动态光散射反演算法的评价指标

刘 伟 王雅静 陈文钢 申 晋

山东理工大学电气与电子工程学院,山东 淄博 255049

摘要 动态光散射反演算法参数的微小变化会导致解的巨大偏差,因此需建立反演算法的评价指标,据此对反演 结果进行评价,以提高测量的精度。从相关函数的拟合精度、粒度分布的稳定性、测量结果的重复性等三个方面对 反演算法进行了分析,进而建立起了反演算法的三个评价指标。评价指标一:相关函数拟合的均方根(RMS)误差 小于 0.001,误差的品质因子 Q>0.7;评价指标二:粒度分布范数的相对标准偏差 R_N<5%;评价指标三:测量结果 的相对标准差(RSD)小于 2%。实验结果表明:当反演算法满足三个评价指标时,其稳定性好,重复精度高,可以获 得最接近实际的测量结果。

关键词 散射;反演算法;评价指标;拟合精度;稳定性;重复性

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s129001

Evaluation Criteria of Inversion Algorithm for Dynamic Light Scattering

Liu Wei Wang Yajing Chen Wengang Shen Jin

School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shangdong 255049, China

Abstract Small changes of parameters of inversion algorithm for dynamic light scattering will result in large deviation of its solution. In order to improve the measurement accuracy, it is need to establish a set of criteria to evaluate the solution of inversion algorithm. The paper analyses the inversion algorithms in three aspects: fitting precision of correlation function, stability of particle size distribution, and repeatability of solution, then proposes three evaluation criteria. Criteria I: root mean square (RMS) error of fitting correlation function should be smaller than 0.001, quality factor(Q) of error should be Q>0.7; criteria II: sample standard deviation (R_N) of the norm of particle size distribution should be $R_N < 5\%$; criteria III: relative standard deviation (RSD) of the solution should be smaller than 2%. Experimental data show that in case of the inversion algorithm meets all three evaluation criteria, it can be obtained the most close to the actual measurement results with good stability and high repeat precision. **Key words** scattering; inversion algorithm; evaluation criteria; fitting precision; stability; repeatability **OCIS codes** 290.5850; 290.5870; 300.6330

1 引 言

动态光散射技术是纳米颗粒测量的标准手段。该技术通过对散射光强做自相关运算,得到光强自相关 函数,然后对其进行反演就可以得到颗粒的粒度信息。但该反演过程涉及求解病态的第一类 Fredholm 积 分方程,目前虽然已经提出诸多反演算法^[1-6],但反演结果严重依赖反演算法数学模型的参数,微小的参数变 化会导致解的巨大偏差。因此国际标准 ISO-22412 为评价测量结果,提出平均粒径测量的重复性应优于 2%^[7],但并没有给出对颗粒粒度分布的评价指标。因此建立反演算法的评价指标,据此对反演结果进行评 价,以提高测量精度,获得最接近实际的测量结果,就显得尤为重要。

收稿日期: 2015-02-15; 收到修改稿日期: 2015-03-15

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2012FL22、ZR2012EEM028、ZR2014FL027)

作者简介:刘 伟(1971—),男,博士,副教授,主要从事动态光散射纳米颗粒测量技术方面的研究。

E-mail: weikey@sdut.edu.cn

本文在分析反演算法的基础上,在相关函数的拟合误差、颗粒粒度分布的稳定性、测量结果的重复性等 三方面建立起反演算法的评价指标,并利用实测数据对评价指标进行验证。

2 基本原理

在动态光散射实验中,对随机的散射光信号进行相关运算得到光强自相关函数 G⁽²⁾(τ)。通常散射电 场具有高斯统计性质,因此下述 Siegert 关系式成立^[8]:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau)\rangle = B[1+\beta|g^{(1)}(\tau)|^2], \qquad (1)$$

式中, I(t) 及 $I(t+\tau)$ 表示 t 及 $t+\tau$ 时刻的散射光强, 尖括号表示时间平均值, τ 是延迟时间, $B = \langle I(t) \rangle^2$ 是光强自相关函数的基线, β 是相关函数的截距,称为仪器常数, $g^{(1)}(\tau)$ 为归一化的电场自相关函数。为便 于进一步对数据进行处理, 利用基线对光强自相关函数做归一化处理, 得到归一化的光强自相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 为:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{B} = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2.$$
⁽²⁾

由(2)式可知,相关函数基线的准确确定对后续的数据处理非常重要。有两种方法可确定基线的数值:计算 基线和测量基线。

在极微弱散射光的检测中,光电探测器输出的是离散的光子脉冲信号,光强 *I*(*t*) 是通过采样时间内的 光子计数值 *n*(*t*) 来表示的。由总光子计数值 *A*ttr 以及总采样次数 *N*s 可以获得计算基线:

$$V_{\rm CBL} = \frac{A_{\rm tot}^2}{N_{\rm S}}.$$
(3)

