

On-line metingen van de deeltjesgrootteverdeling met behulp van inkoherente optische methoden

C.M.G. Heffels, BASF AG, ZET, Ludwigshafen (BRD)

Inleiding

Het bepalen van deeltjesgrootteverdelingen is een belangrijke opgave geworden in de chemische industrie. Voor deze metingen worden verschillende methoden toegepast. In de productieomgeving vindt men nog vaak de zeefanalyse zoals bijvoorbeeld bij maal-, kristallisatie- en agglomeratieprocessen ter controle van het eindproduct. In het laboratorium worden echter in toenemende mate optische meettechnieken ingezet. Voor een snelle en reproduceerbare meting van de deeltjesgrootteverdeling in vloeistoffen en gassen komt de methode van koherente voorwaartse lichtverstrooiing ook wel onvolledig laserdiffractie genoemd in aanmerking. De benodigde apparatuur voor deze metingen wordt tegenwoordig door circa tien verschillende fabrikanten in de vorm van een "particle sizer" geleverd. Voor on-line metingen in een industrieel proces is deze methode vaak te duur en niet robuust genoeg. Er wordt daarom gezocht naar eenvoudige en storingsongevoelige meetinstrumenten die on-line inzetbaar zijn en met een snelle signaalverwerking direct inzetbaar zijn in een automatisch procescontrole-systeem. De optische methode die hier voorgesteld wordt, werkt op basis van voorwaartse lichtverstrooiing echter niet met laserlicht, maar met een inkoherente lichtbron en kan door de eenvoudige opbouw van de optische componenten aan de meeste eisen voor on-line karakterisering van deeltjes voldoen. Het karakteriseren van deeltjes omvat meer dan het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling in vele gevallen is het wenselijk om ook de deeltjesvorm te observeren en eventueel met een

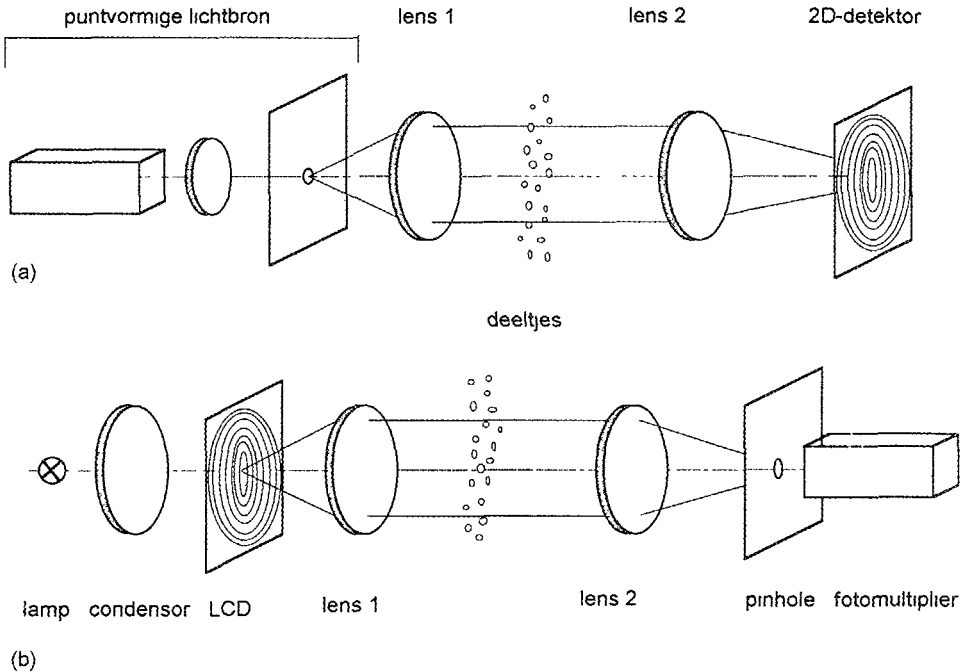
kwantitatieve maat zoals vormparameters vast te leggen. Hiervoor is inkoherent licht ook te verkiezen boven koherent licht, omdat met de eerste soort beter afbeeldingen kunnen worden gemaakt die met digitale beeldbewerking kunnen worden geanalyseerd.

