

利用扫描电镜法统计颗粒粒径分布的最小样本量

邱梦如¹, 李慧茹², 王汝幸², 李继峰², 邹学勇², 亢力强², 常春平¹

(1. 河北师范大学 资源与环境科学学院, 河北 石家庄 050024; 2. 北京师范大学 地表过程与资源生态国家重点实验室/防沙治沙教育部工程研究中心, 北京 100875)

摘要: 对于微量沉积物, 利用扫描电镜获得的颗粒图像统计粒度参数是一条有效的途径, 但需要解决被统计颗粒的最小样本量这一基本问题。使用北京市区降尘、中国北方的淡黑钙土和栗钙土 3 种微量样品, 利用 S-4800 型扫描电镜获得的图片, 对颗粒平均粒径、标准差和标准误, 以及偏度和峰态等粒度参数进行了统计分析, 旨在确定不同平均粒径的微量样品的最小统计样本量。结果表明: 对于平均粒径约 25 μm 的降尘样品, 最小样本量为 800; 平均粒径 100 μm 的淡黑钙土, 最小样本量为 1 100; 平均粒径约 180 μm 的栗钙土, 最小样本量为 1 200。

关键词: 扫描电镜; 粒度参数; 最小样本量

文章编号: 1000-694X(2017)05-0843-05

DOI: 10.7522/j.issn.1000-694X.2016.00056

中图分类号: S151.95

文献标志码: A

0 引言

粒度分析在研究沉积物粒度组成、粒径分布、颗粒形状以及判定物质运输方式等方面具有重要作用^[1-3]。颗粒的粒度分析方法很多, 较为常用的有筛分法、沉降法、激光衍射法和扫描电子显微镜法等^[4]。对于微量样品, 例如大气降尘、土壤风蚀物等, 难以用筛分法、沉降法、比重计法等传统方法, 甚至激光衍射法测定颗粒物的粒度组成^[5-6]。使用 S-4800 型高分辨场发射扫描电镜(FESEM)可以获得微量样品颗粒物的高分辨率电子图像, 图像分辨率可达纳米级^[7], 能够有效解决样品量不足问题。扫描电镜法通过选取足够多的视场进行照相, 获得多张照片, 所获照片中能够包含数百乃至数千个颗粒的电子图像。利用颗粒图像分析软件即可分析统计得到这些颗粒的等效投影面积、圆度、平均直径等参数^[8]。然而, 扫描电镜法有一较大缺陷就是颗粒需处于良好的分散状态, 并且需要大量的颗粒图像来进行统计分析, 如何确定颗粒图像的最小样本容量也是扫描电镜面临的主要问题。

确定样本容量是抽样调查理论和实践中普遍关注的一个问题^[9]。当样本容量过小, 估计量方差过大, 统计推断的可信度降低; 当样本量过大时, 工作量会大幅增加, 降低工作效率。扫描电镜法统计颗

粒的粒度参数也存在相同的问题。目前有关最小样本量的研究主要集中在作物田间试验、蚕茧质量和林木分布调查等方面^[10-12]。

本文通过对降尘、淡黑钙土、栗钙土 3 种不同平均粒径的微量样品进行统计分析, 根据不同样本容量的平均粒径、标准差及标准误, 以及粒度分布的偏度和峰态等参数稳定性^[13], 确定不同粒径的样品在扫描电镜实验时所需的最小样本量, 为今后开展微量样品扫描电镜实验提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

选取的 3 种不同平均粒径样品为分别采集自北京市城区大气降尘、吉林省乾安县的淡黑钙土表土(44°49'49"N, 123°32'35"E)、内蒙古自治区新巴尔虎右旗的栗钙土表土(48°28'24"N, 117°11'33"E)。

1.2 实验方法

1.2.1 电镜扫描过程

使用的 S-4800 型高分辨场发射扫描电镜(FESEM)为日本日立公司于 2002 年推出的产品, 工作原理是运用电子束在样品上逐点扫描, 通过收集二次电子等信息, 经数据处理而成像^[14]。首先,

