



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009109830/22, 19.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.03.2009

(45) Опубликовано: 10.07.2009

Адрес для переписки:
123242, Москва, а/я 17, Н.З. Мазур

(72) Автор(ы):

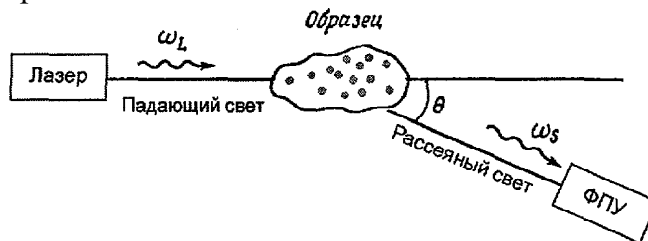
Певгов Вячеслав Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЛАБОРАТОРИЯ
ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ"
(RU)(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И КОНЦЕНТРАЦИЙ
НЕСФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

Формула полезной модели

Устройство для измерения распределения концентрации и размеров несферических наночастиц в жидкостях и газах, содержащее лазер с оптическим трактом для транспортировки лазерного излучения, на пути которого установлена рабочая кювета с исследуемой средой, у противоположного выхода из которой установлен светопоглощающий экран, и фотоприемное устройство для регистрации рассеянного на наночастицах излучения с узлом предварительной обработки сигналов, связанным с компьютером для последующей обработки и получения распределения концентраций и размеров несферических наночастиц в жидкостях и газах, отличающееся тем, что фотоприемное устройство содержит, по меньшей мере, один фотоприемник, расположенный в плоскости рассеяния, и, по меньшей мере, один фотоприемник, расположенный перпендикулярно плоскости рассеяния, относительно падающего луча лазера.



Полезная модель относится к оптическим диагностическим приборам, предназначенным для измерения распределения концентрации и размеров несферических наночастиц в жидкостях и газах. В частности, предложенный прибор может быть применен в комплексах технологического контроля размеров нанопорошков при их производстве, при разработке новых технологий получения нанодисперсных веществ, в биологии и медицине для измерения размеров взвешенных в биологических жидкостях биополимерных частиц, фармпрепаратов и других субмикронных биологических объектов. Например, для взвешенных в воде наночастиц характерные размеры измеряемых объектов составляют от 0,2 до 1000 нм.

Прототипом предлагаемого устройства является «устройство для измерения кластеров и микрочастиц в жидкостях» (RU 49620, G01J 9/02, 11.07.2005, [Л1]). В результате эксплуатации упомянутого устройства были выявлены недостатки и возникли новые задачи, требующие изменения некоторых технических решений, заложенных в упомянутом устройстве.

Все известные нам технические решения определения размеров наночастиц на основе методов квазиупругого рассеяния света не способны отличать сферические наночастицы от несферических. По сути дела в названных методах наночастицы идентифицируются по эффективному коэффициенту диффузии, а заключения об их размерах строятся на основе моделей, связывающих коэффициент диффузии частиц с их эффективным размером. Широкое распространение получила модель Стокса, связывающая подвижность частицы с ее характерными размерами и с вязкостью среды. В основе модели Стокса лежит решение модельной задачи о движении сферической частицы в вязкой среде. Все чаще возникает вопрос о необходимости селекции сферически симметричных частиц от частиц другой формы. Особенно это актуально в биологии, где нарушение формы глобулярных белков приводит к изменению выполняемых ими функций. В существующих приборах зафиксировать изменения в форме рассеивающих частиц не представляется возможным.

В то же время хорошо известно, что рассеянное частицей излучение инициируется наведенным в данной частице осциллирующим с частотой поля дипольным моментом. Рассеянное излучение отсутствует в направлении, параллельном вектору поляризации. В случае сферически симметричных частиц вектор поляризации всегда параллелен направлению электрического вектора падающей электромагнитной волны, поэтому в направлении перпендикулярном плоскости рассеяния (параллельном направлению электрического вектора падающей электромагнитной волны) излучение отсутствует. Появление сигнала в фотоприемнике, установленном в этом направлении означает появление несферических рассеивателей.

