

doi:10.3788/gzxb20174610.1029002

多角度动态光散射角度误差影响测量的途径分析

高明亮^{1,2}, 王雪敏¹, 申晋^{1,2}, 黄钰¹, 王雅静^{1,2}, 李秀峰¹

(1 山东理工大学 电气与电子工程学院, 山东 淄博 255000)

(2 山东理工大学 光电技术研究所, 山东 淄博 255000)

摘 要:在分析角度误差对测量结果作用机制的基础上,采用不同的角度误差,通过对六组单峰(82 nm、104 nm、350 nm、431 nm、816 nm 和 865 nm)和三组双峰(137/601 nm、242/750 nm 和 470/895 nm)颗粒体系的模拟数据及 306 nm/974 nm 双峰颗粒体系实测动态光散射数据的反演,研究了权重估计和基线计算两种途径中角度误差对反演结果的作用.结果表明,角度误差对颗粒粒度分布反演结果的影响是由基线计算和权重系数估计的双重作用途径产生的;权重因素对峰值和性能误差的影响明显大于基线因素,仅在小颗粒窄峰测量时,基线因素对峰值误差的影响略超权重因素,但权重因素对性能误差的影响仍然大于基线因素.

关键词:动态光散射;粒度分布;反演;散射角;颗粒测量;自相关

中图分类号:O436; O439

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)10-1029002-11

Influence Path of Angular Error on Multiangle Dynamic Light Scattering Measurement

GAO Ming-liang^{1,2}, WANG Xue-min¹, SHEN Jin^{1,2}, HUANG Yu¹, WANG Ya-jing^{1,2}, LI Xiu-feng¹

(1 School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo, Shandong 255000, China)

(2 Institute of Optoelectronic Technology, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255000, China)

Abstract: The mechanism of angular error on measurement result is analysed. Then, the influence way of angular error on inversion results in two approaches, namely, weight coefficient and baseline are studied by simulation of six groups of unimodal particle size distribution system (82 nm, 104 nm, 350 nm, 431 nm, 816 nm and 865 nm) and three groups of bimodal particle size distribution system (137/601 nm, 242/750 nm and 470/895 nm) and measurement of 306/974 nm bimodal particle size distribution system with different angular error. The results show that the influence of angular error on inversion results is derived from the baseline factor and weight coefficient factor simultaneously. The influence of weight coefficient factor on peak error and performance error is much bigger than the baseline factor. There is one exception that for the unimodal narrow distribution of small particles, the influence of baseline factor on peak error is a little more than weight coefficient factor, but the influence of weight coefficient factor on performance error is bigger than baseline factor.

Key words: Dynamic light scattering; Particle size distribution; Inversion problem; Scattering angle; Particle size measurement; Autocorrelation

OCIS Codes: 290.5820; 290.5850; 290.3200

基金项目:国家自然科学基金(No.61601266)、中国博士后科学基金(No.2017M612306)、山东省自然科学基金(Nos. ZR2014FL027, ZR2015EL039, ZR2016EL16)和山东理工大学青年教师支持计划资助

第一作者:高明亮(1985-),男,博士,讲师,主要研究方向为动态光散射技术,图像处理与模式识别技术. Email: sdut_mlgaio@163.com

通讯作者:申晋(1962-),男,博士,教授,博导,主要研究方向为光电精密测试技术. Email: shenjin@sdut.edu.cn

收稿日期:2017-04-14; **录用日期:**2017-06-27

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

与单角度动态光散射相比,多角度动态光散射测量技术可以提供更为准确的颗粒粒度分布(Particle Size Distribution, PSD)测量结果^[1-4].这种准确性的提高,在很大程度上取决于散射角的数量和角度组合^[5,6].由于散射角度的增加而带来的颗粒粒度信息的增加依赖于角度权重系数的计算,因此,多角度动态光散射测量研究的焦点多集中于散射角度权重系数的求取.1995年,Bryant和Thomas^[7]采用多角度动态光散射技术和静态光散射技术相结合的方法,将静态光散射测量数据作为各个散射角度的权重系数来提高颗粒粒度分布的准确性.Bryant^[8]等通过迭代程序重构静态光散射数据,在多角度动态光散射反演中给出了更好的颗粒粒度分布并且避免了高精度散射角度测量系统的使用.2003年,Vega^[2]等提出了递归最小二乘算法进行权重系数的求取并用200 nm和400 nm的模拟双峰分布验证了此方法的有效性.2012年,Liu^[9]等提出迭代递归算法进行权重系数的求取,模拟和实测结果表明,与其他求取权重系数的方法相比较,迭代递归算法求取的权重系数在经过反演运算以后可以给出更准确的颗粒粒度分布.随着权重系数求取方法趋于成熟,人们开始更多地关注影响测量结果的多角度动态光散射数据反演算法^[4, 10-13],同时,多角度测量引入的角度误差影响也引起了重视^[14].在多角度动态光散射测量中,为获取不同散射角的散射光数据,通常采用精密测角仪系统^[7,8].受机械装置自身的局限,角位移、机械加工精度及公差等均会带来角度误差,这种误差会对颗粒粒度分布测量结果带来影响.文献^[14]表明,在颗粒粒度反演过程中,小颗粒比大颗粒易受角度误差影响,宽分布颗粒体系则比窄分布体系更易受角度误差影响.

在颗粒粒度分布测量计算过程中,角度误差影响光强自相关函数的基线值和角度权重系数的估计.而在动态光散射测量过程中,基线值对于提取自相关函数的衰减信息,获得准确的粒度分布有着重要影响^[15-18].权重系数则是多角度动态光散射测量中各散射角对测量得到的粒度分布信息贡献的度量,其估计方法可依赖于光强均值或实验基线的测量.角度误差对粒度分布测量的影响,一方面通过基线计算,另一方面通过角度权重系数的估计.有效减少角度误差对粒度分布测量的影响,需要在最大限度地提高散射角校准准确性的基础上,探究角度误差对粒度分布影响的作用途径,从而为相应的补偿和矫正提供依据.本文在分析角度误差对测量结果作用机制的基础上,采用不同的角度误差,通过对模拟和实测动态光散射数据反演,研究了权重估计和基线计算两种途径中角度误差对反演结果的作用,证明角度误差对颗粒粒度分布反演结果的影响,是通过基线计算和权重系数估计的双重作用途径产生的,其中,权重因素起主导作用,其对性能误差的影响明显大于基线因素.