收稿日期: 2016-03-31; 改回日期: 2016-05-23

资助项目: 国家自然科学基金重点项目(41330746)

作者简介: 邱梦如(1991—), 女, 河北廊坊人, 硕士研究生, 主要从事生态建设与灾害防治研究。E-mail: qiumengru1991@126.com

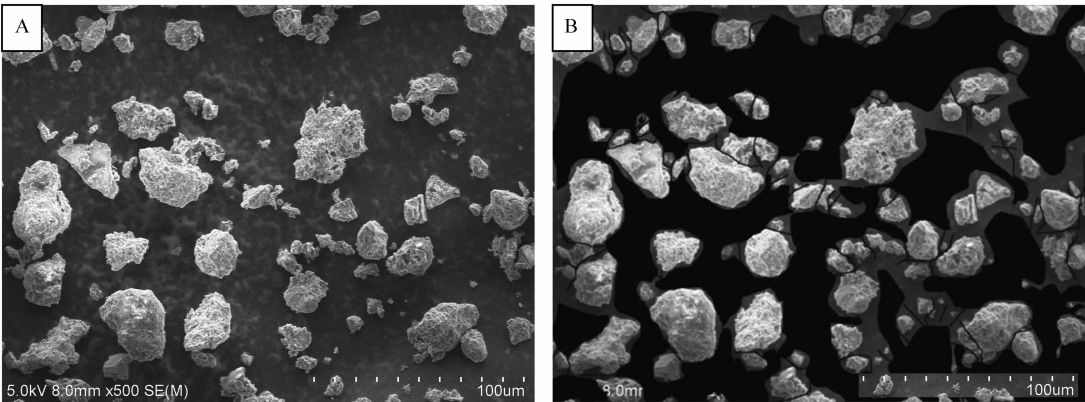
通信作者: 常春平(E-mail: changchunping@126.com); 邹学勇(E-mail: zouxy@bnu.edu.cn)

在操作台上粘好导电胶带,用少许实验样品均匀洒在导电胶带上。样品放好后将操作台固定到样品座上,按操作规程装样品,样品装完后选择 5.0 kV 的观察电压,找到所要观察的样品,点击 H/L 按钮切换到高倍模式,通过调节样品位置,找到所要观察的视场。选好视场后,放大到 500 倍聚焦,使颗粒图像达到最佳状态,然后拍摄电子照片。每个样品拍摄 10 张照片,保存供后期处理。

1.2.2 颗粒图像处理过程

利用颗粒图像处理软件 Image-pro Plus,对扫

描电镜获得的照片中的颗粒图像进行处理。首先设定标尺参数,并与图像上的标尺对比,核准标尺参数;然后进入图像测量模块,调整灰度分布曲线阈值,使颗粒可以最清晰表达。对于形状不能被完全描述出来的颗粒(颗粒间有重叠),需要手动描绘颗粒边界(图 1)。在所有颗粒的边界图形编辑完成后,保存编辑完成的边界线,选择全部统计参数,点击“Measure”按钮,统计全部数据。统计结果输出为 Excel 文件,输出的参数包括颗粒的面积、圆度、平均直径等。



A: 扫描电镜照片; B: 颗粒间有重叠时手动描绘颗粒边界

图 1 颗粒图像

Fig. 1 Particle images

1.2.3 计算方法

统计颗粒参数时,以每 100 个颗粒的数值为取样单位,依次按照 100、200、300、400、500、600、700、800、900、1 000、1 100、1 200、1 300、1 400、1 500 个进行取样,从而构成不同容量的样本。根据统计出的颗粒面积求出当量圆直径,然后计算体积百分比,利用插值法,计算累计体积占 5%、16%、25%、50%、75%、84%、95%时的颗粒粒径值。根据 Folk 等^[15]提出的粒度参数计算方法(公式 1~3),计算各样品不同样本容量的平均粒径(M_z)、偏度(SK)和峰态(K_g)。最后利用统计分析软件 SPSS 计算不同样本容量的标准差、误差条,结合平均粒径、偏度和峰态的变化情况来确定这 3 个不同平均粒径样品的最小样本量。

