



UNIVERSITATEA
LUCIAN BLAGA
— DIN SIBIU —



Școala doctorală interdisciplinară

Domeniul de doctorat: Inginerie Industrială

**PROIECTAREA ȘI DEZVOLTAREA UNUI DISPOZITIV
BAZAT PE DINAMICA ÎMPRĂȘTIERII LUMINII PENTRU
DETERMINAREA DIMENSIUNII PARTICULELOR ÎN
FLUIDE TEHNOLOGICE**

- Rezumat -

Doctorand:

Sorin Olaru

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Dan Chicea

Cuprins

Cuvinte cheie	3
1. Particule, tipuri și clasificarea lor	4
2. Metode fizice tradiționale de caracterizare a particulelor.	6
3. Metode optice de caracterizare a particulelor	10
4. Echipamentul DLS.....	17
5. Senzori optici	20
6. Detectorul optic. Blocuri funcționale, proiectarea și realizarea practică	24
7. Măsurători de amplificare și liniaritate	29
8. Măsurători de particule utilizând metoda filtrării cu filtre în trepte.....	34
9. Măsurarea dimensiunii particulelor din aer (fum și aerosoli) folosind tehnica DLS.....	38
10. Măsurarea dimensiunii particulelor din aer folosind tehnica DLS pe o suspensie apoasă cu conținut de particule de praf de Sahara purtate de vânt.....	49
11. Măsurarea dimensiunii particulelor din fluidele folosite în industria automotive (lichid de frâna și de răcire) folosind tehnica DLS	58
Concluzii	63
Anexă – Lista de publicații, participări la conferințe și la proiecte de cercetare	65
Bibliografie	66

Cuvinte cheie

Împrăștierea dinamică a luminii, DLS, serii de timp, caracterizarea particulelor, micro-particule, nano-particule, fluide tehnologice, măsurători, achiziție de semnale, procesarea semnalelor.

1. Particule, tipuri și clasificarea lor

Conform înțelegerii generale, o particulă este un fragment mic sau o cantitate discretă relativ mică sau cea mai mică de ceva. Deoarece cuvântul „mic” este relativ la „ceva”, o particulă poate fi la fel de mică ca un quark sau la fel de mare ca soarele. În raport cu vastitatea universului, soarele nu este decât o particulă mică. De aceea, gama de tehnologii și științe care se ocupă cu studiul particulelor se întinde de la fizica cu energie ridicată la astrofizică. Pentru început, vor trebui definite tipurile de particule care fac obiectul acestui studiu și care ne interesează. Dimensiunile lor sunt de la câțiva nanometri până la dimensiuni de ordinul micrometrilor. Le vom numi particule industriale.

Ele pot exista sub unele forme foarte diferite. Pot fi macromolecule naturale sau sintetice, sub formă liniară sau în rețele (proteine, geluri, latexuri etc.). Particulele pot fi conglomerate de molecule anorganice sau organice (micelele, lipozomii) sau chiar chiar goluri cum ar fi bulele în spume solide sau lichide. Prezența materialelor sub formă de particule este omniprezent răspândită: de la materialele și substanțele utilizate în aparatele de uz casnic, la ingredientele din alimente și băuturi și de la vehiculele de transport de orice fel și instalații din industrie, până la substanțele folosite în industria farmaceutică. Particulele au un impact profund asupra vieții și putem spune că toată lumea s-a ocupat de particule, într-un fel sau altul, la un moment dat în viața de zi cu zi.

Particulele industriale acoperă o gamă largă de dimensiuni. De exemplu, contaminanții pot acoperi ca dimensiuni cinci ordine de mărime, iar pulberile acoperă circa șapte ordine de mărime, de la decimetri la submicron. Figura 1 prezintă câteva particule industriale tipice și intervalele lor de dimensiuni aproximative:

10^{-2}m		ploaie				
10^{-3}m	nisip					
10^{-4}m						
10^{-5}m	nămol	ceață				
10^{-6}m			cenușă		bacterii	
10^{-7}m	argilă	smog		pigmenți vopsea		vapori ulei
10^{-8}m			fum		virusi	
10^{-9}m						

Fig. 1: Intervale de dimensiune aproximative pentru particule industriale

În acest regim de mărime, o particulă poate să fie ori o moleculă cu greutate moleculară mare, ori un grup de molecule. Acestea din urmă pot fi asociații moleculare sau doar diferite forme de particule. Din punctul de vedere al chimiei fizice, sistemele industriale de particule, indiferent de compozițiile lor chimice și aplicațiile practice, sunt dispersii, cu excepția soluțiilor de macromolecule.

În general, pentru o probă de particule, există două tipuri de proprietăți. Una reprezintă proprietățile materialului, cum ar fi compoziția sa elementară, structura moleculară sau structura cristalină, care sunt independente de forma macroscopică de prezență. Fie că este într-o formă în vrac (solidă sau lichidă) sau sub formă de particule, aceste proprietăți nu vor varia. Cealaltă clasă

de proprietăți, cum ar fi proprietățile geometrice ale particulelor individuale (dimensiune, formă și structura suprafeței), este strâns asociată cu faptul că materialul este sub formă de particule. Pentru materialul sub formă de particule, pe lângă proprietățile particulelor individuale, multe caracteristici în vrac, cum ar fi explozibilitatea, capacitatea de transport, permeabilitatea gazelor și compresibilitatea pulberilor, sunt, de asemenea, legate de faptul că materialul este sub formă de particule. Aceste proprietăți nu vor fi prezente dacă materialul este în formă globală. Dacă dedicăm sintagma „caracterizarea particulelor” pentru măsurători legate de proprietățile celui de-al doilea tip, atunci sintagma „analiza particulelor” poate fi, așa cum se întâmplă adesea, pentru măsurători legate de proprietățile primului tip. Tehnologiile utilizate în analiza particulelor sunt destul de diferite față de cele utilizate pentru caracterizarea particulelor.

