

文章编号:1004-4213(2011)11-1652-5

用于亚微米颗粒测量的后向散射光谱法

杨依枫,杨晖,郑刚,刘国斌,邢世通

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院,上海 200093)

摘要:针对后向散射光谱粒径测量法对亚微米颗粒测量准确度较差的问题,提出了一种采用紫外光作为光源的测量方法.通过快速傅里叶变换计算了粒径为 $0.25\sim 1\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯亚微米颗粒的后向散射频谱,将频谱峰值对应的频率值与相应的颗粒粒径进行线性回归,各粒径值相对于回归直线的平均误差为 $\pm 0.02\ \mu\text{m}$.结果表明,本文提出的 $300\sim 400\ \text{nm}$ 的紫外光适用于测量 $0.25\sim 1\ \mu\text{m}$ 的亚微米颗粒,相比目前国外最新的采用可见光谱或红外光谱的方法准确度提高了一个数量级,同时该方法也适用于测量双峰分布亚微米颗粒系.

关键词:颗粒测量;后向散射;快速傅里叶变换;线性回归

中图分类号: TN247; TH741.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114011.1652

0 引言

颗粒物在工业生产中应用广泛,其尺寸大小直接关系到工业流程、产品质量、能源消耗及生产过程的安全性.因此,对颗粒粒度进行快速准确测量的重要性不言而喻.基于光散射的颗粒粒度测量法^[1-8]具有可测粒度范围广、无接触性、测量速度快、技术成熟等优点,目前已成为颗粒粒度测量的主要方法.

后向散射光谱法是近年来新涌现的一种粒度测量法,根据 Mie 散射理论,白光入射时,不同波长下颗粒物质的散射系数具有与颗粒粒径和散射角相关的振荡特性,该特性在 180° 散射角上尤为明显,且对粒径十分敏感,因此基于后向散射光谱的粒度测量法具有可在线高准确度测量的优点,近年来得到了广泛的研究.2001年,Canpolat 和 Mourant^[9]采用白光作为光源通过分析后向散射导数光谱极值的数目实现了聚苯乙烯颗粒的测量.2003年,Amelink 等人^[10]在此基础上采用功率谱估计的方法分析后向散射光谱,测量了浑浊介质表面层的颗粒粒径.2006年,Videla 等人^[11]对后向散射光谱的可见光波段进行傅里叶分析,实现了微米量级聚苯乙烯颗粒的测量.2007年,Scaffardi 等人^[12]对后向散射光谱傅里叶分析法的进一步研究指出,对粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒采用红外光谱可得到更高准确

度.然而,采用可见光谱和红外光谱的方法对亚微米颗粒并不适用,测量误差较大.文献^[13]利用静态光散射频谱法(Static Light Scattering Spectroscopy, LSS),尝试采用 $275\sim 390\ \text{nm}$ 的紫外光对名义直径为 $33, 41, 63$ 和 $81\ \text{nm}$ 的四种纳米量级颗粒粒径进行了测量,得到了准确度较高的结果.采用紫外光对小粒径颗粒进行精确测量,对亚微米颗粒的粒径测量起到了启发作用.

针对上述现状,本文提出采用紫外光源,对 $0.25\sim 1\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯亚微米颗粒,通过快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)和线性回归的方法分析 $300\sim 400\ \text{nm}$ 范围内的后向散射系数得到颗粒粒径,计算准确度相比目前国外最新的采用可见光谱和红外光谱的方法有了大幅提高,证明采用紫外光源的后向散射光谱法适于测量 $0.25\sim 1\ \mu\text{m}$ 的亚微米颗粒.

1 基本理论

后向散射光谱法测量系统的结构如图 1^[13].

光源出射光经滤光片滤光,由聚焦透镜耦合到传输光纤,传导至样品池照射样品颗粒.颗粒后向散射光由另一根传输光纤接收并传导至光谱仪.计算机采集光谱数据进行分析得到颗粒粒径.样品池内表面涂有遮光材料以避免杂散光进入光纤.颗粒样品完全分散在蒸馏水中,浓度范围为 $10^{-4}\sim$

基金项目:国家自然科学基金(No. 61007002)、上海市晨光计划(No. 10CG59)、上海市重点学科项目(No. J50505, S30502)、上海市优秀青年教师基金(No. slg09007)和上海市研究生创新基金项目(No. JWCXSL1022)资助

第一作者:杨依枫(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为光电精密测试技术. Email: yyf_cumt@126.com

