

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ ПО СПЕКТРАМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ $M_i$ В УФ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ

© 2008 г. А. Д. Левин, канд. физ.-мат. наук

ВНИИ оптико-физических измерений, Москва

E-mail: levin@cortec.ru

Предложен метод определения размеров и полидисперсности частиц, взвешенных в жидкости, основанный на регистрации спектров малоуглового рассеяния в диапазоне от 190 до 1100 нм и их интерпретации с помощью математической модели, основанной на теории  $M_i$ .

Коды OCIS: 120.5820, 290.3200, 290.4020.

Поступила в редакцию 30.08.2007.

Рассеяние света используется для получения информации о концентрации и размерах дисперсных частиц, взвешенных в жидкости. Наибольшее распространение получили методы, основанные на измерении углового распределения рассеянного излучения (индикатрисы рассеяния) при фиксированной длине волны и последующем решении обратной задачи рассеяния. Методом, основанным на решении обратных задач рассеяния, посвящена достаточно обширная литература (см. например, [1]). Общий подход к решению обратных задач изложен в работах [2–5], где, в частности, сформулированы и обоснованы общие требования, выполнение которых необходимо при правильной постановке таких задач, – информативности экспериментальных данных, однозначности и устойчивости решения.

На измерении и последующем обращении индикатрисы рассеяния основаны метод малых углов [6] и методы, используемые в современных приборах для определения распределения дисперсных частиц по размерам (гранулометрах) [7]. Подобные методы трудно использовать на тех длинах волн, где имеет место заметное поглощение света жидкостью или дисперсными частицами, что вынуждает регистрировать рассеяние на длинных волнах, где его интенсивность значительно меньше, чем в коротковолновой области.

Целью данной работы является разработка нового метода определения параметров дисперсных частиц, основанного на измерении зависимости интенсивности рассеянного излучения от длины волны  $\lambda$  при фиксированных углах рассеяния [8]. При размерах дисперсных частиц, сравнимых с  $\lambda$ , зависимость их рассеивающей способности от  $\lambda$  оказывается весьма чувствительной к изменениям размеров частиц. Показано, в частности, что при значениях приведенного радиуса частицы  $x = 2\pi a/\lambda$  ( $a$  – геометрический радиус частицы), сравнимых с 1, зависимость

сечения рассеяния от  $x$  является немонотонной [9] и ее характер зависит от относительного показателя преломления  $m$  рассеивающих частиц.

Для выяснения информативности зависимостей коэффициента рассеяния  $S$  от  $\lambda$  автором была построена математическая модель для расчетов  $S(\lambda)$  у взвеси сферических частиц в жидкости с гауссовым распределением по радиусам. При этом использовались уравнения теории  $M_i$ , приведенные в [9], и приближения однократного рассеяния. Модель может быть применена как к однородным шарам, так и к шарам в сферической оболочке и позволяет при расчете  $S(\lambda)$  варьировать  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  (радиусы и показатели преломления для внутренней и внешней сфер шара с оболочкой), угол рассеяния  $\theta$  и стандартное отклонение  $\sigma$ , характеризующее разброс радиусов частиц, составляющих взвесь. При этом учитывается зависимость  $m(\lambda)$ , а  $m$  может быть комплексным (таким образом учитывается не только преломление, но и поглощение света).

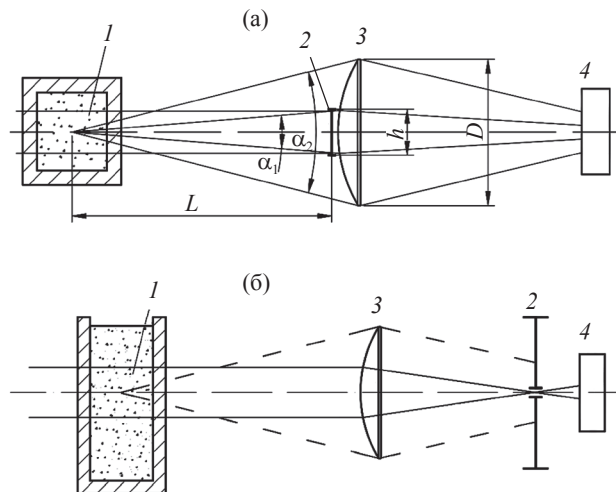
Существует ряд работ, в которых с помощью теории  $M_i$  рассчитываются спектры экстинкции (см. ссылки в [9]). Результаты расчетов светорассеяния взвесями частиц в воде с помощью теории  $M_i$  в табличной форме приведены в [10]. Однако для полного выяснения предсказательных возможностей спектров малоуглового рассеяния (МР) необходима компьютерная модель, позволяющая рассчитывать эти спектры в заданных диапазонах углов и длин волн при варьировании параметров ансамбля рассеивающих частиц.

