

光全散射法测量微粒尺寸分布的研究

蔡小舒 王乃宁

(上海机械学院动力系, 上海 200093)

提 要

本文从光全散射法的基本原理出发, 提出了测量微粒尺寸分布的独立道模式光全散射测量法和非独立模式光全散射测量法, 解决了以往光全散射法只能测量微粒的平均直径, 不能给出尺寸分布, 并且测量范围小, 测量结果有多值性的缺陷, 独立模式光全散射测量法还能用于测量多峰分布微粒的尺寸分布, 数值计算和实验研究表明用本文方法, 测量结果准确, 可靠。

关键词: 光散射。

一、引 言

当前工业生产和高新技术的发展越来越多地涉及到测量微小颗粒的尺寸, 尤其是亚微米级颗粒的尺寸。测量微粒尺寸的方法有许多种, 如机械法, 热力学法, 电学法, 光学法等。其中基于光散射原理的光散射测粒技术由于具有非接触测量, 不干扰被测对象的状态, 测量时间短, 可实现实时测量等特点, 近年来有了很大发展, 被认为是很有发展前途的一种测粒技术^[1]。

光散射法有全散射法, 角散射法, 衍射散射法, 动态散射法等。其中全散射法无论在测量原理和测量装置上都比其它光散射法更为简单。全散射法测量微粒尺寸的原理是建立在米氏光散射理论的基础上的。当一束强度为 I_0 的平行单色光入射到悬浮的被测颗粒上时, 受微粒散射和吸收的影响, 光强度将会衰减。根据米氏理论^[2] 有

$$\ln(I/I_0) = -\frac{\pi}{4} L \int_0^{\infty} D^2 N(D) E_s(\lambda, m, D) dD. \quad (1)$$

这里 I 是出射光强, L 是光在被测介质中的行程, D 是颗粒直径, $N(D)$ 是单位体积内直径为 D 的微粒数, E_s 是由米氏理论计算得到的消光系数。式(1)是第一类 Fredholm 方程, 目前尚无法进行理论求解^[3]。

当被测颗粒为单一尺寸, 而不是有一定的尺寸分布时, 式(1)可以简化成

$$\ln(I/I_0) = -\frac{\pi}{4} LD^2 N E_s(\lambda, m, D). \quad (2)$$

对于这样一种较简单情况, 在测得 I 和 I_0 后, 仍由于一个方程中存在 D 和 N 2 个未知数而无法直接得到颗粒尺寸。为此人们相继提出了图像匹配法^[4], 双波长法^[5], 多对波长法^[6] 等求解方法。但这些方法都只能测量微粒的某一平均直径, 通常是 Sauter 平均直径 D_{32} 。受到 E_s 的振荡特性的限制, 这些方法的测量范围都限制在 E_s 的第一个振荡峰值或前 1~2 个峰值范围内。扩大测量范围, 就会因为 E_s 的振荡特性而使测量结果出现多值。

正是这些原因使得全散射法迄今未能得到广泛应用。若能解决这些问题,无疑会使全散射法得到广泛的应用。

近年来一些学者在致力于这方面的研究。Melik 和 Fogler^[7] 提出了一种用 2 个波长测量颗粒尺寸符合双参数函数分布的方法。T. Kourti, J. F. MacGregor 和 A. E. Hamielec^[8] 则认为文献 [7] 的论点是错误的,至少需要 3 个波长才能测出双参数函数尺寸分布。但文献 [8] 并没有给出如何用了波长法测量微粒尺寸分布。

二、独立模式光全散射法原理

从式(1)可知,若入射光波长 λ , 微粒直径 D 和相对折射率 m 已知, E_s 可由米氏理论求得。这样式(1)中待求值仅为 $N(D)$, 因此可以用数值积分的方法来离散式(1)而求解出 $N(D)$ 。根据数值积分法,式(1)可以写成

$$\ln(I/I_0) = -\frac{\sigma}{4} L \sum_{i=1}^n w_i A_i^* N_i \quad (3)$$

式中 w_i 是数值积分的权系数, $A_i^* = D_i^2 E_{si}$, N_i 是单位体积内直径为 D_i 的微粒数。因为 E_s 与入射光波长有关,用 n 个不同波长的入射光分别测量同一样品,就能得到一组方程

$$\ln(I/I_0)_j = -\frac{\sigma}{4} L \sum_{i=1}^n w_i A_{ij}^* N_i \quad j=1, 2, \dots, n \quad (4)$$