Opbouw voor optisch inkoherente deeltjesgrootteanalyse

De methode van optische inkoherente ruimtelijke frequentieanalyse is ontwikkeld door de firma Jenoptik GmbH. Het principe is beschreven in een aantal artikelen [1,2,3] en is oorspronkelijk voor real-time patroon herkenning toepassingen bedoeld. De transformatie van de ruimtelijke afbeelding van het object naar de ruimtelijke frequenties door middel van een Fourier transformatie wordt hierbij benut. Het gebruik van het verschijnsel diffractie van licht door een object maakt het mogelijk met hoge snelheid een tweedimensionale Fourier transformatie uit te voeren met optische componenten. De koherente ruimtelijke frequentieanalyse is een bekende methode om diffractieverschijnselen te bestuderen. Het voorwaartse verstrooiingspatroon, veroorzaakt door het object, wordt dan met een tweedimensionale detectorarray of met fotografische film vastgelegd in het tweede focale vlak van een Fourier transformatie-lens, zie figuur 1(a). Deze methode heeft in de praktijk enkele nadelen: het effect van koherente ruis ofwel "speckle noise" is niet te vermijden, verder moeten de optische en mechanische componenten van hoge kwaliteit zijn om fase fouten en trillingen uit te sluiten, wat leidt tot het gebruik van dure optische-

en mechanische componenten. De inkoherente methode kent deze nadelen in principe niet. De puntvormige laserbron is vervangen door lokale binair schakelbare inkoherent stralende zones., In plaats van de speciaal ontworpen fotodetectorarray is slechts één puntvormige detector voldoende om sequentieel het verstrooiingspatroon te meten. Figuur 1 geeft de

Wanneer we het afbeeldingssysteem in figuur 1(b) nader beschouwen en ons voorstellen dat in het eerste focale vlak van lens 1 een oneindige verzameling van onderling inkoherente puntbronnen aanwezig zijn die een integratiezone definiëren, die vastgelegd is door het ontwerp van de LCD (liquid crystal display) dan kunnen we begrijpen dat voor deze methode alleen een



Figuur 1
Schematisch diagram van (a) de coherente en (b) de inkoherente optische ruimtelijke frequentie-analysemethode

verschillen weer tussen beide methoden. Voor de meeste toepassingen is men geïnteresseerd slechts een gelimiteerd aantal intensiteitssignalen te verwerken die afkomstig zijn van ring- en of kegelvormige integratiezones in het verstrooiingspatroon. Zo is voor de meting van de deeltjesgrootteverdeling alleen de radiële intensiteitsverdeling die gemeten wordt met behulp van ringvormige integratiezones noodzakelijk.

inkoherente bron in aanmerking komt. Elke puntbron zal een verstrooiingspatroon van het object te zien geven in het vlak van de puntvormige detector. De positie van het centrum van het patroon is bepaald door de lokatie van de puntbron in het vlak van de LCD en door de vergroting van het afbeeldingssysteem aangeduid met het symbool M . De puntvormige detector meet de gesuperponeerde intensiteiten in het verstrooiingspatroon op de ruimtelijke posities

die door de posities van de puntbronnen in het LCD masker zijn vastgelegd. Op deze wijze is het mogelijk voor elke transparant geschakelde zone van het LCD een signaal te meten dat indentiek is aan het signaal dat met een gelijksoortige zonedetector in figuur 1(a) zou worden gemeten. Wiskundig kan het signaal opgemeten uit de zone S_i geschreven worden als:

$$I_i = \iint_{S_i} |F(r, \varphi)|^2 r dr d\varphi, \quad (1)$$

waarin $F(r, \varphi)$ de Fourier transformatie is van de objectfunctie $f(x, y)$, die de helderheidsverdeling van de doorgelichte deeltjes op de objectlocatie voorsteld.

In de coherente opstelling is het mogelijk een simultane opname van alle geïntegreerde intensiteiten te meten, omdat voor elke gedefinieerde zone een detector voorhanden is. Het is dan ook mogelijk deeltjesvormeigenschappen uit de verstrooiingspatronen af te leiden [4]. Bij de inkoherente methode is het noodzakelijk dat de zones in de LCD snel na elkaar worden geschakeld om een betrouwbare meting van de deeltjesgrootteverdeling te doen, die niet beïnvloed wordt door veranderingen in de samenstelling van de deeltjesstroom die aan de objectlocatie voorbij stroomt. Een LCD is een geschikte tweedimensionale lichtsluis omdat er kleine structuren kunnen worden gemaakt (ca. $5 \mu\text{m}$) en de helderheid relatief hoog is, zie voor een vergelijking met andere tweedimensionale lichtstralers tabel 1.