В настоящее время спектроскопия динамического рассеяния света представляет в значительной степени развитую экспериментальную методику, используемую как вариант спектроскопии высокого разрешения. Приборы, работающие на этом принципе, выпускаются несколькими производителями (Malvern - Zetasizer Nano ZS, Photocor - Photocor Complex, Particle Sizing Systems - Nicomp). Несмотря на успехи, достигнутые в разработке такого класса приборов, проблема измерения размеров наночастиц методом спектроскопии динамического рассеяния света далека от законченного решения.

Для введения в проблему остановимся более подробно на существе методов, основанных на рассеянии лазерного излучения наночастицами для случая, когда последние взвешены в вязкой среде (в жидкости или в газе). На Фиг.1 приведена схема проведения измерений, то есть модельная ситуация, относящаяся к случаю, когда в

рассеивающей среде присутствуют наночастицы.

На Фиг.2 приведена качественная картина спектра рассеянного лазерного излучения. С двух сторон от основного пика, обусловленного Рэлеевским рассеянием, располагается дублет Мандельштама-Брилюэна, каждый из которых сдвинут от
5 основного пика на частоту, определяемую скоростью звука, а ширина пика обусловлена скоростью затухания звуковых волн в среде.

Лазерное возбуждающее излучение наводит в среде, состоящей из молекул непрерывной фазы и взвешенных частиц, когерентную поляризацию, которая, в свою
10 очередь, рождает рассеянное излучение. Тепловое движение молекул непрерывной фазы и броуновское движение взвешенных частиц дисперсной фазы приводит к потере (затуханию) когерентности поляризации и уширению спектрального контура рассеянного излучения. Широкая часть основного Рэлеевского пика обязана своим происхождением молекулам вязкой жидкости, имеющим большую подвижность, и,
15 поэтому, более короткое время затухания. Взвешенные наночастицы, имеющие меньшую скорость диффузии и большее время затухания определяют ширину спектрального контура центрального пика.

В спектрометре реализованы методы спектроскопии динамического рассеяния, основанные на измерении спектров мощности квазиупруго рассеянного света.
20 Известно, что рассеяние света на частицах, совершающих броуновское движение, сопровождается увеличением ширины спектра исходного излучения - диффузионным уширением. Ширина спектра рассеянного света пропорциональна коэффициенту трансляционной диффузии.

В случае полидисперсной системы, когда вклад в рассеяние дают частицы с разными коэффициентами диффузии, задача определения функции распределения
25 рассеивающих частиц по размерам сводится к сложной математической обработке экспериментальных спектров, в процессе которой приходится решать плохо обусловленную обратную спектральную задачу. Устойчивость решения этой задачи достигается с помощью математического метода регуляризации.

Экспериментально полученный спектр представлен в виде распределения сдвигов частоты рассеянного лазерного излучения кривыми Лоренца относительно частоты
35 исходного луча (Фиг.3). По горизонтальной оси отложены сдвиги частоты в герцах, а по вертикальной соответствующая величина сигнала в относительных единицах. Экспериментальный результат соответствует случаю, когда в водном растворе находились нанометровые фракции вольфрама размером 13 нм, 68 нм и 1122 нм в относительных весовых концентрациях 98,2%, 1% и 0,8%, соответственно. Три
40 лоренцовские кривые соответствуют трем группам наночастиц с разными размерами, присутствующими в исследуемой жидкости. Самой узкой кривой Лоренца соответствует самая тяжелая фракция. Общая относительная весовая концентрация порошка в воде составляла около 10^{-4} .

В водных растворах при наблюдении под углом 90 градусов и нормальной
45 температуре характерное диффузное движение кластеров рассматриваемых размеров приводит к сдвигам частоты излучения в диапазоне от 1 до 200000 Гц.

