 2 — измерительный объем; 3 — осаждаемые частицы; 4 — регистрация интенсивности света; 5 — крышка кюветы; h — высота; L — длина оптического пути; δ — поперечный размер измерительного объема

По аналогии с ГОСТ 22662-77 для построения гистограммы распределения частиц по размерам рассмотрим динамику изменения коэффициента экстинкции (3):

$$\gamma(t + \Delta t) - \gamma(t) = L \left[\sum_{d_l=0}^{\infty} C_{d_l}(t + \Delta t) \sigma_{\text{ext}}(d_l) - \sum_{d_l=0}^{\infty} C_{d_l}(t) \sigma_{\text{ext}}(d_l) \right]. \quad (4)$$

Рассмотрим отдельный столбец гистограммы $\Delta d = d_k - d_n$, в пределах которого выполняется условие $\sigma_{\text{ext}}(d_k) \sim \sigma_{\text{ext}}(d_n) = d_{\text{лр}}$; $d_{\text{лр}}$ — среднее значение диаметра частиц в диапазоне Δd . Будем полагать, что момент времени t соответствует частицам с диаметрами d_k , а момент времени $t + \Delta t$ — частицам с диаметрами d_n . Тогда, изменение коэффициента экстинкции, в соответствии с (4), определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \gamma(t + \Delta t) - \gamma(t) &= L \sigma_{\text{ext}}(d_{\text{лр}}) \sum_{d_l=d_n}^{d_l=d_k} -C_{d_l}(t) = \\ &= -L \sigma_{\text{ext}}(d_{\text{лр}}) C_{\Sigma l}, \end{aligned}$$

где $C_{\Sigma l}$ — суммарная концентрация частиц выбранного интервала диаметров.

Такое упрощение для оценки высоты столбцов гистограммы, соответствующих интервалу $d_n \div d_k$ со средним диаметром $d_{\text{лр}}$, может быть объяснено, исходя из следующего:

- для частиц с диаметрами $0 \leq d_{\text{лр}} < d_n$ их концентрация в измерительном объеме не изменяется $C_{d_{\text{лр}}}(t + \Delta t) = C_{d_{\text{лр}}}(t)$, поскольку количество частиц данного диапазона диаметров, поступивших и покинувших измерительный объем, одинаково;

- для частиц с диаметрами $d_{\text{лр}} > d_k$ их концентрации $C_{d_{\text{лр}}}(t + \Delta t) = C_{d_{\text{лр}}}(t) = 0$, т.к. частицы данного диапазона диаметров покидают измерительный объем к моменту времени t ;

- для частиц с диаметрами $d_n \leq d_{\text{лр}} \leq d_k$ можно записать $C_{d_{\text{лр}}}(t + \Delta t) = 0$, т.к. частицы, указанного диапазона диаметров, покидают измерительный объем в момент времени $t + \Delta t$.

Исходя из этого анализа, получаем выражение для расчета концентрации частиц выбранного диапазона $\Delta d = [d_k, d_n]$:

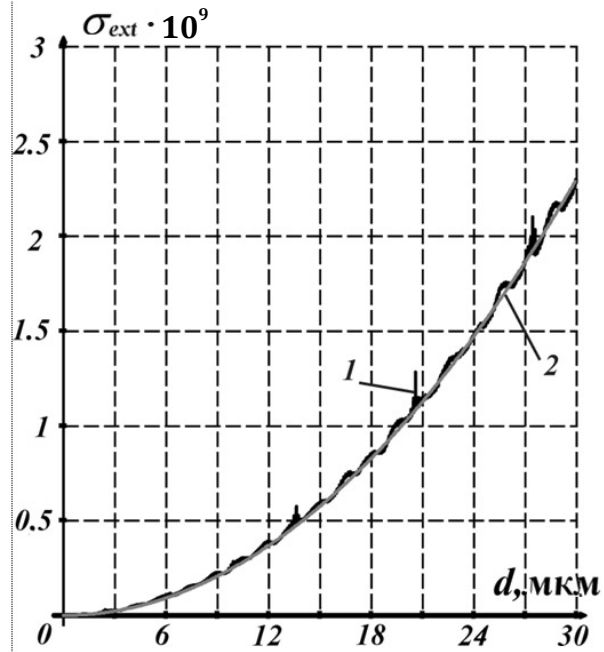


Рис. 2. Сечение экстинкции для частиц оксида алюминия в дистиллированной воде. 1 — расчет; 2 — аппроксимирующая функция (коэффициент детерминации $R^2 = 0.99$)

$$C_{\Sigma l} = - \frac{\gamma(t + \Delta t) - \gamma(t)}{L \sigma_{\text{ext}}(d_{\text{лр}})}. \quad (5)$$

Для оценки счетной ν_l и массовой θ_l долей распределения частиц по размерам в приближении их сферической формы имеем:

$$\nu_l = \frac{C_{\Sigma l}}{\sum_j C_{\Sigma j}}; \quad \theta_l = \frac{C_{\Sigma l} d_{\text{лр}}^3}{\sum_j d_{\text{лр}}^3 C_{\Sigma j}}. \quad (6)$$

Величина сечения экстинкции $\sigma_{\text{ext}}(d_{\text{лр}})$ определялась в соответствии с теорией Ми для сферических частиц [14, 15]. Результаты расчета сечения экстинкции представлены на рис. 2 для сферических частиц оксида алюминия в дистиллированной воде. Данные о реальной и мнимой частях показателя преломления на длине волны 660 нм для воды и оксида алюминия взяты из [18, 19].

