可见-红外波段光全散射法颗粒粒径测量范围的研究

孙晓刚, 唐 红, 戴景民

哈尔滨工业大学自动检测与过程控制系统研究所,黑龙江哈尔滨 150001

摘 要 在光全散射法颗粒粒径测量中,采用独立模式算法在可见-红外波段对粒径测量范围进行了深入的 研究。通过对多种 R-R 分布函数反演结果进行分析,比较,以确定光全散射法颗粒粒径测量范围。同时在消 光系数计算中,采用修正的消光系数代替原始的消光系数,以便得到更准确的粒径测量范围。仿真计算结果 表明,在可见-红外光谱区,相对折射率 *m* = 1.235 时的粒径测量范围为0.05~18 μm。在此区域内测量粒径 分布,反演结果与真值基本吻合。随着颗粒相对折射率、波长范围的变化,粒径测量范围也随之发生改变。 采用限制最小二乘算法能够最大限度地克服随机噪声对测量结果的影响,使测量的精度和可靠性明显提高。 对测量的消光值加入 ±1 %随机噪声时,颗粒粒径分布的反演均能得到满意的结果。

关键词 光全散射法; 粒径测量范围; 可见-红外波段 中图分类号: TH744, O436 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2793-06

引 言

-7

光全散射法是光散射颗粒粒径测量技术中的一种,无论 在测量原理还是在测量装置上都比其他光散射法简单。由于 在线粒度监测的需求十分迫切,光全散射法已逐渐显示出较 大的发展空间和应用潜力。光全散射粒径测量方法分为独立 模式算法和非独立模式算法。非独立模式算法事先假定被测 颗粒系符合某一分布函数,如 R-R 分布,正态分布等,计算 在给定多个波长下的消光值,并将计算值和测量值比较,最 后用优化算法寻得最佳的粒径分布^[1,2]。独立模式算法事先 无须假定一分布函数,通过求解离散线性方程组得到粒径分 布^[3]。影响光全散射法测量精度的一个主要因素是被测颗粒 系的尺寸范围。然而在实际测量中这一范围是事先不清楚 的,这就给粒径反演带来一定的困难。如果选取的测量范围 小于或大于实际颗粒系的尺寸范围,就不可能得到正确的反 演结果。郑刚等采用非独立模式算法在可见光范围内探讨了 光全散射法粒径测量范围^[4,5]。本文在可见-红外波段对独立 模式算法下的光全散射法粒径测量范围进行深入的研究,并 将前向散射修正引入到消光系数的计算中,从而更加准确地 确定可见-红外波段光全散射法粒径测量范围。

1 测量原理

光全散射法以光散射理论为基础。根据 Lambert-Beer 定 律,当一束光强为 *I*₀,波长为 的平行单色光照射到厚度为 *L* 的悬浮被测颗粒时,由于颗粒对入射光的吸收和散射作 用,穿过颗粒系透射光的光强 *I* 减弱。由于实际颗粒系都是 具有一定尺寸分布范围的多分散系,在颗粒满足不相关单散 射的前提下,对于具有一定尺寸范围的多分散球形颗粒系则 有下述关系^[68]

$$\ln \frac{I(\frac{j}{j})}{I(\frac{j}{j})_{0}} = -\frac{3}{2} \times L \times N_{D} \times \frac{D_{\text{max}}}{D} \frac{Q(\frac{j}{j}, m, D) \times f_{D}(D)}{D} d(D)$$
(1)

式中,I(j)/I(j)。为单色入射光的消光值,可由实际测量 得到。L为被测颗粒系的厚度, N_D 为颗粒系的粒子总数,j为第j个波长,Q(j, m, D)为消光系数,它表征每个颗粒对 入射光的散射量,是颗粒粒径 D、波长j,以及相对介质折 射率m的函数,其值可由经典的米氏理论求得 $^{(p+1)}$, $f_D(D) d(D)$ 是体积频度分布,表示单位体积内直径在D和D+ d(D)范围内的粒子体积频度,是粒径测量中待求的未知 量。