使用相关器的一组扩展通道,来近似获取延迟时间趋向无穷大时的相关函数值,将扩展通道的平均值作 为测量基线:

$$V_{\text{MBL}} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M-1} \left[\frac{1}{N_{\text{S}}} \sum_{i=0}^{N_{\text{S}}-1} n(t_{i}) \bullet n(t_{i} + \tau_{j}) \right], \tag{4}$$

式中M为扩展通道数, τ_j 为第j个扩展通道的延迟时间。为保证相关函数具有足够的精度,通常要求基线 误差,即计算基线和测量基线的相对误差在 0.1%~0.2%以内^[9-10]。

对于窄分布的颗粒稀溶液,电场自相关函数可表示为:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma \cdot \tau), \qquad (5)$$

式中, Γ 为衰减线宽。依据累积分析法^[1],在 $-\tau = 0$ 处将 $g^{(1)}(\tau)$ 展开成泰勒级数,并对(2)式两边同时取对数,并在二次项处截断,得:

$$\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \ln\beta - 2\overline{\Gamma}\tau + k_2\tau^2.$$
(6)

根据(6)式,将扣除基线后的归一化光强自相关函数取对数,再对延迟时间 ~ 作图得到一条直线,利用最小二乘法对数据进行拟合,得:

$$\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = a_0 + a_1\tau + a_3\tau^2, \tag{7}$$

式中,*a*₀、*a*₁、*a*₂ 为拟合参数,由此可推算出颗粒的平均粒径 *D* 和多分散指数(PI),并可计算出拟合相关函数 为

$$\hat{g}^{(2)}(\tau) = 1 + \exp(a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2).$$
 (8)

对于宽分布的颗粒稀溶液,电场自相关函数则为分布积分:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_{0}^{\infty} F(D) \exp(-k\tau/D) dD,$$
(9)

式中, F(D) 是归一化的颗粒粒度分布函数,且有 $\int_0^\infty F(D) dD = 1$ 。(9)式为病态的第一类 Fredholm 积分 方程,求解该等式可获得颗粒粒度分布函数 F(D),有采用正态分布函数拟合得到的粒度分布曲线:

$$F(D) = k \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{D-\overline{D}}{\sigma}\right)^2\right],\tag{10}$$

可获得平均粒径 \overline{D} 和多分散指数为 $\left(\frac{\sigma}{\Box}\right)^2$ 。

由颗粒粒度分布函数可计算出拟合相关函数为:

$$\hat{g}^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \left[\int_{0}^{\infty} F(D) \exp(-k\tau/D) \, \mathrm{d}D \right]^{2}.$$
(11)

3 评价指标

3.1 评价指标一:相关函数的拟合精度

相关函数是动态光散射法纳米颗粒测量过程中所获得的唯一实验数据,反演算法就是对相关函数数据 进行处理,得到颗粒粒度信息。反演算法对相关函数的拟合误差越小,表明反演的颗粒粒度分布越接近实际 情况,因此相关函数的拟合精度是评价反演结果的重要指标。为衡量拟合相关函数 $\hat{g}^{(2)}(\tau)$ 与测量相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 之间的偏离情况,定义均方根(RMS)误差,即拟合相关函数与测量相关函数偏差的平方和与相关函 数通道数比值的平方根:

$$V_{\rm RMS} = \sqrt{\frac{1}{N_{\rm c}} \sum_{i=1}^{N_{\rm c}} \left[g^{(2)}(\tau)_i - \hat{g}^{(2)}(\tau)_i \right]^2}, \qquad (12)$$

式中, N_c 是相关函数通道数。相关函数拟合的误差分布 $\epsilon_i = g^{(2)}(\tau)_i - \hat{g}^{(2)}(\tau)_i$ 是相关通道的函数,如果误差分布是随机的,则说明拟合数据与所测数据相吻合,是拟合度好的标志。如果误差分布不是随机的,则要 对测量结果进行仔细分析,以判断取舍。即使是很小的误差,误差分布函数也可以是非随机的,因此定义品 质因子(Q)来度量非随机误差:

$$Q = 1 - \frac{N}{N-1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \varepsilon_i \varepsilon_{i+1}}{\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \varepsilon_i}.$$
(13)

对于非随机误差,相邻的 ε_i 是不相关的,Q应该为1。在实际测量过程当中,通常认为 $Q \ge 0.7$ 时误差为随机分布,Q < 0.7表明拟合不成功^[11]。

