

文章编号 1004-924X(2014)10-2633-06

## 动态散斑对比度颗粒测量法

孔 平<sup>1\*</sup>, 杨 晖<sup>2,3</sup>, 林伟民<sup>1</sup>, 谢银月<sup>1</sup>, 郑 刚<sup>1,2</sup>

(1. 上海理工大学 上海医疗器械高等专科学校, 上海 200093;

2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

3. 阿德雷德大学 化工学院, 澳大利亚 阿德雷德 5005 )

**摘要:**提出了基于线阵 CCD 相机的动态散斑对比度颗粒测量方法和系统,用于解决动态光散射研究涉及的动态光散射软件相关算法运算量大、实时性较差,以及不能测量高黏度溶液中颗粒的问题。首先,从传统动态光散射理论出发,基于光学统计理论,建立了动态散斑对比度的模型。然后,根据 Siegert 公式,推导了动态散斑对比度与动态散射光场自相关函数的关系。最后,得到了低浓度和高浓度下动态散斑对比度与颗粒粒径的关系。分别对粒径分布为 $(490 \pm 20)$  nm 的标准乳胶球颗粒水溶液和纳米二氧化钛粉体(粒径分布:450~500 nm)甘油溶液进行了测量。结果表明:动态散斑对比度测量法的运算量小,且能测量高黏度溶液中的纳米颗粒,重复测量误差小于 2%,满足了动态光散射的国标要求。

**关键词:**颗粒测量;动态光散射;动态散斑对比度;高黏度溶液

**中图分类号:**TN247;O436.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142210.2633

## Measurement of particle sizes by contrast of dynamic laser speckle

KONG Ping<sup>1\*</sup>, YANG Hui<sup>2,3</sup>, LIN Wei-min<sup>1</sup>, XIE Yin-yue<sup>1</sup>, ZHENG Gang<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Medical Instrumentation College, University of Shanghai for Science and Technology,

Shanghai 200093, China; 2. School of Optical-Electrical and Computer

Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Adelaide, Adelaide 5005, Australia )

\* Corresponding author, E-mail: kongp@smic.edu.cn

**Abstract:** A new measuring method and a measuring system for particle sizes based on the contrast of dynamic laser speckles were proposed by using a linear CCD camera. It was used to overcome the larger operation calculation and poor real time ability of the Dynamic Light Scattering (DLS) software and to solve the problem that the classic DLS could not measure the particles in high viscosity solution. Firstly, a model for the contrast of dynamic laser speckles was established based on the optical statistical theory and the classic DLS theory. Then, the relationship between the contrast of dynamic laser speckle and the autocorrelation function of dynamic light scattering was derived according to the Siegert formulation. Finally, the relationships between the contrast of dynamic laser speckle and the particle size in low and high concentrations were established. With the proposed method, aqueous la-

收稿日期:2014-01-09;修订日期:2014-03-05.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61007002);上海高校青年教师培养计划资助项目(No. zszlg12040);085 内涵建设资助项目;上海市研究生教育创新计划资助项目(No. SHGEUSST1301)

tex spheres with diameter distribution of  $(490 \pm 20)$  nm and nano titanium dioxide powder glycerol solution with diameter distribution of 450—500 nm were measured under high and low concentrations. The results show that the proposed method not only has a small amount of computation, but also is able to measure the nanoparticles in the high viscosity solution. The measurement repeatability error of the new method is less than 2%, which satisfies the needs of national standard for dynamic light scattering.

**Key words:** particle size measurement; Dynamic Light Scattering (DLS); contrast of dynamic laser speckle; high viscosity solution

## 1 引言

动态光散射 (Dynamic Light Scattering, DLS) 技术是目前稀溶液范围内纳米、亚微米颗粒表征的标准手段<sup>[1]</sup>, 已广泛应用于化工、能源、医药、航天、环境等领域<sup>[2-3]</sup>。其测量原理基于亚微米、纳米颗粒在溶液中的布朗运动, 这种无规则的运动使得激光入射到颗粒溶液后形成的散斑不断变化, 其变化速率与颗粒的粒径有关——颗粒越小, 变化越快; 通过计算散斑中某点光强波动的时域自相关函数, 就可以得到影响这种变化的颗粒粒径信息, 因此也称为光子相关光谱法 (Photon Correlation Spectroscopy, PCS)。