Для металлических порошков в диапазоне диаметров $0.5 \div 50$ мкм $\sigma_{\text{ext}}(d_l) \sim d_l^2$, что использовалось в ГОСТ 22662-77 при оценке гистограммы распределения массовой доли частиц. При расширении диапазона гранулометрического анализа как

в область субмикронных частиц, так и распространении его на диэлектрические материалы такая аппроксимация сечения экстинкции приводит к существенной ошибке (в нанометровой области до 400%). Поэтому в (5) использовались только расчетные значения сечения экстинкции с учетом материала дисперсных частиц, согласно [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований был выбран порошок оксида алюминия, имеющий сферическую форму частиц. Согласно паспортным данным поставщика ООО "Плазмотерм", гранулометрический состав порошка включает в себя δ и θ фазы диаметром $40 \div 100$ нм. Химическая чистота 99.5%. Седиментацию этих частиц осуществляли в дистиллированной воде. После приготовления суспензия обрабатывалась в ультразвуковой ванне (мощность 50 Вт).

Требуемые большие времена осаждения наноразмерных частиц не могут наблюдаться с применением традиционных методов построения фото-

метрических измерений, обеспечивающих дрейф нулевой линии оптической плотности $\gamma(t)$ в лучшем случае на уровне 0.004 1/ч в течение 8 ч. Поэтому эксперименты проводились с использованием фотометра с импульсным источником света [12], обеспечивающим возможность необходимой длительной работы и дрейфом нуля не больше 0.00017 1/ч в течение более 200 ч.

Результаты измерения коэффициента экстинкции при седиментации оксида алюминия в дистиллированной воде приведены на рис. 3.

Для приведенных экспериментальных данных можно выделить как минимум три характерных промежутка времени I–III. Такое изменение экспериментального значения коэффициента экстинкции (рис. 3) связано с различием значений времени осаждения (1) для различных фракций гранулометрического состава исследуемого порошка оксида алюминия. После осаждения всех частиц одной фракции, возникает равновесное состояние концентрации частиц и неизменность коэффициента экстинкции до момента времени, когда частицы следующей по размерам фракции с верхней

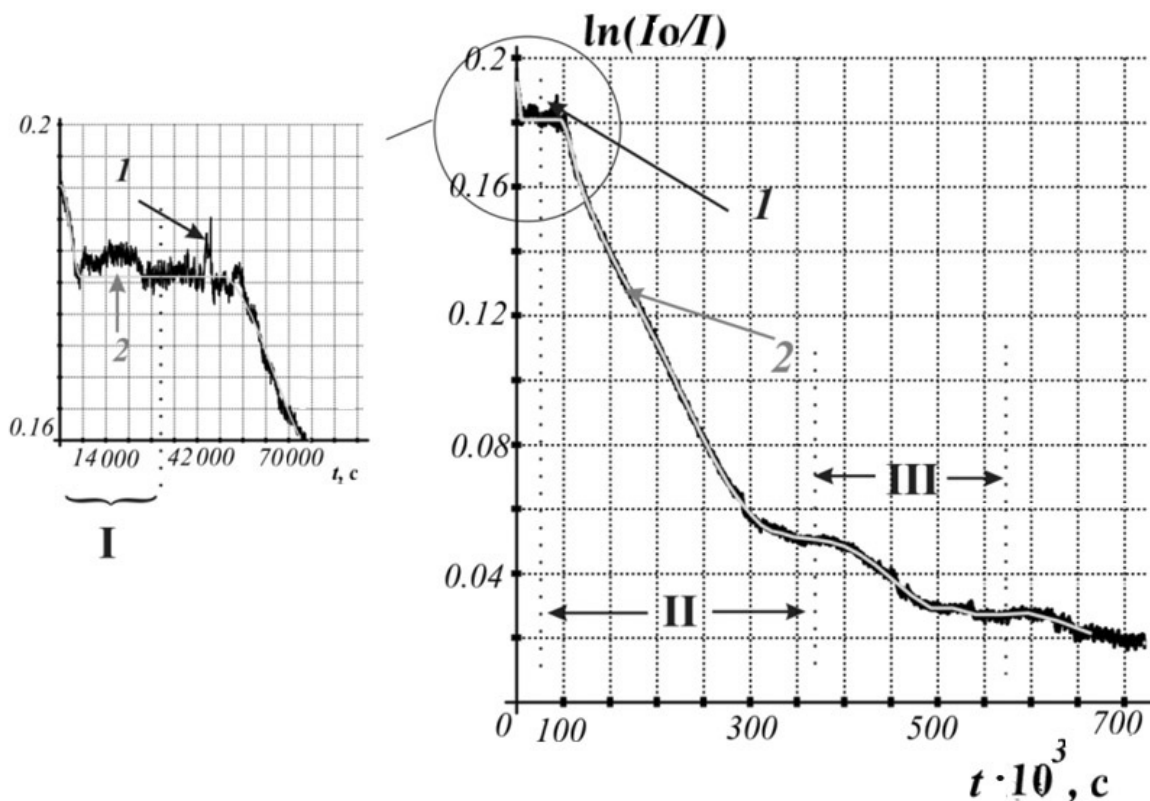


Рис. 3. Изменение коэффициента экстинкции при осаждении частиц оксида алюминия в дистиллированной воде: 1 — эксперимент; 2 — аппроксимация

поверхности суспензии достигнут измерительного объема. По окончании промежутка времени III и за все время исследований оптическая плотность суспензии не достигла уровня, соответствующего равновесному состоянию, когда $I = I_0$. Это связано с тем, что мелкодисперсная фракция к этому времени еще не освободила измерительный объем.

Суммарная концентрация частиц $\sum_i C_{zi} \approx 9.02 \cdot 10^{14} [1/\text{м}^3]$, рассчитанная по формуле (5) с использованием данных эксперимента, позволяет оценить расстояние между центрами частиц: $l_s > 10$ мкм. В соответствии с этим условием [13] при данной концентрации частиц их взаимодействием можно пренебречь до диаметров $2 \div 3$ мкм, а в сочетании с выполнением условий (2) о ламинарности движения и сферичности исследуемых частиц — позволяет обеспечить выполнение условий, сделанных при выводе выражений (1), (3), (6). Для получения адекватных результатов, соответствующих всем ограничениям в более широком диапазоне диаметров исследуемых частиц, требуется дальнейшее снижение концентрации частиц.