1 多角度动态光散射测量的基本理论

在多角度动态光散射技术中,光强自相关函数 $G_{\theta_r}^{(2)}$ 和电场自相关函数 $g_{\theta_r}^{(1)}$ 满足Siegert关系

$$G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) = B_{\theta_r} (1 + \beta |g_{\theta_r}^{(1)}|^2) \quad (\theta_r = \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_R, j = 1, \dots, M_r) \quad (1)$$

式中, B_{θ_r} 是散射角为 θ_r 时光强自相关函数的基线, $\beta (< 1)$ 是散射光场的相干度, R 是散射角 θ_r 的个数, M_r 是数字相关器的相关通道数,即离散自相关函数的抽样个数.电场自相关函数的表达式为

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N \exp(-\Omega_0(\theta_r)\tau_j/D_i) C_{1,\theta_r}(D_i) f(D_i) \quad (2)$$

式中

$$\Omega_0(\theta_r) = (k_B T / 3\pi\eta) q^2 \quad (3)$$

式(2)中, k_{θ_r} 是散射角为 θ_r 时电场自相关函数的权重系数,可通过散射光强值或自相关函数基线值得^[2], $f(D_i)$ 为颗粒粒度分布, $C_{1,\theta_r}(D_i)$ 是粒度为 D_i 的颗粒在散射角 θ_r 处Mie散射系数,可通过Mie理论计算, D_i 为颗粒粒度.式(3)中, k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为粘度系数, q 为散射矢量的模值,其表达式为

$$q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta_r/2) \quad (4)$$

式中, n 为溶液折射率, λ_0 为激光在真空中的波长.

对于多角度动态光散射颗粒粒度反演,式(2)可写为矩阵形式

$$\mathbf{g} = \mathbf{A}_{\theta_r} \mathbf{f} \quad (5)$$

式中, $\mathbf{A}_{\theta_r} = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N \exp[-\Omega_0(\theta_r)\tau_j/D_i] C_{1,\theta_i}(D_i)$ 为矩阵 \mathbf{A}_{θ_r} 的元素, \mathbf{g} 为多角度动态光散射测量数据, \mathbf{f} 为待求的颗粒粒度分布. 系数矩阵 \mathbf{A}_{θ_r} 是一个典型的病态矩阵, 为获得问题的稳定近似解, 通常需对式(5)实施正则化, 即求解式(6)的极小解

$$\mathbf{f}_\alpha = \operatorname{argmin} \left(\left\| \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{\theta_r} \\ \alpha \mathbf{L} \end{pmatrix} \mathbf{f} - \begin{pmatrix} \mathbf{g} \\ \mathbf{L}_0 \end{pmatrix} \right\| \right) \quad (6)$$

式中, α 为大于 0 的正则化参数. 正则化参数 α 用于控制近似解的精确性与稳定性, 若 α 过小, 不能对解起到应有的改善作用, 即所求解依然存在不稳定的问题. 反之, 如果 α 过大, 所求解与真实解则相差甚远. 本文通过 L 曲线准则得到正则化参数 α , 矩阵 \mathbf{L} 取单位矩阵, 向量 \mathbf{L}_0 取零向量, 通过式(6)的极小残差, 即可得到对应的颗粒粒度分布 \mathbf{f}_α .

2 角度误差影响的作用机制

多角度动态光散射测量中, 采用基线值对各散射角度的实测光强自相关函数进行归一化, 角度误差会使测量数据偏离真实值, 从而导致颗粒粒度分布反演结果失真. 在多角度动态光散射测量时, 式(1)中基线 B_{θ_r} 表示对应散射角 θ_r 的平均光子计数的平方

$$B_{\theta_r} = \langle n_{\theta_r}(\tau_j) \rangle^2 \quad (7)$$

式中, $\langle \rangle$ 表示求平均, $n_{\theta_r}(\tau_j)$ 表示在散射角 θ_r 、延迟时间 τ_j 时刻接收器接收到的光子数, 由式(1)可得

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = \sqrt{(G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)/B_{\theta_r} - 1)/\beta} \quad (8)$$

如果实测的基线值 B_{θ_r} 存在误差, 则进行算术平方根运算后, 电场自相关函数的归一化误差就会显著增大, 进而影响颗粒粒径分布的准确性. 基线误差除了直接影响颗粒粒度分布的反演结果外, 还可通过角度权重系数的计算间接影响反演结果.

归一化后, 各散射角的动态光散射数据需要一个合适的权重系数将其结合到一个数据分析中. 计算权重系数可采用两种基本方法, 一是通过光强自相关函数基线平方根值 $(B_{\theta_r})^{1/2}$ 求取, 二是由 Mie 散射光强的均值 $\langle I_{\theta_r} \rangle$ 计算. 其计算公式为

$$k_{\theta_r} = \langle I_{\theta_1} \rangle / \langle I_{\theta_r} \rangle = [B_{\theta_1}/B_{\theta_r}]^{1/2} \quad (9)$$

式中 θ_1 为参考角度, 在采用基线值法估计权重系数时, 散射角度偏差影响基线值, 进而会影响权重系数的求取. 带有角度误差的权重系数为

$$\bar{k}_{\theta_r} = [\bar{B}_{\theta_1}/\bar{B}_{\theta_r}]^{1/2} \quad (10)$$

式中, \bar{B}_{θ_1} 和 \bar{B}_{θ_r} 分别为带有误差的参考散射角 θ_1 和待求权重系数的 θ_r 处带有误差的基线值, 基线误差通过式(10)影响权重系数的估计, 从而可间接影响颗粒粒度分布的反演结果. 为了研究角度误差通过基线计算和权重系数估计对颗粒粒度反演的各自影响, 在讨论角度误差通过基线计算途径影响时, 电场自相关函数归一化过程中的基线值带有角度误差, 估计权重系数则采用无误差的基线值; 分析角度误差通过权重系数估计途径影响测量结果时, 电场自相关函数归一化过程采用无角度误差基线值, 计算权重系数则采用加入角度误差的基线值.