目前, 商用的 DLS 颗粒测量仪均采用光电倍增管检测光强, 再用数字相关器计算光强自相关函数, 最后拟合出颗粒粒径及其分布。其优点是测量速度快, 实时性好, 但数字相关器价格过高、功能单一且无法进行二次开发。近年来, 随着计算机和电子技术的飞速发展, 研究一种成本更低、功能更强的 DLS 测量系统成为该领域研究的趋势。2001 年, Magatti 等提出 DLS 软件测量法, 采用 NI 的计数器代替数字相关器, 再用 LabVIEW 开发多迟滞时间的快速相关算法<sup>[4]</sup>。此后, Ferri、申晋、Yang、Lee 等进一步对该方法进行了研究<sup>[5-10]</sup>, 用雪崩二极管和光子计数卡等器件替代数字相关器, 并提出了时间相干法和频域分析法等新算法。DLS 软件相关法虽然能为用户提供更多的信号分析手段和自主开发空间, 但却存在运算量大、实时性较差的问题。

此外, 基于光电倍增管的 DLS 单点测量法也有所应用, 但它只适用于测量低黏度溶液。因为在高黏度溶液中, 颗粒的布朗运动极其缓慢, 使得测量时间变长, 如测量一次甘油溶液中的颗粒需

要十几个小时, 因此在测量过程中可能引人更多的噪声。更重要的是相关器的延迟时间有限, 无法进行十几个小时的长时间测量。

针对上述现状, 本文提出了一种基于线阵 CCD 相机的动态散斑对比度 (Contrast of Dynamic Laser Speckle, CDLS) 软件测量方法及其系统。与基于光电倍增管的单点 DLS 测量法不同, 该方法利用线阵 CCD 相机对散斑图像中的多个散斑点进行检测。由于颗粒在溶液中运动, 散斑图像将产生随机变化, 当 CCD 相机的曝光速率小于动态散斑的变化速率时, 检测到的散斑图像会变模糊 (对比度较低), 并且散斑变化越快, 图像对比度越低; 又因为散斑的变化速率与颗粒的布朗运动速率成正比, 因此通过检测动态散斑图像的对对比度, 就可以计算出颗粒的运动速率, 进而计算出对应颗粒的大小。由于对比度的运算量远小于自相关的运算量, 因此 CDLS 可大幅减少系统的运算量。另一方面, 由于测量的是多个散斑的变化, 信号不仅包含了时间遍历, 还包括空间遍历, 根据各态遍历理论<sup>[11]</sup>可知, 动态散斑的空间遍历等效于时间遍历, 因此, CDLS 还可以大幅减少测量时间, 解决了传统 DLS 测量法不适用于测量高黏度溶液的难题。

## 2 原理

### 2.1 经典 DLS 法原理

经典 DLS 是根据时域自相关理论建立的<sup>[2]</sup>。图 1 所示为散射光场中某一点处的光强波动  $I(t)/(I)$  和归一化光场自相关函数  $g_1(\tau)$ , 两者有如下关系:

$$g_2(\tau) = \frac{(I(t)I(t+\tau))}{(I(t))(I(t+\tau))} = 1 + \beta [g_1(\tau)]^2, \quad (1)$$

其中:  $g_2(\tau)$  为光强自相关函数,  $I$  为散射光强,  $\beta$

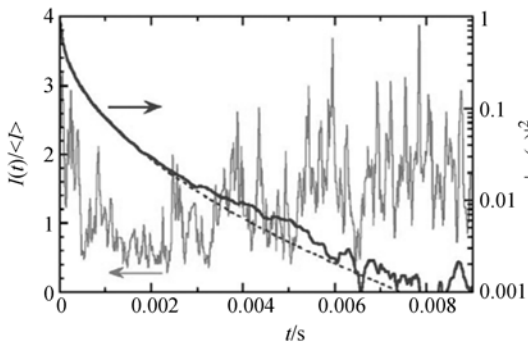


图 1 光强随时间波动曲线(左),归一化光场自相关函数(右)

