

小角弹性光散射粒径测量技术与准确性验证

孙 晗¹ Grazia Lamanna² Bernhard Weigand²

(¹北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124
²Institute of Aerospace thermodynamics, University of Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Germany)

摘要 改变了用中心有孔的环形光电元件接收前向散射光的传统做法,选择采用高灵敏度、低噪声、高分辨率带冷却的 CCD 采集散射光。采用光导纤维使透射光导出光轴,从 CCD 采集到的图像得到光强随散射角变化的分布曲线,用米氏散射程序反算出粒径分布;采用 CCD 为接收设备提高了测量系统的灵敏度和角度分辨率,使测量稀薄液雾或悬浊液的粒径分布成为可能。尽管激光散射粒径测量方法从测量原理上看更加准确,但此测量技术不是利用颗粒的放大成像确定粒径,不直观,通常需要验证激光粒径测量结果的准确性,常采用经其他光学方法测量过的标准粒子验证。提出了一种非光学的准确性验证方法,即利用单分散液滴串发生器产生的大小可控的等直径、等间距液滴串来验证小角弹性光散射粒径测量系统的准确性。

关键词 物理光学;小角弹性光散射;单分散液滴发生器;粒径

中图分类号 O436.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0308004

Measurement Technique and Verification of Accuracy for Particle Sizing by Low Angle Elastic Light Scattering

Sun Han¹ Grazia Lamanna² Bernhard Weigand²

(¹College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)
²Institute of Aerospace Thermodynamics, University of Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Germany)

Abstract Instead of using the traditional detectors made of a series of concentric annular rings with a small aperture in the center, a high sensitivity, low noise, high resolution and cooled CCD is employed to detect the scattering pattern. An optical fiber is placed in the focal point of the receiver lens to make the transmitted light away from the optical axis. The image of scattering pattern recorded by CCD can be processed to get the curves of light intensity distribution with the scattering angle. Further, the particle size distribution can be calculated by Mie scattering code with inversion technique. It is possible to measure very diluted dispersions or fogs with CCD based low angle elastic light scattering measurement system due to its high sensitivity, high angular resolution. Although low angle elastic light scattering seems a more accurate method for its measurement principle, it is not an intuitive method. Normally the accuracy of laser particle sizing is verified by standard particles which are measured by other optical methods. A non-optical method is suggested. A mono-disperse droplet generator is used to produce a chain of droplets with same size, same droplet spacing to verify the laser scattering droplet sizing results.

Key words physical optics; low angle elastic light scattering; mono-disperse droplet generator; particle sizing

OCIS codes 290.2558; 120.4640; 120.5820

1 引 言

弹性光散射法可实现微粒、微囊、液滴等的激光粒径测量。激光照射到液滴串上,散射角从 $0^\circ \sim 180^\circ$ 都可以观测到环形衍射环或者或疏或密的干涉条纹,液滴大小与不同散射角的散射光强分布关系

可用米氏散射理论计算出来^[1,2]。理论上在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 散射角范围记录散射光强都可反算出液滴大小。Konig 等^[3]观测散射角 $31^\circ \sim 35^\circ$ 的光强分布确定了液滴大小。黄惠杰等^[4,5]将 CCD 置于 90° , 测量尘埃和液滴的大小。Tarcea 等^[6]通过测量散射

收稿日期: 2012-11-07; 收到修改稿日期: 2012-11-28

作者简介: 孙 晗(1969—),女,博士,讲师,主要从事光学测量技术在能源领域应用等方面的研究。

E-mail: han.sun@bjut.edu.cn

角 $60^\circ \sim 120^\circ$ 的光强, 确定微囊的大小。随着光散射法测量技术的发展, 目前除可测量粒子间间距较大的球形粒子, 也可测量不同分形结构的凝聚粒子^[7], 也有人研究利用散射技术测量表面的纳米微球体缺陷^[8]。

