

**Контуш С.М. \*, Мандель В.Е. \*\*, Чурашов В.П. \*\*,  
Мойса А.А. \*\*, Земляных Ю.П. \***

*\*Одесская государственная академия холода*

*\*\*НИИ физики Одесского национального университета имени И.И.Мечникова*

### **Оптический многоугловой метод измерения дисперсности частиц в суспензиях**

*Предлагается бескюветный метод исследования дисперсности гидрозолей на основе анализа индикатрисы рассеяния лазерного излучения. Математическая обработка экспериментальных данных с использованием известных программ позволяет экспрессно определять средние размеры рассеивающих частиц.*

Оптические методы исследований дисперсных систем, несмотря на свою весьма длинную историю, переживают второе рождение благодаря использованию новых технологий, в первую очередь, лазерной техники, фотоники и компьютеров. Известно, что они основаны в значительной степени на явлении рассеяния света частицами, теория которого известна как теория Ми [1]. Существуют два методических подхода при проведении соответствующих измерений – регистрация света, рассеиваемого отдельными частицами, и измерение интенсивности света, рассеиваемого коллективом частиц. В конечном счете, основной величиной, которую необходимо определить, является дисперсность системы, то есть функция распределения частиц по размерам.

В первом случае соответствующие приборы носят название счетчиков частиц, они предназначены для измерения размеров и счетной концентрации частиц как в воздухе, так и в жидкостях. Однако, они имеют существенные недостатки – трудно с их помощью измерять размер очень малых частиц, меньших, чем примерно 0.1 мкм, а также изучать без разбавления плотные дисперсные системы. Приборы второго типа используют рассеяние света коллективом частиц либо для определения их размеров по интенсивности рассеянного света (метод SLS – static light scattering - статическое рассеяние света), либо рассеяние света лишь регистрирует интенсивность броуновского движения частиц (как правило, в жидкости) и, соответственно, этот метод измерения носит название DLS – dynamic light scattering - динамическое рассеяние света. Часто этот метод известен как метод фотонной корреляционной спектроскопии.

Рассмотрим более подробно второй из указанных методических подходов. Как правило, для проведения измерений суспензия из изучаемых частиц в подходящей жидкости помещается в цилиндрическую либо прямоугольную кювету и освещается лазерным лучом. Под некоторым углом к направлению лазерного луча устанавливается фотоприемник, который измеряет интенсивность рассеянного сразу многими частицами света. Часто такие измерения проводят под многими углами и тогда они выполняются с помощью гониометра. Типичные

приборы такого типа изготавливаются некоторыми фирмами, например, фирмой Drookhaven, США.

В предыдущие годы много усилий было потрачено на создание таких конструкций кювет для изучения рассеяния света суспензиями под разными углами, в которых влияние их стенок можно более точно учесть при обработке результатов измерений. Искажения вызываются тем, что прозрачные стенки кюветы преломляют лучи, рассеиваемые частицами в кювете, и, следовательно, изменяют ход лучей. Кроме того, относительно большой объем суспензии в кювете не дает возможности изучать рассеяние света концентрированными суспензиями.

Одной из возможностей уменьшения влияния стенок кюветы на измерения является установка кюветы в сосуд с жидкостью и выбор такого типа стекла стенок, чтобы все три оптических компонента системы – жидкость в кювете, материал стенок и жидкость в сосуде – имели бы один и тот же или близкие коэффициенты преломления. Однако такие условия достаточно трудно выполнить.

Для проведения измерений интенсивности рассеянного света под разными углами используются кюветы специальной конструкции, в которых удается резко расширить диапазон углов за счет введения поправок на преломление света. Но и в таких случаях некоторые диапазоны углов (обычно вблизи  $45^\circ$  и  $135^\circ$ ) остаются недоступными для измерений (например, кювета, разработанная фирмой Fritsch GmbH, Германия, для прибора Analysette-22). В случае высококонцентрированных суспензий естественно уменьшить сечение кюветы. Так, в работе [2] в качестве кюветы использовался капилляр с внутренним диаметром порядка 1 мм, но сильное преломление света на цилиндрической стенке капилляра не дало возможности проводить достаточно точные измерения. В некоторой степени ситуация улучшается при применении плоской кюветы с очень узким зазором [3], порядка десятков микрон. При этом можно уверенно проводить измерения интенсивности рассеянного света в диапазоне углов лишь вблизи  $0^\circ$  и  $180^\circ$ .