3.2 评价指标二: 粒度分布的稳定性

对(9)式进行反演可以获得颗粒的粒度分布。一般情况下,反演算法均需要设置很多参数,这些参数的 变化对反演结果的影响很大。例如,对于正则化反演算法,当正则化参数较小时,反演的粒度分布形状陡峭, 对噪声敏感,反演结果不稳定;当正则化参数较大时,反演的粒度分布形状越来越扁平,但抗噪声能力增强, 反演结果趋于稳定。为描述粒度分布的形状,引入粒度分布的范数(N_F),当粒度分布形状越陡峭时,其范数 越大,粒度分布形状越平坦时,范数越小,范数的计算为:

$$N_F = || F(D) ||^2 = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} |F(D_i)|^2}.$$
(14)

为衡量粒度分布的稳定性,定义粒度分布范数的样本标准偏差 S_N:

$$S_{\rm N} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (N_{Fi} - \overline{N}_F)^2}, \qquad (15)$$

式中,N 为测量次数, $N_{\rm Fi}$ 为第*i* 次测量获得的粒度分布范数, $\overline{N}_{\rm F}$ 为粒度分布范数的均值。样本标准偏差能反映多次反演获得的粒度分布范数的离散程度,当反演的粒度分布形状变化越剧烈时,其范数的变化较大,标准偏差也越大,相反,当粒度分布越平稳时,其范数基本不变,标准偏差也越小。为消除样本数值对结果的影响,通过标准偏差与样本均值的倍率关系来衡量标准偏差的大小,即定义粒度分布范数的相对标准偏差 $R_{\rm N}$:

$$R_N = \frac{S_N}{N_F} \times 100\%, \qquad (16)$$

当*R*_N<5%时认为反演算法稳定可靠。

3.3 评价指标三:测量结果的重复性

为考察多次测量结果的波动性,定义测量的重复性,即粒径的相对标准偏差(RSD):

$$V_{\rm RSD} = \frac{S_D}{\overline{D}} \times 100\%, \tag{17}$$

式中,SD 为粒径的样本标准偏差:

$$V_{\rm SD} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (D_i - \overline{D})^2}, \qquad (18)$$

式中, N 为测量次数, 采样次数不小于 6 次, D_i 为第 i 次测量的粒径, \overline{D} 为粒径的平均值。当 RSD 小于 2% 时认为测量结果精度高^[7]。

4 实验与分析

动态光散射实验装置采用的激光器波长为 532.0 nm,由焦距为 300 nm 的透镜将光束直径聚焦到 100 μm,并射入样品池的中心,在 90°方向上放置带单模光纤的 GRIN 透镜接收散射光,单模光纤另一端连接光电倍增管,由光电倍增管将散射光转换为电脉冲,送给 Optek OP-90S 型光子相关器,相关器计算得到 的光强自相关函数输出给计算机,进行数据的反演处理,获得颗粒的粒径信息。被测样品为 Duke 公司生产的标准聚苯乙烯颗粒的稀溶液,实验温度为 18.3 ℃。

实验所获得的相关函数是按指数规律下降的曲线,相关函数的截距在 0~1 之间,相关函数的基线应该 衰减到 0。但在实验过程中,若光路受到干扰,会使相关函数的基线偏离原来的位置,如图 1 所示,相关函数 基线误差为 2.21%,此时反演算法对相关函数的拟合误差较大,V_{RMS}≫0.001,误差分布也不是随机的,表现 出较大的相关性,如图 2 所示,品质因子 Q ≪0.7,由于不满足评价指标一的要求,放弃本次测量的数据。







若在样品的制备过程中,混入少许的大颗粒,则测量过程中会出现"耀斑",干扰散射光,使相关函数发生 畸变,如图 3 所示,基线误差 0.32%,反演算法对相关函数的拟合误差 V_{RMS}>0.001,误差表现出较大的相关 性,如图 4 所示,品质因子 Q <

按照国标的规范制备标准颗粒样品,并调整实验装置光路到最佳状态,获得相关函数曲线如图 5 所示, 基线误差为 0.02%,优于 0.1%的要求,表示相关函数的精度非常高。反演算法对相关函数的拟合误差 V_{RMS}<0.001,误差分布也表现出随机性,表示数据拟合度非常好,如图 6 所示,品质因子 Q>0.7,满足评价 指标一的要求,可依据后续指标进行评价。

对4种标准聚苯乙烯颗粒样品进行测量,每次测量持续时间1~2min,并确保基线误差小于0.1%,然 后使用累积分析法对相关函数进行反演。对每种样品测量60次,取最终的计算结果,然后计算重复性误差, 如表1所示。由于累积分析法只能获得颗粒的平均粒径和多分散指数,因此只适用评价指标一、三。由实验