3 数值模拟

采用 Johnson's SB 函数^[19-20]模拟单峰颗粒粒度分布

$$f(D) = \frac{D}{\sqrt{2\pi}(D_{\max} - D_{\min})} (t(1-t))^{-1} \times \exp(-0.5(\mu + \sigma \ln(t/1-t)))^2 \quad (11)$$

两个 Johnson's SB 函数联合模拟双峰颗粒粒度分布

$$f(D) = a_0 \frac{D}{\sqrt{2\pi}(D_{\max} - D_{\min})} (t(1-t))^{-1} \times \exp(-0.5(\mu + \sigma \ln(t/1-t)))^2 + a_1 \frac{D_1}{\sqrt{2\pi}(D_{\max} - D_{\min})} (t_1(1-t_1))^{-1} \times \exp(-0.5(\mu_1 + \sigma_1 \ln(t_1/1-t_1)))^2 \quad (12)$$

式中, D_{\max} 和 D_{\min} 分别代表粒度分布中最大和最小的颗粒粒度, $\mu, \sigma, \mu_1, \sigma_1$ 分别为粒度分布参数, $t = (D - D_{\min}) / (D_{\max} - D_{\min})$ 和 $t_1 = (D_1 - D_{\min}) / (D_{\max} - D_{\min})$ 分别代表不同颗粒的归一化粒度, a_0 和 a_1 是峰值数量比的系数, 本文中 $a_0 = 0.75, a_1 = 0.25$. 六组单峰和三组双峰模拟分布颗粒体系的峰值、分布范围以及各从参数值如表 1, 采用的散射角均为 $30^\circ, 50^\circ, 70^\circ, 90^\circ, 110^\circ$ 和 130° .

表 1 六组单峰和三组双峰分布颗粒体系粒度值、分布范围和各参数值

Table 1 Particle size, distribution range and parameters for six unimodal and three bimodal PSDs

	Peak value/nm	Size range/nm	D_{\min} /nm	D_{\max} /nm	μ	σ	μ_1	σ_1
Narrow	104	50~300	50	300	4.0	6.4	—	—
	431	300~1 000	300	1 000	5.2	4.8	—	—
	816	400~1 000	400	1 000	-1.3	3.8	—	—
Broad	82	0~300	0	300	2.5	2.5	—	—
	350	0~1 000	0	1 000	2.3	2.4	—	—
	865	0~1 200	0	1 200	-2.5	2.8	—	—
Bimodal	137/601	0~800	0	800	5.6	3.8	-4.1	3.8
	242/750	0~1 000	0	1 000	5.2	3.8	-4.1	3.8
	470/895	300~1 000	300	1 000	5.6	3.5	-4.3	4.0

反演结果如图 1~图 9 和表 2~表 10 所示. 在图 1~图 9 中, “0”、“0.1”、“0.2”和“0.5”分别代表“无角度误差”、“0.1°误差”、“0.2°误差”和“0.5°误差”; 在表 2~表 10 中, “V”和“Error”分别代表性能误差和峰值误差, 表达式分别为

$$V = \| f(D_i) - f_1(D_i) \|^2 \quad (13)$$

$$\text{Error} = |f - f_i| / f \quad (14)$$

式(13)中, $f(D_i), f_1(D_i)$ 分别是模拟和反演的粒度分布构成的向量, 式(14)中 f, f_i 分别为模拟和反演的颗粒粒度分布的峰值. 性能误差和峰值误差值越小, 表明反演得到的颗粒粒度分布的准确性越高.

图1和表2表明, 对于82 nm的小颗粒单峰宽分布颗粒体系, 当散射角误差为 0° 时, 反演出峰值误差为0.012, 性能误差为0.156的单峰分布, 接近真实分布; 在散射角误差为 0.1° 时, 基线和权重系数因素影响下的

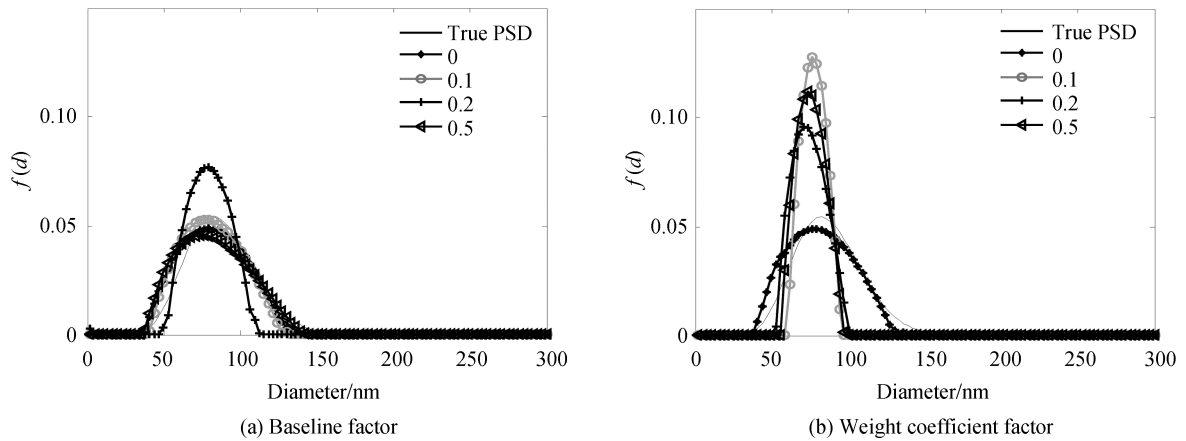


图 1 82 nm 单峰宽分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果

Fig.1 Inversion results of 82 nm unimodal broad PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor with different angular error

表 2 82 nm 单峰宽分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 2 The peak value (nm), peak error and performance error of the inversion results for 82nm unimodal PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	80	0.012	0.156	76	0.073	0.078	80	0.012	0.182	74	0.098	0.133
Weight coefficient	80	0.012	0.156	76	0.073	0.442	70	0.146	0.338	73	0.110	0.409

