

一种纳米颗粒粒度测量的快速图像动态光散射法研究

刘丽丽 蔡小舒 张 杰 徐呈泽

上海理工大学 颗粒与两相流测量研究所上海市动力工程多相流与传热重点实验室, 上海 200093

摘要 提出了一种新的基于图像相关处理的图像动态光散射纳米颗粒粒度测量方法。该方法采用图像法测量纳米颗粒动态光散射空间分布信号,以很短时间间隔拍摄两幅动态光散射信号空间分布图,再用二维相关算法对这两幅图像进行处理,获得对应衰减时刻的相关系数,根据相应衰减时刻的粒径-相关系数曲线求得纳米颗粒的粒度。与传统动态光散射测量方法相比,将测量时间从百秒级缩短到微秒级,数据处理时间也缩短到毫秒级。对79、482和948 nm三种不同粒径的标准颗粒进行实验,测量结果误差小于7%,可以实现纳米颗粒粒度测量的实时在线。

关键词 测量纳米颗粒测量; 布朗运动; 图像动态光散射; 相关算法

中图分类号 O436 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0529001

Research on A Novel Fast Imaging Dynamic Light Scattering Method for Nanoparticle Size Measurement

Liu Lili Cai Xiaoshu Zhang Jie Xu Chengze

Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering Institute of Particle and Two-phase Flow Measurement, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract A novel imaging dynamic light scattering method for nano-particle sizing which greatly reduces the data processing time is proposed. In this method the scattered signal of particles is recorded as images. Two images of spacial distribution of the scattered light signal are taken in a very short time interval, and the correlation coefficient of the two images is calculated, and then the particle size can be determined by the particle size-correlation coefficient curve at the corresponding delay time. Compared to the traditional dynamic light scattering method, the measure time is shortened from hundreds of seconds to microseconds, and the data processing time is shortened to the milliseconds. Three different latex nano-particles (79, 482 and 948 nm) are measured in the experiments of nano-particles, and the measurement error is less than 7%, which illustrates that the real-time online measurement and data-processing can be truly realized.

Key words Measurment nanoparticle; size Measurement brownian motion; image dynamic light scattering; correlation algorithm

OCIS code 290.5850; 240.3695; 100.2000; 040.1490

1 引 言

动态光散射法(DLS)是测量纳米颗粒粒径最重要的方法之一,其优点是非接触式测量,测量结果准确^[1-4]。但是获得足够多的数据通常需要较长的测量时间,整个测量过程为数十秒到百秒以上。利用电荷耦合器件(CCD)作为面阵探测器的图像动态光散射法(IDLS)最早在1993年由Wong等^[5]初步尝试开发,其测量的是CCD传感器不同圆环上不同角度的光散射信号。其后在1996年Kirsch等^[6]用CCD相机测量在某一固定角度的散射光信号。基于CCD相机的图像动态光散射法是利用面阵CCD捕捉悬浮液中做布朗运动的纳米颗粒的动态散射光空间分布信号,并以图像形式保存。该方法等效于用数以万计的CCD像素作为传感器同步并行测量,与采用1个传

收稿日期: 2014-12-10; 收到修改稿日期: 2014-12-26

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金-优先发展领域项目(20113120130001)、上海市科委纳米计划项目(11 nm 0507100)、上海市科委科研计划项目(13DZ2260900)

作者简介: 刘丽丽(1987—),女,硕士研究生,主要从事动态光散射测量等方面的研究。E-mail: liuli591@163.com

导师简介: 蔡小舒(1955—),男,博士,教授,主要从事两相流和颗粒测量方面的研究。

E-mail: usst_caixs@163.com(通信联系人)

感器的传统DLS法相比,获取相同的数据量可以大大缩短测量时间。不过由于早前相机的帧率只能达到 3 frame/s 左右,甚至更低,因此无论是 Wong 等^[5]或者 Kirsch 等^[6]都是在纯甘油中,测量的是颗粒极慢速的布朗运动。后续也有一些学者对采用 CCD 相机作为探测器的动态光散射法进行了理论及实验上的探究^[7-11],但都没有对水悬浮液中进行过测量。近年来,随着图像传感器 CCD 和互补金属氧化物半导体(CMOS)技术的快速发展,每秒钟可以拍摄上万帧的高速相机技术已经相当成熟。王志永等^[12]已经成功地运用图像动态光散射法测量了以水为介质的单分散标准颗粒的粒径,并且采用高速相机将测量时间缩短至 1 s 以内,使得纳米颗粒粒径信息的实时在线测量成为可能。