图 5 标准样品相关函数的拟合





图 4 混入大颗粒时相关函数拟合的误差





图 6 标准样品相关函数拟合的误差 Fig. 6 Fitting error of correlation function of standard material

数据可知,当相关函数拟合的均方根误差 V_{RMS} <0.001,误差的品质因子Q>0.7,满足评价指标一;测量的重复性 V_{RSD} <2%,满足评价指标三的情况下,累积分析法的反演结果相对偏差小于1%,测量结果准确可靠。

Fable 1	Experimental	data	of	the	cumulants	method
---------	--------------	------	----	-----	-----------	--------

Number	Nominal diameter/nm	RMS	Q	PI	\overline{D}/nm	RSD/%	Relative deviation/%
3100A	102 ± 3	0.0005	0.9465	0.0336	101	0.17	0.98
3200A	203 ± 5	0.0004	0.9624	0.0089	204	0.16	0.49
3300A	296 ± 6	0.0006	0.9613	0.0027	298	0.15	0.34
3400A	400±9	0.0004	0.9619	0.0019	399	0.16	0.25

如前所述,求解(9)式可以获得颗粒粒度分布曲线。不同的反演算法,需设置的参数不同。例如对 Tikhonov 正则化算法,设置不同正则化参数 α ,颗粒粒度分布曲线的形状和稳定性不同。当 α 较小时,反演 算法受噪声影响大,获得的颗粒粒度分布曲线形状变化较大,相应的范数变化也较大,如图 7 所示。重复测 量 60 次,并计算每次获得的粒度分布曲线的范数,如图 8 所示,可见其范数波动范围较大,范数的相对标准 偏差 $R_N \gg 5\%$;当 α 较大时,反演算法抗噪声能力强,获得的粒度分布曲线形状稳定,如图 9 所示,其范数波 动范围小,如图 10 所示,范数的相对标准偏差 $R_N \ll 5\%$ 。

对编号为 3100A 的标准窄分布样品,重复测量 60 次,设置不同的 α 值,分别使用 Tikhonov 和 CONTIN 算法反演数据,然后计算重复性误差,如表 2 所示。由实验数据可知,对于 Tikhonov 算法,当 α =0.00001 时,相关函数拟合的均方根误差 V_{RMS} =0.0021>0.001,拟合误差较大,粒度分布范数的相对标准偏差 R_{N} =

28.8%》5%,说明粒度分布的范数变化较大,致使测量的重复性 $V_{RSD}>2\%$,粒径的相对偏差也较大。当 α =0.1时, $V_{RMS}<0.001$,说明相关函数拟合精度高,误差的品质因子Q>0.7, $R_N<5\%$,可见反演所得颗粒粒 度分布稳定,测量的重复性 $V_{RSD}<2\%$,相对偏差 0.98%,满足所有三个评价指标,反演算法的结果准确可 靠。对 CONTIN 算法,当 α =0.5时, $V_{RMS}<0.001$,Q>0.7, $R_N<5\%$, $V_{RSD}<2\%$,相对偏差 0.98%,同样满 足所有三个评价指标,测量结果准确可靠。



图 9 颗粒粒度分布及其范数(α =0.1) Fig. 9 Particle size distribution and its norm (α =0.1)



图 8 粒度分布范数的相对标准偏差(α=0.00001) Fig. 8 Relative standard deviation of the norm of particle size distribution (α=0.00001)



图 10 粒度分布范数的相对标准偏差(α =0.1) Fig. 10 Relative standard deviation of the norm of particle size distribution (α =0.1)

	表 2 标准颗粒样品的实验数据	
Table 2	Experimental data of the standard mate	rial

Inverse algorithm	α	RMS	Q	$R_{ m N}/\%$	PI	\overline{D}	RSD/% Re	elative deviation/%
	0.1	0.0009	0.8469	3.69	0.0446	101	0.66	0.98
Tikhonov	0.05	0.0010	0.8915	5.93	0.0313	100	0.58	1.96
	0.00001	0.0021	0.8860	28.8	0.0186	98	2.02	3.92
CONTIN	0.5	0.0009	0.8529	1.38	0.0446	103	0.48	0.98
	0.1	0.0011	0.8467	2.82	0.0236	104	0.28	1.96
	0.001	0.0032	0.9491	5.98	0.0192	104	2.84	1.96

