

激光与光电子学进展

理想激光粒度仪及其测量下限与分辨力

谢群^{1,2}, 张福根³, 吕且妮^{1,2*}

¹天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072;

²光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072;

³珠海真理光学仪器有限公司, 广东 珠海 519085

摘要 激光粒度仪是基于静态光散射原理测量颗粒粒径的一类光学仪器。为了研究激光粒度仪的测量下限和分辨力, 定义了能测量 $0\sim\pi$ 范围内散射光的激光粒度仪理想光学模型, 并基于采样定律研究了理想模型下的最优探测器密度系数。实验结果表明, 在散射光能分布丢失的容忍极限为 0.1% 时, 理想模型的最优探测器密度系数为 1.0905。在 0.5% 的噪声强度下, 理想模型的测量下限为 40 nm, 对粒径为 100、200、300 nm 颗粒的分辨力分别为 50.5%、67.3%、75.0%。用搭建的理想模型实验装置对聚苯乙烯标准微球进行了测量, 结果表明, 该实验装置的测量下限可达 50 nm, 对粒径为 100、200、300 nm 颗粒的分辨力分别为 50.0%、55.7%、75.0%。

关键词 散射; 激光粒度仪; 探测器密度系数; 测量下限; 分辨力

中图分类号 O436.2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1329001

Ideal Laser Particle Size Analyzer and Its Lower Limit of Measurement and Resolving Power

Xie Qun^{1,2}, Zhang Fugen³, Lü Qieni^{1,2*}

¹School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

²Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technology of Ministry of Education, Tianjin 300072, China;

³Zhuhai Linkoptik Instruments Co., Ltd., Zhuhai 519085, Guangdong, China

Abstract Laser particle size analyzer is an instrument based on the principle of static light scattering used to measure particle size. Herein, an ideal optical model of the laser particle size analyzer, which can measure scattered light in the range of $0\sim\pi$, is proposed and its lower limit of measurement and resolving power are studied. Moreover, the optimal detector density coefficient of the ideal model based on the sampling law is discussed. Experimental results show that when the tolerance limit of scattered light energy distribution loss is 0.1%, the optimal detector density coefficient of the ideal model is 1.0905. When the noise intensity is 0.5%, the lower limit of measurement of the ideal model is 40 nm, and the resolving power for particles with the sizes of 100, 200, and 300 nm is 50.5%, 67.3%, and 75.0%, respectively. Conversely, when the ideal model is used to measure standard polystyrene microspheres, the lower limit of measurement can reach 50 nm, and the resolving power of particles with the sizes of 100, 200, and 300 nm is 50.0%, 55.7%, and 75.0%, respectively.

Key words scattering; laser particle size analyzer; detector density coefficient; lower limit of measurement; resolving power

1 引言

颗粒与环境、制药、磨料、原油开采等行业有着密切联系, 而粒径是颗粒的重要参数, 已有的粒径测量方法包括静态光散射法、多波长消光法结合图像法^[1]、可见光谱法^[2]、浊度法^[3]等。激光粒度仪是利用静态光散

射原理测量粒度分布的仪器, 具有测量速度快、测量精度高、可测粒径动态范围大等优点^[4-7]。但激光粒度仪在工作原理和实现手段上还需继续完善。如: 透明颗粒中爱里斑反常变化现象 (ACAD) 的存在, 导致散射光能的角度分布与散射颗粒的粒度分布之间不再是一一对应关系, 当被测颗粒的粒度分布处在反常区时, 传

收稿日期: 2021-06-28; 修回日期: 2021-08-09; 录用日期: 2021-08-13

通信作者: *qienil@tju.edu.cn

统反演算法会给出错误的粒度分布结果^[8];随着被测颗粒粒径的减小,散射光的角度分布范围越来越大,需要测量仪器收集更大角度的散射光。为了突破傅里叶透镜孔径的限制,人们提出了逆傅里叶变换光学系统^[9]以及双镜头技术;为了突破测量池窗口全反射的限制,人们提出了双/三光源斜入射技术、梯形窗口玻璃技术^[10]、环形样品池^[11]等。

目前,激光粒度仪还不能被认为是一种完善的粒度测量仪器。测量下限和分辨力是激光粒度仪的重要技术指标,也是实际应用以及国际标准 ISO 13320^[12]中经常关注的指标,但如何定义激光粒度仪的测量下限和分辨力以及如何测量和验证这两个指标的实际值迄今都没有公开报道的严谨说法。因此,本文尝试在最理想的条件下探讨激光粒度仪的测量下限和分辨力。首先,构建了激光粒度仪的理想光学模型,即在该模型中能获取任意大小的球形颗粒全范围(0~π)散射光分布的完整信息。然后,研究该模型的测量下限和分辨力。但目前商品化的激光粒度仪与理想模型相比还存在一定差距,其性能也难以达到理想模型的极限水平。本研究结果对激光粒度仪的改进以及性能评价都具有参考意义,为研究者和相关厂商了解理想激光粒度仪的极限性能及其与实际仪器的差距提供了理论依据。

2 激光粒度仪的理想光学模型

光学上的理想激光粒度仪能测量颗粒在 0~π 区域内的散射光能分布,无散射光测量盲区,无明显的散射光分布信息遗漏。而实际探讨激光粒度仪器时只能用分立角度位置(探测单元的角度位置)上的散射光能分布代替纯理论的连续光能(光强)分布,因此,需要讨论探测单元的位置排布问题。