但是前人在图像动态光散射法的数据处理上,一直都是采用传统的自相关算法进行计算。无论是 Kirsch 等^[6]对不同圆环上不同角度的动态光散射信号的计算,还是王志永等^[12]对某一固定角度的动态散射光信号的处理,都是先对图像进行网格划分,进而再对一维时间序列上的像素数据进行自相关计算。1) 在进行网格划分时,网格大小的确定涉及到动态光散射光斑大小的问题,也就是传统动态光散射法中所涉及的相干面积的概念。如果把图像上所有光斑视为一个整体,那么光强值是恒定的。当只对一个光斑进行观察时,会发现光斑会从暗到亮交替变化,它的光强值也会随着时间呈现出随机的涨落^[3]。当观察的光斑数目增加时,光强值的涨落幅度也会相应地减小。一般,把一个光斑对应为一个相干面积,当划分的网格刚好覆盖一个光斑(网格面积等于一个相干面积)时,信噪比最大^[13-14]。而如何确定一个网格正好覆盖一个光斑在图像动态光散射法中较为困难,因此网格的划分只能近似。2) 在对时间序列上的一维数据进行相关计算时,由于自相关函数是在时间域上的计算,信号截取长度(采样点 N)不同,计算的结果就不一样。根据统计理论,只有达到足够多的数据量以后,自相关曲线才能收敛于一个较为稳定的结果,但计算上会非常耗时。

本文提出一种新的数据处理方法,通过计算不同时刻两幅动态光散射信号图像的二维相关度来得到不同衰减时刻的相关系数。该方法可以大大减少处理图像的数量和运算量,同时提高计算精度。算法不受信号数据长短的影响,用很少量的图像便可收敛于正确结果。

2 实验原理及装置

动态光散射法的测量原理建立在颗粒的布朗运动之上。处于布朗运动中的纳米球形颗粒,其扩散系数 D_r 与颗粒粒径 D 之间的关系可以用斯托克斯-爱因斯坦公式给出:

$$D_r = \frac{K_b T}{3\pi\eta D}, \quad (1)$$

式中 K_b 是波尔兹曼常数, T 为热力学温度, η 为分散介质的动力粘度。动态光散射技术是通过观测由相干光束照射纳米颗粒形成的散射光斑的脉动来表征颗粒大小的一种技术(如图 1 所示)^[15]。当颗粒的粒径较小时,颗粒的布朗运动较快;散射光信号的起伏涨落也相应地较快;反之,当粒径较大时,颗粒的布朗运动较慢,散射光信号的起伏涨落也就较慢。

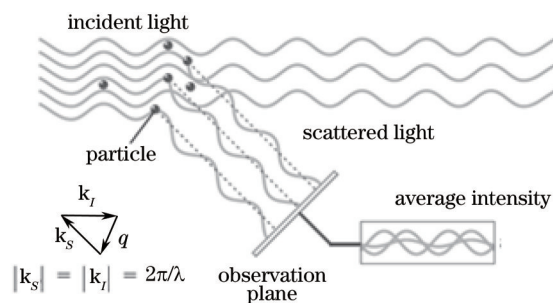


图 1 动态光散射原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of DLS

定义散射光波与入射光波的波矢之差为散射矢量, $q = K_s - K_i$, 其 q 的模值与散射角 θ 以及光波长 λ 的关系为

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

式中 θ 为散射角, λ 为光在真空中的波长, n 为分散介质的折射率。散射光斑信号在一定的观测时间范围内是

平稳脉动的随机信号。若散射区域内所有微粒的粒径统一,即被测纳米颗粒是单分散的,在零差拍检测模式下^[2-4]则可用以下自相关函数来表征这种平稳的脉动。

$$g^2(\tau) = D_T A [1 + \beta \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (3)$$