Результаты расчета концентрационной и массовой долей оксида алюминия, полученные с ис-

пользованием выражения (6) и экспериментальных данных, представлены на рис. 4.

Анализ изменения коэффициента экстинкции при осаждении частиц исследуемого порошка оксида алюминия показывает наличие нескольких фракций в гранулометрическом составе, не отраженных в паспорте поставщика. Расчет среднего диаметра (67.5 нм) не осажденных за время эксперимента частиц хорошо согласуется с паспортными данными в области нанометровых размеров. Исследования порошка оксида алюминия методами электронной микроскопии [4] также показали наличие нанометровой фракции с модой 53.1 нм.

Седиментационные исследования позволили выявить наличие фракции частиц оксида алюминия в диапазоне диаметров $170 \div 250$ нм (промежуток времени III), обнаружение которой существенно затруднено как электронной, так и оптической микроскопией. Ограничения применения оптической микроскопии связаны с дифракционным пределом, а применение электронной микроскопии затруднено необходимостью обеспечения необходимого статистического представительства частиц указанного размера в выборке. Последнее требует обработки значительного количества соответствующих фотографий. Дополнительные

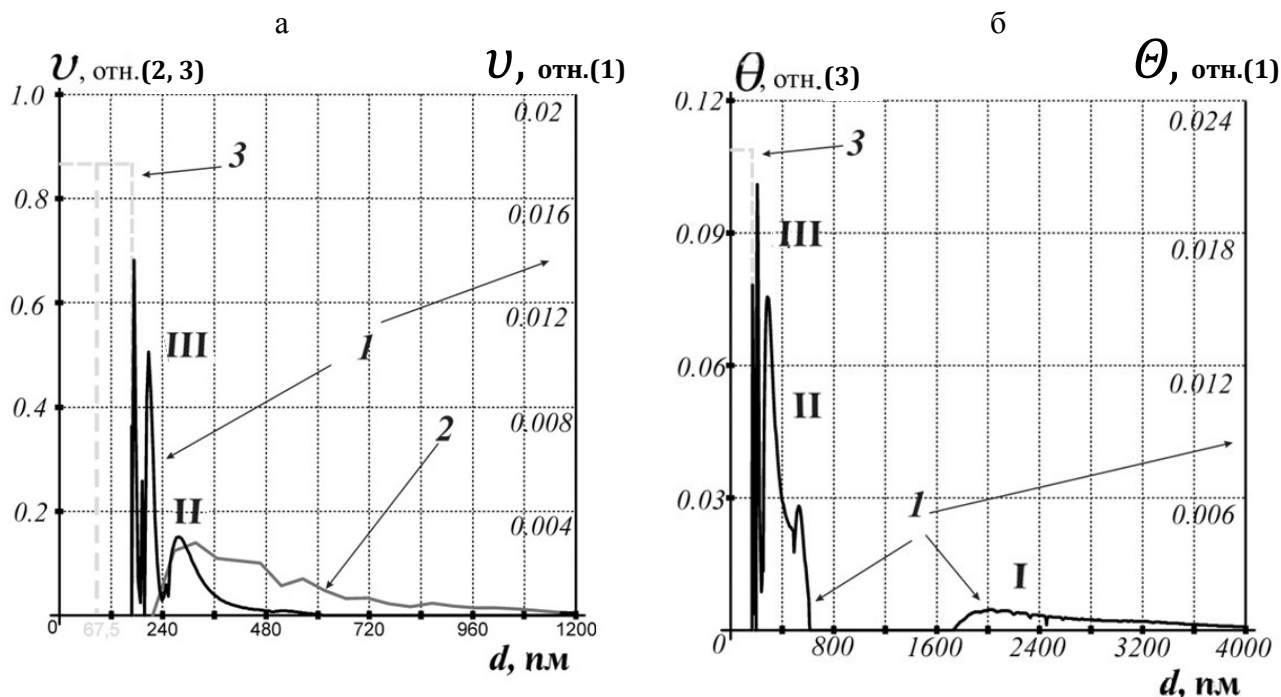


Рис. 4. Гистограммы распределения концентрации (а) и массы (б) частиц оксида алюминия.

1 — огибающая гистограммы распределения частиц оксида алюминия (в вертикальном масштабе правых шкал); 2 — результаты исследований с помощью оптического микроскопа; 3 — расчет доли не осажденных за время эксперимента (700 000 с) частиц (2, 3 построены в вертикальном масштабе левых шкал)

исследования суспензии с применением оптического микроскопа (Микромед с адаптером FMA050 Tour Tek Photonics) с синим светофильтром позволили установить наличие частиц оксида алюминия с диаметром в области 300÷800 нм (кривая 2 рис. 4, а, временной промежуток II). Наблюдается качественное совпадение этих результатов с результатами данных, полученных при анализе фотоседimentации. Отсутствие количественного совпадения связано с отсутствием методики сшивки результатов седиментационных и микроскопических исследований.

Частицы с размерами более 2 мкм (область I седиментации) составляют незначительную счетную долю $\nu \sim 5 \cdot 10^{-7}$ от всех частиц, поэтому в масштабе графика, приведенного на рис. 4, а, не отображаются. Наличие фракции частиц с размерами более 2 мкм подтверждается также микроскопическими методами измерений, проведенных для порошка с синим светофильтром (рис. 4, а), а также для частиц в полимерной матрице по результатам работы [20].

