

УДК 535.434:544.07:66.02

## ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПОМОЩЬЮ СВЕТОВОДНОГО ЩУПА

К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, А. В. Масалов, Л. Л. Чайков

*Предлагается способ измерения размеров частиц, взвешенных в жидкости, методом спектроскопии самобиеений или оптического смещения рассеянного света с помощью световодного щупа, вводимого в исследуемую среду и состоящего из трех многомодовых световодов. По одному из них в среду подается свет, другие два передают рассеянный свет к устройству, обеспечивающему его пространственную когерентность и далее – к фотодетектору. В случае измерений в очень мутных средах соотношение между ширинами спектральных линий многократного и однократного рассеяния света определяется по отношению ширин линий в двух собирающих световодах. Размер частиц тогда определяют по спектру многократного, а не однократного рассеяния.*

Метод измерения размеров частиц в жидкости по ширине центральной поляризованной рэлеевской линии спектра рассеянного света с помощью спектроскопии оптического смещения [1] известен достаточно давно и в настоящее время используется как за рубежом [2, 3], так и в России [4–7].

Однако этот метод в его традиционном виде требует: 1) помещения образца взвеси или эмульсии в специальную оптическую кювету; 2) прозрачности исследуемой взвеси; 3) отсутствия пыли в образце.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы разработать и осуществить простой способ измерений размеров капель эмульсии по ширине спектральной линии рассеянного света с помощью световодного щупа, вводимого в исследуемую среду, допускающий

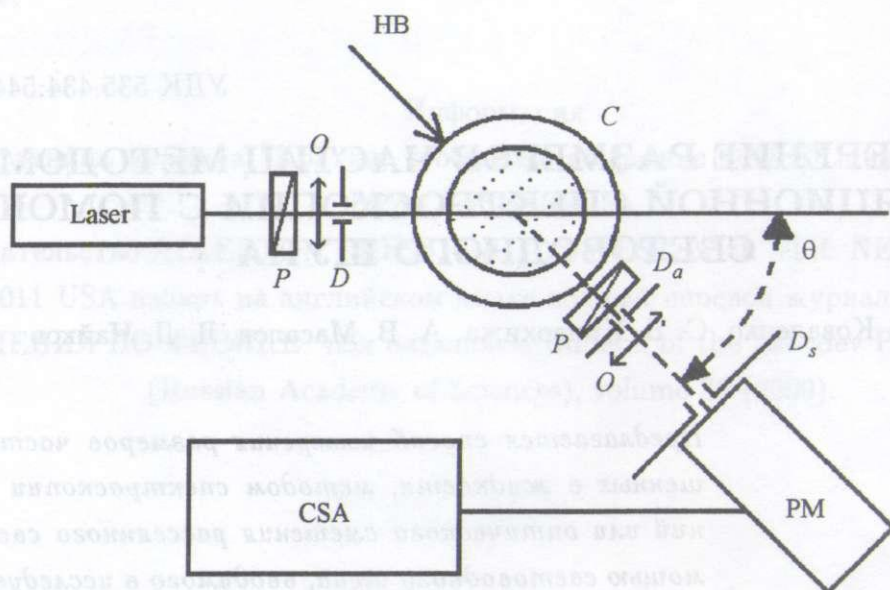


Рис. 1. Традиционная оптическая схема измерений размеров частиц методами спектроскопии оптического смешения. Laser – аргоновый, He-Ne или полупроводниковый лазер; P – поляризаторы; O – объективы или линзы; C – кювета с эмульсией;  $\theta$  – угол рассеяния; D<sub>a</sub> – апертурная диафрагма; D<sub>s</sub> – диафрагма перед фотоприемником; PM – фотоприемник; CSA – коррелятор или спектроанализатор; HB – гомо- или гетеродинирующий пучок.

проведение измерений как в прозрачных, так и в очень мутных (типа молока) средах и в запыленных средах.

В традиционной схеме измерения размеров частиц по спектру рассеяния (рис. 1) сфокусированный луч лазера проходит через кювету C с исследуемым образцом, а излучение, рассеянное под углом  $\theta$ , подается на фотоприемник PM с помощью объектива O, создающего на диафрагме D<sub>s</sub> перед катодом фотоприемника изображение луча лазера в кювете. Малый объем рассеяния ограничивается диаметром лазерного луча и изображением диафрагмы D<sub>s</sub> на луче. В схему может вводиться дополнительный опорный лазерный луч HB, той же частоты или сдвинутый по частоте, обеспечивающий оптическое гомодинирование [5] или гетеродинирование [6].