小角弹性光散射法 (LAELS) 是通过探测散射角小于 10° 的散射光强分布, 反算粒径大小的方法。采用小角弹性光散射法是因为散射光在这个区域光强大于其他区域。通常准直单色平行光入射到含有颗粒或液滴的测量区后, 一部分光不改变方向发生透射, 一部分光发生散射。透射的平行光穿过测量区后被接收透镜聚焦在焦点, 同时散射光经同一接收透镜聚焦后形成同心衍射环, 如果用中心有孔的几十个同心环形光电元件来接收衍射环, 再由各环带上光强随衍射角的分布反算出颗粒分布, 这正是很多商用激光粒径仪所采用的测量方法。接收装置中心的圆孔是为了使透射光从光轴导出, 使环形的光电元件只接收散射光。反算粒径分布的程序早期多是基于夫琅禾费衍射原理。但基于夫琅禾费衍射原理的激光粒径仪只适合测量较大的颗粒^[9]。目前反算程序多采用基于电磁理论、适用于广泛粒径范围的圆形颗粒或液滴、经严格导出的米氏解^[10]。随着高分辨率、低噪声、高灵敏度的 CCD 相机的出现, 近些年, 开始出现用 CCD 相机代替环带型光电元件的基于小角弹性光散射的测量技术, 典型的例子如 Ferri^[11] 提出的测量方案。由于 CCD 相机中央不可能开孔, 因此采用了削成 45° 并打磨好的极小平面镜尖端, 置于接收透镜后的聚焦点处, 以使透射光经镜面反射导出光轴, 焦点处形成的衍射环采用近距摄影镜头将衍射环成像在 CCD 上, 采用的 CCD 为不带冷却的普通 CCD 相机。Ferri 所用的光学测量系统的主要缺点是小平面镜虽然能将透射光反射出光轴, 但在 CCD 上衍射环的中心零级衍射斑处留下较大的阴影区, 而这个区域是重要的光强分布信息区。本文改进了 Ferri 的测量系统将小平面镜用光导纤维代替, 从而减小了阴影区的面积。图像采集采用了带冷却的 12 位的 CCD, 由于 CCD 在较低的工作温度下, 噪声大大降低, CCD 的动态范围提高, 从而大大提高了测量系统的测量能力^[12]。通常验证小角弹性光散射的方法可采用在石英基底上加工出标准尺寸的铬点, 或采用经透射电子显微镜 (TEM) 测量过的聚苯乙烯球水溶液来验证散射粒径测量系统的准确性^[11]。本文提出一种用单分散液滴发生器产生大小可控的液滴串方法来验证基于

小角弹性光散射法的激光粒径测量系统。

2 用单分散液滴串验证小角弹性光散射粒径测量系统的准确性

2.1 单分散液滴串获得

依据 Rayleigh^[13] 的研究结果, 对射流沿轴线施加周期性的扰动, 只要扰动波长大于 πD_{jet} , D_{jet} 为射流的直径, 射流都会断裂为液滴。因此用高压气体 (氮气) 引入供液容器内液体的上方, 并保持一恒定压力, 使液体经滤网过滤后, 流入液滴发生器, 流经发生器内的细管, 从发生器末端的小孔流出, 如果用频率发生器发出一定频率的电信号加在发生器上方的压电陶瓷上, 则射流会断裂为液滴, 在合适的频率下, 可以得到一串大小相等间距相等的单分散液滴串。液滴发生器产生的液滴的大小与发生器末端的铂金片中心的小孔直径 D_{ori} 、供液容器上方与发生器出口外压差 ΔP 、频率发生器发出的频率 f 有关。图 1 给出了不同实验条件下得到的液滴半径。可以看出小孔直径 r_{ori} 为 $29 \mu\text{m}$ 时, 液滴发生器产生的液滴直径在 $50 \sim 95 \mu\text{m}$ 之间。可见产生的液滴直径通常介于孔径的 $2 \sim 3$ 倍之间。若希望产生更小的液滴, 需要使用更小的孔, 反之若希望产生更大的液滴, 需要使用更大的孔。在相同的频率下, 压差 ΔP 越大, 产生的液滴越大, 液滴的流速也越大。