Cele mai multe proprietăți fizice ale unui sistem de particule sunt ansambluri sau valori statistice ale proprietăților de la constituenții lor individuali. Proprietățile geometrice ale particulelor evaluate în mod obișnuit sunt numărările, dimensiunea (dimensiunea și distribuția), forma (sau conformația) și caracteristicile suprafeței (aria specifică, sarcina și distribuția, porozitatea și distribuția). Dintre aceste proprietăți, caracterizarea dimensiunii particulelor și a caracteristicilor suprafeței este de interes cheie. Comportamentul unui sistem de particule și mulți dintre parametrii săi fizici sunt foarte dependenți de mărime. De exemplu, vâscozitatea, caracteristicile de curgere, filtrabilitatea suspensiilor, viteza de reacție și activitatea chimică a unui sistem de particule, stabilitatea emulsiilor și a suspensiilor, abrazivitatea pulberilor uscate, culoarea și finisarea vopselelor coloidale și a acoperirilor de hârtie, rezistența ceramicii, sunt toate dependente de distribuția mărimii particulelor. Din necesitate, există multe tehnologii care au fost dezvoltate și utilizate cu succes în caracterizarea particulelor, în special cele pentru dimensionarea particulelor de la nanometri la milimetri. Înainte de adoptarea tehnologiilor moderne și bazate pe lumină, majoritatea metodelor de dimensionare a particulelor se bazau fie pe separarea fizică a unei probe, cum ar fi analiza sitei, fie pe analiza unui număr limitat de particule, ca în metoda microscopică. În ultimele decenii, datorită apariției și comercializării laserelor și microelectronicii (inclusiv a computerelor performante), știința și tehnologia caracterizării particulelor au avansat mult. Astăzi, multe tehnologii noi și sofisticate au fost dezvoltate și aplicate cu succes în caracterizarea particulelor. Unele metode de caracterizare populare anterior sunt acum eliminate din multe domenii.

Alegerea unei metode adecvate pentru caracterizarea particulelor depinde în totalitate de cerințele aplicației și disponibilitatea unei tehnici adecvate. Adesea se face un compromis atunci când se alege cea mai bună metodă pentru caracterizarea materialelor sub formă de particule.

2. Metode fizice tradiționale de caracterizare a particulelor.

În continuare sunt câteva metode mai răspândite de caracterizare a particulelor, altele decât metodele care folosesc analiza dinamicii împrăștierii luminii utilizate în prezent în diferite aplicații industriale. Sunt prezentate principiile pentru fiecare metodă împreună cu gama generală de aplicare, avantaje și dezavantaje.

Analiza SIEVE (5 μ m-10cm) - analiza sitelor utilizează o sită de testare, care are un ecran cu multe deschideri uniforme pentru a clasifica materialele în fracții diferite. Frațiunea de material care este mai mare decât deschiderea ecranului va fi reținută pe ecran și va trece fracțiunea care este mai mică decât deschiderea. Deschiderile sunt fie goluri între firele țesute într-o sită de sârmă în care ecranul este o bucată de pânză de metal sau de nailon, sau găuri perforate într-o placă metalică într-o sită cu tablă perforată sau găuri foto-gravate într-o foaie de metal într-o sită electroformată. Datorită simplității principiului, a echipamentului și a procedurii analitice, analiza sitei a fost utilizată pe scară largă în aproape toate domeniile care necesită dimensionarea particulelor mai mari de câteva zeci de microni.

În ciuda utilizării sale largi, există câteva dezavantaje inerente în această metodă. Deschiderile de pe o sită sunt de fapt tridimensionale, având în vedere firele țesute rotunde. Dacă o particulă tridimensională de orice formă va putea trece printr-o deschidere depinde de orientarea particulei. De obicei, rezultatul analizei sitei variază în funcție de metoda de deplasare a sitei sau a particulelor, de geometria suprafeței sitei, durata de funcționare, numărul de particule de pe sită și proprietățile fizice ale particulelor.

Metoda sedimentării (0.05 μ m -100 μ m) - sedimentarea este de asemenea o metodă clasică de clasificare și dimensionare a particulelor pentru particulele lichide. Metodele de sedimentare se bazează pe viteza de sedimentare a particulelor într-un lichid în repaus sub un câmp gravitațional sau centrifugal. Relația dintre viteza de decantare și dimensiunea particulelor este redusă la ecuația Stokes la numere Reynolds reduse:

$$d_{St} = \sqrt{\frac{18\eta u}{(\rho_s - \rho_l)g}} \quad (1)$$

În ecuația (1), d_{St} este diametrul Stokes care este egal cu diametrul echivalent al unei particule sferice care are aceeași densitate și viteză de cădere liberă ca și particula reală din același lichid în condiții de curgere laminară. Cantitățile η , u și g sunt vâscozitatea lichidului în suspensie, viteza de stabilizare a particulelor, densitatea efectivă a particulelor, densitatea lichidului și accelerația. În metodele de sedimentare gravitațională, g este accelerația gravitațională și în metodele de sedimentare centrifugă, g ($= \omega^2 r$ cu ω și r fiind viteza unghiulară a centrifugării și, respectiv, raza unde se măsoară particulele) este accelerația centrifugă.