Важно отметить, что для исследуемого порошка оксида алюминия концентрационная доля частиц нанометрового диапазона достигает 87%, а доли фракций микронных размеров существенно ниже. Однако оснований пренебрегать влиянием крупных фракций частиц на свойства композитов нет. Данная информация, характеризующая степень дисперсности порошка, отсутствовала в паспортных данных поставщика и, как правило, не учитывалась при исследованиях. Наличие полной информации о гранулометрическом составе наполнителя следует учитывать при проведении анализа влияния всех компонентов композита на его физические свойства. Результаты, приведенные на рис. 4, демонстрируют возможность выявления всех фракций гранулометрического состава исследуемого порошка в широком диапазоне диаметров с указанием относительных долей этих фракций, что затруднено при использовании электронной и оптической микроскопии. Оценка концентрационной и массовых долей, в данном случае, выполнялась с использованием результатов теории Ми, общепринятой для описания процессов рассеяния и поглощения на частицах сферической формы для материалов с любыми оптическими свойствами. Это дает основание полагать возможность использования фотоседиментационных измерений для гранулометрического анализа порошков из различных металлических и диэлектрических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, фотоседиментационный метод исследования гранулометрического анализа про-

верен на порошке оксида алюминия при его осаждении в суспензии с коэффициентом экстинкции менее 0.2 (оптическая плотность меньше 0.088) и позволил выявить все фракции по размерам частиц в диапазоне диаметров 0÷2 мкм. Для обеспечения адекватности результатов экспериментов проверялось выполнение всех критериев соответствия ограничениям модели движения частиц при осаждении: сферичность и отсутствие взаимодействия между частицами, ламинарность движения, однократность рассеяния зондирующего излучения. Исследования показали возможность использования фотоседиментационного метода при построении гистограмм распределения частиц по размерам как для металлов, так и для диэлектрических материалов.

Благодарности

Работа выполнена за счет гранта, предоставленного Академией наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторских диссертаций и выполнению научно-исследовательских работ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. 2020. № 9–10. С. 13–18. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18
2. Nana A., Kamseu E., Akono A.-T., Ngouné J., Djobo J.N.Y., Tchakouté H.K., Bignozzi M.C., Leonelli C. Particles size and distribution on the improvement of the mechanical performance of high strength solid solution based inorganic polymer composites: a microstructural approach // Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 267. Id. 124602. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124602
3. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. Пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 52 с.
4. Данилаев М.П., Дробышев С.В., Клабуков М.А., и др. Формирование полимерной оболочки заданной толщины на поверхностях субмикронных частиц // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16, № 2. С. 202–207. DOI: 10.1134/S1992722321020047
5. Chalfoun J., Majurski M., Blattner T., Bhadriraju K., Keyrouz W., Bajcsy P., Brady M. MIST: accurate and scalable microscopy image stitching tool with stage modeling and error minimization // Scientific reports. 2017. Vol. 7, no. 1. Id. 4988. DOI: 10.1038/s41598-017-04567-y

6. *Bernhardt I.C.* Particle size analysis: Classification and sedimentation methods. Springer Science & Business Media, 2012. 428 p.
7. *Wang M., Shen J., Thomas J.C., Mu T., Liu W., Wang Y., Pan J., Wang Q., Liu K.* Particle size measurement using dynamic light scattering at ultra-low concentration accounting for particle number fluctuations // *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 19. Id. 5683. DOI: 10.3390/ma14195683
8. *Chaloupkova V., Ivanova T., Havrland B.* Sieve analysis of biomass: accurate method for determination of particle size distribution // *Proceedings of the 15th International Scientific Conference on Engineering for Rural Development, Jelgava*. 2016. P. 1012–1017. URL: https://www.researchgate.net/publication/312087193_Sieve_analysis_of_biomass_accurate_method_for_determination_of_particle_size_distribution
9. *Lim J., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C.* Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering // *Nanoscale Res Lett*. 2013. Vol. 8, no. 1. Id. 381. DOI: 10.1186/1556-276X-8-381
10. *Kim A., Ng W.B., Bernt W., Cho N.J.* Validation of size estimation of nanoparticle tracking analysis on polydisperse macromolecule assembly // *Scientific reports*. 2019. Vol. 9, no. 1. Id. 2639. DOI: 10.1038/s41598-019-38915-x
11. *Berres S., Bürger R.* On gravity and centrifugal settling of polydisperse suspensions forming compressible sediments // *International Journal of Solids and Structures*. 2003. Vol. 40, no. 19. P. 4965–4987. DOI: 10.1016/S0020-7683(03)00249-X
12. *Данилаев М.П., Карандашов С.А., Куклин В.А. и др.* Турбидиметрический фотометр для исследования седиментации наноразмерных объектов // *Научное приборостроение*. 2021. Т. 31, № 2. С. 35–43. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst2.php#abst3>
13. *Шифрин К.С.* Рассеяние света в мутной среде. М.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1951. 288 с.
14. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 664 с.
15. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. Пер. с англ. М.: Наука, 1973. 720 с.
16. *Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В.* Влияние размеров наночастиц на спектр экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции золота в воде // *Квантовая электроника*. 2017. Т. 47, № 4. С. 343–346. URL: https://quantum-electronics.ru/2017_47_4/
17. *Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Куклин В.А. и др.* Измерение характерного размера субмикронных частиц в технологических процессах методом светового рассеяния // *Нано- и микросистемная техника*. 2017. Т. 29, № 7. С. 417–422. DOI: 10.17587/nmst.19.417-422 URL: <http://microsystems.ru/files/full/mc201707.pdf>
18. *Hale G.M., Querry M.R.* Optical Constants of Water in the 200 nm to 200 μ m Wavelength Region // *Applied Optics*. 1973. Vol. 12, no. 3. P. 555–563. DOI: 10.1364/AO.12.000555
19. *Белов Н.Н.* Комплексный показатель преломления окиси алюминия // *Кристаллография*. 1989. Т. 34, № 5. С. 1185–1190. URL: https://rusneb.ru/catalog/005894_000147_002189349/
20. *Бобина Е.А., Данилаев М.П., Куклин В.А. и др.* Агломерация дисперсных частиц при формировании наполненного полимерного материала // *Ползуновский вестник*. 2024. № 3. С. 160–168. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.024

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ, г. Казань (Бобина Е.А., Данилаев М.П., Куклин В.А., Сафин Д.И., Шавалеев Д.И., Файзуллин К.В.)

