



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107687993 B

(45) 授权公告日 2022.11.22

(21) 申请号 201710655133.6

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2017.08.03

G01N 15/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107687993 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2018.02.13

US 5621523 A, 1997.04.15

(30) 优先权数据

GB 2340936 A, 2000.03.01

16182896.7 2016.08.04 EP

US 2003076494 A1, 2003.04.24

(73) 专利权人 马尔文仪器有限公司

US 2008218738 A1, 2008.09.11

地址 英国伍斯特郡

US 5416580 A, 1995.05.16

(72) 发明人 里斯·普尔曼 大卫·斯特林费洛

CN 104568683 A, 2015.04.29

奈杰尔·莱特富特 贾森·科比特

CN 104067105 A, 2014.09.24

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

CN 101072997 A, 2007.11.14

责任公司 11240

CN 102109454 A, 2011.06.29

专利代理人 陈鹏 李静

CN 101118210 A, 2008.02.06

CN 105492887 A, 2016.04.13

US 2004075833 A1, 2004.04.22

审查员 汤敏

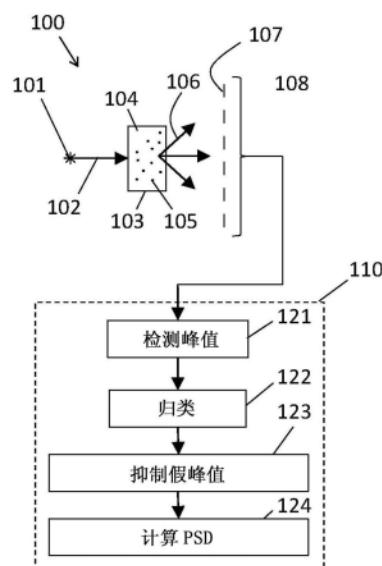
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

通过光衍射来表征悬浮于流体分散剂中的颗粒的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种通过光衍射来表征悬浮于流体分散剂中的颗粒的方法，包括：从布置成测量散射光的强度的检测器元件获得测量数据；识别从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献；处理测量数据，以移除或分离从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献；从所处理的测量结果中计算颗粒尺寸分布。检测器元件是获得测量数据的多个检测器元件中的一个。检测器元件被布置成测量以多个散射角散射的光的强度，多个散射角分布在围绕照明轴线的多个角度上。识别从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献包括识别所测量的围绕照明轴线不对称的散射光。还提供了配置成执行上述方法的处理器或仪器以及机器可读的非瞬时的存储介质。



1. 一种通过光衍射来表征悬浮于流体分散剂中的颗粒的方法,包括以下步骤:
从布置成测量散射光的强度的检测器元件获得测量数据;
识别从通过所述分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献;
处理所述测量数据,以移除或分离从通过所述分散剂中的折射率非均匀性而散射的光产生的所述测量贡献;
从所处理的测量结果中计算颗粒尺寸分布;
其中:
所述检测器元件是获得所述测量数据的多个检测器元件中的一个;
所述多个检测器元件被布置成测量以多个散射角散射的光的强度,所述多个散射角分布在围绕照明轴线的多个角度上;并且
识别从通过所述分散剂中的折射率非均匀性而散射的光产生的所述测量贡献的所述步骤包括识别对于所述多个散射角中的每一个的测量结果中的峰值并且识别所测量的围绕所述照明轴线不对称的散射光的步骤。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述多个散射角中的至少一部分随着增加的散射角而在围绕所述照明轴线的第一径向位置和第二径向位置之间交替地布置。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,围绕所述照明轴线的所述第一径向位置和所述第二径向位置围绕所述照明轴线至少隔开90度。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述多个检测器元件的至少一部分布置成使得所述多个检测器元件的所述至少一部分的质心处于散射角的对数序列中。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,获得所述测量数据的所述步骤包括从所述检测器元件或所述多个检测器元件获得散射光的强度随时间的变化。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,识别对于所述多个散射角中的每一个的测量结果中的峰值的所述步骤包括将所述测量数据与从相同的所述测量数据获得的平滑数据进行比较。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述平滑数据包括从具有不同时间宽度的多个移动平均值中获得的移动平均值。
8. 根据权利要求1所述的方法,包括以下步骤:将峰值分类为由来自颗粒的散射产生的颗粒峰值或者由来自所述分散剂中的折射率非均匀性的散射产生的假峰值。
9. 根据权利要求8所述的方法,包括以下步骤:当在具有相邻散射角的n个检测器元件的连续范围上在一时间段 t_w 内存在对应峰值时,将峰值分类为所述颗粒峰值,所述n个检测器元件中的至少一部分围绕所述照明轴线具有角距。
10. 根据权利要求1所述的方法,还包括执行衍射实验以获得所述测量数据的步骤。
11. 一种配置成执行根据权利要求1所述的方法的处理器或仪器。
12. 一种机器可读的非瞬时的存储介质,包括这样的指令,所述指令用于将处理器或仪器配置成执行根据权利要求1所述的方法。