2.1 光电探测单元的角度排布规律

激光粒度仪可测量十分之一波长到数千倍波长的粒径。当粒径相对于光波长足够大时,散射光能主要集中在前向小角度范围内。散射光强的分布可用夫琅禾费衍射理论近似描述。当仪器的探测单元面积正比于探测角时,直径为 D 的颗粒散射光能分布主峰峰值位于 $X = \pi m_1 D \sin \theta / \lambda = 1.357$ ^[13] 处。其中, θ 为散射角, m_1 为颗粒悬浮介质的折射率, λ 为真空中的光波长。当 $\theta \ll 1$ 时,有 $\sin \theta \approx \theta$, X 可表示为

$$X \approx \pi m_1 D \theta / \lambda \approx 1.357, \quad (1)$$

式(1)也可表示为

$$\theta \approx C/D, \quad (2)$$

式中, $C = 1.357\lambda / (\pi m_1)$ 为与粒径无关的常数。可以发现,散射光能分布的主峰位置与粒径近似成反比。在激光粒度分析仪中,公认的粒径分段方式是等比分段,代表粒径对应的光能分布主峰峰值角度也是等比变化的。由于散射光能分布的主峰包含了主要散射光

能和粒径的特征信息,对于粒径远大于光波长的颗粒散射光分布来说,探测单元的中心角度按等比规律排列是最合理的。

当粒径远小于光波长时,夫琅禾费衍射理论不再适用,且实验讨论的激光粒度仪需要面对各种折射率、各种粒径的颗粒,而固定排布的探测单元难以满足该要求。由 Mie 散射理论可知,散射光能主峰峰值位置与粒径的关系不仅与粒径有关,还与颗粒的(复)折射率有关。但随着粒径的减小,散射光强随角度的变化速度减慢趋势不变。随着粒径的减小,散射光强分布逐步向大角度方向扩展,因此,探测单元的排布可随散射角增大而逐渐稀疏。同时,在大角度上沿袭小角度的做法,将探测单元按等比规律设置,即在全散射角范围内,探测单元都按等比规律排布。研究表明,这种探测单元的排布方式不会造成细颗粒散射光能分布信息细节的丢失,也验证了这种排布方式的合理性。此外,相邻探测单元中心角的比值,即密度系数的选取,参照经典筛分法粒度测量中筛孔的大小分级密度^[14],以 $\sqrt{2}$ 、 $\sqrt[4]{2}$... 作为密度系数 γ 。 γ 越大,表明探测器的密度越低。

2.2 散射光能分布及其功率谱

为对颗粒散射光能分布进行频谱分析,按照平均散射角度等比增长的原则设计了一组探测器,密度系数 γ 取 $\sqrt[4]{2} \approx 1.0109$ 。此时,探测器密度足够高,计算得到的光能分布可代表连续分布的原始信号。探测器的角度(平均值)从 $3.491 \times 10^{-4} \sim 3.117$ 范围内取 840 个采样点。第 1 个单元的平均散射角度 $\bar{\theta}_1 = 3.491 \times 10^{-4}$, 第 k 个单元的平均散射角度 $\bar{\theta}_k = \bar{\theta}_1 \gamma^{k-1}$ 。图 1 为第 k 个光电探测单元在散射光场中的位置,其中,入射光沿 Z 轴方向传播,照射到位于坐标系原点 O 上的颗粒,然后发生散射。第 k 个探测单元到颗粒的距离为 R , 其内外径对应的散射角度分别为 θ_{k-1} 和 θ_k , 张角大小为 $\Delta\varphi_k$ 。

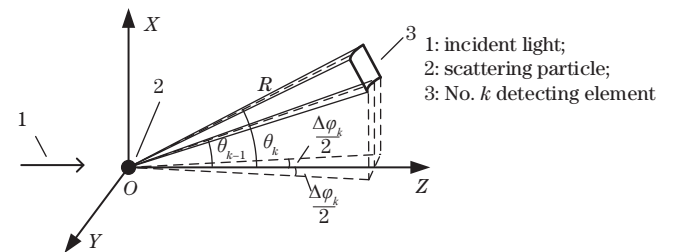


图 1 光电探测单元在散射光场中的位置
Fig. 1 Position of the photoelectric detection unit in the scattering light field

第 k 个单元测量的单位体积颗粒散射光能可表示为

$$S(D, k, m) = \Delta\varphi_k \frac{6}{\pi D^3} R^2 \int_{\theta_{k-1}}^{\theta_k} i(D, \theta, m) \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

式中, $i(D, \theta, m)$ 为散射光强分布函数, 颗粒相对于悬浮介质的折射率 $m = m_2/m_1$, 颗粒折射率 $m_2 = 1.596$, 悬浮介质的折射率 $m_1 = 1.33$, $6/(\pi D^3)$ 为单位体积的颗粒数。为使不同粒径的颗粒参与粒度分布反演时的光能权重相当, 通过调节 $\Delta\varphi_k$ 的大小使探测单元面积与平均散射角 $\bar{\theta}_k$ 成正比。但当散射角很大时, 实际探测器单元面积达不到理论要求, 此时, 需要在数据处理时给实际面积乘上一个系数。第 1 个探测器单元的扇形张角 $\Delta\varphi_1 = \pi$, 之后, 各探测器单元的扇形张角等比递减。

设入射光为线偏振光, 其偏振方向垂直于散射面。散射光能分布 $S(D, k)$ 可根据式(3)计算。对散射光能分布进行离散余弦变换^[15], 得到功率谱

$$P(D, l) = \left| \frac{1}{\sqrt{K}} \sum_{k=0}^{K-1} S(D, k) \right|^2, \quad l=0, \quad (4)$$

$$P(D, l) = \left| \sqrt{\frac{2}{K}} \sum_{k=0}^{K-1} S(D, k) \cos \frac{(2k+1)l\pi}{2K} \right|^2, \quad l=1, \dots, K-1, \quad (5)$$

式中, 探测器数目 $K = 840$, l 为余弦函数序号: 当 $l = 0$ 时, 根据式(4)计算功率谱; 当 $l > 0$ 时, 根据式(5)计算功率谱。探测器阵列测量的对数角度范围为 $-7.960 \sim 1.137$, 宽度为 9.097。由于在对数坐标上等间隔均匀采样, 其采样频率为 $(840-1)/9.097 \approx 92.228$, 对应的最高信号频率为 $92.228/2 \approx 46.114$ 。信号的频率分辨率为 $92.228/1680 \approx 0.055$, 第 l 个余弦函数对应的频率为 $l \times 0.055$, $l = 839$ 时余弦函数的频率为 46.145。图 2 为不同粒径散射光的信号分布及功率谱。可以发现: 随着粒径的增大, 散射光能分布的频谱也有所增宽; 随着频率的增大, 信号功率振荡减小。当频率大于 2.5 时, 粒径为 100 μm 的颗粒功率谱振幅小于 10^{-5} ; 当频率达到 46.145 时, 散射光的功率强度可以忽略不计。因此, 用数值计算方法分析散射信号的频谱时, γ 取 $2^{1/64}$ 测得的散射光能分布可以代表连续分布的原函数。