式中 τ 是延滞时间, β 是实验常数, A 是自相关函数的基线, Γ 是衰减线宽。 Γ 与表征颗粒布朗运动的扩散系数 D_T 以及散射矢量 q 存在如下关系:

$$\Gamma = D_T q^2. \quad (4)$$

图像动态光散射法的实验装置如图 2 所示,通过图像记录不同时刻的散射光信号,像素值的大小反映了不同时刻不同空间位置的散射光强大小,散射光斑图像如图 3 所示。

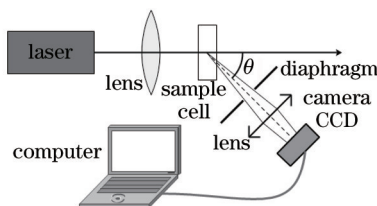


图 2 动态光散射法装置示意图

Fig.2 Experimental setup of IDLS

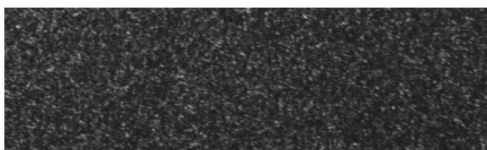


图 3 散射光斑图像

Fig.3 Speckle pattern

3 相关算法及数据处理

相关技术是处理随机过程常用的一种方法。在动态光散射法中,为了从散射光强的起伏涨落中获得颗粒的布朗运动信息,从而得扩散系数 D_T ,采用的是时间自相关函数。(5)式是时间自相关函数的定义式:

$$G(\tau) = \langle I(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau)dt. \quad (5)$$

在传统的动态光散射法中,测量装置中的硬件相关器对光电倍增管所接收到的散射光强信号反复进行“相乘”及“相加”,计算得到自相关曲线。为了得到可靠的统计性结果,必须要有大量的数据。因此无论是测量时间还是数据处理时间都较长。图 4 所示为文献^[12]中图像动态光散射法的网格划分及数据处理示意图。图像被划分为 $i \times j$ 个网格,等效于 $i \times j$ 个光强信号的时间数列,再根据(5)式对每列数据进行自相关计算。在数据处理上与传统的动态光散射法一样,都需要大量数据,来保证统计结果的正确性。

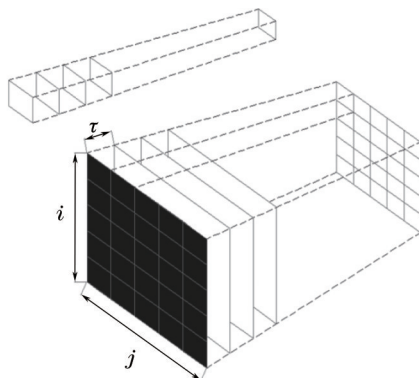


图 4 文献^[12]图像网格处理

Fig.4 Image meshing of Reference^[12]

自相关函数是信号与延迟后信号之间相似性的度量,如图 5 所示,只要知道不同延迟时间间隔信号之间的相关程度,便可绘制出自相关曲线。图像动态光散射法的光散射信号是用相机记录的图像,不同时刻的

图像可代表不同延迟时间后的信号,依次计算第一幅图像与第二幅,第三幅,第四幅……之间的相关度,便可得到不同延滞时间下的相似性。这里没有采用时间自相关函数的数学定义[(5)式]来计算自相关曲线,而是从其物理本质出发,利用图像动态光散射法的“图像信号”计算其二维相关度,依次连接不同时间间隔的相关系数,便得到自相关曲线。与传统的DLS自相关函数算法相比,该算法以空间平均代替时间上的统计,不受数据量多少的约束,因为每两幅图像之间的相关度只与帧率和实验系统的固有参数(如散射角 θ ,分散剂粘度 η ,实验温度 T 等)有关。