通过光衍射来表征悬浮于流体分散剂中的颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种颗粒表征仪器，并涉及一种颗粒表征方法。

背景技术

[0002] 基于衍射的颗粒表征仪器通过测量从颗粒散射的光来工作。使用散射图样与颗粒尺寸分布之间的关系的数学描述（或数学模型）来推断颗粒尺寸分布。该数学描述可能需要颗粒与颗粒悬浮于其中的介质之间的折射率的比值来作为计算参数。通过将所测量的光散射数据与模型进行比较，可计算颗粒尺寸分布（PSD）。常用的理论假设介质的折射率是均匀的且静态的。如果介质的折射率在测量期间不是均匀的且静态的，那么所计算的PSD可能包括假的尺寸。

[0003] 基于衍射的测量（例如静态光散射）和动态光散射（基于散射的时间特性）都受到稀释介质中的非均匀性的散射的影响。

[0004] 悬浮介质（或分散剂）的折射率可能不均匀存在几个原因。最常见的是由于分散剂中的热量变化，但是其他原因可包括压力变化、污染物、样品溶解，等等。由这些类型的非均匀性所导致的散射图样本质上是基本上随机的，并因此难以从测量数据中移除。

[0005] JP2015/141025公开了一种装置，在该装置中减去了各向同性的背景光以允许在不具有滤光片移除荧光的前提下进行散射测量。US 7,471,393公开了一种用于通过将颗粒计数并分类成所选尺寸范围来测量颗粒样品的尺寸分布的仪器。

[0006] 常规地，在将样品保持在温度受控环境中的同时，通过等待热量变化或压力变化以使其均衡，来最小化热量变化或压力变化的影响。然而，可能存在这耗费过量时间或甚至将不会发生沉淀的状态。对于污染物或溶解而言，尚无已知的一般解决方案。

发明内容

[0007] 根据本发明的第一方面，提供一种通过光衍射来表征悬浮于流体分散剂中的颗粒的方法，包括以下步骤：从布置成测量散射光的强度的检测器元件获得测量数据；识别从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献；处理测量数据，以移除或分离从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献；从所处理的测量结果中计算颗粒尺寸分布。

[0008] 检测器元件可以是获得测量数据的多个检测器元件中的一个。

[0009] 多个检测器元件可被布置成测量以多个散射角散射的光的强度，该多个散射角分布在照明轴线周围的多个角度上。

[0010] 计算颗粒尺寸分布可包括执行基于光在不同角度下的衍射图样的计算（例如，静态光散射）和/或可包括对测量数据进行自相关（例如，动态光散射）。

[0011] 识别从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献可包括识别所测量的围绕照明轴线不对称的散射光。

[0012] 识别所测量的围绕照明轴线不对称的散射光可包括识别散射光是否围绕照明轴

线足够不对称,以建议其不是由来自颗粒的散射产生的。围绕照明轴线的较小程度的不对称可能并不意味着光通过分散剂非均匀性而散射。识别所测量的围绕照明轴线不对称的散射光可包括任何这样的数据处理:该数据处理识别比预期将由颗粒散射产生的更不对称的数据。

[0013] 在一些实施例中,该方法不需要包括实际执行提供测量数据的测量。获得测量数据可包括从存储介质(例如,非易失性存储器、闪存盘、硬盘,等等)读取测量数据或者在通信网络上接收测量数据。

[0014] 多个散射角中的至少一部分可随着增加的散射角而在围绕照明轴线的第一径向位置和第二径向位置之间交替地布置。

[0015] 检测器元件必须对围绕照明轴线的不对称性敏感。围绕照明轴线的第一径向位置和第二径向位置可围绕照明轴线至少隔开90度。

[0016] 沿着照明轴线看,每个检测器元件可被认为是位于从照明轴线通过检测器元件的质心画出的半径上。检测器元件沿着照明轴线的位置与确定围绕照明轴线的角距度数无关,因此可参考其在与照明轴线正交的虚平面上的任意位置处的投影来考虑检测器的相应径向位置。因此,相应检测器元件之间的角距度数是其在虚平面中的相应径向位置之间的角度。