Биеения частотных компонент света создают на квадратичном фотодетекторе флуктуации интенсивности, которые повторяются в токе детектора и анализируются коррелятором [2–5, 7] или спектроанализатором [6]. Спектр света, рассеянного монодисперсными частицами, имеет форму Лоренциана с полушириной  $\Gamma$ , а временная корреляция

онная функция поля такого света есть экспонента. Коррелятор анализирует фототок, повторяющий не поле, а интенсивность света. Корреляционная функция интенсивности представляет собой экспоненту со скоростью затухания  $2\Gamma$  на “подложке” некогерентного фона. В случае полной пространственной когерентности света амплитуда экспоненты корреляционной функции равна фону [1]. С помощью спектроанализатора или коррелятора определяется ширина  $\Gamma$  спектральной линии рассеяния или время когерентности корреляционной функции  $\tau_c = 1/\Gamma$  и по ней радиус частиц  $r_p$ :

$$\Gamma = q^2 D = \frac{KT}{6\pi\eta r_p} q^2 \quad \text{или} \quad r_p = \frac{KT}{6\pi\eta\Gamma} \left( \frac{4\pi\eta}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2. \quad (1)$$

Здесь  $q$  – вектор рассеяния:  $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_L$ ,  $\vec{k}_s, \vec{k}_L$  – волновые вектора рассеянного и падающего света,  $q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ,  $n$  – показатель преломления среды,  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $\theta$  – угол рассеяния,  $K$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – сдвиговая вязкость,  $D$  – коэффициент диффузии частиц.

В случае, когда взвесь или эмульсия включают частицы нескольких размеров, временная корреляционная функция оказывается суммой нескольких экспонент. Спектр в этом случае оказывается суммой лоренцианов.

Важно, что для проведения спектрального или корреляционного анализа биений интенсивности требуется пространственная когерентность попадающего на фотодетектор света, иначе биения интенсивности на различных малых участках наблюдаемого объема рассеяния будут не синфазны и компенсируют друг друга, и тогда их анализ окажется невозможен. В традиционной схеме условия пространственной когерентности достигаются за счет малого источника (объема рассеяния) с эффективным диаметром  $d_s$  и введения в оптическую схему малой апертурной диафрагмы  $D_a$  диаметром  $d_a$ . Для источника и диафрагмы круглой формы условие пространственной когерентности рассеянного света (или, как часто говорят, выбор одной площади когерентности) выражается формулой [1]:

$$d_a d_s \leq \frac{1.22\lambda L}{\pi} \approx \frac{\lambda L}{2.57}, \quad (2)$$

где  $L$  – расстояние между источником и апертурной диафрагмой.

Основные трудности при практическом использовании традиционной схемы спектроскопии оптического смешения для анализа размеров частиц возникают либо из-за наличия пыли в образце, либо из-за высокой мутности исследуемого раствора.

Крупная пыль рассеивает свет сильнее, чем интересующие нас мелкие частицы взвеси или коллоидов. Борьба с “пылевой” функцией корреляции возможна за счет сложной

математической обработки корреляционных функций и разделения получаемых в них экспонент методами регуляризации по Тихонову. Анализ широкого интервала времен когерентности, применяемый в “Зетасайзерах” фирмы “Малверн” (Великобритания) [2, 3] и в приборах “Photocor” последних версий, выпускаемых фирмой “Антек-97” (Москва) [4], позволяет разрешить спектры света пыли и частиц при незначительной запыленности образца. Однако наиболее сильно сказывается влияние пыли не на форму, а на нормировку корреляционной функции.

В традиционной оптической схеме рассеивающий объем оказывается порядка  $V_{sc} \approx 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ . При таком малом объеме рассеяния в нем оказывается то несколько пылинок, то ни одной. Из-за этого, во-первых, флуктуации интенсивности света, рассеянного на пыли, имеют негауссову статистику, и из полученной функции корреляции (или спектра) не удастся вышеупомянутыми методами получить истинное распределение по размерам всех частиц, включая и пылевые. Во-вторых, при такой статистике рассеяния света на пылинках изменяется фоновая постоянная составляющая получаемой корреляционной функции интенсивности, что приводит к неадекватности стандартных методов обработки этой функции.

И наконец, во многих случаях нано- и особенно микроэмульсии, используемые в промышленности, оказываются практически непрозрачными из-за сильного светорассеяния и измерение размеров частиц в них требует помещения образца в специальную тонкую ( $\sim 5\text{--}100 \text{ мкм}$ ) плоскую кювету, что сильно затрудняет практические измерения (упомянем только частичное гетеродинирование рассеянного излучения бликами на стенках тонкой кюветы и неизбежное запыление образца при переливании).

Было естественно попытаться решить задачу измерения размеров частиц прямо в технических емкостях, без помещения образца в кювету, за счет применения световодов для освещения объема рассеяния и передачи рассеянного света к фотодетектору.

Первые предложения использования световодов в спектроскопии рассеяния света последовали вскоре за изобретением световодов, а затем появились и световодные щупы, помещавшиеся непосредственно в исследуемую среду [9–11]. Однако для целей измерения корреляционных функций рассеянного света и применения в спектроскопии оптического смещения эти щупы не использовались, поскольку не обеспечивали достижения условий пространственной когерентности.

Модернизация с помощью световодов традиционной оптической схемы сводилась вначале к использованию обычной оптической системы (рис. 1), в которой световод передавал возбуждающий свет от лазера в кювету и/или от диафрагмы к фотодетекто-

ру [12–14]. Затем появились световодные “пробники” (подобие щупа), предполагающие наличие линзы между “пробником” и рассеивающим объемом [15–18] или интегральную оптику на конце световодов [19, 20] или и то, и другое [21]. При этом условия пространственной когерентности должны были обеспечиваться применением одномодовых световодов [22]. В [19] условия пространственной когерентности достигаются за счет пересечения пучка света и поля зрения малого диаметра.