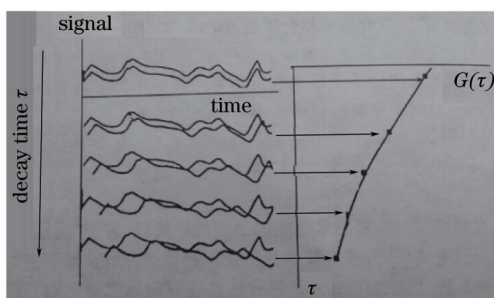


图5 自相关函数的物理释义

Fig.5 Physical interpretation of autocorrelation function

4 实验研究与结果分析

4.1 实验装置

实验装置如图6所示,包括激光器,透镜,高速相机,光阑等。所使用的光源是功率为50 mW的半导体激光器,波长532 nm,光束直径约为20 μm 。其中透镜1(焦距 $f_1=50$ mm)把激光聚焦到颗粒群上,透镜2(焦距 $f_2=150$ mm)接收纳米颗粒的动态光散射信号并成像在CMOS面阵上。这里使用的光阑为可调光阑,可以决定有效的散射区域面积,控制进入CMOS的散射光。所使用的高速相机型号为MotionProX3,图像传感器为CMOS,位深为8 bit,传感器有效面积为15.4 mm \times 12.3 mm,包含1280 pixel \times 1024 pixel,每个像素的面积为12 $\mu\text{m}\times$ 12 μm 。

实验中,光阑孔直径为0.8 mm,从散射区域中心到图像传感器的距离约为11 cm,因此,一个光斑的尺寸预估为2304 μm^2 ,或者4 pixel \times 4 pixel对应为一个相干面积。相机固定在45 $^\circ$ 方向,所有的测量都是在200 pixel \times 128 pixel相同的分辨率下进行。实验测量了79、482和948 nm三种聚苯乙烯标准颗粒,分散剂为过滤过的蒸馏水。为避免复散射影响^[6],对溶液进行充分稀释,使得颗粒在溶液中的浓度足够小。整个实验过程都在室温下(25 \pm 5 $^\circ\text{C}$)进行,所有测量都重复五次。

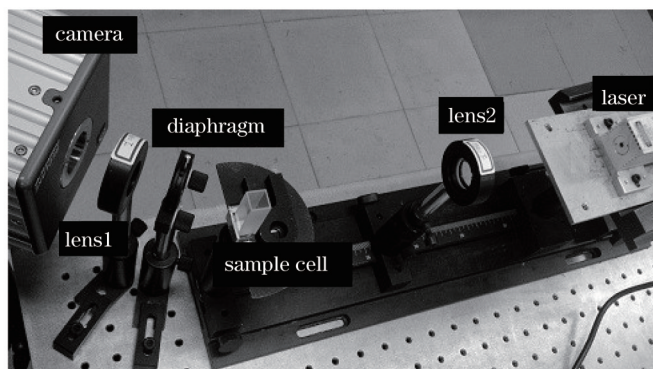


图6 实验装置

Fig.6 Experimental setup

4.2 结果分析

4.2.1 用新算法计算自相关曲线,通过指数函数拟合的方法反演粒径

图7所示为三种颗粒在25 $^\circ\text{C}$,以水为分散剂时的理论自相关曲线。从图中可以看到,79、482和948 nm

标准颗粒的自相关曲线衰减到零的时间大致分别为 2、20 和 40 ms。以 8290 frame/s 的帧率进行拍摄,则分别用 20、160 和 300 张图像可覆盖这三种纳米标准颗粒的自相关曲线衰减过程。图 8 所示为该三种纳米标准颗粒(均用 400 张图像计算)的自相关曲线及拟合结果。表 1 是其测量结果及偏差。

表 1 基于自相关曲线拟合得到的粒径及偏差

Table 1 Calculated particle sizes and deviation by fitting the autocorrelation curve

Nominal value /nm	79	482	948
Measured results /nm	77.3	452.6	982.4
Deviation /%	2.15	6.10	3.63

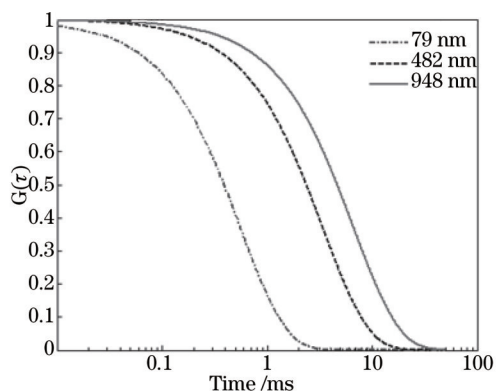


图 7 三种颗粒在水中, 25 °C 时的标准自相关曲线
Fig.7 Standard autocorrelation curve of three kinds of particles at 25 °C in water