[0017] 该多个散射角中的至少一部分可以是散射角的对数序列。多个检测器元件的至少一部分可布置成使得其质心处于散射角的对数序列中。

[0018] 获得测量数据可包括从该检测器元件或者从多个检测器元件(例如,在多个散射角下)获得散射光的强度随时间的变化。

[0019] 识别从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献可包括识别对于该多个散射角中的每一个的测量结果中的峰值。

[0020] 识别峰值可包括将测量数据与从相同测量数据获得的平滑数据(例如移动平均值,或者已筛选数据)进行比较。

[0021] 在平滑数据包括移动平均值的地方,可从具有不同时间宽度的多个移动平均值中获得该移动平均值。

[0022] 该方法可包括将峰值分类为由来自颗粒的散射产生的颗粒峰值或者由来自分散剂非均匀性的散射产生的假峰值。

[0023] 时间特性和对称特性的组合可用于识别和剔除假峰值。

[0024] 该方法可包括,当在具有相邻散射角的n个检测器的连续范围上在一时间段 t_w 内存在对应峰值时,将峰值分类为颗粒峰值,该n个检测器中的至少一部分围绕照明轴线具有角距。

[0025] 处理数据可包括,抛弃在当存在从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献时获得的测量数据。所抛弃的数据可能仅包括具有从通过分散剂中的非均匀性而散射的光产生的测量贡献的那些散射角。

[0026] 处理数据可包括,通过用移动平均值代替假峰值来移除假峰值。

[0027] 该方法还可包括,执行衍射实验(包括照亮样品并检测散射光)以获得测量数据。

[0028] 根据第二方面,提供了一种配置成执行第一方面的方法的处理器或仪器。

[0029] 根据第三方面,提供了一种机器可读的非瞬时的存储介质,其包括这样的指令,该

指令用于将处理器或仪器配置成执行根据第一方面的方法。

[0030] 各个方面及每个方面的特征可与各个其他方面及每个其他方面的那些特征组合。

附图说明

- [0031] 将参考附图仅通过实例来描述这些实施例,附图中:
- [0032] 图1是根据一个实施例构造的颗粒表征仪器的示意图;
- [0033] 图2是检测器阵列的示意图;
- [0034] 图3是示出了检测器元件围绕照明轴线的角距的视图;
- [0035] 图4示出了识别测量数据中的颗粒峰值;并且
- [0036] 图5示出了识别测量数据中的假峰值。

具体实施方式

[0037] 参考图1,示出了激光衍射颗粒表征仪器100,其包括:光源101、样品室103、检测器107和处理器110。光源101可以是激光源,并且可操作以沿着照明轴线102照亮样品室103内的样品。该样品包括悬浮在分散剂流体104(例如水)中的颗粒105。

[0038] 照明光束与颗粒105的相互作用导致散射/衍射,产生散射光106。检测器107布置为检测散射光。提供了多个检测器元件,其布置为接收(相对于照明轴线102)以不同散射角散射的光。检测器元件107也以不同的角度分布在照明轴线102周围。检测器107可包括检测器元件的阵列(例如焦平面阵列检测器),或者可包括多个离散的(例如间隔开的)检测器元件。

[0039] 对于极化效应不明显的颗粒尺寸而言,从颗粒105投射在检测器107上的散射图样是关于照明轴线102对称的。在实践中,这通常意味着,对于大于大约 $10\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸而言,散射图样是关于照明轴线对称的。

[0040] 参考图2,示出了示例性的检测器焦平面阵列107,其包括多个检测器元件107a至107f(为了清楚起见仅标记出较大的元件)。检测器元件随着增加的散射角而在围绕照明轴线102的第一角度和第二角度之间交替地布置。在图2的实例中,围绕照明轴线102的第一角度和第二角度隔开180度(即,位于照明轴线102的相对侧上)。在本实例中,最高的散射角检测器元件107a位于光束轴线上方,下一个元件107b位于下方,下一个元件107c位于上方,以此类推。本实例中的检测器元件是环形的,并且围绕照明轴线102跨过至少100度的角度,但是小于180度。在空间上使与相邻散射角关联的检测器元件隔开,可减小电串扰并改进测量数据108的整体保真度。

[0041] 检测器元件107a至107f可集中于与对数序列对应的散射角,并且连续检测器元件的宽度(散射角中的范围)随着散射角增加而可成对数地增加。在照明轴线102附近,在小散射角下,可具有许多紧密隔开的检测器,而在更大的散射角下,可具有更少但更大的检测器。这种布置可能是有利的,因为更大的颗粒产生更高强度的处于低散射角的散射光,而更小的颗粒产生减小强度的更各向同性的(即,包括高散射角)散射光。