导师(通讯作者):郑刚(1962-),男,教授,主要研究方向为光电精密测试技术. Email: gangzheng@usst.edu.cn

收稿日期: 2011-05-18; **修回日期:** 2011-08-15

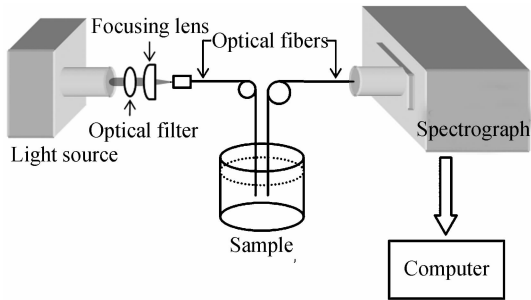


图1 后向散射光谱法测量系统结构
Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup used for the backscattering spectroscopy technique

10^{-5} g/cm^3 , 以保证不相关单散射条件. 两根传输光纤末端相互平行, 浸没在相同深度的颗粒溶液中.

不同波长下的颗粒后向散射系数与光谱仪接收的后向散射光谱相对应. 由 Mie 理论, 入射光为平面波时, 在不相关单散射条件下, 颗粒后向散射系数 Q_b 具有如下形式^[14]

$$Q_b = \frac{1}{x^2} \left| \sum_n (2n+1) (-1)^n (a_n - b_n) \right|^2 \quad (1)$$

式中, $x = \pi D/\lambda$ 为粒径参量, D 为颗粒直径, λ 为入射光在真空中的波长. a_n 和 b_n 为 Mie 系数, 与颗粒相对周围介质的折射率 m 和粒径参量 x 有关. 25℃ 时水和聚苯乙烯的折射率分别为^[15]

$$n(\lambda)_{\text{water}} = 1.324 + 3046/\lambda^2 \quad (2)$$

$$n(\lambda)_{\text{polystyrene}} = 1.59 + 15 \times 10^3 (1/\lambda^2 - 1/589.32^2) \quad (3)$$

则 m 表示为

$$m = n(\lambda)_{\text{polystyrene}} / n(\lambda)_{\text{water}} \quad (4)$$

根据式(1)~(4), 利用 Bohren 和 Huffman 在文献[14]中给出的 FORTRAN 程序, 计算可得白光入射时聚苯乙烯单分散颗粒系后向散射系数 Q_b 与入射光波长 λ 的关系, 如图 2(每行从左到右颗粒粒径依次减小).