Задача измерительного прибора - зарегистрировать эти изменения частоты на фоне
50 типичного для лазерного излучения диапазона частот ~ 10 Гц, при этом необходимое разрешение измерительной схемы прибора должно составлять приблизительно $10^{14} \div 10^{13}$. Столь высокие требования по разрешению (в лучших оптических приборах оно составляет $10^6 \div 10^4$) в сочетании с требованием достижения высокого динамического диапазона регистрируемого приемниками сигнала (до 6-8 порядков) в сочетании с

возросшими требованиями к качеству проводимых измерений потребовали новых физических решений, так как даже самая современная элементная база прецизионных усилителей не позволяет получать сигналы требуемого качества.

5 Результатом предложенных технических решений является расширение возможностей метода для работы с несферическими частицами.

10 Устройство для измерения распределения размеров и концентраций несферических наночастиц в жидкостях и газах (Фиг.4) содержит лазер 1. На пути луча от лазера 1 размещена кювета 2 для исследуемой жидкости, на выходе из которой установлен светопоглощающий экран 5 для устранения паразитных бликов от прошедшего излучения. Под несколькими углами рассеяния относительно падающего луча расположены два фотоприемных устройства 3 с узлами предварительной обработки сигналов. Фотоприемное устройство 3 с узлами предварительной обработки сигналов, расположенное плоскости, которая перпендикулярна плоскости рассеяния, на 15 упомянутой Фиг.4 не показано.

Узлы предварительной обработки сигналов фотоприемных устройств 3 связаны с компьютером (на схеме не указан), в котором осуществляется обработка сигналов для получения распределения размеров и концентраций несферических наночастиц в жидкостях и газах. Перед фотоприемными устройствами расположены соответствующие поляризаторы 4.

25 Действие заявленного спектрометра происходит следующим образом. Луч лазера 1 мощностью от 1 до 100 милливольт поступает в кювету 2 с исследуемой жидкостью. Здесь луч частично рассеивается на наночастицах, содержащихся в жидкости. Большая часть луча не рассеивается, она выходит из кюветы и поглощается светопоглощающим экраном 5. Часть луча, рассеявшись на наночастицах, попадает на фотоприемные устройства 3. В зависимости от разрешенного направления поляризатора 4, расположенного перед фотоприемником, на чувствительный элемент 30 попадает излучение с вертикальной или горизонтальной поляризацией. Биения рассеянного оптического сигнала в фотоприемнике превращаются во флуктуации фототока. Далее этот флуктуирующий электрический сигнал обрабатывается в компьютере, а на экране монитора упомянутого компьютера представляют итоговые результаты в удобном для пользователя виде, например, в виде графиков или таблиц, содержащих размеры и концентрации несферических наночастиц в измеряемых жидкостях и газах.

40 На фиг.5 показано пространственное расположение фотоприемников в реализованной схеме, где в плоскости рассеяния (в горизонтальной плоскости) установлено четыре фотоприемника, а в перпендикулярной плоскости рассеяния плоскости (в вертикальной) установлен один фотоприемник.

45 Применение в предложенном устройстве фотоприемника, регистрирующего сигнал излучения, рассеянного перпендикулярно плоскости рассеяния, и поляризаторов перед фотоприемниками, позволяет обнаруживать несферические частицы и определять их относительную концентрацию.

(57) Реферат

50 Изобретение относится к оптическим диагностическим приборам, предназначенным для измерения распределения концентрации и размеров несферических наночастиц в жидкостях и газах. В частности, предложенный прибор может быть применен в комплексах технологического контроля размеров нанопорошков при их производстве, при разработке новых технологий получения

нанодисперсных веществ, в биологии и медицине для измерения размеров взвешенных в биологических жидкостях биополимерных частиц, фармпрепаратов и других субмикронных биологических объектов. В воде, например, характерные размеры измеряемых объектов составляют от 0,2 до 1000 нм. Устройство для измерения

5 распределения концентрации и размеров наночастиц в жидкостях и газах содержит лазер с оптическим трактом для транспортировки лазерного излучения, на пути которого установлена рабочая кювета с исследуемой средой, у противоположного

10 выхода из которой установлен светопоглощающий экран, и фотоприемное устройство содержащее фотоприемники, оси визирования которых расположены как в плоскости рассеяния, так и перпендикулярно ей, относительно падающего луча лазера.