[0042] 来自检测器107的测量数据可按散射角顺序布置,从而在颗粒穿过激光束时提供连续的且平滑的散射能量分布。当颗粒穿过照明光束时,相对于时间和散射角的强度可用于产生来自颗粒的散射峰值的三维可视化形象。不管交替的检测器位置如何,由于围绕照

明轴线102的对称散射的原因,这种散射峰值都将是平滑的。由于检测器元件为了围绕照明轴线的相邻散射角和围绕照明轴线的不对称散射而分离,所以由分散剂非均匀性产生的散射将反而产生相对于散射角不平滑的峰值。

[0043] 虽然图2的检测器可特别适于检测散射光图样中的不对称性,但检测器元件的能够检测围绕照明轴线的不对称性的任意布置也是合适的(例如像素元件的二维阵列)。

[0044] 图3参考第一检测器元件107a和第二检测器元件170b示出了围绕照明轴线102的角距50的测量。参考照明轴线102和第一检测器元件107a的质心之间的第一向量与照明轴线102和第二检测器元件107b的质心之间的第二向量之间的角度来确定角距50。第一传感器元件107a和第二传感器元件107b不一定沿着照明轴线处于相同位置:如果向量沿着照明轴线偏离,那么可参考向量在与照明轴线正交的虚平面上的投影来确定角度。

[0045] 回到图1,检测器107可操作以检测散射光106,并且输出测量数据108,这可提供散射光在每个检测器元件处的强度随时间的变化。测量数据108被提供给处理器110。

[0046] 处理器110执行可装载到存储器中的指令。处理装置110可包括任意合适数量及类型的处理器或任意适当布置的其他装置。处理装置110的实例类型包括:微处理器、微控制器、数字信号处理器、现场可编程门阵列、特定用途集成电路和分立电路。

[0047] 存储器代表能够储存并便于检索信息(例如数据、程序代码,和/或基于临时或永久基础的其他合适信息)的任意结构。存储器可代表随机存取存储器、只读存储器、硬盘驱动器、闪存、光盘,或者任何其他合适的易失性或非易失性存储装置。

[0048] 处理器110被配置成通过识别所测量的围绕照明轴线各向异性的散射光,来识别从通过分散剂104中的非均匀性散射的光产生的测量贡献,并且处理测量数据108以移除此测量贡献。处理器110随后从所处理的测量数据计算PSD。

[0049] 在本实例中,处理器110被配置成识别测量数据108中的峰值(在121),随后将每个峰值归为一种类型(在122):颗粒峰值,其从颗粒散射的光产生;或者假峰值,其从来自分散剂非均匀性的散射产生。处理器110处理测量数据108以抑制假峰值(在123),然后从所处理的测量数据确定PSD(在124)。

[0050] 可通过将用于每个检测器元件的数据与用于该检测器元件的数据的移动平均值进行比较,来识别时间分辨数据108中的峰值。

[0051] 可将时间t时的移动平均值 $\mu_j(t)$ 计算为:

$$[0052] \mu_j(t) = \frac{\int_{t-\Delta t}^t I_j(t) dt}{\Delta t}$$

[0053] 其中, Δt 是计算积分的时间窗的长度,并且 $I_j(t)$ 是检测器元件j上的强度。

[0054] 可将时间t时的标准偏差 $\sigma_j(t)$ 计算为:

$$[0055] \sigma_j(t) = \sqrt{\int_{t-\Delta t}^t I_j^2(t) dt - \mu_j^2(t)}$$

[0056] 其中, Δt 应该是与用于计算 $\mu_j(t)$ 相同的时间窗。

[0057] 可通过使用归一化差值 $\Delta_j(t)$ 而移动平均值与原始数据进行比较:

$$[0058] \Delta_j(t) = \frac{|I_j(t) - \mu_j(t)|}{\mu_j(t)}$$

[0059] 并与标准值C进行比较。可替代地, z评分(z-score) $\Delta'_{j_1}(t)$ 可以用于将移动平均值与原始数据进行比较:

$$[0060] \Delta'_{j_1}(t) = \frac{I_j(t) - \mu_j(t)}{\sigma_j(t)}$$

[0061] 如果 $\Delta_j(t) > C$ 或者 $\Delta'_{j_1}(t) > C$, 那么范围t到t+Δt中的最大点是该数据中的峰值, 其由颗粒产生或由悬浮介质的折射率的非均匀性产生。