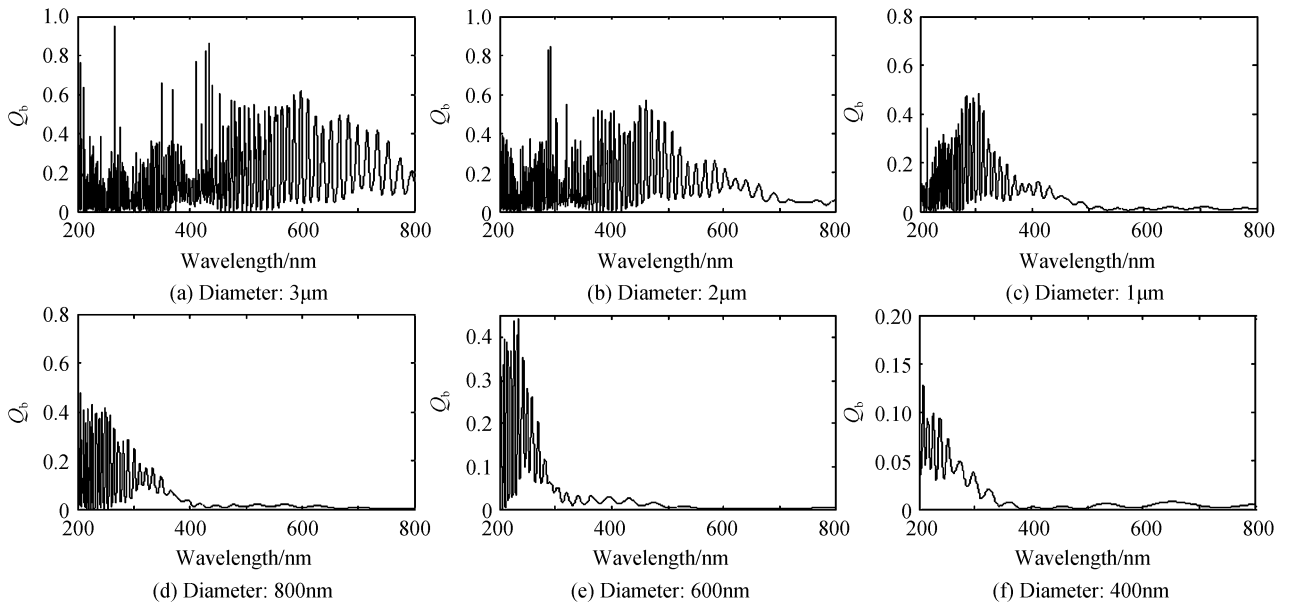


图2 聚苯乙烯颗粒后向散射系数与入射光波长的关系

Fig.2 Backscattering coefficients for different polystyrene spherical particles as a function of wavelength

观察图 2 可得到三点结论: 1) Q_b 关于入射波长呈振荡特性, 在某一波长范围内周期性明显. 如图 2(b), 粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的颗粒在 $600 \sim 700 \text{ nm}$ 范围内即类似于正弦曲线. 2) 对于确定大小的颗粒, 入射波长越长, Q_b 振荡周期越大. 3) 对于粒径较大的颗粒, Q_b 正弦特性较好的区间出现在长波段, 随着粒径的减小逐渐向短波方向移动, 对于亚微米颗粒, 这一区间在 400 nm 以下. 以上结论说明, 对于亚微米颗粒, 选取 Q_b 在 400 nm 以下的范围进行傅里叶分析可得到具有单个峰值的空间频谱, 峰值所在的频率位置与颗粒粒径存在对应关系.

2 计算结果与讨论

基于以上的分析, 引入紫外光源, 模拟单分散颗

粒系的散射过程, 计算聚苯乙烯颗粒不同入射波长下的后向散射系数 Q_b , 并选取合适的光谱范围进行 FFT 计算. 对半径范围为 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$ 的亚微米颗粒, 选取的范围为 $300 \sim 400 \text{ nm}$, 计算结果如图 3. 图 3(a)、(b)、(c) 分别为粒径为 $1 \mu\text{m}$ 、 900 nm 和 600 nm 的颗粒在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 光谱范围内的 Q_b 值, 观察可知周期性非常明显. 图 3(d)、(e)、(f) 分别为各 Q_b 经 FFT 得到的频谱图, 显而易见, FFT 频谱具有单一峰值, 且峰值所在的频率值与颗粒粒径一一对应, 粒径减小, 峰值位置向零频靠近.

为进一步验证正确性, 模拟含有 900 nm 和 600 nm 两种聚苯乙烯颗粒的双峰分布颗粒系, 计算 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 光谱范围内的 Q_b 并进行 FFT 处理, 结果如图 4. 图 4(a) 为 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内双峰分布颗粒