在光全散射法粒径测量中,消光系数的计算是个关键问

收稿日期: 2007-05-10,修订日期: 2007-08-20

作者简介:孙晓刚,1967年生,哈尔滨工业大学自动检测与过程控制系统研究所教授ermail: tangbenben @126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(50336010)资助

题。理论上,(1)式是在探测器接收角为零的情况下才成立 的。而实际上这一条件很难得到满足。沿着入射光的方向, 一些前向散射光不可避免地进入到探测器的有限视场中,使 探测器不但接收颗粒的透射光,而且还有部分前向散射光。 所以,在实际应用中应将前向散射系数从原始消光系数 Qext 的计算中排除掉,进而得到修正的消光系数 Q ext 。Qext 和 Q ext 可以根据米氏理论求得^[12-14]。

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{ext}} - \frac{1}{(D/)^2} (i_1 + i_2) \sin d$$
 (2)

式中,为在入射光反方向上探测器的接收半角, *i*₁ 和 *i*₂ 为米 氏强度函数。



Fig. 1 Corrected extinction coefficient (m=1.33)



Fig. 2 Corrected extinction coefficient (m=1, 49)

图 1 为 m = 1. 33 条件下修正消光系数 Q est 与原始消光 系数 Qest 的比较曲线。其中,探测器的接收半角 = 1°,入射 波长分别为 = 0.4 µm和 = 0.8 µm。可以看出,当颗粒粒 径比较小时, Q est 很接近 Qest。随着粒径的增大, Q est 与 Qest 之间的差别也随之增大,并且在 = 0.4 µm 时更加明显。图 2 为 m = 1. 49 时修正的消光系数 Q est 与原始消光系数 Qest 的 比较曲线。对于非吸收性颗粒来说,随着折射率的增大,修 正消光系数 Q est 与原始消光系数 Qest 之间的差别减小。通过 图 1 和图 2 的比较可以得出,对于粒径较大的颗粒来说,Q est 与 Qest 之间的差别非常明显,因而必须采用修正的 Q est 针 算消光系数。本文中,当粒径 D < 1 µm 时使用原始的 Qest 计算 消光系数,而当粒径 D > 1 µm 时则使用修正的 Q est 计算 消光系数。

(1) 式为第一类 Fredholm 积分方程。这是一个典型的不适合的问题,直接求解具有很大的困难。用四阶 Gauss Legendre 数值积分方法将(1) 式离散,可得如下矩阵表示的线性 方程组^[15]

$$E = Af \tag{3}$$

式中, $E = [\ln(I(_1)/I(_1)_0)$, ..., $\ln(I(_{M1})/I(_{M1})_0)$], $A = [A_{ij}] 为 M × N 权重矩阵, <math>i = 1, ..., M, j = 1, ..., N$, $A_{ij} = - 3LN_DQ \text{ ext}(_i, m, \overline{D_j})(2\overline{D_j})$, 由于在 $[_{\min}, _{\max}]$ 范 围内测量波长数目的有限性, 颗粒粒径分布也只能在有限范 围内 $[D_{\min}, D_{\max}]$ 进行反演。M 为测量的波长数, N 为划分 的粒径子区间数。 $f = [f_j], \overline{D_j}$ 为第 j 个子区间 $[D_j, D_{j+1}]$ 的中点。

在实际测量中,若不知道被测颗粒系的粒径分布规律, 或者颗粒系的尺寸分布无法简单地用某个分布来描述,这就 使非独立模式下求得的结果不可靠。在已经提出的独立模式 反演算法中,由 Phillips 和 Twomey 提出的限制最小二乘算 法应用最为广泛,得到的反演结果也最为理想。限于篇幅, 本文仅给出限制最小二乘算法的几个基本计算公式。(3)式 的最小二乘解为

$$f = (A^{\mathrm{T}}A)^{-1}A^{\mathrm{T}}E$$
(4)