Применение в предложенном устройстве приемных каналов, оси визирования которых расположены перпендикулярно плоскости рассеяния, и фотоприемников с

15 поляризаторами позволяет исследовать несферические частицы и процессы, в которых происходит изменение формы частиц. 5 ил.

20

25

30

35

40

45

50

Реферат

Изобретение относится к оптическим диагностическим приборам, предназначенным для измерения распределения концентрации и размеров несферических наночастиц в жидкостях и газах. В частности, предложенный прибор может быть применен в комплексах технологического контроля размеров нанопорошков при их производстве, при разработке новых технологий получения нанодисперсных веществ, в биологии и медицине для измерения размеров взвешенных в биологических жидкостях биополимерных частиц, фармпрепаратов и других субмикронных биологических объектов. В воде, например, характерные размеры измеряемых объектов составляют от 0,2 до 1000 нм. Устройство для измерения распределения концентрации и размеров наночастиц в жидкостях и газах содержит лазер с оптическим трактом для транспортировки лазерного излучения, на пути которого установлена рабочая кювета с исследуемой средой, у противоположного выхода из которой установлен светопоглощающий экран, и фотоприемное устройство содержащее фотоприемники, оси визирования которых расположены как в плоскости рассеяния, так и перпендикулярно ей, относительно падающего луча лазера. Применение в предложенном устройстве приемных каналов, оси визирования которых расположены перпендикулярно плоскости рассеяния, и фотоприемников с поляризаторами позволяет исследовать несферические частицы и процессы, в которых происходит изменение формы частиц. 5 ил.

2009109830



**Устройство для измерения распределения размеров и концентраций
несферических наночастиц в жидкостях и газах**

Полезная модель относится к оптическим диагностическим приборам, предназначенным для измерения распределения концентрации и размеров несферических наночастиц в жидкостях и газах. В частности, предложенный прибор может быть применен в комплексах технологического контроля размеров нанопорошков при их производстве, при разработке новых технологий получения нанодисперсных веществ, в биологии и медицине для измерения размеров взвешенных в биологических жидкостях биополимерных частиц, фармпрепаратов и других субмикронных биологических объектов. Например, для взвешенных в воде наночастиц характерные размеры измеряемых объектов составляют от 0,2 до 1000 нм.

Прототипом предлагаемого устройства является «устройство для измерения кластеров и микрочастиц в жидкостях» (RU 49620, G01J9/02, 11.07.2005, [Л1]). В результате эксплуатации упомянутого устройства были выявлены недостатки и возникли новые задачи, требующие изменения некоторых технических решений, заложенных в упомянутом устройстве.

Все известные нам технические решения определения размеров наночастиц на основе методов квазиупругого рассеяния света не способны отличать сферические наночастицы от несферических. По сути дела в названных методах наночастицы идентифицируются по эффективному коэффициенту диффузии, а заключения об их размерах строятся на основе моделей, связывающих коэффициент диффузии частиц с их эффективным размером. Широкое распространение получила модель Стокса, связывающая подвижность частицы с ее характерными размерами и с вязкостью среды. В основе модели Стокса лежит решение модельной задачи о движении сферической частицы в вязкой среде. Все чаще возникает вопрос о необходимости селекции сферически симметричных частиц от частиц другой формы. Особенно это актуально в биологии, где нарушение формы глобулярных белков приводит к изменению выполняемых ими функций. В существующих приборах зафиксировать изменения в форме рассеивающих частиц не представляется возможным.

В то же время хорошо известно, что рассеянное частицей излучение инициируется наведенным в данной частице осциллирующим с частотой поля дипольным моментом. Рассеянное излучение отсутствует в направлении, параллельном вектору поляризации. В случае сферически симметричных частиц вектор поляризации

всегда параллелен направлению электрического вектора падающей электромагнитной волны, поэтому в направлении перпендикулярном плоскости рассеяния (параллельном направлению электрического вектора падающей электромагнитной волны) излучение отсутствует. Появление сигнала в фотоприемнике, установленном в этом направлении означает появление несферических рассеивателей.