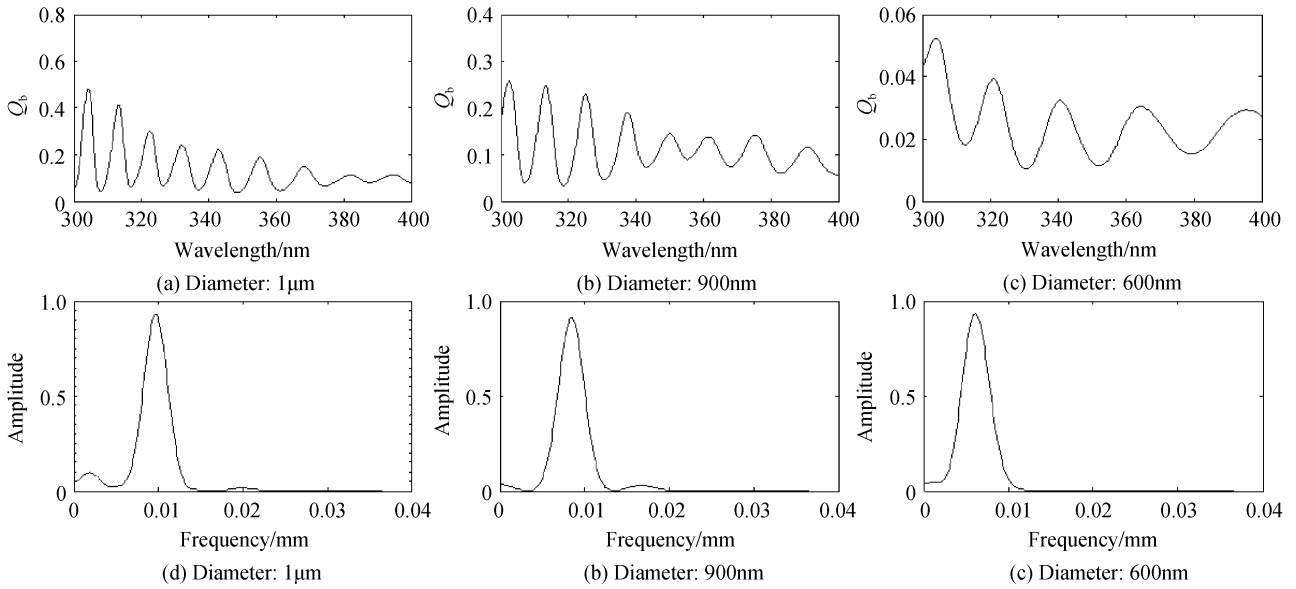


图 3 三种颗粒的后向散射系数与 FFT 频谱
Fig. 3 Backscattering coefficients and FFT spectrum for three kinds of particles

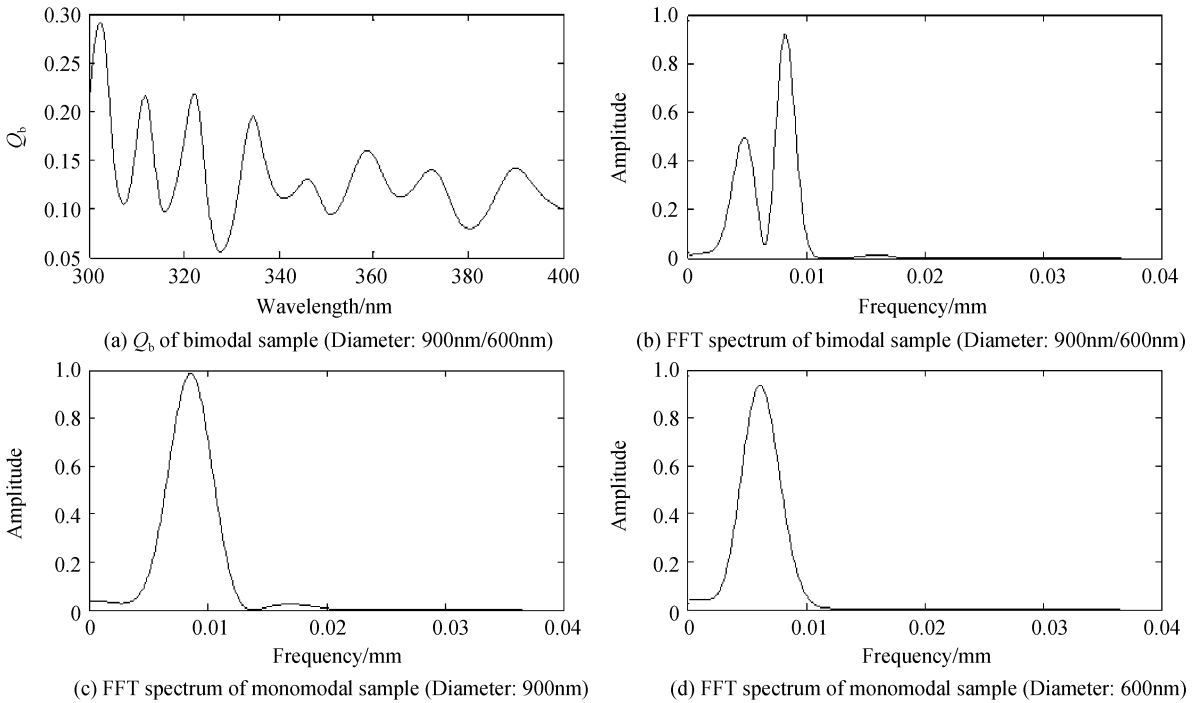


图 4 双峰分布颗粒系后向散射系数、FFT 频谱与单分散颗粒系的比较
Fig. 4 Backscattering coefficients and FFT spectrum of bimodal sample, compared with FFT spectrum of monomodal sample

系的 Q_b , 图 4(b) 为 (a) 的 FFT 频谱, (c)、(d) 分别为 900 nm 和 600 nm 单分散颗粒系各自 Q_b 的 FFT 频谱. 观察可得, 双峰分布颗粒系的频谱具有两个峰值, 各峰值位置与单分散颗粒系峰值位置基本对应, 证明本文所述的方法正确可行.