Казанский федеральный университет, г. Казань (Куклин В.А.)

Контакты: Данилаев Максим Петрович,
danilaev@mail.ru

Материал поступил в редакцию 09.04.2026

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION DETERMINATION IN THE NANOMETER AND MICRON RANGE BY THE PHOTOSEDIMENTATION METHOD

**E. A. Bobina¹, M. P. Danilaev¹, V. A. Kuklin^{1,2},
D. I. Safin¹, D. I. Shavaleev¹, K. V. Faizullin¹**

¹Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev —
KAI, Kazan, Russia

²Kazan Federal University, Kazan, Russia

The feasibility of evaluating particle size distribution in suspensions across a wide size range using photosedimentation analysis was considered in this paper. It has been shown that the reliability of the obtained results requires strict fulfillment of several conditions, including laminar particle motion, single scattering of the probing radiation, and the absence of interparticle interactions. Applicability criteria for these constraints were formulated and justified. It has been shown that incorporating the extinction cross-section into the processing of photometric measurement data makes it possible to determine the granulometric composition of the dispersed phase for particles with known real and imaginary parts of the refractive index. The proposed method allows particle size determination in a single experiment covering both nano- and micrometer scales. This unified strategy overcomes the typical limitations of microscopy and standard sedimentation analysis. The method was experimentally validated using spherical aluminum oxide particles sedimenting in distilled water. It has been shown that the photosedimentation measurements, combined with the Mie theory-based calculations of extinction cross-sections, allow for the identification of multiple particle fractions and the estimation of their relative concentration and mass contributions. The results showed that combining photosedimentation measurements with the Mie theory-based extinction calculations enables the identification of multiple particle fractions and the quantification of their relative concentration and mass contributions. It has been shown that the photosedimentation method has potential for granulometric analysis of powders composed of metallic and dielectric materials over a wide dynamic size range.

Keywords: photosedimentation, particle size distribution, extinction cross-section, light scattering, granulometric analysis, nanometer and micrometer particles, dispersed systems

REFERENCES

1. Kharlamova K.I., Selezneva L.D., Simonov-Emelyanov I.D. [Optimization of the particle size and structure parameters to receive dispersed filled polymer composites with maximum strength characteristics]. *Plasticheskie massy* [Plastic compounds], 2020, no. 9-10, pp. 13–18. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18 (In Russ.).
2. Nana A., Kamseu E., Akono A.-T., Ngouné J., Djobo J.N.Y., Tchakouté H.K., Bignozzi M.C., Leonelli C. Particles size and distribution on the improvement of the mechanical performance of high strength solid solution based inorganic polymer composites: a microstructural approach. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 267, id. 124602. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124602
3. Gavrilova N.N., Nazarov V.V., Yarovaya O.V. *Mikroskopicheskie metody opredeleniya razmerov chastic dispersnyh materialov: uchebnoe posobie* [Microscopic Methods for Determining the Particle Size of Dispersed Materials: A Textbook]. Moscow: RHTU im. D.I. Mendeleeva Publ., 2012. 52 p. (In Russ.).
4. Danilaev M.P., Drobyshev S.V., Klabukov M.A. et al. [Formation of a polymer shell of a given thickness on surfaces of submicronic particles]. *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanobiotechnology Reports], 2021, vol. 16, no. 2, pp. 202–207. DOI: 10.1134/S1992722321020047 (In Russ.).
5. Chalfoun J., Majurski M., Blattner T., Bhadriraju K., Keyrouz W., Bajcsy P., Brady M. MIST: accurate and scalable microscopy image stitching tool with stage modeling and error minimization. *Scientific reports*, 2017, vol. 7, no. 1, id. 4988. DOI: 10.1038/s41598-017-04567-y
6. Bernhardt I.C. *Particle size analysis: Classification and sedimentation methods*. Springer Science & Business Media, 2012. 428 p.
7. Wang M., Shen J., Thomas J.C., Mu T., Liu W., Wang Y., Pan J., Wang Q., Liu K. Particle size measurement using dynamic light scattering at ultra-low concentration accounting for particle number fluctuations. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 19, id. 5683. DOI: 10.3390/ma14195683
8. Chaloupkova V., Ivanova T., Havrland B. Sieve analysis of biomass: accurate method for determination of particle size distribution. *Proceedings of the 15th International Scientific Conference on Engineering for Rural Develop-*