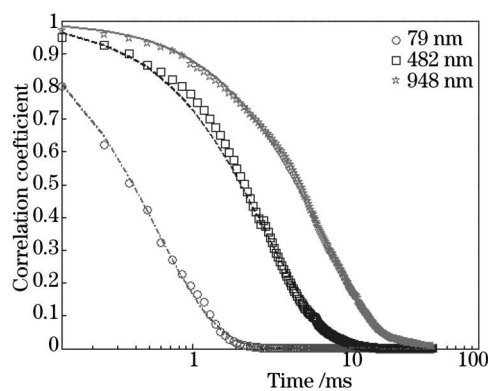


图 8 表程的与计算得到的自相关曲线的比较(均用 400 张图像)
Fig.8 Comparison of autocorrelation curves between standard and calculated (by new correlation algorithm with 400 images)

上述测量结果充分说明该方法能在较少图像数量情况下得到较准确结果。而采用传统的自相关算法,400 张图像的数据量则无法保证得到准确结果。图 9 为采用传统自相关算法对 948 nm 颗粒分别以 400 张和 2000 张图像计算的自相关曲线及其拟合结果,可以发现差别很大。图 10 为三种颗粒分别用 20、160 和 300 张图像计算所得自相关曲线及拟合结果,与图 8 相比,只是曲线的长度变短,而曲线形状没有任何变化,说明该方法不受数据量的约束,只要图像数能够覆盖自相关衰减的全过程,就能得到正确的结果。

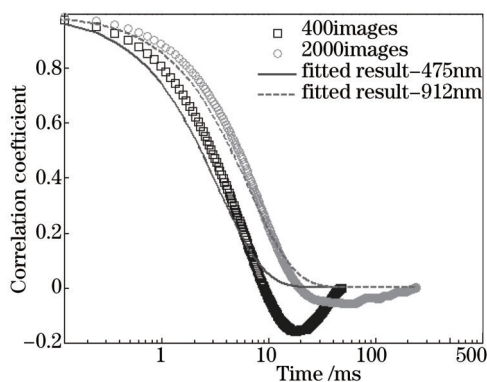


图 9 采用传统自相关算法对 948 nm 颗粒分别以 400 张和 2000 张图像计算的自相关曲线及其拟合结果
Fig.9 Measured autocorrelation curve and fitted results for 948 nm particle respectively with 400 and 2000 images by the traditional time-autocorrelation algorithm

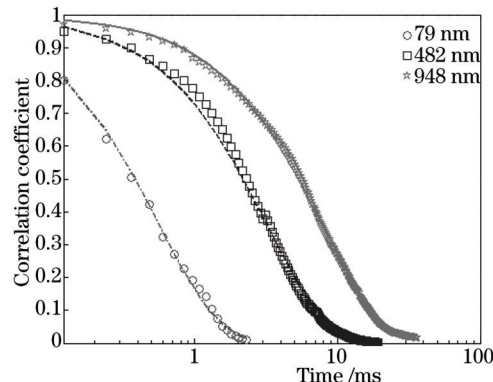


图 10 三种颗粒分别采用 20、160 和 300 张图像计算所得结果
Fig.10 Results of three kinds of particles calculated by new correlation algorithm respectively with 20、160 和 300 images

图 11 所示为这三种纳米标准颗粒五次测量(五组)不同图像计算所得到的自相关曲线(拍摄帧率为 8290 frame/s, 图像数为 400 张)。三种颗粒衰减曲线的分散度很小。对于衰减到接近零以后的曲线,呈现出锯齿状的波动,是因为图像传感器在拍摄图像时存在暗电流造成,俗称白噪音,当两幅图像的相关系数较大时,这种噪音不会对结果产生影响。