写成矩阵形式有

$$K = AN \quad (5)$$

$k_j = -\frac{4}{\pi L} \ln(I/I_0)_j$, $a_{ij} = D_i^2 E_{sij}$ 。这是一个线性方程组,从理论上讲求出 A 的逆阵就可以解出 N 。但遗憾的是这样得到的线性方程组是个严重的病态方程组^[9],不可能用通常的求逆阵解法式迭代解法等得到令人满意的结果。在此作者采用 PLMNNLS 标法^[10]来求解式(5)。即在 $N_i \geq 0$ 的约束条件下,用局部阻尼系数与最小二乘法相结合求解下列方程组

$$\|(A + kI)N - K\| = \min \quad (6)$$

$$N_i \geq 0 \quad (7)$$

这里 I 是单位矩阵, K 是局部阻尼系数,由 A 的特征值确定。

表 1 给出了一些利用该算法的数值模拟结果。数值模拟时首先给定一组入射光波长 λ_j , 及微粒的相对折射率 m , 并假设微粒尺寸符合某一分布函数 $N^*(D)$ 。由式(4)求得一组对应于不同波长下的 $\ln^*(I/I_0)_j$ 。然后进行反演算,根据得到的 $\ln^*(I/I_0)_j$ 以及 λ_j 和 m , 用 PLMNNLS 算法求解式(5), 得到 $N(D)$ 。数值模拟中使用的波长范围为 $0.45 \sim 0.85 \mu\text{m}$ 。表中

$$\begin{aligned} N_1^*(D) &= k/\bar{D}(D/\bar{D})^{k-1} \exp(-(D/\bar{D})^k) & k=4, \bar{D}=0.4, \\ N_2^*(D) &= (\sin(2\pi D/9 - 2.268929) + 1)/2 & 1.0 \leq D \leq 10.0, \\ N_3^*(D) &= \exp(-((D - \bar{D})/\sigma)^2/2)/(\sigma \sqrt{2\pi}) & \sigma=0.4, \bar{D}=2, \\ N_4^*(D) &= \begin{cases} \sin(\pi D/1.2 - 1.832595) + 1 & 0.1 \leq D \leq 2.5, \\ (\sin(2\pi D/1.5 - 5.7595865) + 1)/2 & 2.5 < D \leq 4.0. \end{cases} \end{aligned}$$

Table 1 Numerical simulating results with independent model

$N_1^*(D)$			$N_2^*(D)$			$N_3^*(D)$			$N_4^*(D)$		
dia-	meter exact	calculat-	dia-	meter exact	calculat-	dia-	meter exact	calculat-	dia-	meter exact	calculat-
$D\mu\text{m}$	value	ed value	$D\mu\text{m}$	value	ed value	$D\mu\text{m}$	value	ed value	$D\mu\text{m}$	value	ed value
0.0192	1.200e-3	1.219e-3	1.00	0	0	0.177	3.094e-5	0	0.177	2.046e-2	0
0.0598	3.342e-2	3.313e-2	2.286	1.883e-1	1.882e-1	0.497	8.530e-4	3.558e-4	0.497	4.931e-1	1.640e-1
0.126	3.113e-1	3.375e-1	3.571	6.113e-1	6.100e-1	1.025	5.119e-2	5.118e-2	1.025	1.7522	1.7001
0.210	1.3422	1.3381	4.857	9.505e-1	9.501e-1	1.692	7.419e-1	7.419e-1	1.692	1.5174	1.5409
0.300	3.0734	3.0698	6.143	9.505e-1	9.504e-1	2.408	5.933e-1	5.933e-1	2.408	2.905e-2	2.242e-2
0.384	3.7849	3.7852	7.429	6.113e-1	6.116e-1	3.075	2.698e-2	2.697e-2	3.075	8.713e-1	8.706e-1
0.450	2.8655	2.8655	8.714	1.883e-1	1.884e-1	3.604	3.231e-4	3.332e-4	3.604	5.450e-1	5.496e-1
0.490	1.9275	1.9321	10.0	0	8.308e-5	3.923	9.599e-6	0	3.923	2.605e-2	2.019e-2

从表 1 可见, 用 PLMNNLS 算法得到的微粒尺寸分布与预先假设的微粒尺寸分布函数符合得很好。值得注意的是不仅表 1 中计算的微粒尺寸范围较大, (从 $0.01 \mu\text{m}$ 到 $10 \mu\text{m}$), 而且对于双峰分布的计算结果也符合得很好。说明这种全散射法不但扩大了测量范围, 还可用于多峰分布的微粒尺寸测量。