- ment: "Water Resources and Rural Development", Jelgava, 2016, pp. 1012–1017. URL: https://www.researchgate.net/publication/312087193_Sieve_analysis_of_biomass_accurate_method_for_determination_of_particle_size_distribution
9. Lim J., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Res Lett*, 2013, vol. 8, no. 1, id. 381. DOI: 10.1186/1556-276X-8-381
 10. Kim A., Ng W.B., Bernt W., Cho N.J. Validation of size estimation of nanoparticle tracking analysis on polydisperse macromolecule assembly. *Scientific reports*, 2019, vol. 9, no. 1, id. 2639. DOI: 10.1038/s41598-019-38915-x
 11. Berres S., Bürger R. On gravity and centrifugal settling of polydisperse suspensions forming compressible sediments. *International Journal of Solids and Structures*, 2003, vol. 40, no. 19, pp. 4965–4987. DOI: 10.1016/S0020-7683(03)00249-X
 12. Danilaev M.P., Karandashov S.A., Kuklin V.A. et al. [Turbidimetric photometer for studying the sedimentation of nanosized objects]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 2, pp. 35–43. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst2.php#abst3> (In Russ.).
 13. Shifrin K.S. *Rasseyanie sveta v mutnoj srede* [Light scattering in a turbid medium]. Moscow: Izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoy literatury Publ., 1951. 288 p. (In Russ.).
 14. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York, John Wiley and Sons, 1983. 532 p. (Russ. ed.: Boren K., Hafmen D. *Poglo-shchenie i rasseyanie sveta malymi chasticami*. Transl. from eng. Moscow: Mir Publ., 1986. 664 p.).
 15. Born M., Wolf E. *Principles of Optics*. 1959. (Russ. ed.: Born M., Vol'f E. *Osnovy optiki*. Transl. from eng. Moscow: Nauka Publ., 1973. 720 p.).
 16. Starinsky S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. [The Effect of Nanoparticle Size on the Extinction Spectrum of Colloidal Solutions Obtained by Laser Ablation of Gold in Water]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronics], 2017, vol. 47, no. 4, pp. 343–346. (In Russ.). URL: https://quantum-electronics.ru/2017_47_4/
 17. Danilaev M.P., Dorogov N.V., Kuklin V.A. et al. [Measurement of the Typical Sizes of the Submicron Particles in the Technological Processes by the Method of Light Scattering]. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and microsystems technology], 2017, vol. 29, no. 7, pp. 417–422. (In Russ.). DOI: 10.17587/nmst.19.417-422 URL: <http://microsystems.ru/files/full/mc201707.pdf>
 18. Hale G.M., Querry M.R. Optical Constants of Water in the 200 nm to 200 μ m Wavelength Region. *Applied Optics*, 1973, vol. 12, no. 3, pp. 555–563. DOI: 10.1364/AO.12.000555
 19. Belov N.N. [Complex refractive index of aluminum oxide]. *Kristallografiya* [Crystallography], 1989, vol. 34, no. 5, pp. 1185–1190. (In Russ.). URL: https://rusneb.ru/catalog/005894_000147_002189349/
 20. Bobina E.A., Danilaev M.P., Kuklin B.A. et al. [Dispersed particles agglomeration during formation of filled polymer material]. *Polzunovskiy vestnik* [The Polzunovsky Herald], 2024, no. 3, pp. 160–168. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.024 (In Russ.).

Contacts: Danilaev Maxim Petrovich,
danilaev@mail.ru

The article was received by the editorial office on 09.04.2026

INTRODUCTION

The ability to control the physical and technical (mechanical, electrical, thermal, etc.) properties of dispersed-filled polymer composite materials is determined not only by the filler particle type, concentration, and dispersion but also by their size distribution [1, 2]. Existing methods for determining the size distribution parameters of dispersed particles can be divided into two broad groups: direct and indirect. Microscopic studies, which are considered direct methods [3], can only be used for a limited range of particle sizes. It is due to the resolution of the microscopes used. Furthermore, obtaining adequate data requires processing images of a large number of particles [4]. Stitching images obtained, for example, with electron and optical microscopes produces significant errors at the boundaries of the stitched intervals [5]. Indirect research methods, including sedimentation analysis [6], dynamic spectroscopy [7], and sieve analysis [8], also have a similar limitation. For example, the dynamic light scattering method, which determines the hydrodynamic radius of particles, produces acceptable results mainly for particles with sizes from 1 nm to 1 μm [9]. However, for nanodispersed particles, the hydrodynamic diameters may differ significantly from the true particle diameters [10]. Sedimentation analysis methods using centrifuges, although they can significantly reduce measurement time, require the use of complex particle motion models to reconstruct adequate particle size distribution parameters. This is due to the influence of neighboring particles on each other during movement (constrained sedimentation) [11]. Sedimentation photometric measurements for determining particle size distribution over a wide dynamic range require the use of photometers which parameters remain stable over a long measurement period [6]. Therefore, the determination of particle distribution parameters for spherical metal powders, in accordance with GOST 22662-77 (national standard), is carried out only in the diameter range of 0.5–40 μm . In our opinion, the use of a more general parameter — the extinction coefficient, which characterizes the transmission of light through a suspension — will make it possible to extend the use of photosedimentation methods for analyzing particles from various materials with an expanded dynamic range of size monitoring using photometers with long-term stability of characteristics [12].

PROBLEM STATEMENT

The objective of this study is to evaluate the feasibility of using photosedimentation measurement results to construct a histogram of the polymodal size

distribution of arbitrarily dispersed particles using a photometer with long-term stability.

THEORETICAL SECTION

Let us consider a scheme (Fig. 1) for obtaining experimental data, traditional for photosedimentation.

Fig. 1. Sedimentation of particles in suspension.
1 — light source; 2 — measuring volume; 3 — sedimented particles; 4 — recording of light intensity; 5 — cuvette lid; h — height; L — optical path length; δ — transverse dimension of the measuring volume

Under experimental conditions, the height h is significantly greater than the transverse dimension of the measuring volume δ ($h \gg \delta$), therefore, the time t_l , required for particles of diameter d_l to move from the upper level of the suspension in the cuvette to the measuring volume is determined, according to GOST 22662-77, by the expression

$$t_l = \frac{18\eta}{g(\rho_{\text{q}} - \rho_{\text{ж}})} \frac{h}{d_l^2}, \quad (1)$$

where η is the dynamic viscosity of the suspension liquid; g is the acceleration due to gravity; ρ_{q} , $\rho_{\text{ж}}$ are the particle and liquid densities, respectively. This relationship is valid in the absence of particle collisions and laminar particle motion in the suspension. The laminarity criterion, according to GOST 22662-77, is the inequality:

$$\xi = \frac{d_l^3 g (\rho_{\text{q}} - \rho_{\text{ж}}) \rho_{\text{ж}}}{18\eta^2} \leq 0.2. \quad (2)$$

Collisions between particles can be neglected when the distance l_s between them in the suspension is significantly greater than their maximum diameter d_{lmax} : $d_{\text{lmax}}: (l_s > 4d_{\text{lmax}})$ [13]. This requirement and condition (2) should be considered when selecting the concentration of dispersed particles in the suspension.