[0062] 参数Δt将该方法的敏感度定义为原始测量数据中的峰值的寿命, 其可能取决于分散剂的粘度以及颗粒105与分散剂105之间的液力耦合。如果峰值具有比Δt大的寿命, 那么其将不会被检测到。为了避免无法检测到从缓慢移动的颗粒产生的峰值, 可使用具有不同窗口尺寸的若干移动平均值。为了改进峰值识别的速度, 可并行地计算移动平均值。

[0063] 移动平均值消除较小的波动, 使得可计算比较结果 $\Delta_j(t)$ 。总体上, 可使用任何平滑算法。例如, 可使用的另一种简单平滑方法是指数平滑, 其最简单的形式将是:

$$[0064] s_j(t) = \alpha I_j(t) + (1-\alpha) s_j(t-\delta t)$$

[0065] 其中, $s_j(t)$ 是检测器元件j上的平滑数据, $0 < \alpha < 1$ 是平滑因子, δt 是检测器元件的时间步长。在由 $\Delta_j(t)$ 定义的比较结果中, 函数 $s_j(t)$ 将代替函数 $\mu_j(t)$ 。平滑函数的其他实例包括自回归移动平均和自回归集成移动平均。

[0066] 接下来, 将所识别的峰值归为: 由于从颗粒散射的光而产生的颗粒峰值; 或者从由于分散剂非均匀性而散射的光产生的假峰值(导致折射率变化)。由于颗粒而散射的光出现在足够宽的角度范围内, 以在多个检测器元件上延伸, 并且总体上围绕检测器107的中心点充分对称, 以在连续范围的检测器元件上被检测(根据散射角渐增)。

[0067] 这意味着, 表征颗粒峰值的一种方式是检查n个检测器($n > 1$)上范围t到t+Δt内的峰值, 如果存在, 则可认为峰值的原因是从颗粒散射的光。如果不是这样, 那么将峰值归类为假峰值, 这是由于折射率非均匀性的原因。

[0068] 也可以确定峰值的寿命及其位置。通过此额外的信息, 可从数据和组合回到一起的数据中移除假峰值。如上所述, 当不存在颗粒时, 假峰值识别的另一种方法将是检测背景测量阶段中的峰值。所有这些峰值都将是假峰值(因为不存在颗粒)。可对假峰值进行统计分析, 以确定假峰值的典型寿命, 并且可将其与在测量期间识别的峰值进行比较。可对与假峰值的特征匹配的那些峰值分类为是由于分散剂的折射率非均匀性的原因。

[0069] 在一些实施例中, 可处理测量数据108, 以移除从由分散剂非均匀性散射的光产生的测量贡献。移除数据的一种方式是, 从与假峰值对应的检测器元件排除测量数据。

[0070] 识别数据中的峰值的一种替代方式是, 对来自基本上没有颗粒(以及相同的或代表性的分散剂)的样品的散射数据进行频率分析。可基于频率分析而产生筛选, 以从检测器元件中筛选掉由分散剂非均匀性产生的波动(当获得数据时, 或者作为后处理操作)。

[0071] 在一些实施例中, 不对称性和时间特性的组合可用于移除或分离由分散剂非均匀性产生的散射贡献。例如, 可筛选来自数据的输出(以移除具有某些时间特性的数据), 然后对其进行处理以识别不对称散射。可替代地, 可基于时间标准和对称性标准的组合来识别

假峰值。在一些实施例中,可能需要预定的时间特性和不对称散射来剔除假峰值。

[0072] 图4示出了来自颗粒的示例性散射测量数据。曲线图201至206均显示了来自一系列六个检测器元件的跨过一定散射角范围的测量数据。这六个检测器中的至少一部分布置在照明轴线周围的与其他检测器中的至少一部分不同的径向位置中。具体地,在此实例中,提供奇数曲线图201、203、205的检测器位于照明轴线102的与提供偶数曲线图202、204、206的检测器相对的一侧上。

[0073] 每个曲线图201至206包括原始测量数据211和移动平均值212。在第一张曲线图中检测到由于原始数据211与移动平均值之间的差值超过阈值231而产生的峰值220。峰值220具有最大值232。可关于最大值计算时间窗口 t_w ,其具有下限233和上限234。在其他曲线图202至206中的每个中,在此时间窗口内发现峰值。因此,可将这些曲线图220中的每个中的峰值分类为由从颗粒散射的光产生的颗粒峰值。

[0074] 可使用其他标准来搜索对应的峰值。例如,时间窗口 t_w 可从曲线图201中超过阈值的时刻开始,直到不超过阈值的时刻为止。在此实例6中,待检查以建立该峰值是颗粒峰值的相邻检测器的数量可以是任意适当的数量(例如2、3、4、5、10,等等)。