粒度分布峰值误差大小相同,但是角度误差通过权重系数因素对性能误差的影响大于基线因素;散射角误差增加到 0.2° 和 0.5° 时,通过权重系数因素对峰值和性能误差的影响均大于基线因素。

图 2 和表 3 表明,对于 104 nm 的小颗粒单峰窄分布体系,当散射角误差为 0° 时,反演出峰值误差为 0.106,性能误差为 0.134 的单峰分布;散射角误差为 0.1° 时,权重系数因素影响下的颗粒粒度分布偏离真实分布,峰值和性能误差分别增加到 0.288 和 0.278,明显大于基线因素对峰值和性能误差的影响;当散射角误差分别增加到 0.2° 和 0.5° 时,反演结果表明角度误差通过基线计算对峰值误差的影响大于通过权重系数估计产生的影响,而通过基线计算对性能误差的影响小于权重系数估计产生的影响。

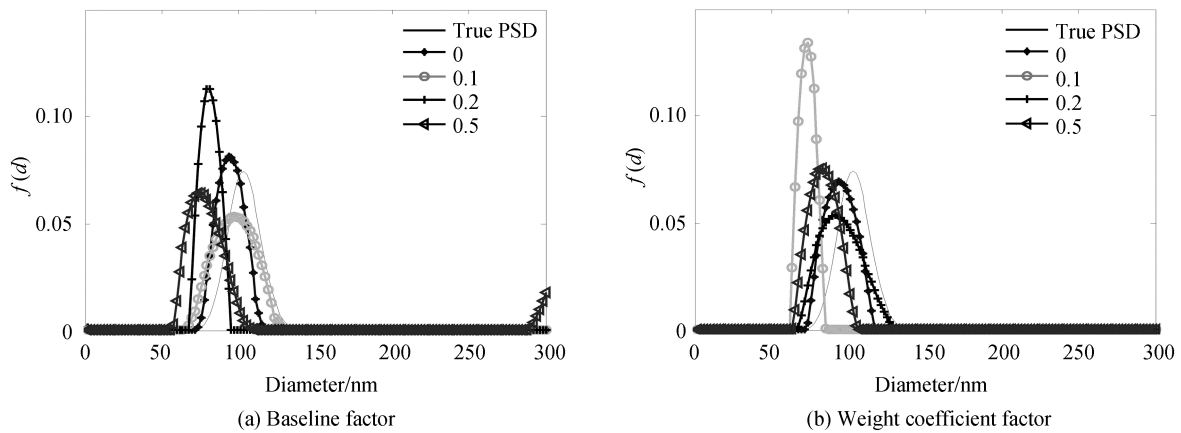


图 2 104 nm 单峰窄分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响反演的结果
Fig.2 Inversion results of 104 nm unimodal narrow PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

表 3 104 nm 单峰窄分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 3 The peak value (nm), peak error and performance error of the inversion results for 104 nm unimodal narrow PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	93	0.106	0.134	97	0.067	0.156	81	0.221	0.201	73	0.298	0.233
Weight coefficient	93	0.106	0.134	74	0.288	0.278	91	0.125	0.234	84	0.192	0.258

可以看出,对于小颗粒单峰宽分布颗粒体系,角度误差通过权重因素对峰值和性能误差的影响大于基线因素;对于小颗粒窄分布颗粒体系,角度误差较小时,峰值误差主要受权重因素的影响,随着角度误差增大,基线因素对峰值的影响趋于增大,并超过权重因素的影响,但通过权重系数估计对性能误差的影响仍大于基线计算产生的影响。

从图 3 和表 4 可以看出,对于 350 nm 的中颗粒单峰宽分布颗粒体系,在不同角度误差下,反演结果受权

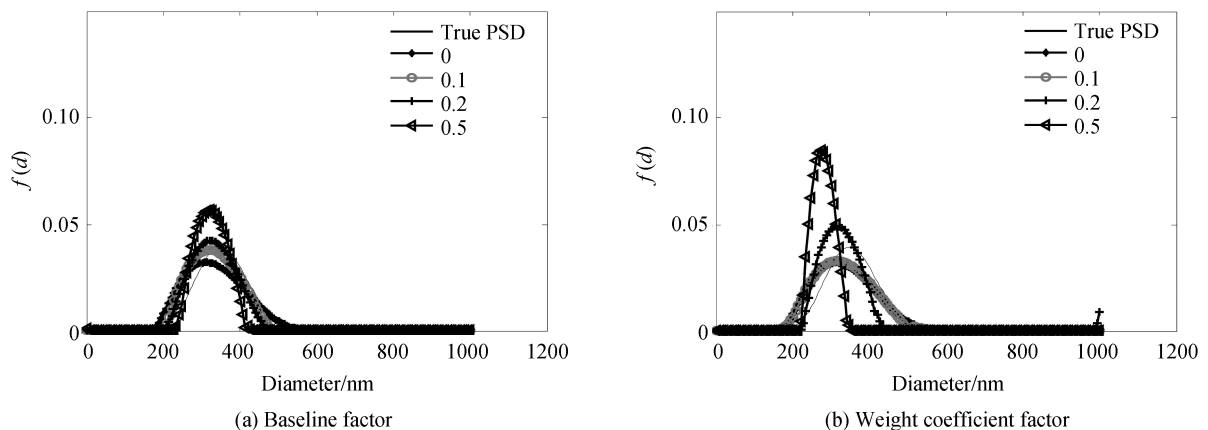


图 3 350 nm 单峰宽分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响反演的结果
Fig.3 Inversion results of 350 nm unimodal broad PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

表 4 350 nm 单峰宽分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 4 The peak value(nm), peak error and performance error of the inversion results for 350nm unimodal broad PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	318	0.091	0.128	320	0.086	0.134	320	0.086	0.135	320	0.086	0.213
Weight coefficient	318	0.091	0.128	315	0.100	0.156	314	0.109	0.208	275	0.214	0.347

重系数因素的影响大于基线因素,权重系数因素对峰值和性能误差的影响均大于基线因素. 同样,对于 431 nm 的中颗粒单峰窄分布颗粒体系,图 4 和表 5 表明反演结果受权重系数因素的影响大于基线因素.