Een hoge helderheid en contrast tussen helder en donkergeschakelde segmenten is gewenst voor een goede signaal ruis verhouding. Omdat het pinhole vóór de detector klein moet zijn voor voldoende ruimtelijke resolutie (diameter pinhole $< 100 \mu\text{m}$) is een fotomultiplier of een gevoelige PIN diode noodzakelijk.

Figuur 2 laat de opstelling voor de bepaling van de deeltjesgrootteverdeling schematisch zien. De inkoherente bron bestaat uit een 100 Watt halogeen lamp met een condensor, die aangesloten is op een gestabiliseerde gelijkspanning. De LCD bevindt zich tussen twee polarisatie filters. Er is een kleurfilter VG9 aangebracht met een doorlaatcurve zoals getoond in figuur 3. De structuur op de LCD bestaat uit 31 ringvormige zones met steeds groter wordende binnen en buiten stralen, zoals afgebeeld in figuur 4.

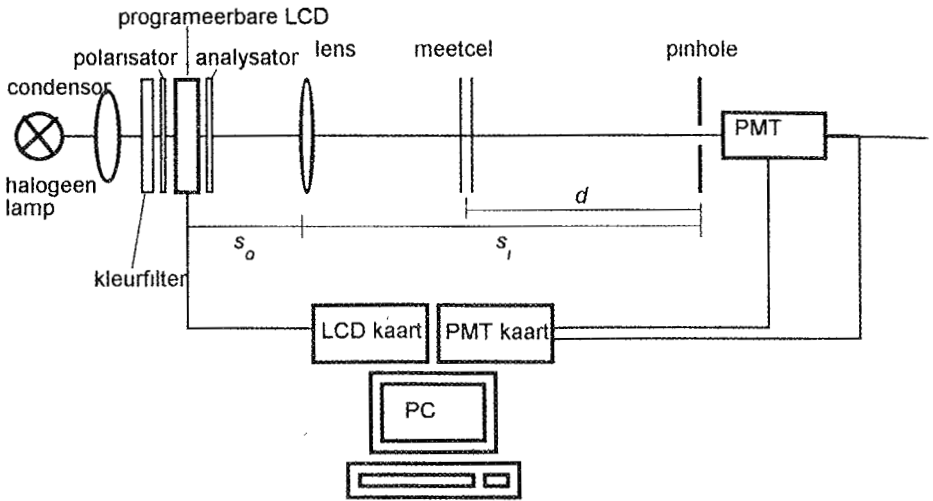
Een planachromaat $4 \times 0.1 \infty / -$ microscoop objectief ($f = 63 \text{mm}$) maakt de afbeelding van de LCD structuur op het vlak van het pinhole dat mechanisch verstelbaar is over de x-, y- en z-assen. Het analoge signaal van de fotomultiplier (Hamamatsu R3810) wordt met een 12 bit A/D converter naar de PC getransfereerd. Een MS Windows programma stuurt de LCD en verwerkt de PMT signalen met behulp van twee PC insteekkaarten.

Relatie tussen deeltjesgrootte en detectorsignalen

Een verzameling van bolvormige deeltjes verstrooit het licht volgens een ruimtelijk