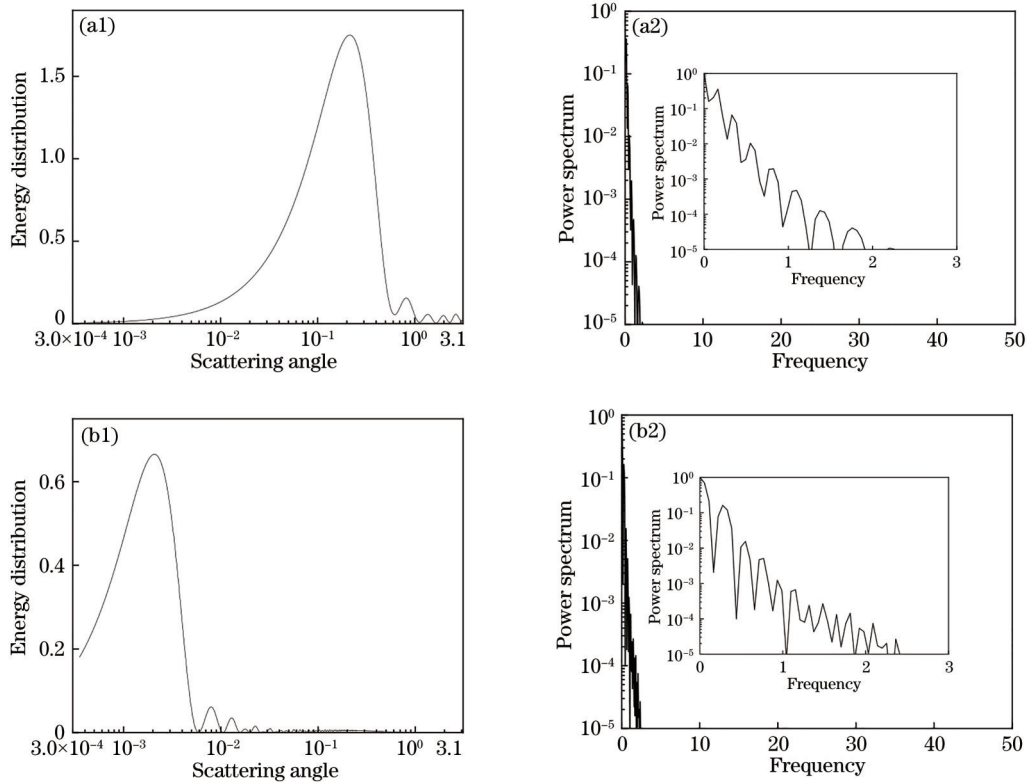


图 2 散射光的信号分布及功率谱。(a) 粒径为 1 μm 的颗粒; (b) 粒径为 100 μm 的颗粒

Fig. 2 Signal distribution and power spectrum of scattering light. (a) Particles with a particle size of 1 μm ; (b) particles with a particle size of 100 μm

2.3 光电探测单元排布的最优密度系数

最优密度系数 γ_s 指可获得散射光能分布原貌的最大 γ 。 γ_s 定义为设定信息细节丢失的容忍极限为 0.1%, 在信号采集过程中, 丢失的高频信号小于 0.1% 的最大 γ 。当 γ 值分别取 $\sqrt[32]{2} \approx 1.0219$, $\sqrt[16]{2} \approx$

1.0433 , $\sqrt[8]{2} \approx 1.0905$, $\sqrt[4]{2} \approx 1.1892$ 和 $\sqrt{2} \approx 1.4142$ 时, 对应式(5)中 l 的截止值 L_γ 分别为 419、209、104、52 和 26。散射光能分布的总功率可表示为

$$P_i(D) = \sum_{l=0}^{839} P(D, l), \quad (6)$$

γ 分别为 1.0219、1.0433、1.0905、1.1892 和 1.4142 时的频谱功率为

$$P_\gamma(D) = \sum_{l=0}^{L_\gamma} P(D, l). \quad (7)$$

由 γ 较大引起的信息细节丢失比例 F_γ 为

$$F_\gamma(D) = \frac{P_i(D) - P_\gamma(D)}{P_i(D)}. \quad (8)$$

图 3 为不同 γ 取值下 F_γ 随粒径 D 的变化曲线, 其中, 粒径下限取 $0.01 \mu\text{m}$ 。根据 X 准则数计算得到第 1 个探测单元平均散射角度 $3.491 \times 10^{-4} \text{ rad}$ 对应的粒径上限为 $588 \mu\text{m}$ 。从图 3(a) 可以发现, γ 越小, 信息细节丢失比例 F_γ 也越少: 当粒径小于 $0.2 \mu\text{m}$ 时, F_γ 随粒径的增大而增大; 当粒径大于 $0.2 \mu\text{m}$ 时, F_γ 随粒径的变化不规则。其中, $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间 F_γ 变化剧烈, 原因是该区间为颗粒相对折射率为 1.2 时, 第