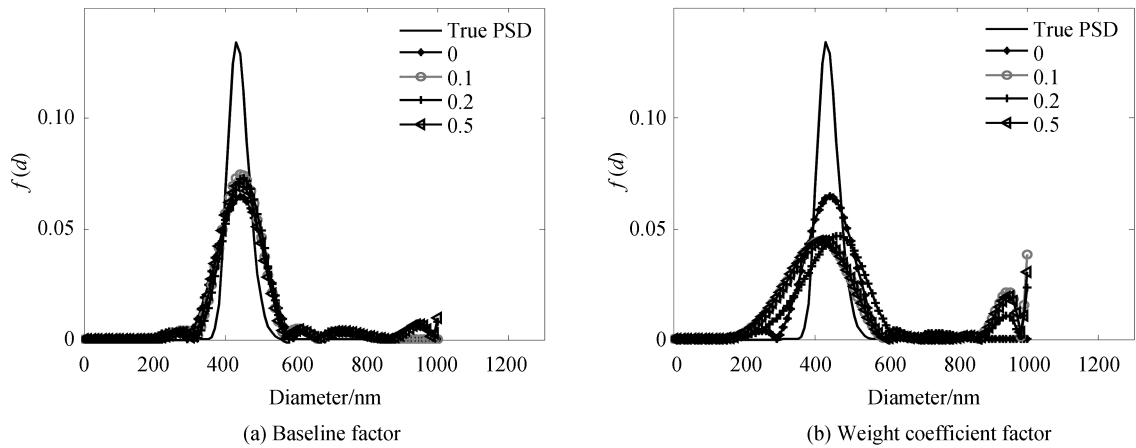


图 4 431 nm 单峰窄分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果
Fig.4 Inversion results of 431 nm unimodal narrow PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

表 5 431 nm 单峰窄分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 5 The peak value(nm), peak error and performance error of the inversion results for 431nm unimodal narrow PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	441	0.023	0.134	441	0.023	0.145	451	0.046	0.189	443	0.028	0.190
Weight coefficient	441	0.023	0.134	421	0.134	0.305	471	0.093	0.316	415	0.037	0.311

对于 816 nm 的大颗粒单峰窄分布颗粒体系,由图 5 和表 6 可看出,不同角度误差下,权重系数和基线因

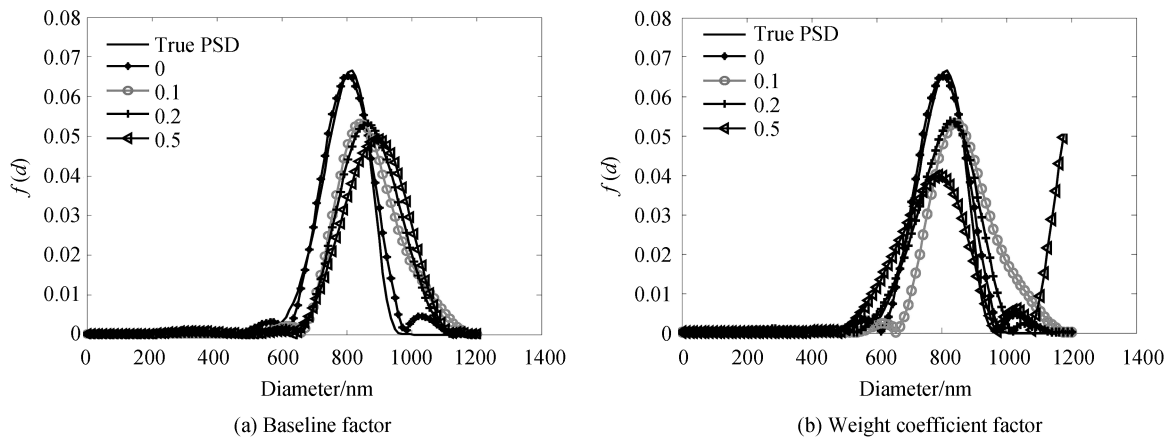


图 5 816 nm 单峰窄分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果
Fig.5 Inversion results of 816 nm unimodal narrow PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

表 6 816nm 单峰窄分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 6 The peak value(nm), peak error and performance error of the inversion results for 816nm unimodal narrow PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	805	0.013	0.077	840	0.042	0.102	835	0.023	0.123	866	0.063	0.205
Weight coefficient	805	0.013	0.077	841	0.043	0.211	836	0.025	0.219	769	0.058	0.308

素对反演结果中峰值的影响无明显差别,但权重系数因素对性能误差的影响大于基线因素;图 6 和表 7 表明,对于 865 nm 的大颗粒单峰宽分布颗粒体系,反演结果与 816 nm 大颗粒单峰窄分布类似:不同角度误差下,权重系数和基线因素对反演结果中峰值的影响无明显差别,但权重系数因素对性能误差的影响大于基线因素。不难看出,对于大颗粒单峰宽分布和窄分布,角度误差通过权重系数估计的影响大于通过基线计算产生的影响。

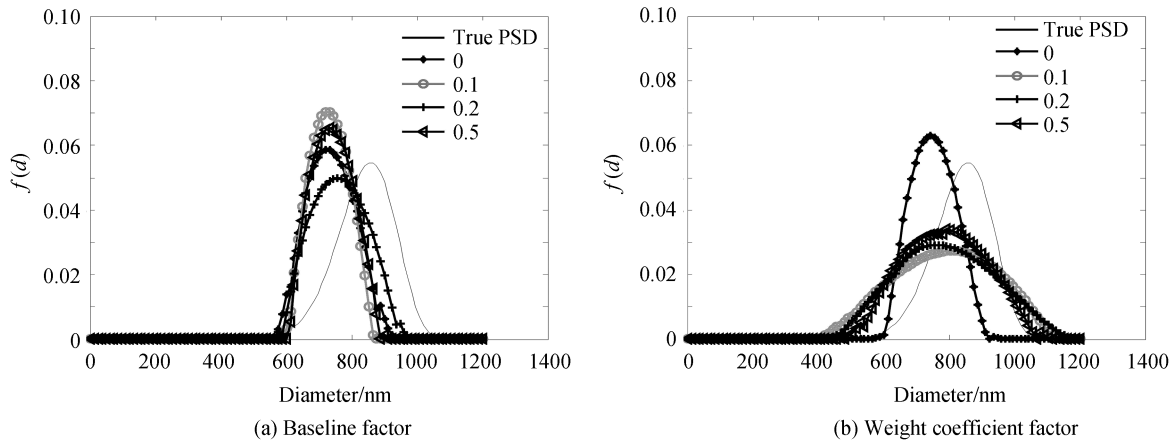


图 6 865 nm 单峰宽分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果
Fig.6 Inversion results of 865 nm unimodal broad PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