В настоящее время спектроскопия динамического рассеяния света представляет в значительной степени развитую экспериментальную методику, используемую как вариант спектроскопии высокого разрешения. Приборы, работающие на этом принципе, выпускаются несколькими производителями (Malvern - Zetasizer Nano ZS, Photocor - Photocor Complex, Particle Sizing Systems – Nicomp). Несмотря на успехи, достигнутые в разработке такого класса приборов, проблема измерения размеров наночастиц методом спектроскопии динамического рассеяния света далека от законченного решения.

Для введения в проблему остановимся более подробно на существе методов, основанных на рассеянии лазерного излучения наночастицами для случая, когда последние взвешены в вязкой среде (в жидкости или в газе). На Фиг. 1 приведена схема проведения измерений, то есть модельная ситуация, относящаяся к случаю, когда в рассеивающей среде присутствуют наночастицы.

На Фиг. 2 приведена качественная картина спектра рассеянного лазерного излучения. С двух сторон от основного пика, обусловленного Рэлеевским рассеянием, располагается дублет Мандельштама-Брилюэна, каждый из которых сдвинут от основного пика на частоту, определяемую скоростью звука, а ширина пика обусловлена скоростью затухания звуковых волн в среде.

Лазерное возбуждающее излучение наводит в среде, состоящей из молекул непрерывной фазы и взвешенных частиц, когерентную поляризацию, которая, в свою очередь, рождает рассеянное излучение. Тепловое движение молекул непрерывной фазы и броуновское движение взвешенных частиц дисперсной фазы приводит к потере (затуханию) когерентности поляризации и уширению спектрального контура рассеянного излучения. Широкая часть основного Рэлеевского пика обязана своим происхождением молекулам вязкой жидкости, имеющим большую подвижность, и, поэтому, более короткое время затухания. Взвешенные наночастицы, имеющие меньшую скорость диффузии и большее время затухания определяют ширину спектрального контура центрального пика.

В спектрометре реализованы методы спектроскопии динамического рассеяния, основанные на измерении спектров мощности квазиупруго рассеянного света. Известно, что рассеяние света на частицах, совершающих броуновское движение, сопровождается увеличением ширины спектра исходного излучения – диффузионным уширением. Ширина спектра рассеянного света пропорциональна коэффициенту трансляционной диффузии.

В случае полидисперсной системы, когда вклад в рассеяние дают частицы с разными коэффициентами диффузии, задача определения функции распределения рассеивающих частиц по размерам сводится к сложной математической обработке экспериментальных спектров, в процессе которой приходится решать плохо обусловленную обратную спектральную задачу. Устойчивость решения этой задачи достигается с помощью математического метода регуляризации.

Экспериментально полученный спектр представлен в виде распределения сдвигов частоты рассеянного лазерного излучения кривыми Лоренца относительно частоты исходного луча (Фиг. 3). По горизонтальной оси отложены сдвиги частоты в герцах, а по вертикальной соответствующая величина сигнала в относительных единицах. Экспериментальный результат соответствует случаю, когда в водном растворе находились нанометровые фракции вольфрама размером 13 нм, 68 нм и 1122 нм в относительных весовых концентрациях 98,2%, 1% и 0,8%, соответственно. Три лоренцовские кривые соответствуют трем группам наночастиц с разными размерами, присутствующими в исследуемой жидкости. Самой узкой кривой Лоренца соответствует самая тяжелая фракция. Общая относительная весовая концентрация порошка в воде составляла около 10^{-4} .

В водных растворах при наблюдении под углом 90 градусов и нормальной температуре характерное диффузное движение кластеров рассматриваемых размеров приводит к сдвигам частоты излучения в диапазоне от 1 до 200000 Гц.