[0075] 图5示出了来自分散剂非均匀性的实例散射测量数据。在第一张曲线图201中识别出峰值220,但在第二个曲线图202中,或者在其他曲线图203至206中的任意曲线图中,不存在对应的峰值。因此,将峰值220分类为假峰值。可处理测量数据以消除假峰值,例如通过使用移动平均值作为用于假峰值的持续时间的数据。

[0076] 基于来源对测量数据108中的峰值进行分类(假峰值或颗粒峰值)的能力允许若干应用,其中最重要的是隔离与颗粒相关的散射数据。这样做时,将不再把假尺寸报告给颗粒测量仪器的用户。通常,也改进了信噪比,使得改进PSD的精度。

[0077] 以上述方式分离数据的能力可具有若干其他应用。这些应用包括“智能清理”应用,其将检查污染物的存在和类型,然后应用适当的清理方法或者通过算法方式移除或减小从污染物产生的信号。也可以使用“减小样品尺寸”模式,在该模式中,所需样品的量减少,这是因为可从数据中移除噪声源。也可布置分散剂中的气泡的检测,并且触发脱气过程。

[0078] 另一种可能的应用将是动态背景监测,其将允许在样品测量期间而不是仅在测量开始之前监测背景。用于照亮样品室中的颗粒的激光也在每个像素上产生恒定信号,其被称为背景。这在测量样品之前进行测量,并且在测量样品之后从由检测器记录的散射值中减去,这防止背景影响PSD。此背景在样品测量期间的长时间尺度的变化可能导致背景的减去不精确。通过在测量期间监测背景,可减去实时背景。当可从测量数据中减去假峰值时,使得能够更精确地监测背景。