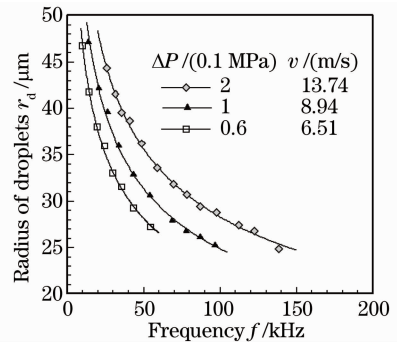


图 1 不同驱动压力下, 液滴半径随频率的变化 ($D_{\text{ori}} = D_{\text{jet}} = 29 \mu\text{m}$, $P_{\text{amb}} = 0.1 \text{ MPa}$, $T_d = T_{\text{amb}} = 298 \text{ K}$)

Fig. 1 Droplet radius as a function of the excitation frequency for different driving pressure ($D_{\text{ori}} = D_{\text{jet}} = 29 \mu\text{m}$, $P_{\text{amb}} = 0.1 \text{ MPa}$, $T_d = T_{\text{amb}} = 298 \text{ K}$)

注意到液滴发生器只有发出合适频率的情况下, 才能得到粒径相同的单分散等距液滴串, 由于液滴大小为微米量级, 肉眼难以分辨是否产生了单分散液滴串, 需要搭建阴影法可视化光学系统。一边监视着放大的液滴串阴影图像, 一边调节频率发生器的频率直到得到单分散液滴串, 阴影法得到的典

型阴影图像如图 2 所示。

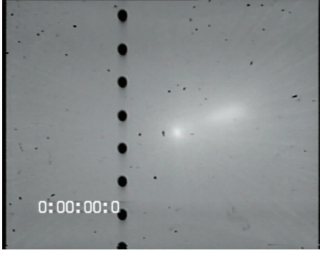


图 2 阴影法接收到的单分散液滴串的典型阴影图像
Fig. 2 Typical shadow image of the mono-disperse droplet chain

2.2 单分散液滴串液滴大小的计算

由于研究所用的液滴发生器,液滴产生机理为,通过用适当频率的电信号作用在液滴发生器上方的压电陶瓷上,从而对液滴发生器内部的液柱施加周期性的机械干扰,使液柱碎裂为液滴:

$$v_{\text{jet}} = \frac{4}{3}\pi r_d^3 f = \pi r_{\text{jet}}^2 v_{\text{jet}} = \pi r_{\text{ori}}^2 v_{\text{jet}}, \quad (1)$$

$$r_d = \sqrt{\frac{3V_{\text{jet}}}{4\pi f}}, \quad (2)$$

$$v_{\text{jet}} = \frac{V_{\text{jet}}}{\pi r_{\text{ori}}^2}, \quad (3)$$

式中 V_{jet} 为液滴发生器的体积流量, v_{jet} 为射流液滴串的速度, r_{ori} 为液滴发生器出口铂金片针孔的小孔

半径, r_d 为产生的液滴半径。 v_{jet} 可以在得到单分散液滴串后,在液滴发生器出口用量筒和秒表测量出单位时间的液体流量,由于液滴极小,接足够长时间、足够量的液体后,可以用(2)式较精确地计算出液滴的大小,用(3)式可计算出液滴的流速。

2.3 基于小角弹性光散射测量原理的粒径测量系统

如图 3 所示,2 mW 的 He-Ne 激光器发出红色偏振光,激光经过 L1 和 L2 组成的透镜组,成为直径为 3 mm 的准直平行光束,入射到测量区,入射光遇到液滴,发生散射和透射。在测量区的后面用一个接收透镜 L3,将透射的平行光束聚焦到 L3 的后部焦点上,同时散射光也聚焦在 L3 焦点所在的焦面上,形成以焦点为中心的衍射环,为了得到衍射环的光强信息,在 L3 的焦点处用光导纤维将聚焦后的透射光点导出光轴,在 L3 的后面,镜头 L4 把 L3 的焦面处形成的衍射环成像在 CCD 上。1/2 波片和 Glan-Thompson 棱镜配合使用可调节入射光的光强,使 CCD 接收的图像在不饱和的情况下尽量调大入射光的光强,以保证 CCD 工作在线性区内。关于此系统的各光学元件参数、元件间距离、测量原理,图像数据的处理过程,放大率的标定、仪器实验等详细内容参见文献[12]。