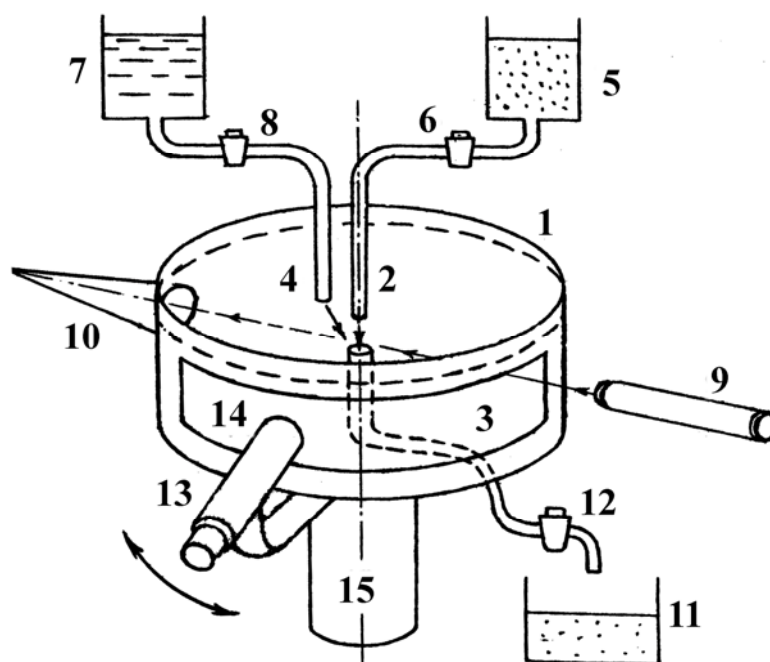
Для введения пробы изучаемой суспензии в чувствительный объем любого оптического прибора полезно воспользоваться так называемым струйным методом, который широко используется для моделирования разнообразных явлений в аэрозолях и суспензиях. Суть этого метода [4] состоит в изокINETическом смешении двух потоков, один из которых содержит некоторую нейтральную среду (например, чистый воздух или жидкость), а второй содержит в своем составе исследуемые частицы и обычно представляет собой тонкую струйку той же среды внутри первого потока. При выполнении простых гидро- или аэродинамических условий оба эти потока могут некоторое время существовать без смешения, но твердая стенка между ними отсутствует. Следовательно, оптическое излучение подходящего для измерений типа может одним и тем же образом проходить как через первый, так и через второй потоки, однако во втором потоке излучение будет взаимодействовать с частицами, вызывая соответствующие физические явления. В настоящей статье приводится описание кюветы

для проведения измерений интенсивности рассеянного света частицами суспензий описанным методом в диапазоне углов примерно от  $25^\circ$  до  $155^\circ$

Схема разработанной измерительной кюветы приведена на рис.1. Чистая жидкость находится в цилиндрическом сосуде 1 диаметром около 10 см и высотой 4 см. В боковой стенке имеется прозрачное окно для освещения внутреннего пространства лучом света и проведения оптических измерений. Струя изучаемой суспензии вводится через цилиндрическое сопло 2 диаметром 1 – 2 мм в центр сосуда сверху из небольшой емкости 5, и одновременно чистая жидкость вводится в сосуд из емкости 7 через патрубок 4, установленный вблизи упомянутого выше сопла. Скорость подачи чистой жидкости примерно в 1.5 – 2 раза больше, чем скорость подачи суспензии, которая составляет около 1 – 3 мл в минуту. В дне сосуда имеется патрубок 3, через который вытекает смесь из суспензии и чистой жидкости. С помощью нескольких кранов 6, 8 и 12, установленных на магистралях для подачи суспензии и чистой жидкости, можно установить такой режим, при котором течение суспензии является стационарным без каких-либо заметных турбулентностей.

Струя суспензии освещается через окно в боковой стенке лазерным модулем 9, луч которого на противоположной стенке сосуда улавливается ловушкой 10, а рассеянный частицами свет регистрируется фотоприемником 13 с фокусирующей системой 14, который может перемещаться вокруг оси системы с помощью двигателя 15. Поток смешанных жидкостей из сосуда с чистой водой собирается в небольшой сборник 11.

Недостатком разработанного струйного метода и кюветы является необходимость затраты некоторого количества суспензии для проведения измерений.



*Рис.1. Схема проведения измерения дисперсности суспензий оптическим многоугловым струйным методом*

Однако, во-первых, это количество невелико (0.1 – 1 мл), а, во-вторых, оно может быть собрано в виде менее концентрированной суспензии на выходе из системы.