Baza unui experiment de sedimentare pentru a deduce informații despre dimensiunea particulelor este ecuația Stokes, care este valabilă pentru o singură particulă sferică care se așează lent într-un fluid cu întindere infinită fără interferența altor forțe sau mișcări. Pentru a satisface aceste condiții, experimentul trebuie efectuat numai la concentrații scăzute și pentru particule într-un anumit interval de dimensiuni. La concentrații mari există interacțiuni sau interferențe reciproce

între particule. Fluxul laminar nu poate fi menținut nici pentru particule foarte mari, ale căror viteze sunt atât de mari încât se vor forma vârtejuri sau turbulențe, nici pentru particule foarte mici, unde perturbarea decantării libere datorită mișcării browniene a particulelor este prea mare.

Metodele de sedimentare au fost utilizate pe scară largă în trecut și multe specificații ale produselor și standarde industriale au fost stabilite pe baza acestor metode. Cu toate acestea, există limitări intrinseci asociate sedimentării. Pentru o particulă non-sferică, orientarea sa este aleatorie la un număr Reynolds redus, astfel încât va avea o gamă largă de viteze de decantare. Pe măsură ce numărul Reynolds crește, particula va tinde să se orienteze pentru a crea o rezistență maximă și se va așeza la viteza cea mai mică. Astfel, pentru un eșantion polidispers de particule non-sferice, va exista o tendință în distribuția mărimii către particule mai mari și rezultatul obținut va fi mai larg decât distribuția reală. De asemenea, toate probele analizate utilizând sedimentarea trebuie să aibă o densitate uniformă și cunoscută, altfel particulele de dimensiuni diferite se pot așeza la aceeași viteză din cauza variațiilor de densitate.

Metoda de detectare electrică (Principiul Coulter) (0.4 μm -1200 μm) - un tub cu orificiu sau deschidere este plasat într-o soluție de electroliți care conține particulele de interes în concentrație scăzută. Dispozitivul are doi electrozi, unul în interior și celălalt în afara orificiului. Diafragma creează ceea ce este numită o zonă de detectare. Particulele trec prin diafragmă atunci când lichidul este extras dintr-o parte. Pe măsură ce o particulă trece prin zona de detectare, un volum al electrolitului echivalent cu volumul scufundat al particulei este deplasat din zona de detectare. Acest lucru determină o schimbare pe termen scurt a rezistenței de-a lungul diafragmei. Această schimbare a rezistenței poate fi măsurată ca un impuls de tensiune sau ca un impuls de curent. Prin măsurarea numărului de impulsuri și a amplitudinilor acestora, se pot obține informații despre numărul de particule și volumul fiecărei particule individuale. Numărul de impulsuri detectate în timpul măsurării este numărul de particule măsurate, iar amplitudinea pulsului este proporțională cu volumul particulei:

$$U = \frac{V\rho_0if}{\pi^2R^4} \quad (2)$$

În ecuația (2), U, V, ρ₀, i, f și R sunt amplitudinea impulsului de tensiune, volumul particulelor, rezistivitatea electrolitului, curentul prin diafragmă, factorul „formă” al particulelor și raza diafragmei. Dacă se presupune o densitate constantă a particulelor, înălțimea impulsului este proporțională cu masa particulelor. Mărimea particulelor măsurate poate fi canalizată utilizând circuitul analizorului de înălțime a impulsului și se obține astfel o distribuție a dimensiunii particulelor. Răspunsul electric al instrumentului este în esență independent de formă pentru particulele de același volum, atât în teorie, cât și în practică.

Limita de dimensiune inferioară a acestei metode este definită de capacitatea de a discrimina toate tipurile de zgomot de la semnalul generat de particulele care trec prin deschidere. Avantajele metodei constau în faptul că măsoară volumul unei particule, iar rezultatul nu va fi influențat din cauza formei particulei decât în cazuri extreme și că poate să numere și să măsoare simultan cu o rezoluție și o reproductibilitate foarte ridicate. Cu toate acestea, limitarea sau dezavantajul acestei metode constă în faptul că particulele care pot fi analizate sunt limitate la cele care pot fi dispersate într-o soluție de electroliți și își păstrează totuși integritatea inițială.

Analiza imaginilor - Metode microscopice - Studiu de morfologie și dimensionare (0,001-200 μm) și Metoda holografică - Dimensionare (0,3-1000 μm) - metodele microscopice includ o procedură de captare a imaginii, o procesare de imagine și o procedură de analiză. În capturarea imaginilor trebuie să fiți atenți la pregătirea probei, astfel încât particulele reprezentative din probă să fie luate și văzute; ar trebui să existe un număr minim de particule care se ating și orice colorare, umbrire sau acoperire a particulelor nu ar trebui să conducă la informații incorecte.

În mod convențional, imaginile capturate din măsurători microscopice sunt înregistrate pe hârtii fotografice, urmate de studiul manual al formei, dimensiunii sau morfologiei suprafeței particulelor din imagini. Aceste imagini pot fi apoi reprocesate și analizate folosind un program de analiză a imaginii. Măsurarea dimensiunilor particulelor (dimensiunea, aria și lungimea cablului), numărul de particule și analiza formei pot fi realizate prin analiza imaginii.

Analiza microscopică are avantaje față de alte metode prin aceea că poate oferi informații despre dimensiune, formă, textura suprafeței și unele proprietăți optice ale particulelor individuale într-un interval larg de dimensiuni și în detaliu. Cu toate acestea, dezavantajul major al metodelor microscopice este că în majoritatea cazurilor, ele produc doar informații din zonele proiectate 2D ale particulelor. Orientarea particulelor în proba pregătită poate modifica rezultatul în mod semnificativ. Un alt mare dezavantaj este că, în ciuda analizei automate moderne a imaginii, numărul de particule focalizate care pot fi inspectate în oricare domeniu de vizualizare ales este limitat. Astfel, pentru un eșantion polidispers, o reprezentare statistică adecvată a întregului eșantion poate fi o sarcină complexă, dacă nu aproape imposibilă.