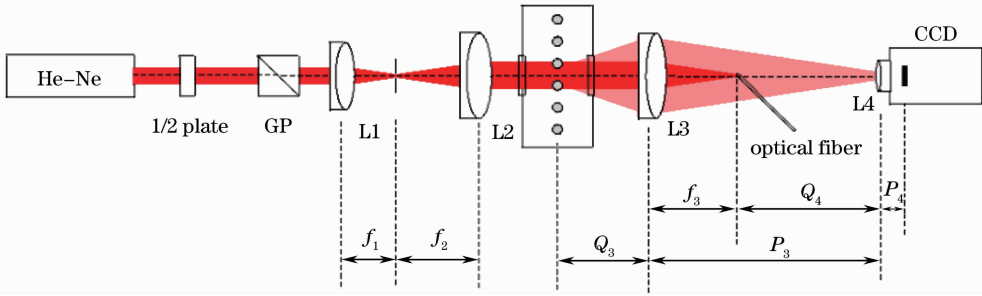


图 3 基于小角弹性光散射测量原理的粒径测量系统
Fig. 3 Optical setup based on LAELS

典型的单分散液滴串的衍射图像见图 4。光导纤维在采集图像上形成的阴影较小,得到中心亮斑的大量光信息,用于反算粒径分布,提高测量准确度。散射光波矢 \mathbf{q} , 为入射光波矢 \mathbf{k}_0 与颗粒或液滴沿探测器方向传播的散射光波矢 \mathbf{k} 之差,可表示为

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \quad (4)$$

对于弹性散射,散射光波长等于入射光波长,因此的 q 模 q 可写为散射角 θ 的函数,通常用 q 来代替 θ 来表示衍射光强的分布, q 与 θ 的关系可表示为^[11,14]

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (5)$$

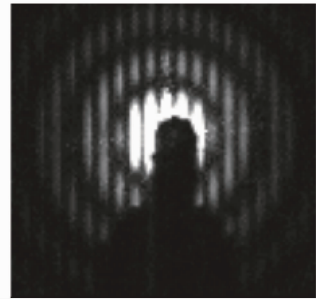


图 4 典型的单分散液滴串的衍射图像
Fig. 4 Typical diffraction pattern produced by a mono-disperse droplet chain

式中 n 为液滴的折射率, λ 为入射光在真空中的波长。由于图 4 的光学测量系统用透镜 L4 将 L3 焦点处形成的衍射环聚焦在 CCD 上, 因此, 根据 CCD 上距光轴 r 的像素点和散射角形成一一对应的关系, 则

$$r = \left(\frac{f_3}{M}\right) \tan \theta, \quad (6)$$

式中放大率 $M = \frac{Q_4}{P_4}$, 根据(6)式可得

$$\theta = \arctan\left(\frac{rM}{f_3}\right), \quad (7)$$

利用(7)式和(5)式可得到

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \left[\frac{\arctan\left(\frac{rM}{f_3}\right)}{2} \right]. \quad (8)$$

从(8)式可以看到 q 和 CCD 上的半径为 r 的圆环是一一对应的。通过对半径为 r 的整个圆环取光强的平均值, 得到 $I_{\text{exp}}(\theta)$ 或 $I_{\text{exp}}(q)$, 如果液滴间距离足够大, 为非相互作用的液滴, 则

$$I_{\text{exp}}(q) = \int \frac{I_{\text{Mie}}(q, r_d)}{m_d} W(r_d) dr_d, \quad (9)$$

式中 $I_{\text{Mie}}(q, r_d)$ 为一个半径为 r_d 的液滴在散射角为 θ , 对应波矢振幅为 q 处所发出的散射光的强度, $W(r_d)$ 为表示为未知液滴的质量分布, $W(r_d)dr_d$ 为液滴半径位于 r_d 和 $r_d + dr_d$ 间的液滴的总质量, $\frac{W(r_d)dr_d}{m_d}$ 为半径位于 r_d 和 $r_d + dr_d$ 间的液滴的个数, $\int \frac{I_{\text{Mie}}(q, r_d)}{m_d} W(r_d)dr_d$ 为测量区所有液滴在散射角为 θ , 对应波矢振幅为 q 处的总的散射光强。