从数学上讲,如果权重矩阵 A 满秩,通过(4)式可以计 算出颗粒粒径分布。但实际上由于矩阵 A 高度病态,条件数 非常大,因而无法采用(4)式进行求解。Phillips 和 Twomey 引进一个光顺矩阵 H 和光滑因子,(4)式则可改写成

$$f = (A^{T}A + H)^{-1}A^{T}E$$
 (5)
式中, 表示光滑因子, H表示 N ×N 光顺矩阵, 其定义为
(6)式

$$H = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & & & \\ -2 & 5 & -4 & 1 & 0 & 0 & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & & \\ 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & & \\ & & & \ddots & & & & \\ & & & 0 & 1 & -4 & 5 & -2 \\ & & & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$
(6)

在此算法中, 值的选择是个关键, =0, (5) 式退化成 一般的求逆矩阵算法(见(4)式),由此得到的解f(D) 呈剧烈 振荡形式^[7]。逐渐增大 值,可以使解的振荡减少。 值过 大,则解过于光顺,仍会造成误差。因此,如何选取 值一直 颇受人们关注。其中最常用的方法为 GCV (generalized crossvalidation)技术。 值可由(7)式求极小值来确定^[16]

$$V() = \frac{\frac{1}{M} [I - K()] E^{\frac{2}{2}}}{\left(\frac{1}{M} \operatorname{trace}[I - K()]\right)^{2}}$$
(7)

式中, $K() = A(A^{T}A + H)^{-1}A^{T}$, I为 $M \times M$ 单位阵。

需要指出的是,当 值在某一范围内取值时,粒径 分布 *f*(*D*)的反演不会明显地受到值的影响。在本文中,先 由(7)式确定 值,然后在这个值的邻域内选取一些可行点, 最终的 值为使测量的消光光强与反演计算的消光光强之间 的误差达到最小的那个可行点。 光全散射法的理论基础是米氏理论,当颗粒粒径很小时,米氏理论可以用瑞利散射理论来近似。这一近似使得 (3)式成为一个线性相关的方程组。显然由这个方程组无法 进一步求得粒径分布。因而,光全散射法的测量下限可以根 据瑞利散射来确定。同样,当颗粒粒径很大时,米氏理论可 以用衍射理论来近似。这一近似使得(3)式也成为一个线性 相关的方程组。因此,光全散射法的粒径测量范围是由瑞利 散射以及衍射理论来确定的。但是瑞利散射以及衍射理论成 立的边界条件是个不等式范畴,还需要根据被测颗粒系的相 对折射率以及测量波长进行确定。

2 仿真实验及数值模拟结果

为了确定可见-红外波段颗粒粒径测量范围,我们进行 了大量的仿真实验研究。数值模拟时,首先假设一分布函数 *f(D)*,选择一组测量波长和折射率,将其代入(1)式中,求 得一组消光计算值(*I*(1)/*I*(1)0), ...,(*I*(M1)/*I*(M)0, 然 后将这组值代入(5)式中作为测量值,求得分布函数*f(D)*。 为了更准确地确定可见-红外波段颗粒粒径测量范围,模拟 计算了测量误差对反演结果的影响,对每个波长下的消光值 加上 ±1%的随机噪声。这里假设被测颗粒系服从 R-R 分布, 其表达式为

$$f(D) = \frac{k}{D} \times \left(\frac{D}{D}\right)^{k-1} \times \exp\left(-\left(\frac{D}{D}\right)^{k}\right)$$
(8)