Metoda holografică presupune că imaginile sunt formate într-un proces în doi pași. În primul pas, se utilizează o lumină coerentă colimată pentru a ilumina proba. O hologramă este formată din modelele de difracție a câmpului îndepărtat ale tuturor particulelor din volumul probei iluminate, cu lumina coerentă de iluminare ca fundal. Multe modele individuale de difracție se suprapun în holograma 2D.

În al doilea pas, holograma este din nou iluminată de o sursă de lumină coerentă și se creează o imagine staționară a tuturor particulelor în locațiile lor originale din volum. Această imagine tridimensională poate fi studiată și restudiată prin focalizarea planului de vizualizare asupra particulelor în diferite locații, iar noile imagini 2D ale particulelor pot fi apoi vizualizate sau înregistrate. Aceleași instrumente de analiză a imaginilor utilizate în studiile microscopice pot fi utilizate pentru a analiza aceste imagini holografice pentru a determina caracteristicile particulelor.

Deoarece o hologramă este înregistrată folosind un laser pulsant de o durată foarte scurtă și deoarece particulele sunt înregistrate în mediul lor real (suspensie, aerosoli etc.), această metodă înregistrează efectiv proba la un moment dat. Un studiu mai detaliat poate fi realizat în al doilea pas, la un moment dat ulterior. Această metodă poate oferi informații despre dimensiunea particulelor, forma și chiar orientarea particulelor în spațiul real. Folosind un proces de înregistrare modificat și matematică specială, această tehnică poate chiar măsura mișcarea (viteza) particulelor.

Dimensionarea și măsurarea aerosolilor submicronici (0.001-1 μm) - particulele de aerosoli submicronici există abundant în atmosferă dar, din cauza dimensiunilor și concentrațiilor lor, metodele comune de dimensionare și numărare nu sunt adecvate pentru măsurarea directă a acestora. Procedura comună pentru caracterizarea particulelor submicronice are două etape. În prima etapă, particulele de aerosoli sunt fracționate în funcție de mărimea lor. Acestea trec apoi printr-un recipient de lichid evaporativ. Vaporii se condensează pe aerosoli, ducând la particule de dimensiuni mult mai mari, care pot fi apoi detectate și numărate de un contor optic. Două scheme pot fi utilizate pentru fracționarea aerosolilor submicronici. În prima schemă, numită metoda de difuzie a bateriei, particulele trec printr-un teanc de ecrane cu plasă. Datorită difuziei, acestea se vor ciocni și vor fi capturate de firele ecranului. Particulele mici vor fi captate mai întâi, deoarece se difuzează rapid și vor apărea multe alte coliziuni cu firele ecranului. Particulele mari vor fi captate de ecranele rezultate. Particulele de aerosoli între 5 nm și 200 nm pot fi fracționate folosind metoda de difuzie a bateriei. În a doua schemă, numită analiză a mobilității diferențiale, particulele sunt mai întâi încărcate și apoi transportate de un flux purtător care trece printr-un câmp electric. Particulele sunt fracționate în funcție de mobilitățile lor electrice diferențiale și, prin urmare, de viteze diferite, ambele fiind legate de dimensiunile lor. Particulele cu diametrul cuprins între 1-1000 nm pot fi fracționate în acest mod.

3. Metode optice de caracterizare a particulelor

Lumina este o radiație electromagnetică în intervalul de frecvență de la aproximativ 10^{13} Hz (infraroșu) până la 10^{17} Hz (ultraviolet) sau cu lungimea de undă cuprinsă între 3 nm și 30.000 nm. Conversia dintre frecvență și lungimea de undă a luminii se poate face folosind viteza luminii ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s în vid):

$$c = \lambda \nu \quad (3)$$

Lumina vizibilă este partea radiației electromagnetice la care este sensibil ochiul uman. Când lumina albă, care conține o gamă de lungimi de undă, este separată pe lungimi de undă, fiecare lungime de undă este percepută ca o culoare diferită. Lungimea de undă a luminii vizibile variază de la ~ 400 nm (violet) la ~ 700 nm (roșu). Pe măsură ce lumina se propagă, aceasta are caracteristicile atât ale unei unde transversale (o undă de lumină), cât și ale unei particule (un foton). Ca undă, lumina are proprietăți asemănătoare undelor, cum ar fi frecvența, lungimea de undă și interferența; ca particulă, lumina are proprietăți asemănătoare particulelor, cum ar fi impulsul, viteza și poziția.

Când un fascicul de lumină luminează o bucată de materie având o constantă dielectrică diferită de unitate, lumina va fi absorbită sau împrăștiată, sau ambele, în funcție de lungimea de undă a luminii și de proprietățile optice ale materialului. Rezultatul net al absorbției și împrăștierii cauzate de material este cunoscut sub numele de dispariția luminii incidente,

$$\text{Extinction} = \text{Absorption} + \text{Scattering} \quad (4)$$

Când lumina interacționează cu electronii legați în material, astfel încât să radieze lumina, se observă împrăștierea. Împrăștierea detectată este de la particule dintr-un volum de împrăștiere, în secțiunea transversală dintre fascicul și conul de detecție. Energia luminii absorbite, care devine energia de excitație a particulelor, va fi disipată mai ales prin degradare termică (adică transformată în căldură) sau pierdută printr-o degradare radiativă, producând fluorescență sau fosforescență, în funcție de structura electronică a materialului. Deoarece multe materiale prezintă o absorbție puternică în regiunile infraroșii și ultraviolete, ceea ce reduce foarte mult intensitatea împrăștierii, majoritatea măsurătorilor de împrăștiere a luminii se efectuează folosind lumina vizibilă. Împrăștierea este observată numai atunci când un material este în sine heterogen, fie datorită fluctuațiilor de densitate locală în materialul pur, fie datorită eterogenității optice pentru particulele dispersate într-un mediu. Într-un material perfect omogen și izotrop, radiația împrăștiată de molecule individuale interferează distructiv și, prin urmare, nu se observă nicio împrăștiere.