Задача восстановления распределения частиц по размерам по спектрам рассеяния в общем случае является некорректной. Одним из способов обойти трудности, связанные с некорректностью задачи, может быть подходящая параметризация решения, основанная на физической специфике конкретной задачи [5]. В соответствии с таким подходом было постулировано нормальное распределение частиц

по размерам, которое характеризуется двумя параметрами – средним радиусом  $\bar{a}$  и дисперсией  $\sigma^2$ . Такое распределение характерно, в частности, для многих суспензий, содержащих полимерные микросферы. Для того чтобы выяснить устойчивость задачи восстановления параметров дисперсных частиц по спектрам рассеяния, в модели была предусмотрена возможность добавления шума к рассчитанным значениям коэффициента рассеяния.

Результаты моделирования показали, что для частиц, радиусы которых находятся в интервале  $0,4 < a < 30$  мкм, при  $1,1 < m < 1,4$  на зависимости  $R(\lambda)$  в диапазоне 190–1100 нм имеются характерные участки, чувствительные к изменениям  $a$ . Положение этих участков определяется средним размером рассеивающих частиц  $\bar{a}$  – чем больше  $\bar{a}$ , тем в более длинноволновой области расположен соответствующий характерный участок. Расчеты показали, что на этих участках число колебаний  $N$  коррелирует с  $\bar{a}$ , а амплитуда – с  $\sigma$ , причем соответствующие зависимости являются монотонными. Таким образом, для случая гауссова распределения рассеивающих частиц по размерам при постановке обратной задачи определения параметров этого распределения по спектрам МР выполняются требования информативности и однозначности.

Следовательно, для получения информации о размерах, полидисперсности и других свойствах взвешенных в жидкости частиц представляет интерес регистрация спектров рассеянного излучения в возможно более широком диапазоне длин волн. Особый интерес представляют малые углы рассеяния. Измерения спектров МР в диапазоне 190–1100 нм проводились с помощью модифицированного двухлучевого спектрофотометра УСФ-01 (разработка ВНИИ ОФИ). В этом приборе ширина световых пучков, проходящих в кюветном отделении, составляет менее 2 мм. Особенности прохождения лучей при измерениях спектров рассеяния показаны на рис. 1а. Для отделения проходящего света на пути предметного луча на выходе из кюветного отделения был установлен узкий экран 2 шириной 2 мм. В результате на линзу 3 попадало излучение, рассеянное под малыми углами находящейся в кювете жидкостью, а также излучение, дифрагированное на краях экрана 2. В опорный канал помещалась такая же кювета, заполненная дистиллированной (деионизованной) водой. Перед началом измерений кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 мм, заполненные дистиллированной водой, помещались в оба канала и проводилась процедура “автонуль” (*autozero*), т. е. выравнивание чувствительностей опорного и предметного каналов



**Рис. 1.** Ход лучей в измерительном плече спектрофотометра. а – при измерении спектров МР (вид сверху), б – при измерении спектров поглощения (экстинкции) (вид спереди). 1 – исследуемая жидкость в кювете, 2 – экран (а)/диафрагма (б), 3 – фокусирующая линза, 4 – фотоприемник.

для спектрального диапазона, в котором предполагалось проводить измерения. Затем в кювете, находящейся в предметном канале, дистиллированная вода заменялась на исследуемую взвесь и измерялась зависимость отношения сигналов в предметном и опорном каналах от  $\lambda$ . При такой схеме измерялось дополнительное рассеяние образца по сравнению с рассеянием в дистиллированной воде. Интенсивность рассеянного излучения, которая при этом регистрируется, может быть оценена по формуле

$$S = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} S(\alpha) d\alpha, \quad (1)$$

где  $S(\alpha)$  – интенсивность рассеянного света,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – границы интервала углов, в котором измеряется МР. Из рис. 1а следует, что  $\alpha_1 = 2 \arctg(h/2L)$  и  $\alpha_2 = 2 \arctg(D/2L)$ , где  $h$  – ширина экрана,  $L$  – расстояние от центра кюветы до экрана,  $D$  – световой диаметр линзы. Меняя положение кюветы 1 в кюветном отделении и ширину экрана (т. е. варьируя параметры  $L$  и  $h$ ), можно регулировать диапазон углов, в котором проводится регистрация рассеянного излучения.