Для реализации нового метода собрана экспериментальная установка, основной частью которой является описанная выше система формирования струи в сосуде с чистой водой. В качестве фотоприемника использован фотодиод с усилителем постоянного тока и небольшой фокусирующей линзой, который может перемещаться вокруг оси системы с помощью малооборотного двигателя 9 (скорость вращения изменяется от 0.1 до 0.5 об/с); угол между направлением распространения светового луча и осью фотоприемника при этом изменяется от 25° до 155°, причем в крайних положениях фотоприемник останавливается под действием концевых выключателей.

Важной частью устойчивой работы установки является подбор режима течения струи суспензии и окружающей ее чистой жидкости. Для решения этой задачи вместо системы из двух сосудов и регулирующих кранов, упомянутых выше, был использован шприцевой насос, в котором поршни 2-х шприцов разного объема одновременно подавали суспензию и чистую жидкость соответственно в сопло и в сосуд с чистой водой. Равенство линейной скорости движения поршней позволяли просто проводить моделирование устойчивой работы системы с помощью вспомогательной суспензии и затем проводить измерения интенсивности рассеянного света.

Пробные измерения на разработанной экспериментальной установке проводились в ручном режиме следующим образом. Для регистрации интенсивности рассеянного частицами света к фотоприемнику подключался достаточно чувствительный цифровой вольтметр, показания которого мог фиксировать оператор. После заполнения системы подходящими жидкостями (чистой водой и суспензией) включались лазер и система подачи жидкостей. Визуально достаточно просто наблюдать поведение струи в центре системы и, изменяя скорость подачи жидкостей, добиться ее устойчивости. Затем включается двигатель, который изменяет угловое положение фотоприемника. При малой скорости движения фотоприемника достаточно просто фиксировать показания цифрового вольтметра, например, через каждые 10°.

Ниже приведена таблица результатов измерений, при которых фиксировались значения интенсивности рассеянного частицами света для разных углов  $\alpha^0$  для различных суспензий.

Исследуемые суспензии получались по следующей методике: 1 – объем ~ 0.5 мл клея ПВА тщательно диспергировали в 100 мл дистиллированной воды. Суспензии, обозначенные под номерами 2 и 3, представляют собой сильно разбавленные в воде (1:50) фотографические эмульсии, содержащие микрокристаллы, соответственно, флюорита и AgBr, полученные методом двухструйной эмульсификации при поддержании постоянным избытков ионов фтора (pF 1.0) или брома (pBr 3.0) [5]. Последний образец суспензии (по Веймару) получается при интенсивном перемешивании 1 мл 0.1% спиртового раствора канифоли в 20 мл дистиллированной воды.

Эти значения графически представлены на рис.2, из которого хорошо виден немонотонный ход полученных кривых. Сильное различие в интенсивностях рассеянных световых потоков объясняются существенной разницей в концентрации частиц, рассеивающих свет.

Полученные при измерениях функциональные зависимости являются исходными данными для определения размеров частиц в изучаемых суспензиях. Одним из методов решения этой задачи является такое математическое преобразование данных, которое бы (при некоторых допущениях) дало прямой ответ на поставленный вопрос. Такой подход называется обратной задачей в теории рассеяния света частицами, и он применяется с целью создания рациональных расчетных схем (см., напр. [6]). Однако до настоящего времени такие схемы разработаны недостаточно для того, чтобы с их помощью оперативно находить параметры изучаемых дисперсных систем. Существуют также приближенные расчетно-графические методы, которые используют асимптотический подход на основе измерений интенсивности рассеяния света одной и той же суспензией, но, например, при разных концентрациях. Такой подход был разработан Зиммом в 1948 году и он довольно часто используется для изучения растворов полимеров [7].

В связи с развитием компьютерной техники в последние годы все чаще используется метод «подгонки данных». Он заключается в поиске таких предсказываемой теорией функциональных зависимостей, которые с той или иной по-

**Таблица**

$\alpha, ^\circ$	Наименование суспензии			
	Клей ПВА	pF 1.0	AgBr	Канифоль
	1	2	3	4
25	–	20	100	785
30	–	19	69	641
35	4430	15.8	53	634
40	2369	13	38	536
50	986	10.7	32	388
60	502	6.4	26.5	309
70	305	4.8	20.5	259
80	206.5	4.1	19.5	199
90	152	3.5	15.5	159
100	122.5	3.3	15.8	124
110	97.5	3	15.7	99
120	77.2	2.9	15.5	79
130	61	3	24	67
140	51.8	3.3	23	61
145	41	3.5	10	61
150	25.8	3.3	–	37
155	–	1.8	–	–

грешностью совпали бы с полученными экспериментальными данными. В «ручном» режиме такую подгонку можно осуществлять с помощью одной из опубликованных в Интернете программ, моделирующих картину рассеяния света частицами на основе теории Ми. В этом случае подходящую теоретическую графическую зависимость находят, самостоятельно изменяя параметры рассеивающих частиц (их размер и коэффициент преломления вещества частиц).