Развитием последних методов являются патенты [23–25]. Эти устройства предназначены для подавления многократного рассеяния за счет применения источника света с малой длиной когерентности. В них предлагается ввод излучения в исследуемый объем и вывод рассеянного света через один и тот же одномодовый световод и применение оптического элемента, направляющего рассеянный свет в отдельный световод, идущий к фотодетектору. Часть возбуждающего света также направляется в этот световод и обеспечивает гетеродинирование. За счет малой длины когерентности источника предполагается получить корреляционную функцию света, рассеянного лишь в малом объеме, ограниченном длиной когерентности источника. Однако свет, попадающий на фотодетектор из остального объема поля зрения световода, даст огромный некогерентный фон. При этом, во-первых, корреляционная функция будет иметь малую амплитуду по сравнению с фоном (и значит, малую точность), а во-вторых, из-за малости эффективного объема рассеяния усугубятся проблемы с негауссовой статистикой пылинок.

Таким образом, перед нами стояла задача разработать и осуществить простой способ измерений размеров частиц в жидкости по ширине спектральной линии рассеянного света с помощью световодного щупа, вводимого в исследуемую среду, допускающий: а) использование многомодовых световодов, б) проведение измерений в очень мутных (типа молока) средах и в запыленных средах.

Сущность разработанного способа измерений [26, 27] поясняется на рис. 2 и состоит, во-первых, в том, что обеспечение условий пространственной когерентности (выборка площади когерентности) делается не на входном, как в [12–21], а на выходном конце собирающего световода, и, во-вторых, в том, что при измерениях в мутных эмульсиях размер частиц определяется по ширине спектральной линии не однократного, а многократного рассеяния. Для этого применялся световодный щуп, состоящий из одного освещающего и двух собирающих световодов. Свет лазера вводился в освещающий световод  $F_1$ , выходной конец которого заделывался в один тонкий цилиндрический блок  $Pr$ , выполненный в форме щупа, с входным концом собирающего световода  $F_2$ . Эти свето-

воды были параллельны и помещались в непосредственной близости друг от друга. Для измерений в очень мутных средах в конец щупа на некотором расстоянии от освещающего и собирающего световодов параллельно им монтировался конец еще одного вспомогательного световода  $F_3$ .

Световодный щуп помещается в объем с исследуемой взвесью (коллоидным раствором, эмульсией и т.п.). Свет, выходящий из световода  $F_1$ , освещает некоторый объем изучаемой среды. Для обычного световода с диаметром сердечника  $\sim 100$  мкм этот объем имеет форму конуса с углом раствора  $\alpha \approx 15^\circ$ . Свет, рассеянный частицами назад (точнее, под углом рассеяния  $\theta = 178 - 180^\circ$ ), попадает в собирающие световоды  $F_2$  и  $F_3$  и через блок СДРМ сопряжения собирающий световод-фотоприемник направляется на квадратичный фотодетектор РМ. (В работающей в настоящее время установке используется фотоумножитель, однако возможно применение быстрого фотодиода или любого другого линейного по интенсивности и квадратичного по полю фотоприемника.) Выходные концы световодов  $F_2$  и  $F_3$  монтируются в смещающуюся муфту  $K$  так, чтобы при изменении положения муфты на фотоприемник попадал свет или из основного  $F_2$ , или из вспомогательного  $F_3$  световода. Блок СДРМ включает в себя апертурную диафрагму  $D_a$ , объектив или линзу  $O$ , катодную диафрагму  $D_c$  и устройство смещения муфты  $K$ . Сигнал с фотодетектора подается на коррелятор или спектроанализатор CSA.

Как и в традиционной оптической схеме, самобиения частотных компонент этого света создают на квадратичном фотодетекторе флуктуации интенсивности, которые анализируются коррелятором или спектроанализатором. Далее определяется ширина  $\Gamma$  спектральной линии рассеяния и по ней, в случае однократного рассеяния с помощью выражения (1), радиус частиц  $r_p$ . При этом объем рассеяния определяется пересечением освещенного первым световодом объема и поля зрения второго световода. Величина объема рассеяния может достигать  $0.7 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>, что сразу снимает проблему негауссовой статистики рассеяния на пыли, и полученная функция может быть обработана вышеуказанными методами вполне адекватно.

Как уже говорилось, сам световод, во всяком случае многомодовый, не обеспечивает условий пространственной когерентности. Именно с этим связана необходимость применения сложной интегральной и микрооптики на рабочем конце световодных щупов в [15–21].