Fig. 1 Intensity vs. time(left) and normalized intensity autocorrelation function(right)

为系统相干系数。

对于单分散颗粒系有:

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau), \quad (2)$$

式中:  $\Gamma$  为 Rayleigh 线宽, 且有  $\Gamma = D_T q^2$ , 其中  $D_T$  为颗粒布朗运动强度的平动扩散系数,  $q$  为散射矢量。

根据 Einstein-Stokes 公式得到  $D_T$  与颗粒粒径  $d$  的关系为:

$$D_T = \frac{K_B T_0}{3\pi\eta d}, \quad (3)$$

其中:  $K_B$  是 Boltzmann 常数,  $T_0$  为绝对温度,  $\eta$  为溶液黏性系数。

## 2.2 动态散斑对比度测量原理

根据统计光学理论<sup>[12]</sup>, 散斑图像的对比度  $V_2(T)$  为:

$$V_2(T) = \frac{\langle I^2 \rangle_T}{\langle I \rangle_T^2}, \quad (4)$$

其中:  $T$  为曝光时间,  $I$  为散射光强。

$$\langle I^2 \rangle_T = \sum_i^N (x_{i,T})^2 / N = \sum_i^N \left[ \int_0^T \int_0^T I_i(t') I_i(t'') dt' dt'' / T^2 \right]^2 / N, \quad (5)$$

其中:  $x_{i,T}$  为 CCD 相机第  $i$  个像素在曝光时间为  $T$  时的灰度值。

根据 Siegert 公式:

$$\langle (I_i(t') I_i(t'')) \rangle = \langle I \rangle^2 \{1 + \beta [g_1(t' - t'')]^2\}. \quad (6)$$

将式(6)代入式(5)得到:

$$\langle I^2 \rangle_T = \langle I \rangle_T^2 \int_0^T \int_0^T \{1 + \beta [g_1(t' - t'')]^2\} dt' dt'' / T^2. \quad (7)$$

将式(7)代入式(4)得到散斑图像的对比度为:

$$V_2(T) = 1 + \beta \int_0^T \int_0^T [g_1(t' - t'')]^2 dt' dt'' / T^2 = 1 + \beta \int_0^T 2(1 - t/T_0) [g_1(t)]^2 dt / T. \quad (8)$$

这样就建立了散斑图像对比度与散射光场自相关函数  $g_1(\tau)$  的关系, 并定义归一化散斑图像的对比度为:

$$v_2(T) = [V_2(T) - 1] / \beta. \quad (9)$$

当在稀溶液中测量颗粒时, 将单散射光场自相关函数式(2)代入式(8)、式(9)得到稀溶液下颗粒的测量公式为:

$$v_2(T) = \frac{\exp(-2\Gamma T) + 2\Gamma T - 1}{2(\Gamma T)^2}. \quad (10)$$

当在高浓度溶液中测量颗粒时, 根据扩散光波谱 DLS 理论<sup>[13]</sup>, 多重散射光场的自相关函数为:

$$g_{1m}(\tau) = \exp(-\sqrt{\Gamma}\tau), \quad (11)$$

其中: Rayleigh 线宽  $\Gamma = \frac{6(\gamma\pi n)^2}{D_T \lambda^2}$ ,  $\gamma$  是一个与系统偏振度有关的参数,  $n$  为溶液折射率。

将式(11)代入式(8)、式(9)得到高浓度下颗粒的测量公式为:

$$v_2^H(T) = \frac{(3 + 6\sqrt{\Gamma T} + 4\Gamma T)\exp(-2\sqrt{\Gamma T}) + 2\Gamma T - 3}{2(\Gamma T)^2}. \quad (12)$$