$$M_z = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{50} + \Phi_{84}}{3} \tag{1}$$

$$SK = \frac{\Phi_{84} + \Phi_{16} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{84} - \Phi_{16})} + \frac{\Phi_{95} + \Phi_5 - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{95} - \Phi_5)} \tag{2}$$

$$K_g = \frac{\Phi_{95} - \Phi_5}{2.44(\Phi_{75} - \Phi_{25})} \tag{3}$$

2 结果与分析

2.1 颗粒平均粒径统计结果稳定性分析

大气降尘的平均粒径 18~27 μm,淡黑钙土的平均粒径 76~105 μm,栗钙土的平均粒径 142~213 μm(图 2)。大气降尘颗粒的统计样本容量在 100~300 时,平均粒径变化较大,由 18 μm 增加到 27 μm;样本容量在 300~600 时,平均粒径变化趋于平缓;样本容量大于 600 时,平均粒径变化基本稳定,维持在 24 μm 左右,说明统计值达到稳定。淡黑钙土的样本容量在 100~400 时,平均粒径变化较大,最小值为 76 μm,最大值为 93 μm;样本容量在 400~1 000 时,平均粒径值逐渐增加至 105 μm;样本容量大于 1 000 后,平均粒径变化基本稳定,说明统计值达到稳定。栗钙土的样本容量在 100~600 时,平均粒径变化很大,从 142 μm 增加到了 213 μm;样本容量在 600~1 200 时,平均粒径值逐渐减小;样本容量大于 1 200 后,平均粒径变化逐渐减小,说明统计值达到稳定。

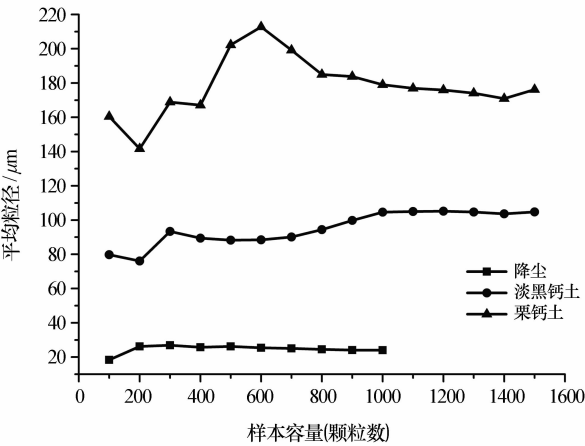


图 2 不同样本量的样品平均粒径的分布
Fig. 2 Distribution of average particle sizes of samples with different sample sizes

标准差是用来反映数据离散程度的指标。统计样本容量在 100~300 时,大气降尘颗粒的标准差的变化较大,由 6.93 增加到 8.34;样本容量达到 400~600 时,标准差的变化趋于平缓;当样本容量在 600 以上时,标准差的变化基本趋于稳定。淡黑钙土的标准差偏大,且变化幅度也较降尘大,说明淡黑钙土的数据离散程度较大。当样本容量在 100~500 时,标准差一直在增加;当样本容量在 500~1 000 时,标准差的变化趋于平缓;而当样本容量达到 1 000 以上时,标准差的变化基本稳定。栗钙土的标准差最大,说明数据离散程度最大。当样本容量在 100~500 时,标准差在 31.80~39.14;当样本容量在 500~1 200 时,标准差基本保持稳定;当样本容量达到 1 200 以上时,标准差有小幅度的增加,这可能与抽样的随机性有关(图 3)。3 个样品颗粒平均粒径的标准差随统计样本量的变化与平均粒径值