При удалении экрана спектрофотометр легко перестраивается в обычный режим, при котором измеряются спектры поглощения образца. Для устранения попадания на фотоприемник излучения, рассеянного взвешенными в жидкости частицами, необходимо использовать пространственную филь-

трацию излучения с помощью диафрагмы 2, помещаемой в фокальную плоскость линзы 3 (рис. 1б).

По описанной методике проводились измерения спектров рассеяния для водных взвесей фармазина (концентрации от 0,1 мг/л), монодисперсного полистирольного латекса (диаметры частиц 1,36, 2,5 и 5 мкм, концентрация от  $10^{-3}$  вес.%), а также для белковых суспензий (фибриноген с различной степенью окисления) в интервале углов рассеяния  $1^\circ < \theta < 11^\circ$ . На рис. 2 показаны зарегистрированные спектры рассеяния для взвесей латекса с диаметром частиц 1,36 и 2,5 мкм, для которых было предварительно проведено вычитание базовой линии. Результаты измерений подтверждают следующую из математической модели высокую корреляцию между числом колебаний  $N$  зависимости  $S(\lambda)$  и размером рассеивающих частиц. Для извлечения информации о параметрах дисперсных частиц из зарегистрированных спектров можно либо применить численные алгоритмы решения обратных спектральных задач (см., например, [11]), либо построить градуировочную зависимость, при этом в качестве стандартных образцов могут быть использованы взвеси частиц известного диаметра (например, монодисперсного латекса). С помощью построенной зависимости и зарегистрированного спектра рассеяния для неизвестного образца могут быть определены размеры рассеивающих частиц. Результаты моделирования показали, что в качестве объясняющей (независимой) переменной числа целесообразно выбирать число  $N$  колебаний зависимости  $S(\lambda)$ .  $N$  может быть определено с погрешностью, не превышающей четверть колебания, за счет применения специальных математических методов эта погрешность может быть уменьшена. Для приближенных оценок размеров частиц градуировочная зависимость может быть построена без привлечения экспериментальных данных, по спектрам математических эталонов, полученных расчетным путем с помощью описанной выше модели. На рис. 3 приведены такие градуировочные зависимости, рассчитанные для однородных шаров полистирольного латекса и для шаров в оболочке, имеющей меньший показатель преломления, чем состоящая из полистирола внутренняя область шара, диаметр которой  $d_1$  составлял 80% от общего диаметра шара  $d_2$ . При расчетах зависимость показателя преломления полистирола от длины волны аппроксимировалась в соответствии с данными работы [12] дисперсионной формулой Коши

$$n_r(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (2)$$

с коэффициентами  $A = 1,5725$ ,  $B = 0,0031080$ ,  $C = 0,00034779$ . Для оболочки показатель преломле-

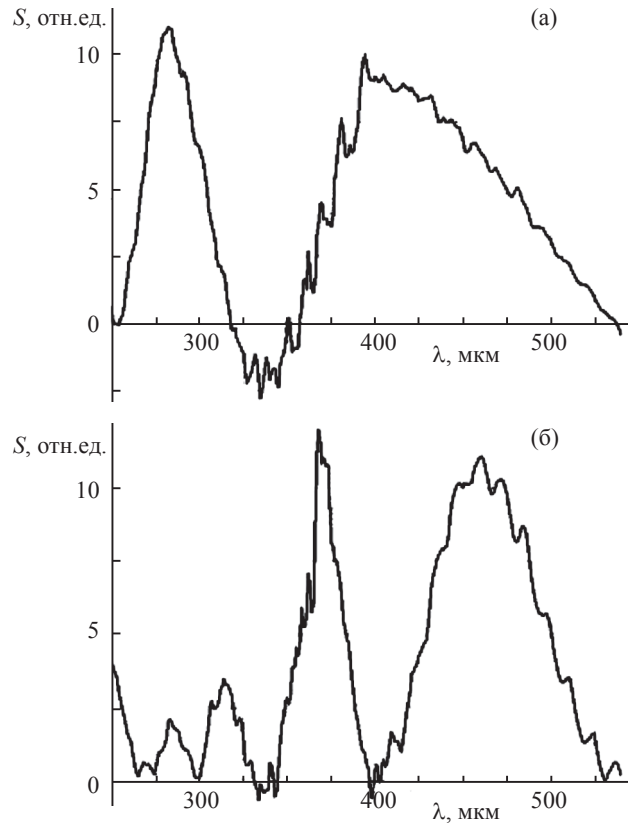


Рис. 2. Спектры рассеяния для взвесей частиц монодисперсного латекса. Диаметры частиц 1,36 (а), 2,5 мкм (б).