表 7 865 nm 单峰宽分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 7 The peak value(nm), peak error and performance error of the inversion results for 865 nm unimodal broad PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	745	0.139	0.201	768	0.112	0.278	757	0.125	0.196	752	0.131	0.269
Weight coefficient	745	0.139	0.201	776	0.104	0.345	768	0.112	0.359	769	0.111	0.362

对于 137/601 nm 小、中颗粒双峰分布,由表 8 和图 7 可以看出,137 nm 小颗粒处受基线和权重因素的影响明显大于 601 nm 中颗粒。其中,两种因素均导致 137 nm 小颗粒处的峰值误差大于 1,角度误差通过权

表 8 137/601 nm 双峰分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
Table 8 The peak value(nm), peak error and performance error of the inversion results for 137/601 nm bimodal PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	297/ 593	1.168/ 0.013	0.335	297/ 592	1.168/ 0.015	0.348	313/ 585	1.285/ 0.010	0.401	297/ 592	1.168/ 0.015	0.432
Weight coefficient	297/ 593	1.168/ 0.013	0.335	282/ 592	1.058/ 0.015	0.378	283/ 590	1.066/ 0.018	0.479	-/ 592	-/ 0.015	0.503

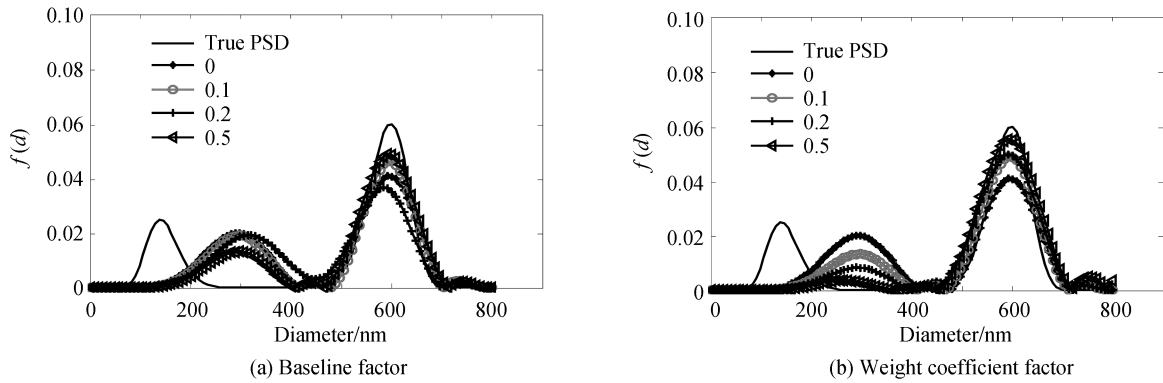


图 7 137/601 nm 双峰分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果
 Fig.7 Inversion results of 137/601 nm bimodal PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

重系数估计的影响大于通过基线计算产生的影响;对于 242/750 nm 的小、大颗粒双峰分布,表 9 和图 8 表明,242 nm 小颗粒受角度误差的影响明显大于 750 nm 中颗粒,在权重系数作用下,只能反演出 750 nm 中颗粒处的单峰;对于 470/895 nm 中、大颗粒的双峰分布,由图 9 和表 10 可以看出,470 nm 中颗粒比 895 nm

表 9 242/750 nm 双峰分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
 Table 9 The peak value (nm), peak error and performance error of the inversion results for 242/750 nm bimodal PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	341/ 721	0.409/ 0.039	0.277	351/ 720	0.450/ 0.040	0.279	362/ 730	0.496/ 0.029	0.301	420/ 740	0.736/ 0.013	0.492
Weight coefficient	341/ 721	0.409/ 0.039	0.277	-/740	-/ 0.013	0.388	-/75	-/ 0.012	0.412	-/740	-/ 0.013	0.498

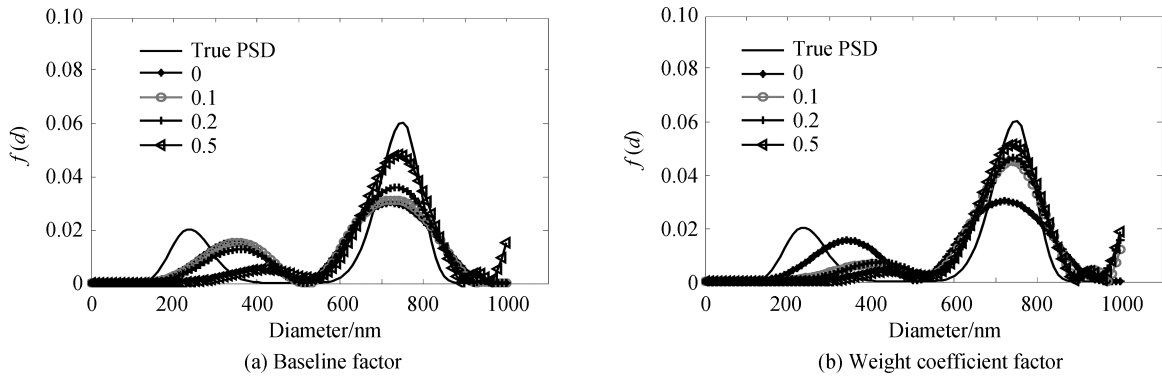


图 8 242/750 nm 双峰分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果
 Fig.8 Inversion results of 242/750 nm bimodal PSD by the effect of baseline and weight coefficient with different angular error