Intensitatea împrăștierii dintr-un volum unitar de material care este iluminat de un flux unitar de lumină este o funcție a raportului complex al indicelui de refracție dintre material și mediul său înconjurător, împreună cu diferite alte proprietăți ale materialului. În regimul de împrăștiere Rayleigh, unde dimensiunea particulelor este mult mai mică decât lungimea de undă a luminii, intensitatea de împrăștiere este invers proporțională cu a patra putere a lungimii de undă atunci când același material este iluminat de lumină cu lungimi de undă diferite, dar având aceeași intensitate, adică, cu cât lungimea de undă este mai mică, cu atât împrăștierea este mai puternică:

$$I_s \propto I_o/\lambda^4 \quad (5)$$

Experimentul de corelație a fotonilor a fost inițiat în anii '50, dar popularitatea acestei tehnologii a fost posibilă numai după ce sursele de lumină coerente din lasere au devenit disponibile la costuri reduse în anii '70. Rezolvarea distribuției mișcării browniene într-o soluție de macromolecule sau într-o suspensie de particule prin spectroscopie de corelație a fotonilor a fost practică numai atunci când tehnica electronică de calcul a devenit suficient de rapidă încât un utilizator nu trebuia să aștepte ore întregi pentru rezultat.

În experimentele de împrăștiere a luminii, sursa de lumină colimată (polarizată sau nepolarizată) trebuie să fie la o distanță mult mai mare decât dimensiunea particulelor de măsurat și este folosită pentru a ilumina proba. Intensitatea împrăștierii este detectată la un câmp îndepărtat (distanța, r , între detector și proba cu particule trebuie să fie mult mai mare decât dimensiunea particulelor). În acest fel, lumina incidentă și lumina împrăștiată se vor comporta ca o undă plană, făcând descrierea teoretică simplă. Secțiunea transversală dintre lumina incidentă și conul de vizualizare al detectorului definește volumul de împrăștiere. În volumul de împrăștiere poate exista o singură particulă, în cazul numărării optice a particulelor, sau multe particule. Împrăștierea rezultă din modificările câmpului electric al tuturor particulelor din volumul de împrăștiere, iluminate de lumina incidentă. Deoarece particulele împrăștie lumina în toate direcțiile, intensitatea primită de detector este proporțională cu aria de detectare și invers proporțională cu pătratul distanței sale față de dispersori. Deși lichidul în care se afla suspensia împrăștie, de asemenea, lumina, împrăștierea poate fi neglijată în comparație cu magnitudinea dispersiei din particule. Excepții de la acest lucru avem atunci când este utilizat un mediu neomogen sau când masa particulei este comparabilă cu cea a moleculelor de lichid.

Presupunem că lumina incidentă este un fascicul colimat având un front de undă plan și de intensitate uniformă. De altfel, un scop important în proiectarea opticii unui instrument de împrăștiere a luminii este acela de a obține o intensitate omogenă a fasciculului și de a reduce divergența acestuia la minimum.

Multe surse de lumină, cum ar fi un laser He-Ne, au un profil de intensitate gaussian. Diametrul fasciculului este caracterizat de regiunea circulară având o rază de două ori mai mare decât abaterea standard (2σ). Cea mai mare parte a puterii luminii se află în această regiune, iar intensitatea luminii la raza 2σ din centrul fasciculului scade la 0,135 din intensitatea maximă. Pentru fasciculele gaussiene sau divergente, toate formulele date trebuie modificate în consecință, ducând la teorii generalizate care au formule mai complicate.

Formularea analitică a intensității împrăștierii din sferile de dimensiuni arbitrare este în prezent utilizată pe scară largă în multe tehnologii de împrăștiere a luminii, în care presupunerea particulelor sferice este luată ca atare. În continuare sunt prezentate soluția riguroasă pentru împrăștierea din sfere, urmată de trei teorii care sunt aproximări ale împrăștierii din particule fie mult mai mici, fie mult mai mari decât lungimea de undă a luminii și un rezumat al abordărilor de calcul numeric pentru împrăștierea particulelor de alte forme.

Soluția riguroasă: Teoria Mie - teoria Mie este o soluție riguroasă pentru împrăștierea dată de particule sferice, omogene, izotrope și nemagnetice de orice diametru d într-un mediu neabsorbant. Deși teoria este numită în general teoria Mie sau teoria Lorenz-Mie, ea a fost de fapt dezvoltată pe baza mai multor lucrări teoretice independente ale multor teoreticieni, inclusiv Lorenz și Mie.

Pentru sfere, modelul unghiular de împrăștiere este simetric față de axa luminii incidente, adică modelul de împrăștiere este același pentru aceeași valoare absolută a unghiului de împrăștiere. În aceste modele există minime și maxime de împrăștiere în locații diferite, în funcție de proprietățile particulelor.