三、非独立模式光全散射法原理

上节所述独立模式光全散射法虽然解决了用全散射法测量微粒尺寸分布的问题, 并能测量多峰分布的微粒, 但在实际应用中因需测量多个入射光波长的 I/I_0 , 有时甚至高达数十种波长, 给测量增加了难度。而工业生产中的微粒其尺寸分布多数符合某种双参数或多参数分布函数, 如 R-R 分布, 对数分布, 上限分布, 正态分布等。因而有必要寻找适合测量这类微粒尺寸分布的更简便的测量方法。

设双参数分布函数为

$$N(D) = N(D, \bar{D}, k) \quad (8)$$

这里 \bar{D} 和 k 是函数的 2 个可调整参数。令

$$N_r(D, \bar{D}, k) = N(D, \bar{D}, k) / M \quad (9)$$

称为微粒尺寸频数函数。 M 为单位体积内微粒的总数。将式(9)代入式(1), 并考虑用多个波长进行测量, 有

$$\ln(I/I_0)_j = -\frac{\pi}{4} LM \int_0^\infty D^2 E_{sj} N_r(D, \bar{D}, k) dD + \varepsilon_j, \quad j=1, 2, \dots, n \quad (10)$$

ε_j 是用 $N(D, \bar{D}, k)$ 代替实际微粒尺寸分布造成的误差。显然在方程组(10)中 $M, N_r(D, \bar{D}, k)$ 均保持不变。将上式改写, 可得到如下方程组

$$\left| \frac{\ln(I/I_0)_i}{\ln(I/I_0)_j} - \frac{\int_0^\infty D^2 E_{si} N_r(D, \bar{D}, k) dD}{\int_0^\infty D^2 E_{sj} N_r(D, \bar{D}, k) dD} = \varepsilon, \quad i \neq j, i, j=1, 2, \dots, n \quad (11)$$

调整 \bar{D}, k 的值, 使 ε 最小所求得的 $N_r(D, \bar{D}, k)$ 就是微粒的近似尺寸分布。进一步的

分析表明, 仅采用 2 个波长测量, 计算结果会出现多值, 如图 1 所示。对应一个 $\ln(I/I_0)_i / \ln(I/I_0)_j$, 可得到无数组 \bar{D} 和 k 。解决这个问题的办法是采用多对波长测量。分析表明, 至少采用 3 个波长测量就能唯一确定 \bar{D} 和 k ^[11]。

表 2 是应用上述方法用最优化方法进行数值模拟的一些计算结果。从表中可见数值模拟结果与预先假设的分布参数完全符合。在程序中换上不同分布函数的计算子程序就能用于不同情况。

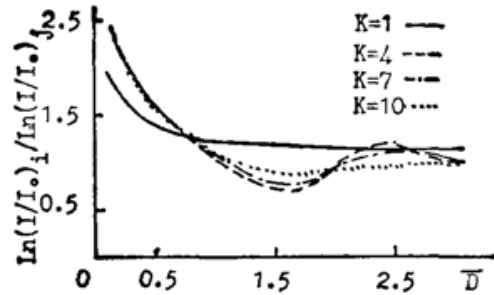


Fig. 1 Relations among \bar{D} , k and $\ln(I/I_0)_i / \ln(I/I_0)_j$

Table 2 Numerical simulating results with dependent model

	set	cal.	set	cal.	set	cal.	set	cal.	set	cal.
distribution function	R-R		R-R		R-R		positive state			
m	1.33		1.33		1.33		1.196		1.196	
\bar{D}	3.4	3.400000006	7	6.990960248	10	10	1.5	1.499999602	0.09	0.00000005E-02
k	5.6	5.600000039	0.5	0.500002879	1.5	1.5	0.1	0.100005837	0.01	9.999999945E-03

四、实验研究

图 2, 图 3 是用独立模式和非独立模式光全散射法测量 TiO_2 微粒的结果。从图中可见二种方法得到的颗粒尺寸范围完全一致。这从一方面证明本文提出的测量方法是正确的。造成二种分布不一致的原因在于非独立模式光全散射法是用一个双参数分布函数代替了颗粒的真正尺寸分布。对此试样还分别用衍射法颗粒仪和扫描电镜进行了测量^[12], 所得结果与本文结果符合。