1 到第 3 反常区的粒径区间。为了进一步验证该判断, 仿真了颗粒相对折射率分别为 1.5、1.8 和 2.1 时的 $F_\gamma(D)$ 曲线。分析发现, 剧烈振荡区会随折射率的增大向小粒径方向移动, 且都处在对应的反常区内。此外, 只需给颗粒加上一定的吸收系数, 振荡幅度就会减弱直至消失, 这与 ACAD 的规律相符。在实际的粒度分析中, 通常都不会取单一粒径值计算散射光能分布, 而是取一个粒径段上颗粒散射光的平均值。如果粒径段的宽度系数为 1.0905, 则平均 (一个粒径段等间隔取 9 个点平均) 后的 $F_\gamma(D)$ 曲线如图 3(b) 所示。可以发现, 在反常区的振荡有明显减弱。当 $\gamma = 1.0905$ 时, $F_\gamma(D)$ 仅在 $2.6 \sim 3 \mu\text{m}$ (第 1 反常区) 略高于 0.1%。因此, 在容忍信息细节损失率为 0.1% 的前提下, $\sqrt[8]{2} = 1.0905$ 为最优探测器密度系数 γ_a 。

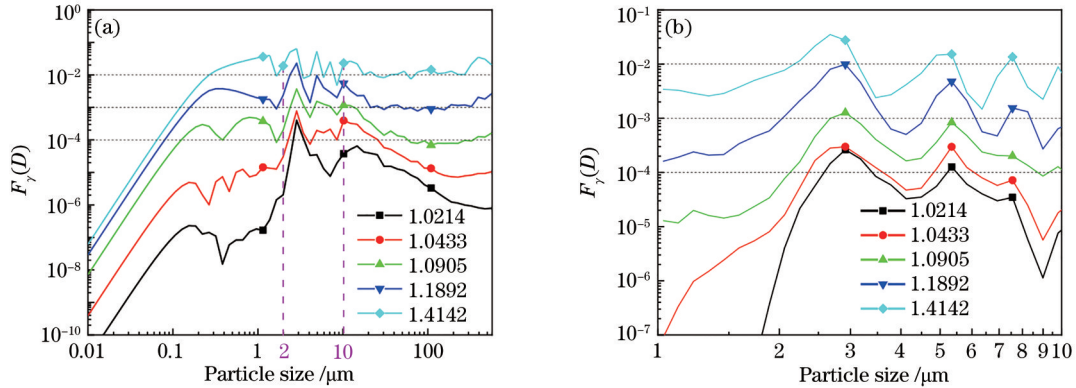


图 3 颗粒散射光分布的 $F_\gamma(D)$ 曲线。(a) 单一粒径; (b) 平均粒径段

Fig. 3 $F_\gamma(D)$ curve of scattered light distribution of particles. (a) Single particle size; (b) average particle size segment

3 理想激光粒度仪的测量下限与分辨力

取第 1 个探测单元的平均散射角为 3.491×10^{-4} , 最后 1 个探测单元的平均散射角为 3.117, 探测器密度系数 γ 为 1.0905, 共 105 个探测单元。理想激光粒度仪能在 $3.491 \times 10^{-4} \sim \pi$ 范围内无盲区、等效于连续地获得被测颗粒散射光分布信息, 其性能指标可看作实际激光粒度仪的极限指标。

3.1 测量下限

激光粒度仪的测量下限指仪器能测量的单分散颗粒样品的最小粒径。瑞利散射为无穷小颗粒散射, 有限大小颗粒的散射光能分布总是区别于瑞利散射光能分布。实验使用的激光粒度仪测量下限判据: 以瑞利散射光分布为参照, 若某一粒径颗粒的散射光分布与瑞利散射光分布的差异大于仪器系统的测量误差 (噪声), 则该粒径可测, 最小可测粒径即为激光粒度仪的测量下限。入射光为垂直偏振光时, 瑞利散射光强^[16]可表示为

$$i(D, \theta, m) = \frac{\pi^4 D^6}{4R^2 \lambda^4} i_0 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2, \quad (9)$$

式中, i_0 为入射光强。根据式 (8) 和式 (3) 得到归一化的瑞利散射光能分布 $S_r(k)$, $k = 1, \dots, 105$ 。粒径为 D 的颗粒归一化散射光能分布为 $S(D, k)$, 二者的均方根误差为

$$E_{\text{RMS}} = \left\{ \sum_{k=1}^{105} [S(D, k) - S_r(k)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (10)$$

仿真得到 D 从 $0.01 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 的 E_{RMS} 如图 4(a) 所示。其中, 仪器的信噪比为 R_{SN} , 散射光能分布归一化后的噪声强度为 $1/R_{\text{SN}}$ 。水平线 $1/R_{\text{SN}}$ 与曲线交点对应的横坐标值为仪器的测量下限。计算得到颗粒相对折射率为 1.2, R_{SN} 为 1000、200、100 时, 仪器的测量下限分别为 0.023 、 0.040 、 $0.051 \mu\text{m}$, 这表明仪器的测量下限与信噪比成反比。为了分析颗粒折射率对测量下限的影响, 仿真了颗粒折射率的取值范围为 $1.4 \sim 2.4$ 、分散介质折射率为 1.33 时, 不同 R_{SN} 下激光粒度仪的测量下限随颗粒折射率的变化情况, 结果如图 4(b) 所示。可以发现, 颗粒的折射率越高, 仪器的测量下限越低。

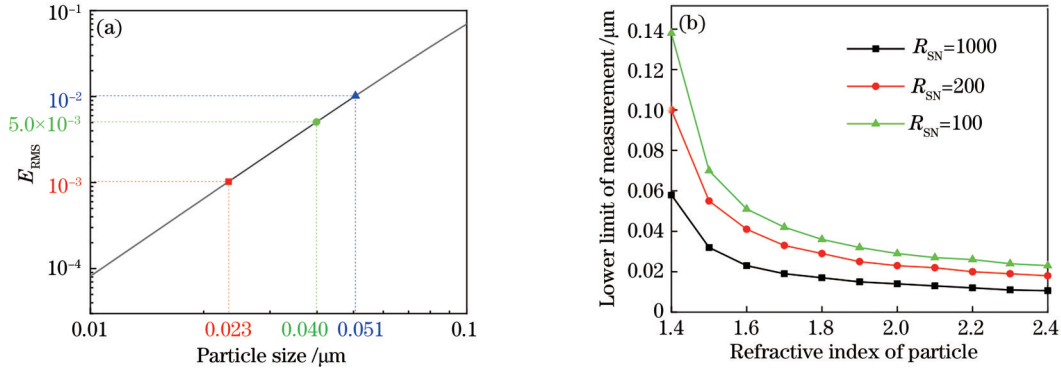


图 4 理想模型的测量下限。(a)噪声对测量下限的影响;(b)颗粒折射率对测量下限的影响

Fig. 4 Lower limit of measurement for the ideal model. (a) Effect of noise on the lower limit of measurement; (b) effect of the refractive index of particles on the lower limit of measurement