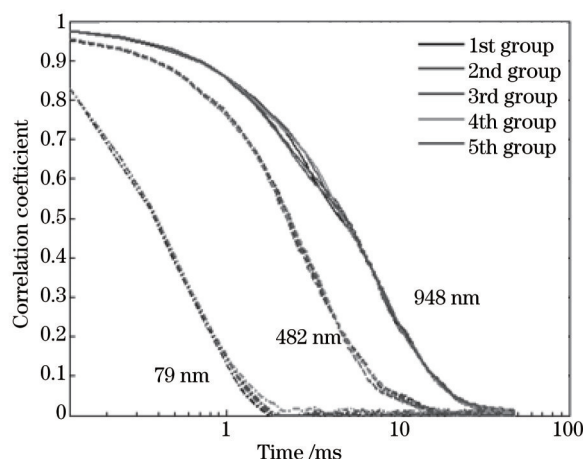


图 11 三种颗粒用五组不同图像计算所得的自相关曲线

Fig.11 Autocorrelation curves calculated with five groups of different images

4.2.2 用两张图像计算相关系数,根据相关系数反演粒径

由图 7 知,纳米颗粒动态光散射的自相关曲线是单调递减的指数函数,对于不同大小颗粒在不同的衰减时刻,都有唯一的相关系数,且不同颗粒在相同衰减时刻的相关系数也不同,颗粒粒径越大,相关系数越大。因此在某一固定的衰减时刻,可以以颗粒粒径作为横坐标,以相关系数作为纵坐标绘制曲线,如图 12 所示。这就意味着仅通过计算对应时间间隔两张图像间的相关系数,就可以测得被测纳米颗粒的粒度。

以 $\tau = 0.2 \text{ ms}$ 和 $\tau = 0.5 \text{ ms}$ 为例,分别计算了 79、482、948 nm 三种颗粒时间间隔为和的图像间的相关系数,并在 $\tau = 0.2 \text{ ms}$ 和 $\tau = 0.5 \text{ ms}$ 的粒径-相关系数曲线上标出,如图 13 所示。得到的相关系数均落在相应的曲线附近。表 2 是根据图 13 计算所得的这三种纳米标准颗粒粒径及与标称值之间的偏差。三种颗粒的测量误差均在 7% 以内。这表明仅通过 2 幅图像就可以测得纳米颗粒的平均粒径。如果以 2000 frames/s 的帧率计,则拍摄两张图像的测量时间仅需 0.5 ms,以配置为 i7-3612 QM 四核处理器的笔记本电脑来计算,则计算时间仅需 0.1 s。

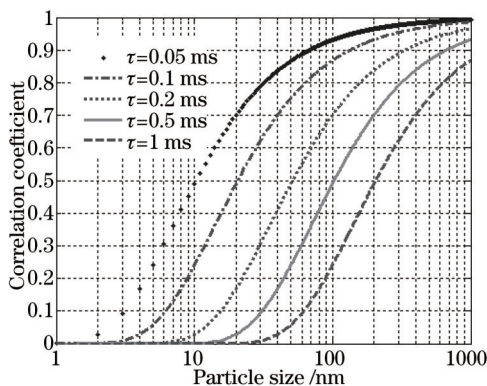


图 12 1 ~ 1000 nm 颗粒在不同衰减时刻的相关系数

Fig.12 Correlation coefficient of different decay time for

1 ~ 1000 nm particles

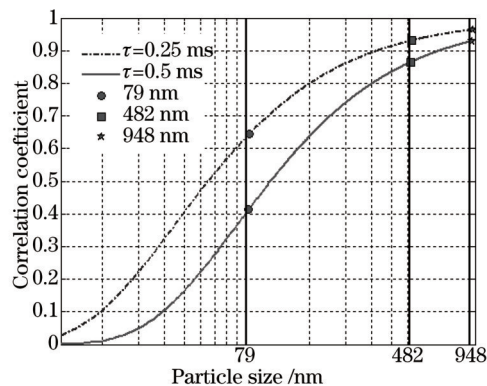


图 13 根据两张图像之间的相关系数计算粒径

Fig.13 Calculate particle sizes according to the correlation coefficient between two images

表 2 根据相关系数计算所得粒径及其误差

Table 2 Calculated particle sizes and deviation based on the correlation coefficient

Particle size /nm	Correlation coefficient	Decay time τ /ms		Correlation coefficient	Decay time τ /ms	
		0.25	0.5		0.25	0.5
79	0.6458	Results /nm	Deviation /%	0.4157	Results /nm	Deviation /%
482	0.9310	81.5	3.0	0.8677	81.2	2.8
948	0.9648	498.8	3.5	0.9317	502.2	4.2
		994.4	4.9		1007.7	6.3

5 结 论

1) 针对 IDLS 提出了一种新的相关算法来反演颗粒粒径,充分利用图像的空间二维性,直接计算一定时间间隔图像间的二维相似性,得到不同衰减时刻的相关系数,因此算法不受数据量多少的约束。