Очевидно, что аналогичную подгонку значительно эффективнее могут проводить компьютерные программы, которые автоматически подбирают основные параметры подходящих теоретических зависимостей (с некоторой заданной точности подгонки), так что, в конечном счете, эти параметры и являются искомыми в результате проведения измерений. Именно такой является компьютерная программа, которую разработал М.Шубмель [8]. Собственно программа состоит из трех разделов. В первом находятся табличные значения интенсивностей рассеяния света сферическими частицами (в относительных единицах) для большого диапазона параметров. Во втором разделе имеется программа, которая учитывает влияние стенок кюветы квадратного сечения (через углы преломления рассеянного частицами света) на проводимые расчеты. Третий раздел может быть назван основным, так как именно в нем имеется программа для реализации процесса подгонки данных.



(1)



(2)



(3)



(4)

**Рис.2.** Зависимости интенсивности рассеянного частицами света от угла наблюдения. Номер под рисунком соответствует номеру суспензии в таблице.

Обычно ограничения в использовании этой программы связаны с тем, что невозможно учесть влияние стенок кюветы на проведение расчетов для любых углов. Действительно, при больших углах рассеяния частицами (порядка  $30^\circ$  и больше) стенки кюветы не только преломляют, но и значительно отражают рассеянный свет, что значительно искажает данные измерений. В отличие от такого подхода при проведении измерений струйным методом указанные ограничения исчезают, так как стенки кюветы физически отсутствуют. Поэтому второй раздел упомянутой программы вообще не должен учитываться при расчетах.

Для работы с этой программой в соответствующее окно вводятся относительные значения интенсивности рассеянного света и через короткое время (порядка нескольких секунд) программа в командном окне предлагает два параметра подобранной функциональной зависимости – средний размер частиц и среднее отклонение полученного значения от экспериментальных данных.

В результате расчетов по упомянутой выше программе были получены следующие значения средних размеров микрочастиц суспензий: 1 – 0.33 мкм, 2 – 0.13 мкм, 3 – 0.12 мкм, 4 – 0.16 мкм.

#### Литература:

1. *Ван Де Хюлст* Рассеяние света малыми частицами. – М. – 1961. – 536 с.
2. *Patapoff T.W., Tani T.H., Cromwell M.E.M.* Anal. Biochem. – 1990. – V.270. – P. 338.
3. *Medebach M., Moitzi C., Freiburger N., Glatter O., Coll J.* Inter. Sci. – 2007. – V.305. – P. 88.
4. *Контуш С.М.* Способ формирования малого объема суспензий при исследовании оптических свойств малых частиц. – Патент Украины № 1709 от 2.02.2006 г.
5. *Нижнер Д.Г., Белоус В.М., Чурашов В.П., Манченко Л.И., Орловская Н.А., Херсонская П.Г.* Малосеребряные фотографические материалы с гетерофазными микрокристаллами // Журнал научной и прикладной фотографии. – 1992. – Т. 37, № 2. – С. 132-139.
6. *Kokhanovsky A.A., Light Scattering Media Optics: Problem and Solutions // Chichester: Springer-Praxis, 2001. – 2nd Edition.*
7. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. – Л.: Наука. – 1986. – 288 с.
8. *Michael P. Schubmehl* Mie Scattering Utilities // User's Guide. Version 1.0. – 2002.

***Контуш С.М., Мандель В.Ю., Чурашов В.П.,  
Мойса О.А., Земляних Ю.П.***

**Оптичний багатокутковий метод вимірювання дисперсності  
частинок в суспензіях**

**АНОТАЦІЯ**

*Пропонується безкюветний метод дослідження дисперсності гідрозолей на основі аналізу індикатрисы розсіювання лазерного випромінювання. Математична обробка експериментальних даних з використанням відомих програм дозволяє експресно визначати середні розміри частинок, які розсіюють світло.*

***Kontush S.M., Mandel V.E., Churashov V.P.,  
Moysa A.A., Zemlianykh Yu.P.***

**Optical multi-angle granulometry in suspensions**

**SUMMARY**

*The cuvetteless method hydrosols granulometry study based on laser radiation scattering indicatrix analysis was proposed. A mathematical processing of experimental data by known software use allowed to determine quickly the mean size of suspended particles.*