[0079] 虽然已经描述了具体实例,但是这些实例并非旨在是限制性的,技术人员将理解,在由所附权利要求定义的本发明的范围内,其他变化是可能的。

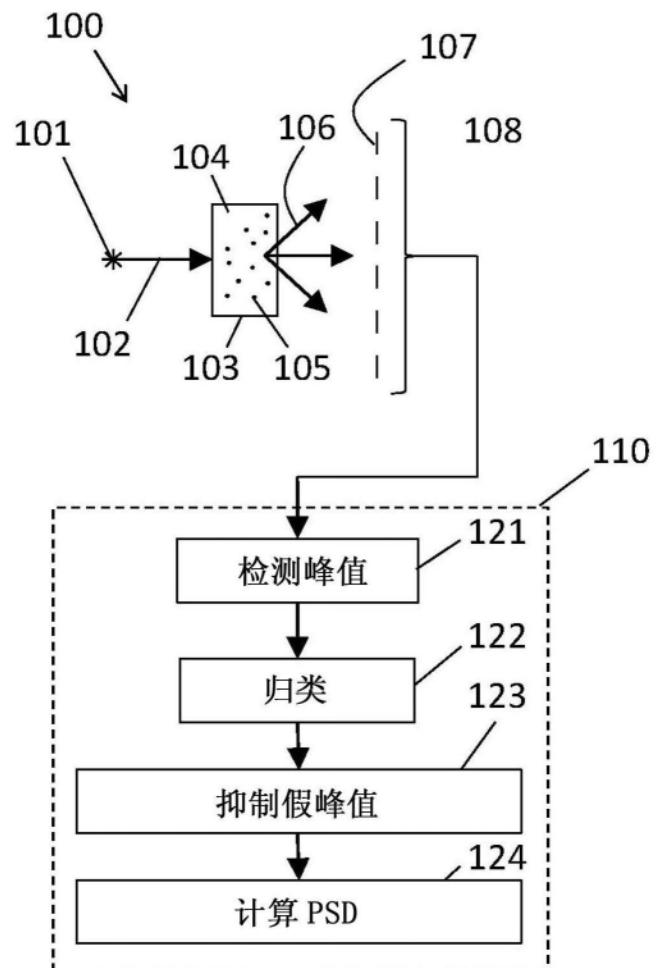


图1

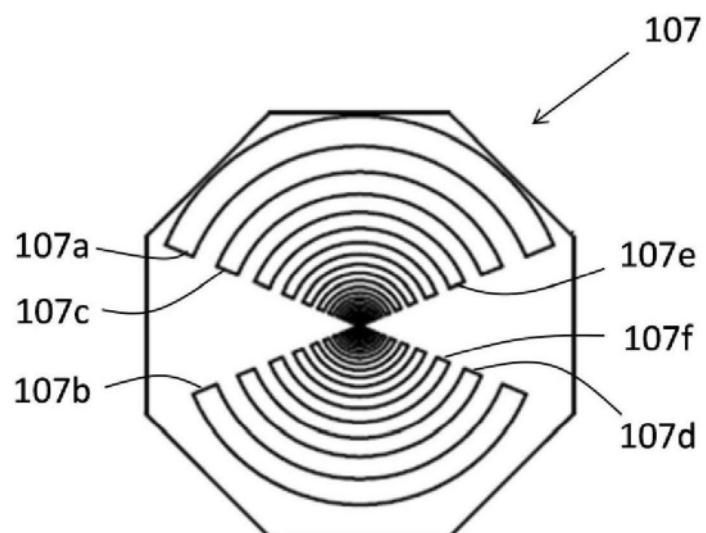