表 10 470/895 nm 双峰分布颗粒体系分别受基线和权重系数因素影响下测量结果的峰值 (nm)、峰值误差和性能误差值
 Table 10 The peak value (nm), peak error and performance error of the inversion results for 470/895 nm bimodal PSD by the effect of baseline factor and weight coefficient factor

Factor	0°			0.1°			0.2°			0.5°		
	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V	Peak value	Error	V
Baseline	508/ 881	0.080/ 0.016	0.134	475/ 891	0.011/ 0.004	0.130	463/ 891	0.015/ 0.004	0.135	475/ 891	0.011/ 0.004	0.133
Weight coefficient	508/ 881	0.080/ 0.016	0.134	474/ 892	0.009/ 0.003	0.142	617/ 880	0.313/ 0.017	0.373	540/ 903	0.150/ 0.009	0.392

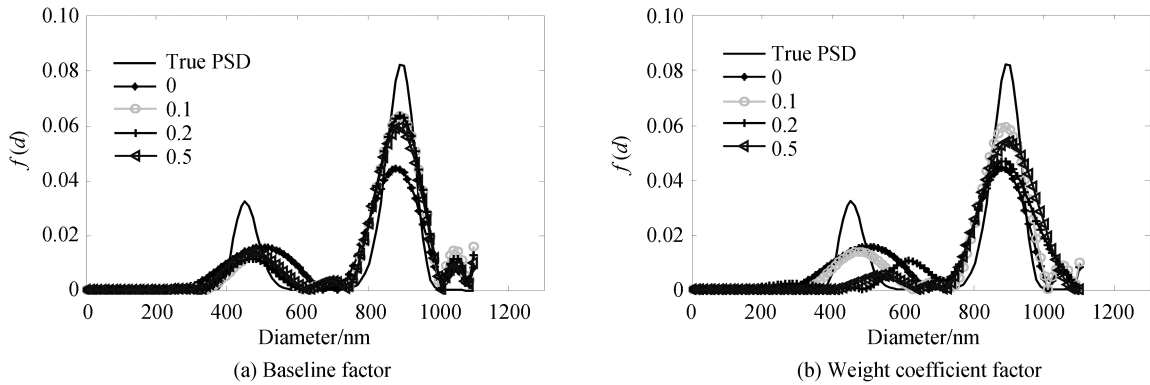


图9 470/895 nm 双峰分布颗粒体系在不同角度误差下分别受基线和权重系数影响的反演结果
Fig.9 Influence of baseline and weight coefficient on inversion results for 470/895 nm bimodal PSD with different angular error

大颗粒更易受基线和权重因素的影响,角度误差通过权重系数估计的影响大于通过基线计算产生的影响.

4 实验验证

为验证模拟测量结果,本文采用标准聚苯乙烯乳胶颗粒的实测数据进行了多角度动态光散射数据反演.实测数据参数为:激光波长632.8 nm,分散介质折射率 $n=1.33$,测量温度 $T=298.15$ K,颗粒粒度 (306 ± 8) nm和 (974 ± 10) nm,双峰数量比为2:1.测量角度分别为 30° 、 50° 、 70° 、 90° 、 110° 和 130° .角度误差为 0° 时的反演结果如图10(a)所示,角度误差为 0.2° 时基线和权重系数两种因素影响下的反演结果如图10(b)所示.表11给出了真实颗粒粒度、反演粒度值、峰值误差和性能误差值.

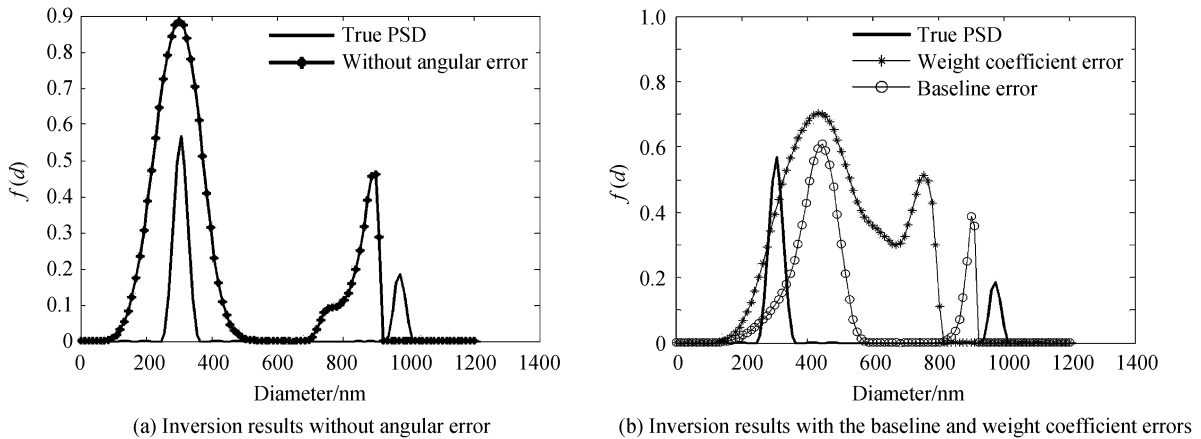


图10 306/974nm 实测颗粒分别在无角度误差、基线误差、权重误差因素影响下的反演结果
Fig.10 Inversion results of 306/974nm bimodal experimental PSD without angular error, under the influence of baseline and weight coefficient

表11 实验双峰分布的真实颗粒粒度、反演粒度值、性能误差值和峰值误差比较

Table 11 True particle size, estimated particle size, relative errors between them and performance errors for bimodal experimental PSD

	True PSD	Without angular error	Baseline error	Weight coefficient error
Particle size/nm	306/974	302/901	433/913	445/768
Error	0	0.013/0.075	0.415/0.063	0.454/0.211
V	0	0.104	0.256	0.473

由图10和表11可以看出,对于306/974 nm的实测颗粒,在角度误差为 0° 时,可以反演出峰值误差为0.013/0.075,性能误差为0.104的双峰分布;在角度误差为 0.2° 时,306 nm小颗粒处的峰值误差大于在974 nm大颗粒处的峰值误差,权重因素引起的性能误差大于基线引起的性能误差.