La unghiuri mici, de obicei mai mici de 10 grade, modelul de împrăștiere pentru sfere este central simetric pe lângă faptul că este simetric axial; adică afișează inele concentrice în direcția de propagare a luminii incidente. În acest interval, intensitatea va fi aceeași pentru același unghi solid în raport cu lumina incidentă și nu este limitată la unghiul θ în planul de împrăștiere în raport cu masa.

Aproximarea de ordin Zeroth: împrăștiere Rayleigh - dacă o particulă este mult mai mică decât lungimea de undă a luminii, atunci fiecare parte a particulei va fi expusă aceluiași câmp electric omogen (fază instantanee uniformă) al luminii incidente și luminii împrăștiate din particulă și care va fi la fel ca și cum ar fi împrăștiat dintr-un dipol oscilant care radiază în toate direcțiile. Această radiație este produsă atunci când o particulă nepolarizată (sau o moleculă) este supusă unei unde electromagnetice. Încărcăturile sale electrice se separă forțat și se creează un moment dipol indus, rezultând o particulă polarizată. Acest dipol este indus de penetrarea luminii incidente în particulă datorită polarizabilității (α) particulei într-un timp scurt în comparație cu perioada de lumină. Momentul de dipol oscilează sincron cu câmpul și axa momentului de dipol și se aliniază cu vectorul electric al undei incidente. Acest tip de împrăștiere se numește împrăștiere Rayleigh. Pentru a satisface aproximarea de mai sus, trebuie îndeplinite următoarele două condiții: 1) dimensiunea $\ll k_0^{-1}$; și 2) $|m| \cdot \text{dimensiune} \ll k_0^{-1}$. Aici, dimensiunea este cea mai lungă mărime a particulei. În general, α este un tensor; adică are trei componente de-a lungul a trei direcții perpendiculare. Pentru majoritatea materialelor optic izotrope, toate cele trei componente sunt aceleași. Intensitatea împrăștierii este atunci legată doar de α , care este o funcție a formei și a volumului particulei. Atât timp cât particula este izotropă, inactivă optic, iar lumina incidentă este polarizată liniar, toată lumina împrăștiată este polarizată liniar. Cantități egale de lumină sunt împrăștiate în emisferele din față și din spate. Modelul spațial de intensitate de împrăștiere are simetrie de rotație în jurul axei dipolului și o dependență de $\cos^2\varphi$. La $\varphi = 90^\circ$, împrăștierea este aproape zero, deoarece nu există împrăștiere în direcția oscilației momentului dipolar. Un model de intensitate de împrăștiere 3-D a unui dipol pe o lumină incidentă polarizată are o formă asemănătoare cu o anvelopă cu o gaură infinit de mică în centru care este dipolul.

Funcțiile de amplitudine au următoarele valori:

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = ik_0^3 \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (6)$$

Astfel, pentru lumina naturală, avem următoarea ecuație Rayleigh:

$$I = \frac{(1+\cos^2\theta)k_o^4|\alpha|^2I_o}{2r^2} \quad (7)$$

Deoarece lungimea sondei (lungimea de undă a luminii) este mult mai mare decât particula, nu se pot găsi detalii, cu excepția masei particulei. Intensitatea împrăștierii variază ca a doua putere a masei particulei. Deși α depinde de formă, toate particulele împrăștie lumina după ecuația (7).

Aproximarea de ordinul întâi: împrăștierea Rayleigh-Debye-Gans - când dimensiunea particulei este mai mare decât cea care poate fi tratată ca un singur dipol, abordarea este de a trata particula ca un ansamblu de elemente de împrăștiere mici și fără structură. Fiecare dintre aceste elemente de împrăștiere dă naștere la împrăștierea Rayleigh independent de alte elemente de împrăștiere din particulă. Schimbarea de fază corespunzătoare oricărui element din particulă este neglijabilă, iar diferența de fază dintre diferitele elemente din particulă este determinată doar de pozițiile lor și este independentă de proprietățile materiale ale particulei. Împrăștierea într-o direcție dată de toate aceste elemente are ca rezultat interferențe din cauza locațiilor diferite ale acestor elemente în particulă. Pentru a satisface ipotezele de mai sus, particula trebuie să aibă un indice de refracție apropiat de mediu ($|m-1| \ll 1$), pe lângă faptul că este mică în comparație cu lungimea de undă a luminii ($|m-1| \cdot \text{dimensiunea} \ll k_o^{-1}$). În teoria Rayleigh-Debye-Gans, funcțiile de amplitudine sunt însumări ale împrăștierii din toate elementele cu un factor de fază (δ) adăugat fiecărui element:

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = \frac{ik_o^3(m-1)}{2\pi} \int e^{i\delta} dV \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\theta \end{pmatrix} = \frac{ik_o^3(m-1)V}{2\pi} \sqrt{P(x)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (8a)$$

$$P(x) = V^{-2} \left| \int e^{i\delta} dV \right|^2 = n^{-2} \sum_i^* \sum_j \frac{\sin Kr_{ij}}{Kr_{ij}} \quad (8b)$$