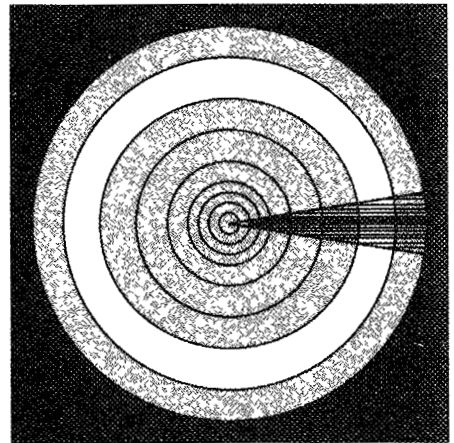
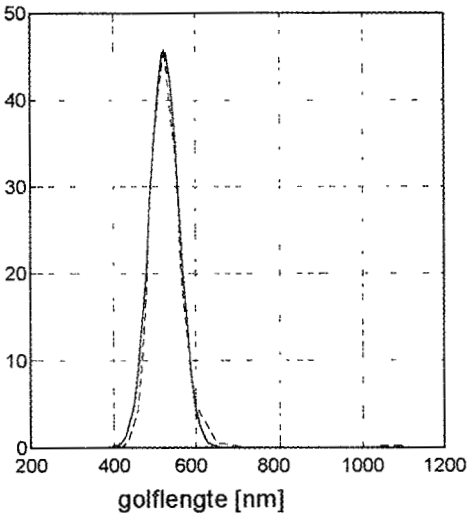
Lichtbron	Golflengte (nm)	Luminescentie (cdm^{-2})	Schakelsnelheid aan/uit (ms)
AC-Electroluminescent display (ZnS Mn)	585	5×10^3	1
Luminescent-diode (GaAlAs)	650	10^3	0.01
Cathode Ray Tube	ca 550	10^4	2
LCD background illum.	400-700	10^5	1-3

Tabel 1.
Enkele eigenschappen van licht emitterende displays



Figuur 2
Experimentele opstelling voor deeltjesgroottemetingen

transmissie %



Figuur 4
Ontwerp van de Liquid Crystal Display. Eén zone is transparant de anderen zijn ondoorzichtig geschakeld

Figuur 3
Gespecificeerde (gestreepte lijn) en met een Gaussische curve (doorgetrokken lijn) benaderde transmissiespectrum van het VG9 kleurfilter

ke verdeling die door de Airy-functie wordt beschreven:

$$I(\rho) = I_0 \left(\frac{k(x/2)^2}{d} \right)^2 \left(\frac{J_1(\rho)}{\rho} \right)^2 \quad (2)$$

In deze vergelijking is, x , de deeltjesdiameter en de voorwaartse verstrooiingshoek is θ , die tezamen verbonden zijn in de dimensieloze grootheid: $\rho = \frac{\pi x}{\lambda} \sin \theta$

De faktor $\alpha = \pi x / \lambda = kx / 2$ staat bekend als de dimensieloze deeltjesgrootteparameter. De verstrooiingshoek, θ , volgt uit de afstand, d , van de meetcel tot de detector en de vergrotingsfaktor, M , van het afbeeldings-objectief, waarbij de straal van de transparante ring op de LCD gegeven is door r . De radiële verstrooiingshoek laat zich berekenen met:

$$\sin \theta = Mr / \sqrt{(Mr)^2 + d^2} \approx Mr / d,$$

als $Mr \ll d$

Elk signaal van een transparante ring kan berekend worden door de Airy-functie over de geprojecteerde ringbreedte te integreren

$$I(\Delta r_1, \lambda, x) = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{r=Mr_{in}}^{Mr_{out}} I(r) r dr d\phi =$$

$$\frac{\pi}{2} I_0 x^2 \left[J_0^2 \left(\frac{kxMr_{in}}{2d} \right) + J_1^2 \left(\frac{kxMr_{in}}{2d} \right) - J_0^2 \left(\frac{kxMr_{out}}{2d} \right) - J_1^2 \left(\frac{kxMr_{out}}{2d} \right) \right]. \quad (3)$$

Het effect van de bandbreedte van de lichtbron is numeriek berekend door vergelijking (3) te integreren over de golflengte na vermenigvuldiging met de spektrale bandbreedtefunctie:

$$f(\lambda) = f_0 e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Gamma} \right)^2} \quad (4)$$

Bij $\lambda = \lambda_0$ bevindt zich de maximale spektrale intensiteit en de bandbreedte is gegeven door Γ . Het detectorsignaal volgt dan met.

$$I_{PMT}(\Delta r_1, x) = \int_0^{\infty} I(\Delta r_1, x, \lambda) f(\lambda) d\lambda. \quad (5)$$

De invloed van de bandbreedte op de resulterende detectorsignalen is weergegeven in figuur 5. Hierin is duidelijk te zien dat men geen smalle bandbreedte nodig heeft om de karakteristieke maxima en minima in het diffractiepatroon waar te nemen.