В нашем случае выборка площади когерентности осуществлялась между выходными концами собирающих световодов и фотодетектором с помощью оптической системы, включающей объектив или линзу  $O$  и апертурную диафрагму  $D_a$  (рис. 2). Теоретиче-

ские основы распространения когерентности, из которых следует такая возможность, описаны в [28]. Роль источника света играет торец световода (в нашем случае с диаметром  $d_s \approx 100$  мкм). Диаметр апертурной диафрагмы определяется соотношением (2). Для выбора сигнала с одного из двух собирающих световодов на катод фотодетектора устанавливается дополнительная диафрагма  $D_c$ . Практически достаточно использовать апертурную диафрагму с  $d_a = 0.9$  мм при расстоянии от торца световода до апертурной диафрагмы  $L = 10$  см. Заметим, что при малых размерах системы линза может быть исключена из схемы.

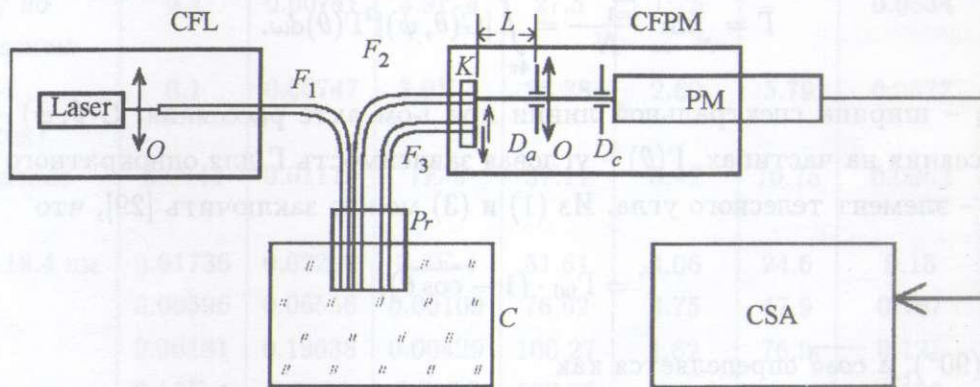


Рис. 2. Схема описанного способа измерений: Laser-лазер; CFL – блок сопряжения лазер-световод;  $F_1$  – освещающий световод; Pr – световодный щуп; C – емкость с исследуемой взвесью или эмульсией;  $F_2$  – основной собирающий световод (base);  $F_3$  – вспомогательный собирающий световод (aux); CFPM – блок сопряжения собирающий световод-фотоприемник; K – смещающаяся муфта; L – расстояние от выходного конца световодов до апертурной диафрагмы;  $D_a$  – апертурная диафрагма; O – объектив или линза;  $D_c$  – катодная диафрагма; PM – фотоприемник; CSA – коррелятор или спектроанализатор.

Размеры частиц разбавленного раствора латекса, измеренные с помощью щупа в пробирке и традиционным методом в квадратной кварцевой кювете, совпадают в пределах ошибок (1.5%) между собой и с паспортным значением радиуса латексных сфер  $102 \pm 2$  нм.

В случаях, когда измерения с помощью предлагаемого устройства проводятся в очень мутных средах, типа молока или эмульсии эмульсола ЭМУ-1 (смазочно-охлаждающая жидкость), коррелятор фиксирует корреляционную функцию многократно рассеянного света, а не однократного рассеяния, для которого верны соотношения (1).

Нужно заметить, что хотя экспериментальное наблюдение временной функции корреляции свидетельствует о правильном обеспечении условий пространственной когерентности, но тем не менее сама возможность обеспечения этих условий для многократно рассеянного света требует дополнительного теоретического анализа.

Корреляционная функция в этом случае имеет форму, близкую к экспоненциальной, но её ширина  $\Gamma_m = N\Gamma$  может отличаться от ширины корреляционной функции однократно рассеянного света в несколько раз [29].  $N$  – среднее по возможным траекториям число актов рассеяния, а средняя ширина линии в каждом акте рассеяния  $\Gamma$  определяется как

$$\bar{\Gamma} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N \Gamma_i}{N} = \int_{4\pi} |G(\theta, \psi)|^2 \Gamma(\theta) d\omega. \quad (3)$$

Здесь  $\Gamma_i$  – ширина спектральной линии при  $i$ -ом акте рассеяния,  $G(\theta, \psi)$  – фактор рассеяния на частицах,  $\Gamma(\theta)$  – угловая зависимость  $\Gamma$  для однократного рассеяния (1),  $d\omega$  – элемент телесного угла. Из (1) и (3) можно заключить [29], что

$$\bar{\Gamma} = \Gamma_{90} \cdot (1 - \overline{\cos \theta}), \quad (4)$$

где  $\Gamma_{90} \equiv \Gamma(90^\circ)$ , а  $\overline{\cos \theta}$  определяется как

$$\overline{\cos \theta} = \int_{4\pi} |G(\theta, \psi)|^2 \cos \theta d\omega. \quad (5)$$

При таком подходе оказывается, что для сферических частиц и угла рассеяния  $180^\circ$

$$\Gamma_m = N\Gamma \approx \Gamma_{90} (d^2/l^2) \cdot (1 - \overline{\cos \theta})^2 / (1 + \overline{\cos \theta}). \quad (6)$$

В [29]  $d$  есть диаметр кюветы, а в нашем случае это должен быть размер освещенной области,  $l$  – длина пробега фотона в среде. Тогда  $\Gamma_m$  зависит от  $l$  или коэффициента экстинкции  $\sigma$  ( $\sigma = 1/l$ ),  $\sigma$  и  $l$  однозначно связаны с коэффициентом рассеяния  $R$  и с кратностью рассеяния, и на первый взгляд представляется, что, зная  $\sigma$  и  $\Gamma_m$ , можно определить  $\Gamma$  и, следовательно,  $r_p$ . На практике ситуация оказывается несколько сложнее.