## 3 实验和分析

### 3.1 实验系统

CDLS 测量系统如图 2 所示, 光源采用波长为  $0.532 \mu\text{m}$ 、功率为  $300 \text{ mW}$  的半导体激光器; 凹透镜焦距为  $100 \text{ mm}$ , 孔径光阑直径为  $8 \text{ mm}$ , 样品池使用横截面积为  $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的二通光石英比色皿。激光入射方向与比色皿表面的垂轴夹角  $\alpha$  约为  $15^\circ$ 。系统采用了 DALSA 公司的线阵 CCD 相机 Syder3 Gige,  $1024$  像素, 每个像素的尺寸为  $14 \mu\text{m}$ 。CCD 相机面正对着激光的入射点, 距离样品池比色皿  $300 \text{ mm}$ , 从而使测量系统的散斑尺寸约为 CCD 像素尺寸的 2 倍<sup>[14-15]</sup>:

$$R = \frac{a\lambda/b}{p} = \sqrt{2}, \quad (12)$$

其中:  $p$  为 CCD 像素尺寸,  $a$  为 CCD 相机到样品

池的距离,  $b$  为孔径光阑的直径(即光束直径)。

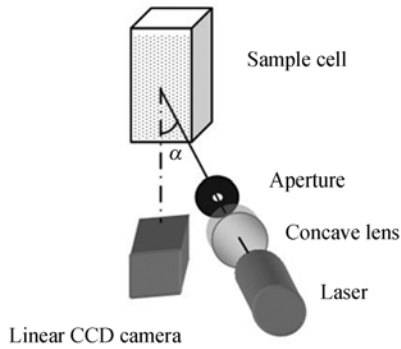


图 2 动态散斑对比度测量系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of contrast of dynamic laser speckle system

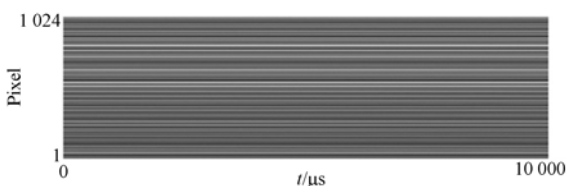
采用 LabVIEW 和 NI Vision Acquisition Software 开发了 CCD 相机控制和图像采集程序, 最后用 Matlab 开发了图像数据离线处理程序。

待测样品为 Duke 公司生产的粒径分布为  $(490 \pm 20)$  nm、浓度为 10% 的标准乳胶球颗粒水溶液, 以及纳米二氧化钛粉体(粒径分布为 450~500 nm)甘油溶液。两种样品的浓度都分为 10% 和 0.01% 两种, 以进行高浓度和低浓度的测量。

### 3.2 数据和讨论

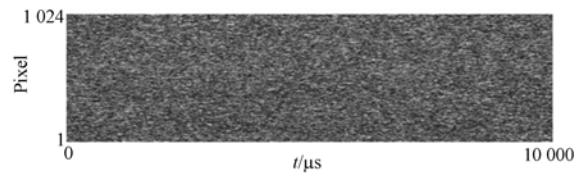
图 3(a)所示为没有加入颗粒时静态散斑随时间的变化图像。线阵 CCD 相机的帧速率为 50 kHz, 调节 CCD 增益, 使图像平均灰度值为 50。图中的横条纹说明散斑图像随时间没有变化, 即测量系统非常稳定。

图 3(b)和(c)分别为低浓度下纳米颗粒水溶液和甘油溶液的动态散斑随时间的变化图像。图 3(d)和(e)分别为高浓度下纳米颗粒水溶液和甘油溶液的动态散斑随时间的变化图像。从图中可以看到, 由于颗粒在甘油溶液中的布朗运动较慢, 因此散斑随时间的变化较慢。