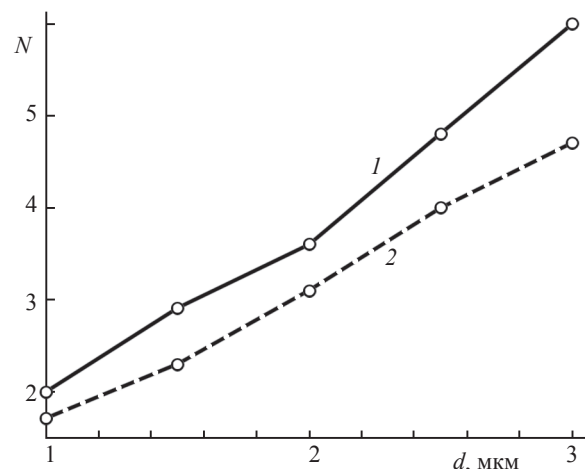


Рис. 3. Градуировочные зависимости, вычисленные для взвесей сферических частиц полистирольного латекса. 1 – однородные шары, 2 – шары в оболочке.

ния предполагался не зависящим от длины волны и равным 1,4. Видно, что наличие оболочки с меньшим показателем преломления приводит к небольшому смещению градуировочной зависимости по сравнению с взвесью однородных частиц того же диаметра. Оценки, проведенные с помощью построенной таким образом градуировки и зарегистрированных спектров рассеяния для взвесей частиц

латекса, дали вычисленное значение диаметра 1,16 мкм при номинальном 1,36 мкм и 2,05 мкм при номинальном 2,5 мкм.

Существующие методы определения параметров дисперсных частиц основаны, как правило, на измерении и обработке индикатрис рассеяния. Известны также методы, основанные на измерении экстинкции на нескольких длинах волн. Отличие предлагаемого метода заключается в том, что он предусматривает измерение *спектров рассеяния* и их обработку совместно со спектрами поглощения, зарегистрированными на том же приборе (спектрофотометре с модифицированной оптической схемой). Совместная обработка спектров позволяет разделить вклады рассеяния и поглощения в экстинкцию при прохождении света через жидкость, содержащую как взвешенные частицы, так и растворенные вещества. Это особенно существенно для коротковолновой области спектра (190–400 нм), где выше рассеивающая способность частиц и, следовательно, появляется возможность регистрировать рассеянное излучение при их малой концентрации.

Предлагаемый метод может быть назван спектральной нефелометрией. В числе его возможных применений можно указать исследования клеточных и бактериальных культур с помощью рассеянного излучения, изучение кинетики различных процессов растворения и коагуляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев В.Е., Наац И.Е. Обратные задачи лазерного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1982. 241 с.
2. Тихонов А.Н. Об устойчивости обратных задач // Докл. АН СССР. 1943. Т. 39. № 5. С. 195–198.
3. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач // М.: Наука. 1986. 287 с.
4. Лаврентьев М.М., Романов В.Г., Шишатский С.П. Некорректные задачи математической физики и анализа // М.: Наука, 1980. 286 с.
5. Турчин В.Ф., Козлов В.П., Малкевич М.С. Использование методов математической статистики для решения некорректных задач // Успехи физических наук. 1970. Т. 102. № 2. С. 345–386.
6. Шифрин К.С. Изучение свойств вещества по однократному рассеянию. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света. Минск: Наука и техника, 1971. С. 228–244.
7. Hespel L., Delfour A., Guillame B. Mie light-scattering granulometer with an adaptive numerical filtering method. II. Experiment // Appl. Opt. 2001. V. 40. № 6. P. 974–985.
8. Левин А.Д. Способ определения параметров частиц, взвешенных в жидкости, по спектрам малоуглового рассеяния света и устройство для его осуществления / Заявка на изобр. № 2006123351/28(025366), 03.07.2006.
9. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
10. Шифрин К.С., Салганик И.Н. Таблицы по светорассеянию. Рассеяние света моделями морской воды. Т. 5. Л.: Гидрометеиздат, 1973.
11. Ferri F., Bassini A., Paganini A. Modified version of the Chachine algorithm to invert spectral extinction data for particle sizing // Appl. Opt. 1995. V. 34. № 25. P. 5829–5839.
12. Ma X., Lu Q.J., Brock R.S., Jacobs K.M., Yang P., Hu X. Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm // Physics in medicine and biology. 2003. V. 48. P. 4165–4172.