В настоящей работе были определены величины  $\Gamma$  в основном  $F_2$  (base) и вспомогательном  $F_3$  (aux) световодах и величины  $\sigma$  и  $l$  при рассеянии в наноэмульсии эмульсолов ЭМУ-1 и “Тафол” в воде (смазочно охлаждающие жидкости, СОЖ) при различных



концентрациях. Эмульсол ЭМУ-1 разводился в воде при концентрации 10% и 5.5% объемных, а “Тафол” – 5%. Измерения проводились при различных разведениях начальных эмульсий, а также в растворе латекса при концентрации, когда величина  $l$  была  $\sim 3$  см. Истинные радиусы  $r_{\text{par}}$  частиц эмульсий и латекса определялись традиционным методом спектроскопии оптического смешения при большом разведении эмульсий и латекса и составили: ЭМУ-1, разведенный при 10% –  $118.4 \pm 2.9$  нм, разведенный при 5.5% –  $118.0 \pm 1.9$  нм, “Тафол” –  $83.38 \pm 1.07$  нм, латекс –  $103.6 \pm 1.6$  нм.

Т а б л и ц а 1

В-во, $r_{\text{par}}$	$C$	$L$ (см)	$\pm \sigma l$	$r_{\text{base}}$	$\pm \delta r_{\text{base}}$	$r_{\text{aux}}$	$I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$	$r_{\text{aux}}/r_{\text{base}}$
(сразу по разведению ЭМУ-1 (2 суток)	0.1	0.00747	3.9E-4	27.5	1.75		0.0534	
Разведение 10%	0.1	0.00747	3.9E-4	28.38	2.69	5.79	0.0577	0.2042
$r_p = 118.4$ нм	0.0441	0.01179	1E-3	37.11	0.42	10.75	0.0962	0.2899
	0.01736	0.02292	3.3E-4	51.61	4.06	24.6	0.15	0.477-2
	0.00596	0.06556	0.00109	76.62	3.75	47.9	0.167	0.62565
	0.00181	0.19638	0.00429	100.27	1.62	76.9	0.131	0.78754
	6.13E-4	0.5298	0.0124	107.85	6.5	105.9	0.103	0.98274
Тафол разведение 5%	0.05	0.0451	0.0018	57.11	3.08	35.49	0.1417	0.62143
$r_p = 83.38$ нм	0.00842	0.1836	0.0073	63.67	1.7	55.49	0.118	0.8665
ЭМУ-1 разв. 5.5%	0.00169	0.8652	0.019	64.61	1.52	61.7	0.0856	0.96496
$r_p = 118.3$ нм	0.55			29.4	1.7	8.33	0.0365	0.2841
ЭМУ-1. 14 суток после разбавления	6.13E-4			104.66	2.64	94.96	0.01123	0.9148
Латекс $r_p = 103.6$ нм				85.29	4.17	72.16	0.1105	0.8356

Значения  $l = 1/\sigma$  определялись для каждой концентрации по зависимости интенсивности света, прошедшего через слой жидкости, от толщины этого слоя. Измерения проводились следующим образом. В кювету с плоским дном вертикально вводился световод, через который подводилось излучение лазера. Под кюветой располагался фотоэлемент, на который линзой фокусировалось излучение, выходящее из световода через

плоское дно кюветы. Положения световода, линзы и фотоэлемента фиксировались, а кювета смещалась по вертикали, что позволяло менять толщину слоя жидкости, через который проходит излучение. Небольшие нарушения юстировки при смещении кюветы учитывались при помощи нормировки на интенсивность проходящего света при заполнении кюветы чистой водой. Получавшиеся зависимости интенсивности от смещения кюветы  $x$  имели форму экспоненты с показателем  $(-\sigma)$ .

Результаты измерений ширины линий рассеянного света представлены сразу в виде полученных из них по формуле (1) эффективных величин радиусов частиц  $r_{\text{base}}$  и  $r_{\text{aux}}$  для основного и вспомогательного собирающих световодов. Определялось также отношение интенсивностей  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$  в этих световодах.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3–6.