使用蒸馏水稀释 PNIPAM 粉末得到宽分布颗粒溶液,并与编号为 3100A 的标准颗粒溶液混合,制成双 峰分布样品。使用 Tikhonov 算法获得的粒度分布曲线如图 11 所示,使用 CONTIN 算法获得的粒度分布曲 线如图 12 所示。对样品重复测量 60 次,设置不同的α值,反演的数据结果如表 3 所示。









Inverse algorithm	α	RMS	Q	$R_{ m N}/\%$	\overline{D}_1	RSD1/%	PI	\overline{D}_2	RSD2/%	PI
	0.5	0.0010	0.7375	3.13	99	0.83	0.0454	456	1.03	0.1910
Tikhonov	0.1	0.0012	0.7238	5.80	98	1.02	0.0366	455	2.30	0.1010
	0.05	0.0012	0.7369	7.66	101	3.22	0.0318	458	3.58	0.0856
CONTIN	0.5	0.0010	0.7715	1.56	98	0.41	0.0435	457	0.58	0.1708
	0.1	0.0013	0.7311	3.18	98	1.10	0.0150	452	1.13	0.0960
	0.001	0.0011	0.8178	8.01	97	2.65	0.0190	455	1.93	0.0921

	表 3 双峰分布样品的实验数据	
Table 3	Experimental data of the bimodal distribution mat	erial

由实验数据可知,当 α=0.5 时,Tikhonov 算法和 CONTIN 算法的计算结果,均满足所有三个评价指标,反演算法的结果准确可靠。由反演算法测得 PNIPAM 粉末颗粒的多分散指数接近 0.2,粒度分布宽于标准颗粒,由此可见,所提出的评价指标不仅适用于双峰分布样品,同样也适用于宽分布样品。

5 结 论

从相关函数的拟合精度、粒度分布的稳定性、测量结果的重复性等三个方面对动态光散射反演算法进行 了分析,进而建立起了反演算法的三个评价指标。评价指标一:相关函数拟合的均方根误差 V_{RMS} <0.001, 误差的品质因子 Q>0.7;评价指标二:粒度分布范数的相对标准偏差 R_N <5%;评价指标三:测量结果的相 对标准偏差 V_{RSD} <2%。实验结果表明:当反演算法满足上述三个评价指标时,其稳定性好,重复精度满足 国标的要求,可以获得最接近实际的测量结果。

参考文献

- 1 Liu Wei, Wang Yajing, Shen Jin. optimal fitting cumulants method for dynamic light scattering[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(12): 1229001.
- 刘伟,王雅静,申晋. 动态光散射最优拟合累积分析法[J]. 光学学报, 2013, 33(12): 1229001.
- 2 Thomas Antony, Anita Saxena. Laser light scattering immunoassay: An improved data analysis by CONTIN method[J]. J Biochem Biophy Methods, 1998, 36: 75-85.
- 3 Liu W, Sun X, Shen J. A V-curve criterion for the parameter optimization of the Tikhonov regularization inversion algorithm for particle sizing[J]. Optics and Laser Technology, 2012, 44(1):1-5.
- 4 Roig A R, Alessandrini J L. Particle size distributions from static light scattering with regularized non-negative least squares constraints[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2007, 23(6):431-437.
- 5 Dou Zhenhai, Wang Yajing, Shen Jin, et al. A hybrid non-negative inversion of dynamic light scattering based on truncated singular value decomposition[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0608001.
- 窦震海,王雅静,申晋,等. 动态光散射混合非负截断奇异值反演[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0608001.
- 6 Liu Xiaoyan, Shen Jin, Zhu Xinjun, *et al.*. Angular dependence of dynamic light scattering[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 34(6):0629002. 刘晓艳, 申晋, 朱新军等. 动态光散射技术的角度依赖性[J]. 光学学报, 2012, 34(6):0629002.
- 7 International Organization for Standardization. Particle Size Analysis-Dynamic Light Scattering [S]. ISO-22412:2008, Switzerland, 2008.

- 8 Berne, Bruce J, Pecora, Robert. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics[M]. New York: Dover Publications, 2000.
- 9 Zhou Zukang. Dynamic light scattering[J]. Chemistry, 1986, 10: 34-39. 周祖康. 动态光散射[J]. 化学通报,1986,10: 34-39.
- 10 Gao Shanshan, Shen Jin, Wang Yajing, *et al.*. Baseline error compensation of multi-angle dynamic light scattering technique[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(s1): s112002.
- 高珊珊,申晋,王雅静,等. 多角度动态光散射技术中的基线误差补偿[J]. 光学学报, 2013, 33(s1): s112002.
- 11 Wyn Brown, Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications[M]. Oxford: Clarendon Press, 1993, Chapter 4.

栏目编辑:韩 峰