A change in the particle concentration in the measuring volume due to their sedimentation is accompanied by a change in the intensity of the probing radiation due to its absorption and scattering, which are described by extinction (the extinction coefficient). It is known that the extinction coefficient of a suspension γ can be determined through the extinction cross section $\sigma_{\text{ext}}(d_l)$ [14–16]:

$$\gamma(t) = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = L \sum_{d_l=0}^{\infty} C_{d_l}(t) \sigma_{\text{ext}}(d_l), \quad (3)$$

where I_0 , I are the intensities of the radiation incident

and transmitted through medium; L is the optical path length in the medium; C_{d_l} is the volume concentration of particles with a diameter d_l in the measuring volume. An important limitation for the adequacy of the summation in expression (3) is the condition of single scattering by a set of incoherent emitters. The parameter τ can be used as a criterion for single scattering [13, 17]:

$$\tau = L \frac{d_l^2}{l_s^3} = LC_{d_l} d_l^2 < 1,$$

and the violation of the coherence of scattered waves from individual particles due to their chaotic arrangement in the suspension can be ensured under the condition $l_s \gg \lambda$, where λ is the wavelength of the probing radiation [13–15].

By analogy with GOST 22662-77, to construct a particle size distribution histogram, we consider the dynamics of the extinction coefficient (3):

$$\gamma(t + \Delta t) - \gamma(t) = L \left[\sum_{d_l=0}^{\infty} C_{d_l}(t + \Delta t) \sigma_{\text{ext}}(d_l) - \sum_{d_l=0}^{\infty} C_{d_l}(t) \sigma_{\text{ext}}(d_l) \right]. \quad (4)$$

Let's consider a separate column of the histogram $\Delta d = d_K - d_H$ within which the condition $\sigma_{\text{ext}}(d_K) \sim \sigma_{\text{ext}}(d_H) = d_{\text{icp}}$ is satisfied; d_{icp} is the average particle diameter in the range Δd . We assume that time t corresponds to particles with diameters d_K , and time $t + \Delta t$ corresponds to particles with diameters d_H . Then, the change in the extinction coefficient, in accordance with (4), is determined by the following expression:

$$\begin{aligned} \gamma(t + \Delta t) - \gamma(t) &= L \sigma_{\text{ext}}(d_{\text{icp}}) \sum_{d_l=d_H}^{d_l=d_K} -C_{d_l}(t) = \\ &= -L \sigma_{\text{ext}}(d_{\text{icp}}) C_{\Sigma l}, \end{aligned}$$

where $C_{\Sigma l}$ is the total concentration of particles in the selected diameter range.

This simplification for estimating the height of the histogram columns corresponding to the interval $d_H \div d_K$ with an average diameter d_{icp} can be explained by the following:

- for particles with diameters $0 \leq d_{\text{icp}} < d_H$, their concentration in the measurement volume does not change $C_{d_{\text{icp}}}(t + \Delta t) = C_{d_{\text{icp}}}(t)$, since the number of particles of a given diameter range entering and leaving the measurement volume is the same;

- for particles with diameters $d_{\text{icp}} > d_K$, their concentration is $C_{d_{\text{icp}}}(t + \Delta t) = C_{d_{\text{icp}}}(t) = 0$, since particles of a given diameter range leave the measurement volume by time t ;

- for particles with diameters $d_H \leq d_{\text{icp}} \leq d_K$, we can write $C_{d_{\text{icp}}}(t + \Delta t) = 0$, since particles of the specified diameter range leave the measurement volume at time $t + \Delta t$.

Based on this analysis, we obtain an expression for calculating the concentration of particles in the selected range: $\Delta d = [d_K, d_H]$:

$$C_{\Sigma l} = -\frac{\gamma(t + \Delta t) - \gamma(t)}{L \sigma_{\text{ext}}(d_{\text{icp}})}. \quad (5)$$

To estimate the count ν_l and mass θ_l fractions of the particle size distribution in the approximation of their spherical shape, we have:

$$\nu_l = \frac{C_{\Sigma l}}{\sum_j C_{\Sigma j}}; \quad \theta_l = \frac{C_{\Sigma l} d_{\text{icp}}^3}{\sum_j d_{\text{jcp}}^3 C_{\Sigma j}}. \quad (6)$$

The extinction cross section value $\sigma_{\text{ext}}(d_{\text{icp}})$ was determined in accordance with Mie theory for spherical particles [14, 15]. The results of the extinction cross section calculation are presented in Fig. 2 for spherical aluminum oxide particles in distilled water. Data on the real and imaginary parts of the refractive index at a wavelength of 660 nm for water and aluminum oxide were taken from [18, 19].

Fig. 2. Extinction cross section for aluminum oxide particles in distilled water.
1 — calculation; 2 — approximating function (determination coefficient $R^2 = 0.99$)

For metal powders in the diameter range of 0.5–50 μm $\sigma_{\text{ext}}(d_l) \sim d_l^2$, which was used in GOST 22662-77 when evaluating the histogram of the particle mass fraction distribution. When expanding the range of granulometric analysis both to submicron particles and to dielectric materials, such an approximation of the extinction cross section leads to a significant error (in the nanometer range, up to 400%). Therefore, in (5), only calculated extinction cross-section values were used, taking into account the dispersed particle material, according to [14, 15].

EXPERIMENTAL SECTION

Aluminum oxide powder in the form of spherical particles was selected for the study. According to the specifications of the supplier, Plasmotherm LLC (OOO Plazmoterm), the powder's particle size distribution includes δ and θ phases with diameters of 40–100 nm. The chemical purity was 99.5%. Sedimentation of these particles was carried out in distilled water. After preparation, the suspension was treated in an ultrasonic bath (power 50 W).