Отношение  $1/N$  измеряемой через световод  $F_2$  (base) эффективной величины радиуса частиц к истинному радиусу частиц  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  в зависимости от  $\sigma = 1/l$  в мутных коллоидных растворах СОЖ “Эмульсол ЭМУ-1” и “Тафол” приведено на рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что зависимость  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от  $\sigma$  имеет не степенную, как следовало бы из (6), а скорее экспоненциальную (при больших  $\sigma$ ) форму, и следовательно отношение  $N$  (или  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$ ) зависит не только от  $\sigma$ , но и от радиуса частиц в эмульсии, и кроме того (разница ЭМУ-1 – “Тафол”), от коэффициента преломления этих частиц. Поэтому измерений только  $r_{\text{base}}$  и  $\sigma$  недостаточно для определения истинного значения  $r_{\text{par}}$ . Надежда на возможность определения  $r_{\text{par}}$  из  $r_{\text{base}}$  с помощью измерений отношения интенсивности рассеянного света в световодах  $F_3$  (aux) и  $F_2$  (base)  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$ , как видно из рис. 4 и 5, также не оправдывается. На рис. 4 показана зависимость  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$  от  $\sigma = 1/l$ . Расстояние между центрами световодов  $F_1$  и  $F_2$  – 0.27 мм, а между центрами световодов  $F_1$  и  $F_3$  – 1.1 мм. На рис. 5 приведена зависимость отношения  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от отношения  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$ . Зависимость  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от отношения  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$  слабее изменяется с изменением истинного радиуса частиц и их коэффициента преломления, но все же изменяется, к тому же она неоднозначна и потому неудобна для определения  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$ . Эти обстоятельства связаны с зависимостью  $\Gamma_m$  как от  $\sigma$ , так и от  $d$  и от среднего угла рассеяния на частицах. В выражение (5) для  $\overline{\cos \theta}$  входит форм-фактор, зависящий как от  $r_{\text{par}}$ , так и от коэффициента преломления частиц.

Именно по причине неуниверсальности соотношений между  $\sigma$ , интенсивностью многократного рассеяния и отношением  $N = \Gamma_m/\Gamma$  ранние работы в этом направлении (см., например, [30]) не имели продолжения и воплощения в реальные приборы. Заметим, что

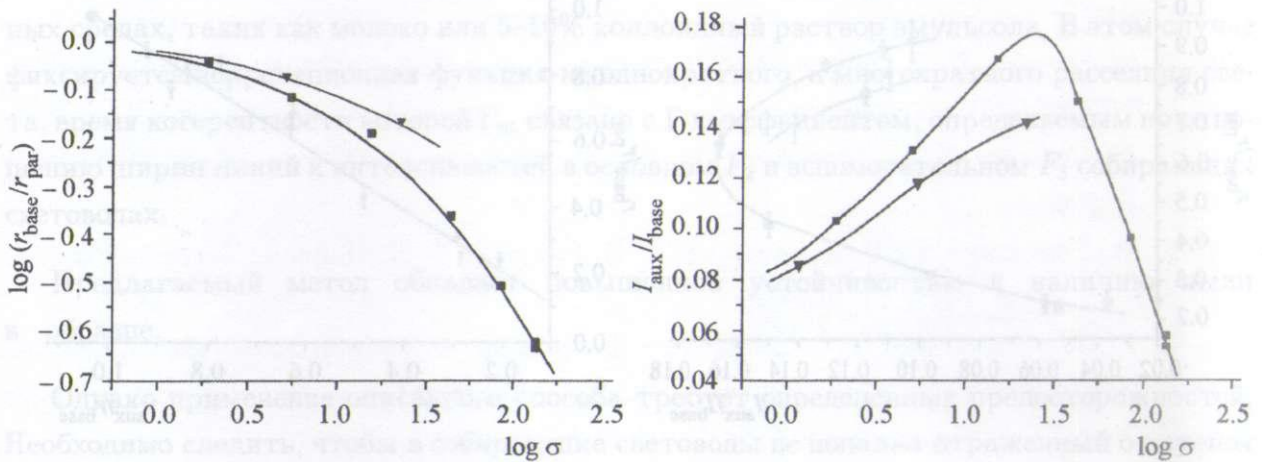


Рис. 3. Зависимость эффективного радиуса частиц, измеренного через основной собирающий световод, нормированного на их истинный радиус,  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$ , от коэффициента экстинкции  $\sigma$  в эмульсиях в двойном логарифмическом масштабе. ■ – эмульсол ЭМУ-1, разведен при концентрации 10%,  $r_{\text{par}} = 118.4$  нм; ▼ – эмульсол Тафол, разведен при концентрации 5%,  $r_{\text{par}} = 83.38$  нм.

Рис. 4. Зависимость отношения интенсивности рассеянного света в дополнительном  $F_3$  (aux) и основном  $F_2$  (base) собирающих световодах  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$  от  $\sigma = 1/l$ . Расстояние между центрами световодов  $F_1$  и  $F_2$  – 0.27 мм, а между центрами световодов  $F_1$  и  $F_3$  – 1.1 мм.

в [30] и в цитированной там литературе вопросы обеспечения пространственной когерентности света, собранного световодами, не обсуждаются.

Оказалось, однако, что имеется универсальная зависимость  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от отношения  $r_{\text{aux}}/r_{\text{base}}$  (рис. 6). На указанном рисунке приведена такая зависимость для эмульсии ЭМУ-1 ( $r_{\text{par}} = 118.4$  нм), “Тафола” ( $r_{\text{par}} = 83.4$  нм) и раствора латекса ( $r_{\text{par}} = 103.6$  нм). Большая круглая точка справа вверху соответствует ситуации бесконечного разбавления и отсутствия многократного рассеяния, когда  $r_{\text{aux}} = r_{\text{base}} = r_{\text{par}}$ . Такая зависимость универсальна для частиц различного радиуса и состоящих из различного материала, но изменяется при изменении расстояний между освещающим, собирающим и вспомогательными световодами, поэтому для каждого щупа должна сниматься отдельно.