În ecuația (8), am luat polarizabilitatea α pentru o particulă omogenă când m este aproape de unitate pentru a fi $\alpha=(m^2-1)V/4\pi$. $P(x)$ este factorul de împrăștiere determinat de forma particulei când m este real; adică nu există absorbție. $P(x)$ este derivat din considerația că o particulă mare are n centre de împrăștiere identice active, dintre care oricare două sunt separate de un vector spațial r_{ij} de lungime r_{ij} . Toate combinațiile posibile perechi ale acestor centre din geometria particulelor formează baza modelului de interferență de împrăștiere. Pentru multe forme regulate, au fost derivați factorii de împrăștiere. Pentru majoritatea particulelor de forme regulate, factorii de împrăștiere sunt o funcție a produsului dimensiunii lor caracteristice și a vectorului de împrăștiere. Simbolul x este utilizat în mod obișnuit pentru acest produs. $P(x)$ poate fi formulat în general folosind o expansiune de serie:

$$P(x) = 1 - \frac{K^2 R_g^2}{3} + \dots \quad (9)$$

unde R_g este raza de rotație a unei particule, care este raza efectivă a unui corp în ceea ce privește rotația sau raza la care este concentrată toată masa, definită de:

$$R_g^2 = \frac{\int \rho(r)r^2 dV}{\int \rho(r)dV} \quad (10)$$

unde $p(r)$ este densitatea masei la r . Când x este mai mic de 0,25, al treilea și cel mai mare termen din ecuația (9) poate fi abandonat. Panta inițială a lui $P(x)$ față de K^2 este apoi legată de raza de rotație a particulelor.

Factorii de împrăștiere pentru particulele optic anizotrope vor avea forme diferite în funcție de polarizarea atât a luminii incidente cât și a celei împrăștiate. Cel mai mare avantaj în utilizarea factorilor de împrăștiere este că aceste funcții sunt independente de indicele de refracție al particulei. Odată ce este determinată configurarea experimentală, dimensiunea și forma sunt singurele variabile. Astfel, pentru particulele mici, odată ce se cunoaște forma particulelor, caracterizarea mărimii este ușor de realizat cu condiția ca toate particulele să aibă aceeași formă geometrică. Pentru lumina vizibilă, teoria Rayleigh-Debye-Gans poate fi utilizată pentru particule cu dimensiuni de până la câteva sute de nanometri.

Aproximarea capătului mare: Fraunhofer Diffraction (The large-end approximation) - în situația în care dimensiunea particulei este cu mult mai mare decât lungimea de undă a luminii, particula țintă va elimina o cantitate de energie luminoasă direct proporțională cu dublul ariei secțiunii sale transversale. O secțiune transversală areală este eliminată prin suma reflectării, refracție și absorbție și o arie de secțiune transversală prin difracție. Pentru particulele mari, se folosește o altă abordare destul de diferită. Când dimensiunea particulei este mult mai mare decât lungimea de undă a luminii sau materialul este foarte absorbant, efectul de margine al particulelor contribuie mult mai mult la intensitatea totală împrăștiată.

Efectul de interferență apare acum în principal din conturul particulelor; adică difracția produsă de îndoirea luminii la marginea particulelor. În aceste cazuri, împrăștierea din partea interioară a particulei este mai puțin importantă și neglijată ca aproximare. Pentru particulele mari, când sunt luate în considerare numai efectele de margine, putem folosi diverse ecuații de difracție pentru a descrie modelele de împrăștiere. Particula se comportă acum ca un obiect bidimensional în locul unei particule tridimensionale. Doar aria proiectată perpendicular pe lumină contează, nu volumul particulelor. Difracția poate fi descrisă prin principiul lui Huygen: fiecare punct de pe un front de undă de propagare este un emițător de valuri secundare. Locusul undelor de expansiune formează unda de propagare. Interferența dintre undele secundare dă naștere unui model de franjuri, care scade rapid în intensitate odată cu creșterea unghiului din direcția inițială de propagare a luminii. Difracția este un efect fizic important inerent tuturor fenomenelor valurilor. Există două clase de difracție, și anume difracția Fraunhofer și Fresnel.

Difracția Fraunhofer implică unde plane coerente care se produc la o obstrucție. Difracția Fresnel implică unde sferice incidente la o obstrucție. Experimental, difracția Fresnel este produsă dintr-o sursă punctuală și difracția Fraunhofer dintr-un fascicul paralel. Difracția Fraunhofer printr-o deschidere este matematic echivalentă cu transformata Fourier a formei diafragmei. Deoarece integralele care descriu difracția Fresnel sunt dificil de tratat, modelele de difracție Fresnel au puține soluții analitice, chiar și într-o singură dimensiune.

Teoriile descrise anterior se bazează pe intensitatea de împrăștiere mediată în timp, cu ipotezele că dispersoarele nu se mișcă și că intensitatea luminii incidente este constantă, de la o sursă de lumină stabilă și că nu există o mișcare relativă între componentele configurații

experimentale, adică totul este într-o anumită stare de echilibru static. Termenul „împrăștiere statică a luminii” este adesea folosit pentru a descrie aceste tehnici. Deși intensitatea luminii incidente (I_0) poate fi menținută la un nivel constant și instrumentul poate fi rigidizat, particulele din volumul de împrăștiere sunt în mișcare constantă provenind din diferite surse. Mișcarea poate apărea din mișcări de translație sau rotație termică aleatorii (mișcare browniană), mișcare forțată introdusă de un flux sau câmp electric sau chiar mișcare care rezultă din bioactivitate, cum ar fi mobilitatea particulelor de bacterii în apă.

Orice mișcare a particulelor va provoca modificări, fluctuații sau salturi, în intensitatea împrăștierii care poate fi rapidă sau lentă, în funcție de natura mișcării și de tipul de particulă. În orice experiment de împrăștiere dinamică a luminii, cu excepția spectroscopiei de migrație a fotonilor, intensitatea luminii incidente este constantă, iar pozițiile relative ale componentelor instrumentului rămân neschimbate. Sursa variației de intensitate rezultă efectiv din mișcarea particulelor, ceea ce determină modificări ale pozițiilor relative dintre particule, sursa de lumină și detector și între particulele în sine, dacă există mai mult de una în volumul de împrăștiere. Astfel, detectarea variațiilor de intensitate poate oferi informații despre mișcările particulelor, iar caracteristicile particulelor pot fi dezvăluite dintr-un aspect diferit decât dintr-o măsurare a intensității mediată în timp.