图2

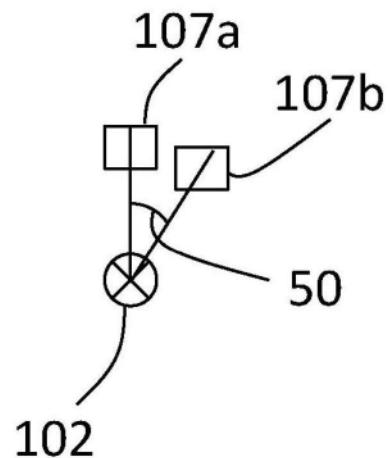


图3

由于颗粒而产生的散射。

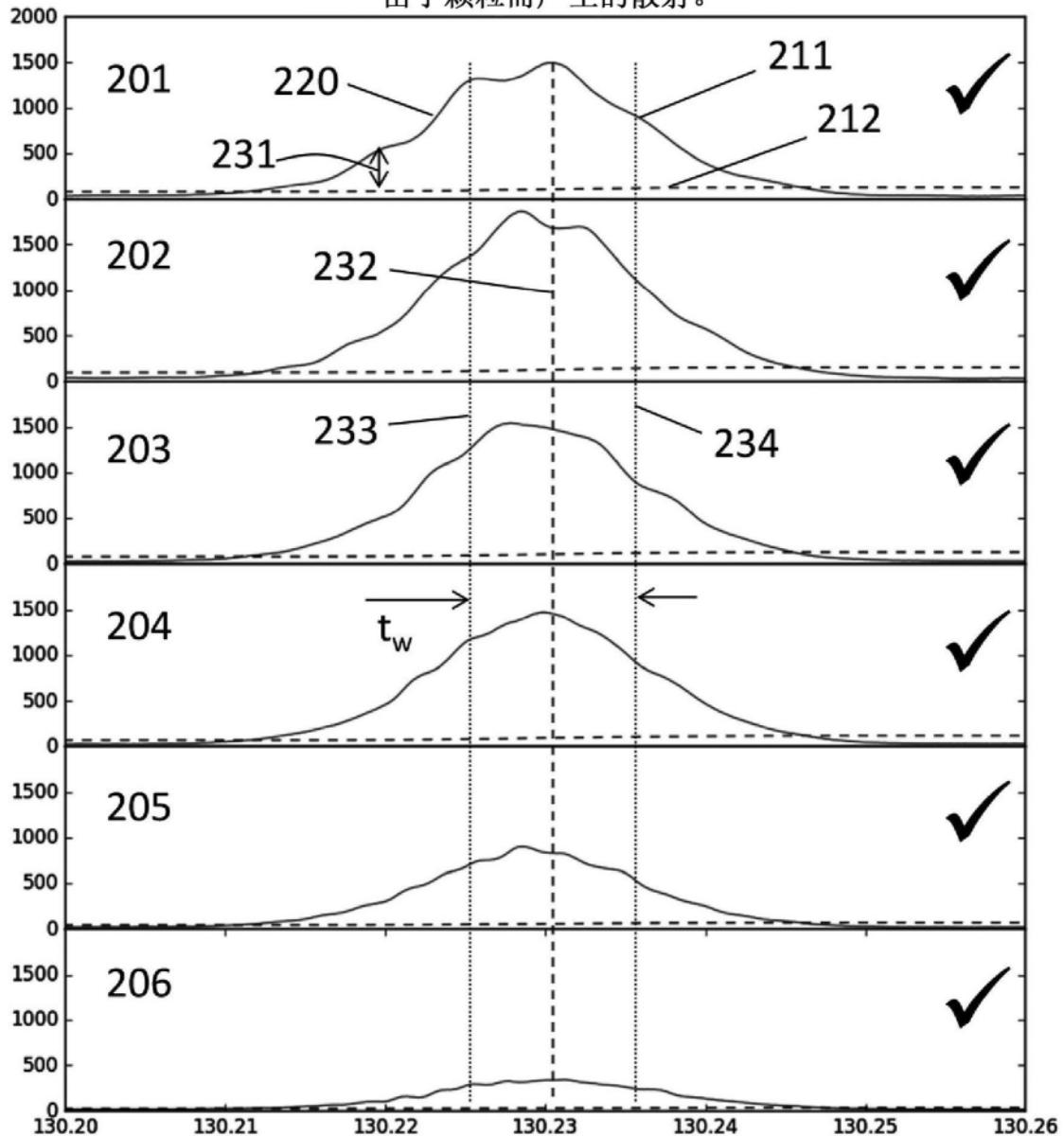


图4

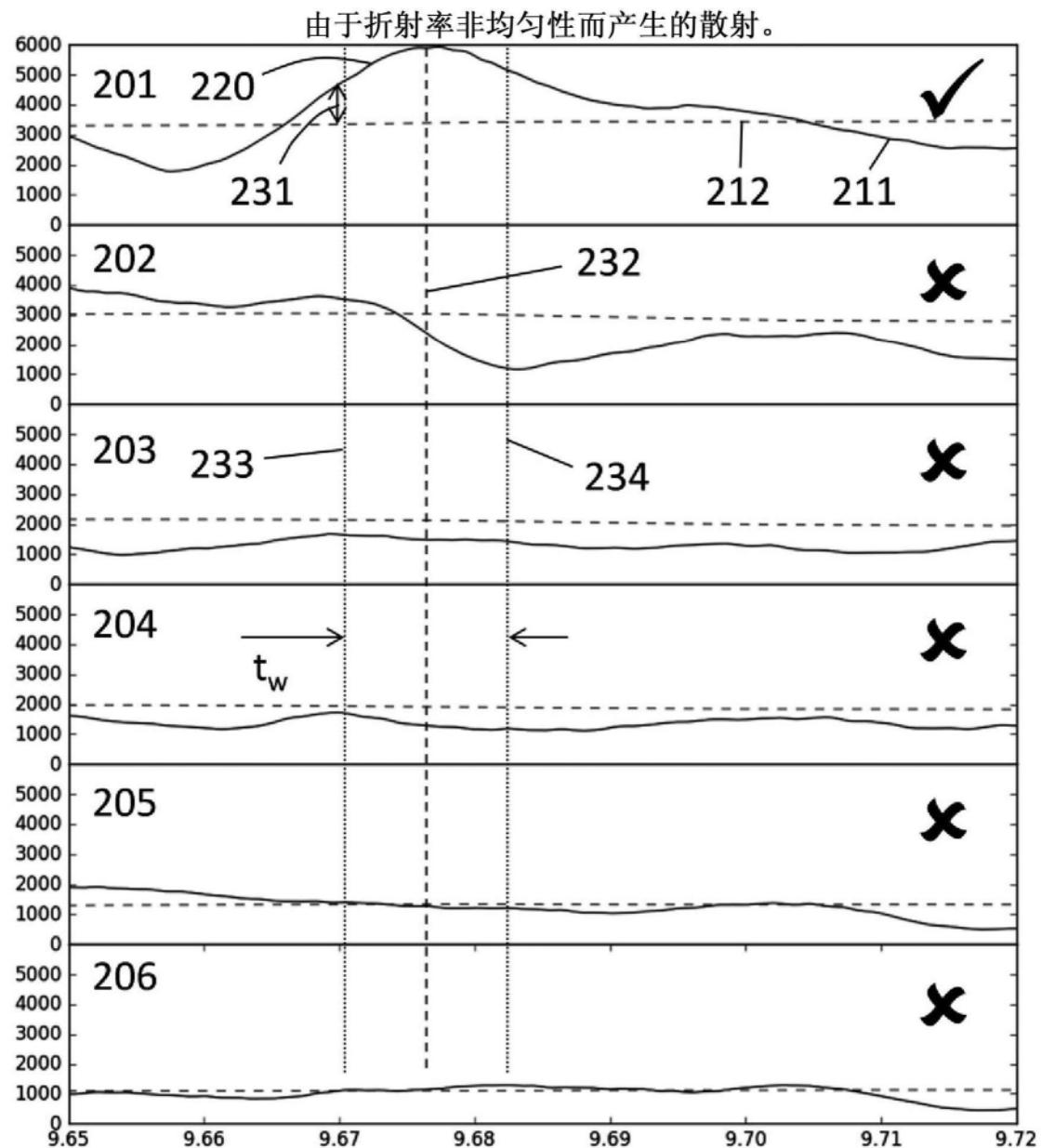


图5