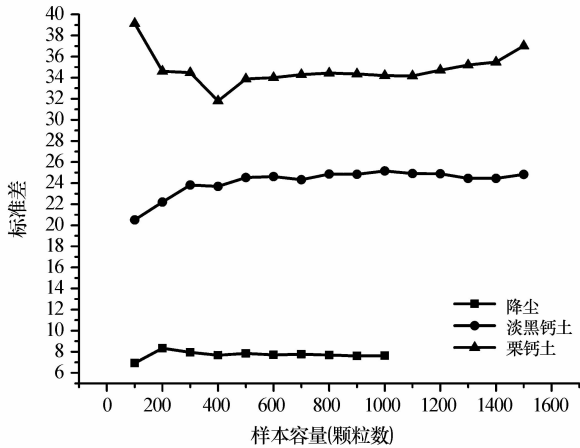


图 3 不同样本量样品平均粒径的标准差分布
Fig. 3 Standard deviation distribution of average particle size of samples with different sample sizes

的变化一致,大气降尘颗粒的统计样本容量在 600 以上时达到稳定,淡黑钙土颗粒的统计样本容量在 1 000 以上时达到稳定,栗钙土颗粒的统计样本容量在 1 200 以上时达到稳定。

标准误代表的是当前样本对总体数据的估计,用误差条来表征数据的分布,可以直观地反映抽取样本的代表性。标准误的计算公式为

$$\sigma_x = (1/\sqrt{n}) \sigma \tag{4}$$

大气降尘、淡黑钙土和栗钙土颗粒平均粒径的标准误随统计样本量的变化与标准差一致(图 4),同样反映了 3 个样品的最小统计样本容量分别为 600、1 000 和 1 200。

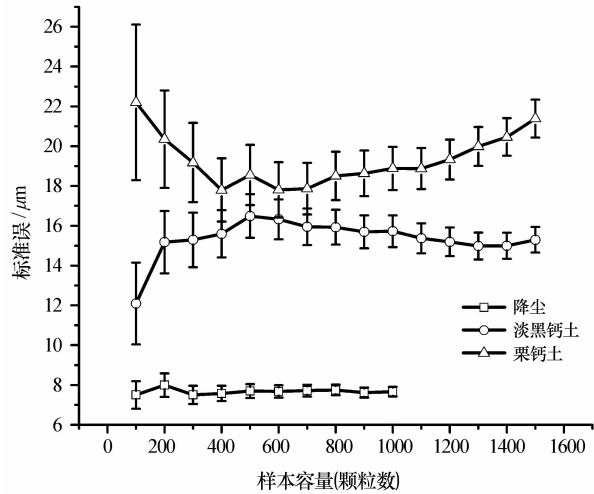


图 4 不同样本量样品平均粒径的标准误分布

Fig. 4 Standard error distribution of the average particle size of samples with different sample sizes

2.2 颗粒粒径分布统计结果稳定性分析

对于不同样本容量统计得到的粒径分布参数,使用峰态和偏度两个指标^[16]。偏度是用来度量频率曲线的不对称程度^[17]。从表 1 可以看出,大气降尘的偏度值分布在-0.37~0.27,样本量为 100 时,偏度值为-0.37,属于极负偏;样本量 200 时,偏度值为 0.33,属于极正偏,说明样本量在 100~200 时,粒度分布很不稳定;样本量在 300~600 时,偏度值在 0.20~0.27,均属于正偏,但仍不稳定;样本量在 700~900 时,偏度值在 0.21~0.22,达到稳定。淡黑钙土的偏度值分布在-0.49~0.21,变化幅度较大。样本量在 100~1 000 时,偏度值极不稳定;样本量大于 1 000 时,偏度值稳定在 0.11 左右。栗钙土的偏度值分布在-0.51~0.34,变化幅度最大。样本量在 100~700 时,偏度值总体上为负值;样本