5 结论

在分析角度误差对颗粒粒度分布反演作用机制的基础上,进行了模拟和实测数据的粒度分布反演. 研究表明,对于小颗粒宽分布体系,角度误差通过权重估计对反演结果中峰值和性能误差的影响均明显大于通过基线计算;对于小颗粒窄分布,角度误差较小时,峰值误差主要受权重因素的影响,随着角度误差增大,基线对峰值误差的影响趋于增大,并超过权重因素的影响,但权重对性能误差的影响仍大于基线因素;对于中颗粒的宽分布和窄分布,权重因素引起的峰值和性能误差均大于基线因素;对于大颗粒的宽分布和窄分布,基线因素和权重因素对峰值的影响无显著差别,但是权重因素对性能误差的影响仍大于基线因素的影响. 本文的工作进一步揭示了,角度误差对颗粒粒度分布反演结果的影响,是通过基线计算和权重系数估计的双重作用途径产生的;权重因素对峰值和性能误差的影响明显大于基线因素,仅在小颗粒窄峰分布测量时,基线因素对峰值误差的影响略超权重因素,但权重因素对性能误差的影响仍然大于基线因素的影响.

致谢 本文采用的双峰分布聚苯乙烯颗粒实验数据由阿根廷 Institute of Technological Development for the Chemical Industry 的 Jorge R. Vega 教授提供,感谢该机构的 Vega 教授、Clementi 教授以及澳洲 Group Scientific Pty Ltd 的 Thomas 教授对本文工作给予的有意义的意见和建议.

参考文献

- [1] CUMMINS P G, STAPLES E J. Particle size distributions determined by a multiangle analysis of photon correlation spectroscopy data[J]. *Langmuir*, 1987, **3**(6): 1109-1113.
- [2] VEGA J R, GUGLIOTTA L M, GONNALEZ V D, *et al.* Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2003, **261**(1): 74-81.
- [3] LIU X, SHEN J, THOMAS J C, *et al.* Multiangle dynamic light scattering analysis using a modified Chahine method [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2012, **113**(6): 489-497.
- [4] LI L, YANG K, LI W, *et al.* A recursive regularization algorithm for estimating the particle size distribution from multiangle dynamic light scattering measurements[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2016, **178**: 244-254.
- [5] LIU Xiao-yan, SHEN Jin, ZHU Xin-jun, *et al.* Angular dependence of dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **3**(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, **3**(6): 0629002.
- [6] WANG Xue-min, SHEN Jin, ZHU Xin-jun, *et al.* Influence of angular combination on multiangle dynamic light scattering measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, **45**(8): 0829003.
王雪敏, 申晋, 朱新军, 等. 角度组合对多角度动态光散射测量的影响[J]. *光子学报*, 2016, **45**(8): 0829003.
- [7] BRYANT G, THOMAS J C. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(7): 2480-2485.
- [8] BRYANT G, ABEYNAYAKE C, THOMAS J C. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering. 2. Refinements and applications[J]. *Langmuir*, 1996, **11**(7): 6224-6228.
- [9] LIU X, SHEN J, THOMAS J C, *et al.* Multiangle dynamic light scattering analysis using weighting determined iterative recursion[J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(7): 846-854.
- [10] CLEMENTI L A, VEGA J R, GUGLIOTTA L M. Particle size distribution of multimodal polymer dispersions by multiangle dynamic light scattering. solution of the inverse problem on the basis of a genetic algorithm[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2012, **27**(5-6): 146-157.
- [11] BOUALEM A, FERRE C, JABLOUN M, *et al.* Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal and polydisperse particle size distribution measurements[J]. *Australian & New Zealand Journal of Public Health*, 2014, **28**(2): 128-34.
- [12] NAIM M, BOUALEM A, FERRE C, *et al.* Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements.[J]. *Soft Matter*, 2015, **11**(1): 28-32.
- [13] XU Min, SHEN Jin, ZHU Xin-jun *et al.* Recovery of bimodal particle size distributions with multiangle dynamic light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, **46**(2): 0229001.
徐敏, 申晋, 朱新军, 等. 双峰分布颗粒体系的多角度动态光散射数据反演[J]. *光子学报*, 2017, **46**(2): 0229001.
- [14] GAO S, SHEN J, THOMS J C, *et al.* Effect of scattering angle error on particle size determination by multiangle dynamic light scattering[J]. *Applied Optics*. 2015, **54** (14): 2824-2831.
- [15] RUF H, GOULD B, HAASE W. The effect of nonrandom errors on the results from regularized inversions of dynamic light scattering data[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(2): 471-480.
- [16] RUF H. Treatment of contributions of dust to dynamic light scattering data[J]. *Langmuir*, 2002, **18**(10): 3804-3814.

- [17] ZHU X, THOMAS J C, SHEN J. Analysis of noisy dynamic light scattering data using constrained regularization techniques[J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(31): 7537-7548.
- [18] GAO S, SHEN J, WANG Y, *et al.* Baseline error compensation of multi-angle dynamic light scattering technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(F06): 93-98.
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**(F06): 93-98.
- [19] ZHANG Zhen-rong, LI Guo-hua, YE Jing-feng, *et al.* On-line measurement of species concentration in flow field of scramjet engine[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, **24**(4): 709-713.
张振荣, 李国华, 叶景峰, 等. 超燃发动机流场组分浓度的在线测量[J]. *光学精密工程*, 2016, **24**(4): 709-713.
- [20] YU A B, STANDISH N. A study of particle size distributions[J]. *Powder Technology*, 1990, **62**(2): 101-118.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No.61601266), the China Postdoctoral Science Foundation(No. 2017M612306), the Natural Science Foundation of Shandong Province(Nos.ZR2014FL027, ZR2015EL039, ZR2016EL16), and the Young Teacher Development Support Program of Shandong University of Technology