Таким образом, изготовив световодный щуп как указано в настоящей работе и сняв для него универсальную зависимость отношения  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от отношения  $r_{\text{aux}}/r_{\text{base}}$ , мы получаем возможность определять истинный средний размер частиц  $r_{\text{par}}$  по измеренным

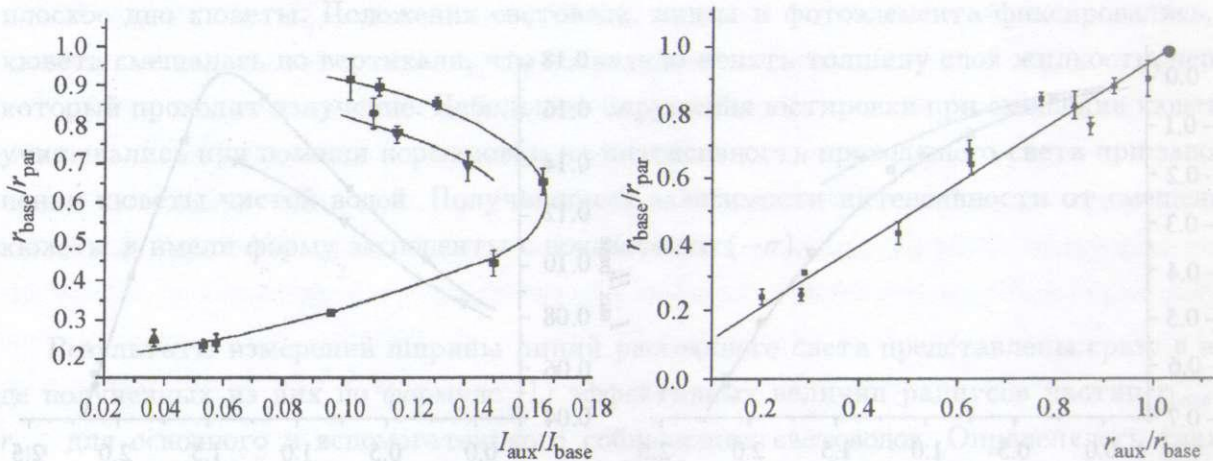


Рис. 5. Зависимость нормированного радиуса частиц  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от отношения интенсивностей  $I_{\text{aux}}/I_{\text{base}}$ . Эмульсии ■ – ЭМУ-1, разведен при 10%,  $r_{\text{par}} = 118.4$  нм; ▼ – Тафол, разведен при 5%,  $r_{\text{par}} = 83.38$  нм, ▲ – латекс,  $r_{\text{par}} = 103.6$  нм; ● – ЭМУ-1, концентрация 5.5%,  $r_{\text{par}} = 118.3$  нм.

Рис. 6. Зависимость нормированного радиуса частиц  $r_{\text{base}}/r_{\text{par}}$  от отношения  $r_{\text{aux}}/r_{\text{base}}$ . Эмульсии ■ – ЭМУ-1, разведен при 10%,  $r_{\text{par}} = 118.4$  нм; ▼ – Тафол, разведен при 5%,  $r_{\text{par}} = 83.38$  нм, ▲ – латекс,  $r_{\text{par}} = 103.6$  нм; ● – ЭМУ-1, концентрация 5.5%,  $r_{\text{par}} = 118.3$  нм. Большая круглая точка справа вверху соответствует ситуации бесконечного разбавления и отсутствия многократного рассеяния, когда  $r_{\text{aux}} = r_{\text{base}} = r_{\text{par}}$ .

величинам  $r_{\text{aux}}$  и  $r_{\text{base}}$  в собирающем и вспомогательном световодах как в прозрачных, так и в мутных эмульсиях и взвешях.

Предлагаемый метод измерений обладает целым рядом преимуществ перед традиционной схемой и перед схемами, требующими применения одномодовых световодов. Он не требует помещения исследуемой жидкости в специальную оптическую кювету. Световодный щуп (блок освещения-сбора рассеянного света) может быть помещен в любую емкость: в бочку, цистерну и другие емкости с готовым продуктом, в химические реакторы, в бачки и корыта обрабатывающих станков и т.п., где необходимо измерять размер частиц.

Он не требует юстировки оптической системы, связанной с образцом, а система обеспечения пространственной когерентности может быть отъюстирована и зафиксирована до начала эксплуатации. Эта юстировка проста и надёжна благодаря применению многомодовых световодов.

С его помощью измерения могут проводиться как в прозрачных, так и в очень мутных средах, таких как молоко или 5–10% коллоидный раствор эмульсола. В этом случае фиксируется корреляционная функция не однократного, а многократного рассеяния света, время когерентности которой  $\Gamma_m$  связано с  $\Gamma$  коэффициентом, определяемым по отношению ширин линий и интенсивностей в основном  $F_2$  и вспомогательном  $F_3$  собирающих световодах.