量 800~1 100 时, 偏度值为正值, 但不稳定; 样本量大于 1 100 时, 偏度值稳定在 0.20 左右。

表 1 不同样本量情况下的偏度值

Table 1 Skewness values under different statistical sample sizes			
样本量/个	降尘	淡黑钙土	栗钙土
100	-0.37	-0.20	-0.16
200	0.33	-0.49	0.34
300	0.25	0.21	-0.06
400	0.27	0.16	-0.05
500	0.20	0.13	-0.31
600	0.24	0.04	-0.51
700	0.21	-0.05	-0.16
800	0.22	0.04	0.15
900	0.21	0.15	0.09
1 000		0.18	0.18
1 100		0.10	0.28
1 200		0.10	0.20
1 300		0.09	0.19
1 400		0.17	0.19
1 500		0.11	0.28

峰态用来度量粒度分布的中部和尾部展形之比, 亦即衡量分布曲线的峰凸程度。大气降尘的样本量为 100~300 时, 峰态值分布在 0.78~0.87, 峰态值不稳定; 样本量在 400~700 时, 峰态值分布在 0.86~0.89, 虽然变化很小, 但与样本量在 800~900 时的峰态值(分别为 0.97 和 0.95)相比略微偏小(表 2)。从大气降尘颗粒的峰态值稳定性看, 最小样本量应 ≥ 800 。淡黑钙土的峰态值分布范围较广, 样本量在 100~1 000 时, 峰态值波动较大, 分布于 0.90~1.53; 样本量为 $\geq 1 100$ 时, 峰态值稳定在 0.98 左右。栗钙土的峰态值主要集中在 0.54~0.78。样本量为 100~400 时, 峰态值较小, 平均仅 0.64; 样本量在 500~1 000 时, 峰态值趋于增大, 平均约 0.70; 样本量 $\geq 1 000$ 时, 峰态值稳定在 0.75 左右。

3 结论

对于平均粒径约 25 μm 的细小且粒度分布比较集中的大气降尘微量样品, 从平均粒径、标准差和标准误的统计稳定性角度, 颗粒统计的最小样本容量 ≥ 600 ; 但是, 从表征颗粒粒径分布的偏度和峰态角度, 颗粒统计的最小样本容量分别 ≥ 700 和 ≥ 800 。因此, 对于大气降尘以及类似的微量样品, 利

表 2 不同样本量情况下的峰态值

Table 2 Kurtosis values under different statistical sample sizes

样本量/个	降尘	淡黑钙土	栗钙土
100	0.79	1.19	0.65
200	0.87	1.53	0.78
300	0.78	1.10	0.54
400	0.89	1.40	0.59
500	0.86	1.07	0.68
600	0.88	1.07	0.67
700	0.87	1.05	0.71
800	0.97	1.06	0.71
900	0.95	1.07	0.72
1 000		0.90	0.73
1 100		0.99	0.74
1 200		0.94	0.76
1 300		0.97	0.73
1 400		1.01	0.77
1 500		0.84	0.73

用扫描电镜统计和计算颗粒的粒度参数时, 最小样本容量 ≥ 800 是合理的。

淡黑钙土微量样品平均粒径在 100 μm 左右, 且粒度分布不均匀, 通过分析平均粒径、标准差和标准误, 以及表征颗粒粒径分布的偏度值, 得到颗粒统计的最小样本容量 $\geq 1 000$; 但是从粒径分布的峰态角度, 颗粒统计的最小样本容量 $\geq 1 100$ 。因此, 对于此类样品在利用扫描电镜统计和计算颗粒的粒度参数时, 最小样本容量 $\geq 1 100$ 。

栗钙土微量样品平均粒径最粗, 约 180 μm , 且粒度分布不均匀, 从平均粒径、标准差和标准误的统计稳定性角度来分析, 颗粒统计的最小样本容量 $\geq 1 200$; 但是, 从表征颗粒粒径分布的偏度和峰态角度, 颗粒统计的最小样本容量分别 $\geq 1 100$ 和 $\geq 1 000$ 。因此, 对于与其类似的微量样品, 在利用扫描电镜统计颗粒粒径分布时, 最小样本容量 $\geq 1 200$ 。

参考文献:

[1] 张超, 陈学刚, 权晓燕, 等. 乌鲁木齐城市土壤粒度特征分析[J]. 水土保持研究, 2015, 22(2): 213—218.