2) 该方法求得被测纳米颗粒粒径有两种方式:将相关系数依次按时间排列,得到自相关曲线。通过传统指数函数数据处理算法求得粒径;或者可直接根据两幅图像之间的相关系数,在对应衰减时刻的粒径—相关系数曲线上求得粒径。相比较而言,第二种方式更直接,更省时,最少可以仅用两幅图像得到纳米颗粒的粒度。这使得测量时间可以缩短到微秒级,可以实时、在线、原位测量。

3) 对 79、482 和 948 nm 三种纳米标准颗粒进行了实验,采用两种数据处理方法的测量结果误差均小于 7%。与传统 DLS 测量方法以及 IDLS 测量方法比较,分别将测量时间从百秒级和秒级缩短到微秒级,减少了 3~5 个数量级,数据处理时间也缩短到毫秒级,并提高了计算精度,可以实现测量与处理的实时。

参 考 文 献

- 1 Wang Naining. Measurement Techniques for Optical Particle Sizing and Its Applications[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000.
王乃宁. 颗粒粒径的光学测量技术及应用[M]. 北京: 原子能出版社, 2000.
- 2 R J, Berne R Pecora. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics[M]. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- 3 J C Thomas. Photon correlation spectroscopy: technique and instrumentation[C]. SPIE 1991, 1430: 2-18.
- 4 W Tscharnuter. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing Encyclopedia of Analytical Chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- 5 A P Y Wong, P Wiltzius. Dynamic light scattering with a CCD camera[J]. Review of Scientific Instruments, 1993, 64(9): 2547-2549.
- 6 S Kirsch, V Frenz, W Schärfl, *et al.*. Multi speckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 104(4): 1758-1761.
- 7 F Ferri. Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering[J]. Review of Scientific Instruments, 1997, 68(6): 2265-2274.
- 8 R Dzakpasu, D Axelrod. Dynamic light scattering microscopy. a novel optical technique to image submicroscopic motions I: theory[J]. Biophysical Journal, 2004, 87(2): 1279-1287.
- 9 R Dzakpasu, D Axelrod. Dynamic light scattering microscopy A novel optical technique to image submicroscopic motions II: Experimental applications[J]. Biophysical Journal, 2004, 87(2): 1288-1297.
- 10 P Zakharov, S Bhat, P Schurtenberger, *et al.*. Multiple-scattering suppression in dynamic light scattering based on a digital camera detection scheme[J]. Appl Opt, 2006, 45(8): 1756-1764.
- 11 F Scheffold, R Cerbino. New trends in light scattering[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2007, 12(1): 50-57.
- 12 Wang zhiyong, Cai Xiaoshu, Xu Chengze, *et al.*. Nanoparticle sizing by image processing with dynamic light scattering[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0129002.
王志永, 蔡小舒, 徐呈泽, 等. 动态光散射图像法测量纳米颗粒粒度研究[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0129002.
- 13 Wang Shaoqing, Tao Yewei, Dong Xueren, *et al.*. Rebuilding of signal-to-noise ratio criterion of photon correlation spectrum based on speckle theory[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2005, 42(8): 33-35.
王少清, 陶冶薇, 董学仁, 等. 基于散斑理论重建光子相关谱信噪比判据[J]. 激光与光电子学进展, 2005, 42(8): 33-35.
- 14 Wang Shaoqing, Lou Benzhun, Tao Yewei, *et al.*. On the spatial coherence problem of a photon correlation spectrum measurement system in dynamic light scattering[J]. Applied Laser, 2004, 24(5): 279-281.
王少清, 娄本焘, 陶冶薇, 等. 动态光散射中光子相关谱测量系统的空间相干性问题[J]. 应用激光, 2004, 24(5): 279-281.
- 15 Shen Jiaqi. On Dynamic Light Scattering Technique for Sizing Particles in Concentrated Colloids[D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2010.
沈嘉祺. 用于高浓度胶体粒径测量的动态光散射技术研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2010.
- 16 Cai Xiaoshu, Su Mingxu, Shen Jianqi, *et al.*. Measurement Techniques for Particle Sizing and Its Applications[M]. Chemical Industrial Press, 2010.
蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪, 等. 颗粒粒度测量技术及应用[M]. 化学工业出版社, 2010.

栏目编辑: 刘丰瑞