选取粒径 300 nm 到 1 μm 的 8 种聚苯乙烯亚微米颗粒, 通过上文所述方法计算 Q_b 并进行 FFT 运算得到频谱, 将频谱峰值频率与颗粒粒径进行回归分析, 结果如图 5. 散点为 8 种颗粒 Q_b FFT 频谱的峰值位置, 函数表达式为回归直线方程, 误差条为各峰值位置相对于回归直线的偏差. 由图 5 可看

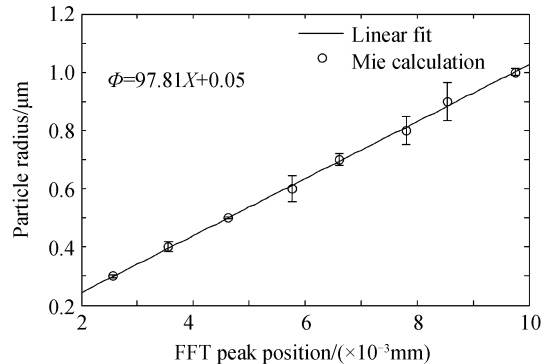


图 5 FFT 频谱峰值与颗粒粒径的关系
Fig. 5 Relation between FFT peak position and calibrated particle diameter

出,峰值位置与颗粒粒径呈现良好的线性关系。

计算结果对比如表 1。第一列为 FFT 选用的光谱范围,第二列为适宜测量的粒径范围,第三列为回归直线方程,第四列为各粒径值相对于回归曲线的平均误差。其中,第 3 行至第 5 行为文献[12]给出的数据。比较可得,文献[12]中选取 600~730 nm

范围对 0.5~10 μm 的颗粒进行线性回归的平均误差为 $\pm 0.7 \mu\text{m}$,本文采用 300~400 nm 的紫外光谱对 0.25~1 μm 的颗粒进行计算,得到的平均误差为 $\pm 0.02 \mu\text{m}$,准确度提高了一个数量级,证明 300~400 nm 的紫外光源适用于测量亚微米颗粒。

表 1 后向散射法得到的颗粒粒径与传统方法的结果对比

Table 1 Particle diameters analyzed with backscattering spectroscopy contrasted with traditional methods

Spectral range/nm [$\lambda_{\text{low}}, \lambda_{\text{high}}$]	Range of diameters/ μm [$\phi_{\text{low}}, \phi_{\text{high}}$]	Linear regression expression $X = \text{FFT peak position/mm}$ $\phi = \text{diameter}/\mu\text{m}$	Uncertainty in linear regression/ μm
[300,400]	[0.25,1]	$\phi = 97.81X + 0.05$	± 0.02
[600,730]	[0.5,10]	$\phi = 234.01X + 0.04$	± 0.7
[750,850]	[10,20]	$\phi = 221.82X - 0.05$	± 1.3
[1060,1100]	[20,35]	$\phi = 156.83X + 0.89$	± 3

3 结论

后向散射光谱法相对于传统颗粒粒径测量法具有双重优势:一方面,此法使用普通光源,光束采用光纤传导,光谱仪接收光谱信号,受环境影响小,信噪比高,装置结构简单;另一方面,仅需对光谱数据进行 FFT 运算和回归分析,准确度高,计算量小,适合在线测量场合。本文针对后向散射光谱法采用可见光谱或红外光谱对亚微米颗粒测量准确度较差的问题,提出采用 300~400 nm 的紫外光源,对粒径为 0.25~1 μm 颗粒的后向散射系数进行 FFT 处理,将频谱峰值对应的频率与颗粒粒径进行回归分析,得到了准确度很高的直线方程,粒径相对于回归直线的平均误差为 $\pm 0.02 \mu\text{m}$,准确度相比参考文献提高了一个数量级。该方法同样适用于双峰分布亚微米颗粒系。本文的方法为后向散射光谱法提供了新思路,并为下一步更小颗粒的测量应用提供了理论基础。