[2] 舒培仙, 牛东风, 李保生, 等. 毛乌素沙地现代沙丘沙的粒度特征及其意义[J]. 中国沙漠, 2016, 36(1): 158—166.

[3] 沈亚萍, 张春来, 李庆, 等. 中国东部沙区表层沉积物粒度特征[J]. 中国沙漠, 2016, 36(1): 150—157.

[4] 吴立敏. 几种常见粒度分析方法的比对研究[J]. 中国计量, 2014(6):105—107.

[5] 陈秀法,冯秀丽,刘冬雁,等. 激光粒度分析与传统粒度分析方法相关对比[J]. 青岛海洋大学学报: 自然科学版, 2002, 32(4):608—614.

[6] 陈新闯,郭建英,董智,等. 乌兰布和沙漠流动沙丘下风向降尘粒度特征[J]. 中国沙漠, 2016, 36(2):295—301.

[7] 李永良. 日立 S-4800 冷场发射扫描电镜的 BSE 功能[J]. 中国现代教育装备, 2007(10):13—15.

[8] 倪寿亮. 粒度分析方法及应用[J]. 广东化工, 2011, 38(2):223—224,227.

[9] 李祥羽. 玉米新品种 DUS 测试中数量性状的适宜样本容量研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(8):150—153.

[10] 金文林,张爱武. 几种作物田间试验样本平均数估测的样本容量研究[J]. 北京农学院学报, 1993, 8(2):32—40.

[11] 徐海,惠刚盈,胡艳波,等. 天然红松阔叶林林木分布格局研究的最小样本量[J]. 林业科学研究, 2007, 20(2):160—164.

[12] 梁海丽,黄其林,徐世清,等. 家蚕蛾区茧质调查最适样本容量的研究[J]. 中国蚕业, 2008(4):21—23.

[13] 唐丽,董玉祥. 华南海岸现代风成沙与海滩沙的粒度特征差异[J]. 中国沙漠, 2015, 35(1):14—23.

[14] 翁寿松. 日立的场发射扫描电镜[J]. 电子工业专用设备, 1993(1):30—33.

[15] Folk R L, Ward W C. A study in the significance of grain size parameter[J]. Journal of Petrology, 1957, 27:3—26.

[16] Zhu B Q, Yu J J, Rioual P, et al. Particle size variation of aeolian dune deposits in the lower reaches of the Heihe River basin, China[J]. Sedimentary Geology, 2014, 301:54—69.

[17] 金秉福. 粒度分析中偏度系数的影响因素及其意义[J]. 海洋科学, 2012, 36(2):129—135.

Minimum Sample size for Statistic of Grain Size Parameters by
Field Emission Scanning Electron Microscope

Qiu Mengru¹, Li Huiru², Wang Ruxing², Li Jifeng², Zou Xueyong², Kang Liqiang², Chang Chunping¹
(1.College of Resources and Environment Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China; 2.State Key Laboratory of Earth Surface Processes and Resource Ecology/MOE Engineering Research Center of Desertification and Blown-sand Control, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: It is an effective way for micro-samples of sediments to derive the grain size parameters by suing field emission scanning electron microscope (FESEM), but the key issue of the minimum sample size needs to be solved. The three micro-samples were used, which were dustfall collected in Beijing, light chernozem soil and chestnut soil collected in the northern China respectively; besides, the parameters of mean particle size, standard deviation and standard error, skewness and kurtosis were used as a basis for evaluation. The aim of this study was to use particle images obtained by FESEM to determine the minimum sample size of different mean particle size of micro-samples. The results showed that the minimum sample size of the dust-fall with the mean particle size about 25 μm was 800 particles, the minimum sample size of the light chernozem with the mean particle size about 100 μm was 1 100 particles, and the minimum sample size of the chestnut with the mean particle size about 180 μm was 1 200 particles.

Key words: field emission scanning electron microscope; grain size parameter; minimum sample size