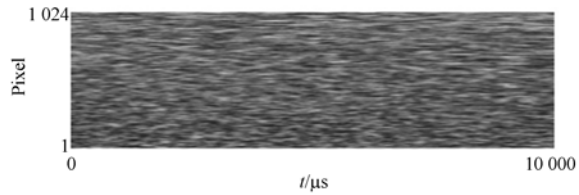
(a) 静态散斑图像

(a) Static speckle image



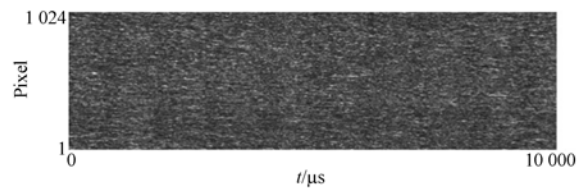
(b) 纳米颗粒水溶液

(b) Nano-particle aqueous solution



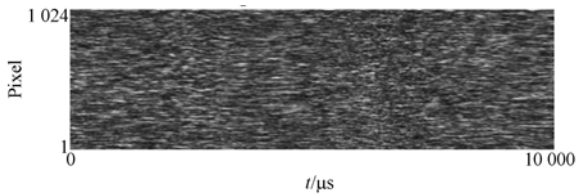
(c) 纳米颗粒甘油溶液

(c) Nano-particle glycerol solution



(d) 高浓度纳米颗粒水溶液

(d) Concentrated nano-particle aqueous solution



(e) 高浓度纳米颗粒甘油溶液

(e) Concentrated nano-particle glycerol solution

图 3 动态散斑图像

Fig. 3 Dynamic speckle images

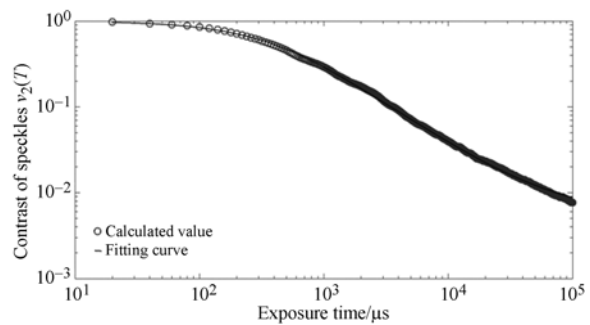


图 4 动态散斑对比度计算值及拟合曲线

Fig. 4 Calculated values of the contrast of dynamic speckle and its fitting curve

图 4 所示为用 matlab 计算的纳米颗粒水溶液的动态散斑对比度及其拟合曲线,测量时间为 0.1 s,然后利用式(10)拟合出  $\Gamma$ ,再由公式(3)计算出待测颗粒直径。

根据国标<sup>[16]</sup>分别对每种样本颗粒进行 6 次测量,并计算了测量结果的重复测量误差,如表 1 所示。

表 1 实验数据

Tab. 1 Experimental data (nm)

序号	水溶液		甘油	
	低浓度	高浓度	低浓度	高浓度
$x_1$	495.8	490.3	464.1	459.3
$x_2$	498.1	494.6	465.9	458.4
$x_3$	491.1	491.1	460.2	469.7
$x_4$	497.9	497.5	462.7	475.2
$x_5$	495.2	497.6	469.1	469.6
$x_6$	490.8	488.2	478.7	459.8
重复测量 误差(%)	0.65	0.8	1.41	1.52

表中:重复测量误差 =  $\frac{S_{N-1}}{x} \times 100\%$ ,  $S_{N-1} =$

$$\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - x)^2}, x \text{ 为测量平均值。}$$

上述测量结果表明,动态散斑对比度测量法对高浓度和低浓度下乳胶球颗粒水溶液和纳米二氧化钛粉体甘油溶液的测量重复误差均小于

2%,这一结果达到了国标 DLS 测量的标准<sup>[16]</sup>。

另外,动态散斑对比度测量法测量一次甘油溶液中的纳米二氧化钛颗粒只需要 10 s,大大减少了测量时间,可快速测量高黏度溶液中的纳米颗粒。

此外,由于甘油溶液中纳米颗粒的测量时间仍然大于水溶液中纳米颗粒的测量时间,因此甘油溶液的测量重复性误差明显高于水溶液。

## 4 结 论

针对目前 DLS 领域研究的两个问题:DLS 软件相关法运算量大、实时性较差,以及不适用于高黏度溶液下的颗粒测量,本文提出了一种基于线阵 CCD 相机的动态散斑对比度(CDLS)颗粒测量方法和系统。详细介绍了动态散斑对比度颗粒测量方法的原理,并用该系统分别对高浓度和低浓度的乳胶球水溶液和纳米二氧化钛粉体甘油溶液进行了测量。实验结果表明,该方法的测量重复误差小于 2%,达到了 DLS 的国标要求,并且实现了高黏度溶液中颗粒的快速测量。但是,由于目前线阵 CCD 相机的最大帧速率只能达到 100 kHz 左右,因此动态散斑对比度测量法的测量下限约为 30 nm 左右。不过,随着 CCD 技术的不断发展,动态散斑对比度测量法将会成为一种有效的颗粒检测技术。