Задача измерительного прибора – зарегистрировать эти изменения частоты на фоне типичного для лазерного излучения диапазона частот $\sim 10^{15}$ Гц, при этом необходимое разрешение измерительной схемы прибора должно составлять приблизительно $10^{14} \div 10^{13}$. Столь высокие требования по разрешению (в лучших оптических приборах оно составляет $10^6 \div 10^4$) в сочетании с требованием достижения высокого динамического диапазона регистрируемого приемниками сигнала (до 6-8 порядков) в сочетании с возросшими требованиями к качеству проводимых измерений

потребовали новых физических решений, так как даже самая современная элементная база прецизионных усилителей не позволяет получать сигналы требуемого качества.

Результатом предложенных технических решений является расширение возможностей метода для работы с несферическими частицами.

Устройство для измерения распределения размеров и концентраций несферических наночастиц в жидкостях и газах (Фиг. 4) содержит лазер 1. На пути луча от лазера 1 размещена кювета 2 для исследуемой жидкости, на выходе из которой установлен светопоглощающий экран 5 для устранения паразитных бликов от прошедшего излучения. Под несколькими углами рассеяния относительно падающего луча расположены два фотоприемных устройства 3 с узлами предварительной обработки сигналов. Фотоприемное устройство 3 с узлами предварительной обработки сигналов, расположенное плоскости, которая перпендикулярна плоскости рассеяния, на упомянутой Фиг. 4 не показано.

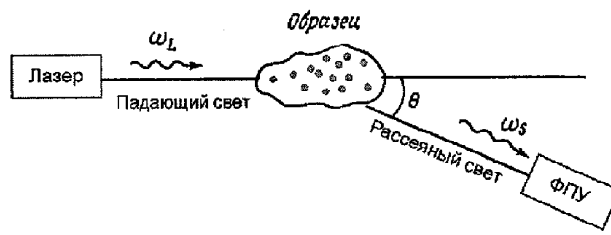
Узлы предварительной обработки сигналов фотоприемных устройств 3 связаны с компьютером (на схеме не указан), в котором осуществляется обработка сигналов для получения распределения размеров и концентраций несферических наночастиц в жидкостях и газах. Перед фотоприемными устройствами расположены соответствующие поляризаторы 4.

Действие заявленного спектрометра происходит следующим образом. Луч лазера 1 мощностью от 1 до 100 милливатт поступает в кювету 2 с исследуемой жидкостью. Здесь луч частично рассеивается на наночастицах, содержащихся в жидкости. Большая часть луча не рассеивается, она выходит из кюветы и поглощается светопоглощающим экраном 5. Часть луча, рассеявшись на наночастицах, попадает на фотоприемные устройства 3. В зависимости от разрешенного направления поляризатора 4, расположенного перед фотоприемником, на чувствительный элемент попадает излучение с вертикальной или горизонтальной поляризацией. Биения рассеянного оптического сигнала в фотоприемнике превращаются во флуктуации фототока. Далее этот флуктуирующий электрический сигнал обрабатывается в компьютере, а на экране монитора упомянутого компьютера представляют итоговые результаты в удобном для пользователя виде, например, в виде графиков или таблиц, содержащих размеры и концентрации несферических наночастиц в измеряемых жидкостях и газах.

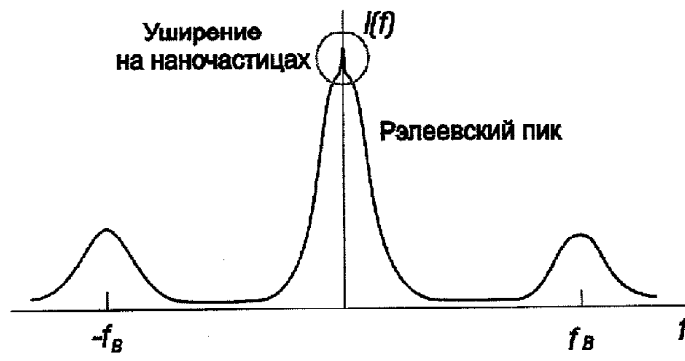
На фиг. 5 показано пространственное расположение фотоприемников в реализованной схеме, где в плоскости рассеяния (в горизонтальной плоскости)

установлено четыре фотоприемника, а в перпендикулярной плоскости рассеяния плоскости (в вертикальной) установлен один фотоприемник.