式中,D为颗粒直径(μ m), \overline{D} 为尺寸参数(μ m),k为无因次 分布参数。

图 3 为不同粒径范围,不同特征参数情况下,单峰 R-R 分布函数的反演曲线。R-R分布特征参数如表1所示。假定 测量波长范围为 = 0.4~2 µm, m = 1.235, 从图中可以看 出,当粒径测量下限为 0.01 µm 时[图 3(a)],尽管反演结果 能够准确地再现单峰的位置,但是在整个粒径区间0.01~1 µm,反演曲线出现了几个微小的凸起,而且还有翘尾的现 象。当粒径测量下限为 0.05 µm 时[(图 3(b)],反演曲线与 设定曲线基本重合,即测量下限为 0.05 µm 时,反演结果是 另人满意的。当粒径测量范围为 0.1~18 µm 时[图 3(d)~图 3(e)],分布曲线峰的位置和高度都能准确地被重建。当粒径 测量上限为 19 µm 时[图 3(f)],反演结果与真值偏差较大。 通过六种不同分布函数反演结果的比较,表明当入射波长在 = 0.4~2 µm 范围内, m = 1.235 时, 独立模式算法确实可 以在 0.01~18 µm 粒径范围内求得单峰粒径分布,并能得到 较好的反演结果。而当超出此测量范围时,反演偏差较大, 无法获得较真实的粒径分布。



→ iversion 1 %;

: given

 Table 1
 Characteristic parameters of the given monomodal

 D
 D

 I
 1

 I
 225

 I
 225

$K R ulstributions(m = 1.235 = 0.4 ~ 2 \mu m)$									
序号	$\overline{D/}\mu m$	k	$[D_{\min}, D_{\max}]/\mu m$	М	Ν				
а	0.3	10	[0.01,1]	43	81				
b	0.3	12	[0.05,1]	43	81				
с	13	10	[0.1,16]	43	81				
d	10	7	[0.1,18]	43	81				
e	13	10	[0.1,18]	43	81				
f	16	9	[0.1,19]	43	81				

2

图 4 为 m=1.49 时, 单峰 R-R 分布函数的反演结果。R-R 分布特征参数如表 2 所示。测量波长范围为 = 0.4~2 µm。当颗粒折射率实部变大时, 粒径测量范围也随之变化。 随着折射率实部的变大, 粒径测量范围下限达到了 0.01 µm, 而上限却减小到了 14 µm。

图 5 为 m = 1. 235-0. 01 i 时, 单峰 R-R 分布函数的反演 结果。测量波长范围为 = 0. 4~2 µm。当颗粒折射率虚部变 大时, 粒径测量范围基本不发生变化。而且, 由于折射率虚 部变大, 消光系数曲线变得更加平滑, 使得反演结果比虚部





7

波长范围减小时, 粒径测量范围也随之减小到 0.01~12 μm。最小测量波长决定了粒径测量范围的下限,而最大测量

Volume frequency distribution

本文还对双峰及多峰分布颗粒系的测量范围进行研究、 在固定的波长范围及相同的折射率条件下, 双峰及多峰分布 颗粒系有着与单峰分布相同的测量范围。

结 3 论

光全散射法是 在可见-红外波段 系进行反演以确定 当入射波长从 0.4 0.05~18µm。在 真值基本吻合。随



Table 2 Characteristic parameters of the given monomodal **R** R distributions ($m = 1, 49 = 0, 4 \sim 2 \mid \mu m$)

						/
是各种光散射粒径测量中较为简便的一种。	序号	$\overline{D}/\mu m$	k	[D_{\min} , D_{\max}/μ_m	М	Ν
,采用独立模式算法对单峰 R-R 分布颗粒	а	0.3	10	(0.01,1)	43	81
定粒径测量范围。通过分析比较可以得出:	b	0.5	8	(0.01,1)	43	81
4~2 µm, <i>m</i> = 1. 235 时,粒径测量范围为	c	7	11	(0. 1,9)	43	81
此区域内测量颗粒粒径分布,反演结果与	d	9	9	(0. 1 ,13)	43	81
有着颗粒折射率实部的增大,粒径测量范围						
		0.12				
(a)		(b)				
0.3	E	0.1		ታ		
	utio			if ال		
	trib	0.08]]		
0.2	y dis	0.06				
	enc	0.00		f: h		
	nbəu	0.04		Į Į		
0.1]	me f			۲ i		
	/olu	0.02		1 4		
ሥግ	-		<u>_</u>	J 1		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0	2	4 6 8 10	12	
Diameter/µm				Diameter/µm		
Fig. 6 Inversion results of different monomodal H	₹R di	stribution	s m =	1. $235(=0.4 \sim 1 \ \mu m)$		