根据采集到的小角前向散射光形成的衍射环图像的灰度分布, 经处理软件分析得到光强分布 $I(q)$ 随波矢的模 q (q 为散射角 θ 的函数) 变化的曲线, 采用米氏散射反算程序, 同时得到粒径的分布及根据米氏理论重建的粒径分布对应的光强分布, 如图 5、6 所示。与实验测量得到的光强分布随波矢的变化曲线相比较, 可清楚地看到上述二曲线重合得相当好, 见图 6。这里的米氏散射反算方法采用了 Ferri^[15] 所提出的 Modified Chahine 算法。

从图 6 可以看到用 CCD 采集到的第 9 个波峰光强度值, 这是非常微弱的光, 对于传统的环形光电元件是不可能测量出的光信息。这是 CCD 高灵敏度的表现, 也是本测量方法的优势。因此用此测量方法有可能在工业领域测量非常稀薄的悬浊液中的颗粒粒径分布。另外环形光电元件的每个环形大小是固定的, 而用 CCD 作为接收设备, 可以在后处理

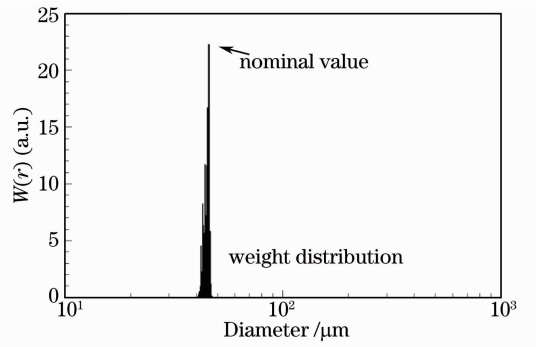


图 5 根据实验得到的液滴散射光强分布反算出的液滴粒径分布

Fig. 5 Droplet size distribution expressed as weight distribution

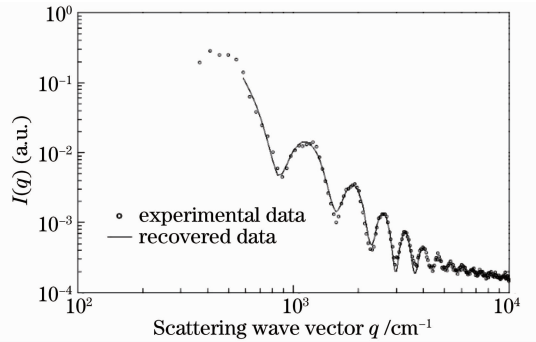


图 6 比较实验获得的光强分布与基于米氏散射反算出的液滴粒径分布计算出的光强分布

Fig. 6 Comparison of scattered intensities from experiment and from the recovered data based on Mie scattering

程序中自由划分环带的大小, 最小环带的宽度可达一个像素的大小, 大大提高测量系统的角度分辨率。

2.4 用单分散液滴发生器验证小角弹性光散射粒径测量系统的准确性

用阴影法监视单分散液滴发生器产生大小相等、等间距的液滴串, 用 2.2 节介绍的方法及(2)式计算出液滴大小, 同时用 2.3 节介绍的小角弹性光散射测量系统测量出液滴的大小, 两种测量方法测量结果的比较见图 7。

可见小角弹性光散射的测量结果和根据液滴发生器工作原理计算出的液滴大小重合得相当好, 因此可以验证采用基于小角弹性光散射的测量系统可以准确地测量微米级液滴的大小。文中所采用的验证小角弹性光散射测量系统的方法没有采用经其他光学测量手段测量的标准粒子, 而是采用单分散液滴发生器产生的可控大小的液滴来验证, 液滴的大小依据液滴发生器的工作原理, 利用液滴发生器的体积流量和激励频率计算出来。这种验证方法是光

学验证方法的很好补充。

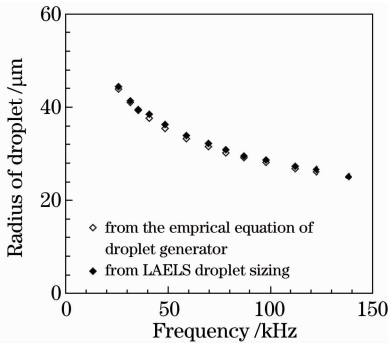


图7 小角弹性光散射测量结果与根据液滴发生器原理计算出的液滴大小的比较

Fig. 7 Comparison between the results from LAELS droplet sizing and the empirical equation of the droplet generator