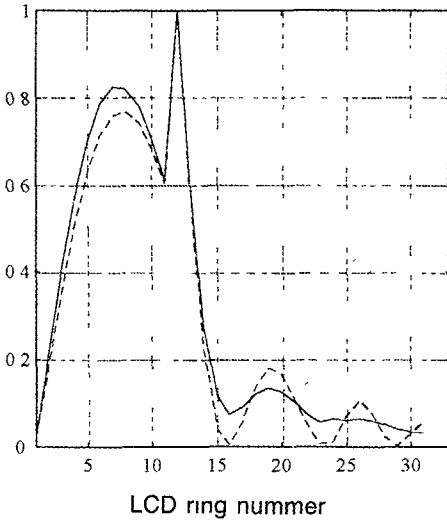
Berekening van de deeltjesgrootteverdeling: de inversie stap

Er bestaan verschillende methoden om de signalen van de fotomultiplier als functie van de 31 discrete ringvormige stralers om te rekenen naar een deeltjesgrootteverdeling in 31 deeltjesgrootteklassen. Een lineair stelsel van vergelijkingen moet worden opgelost om de onbekende deeltjesgroottevector, \mathbf{q} , te vinden. Deze vergelijkingen laten zich schrijven met de matrix-

vergelijking.

$$\mathbf{L} = \mathbf{M}\mathbf{q},$$

waarbij de vector \mathbf{L} de gemeten ringsignalen zijn en \mathbf{M} de zogenaamde modelmatrix of ook wel verstrooiingsmatrix genoemd. Het fysische diffractie model van vergelijking (3) en (5) kan gebruikt worden om deze matrix te berekenen voor een aantal gede-



Figuur 5
 Berekenende invloed van de spektrale bandbreedte van de lichtbron op de ringsignalen. De instrumentele parameters zijn $\lambda_0 = 520$ nm, $M = 2$, $d = 600$ mm, particle size $x = 200$ nm. Gestreepte lijn $\Gamma = 0$, doorgetrokken lijn $\Gamma = 50$ nm

finieerde deeltjesgrootteklassen die de dimensie van L niet overschreiden. Drie veelvuldig gebruikte inversiemethoden voor de bepaling van q bij een gemeten vector L zijn:

- Direkte inversie met de z.g. "non-negativity, least square constraint"
- De inversiemethode van Phillips-Two-mey
- De iteratieve inversiemethode van Chahine.

Deze methoden leiden tot een vector q die natuurlijk alleen positieve elementen mag bevatten, wat door een directe matrixinversie:

$$q = (M^T M)^{-1} M^T L, \quad (7)$$

door model- en/of meetfouten in vector L niet zondermeer het geval is. De methode van Chahine leidt in het algemeen tot de beste resultaten wanneer de

signalen relatief veel ruis bevatten, daarom volgt een nadere beschrijving van deze methode [5].

De inversiemethode van Chahine

De methode van Chahine levert een stabiele oplossing na een beperkt aantal iteratie stappen, meestal zijn 100 stappen voldoende. De gezochte deeltjesgrootteverdeling gerepresenteerd door de vector, q wordt bepaald door een repeterende correctie van een startvector, q^1 . De belangrijkste fysische eis dat de oplossing uit positieve elementen moet bestaan is automatisch geïmplementeerd wanneer de startvector enkel uit positieve elementen bestaat. De instructie voor de iteratie is gegeven door.

$$q^{i+1} = C^i \cdot C^{i-1} \cdot \dots \cdot C^1 \cdot q^1, \quad (8)$$

waarin \cdot de elementsgewijze vermenigvuldiging van de vectoren voorstelt. De correctievector C in iteratiestap i wordt berekend met:

$$C^i = (M^T \cdot r^i) / \text{som}(M) \quad (9)$$

Het symbool $/$ is de elementsgewijze deling van de vectoren en $\text{som}(M)$ is de rijvector die ontstaat uit de som van alle elementen in een kolom van de matrix M . De richtingsvector r^i wordt berekend met de gemeten lichtintensiteiten L en de geschatte lichtvector L^i volgt dan met:

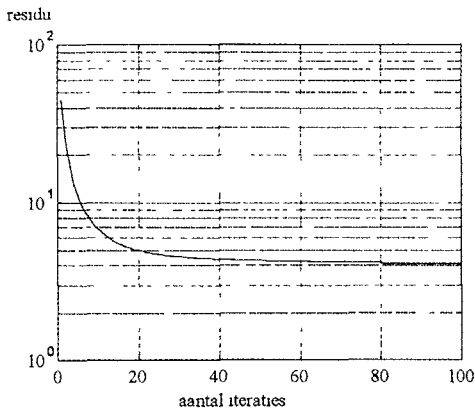
$$\begin{aligned} r^i &= L / \tilde{L}^i \\ \tilde{L}^i &= M q^i. \end{aligned} \quad (10)$$