-: iversion 1 %; : given



- [1] HONG Guang-lie, ZHANG Yin-chao, ZHOU Meng-ran, et al (洪光烈, 张寅超, 周孟然, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱 学与光谱分析),2006,26(7):1249.
- [2] ZHENG Gang, LIU Tie-ying, CHEN Shan-zhong(郑 刚, 刘铁英, 陈善忠). Chinese Journal of Laser(中国激光), 1998, 25(4): 377.
- [3] LIU Fang, WANGJur-de(刘 芳, 王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(5): 607.
- [4] XU Feng, CAI Xiao-shu, SU Ming-xu, et al(徐 峰,蔡小舒,苏明旭,等). Chinese Journal of Laser(中国激光), 2004, 31(2): 223.
- [5] ZHENG Gang, WEI Jing-ming, WANG Nai-ning(郑 刚, 卫敬明, 王乃宁). Acta Optica Sinica (光学学报), 1993, 13(2): 165.
- [6] ZHENG Gang, CAI Xiao-shu, WEI Jing-ming, et al (郑 刚, 蔡小舒, 卫敬明, 等). Chinese Journal of Scientific Instrument (仪器仪表 学报),1998,19(5):503.
- [7] WANG Nai-ning(王乃宁). Optic Measurement Technology of Particle Size and Its Application(颗粒粒径的光学测量技术及应用). Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 2000. 212.
- [8] SU Ming xu, REN Kuan-fang, Grehan G, et al(苏明旭,任宽芳, Grehan G,等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2004, 24(5): 696.
- [9] Pahlow M, Muller D, Tesche M. Appl. Opt., 2006, 45: 7429.
- [10] XU Feng, CAI Xiao-shu, SHEN Jian-qi(徐 峰, 蔡小舒, 沈建祺). Acta Optica Sinica(光学学报), 2003, 23(12): 1464.
- [11] Bohrend C F, Huffman R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. John Wiley & Sons INC., 1998. 481.
- [12] Arias ML, Frontini GL. Particle and Partical Systems Characterization, 2006, 3: 374.
- [13] Deepak A, Box M. A. Appl. Opt., 1978, 17: 2900.
- [14] Nefedov A P, Petrov O F, Vaulina O S. Appl. Opt., 1998, 37: 1682.
- [15] Pahlow M, Muller D, Tesche M, et al. Appl. Opt., 2006, 45: 7429.
- [16] Muller D, Wandingern U, Ansmann A. Appl. Opt., 1999, 38: 2346.

2797

Research on the Measurement Range of Particle Size with Total Light Scattering Method in Vis-IR Region

SUN Xiao-gang, TANG Hong, DAI Jing-min

Department of Automation Measurement and Control, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Abstract The problem of determining the particle size range in the visible-infrared region was studied using the independent model algorithm in the total scattering technique. By the analysis and comparison of the accuracy of the inversion results for different R-R distributions, the measurement range of particle size was determined. Meanwhile, the corrected extinction coefficient was used instead of the original extinction coefficient, which could determine the measurement range of particle size with higher accuracy. Simulation experiments illustrate that the particle size distribution can be retrieved very well in the range from 0. 05 to 18 μ m at relative refractive index m = 1. 235 in the visible-infrared spectral region, and the measurement range of particle size will vary with the varied wavelength range and relative refractive index. It is feasible to use the constrained least squares inversion method in the independent model to overcome the influence of the measurement error, and the inverse results are all still satisfactory when 1 % stochastic noise is added to the value of the light extinction.

Keywords Total light scattering; Measurement range of particle size; Visible-infrared region

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

敬告读者 ——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)"在线期刊 "栏内 发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检 索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2006 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社