The required long deposition times for nanosized particles cannot be observed using traditional photometric measurement techniques, which provide a zero-line drift of the optical density $\gamma(t)$ at best at the level of 0.004 1/h over 8 h. Therefore, the experiments were carried out using a photometer with a pulsed light source [12], which provides the necessary long-term operation and a zero-line drift of no more than 0.00017 1/h over more than 200 h.

The results of measuring the extinction coefficient during sedimentation of aluminum oxide in distilled water are shown in Fig. 3.

Fig 3. Change in extinction coefficient during sedimentation of aluminum oxide particles in distilled water: 1 — experiment; 2 — approximation

For the presented experimental data, at least three characteristic time intervals, I–III, can be distinguished. This change in the experimental value of the extinction coefficient (Fig. 3) is due to the difference in the sedimentation times (1) for different particle size fractions of the studied aluminum oxide powder. After all particles of one fraction have settled, an equilibrium state of particle concentration occurs, and the extinction coefficient remains constant until the particles of the next-largest fraction from the top surface of the suspension reach the measuring volume. At the end of time interval III and throughout the entire study period, the optical density of the suspension did not reach the level corresponding to the equilibrium state, when $I = I_0$. This is due to the fact that the finely dispersed fraction had not yet vacated the measurement volume by this time.

The total particle concentration $\sum_i C_{\Sigma i} \approx 9.02 \cdot 10^{14} [1/M^3]$, calculated using formula (5) and experimental data, allows us to estimate the distance between the particle centers: $l_s > 10 \mu m$. According to this condition [13], at a given particle concentration, their interaction can be neglected up to diameters of 2–3 μm . This, combined with the fulfillment of conditions (2) regarding the motion laminarity and sphericity of the studied particles, ensures that

the conditions stated in the derivation of expressions (1), (3), and (6) are met. To obtain adequate results that meet all the constraints over a wider range of particle diameters, a further reduction in the particle concentration is required.

The results of calculating the concentration and mass fractions of aluminum oxide, obtained using expression (6) and experimental data, are presented in Fig. 4.

Fig. 4. Histograms of the concentration (a) and mass (6) distribution of aluminum oxide particles.

1 — envelope histogram of the aluminum oxide particle distribution (in the vertical scale of the right scales); 2 — results of studies using an optical microscope; 3 — calculation of the fraction of particles not precipitated during the experiment (700 000 s) (2, 3 plotted in the vertical scale of the left scales)

Analysis of the change in the extinction coefficient during the sedimentation of particles of the studied aluminum oxide powder reveals the presence of several fractions in the particle size distribution not reflected in the supplier's data sheet. The calculated average diameter (67.5 nm) of particles not sedimented during the experiment agrees well with the data sheet data in the nanometer size range. Electron microscopy studies of the aluminum oxide powder [4] also revealed the presence of a nanometer fraction with a mode of 53.1 nm.

Sedimentation studies revealed the presence of a fraction of aluminum oxide particles in the diameter range of 170–250 nm (time interval III), the detection of which is significantly hampered by both electron and optical microscopy. The limitations of optical microscopy are related to the diffraction limit, while the use of electron microscopy is complicated by the need to ensure the required statistical representation of particles of a given size in the sample. This requires processing a significant number of corresponding photographs.

Additional examination of the suspension using an optical microscope (Micromed with an FMA050 adapter from Toup Tek Photonics) with a blue filter revealed the presence of aluminum oxide particles with diameters in the range of 300–800 nm (curve 2 in Fig. 4, a, time interval II). These results qualitatively agree with the data obtained from photosedimentation analyses. The lack of quantitative agreement is due to the lack of a method for cross-linking the results of sedimentation and microscopic studies.

Particles larger than 2 μm (sedimentation region I) constitute a negligible fraction $v \sim 5 \cdot 10^{-7}$ of all particles and are therefore not shown in the scale of the graph shown in Fig. 4, a. The presence of a fraction of particles larger than 2 μm is also confirmed by microscopic measurements conducted for powder with

a blue filter (Fig. 4, a), as well as for particles in a polymer matrix, based on the results of [20].

It is important to note that for the aluminum oxide powder studied, the concentration fraction of nanometer-sized particles reaches 87%, while the proportion of micron-sized fractions is significantly lower. However, there is no reason to neglect the influence of large fractions of particles on the properties of the composites. This information, characterizing the degree of dispersion of the powder, was not included in the supplier's data sheet and, as a rule, was not taken into account in the studies. Having complete information on the filler's particle size distribution should be considered when analyzing the influence of all composite components on its physical properties. The results shown in Fig. 4 demonstrate the ability to identify all particle size fractions of the studied powder over a wide range of diameters, indicating their relative proportions. This is difficult to achieve using electron and optical microscopy. In this case, the concentration and mass fractions were estimated using Mie theory, which is generally accepted for describing scattering and absorption processes on spherical particles for materials with any optical properties. This suggests the possibility of using photosedimentation measurements for the particle size analysis of powders made of various metallic and dielectric materials.

CONCLUSION

Thus, the photosedimentation method for particle size analysis was tested on aluminum oxide powder during its precipitation in a suspension with an extinction coefficient of less than 0.2 (optical density less than 0.088)

and enabled the identification of all particle size fractions in the diameter range of 0–2 μm . To ensure the adequacy of the experimental results, all criteria for compliance with the constraints of the particle motion model during sedimentation were verified: sphericity and a lack of interaction between particles, motion laminarity, and singularity of probing radiation scattering. The studies demonstrated the feasibility of using the photosedimentation method to construct particle size distribution histograms for both metals and dielectric materials.

Acknowledgments

This work was supported by a grant from the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan to higher education institutions, research organizations, and other organizations to support human resource development plans to encourage their research and teaching staff to defend doctoral dissertations and conduct research.