Wanneer de startvector, q^1 , elementen bevat die nul zijn dan blijven deze ook nul. Het residu van de oplossing is gedefinieerd als:

$$|L - \tilde{L}^n|^{1/2}, \quad (11)$$

waarin n het aantal iteratiestappen is. Het residu als functie van het aantal iteratiestappen neemt exponentieel af, zoals ge-

toond in figuur 6.



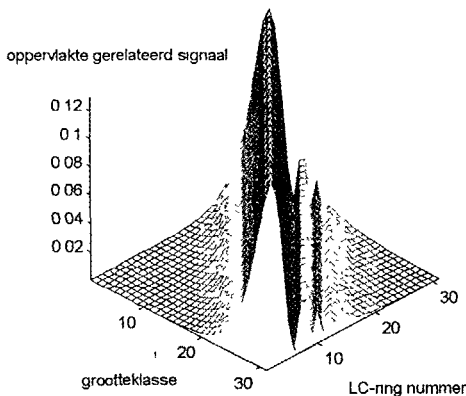
Figuur 6

Het residu als functie van het aantal iteratiestappen voor de meting van glasbolletjes in water waarvan de deeltjesgrootteverdeling getoond is in figuur 10

Voor een optimale inversie van de modelmatrix M moeten de afmetingen van de ringvormige zones op de LCD en gewenste grootteklassen zo gekozen worden dat de hoofddiagonaal van de matrix de grootste elementen bevat. De optimale keuze wordt bereikt wanneer de ringdiameter exponentieel groeit en daaruit volgend een logaritmische verdeling van de grootteklassen ontstaat. Dit laatste is te begrijpen wanneer men de diffractieformule voor bolvormige deeltjes beschouwd. De radiële verstrooiingsfunctie $J_1^2(\rho)/\rho$ heeft zijn maximale waarde wanneer de dimensieloze parameter $\rho = 1,357$. Dit legt de relatie tussen de straal van ring, i , op de LCD, $r(i)$, en de deeltjesdiameter, $x(i)$, vast volgens:

$$x(i) \cdot r(i) = \frac{1,357 \lambda d}{\pi M} \quad (12)$$

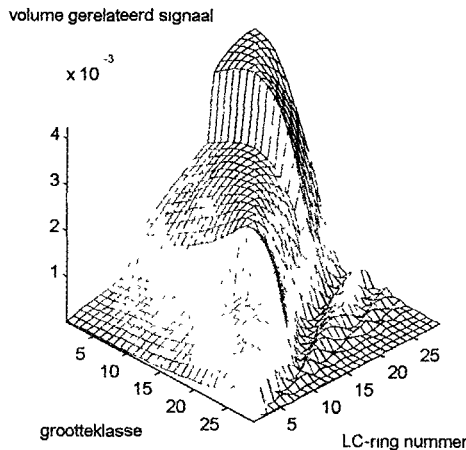
Bij een exponentiële verdeling van de ringstralen en een logaritmische grootteklasse indeling, zoals toegepast wordt in commerciële lasergebaseerde instrumenten op basis van voorwaartse lichtverstrooiing, ziet de modelmatrix eruit zoals getoond in figuur 7



Figuur 7

Verstrooiingsmatrix (modelmatrix) berekend op basis van een exponentiële ringverdeling.

De hoge diagonalelementen duiden op een matrix die geconditioneerd is voor inversie. Helaas is de modelmatrix voor het inkoherente meetinstrument niet optimaal, omdat de ringen op de gebruikte LCD equidistant zijn verdeeld. Bovendien treedt vanaf ringnummer 12 en 24 sprongsgewijs een verdubbeling van de ringbreedte op. De berekende matrix is afgebeeld in figuur 8.