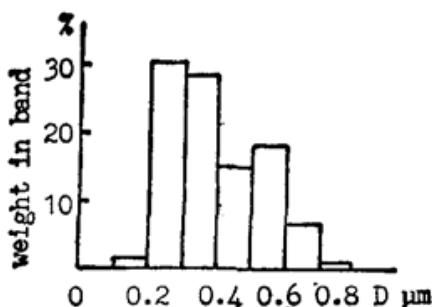


Fig. 2 Measurement result with independent model light extinction method

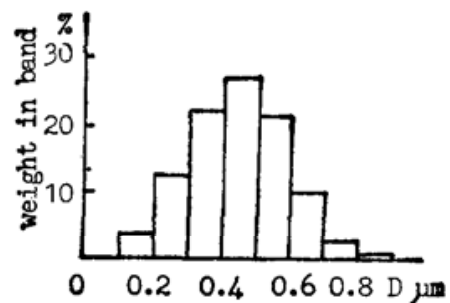


Fig. 3 Measurement result with dependent model light extinction method

表 3 是用非独立模式测量医用喷雾器出口雾滴尺寸的结果。表中同时给出了衍射法颗粒仪和多对波长法(MDQ 法)的测量结果^[13]。三种方法的测量结果都一致。

五、结 束 语

本文提出的二种光全散射测量微粒尺寸分布的方法, 不仅解决了以往全散射法仅能测量微粒的某一平均直径, 测量范围小, 测量结果多值的缺陷, 可以给出微粒的尺寸分布函数, 而且独立模式光全散射法还可测量多峰分布的微粒尺寸, 大大拓宽了光全散射法的应用范围。

Table 3 Measurement results of medical sprayer

	1	2	3
$\bar{D} \mu\text{m}$	3.5136		
k	8.7778		
$D_{32} \mu\text{m}$	3.438	3.372	3.31

1: Dependent model light extinction method

2: MDQ method

3: Light diffractive method

参 考 文 献

- [1] G. Jimbo; *«Proceedings of the 2nd World Congress Particle Technology»*, (Japan, Kyoto, 1990, Vol. 1, Sep), 1.
- [2] Van de Hulst; *«Light Scattering by Small Particle»*, (New York, 1957).
- [3] 张石生; *«积分方程»*, (重庆出版社, 重庆 1988)。
- [4] P.T. Walters; *«Conference of Heat and Fluid Flow in Steam and Gas Turbine Plant»*, (Instn. Mech. Eng., University of Warwick, 1973).
- [5] J. Wachter, Wang Naining; *«Conf. Publ. ASME»*, (St. Louis, 1982, June).
- [6] 王乃宁, 卫敬明; *«上海机械学院学报»*, 1987, 9, No. 4。
- [7] D. H. Melik, H. S. Fogler *et al.*; *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 92, 161.
- [8] T. Kourti J. F. MacGregor *et al.*; *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 120, No. 1.
- [9] L. M. Delves, J. L. Mohamed; *«Computational Methods for integral equation»*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [10] Cai Xiaoshu, Wang Naining; *«Proceedings of the 3rd International Aerosol Conference»*, (Japan, Kyoto, 1990, Vol. 1 Sep), 126.
- [11] Cai Xiaoshu, Wei Jinming *et al.*; *«Proceedings of the 6th Miami International Sym. on Heat & Mass Transfer»*, (USA, Miami, 1990, Dec.), 10.
- [12] Cai Xiaoshu, Wang Naining; *«Proceedings of the 2nd World Congress Particle Technology»*, (Japan, Kyoto, 1990) Vol. 1 (Sep), 578.
- [13] 卫敬明, 张志伟等; *«工程热物理学报»*, 1989, 10, No. 2, 196。

Measurement of particle size distribution with light extinction method

CAI XIAOSHU, WANG NAINING

(Dept. of Power Engineering Shanghai Institute of Mechanical Engineering, Shanghai 200093,)

(Received 5 December 1990; revised 28 February 1991)

Abstract

Based on the principle of light extinction, two light extinction methods independent model and dependent model method, for measuring the particle size distribution are presented in this paper. These methods have overcome the difficulties of present light extinctions methods which can only measure mean diameter of particles and have limited measurable ranges and ambiguous measurement results. Moreover, the independent model light extinction method can measure the multi-peak polydispersion size distribution of particles. Numerical calculation and experimental research have shown the precision of the measurement results.

Key words: light extinction; particle, measurement, size distribution.