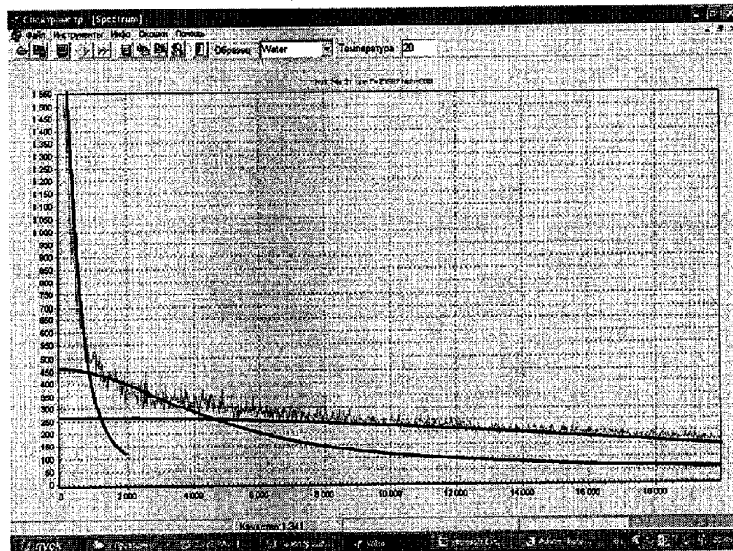
Применение в предложенном устройстве фотоприемника, регистрирующего сигнал излучения, рассеянного перпендикулярно плоскости рассеяния, и поляризаторов перед фотоприемниками, позволяет обнаруживать несферические частицы и определять их относительную концентрацию.



Фиг. 1

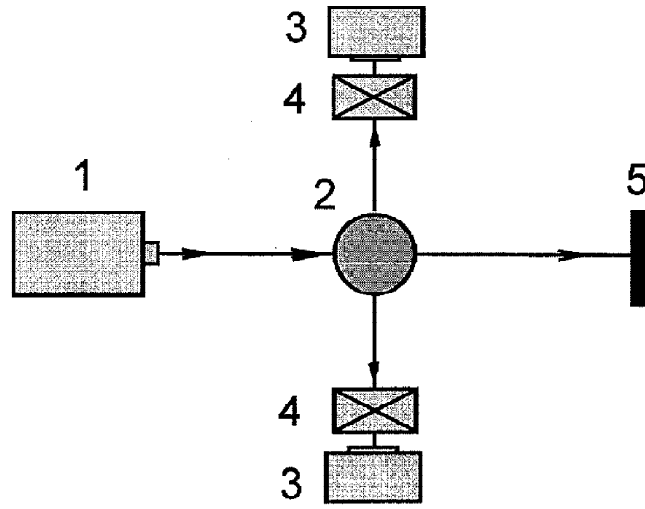


Фиг. 2

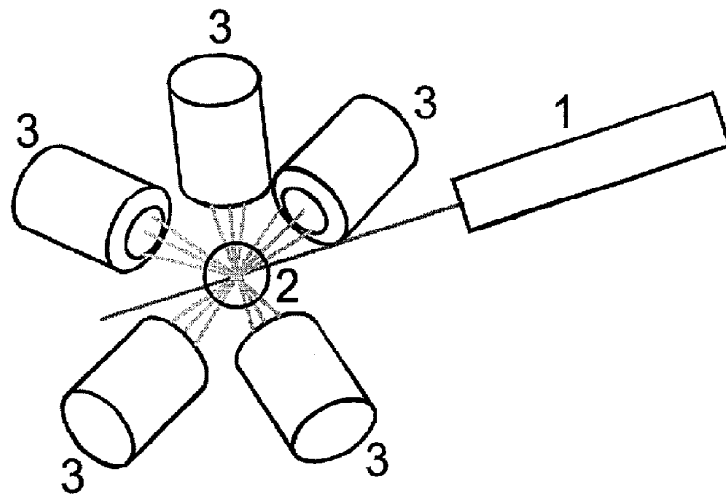


Фиг. 3

8



Фиг. 4



Фиг. 5