Предлагаемый метод обладает повышенной устойчивостью к наличию пыли в образце.

Однако применение описанного способа требует определенных предосторожностей. Необходимо следить, чтобы в собирающие световоды не попадал отраженный от стенок сосуда свет, иначе корреляционная функция искажается за счет частичного гетеродирования. На практике это требование означает, что между концом шупа и противоположной стенкой сосуда должно быть расстояние большее, чем  $2\sigma$  или большее, чем характерное расстояние расходимости освещающего излучения (при световодах с диаметром 100 мкм – 8–10 см).

Необходимо также заметить, что все приведенные результаты касались среднего радиуса частиц. Что же касается определения распределения частиц по размерам из спектров многократного рассеяния, то решение этой задачи еще впереди. Однако для практического применения в целях контроля качества продукции или хода реакции знание среднего радиуса оказывается, как правило, достаточным.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФНТЦП.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Photon correlation and light beating spectroscopy*. Ed. by H. Z. Cummins, E. R. Pike, (Plenum Press, New York–London, 1974). Перевод: *Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов*. Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. (М., Мир, 1978).
- [2] Zetasizer nanoZS90. Detailed specifications. [www.malvern.com/zetasizernano](http://www.malvern.com/zetasizernano).
- [3] Photon correlation spectroscopy (PCS) and microemulsions. Application note. [www.malvern.co.uk](http://www.malvern.co.uk).

- [4] I. K. Yudin, M. A. Anisimov, V. A. Agayan, et al., *Int. J. Thermophys.* **18**, 1237 (1997); [www.photocor.ru](http://www.photocor.ru).
- [5] В. М. Мушта, В. Г. Певгов, В. А. Белобров и др., Патент РФ на полезную модель N RU 49620 U1 от 11.07.2005.
- [6] В. С. Соболев, Е. Н. Уткин, М. Н. Прокопенко и др., Патент РФ N 2186362 от 30.11.2000.
- [7] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Г. В. Ракаева, Л. Л. Чайков, Патент РФ N 2005139855/15 от 27.06.2007.
- [8] A. P. Malcolmson and D. J. Holve, In - line particle size measurements for cement and other abrasive process environments. In: Proc. of IEEE/PCA 40th Cement Industry Technical Conference, Rapid City, South Dakota, 1998.
- [9] P. E. O'Rourke and R. R. Livingston, US Patent No 5.402.508 Mar. 28, 1995.
- [10] Sh. Dai and J. P. Young, US Patent No 5.822.072 Oct. 13, 1998.
- [11] Sh. Dai et al., *Microchim. Acta* **108**, 261 (1992).
- [12] R. G. W. Broun, US Patent No 4.975.237 Dec. 4, 1990.
- [13] B. Chu and H. S. Dhadwal, US Patent No 4.983.040 Jan. 8, 1991.
- [14] H. S. Dhadwal et al., *Appl. Opt.* **32**(21), 3901 (1993).
- [15] R. R. Ansari and K. I. Suh, US Patent No 5.973.779 Oct. 26, 1999.
- [16] R. R. Ansari et al., *Appl. Opt.* **32**, 3822 (1993).
- [17] W. V. Meyer, D. S. Cannel, and A. E. Smart, US Patent No 6.469.787 B1 Oct. 22, 2002.
- [18] J. Ricka, *Appl. Opt.* **32**(15), 2860 (1993).
- [19] H. S. Dhadwal, US Patent No 5.155.549 Oct. 13, 1992.
- [20] H. S. Dhadwal, US Patent No 5.815.611 Sep. 29, 1998.
- [21] Keil und Kollegen, Germany Patent No DE 19725211 C1 Juni 4, 1998.
- [22] H. Wiese and D. Horn, *J. Chem. Phys.* **94**(10), 6429 (1991).
- [23] A. Dogariu, G. Popescu, and R. Rajagopalan, US Patent No US 6.958.816 B1 Oct. 25, 2005.
- [24] G. Popescu and A. Dogariu, *Eur. Phys. J. Appl Phys.* **32**, 73 (2005).
- [25] T. Iwai and K. Ishii, US Patent No US 7.236.250 B2 Jun. 26, 2007.
- [26] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков, Заявка на изобретение N 2007142525 от 20.11.2007; решение о выдаче патента РФ N 2007142525/28 (046578) от 19.11.2008. Заявка на патент США N 12/274.060 от 20.11.2008; заявка на патент PCT No PCT/RU 2008/000635 от 03.10.2008.

- [27] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Л. Л. Чайков, Патент РФ на полезную модель N 78320 от 24.06.2008.
- [28] М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики* (М., Наука, 1970).
- [29] Д. Ю. Иванов, А. Ф. Костко, *Оптика и спектроскопия* **55**(5), 950 (1983).
- [30] D. S. Horne, *J. Phys D: Appl. Phys.* **22**, 1257 (1989).

Поступила в редакцию 1 февраля 2008 г.

После переработки 11 марта 2009 г.