3.2 分辨力

激光粒度仪的分辨力指仪器区分两种不同粒径的单分散颗粒的能力。通常用对数坐标描述粒度分布,两种粒径的间距可用比值表示为

$$R = d_1/d_2 \times 100\%, \quad (11)$$

式中, d_1 和 d_2 分别为两个单分散颗粒中较小和较大的粒径。可分辨两粒径的判据:两个单分散颗粒以体积比 1:1 混合成一样品,该样品的散射光能分布与任意一个单峰分布颗粒样品的散射光能分布差异均大于测量误差(噪声)。

图 5 为根据上述判据计算得到不同噪声水平下分辨力随粒径的变化曲线,其中,图 5(a)的颗粒相对折

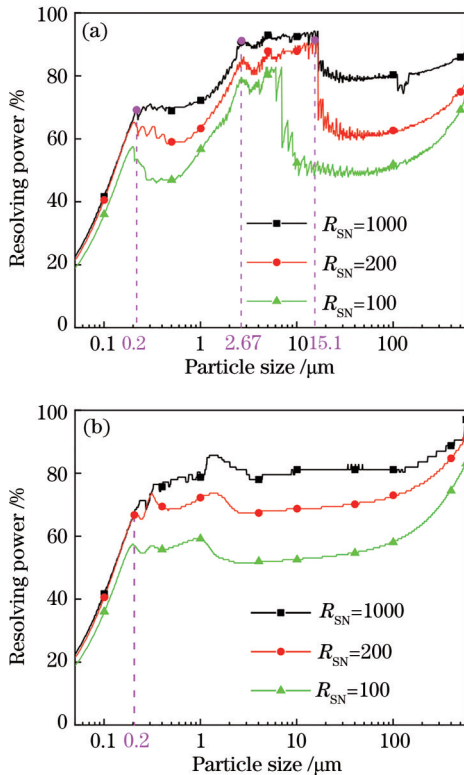


图 5 不同噪声水平下的分辨力。(a) $m_i=0$;(b) $m_i=0.1$

Fig. 5 Resolving power of ideal model under different noise.

(a) $m_i=0$; (b) $m_i=0.1$

射率实部 $m_r=1.2$, 虚部 $m_i=0$ 。图 5(b)的颗粒相对折射率实部 $m_r=1.2$, 虚部 $m_i=0.1$ 。可以发现,分辨力对噪声强度较为敏感,随着噪声强度的增大,仪器的分辨力有明显的下降:当粒径小于 $0.2 \mu\text{m}$ 时,随着粒径的增大,仪器的分辨力快速的增大;当粒径在 $0.2 \mu\text{m}$ 到 $2.67 \mu\text{m}$ 之间时,分辨力总体随粒径的增大而增大,但增大速度没有小于 $0.2 \mu\text{m}$ 的区域快。对于透明颗粒,当粒径在 $2.67 \sim 15.1 \mu\text{m}$ 之间时,仪器的分辨力处在一个很高的平台上,同时伴随一定强度的振荡,这与 ACAD 现象有关。当 $m_i=0.1$ 时,平台降低至近乎消失,且不发生振荡,这表明 ACAD 能增强仪器的分辨力。此外,当粒径为 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 时,仪器的分辨力几乎稳定在一个恒定值。 R_{SN} 分别为 1000、200 和 100 时,仪器的分辨力分别为 80%、70% 和 50%。粒径大于 $100 \mu\text{m}$ 后,分辨力随着粒径的增大有所增大,且增大的斜率在噪声水平较高时更加明显。

图 6 为 $R_{SN}=1000, m_i=0.1, m_r=1.3, 1.4$ 及 1.5 时分辨力随粒径的变化曲线。可以发现,在相同噪声强度下,仪器的分辨力随折射率变大仅有略微增强。总体看来,颗粒有较大吸收时,折射率实部的变化对分辨力几乎无影响。

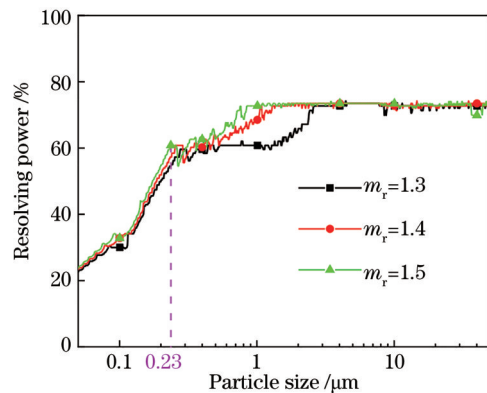


图 6 折射率实部对分辨力的影响 ($m_i=0.1$)

Fig. 6 Effect of the real part of refractive index on resolving power

($m_i=0.1$)

4 实验验证

4.1 实验装置及实验条件

实验在珠海真理光学仪器有限公司完成,实验装置如图 7 所示。其中,任意角度的散射光均可射出。采用北京杏林睿光科技有限公司生产的 R638±0.5-350mWF-14SBTF-TG 激光器作为光源,其波长为 638 nm,偏振方向垂直于散射面,分散介质为纯净水。探测器由主探测器、大角探测器及中心探测器组成。主探测器是由 33 个独立探测单元组成的环形探测器阵列,除了最小角的 3 个探测单元以外,其余单元的 γ 均为 1.2,可接收散射角范围为 $1.31 \times 10^{-3} \sim 5.93 \times 10^{-1}$ 。主探测器后放置一个中心探测器,用于探测透射光强,从而控制样品的遮光比。大角度探测器为 3 mm×3 mm 的硅光电探测器,共计 16 个, γ 为 1.0905,探测角度范围为 0.76~2.79。若散射角度继续增大,由入射光在环形样品池表面产生的镜面反射