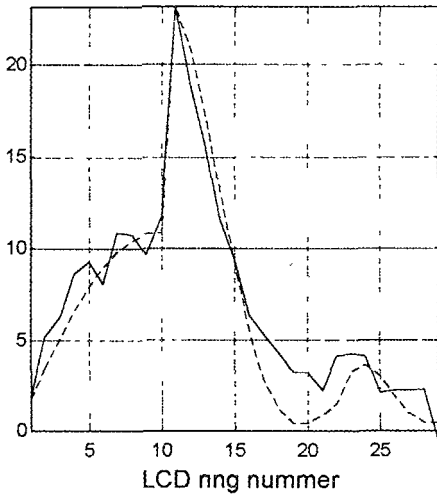
Figuur 8

Verstrooiingsmatrix (modelmatrix) berekend op basis van de dimensies van de LCD

Enkele meetresultaten

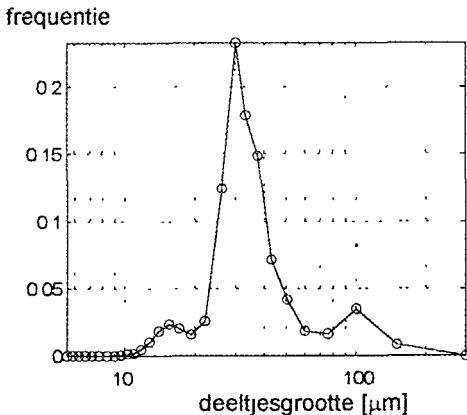
Figuur 9 toont een gemeten en een berekend ringsignaal voor een smalle verdeling van glasbolletjes gesuspenderd in water

PMT signaal bit eenheden (0-4096)



Figuur 9
Gemeten (doorgetrokken lijn) en berekende (gestreepte lijn) ringsignalen voor 37 μm glasbolletjes gesuspenderd in water

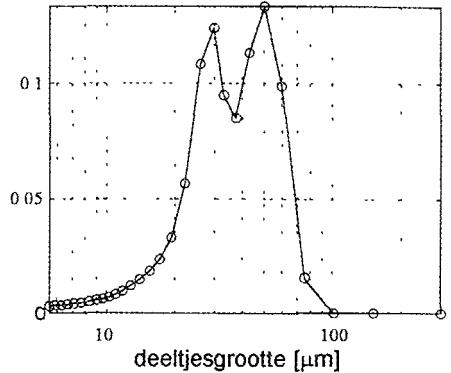
Figuur 10 toont de deeltjesgrootteverdeling die na inversie met de Chahine methode volgt.



Figuur 10.
Deeltjesgrootteverdeling van een smalle verdeling van glasbolletjes gesuspenderd in water.

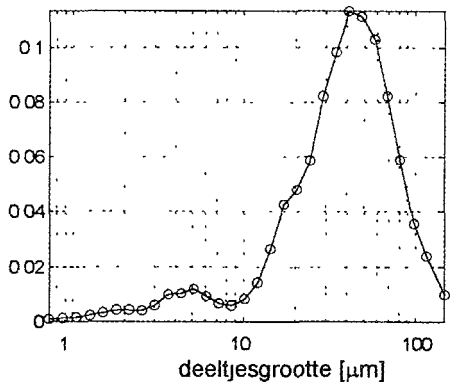
De volgende meting laat een vergelijking zien met een commercieel laserdiffractie apparaat van Malvern Ltd. De witte niet doorzichtige aluminiumoxide deeltjes zijn in een snelle luchtstroom opgenomen en met behulp van een speciale optische meetcel door de lichtbundel geleid. Figuur 11 toont de gemeten deeltjesgrootteverdeling met het inkoherente respectievelijk het koherente lichtverstrooiingsinstrument. De y-as geeft het volume van de deeltjes in de specifieke deeltjesgrootteklasse, waar-

frequentie "Chahine" volumeverdeling



(b)

frequentie "Chahine" volumeverdeling



Figuur 11.
Gemeten deeltjesgrootteverdeling met (a) het inkoherente lichtverstrooiingsinstrument en (b) met een commercieel "laser particle sizer" van Malvern Ltd

van de centrale deeltjesdiameter is aangegeven met de cirkels. Het is duidelijk te zien uit figuur 11(a) dat de equidistante verdeling van de ringdiameters leidt tot zeer veel grootteklassen in het kleine deeltjesgroottebereik en er relatief weinig resolutie is in het grote deeltjesbereik. In figuur 11(b) zijn de deeltjesgrootteklassen gelijkmatig gespreid over de logaritmische grootte-as. De slechte signaalruisverhouding van het fotomultiplier signaal heeft geleid tot de dip bij ca. $40\mu\text{m}$ in figuur 11(a). De breedte en de gemiddelde deeltjesgrootte van beide verdelingen stemmen gezien de verschillen in de keuze van de integratiezones in het diffractiepatroon echter goed overeen.