3 结 论

1) 单分散液滴串发生器能产生大小相等、间距相等、大小可控的一串液滴。液滴的大小可用液滴发生器的质量流量和激励频率计算出来。

2) 用高灵敏度、低噪声、高分辨率的 CCD 作为基于小角弹性光散射原理的粒径测量系统的接收装置可提高测量系统的灵敏度、角度分辨率,可使此系统测量非常稀薄的悬浊液等。

3) 用光导纤维导出透射光,由于光导纤维很细在 CCD 上留下的阴影区很小,可得到中心光斑的大量光信息,使反算的粒径分布更准确。

4) 小角弹性光散射粒径测量系统的测量结果与基于液滴发生器原理的测量结果一致,证明本实验所搭建的基于小角弹性光散射原理的粒径测量系统测量结果准确可靠。

5) 用单分散液滴发生器来验证小角弹性光散射粒径测量系统的测量结果,避免了标准粒子有使用寿命等限制,用光学方法以外的方法来验证是光学验证方法的很好补充。

参 考 文 献

1 L. F. Widmann, E. J. Davis. Evaporation of multicomponent droplets[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1997, **27**(2): 243~254

2 A. Frohn, N. Roth. Dynamics of Droplets[M]. New York: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2000

3 G. Konig, K. Anders, A. Frohn. A new light-scattering technique to measure the diameter of periodically generated moving droplets[J]. *J. Aerosol Sci.*, 1986, **17**(2): 157~167

4 Huang Huijie, Zhao Yongkai, Ren Bingqiang. Aerosol particle measurement by laser diode light scattering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **29**(12): 1118~1121

黄惠杰, 赵永凯, 任冰强 等. 尘埃粒子的半导体激光散射测量 [J]. *中国激光*, 2002, **29**(12): 1118~1121

5 R. Ragucci, A. Cavaliere, P. Massoli. Drop sizing by laser light scattering exploiting intensity angular oscillation in the Mie regime[J]. 1990, **7**(4): 221~225

6 Nicolae Tarcea. Light as a Universal Tool: Microcapsule Sizing by Elastic Light Scattering and Mineral Investigation by in situ Raman Spectroscopy [M/OL]. [2013-1-17]. http://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/volltexte/2004/938/pdf/Dissertation_NicolaeTarcea.pdf

7 Wang Hongxia, Ma Jin, Song Zaibiao *et al.*. Light scattering properties of fractal aggregates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(3): 0329001

王洪霞, 马 进, 宋仔标 等. 分形凝聚粒子的光散射特性研究 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(3): 0329001

8 Gong Lei, Wu Zhensen. Analysis of light scattering about slightly non-spherical nanoparticles on wafers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0110001

巩 蕾, 吴振森. 基片表面微球体纳米级缺陷的光散射分析 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0110001

9 Shen Jianqi, Cai Xiaoshu, Wang Naining. The influence of the inputted refractive index of the small-angle forward scattering laser particle sizer [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **26**(4): 312~316

沈建琪, 蔡小舒, 王乃宁. 小角前向散射激光测粒仪中折射率对测量结果的影响 [J]. *中国激光*, 1999, **26**(4): 312~316

10 H. C. Van de Hulst. Light Scattering by Small Particles[M]. New York: Dover Publications, 1981

11 Fabio Ferri. Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering[J]. *Scientific Instruments*, 1997, **68**(6): 2266~2273

12 G. Lamanna, H. Sun, B. Weigand *et al.*. Measurement of droplet vaporisation by means of light scattering[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, **261**(1-3): 153~161

13 Lord Rayleigh. On the instability of jets[J]. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 1878, **10**: 4~13

14 B. J. Berne, R. Pecora. Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics[M]. Canada: General Publishing Company, 2000

15 Fabio Ferri, Gabriella Righini, Enrico Paganini. Inversion of low-angle elastic light scattering data with a new method devised by modification of the Chahine algorithm[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(30): 7539~7550

栏目编辑:何卓铭