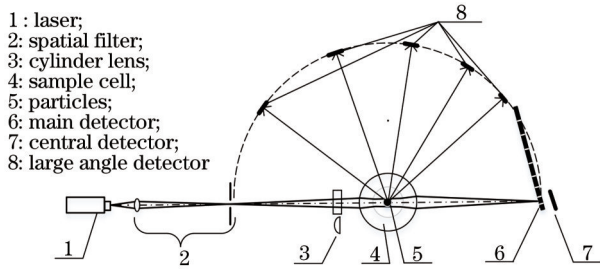


图 7 接近于理想激光粒度仪的实验装置
Fig. 7 Experimental device approximate to ideal laser particle size analyzer

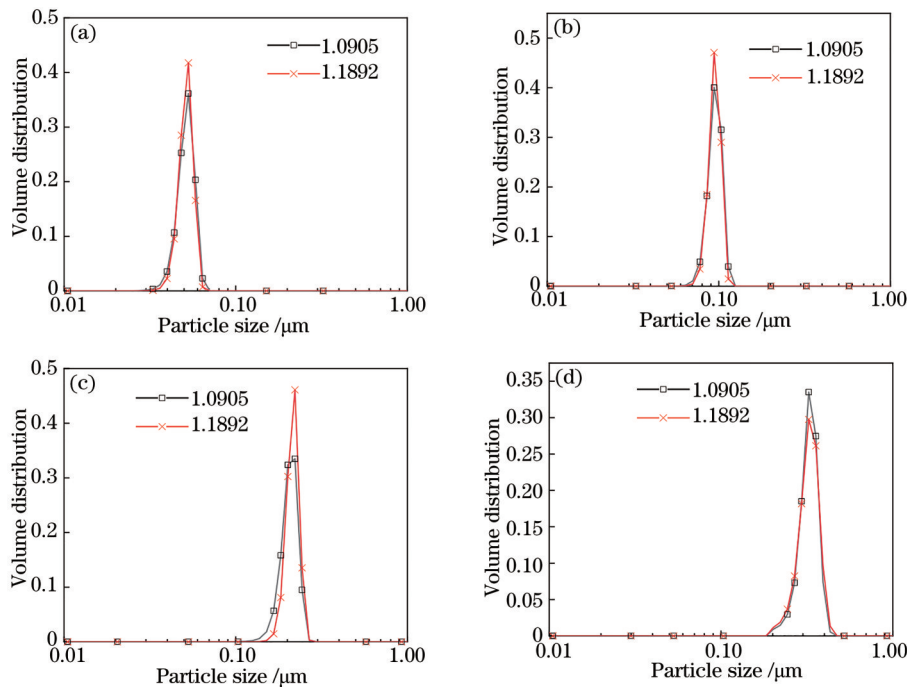


图 8 单分散标准样品的粒度测量结果。(a) 50 nm; (b) 100 nm; (c) 200 nm; (d) 300 nm

Fig. 8 Particle size measurement results of single-dispersed standard samples. (a) 50 nm; (b) 100 nm; (c) 200 nm; (d) 300 nm

及反射面的粗糙引起的散射将严重干扰颗粒散射光的测量。

用实验装置重复测量粒径为 0.05、0.10、0.20 和 0.30 μm 四种标样颗粒的散射光分布,估算出实验装置的综合误差约为 0.5%。为验证 $\gamma=1.0905$ 的合理性,将大角度探测单元两个并作一个使用,得到 $\gamma=1.1892$ 的探测器阵列。测量时,所有样品均给出 $\gamma=1.0905$ 和 1.1892 下的测量结果。为保证测量结果的准确性,测试时所有样品遮光比均控制在 2%~4% 之间。在分辨力测量实验中,首先制备遮光比为 2%~4% 的单分散样品,然后将两种样品按照体积比 1:1 均匀混合得到实验所用混合样品。实验使用的反演算法是改进的 Chahine 算法^[17]。反演时,初始粒度分布均取 1。反演拟合残差可表示为

$$E_{\text{RM}}^{(q)} = \sqrt{\frac{1}{49} \sum_{k=1}^{49} [S_{\text{meas},k} - S_{\text{calc},k}^{(q)}]^2}, \quad (12)$$

式中, q 为反演迭代次数,探测器序号 $k=1, \dots, 49$, $S_{\text{meas},k}$ 和 $S_{\text{calc},k}^{(q)}$ 分别为测量光能和第 q 次迭代得到的光能。以 ζ 作为迭代收敛的判据,其满足

$$\left| 1 - \frac{E_{\text{RM}}^{(q)}}{E_{\text{RM}}^{(q-1)}} \right| \leq \zeta. \quad (13)$$

通常情况下, ζ 取 $10^{-6} \sim 10^{-4}$,考虑到装置的噪声强度,实验中取 $\zeta = 10^{-4}$ 。

4.2 测量下限

如果装置的测量误差在 0.5% 左右,则其理论测量下限约为 40 nm。实验选用粒径分别为 50、100、200、300 nm 的标准颗粒作为待测样品。图 8 为密度系

数 $\gamma=1.0905$ 和 1.1892 的测量粒度分布图。可以发现,两种密度系数下都能得到较理想的测量结果。其中,图 8(a)和图 8(b)的两种密度测量结果相近。原因是密度系数 $\gamma=1.0905$ 和 1.1892 时,对直径小于 $0.3 \mu\text{m}$ 的颗粒,散射光能分布的细节信息丢失比例 F_v 均小于 0.1% ,远低于装置的测量误差。

表 1 为 4 组样品多次测量结果的中位数、测量结果的平均值 D_{50} 以及样品的标称值。标准偏差 S 可表

示为

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (D_{50,i} - \overline{D_{50}})^2}, \quad (14)$$