参考文献

- [1] SUN Xiao-gang, TANG Hong, DAI Jing-min. Research on the measurement range of particle size with total light scattering method in Vis-IR region [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(12): 2793-2798.
孙晓刚,唐红,戴景民.可见-红外波段光全散射法颗粒粒径测量范围的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(12): 2793-2798.
- [2] YANG Yi-feng, YANG Hui, ZHENG Gang, *et al.* Progress of particle size measurement by laser diffraction and scattering [J]. *Optical Technique*, 2011, **37**(1): 19-24.
杨依枫,杨晖,郑刚,等.衍射散射式颗粒粒度测量法的研究新进展[J]. *光学技术*, 2011, **37**(1): 19-24.
- [3] NEFEDOV A P, PETROV O F, VAULINA O S, *et al.* Application of a forward-angle-scattering transmissometer for simultaneous measurements of particle size and number density in an optically dense medium [J]. *Applied Optics*, 1998, **37**(9): 1682-1689.
- [4] YANG Hui, ZHENG Gang, DAI Shu-guang, *et al.* Dynamic

- light back-scattering with polarization gating and Fourier spatial filter for particle sizing in concentrated suspension [J]. *Optica Applicata*, 2010, **40**(4): 819-826.
- [5] YANG Hui, ZHENG Gang, LI Meng-chao, *et al.* A discussion of noise in dynamic light scattering for particle sizing [J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2009, **25**(5-6): 406-413.
- [6] YANG Hui, ZHENG Gang, LI Meng-chao, *et al.* The study of best receiver aperture ratio in dynamic light scattering system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(8): 1539-1543.
杨晖,郑刚,李梦超,等.动态光散射系统最佳光接收孔径比研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(8): 1539-1543.
- [7] WANG Ya-jing, ZHENG Gang, SHEN Jin, *et al.* Computer simulation of bimodal distribution ultrafine particles dynamic light scattering and precision analysis [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2337-2342.
王雅静,郑刚,申晋,等.双峰分布的超细颗粒动态光散射信号模拟及准确度分析[J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2337-2342.
- [8] YANG Hui, ZHENG Gang, LI Meng-chao, *et al.* Back scattering PCS for particle sizing in high concentrated suspension [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(1): 179-183.
杨晖,郑刚,李孟超,等.高浓度超细颗粒的后向光子相关光谱测量技术研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(1): 179-183.
- [9] CANPOLAT M, MOURANT J R. Particle size analysis of turbid media with a single optical fiber in contact with the medium to deliver and detect white light [J]. *Applied Optics*, 2001, **40**(22): 3792-3799.
- [10] AMELINK A, BARD M P L, BURGERS S A, *et al.* Single-scattering spectroscopy for the endoscopic analysis of particle size in superficial layers of turbid media [J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(19): 4095-4101.
- [11] VIDELA F A, SCHINCA D, SCAFFARDI L B. Sizing particles by backscattering spectroscopy and fourier analysis [J]. *Optical Engineering*, 2006, **45**(4): 048001.
- [12] SCAFFARDI L B, VIDELA F A, SCHINCA D C. Visible and near-infrared backscattering spectroscopy for sizing spherical microparticles [J]. *Applied Optics*, 2007, **46**(1): 67-75.
- [13] CHEN K, KROMIN A, ULMER M P, *et al.* Nanoparticle sizing with a resolution beyond the diffraction limit using UV light scattering spectroscopy [J]. *Optics Communications*, 2003, **228**(1-3): 1-7.
- [14] BOHREN C, HUFFMAN D. Absorption and scattering of light by small particles [M]. New York: John Wiley and Sons, 1983: 120-123.

[15] SCAFFARDI L B, TOCHO J O, YEBRIN L L, *et al.* Sizing particles used in the leather industry by light scattering[J].

Optical Engineering, 1996, **35**(1):52-56.

Backscattering Spectroscopy for Sizing Spherical Sub-micron Particles

YANG Yi-feng, YANG Hui, ZHENG Gang, LIU Guo-bin, XING Shi-tong

(*School of Optical Electronical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

Abstract: Optical single backscattering spectroscopy can be used for sizing spherical particles suspended in water, but the accuracy for sizing sub-micron particles cannot be satisfied. To improve the accuracy, the backscattering coefficients between 300~400 nm spectral region is applied to the determination of diameter of calibrated spherical latex polystyrene particles. Through Mie calculations, fast Fourier transform (FFT) and linear regression, the diameters of particles covering the range between 0.25 μm and 1 μm for monomodal particles are determined. The linear regression average error is $\pm 0.02 \mu\text{m}$, which is reduced in more than an order of magnitude compared to the data given by the preference. The method can also be applied to bimodal samples.

Key words: Particle sizing; Backscattering; Fast Fourier Transform(FFT); Linear regression