Toekomstige ontwikkelingen en conclusies

Het gebruik van incoherent licht toont aan dat relatief goedkope optische componenten kunnen worden gebruikt voor de constructie van een instrument waarmee middels voorwaartse lichtverstrooiing deeltjesgroottemetingen uitgevoerd kunnen worden. De metingen hebben aangetoond dat de signaal-ruisverhouding van de fotomultiplier verder verbeterd moet worden. Dit zou bijvoorbeeld kunnen door gebruik te maken van een heldere Xenon booglamp, die meer licht uitstraalt bij kortere golflengten, waarvoor een fotomultiplier gevoeliger is. Verder is de gevoeligheid voor mechanische trillingen, die de nauwkeurige uitlijning van de optische componenten ver-

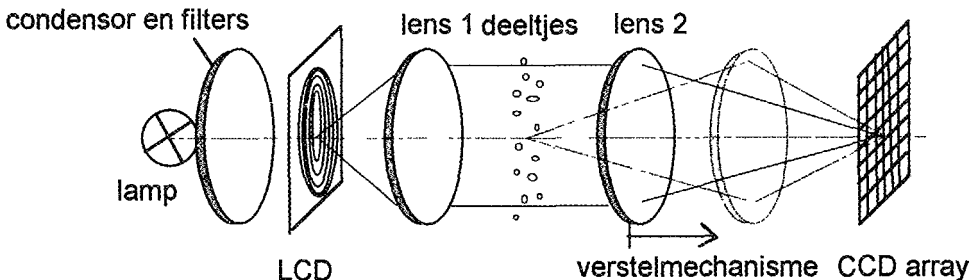
stoord, een probleem dat niet alleen bij de incoherente methode optreedt, maar ook bij commerciële laser gebaseerde "particle sizers". Dit probleem wordt tegenwoordig door Jenoptik opgelost door toepassing van een LCD die met x-,y-piezotranslators actief te bewegen is. Deze mechanische oplossing is zeer waarschijnlijk voor veel industriële toepassingen niet erg betrouwbaar

Een andere mogelijkheid is het gebruik van een CCD (charged coupled device) array in plaats van de enkele fotomultiplier, zie figuur 12.

De afmetingen van de pixels op zo'n CCD array ligt in de buurt van $10\mu\text{m}$, wat een voldoende resolutie geeft voor een niet mechanische uitlijning. Wanneer de centrale ring van de LCD transparant is, wordt eenvoudig die pixel gekozen als puntvormige detector, waarop de hoogste intensiteit aanwezig is. Tegelijkertijd kan men met de CCD array ook een digitaal beeld van de deeltjes opnemen door eenvoudig lens 2 te verschuiven zodat een scherpe afbeelding ontstaat. De LCD kan dienen om de beweging van de deeltjes door middel van een korte belichtingstijd te bevroeren.

Referenties

1. W. Löffler and F. Reichel: The measurement of particle-size distribution using the method of optical incoherent space-



Figuur 12-

Een apparaat voor deeltjeskarakterisering met behulp van incoherent licht en een CCD camera.

- frequency analysis, Int. Journal of Opto-electronics, 1995 in press.
2. F. Reichel and W. Löffler: Optical space frequency analysis for real-time pattern recognition, Int. Journal of Opto-electronics, 1994, volume.9, number 1, pages 99-109.
 3. W. Löffler, P. Bartz. On-line partikelgrößenmessung mit inkohärent-optischen Methoden, TIZ international, Pulver & Schüttgut Verfahrenstechnik, Vol 119 No 1.2, (1995)
 4. C.M.G. Heffels: On-line particle size and shape characterization by narrow angle light scattering, proefschrift Technische Universiteit Delft, Delft University Press, (1995).
 5. M.T. Chahine: Inverse Problems in Radiative Transfer: Determination of Atmospheric Parameters, J Atmos. Sci., 27, 960-967, (1970).
-
-