相对标准偏差 C_v 可表示为

$$C_v = \frac{S}{\overline{D_{50}}} \times 100\%, \quad (15)$$

式中, n 为样品测量次数, $D_{50,i}$ 为第 i 次测量结果的 D_{50} , $\overline{D_{50}}$ 为 n 次测量结果 D_{50} 平均值。

表 1 单分散标准样品的粒度测量结果

Table 1 Particle size measurement results of single-dispersed standard samples

Sample size /nm	50		100		200		300	
Density coefficient	1.0905	1.1892	1.0905	1.1892	1.0905	1.1892	1.0905	1.1892
Median /nm	51.87	50.55	99.25	98.29	199.67	198.05	301.22	303.24
	51.21	53.42	98.57	97.83	198.93	197.39	299.49	302.61
Mean D_{50} /nm	53.25	53.38	99.30	99.80	199.24	198.85	301.30	302.84
	52.11	52.45	99.04	98.64	199.28	198.10	300.67	302.90
S /nm	1.04	1.65	0.41	1.03	0.45	0.73	1.02	0.32
C_v /%	1.99	3.14	0.41	1.04	0.23	0.37	0.34	0.11
Reference /nm	51±3		100±6		203±5		303±6	

4.3 分辨力测试实验

在测量下限实验基础上设计 4 组混合样品进行分辨力测试,每组样品的小粒径 d_1 、理论分辨力 R 、大粒径 d_2 以及理论上可与 d_1 相分辨的粒径 D_2 如表 2 所示。其中, D_2 与 d_2 大致相同。

图 9 为各组混合样品的测试结果。可以发现,两种 γ 下仪器都不能分辨 50 nm 与 200 nm 的两个单峰。理论上 $\gamma=1.0905$ 应该能分辨这两个峰,实际测试不

表 2 分辨力测试实验混合样的搭配

Table 2 Combination of the distinguishing test experiment mix

Sample size /nm	50	100	200	300
d_1 / μm	0.051	0.100	0.203	0.303
R /%	22.4	50.5	67.3	75.0
d_2 / μm	0.203	0.203	0.303	0.401
D_2 / μm	0.223	0.198	0.297	0.400

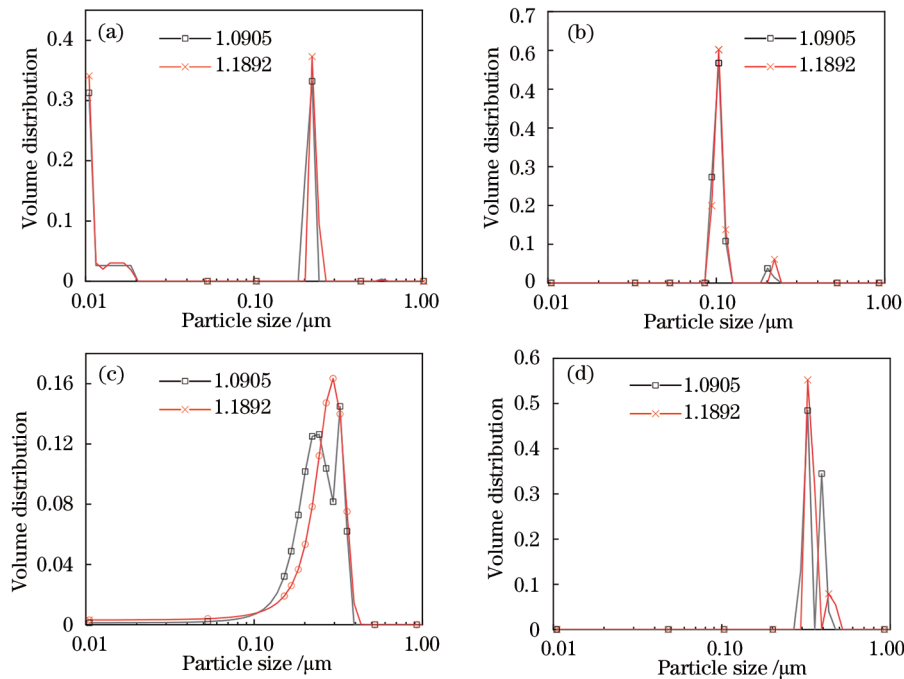


图 9 双峰分布样品的粒度测量结果。(a) 50 nm 与 200 nm; (b) 100 nm 与 200 nm; (c) 200 nm 与 300 nm; (d) 300 nm 与 400 nm
Fig. 9 Particle size measurement results for samples with bimodal distribution. (a) 50 nm and 200 nm; (b) 100 nm and 200 nm; (c) 200 nm and 300 nm; (d) 300 nm and 400 nm

能分辨的主要原因可能是两种颗粒的散射效率相差太大。根据 Mie 理论计算得到 50 nm 和 200 nm 聚苯乙烯微球的散射系数分别为 4.7×10^{-4} 和 4.7×10^{-2} , 单位体积颗粒的散射效率分别为 9.4×10^{-6} 和 3.8×10^{-4} , 二者相差较大。此外, 两种样品的溶液固含量也不同, 实验操作中很难让两种颗粒产生可比的散射光强度。从图 9(b) 可以发现, 两种 γ 都能分辨出两个峰: 当密度系数 $\gamma=1.0905$ 时, 两个峰值粒径分别为 103.3 nm 和 201.3 nm, 均位于合理范围内; 当 $\gamma=1.1892$ 时, 两个峰值粒径分别为 103.3 nm 和 221.4 nm, 第二个峰值粒径与真实粒径之间有一定的差异。对比发现, $\gamma=1.0905$ 测量结果的准确度更高。从图 9(c) 可以发现: 当 $\gamma=1.0905$ 时的反演结果为双峰分布, 峰值粒径分别为 221.4 nm 和 324.2 nm, 两峰值粒径均与真实值有一定的偏差; 而 $\gamma=1.1892$ 时的反演结果为单峰分布, 无法分辨两粒径。从图 9(d) 可以发现: 两种密度测量结果均为双峰分布, 但 $\gamma=1.0905$ 时粒度分布的峰值粒径分别为 294.7 nm 和 392.3 nm, 峰值粒径与样品真实粒径差异较小; $\gamma=1.1892$ 时所测粒度分布的峰值粒径为 294.7 nm 和 431.5 nm, 第二个峰值粒径与真实粒径之间有明显差异。该组混合样品实验中, $\gamma=1.0905$ 的测量结果更准确。综上所述, 探测器密度系数 $\gamma=1.0905$ 时, 分辨力高于 1.1892。实验测量结果与理论预期基本一致。