## 参考文献:

- [1] GB/T 19627-2005/ISO 13321:1996. Particle size analysis-photon correlation spectroscopy [S]. 2005-08-01.
- [2] BORSALI R, PECORA R. *Soft Matter Characterization*[M]. Netherlands: Springer, 2008.
- [3] YANG H, YANG H M, KONG P, *et al.*. Concentration measurement of particles by number fluctuation in dynamic light backscattering[J]. *Powder Technology*, 2013, 246 (9): 499-503.
- [4] MAGATTI D, FERRI F. Fast multi-tau real-time software correlator for dynamic light scattering[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(24):4011-4021.
- [5] FERRI F, MAGATTI D. Hardware simulator for photon correlation spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(10):4273-4279.
- [6] 申晋, 郑刚, 李孟超, 等. PCS 颗粒测量技术中软件相关方法的研究[J]. *仪器仪表学报*, 2003, 24(6): 585-588.  
SHEN J, ZHENG G, LI M CH, *et al.*. The study on the estimation of autocorrelation function in PCS particle sizing technique [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2003, 24(6): 585-588. (in Chinese)
- [7] YANG H, ZHENG H, LI M C. A new cheaper dynamic light scattering particle sizing method using counting board [J]. *Lasers in Engineering*, 2008, 18(3-4):153-161.
- [8] 杨晖, 郑刚, 张仁杰. 用动态光散射时间相干度法测量纳米颗粒粒径[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(7): 1546-1551.  
YANG H, ZHENG G, ZHANG R J. Measurement of nanoparticle sizes by variance of temporal coherence

- of dynamic light scattering[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(7):1546-1551. (in Chinese)
- [9] 杨晖, 郑刚, 王雅静, 等. 用动态光散射现代谱估计法测量纳米颗粒[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(9): 1996-2001.
- YANG H, ZHENG G, WANG Y J. Measurement of nano-particle by modern spectral estimation of dynamic light scattering[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(9): 1996-2001. (in Chinese)
- [10] LEE H Y, LIN H Y, WHITE J D, *et al.*. High-speed low-cost correlator for single molecule fluorescence correlation spectroscopy [J]. *SPIE*, 2009, 7185(2):71850R-8.
- [11] PUSEY P N, MEGEN W V. Dynamic light scattering by non-ergodic media[J]. *Physica A*, 1989, 157(1):705-741.
- [12] GOODMAN J. *Statistical Optics*[M]. New York: Wiley-Interscience, 1985.
- [13] PINE D J, WEITZ D A, CHAIKIN P M, *et al.*. Diffusing wave spectroscopy [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 12(60):1134-1137.
- [14] KIRKPATRICK S J, DUNCAN D D. Detrimental effects of speckle-pixel size matching in laser speckle contrast imaging [J]. *Opt. Lett.*, 2008, 33(2):2886-2888.
- [15] 王雅静, 申晋, 郑刚, 等. Tikhonov 正则化与多重网格技术相结合的动态光散射反演[J]. *光学精密工程*, 2012, 20(5): 963-971.
- WANG Y J, SHEN J, ZHENG G, *et al.*. Inversion of dynamic light scattering combining Tikhonov regularization with multi-grid technique[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(5):963-971. (in Chinese)
- [16] GB/T 19627-2005/ISO13321:1996. Particle size analysis-photon correlation spectroscopy[S]. Standardization Administration of P. R. C., 2005-08-01.

#### 作者简介:



孔平(1979—),女,山东曲阜人,博士,讲师,2003年于昆明理工大学获得硕士学位,2011年于上海理工大学获得博士学位,主要从事光电精密测试方面的研究。E-mail: kongp@smic.edu.cn



杨晖(1981—),男,上海人,副教授,2006年、2009年于上海理工大学分别获得硕士、博士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: yanghui@usst.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)