5 结 论

定义了一种理想的激光粒度仪光学模型, 可完整测量颗粒的散射光信息。对理想模型的最优探测器密度系数进行了分析, 结果表明, 在允许损失 0.1% 的颗粒散射信号分布细节的前提下, 理想模型的最优探测器密度系数为 1.0905。对理想模型的测量下限和分辨力进行了分析, 结果表明, 测量下限对噪声及颗粒折射率更敏感, 分辨力对噪声更敏感, 但对颗粒折射率不敏感。在探测器密度系数为 1.0905 与 1.1892 下, 分别进行了测量下限和分辨力测量实验。结果表明, 实验装置的测量下限可达 50 nm, 对粒径为 100、200、300 nm 的颗粒分辨力分别为 50.0%、55.7%、75.0%, 与理论预期基本一致。

参 考 文 献

- [1] 赵蓉, 潘科玮, 杨斌, 等. 跨微米尺度混合颗粒粒径的同步测量方法[J]. 光学学报, 2020, 40(7): 0712001.
Zhao R, Pan K W, Yang B, et al. Synchronous measurement method of trans-micron scale mixed particle size[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(7): 0712001.
- [2] 李森鑫, 位春傲, 万晓霞, 等. 基于可见光谱的古代壁画颜料识别与颜色分析[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(6): 0630002.
Li M X, Wei C N, Wan X X, et al. Pigment identification and color analysis of ancient murals based

- on visible spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(6): 0630002.
- [3] 潘新, 王章军, 孟祥谦, 等. 基于成像极化浊度计的颗粒粒径检测技术[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(9): 092902.
Pan X, Wang Z J, Meng X Q, et al. Particle size detection technology based on imaging polarization nephelometer[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(9): 092902.
- [4] 段世航, 崔若然, 江荣风, 等. 激光衍射法测定土壤粒径分布的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(2): 247-253.
Duan S H, Cui R R, Jiang R F, et al. Research advance in determining soil particle size distribution by laser diffraction method[J]. Soils, 2020, 52(2): 247-253.
- [5] 张洪英, 李双连, 郭亚丽, 等. 激光粒度仪测定盐酸莫西沙星原料药的粒度研究[J]. 广东化工, 2021, 48(3): 182-183.
Zhang H Y, Li S L, Guo Y L, et al. The research on the determination of the particle size of moxifloxacin hydrochloride API by laser particle size analyzer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(3): 182-183.
- [6] 陈意苹, 周围, 吴玉超, 等. 激光粒度仪测定 4A 沸石粒径分布[J]. 广东化工, 2020, 47(17): 164-165.
Chen Y P, Zhou W, Wu Y C, et al. Determination of 4A zeolite particle size distribution by laser particle sizer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(17): 164-165.
- [7] 贾德利, 王全宾, 党博石, 等. 井下注入水颗粒度在线检测光学系统优化设计[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(19): 191901.
Jia D L, Wang Q B, Dang B S, et al. Optimization design of optical system for on-site underground injection water particle size detection[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(19): 191901.
- [8] Pan L C, Zhang F G, Meng R, et al. Anomalous change of Airy disk with changing size of spherical particles[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2016, 170: 83-89.
- [9] 张福根. 激光粒度仪的光学结构[C]//中国颗粒学会 2006 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会论文集. 北京: 中国颗粒学会, 2006: 29-33.
Zhang F G. The optical structure of laser particle sizer [C]//2006 Annual Conference of Chinese Society of Particle Technology Cum Symposium on Particle Technology Across Taiwan Straits. Beijing: Chinese Society of Particle technology, 2006: 29-33.
- [10] 张福根. 一种激光粒度仪: CN1760660A[P]. 2006-04-19.
Zhang F G. A type of laser particle size analyzer: CN1760660A[P]. 2006-04-19.
- [11] 潘林超, 葛宝臻, 张福根. 基于环形样品池的激光粒度测量方法[J]. 光学学报, 2017, 37(10): 1029001.
Pan L C, Ge B Z, Zhang F G. Laser particle size measurement based on annular sample cell[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(10): 1029001.
- [12] International organization for standardization. Particle size analysis: laser diffraction methods: ISO 13320—2009[S]. Geneva: International organization for standardization, 2009.

- [13] 沈建琪, 王乃宁. 关于小角前向散射激光测粒仪准则数 X 的讨论[J]. 中国激光, 1998, 25(10): 891-896.
Shen J Q, Wang N N. A discussion on the criterion number X of a small angle forward scattering laser particle sizer[J]. Chinese Journal of Lasers, 1998, 25(10): 891-896.
- [14] 王乃宁, 蔡小舒, 郑刚, 等. 颗粒粒径的光学测量技术及应用[M]. 北京: 原子能出版社, 2000: 18-25.
Wang N N, Cai X S, Zheng G, et al. Optical measurement techniques and applications of particle size [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000: 18-25.
- [15] 胡广书. 数字信号处理: 理论、算法与实现[M]. 第 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2003: 371-373.
Hu G S. Digital signal processing: theory, algorithm and implement[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2003: 371-373.
- [16] 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪. 颗粒粒度测量技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Cai X S, Su M X, Shen J Q. Particle size measurement technology and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [17] 王晨, 张彪, 曹丽霞, 等. 颗粒粒径分布测量反演算法的改进[J]. 光学学报, 2019, 39(2): 0212009.
Wang C, Zhang B, Cao L X, et al. An improved inversion algorithm to measure particle size distribution [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(2): 0212009.