Alte tehnologii care folosesc împrăștierea luminii pentru caracterizarea particulelor sunt prezentate în continuare:

- *Static Light Scattering* - măsurarea intensității absolute de împrăștiere

- *Focused Beam Reflectance* - este o metoda de măsurare a unei singure particule. Un fascicul laser este colimat și focalizat într-un punct. Un dispozitiv mecanic rotește fasciculul pe o cale circulară. Pe măsură ce punctul focal intersectează o particulă, particula împrăștie lumina înapoi într-o sondă care transmite această împrăștiere înapoi către un fotodetector, generând un impuls electric. Durata și frecvența impulsului sunt indicații despre lungimea particulelor care intersectează fasciculul și numărul de particule.

- *Măsurarea Time-of-Flight (TOF)* - În analizele de dimensiune a particulelor folosind metoda TOF, aerul de înaltă presiune transportă particulele predispersate printr-o duză convergentă. Particulele sunt accelerate de fluxul învelișului la viteze aproape supersonice. Particulele din diferite mase vor fi accelerate diferit. Două raze laser separate de o distanță cunoscută detectează particule individuale atunci când particulele trec prin cele două raze consecutiv. Pe măsură ce particulele trec prin fascicul, împrăștie lumina care este colectată și convertită în semnale electrice de către două tuburi fotomultiplicatoare. Un tub detectează lumina pe măsură ce particula trece prin primul fascicul, iar celălalt tub detectează lumina împrăștiată pe măsură ce particula trece prin al doilea fascicul. Folosind tehnica de corelație încrucișată, diferența de timp dintre impulsurile de lumină detectate la cei doi detectori indică timpul de zbor, care este legat de o anumită dimensiune a particulelor.

- *Măsurarea Time-of-Transition (TOT)* - această tehnologie este similară cu reflectanța fasciculului focalizat prin aceea că folosește un fascicul rotativ pentru a scana o suspensie de aer

sau lichid diluat în care particulele sunt prezentate și interceptate de fascicul. Lățimile pulsului optic reprezintă lungimile cablului particulelor care interceptează fasciculul.

- *Turbidimetrie* - într-o măsurare a turbidității, un spectrofotometru este utilizat pentru a măsura atenuarea luminii în funcție de lungimea de undă pe măsură ce trece printr-o probă. În măsurătorile de turbiditate, indicele de refracție în funcție de lungimea de undă este variabila utilizată în analizele de mărime.

- *Măsurarea Back Scattering* - detectarea împrăștierii înapoi poate fi realizată fie folosind o cameră CCD pentru a înregistra imagini de împrăștiere înapoi, fie printr-un PMT montat pe o etapă de translație pentru a înregistra modele de împrăștiere unghiulară, din care se analizează o distribuție a intensității. Diferite sonde de fibră optică constând atât din fibre de iluminare, cât și din fibre de recepție sunt utilizate pentru a măsura intensitatea împrăștierii la un anumit unghi. Intensitatea luminii împrăștiată înapoi de la particule individuale urmează aceleași teorii descrise anterior când unghiul de împrăștiere este de obicei mai mare de 165° . Cu toate acestea, atunci când se detectează împrăștierea directă din probele din conducte sau reactoare, concentrația particulelor este de obicei mult mai mare decât ceea ce este necesar în împrăștierea unei singure particule. Răspândirea multiplă este atunci întotdeauna fenomenul dominant, iar interacțiunea cu particule este, de asemenea, un alt factor predominant. Prin urmare, măsurarea directă a dimensiunii particulelor nu este o sarcină banală. În ambele setări (folosind o cameră CCD sau sonde cu fibră), informațiile despre dimensiunea particulelor pot fi obținute numai indirect, iar valorile aparente ale dimensiunii pot fi calibrate sau corelate cu valorile reale măsurate în suspensii diluate.

- *Phase Doppler Anemometry (PDA)* - anemometria Doppler de fază sau analiza Doppler de fază au fost propuse în urmă cu mai multe decenii, pe baza tehnologiei de măsurare a debitului - velocimetrie Doppler laser. PDA este utilizat pe scară largă în dimensionarea particulelor sferice și omogene, cum ar fi spray-uri lichide, aerosoli, bule de aer în lichid sau alte particule sferice.

4. Echipamentul DLS

Configurația de măsurare folosită pentru DLS este prezentată în figura 2 și este similară cu configurația folosită și pentru studiul împrăștierii statice a luminii. Fascicolul laser are o dimensiune de până la 1/10 mm, este focalizat pe centrul probei de măsurat, iar fotonii împrăștiați de centri de împrăștiere sunt detectați de un fotodetector, suficient de sensibil și rapid încât să fie capabil să detecteze fotonii singuri. Unghiul θ reprezintă unghiul la care este așezat senzorul față de direcția fascicolului LASER.

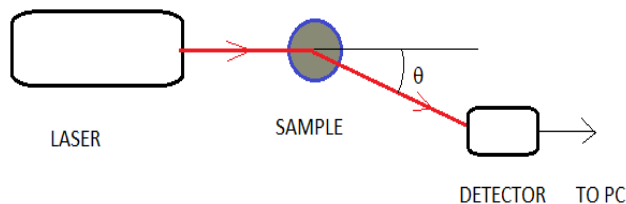


Figura 2: Configurația hardware pentru măsurarea DLS.

Sistemul de prelucrare a datelor, prezentat în figura 3, cuprinde fotodetectorul împreună cu preamplificatorul de semnal, convertorul analog numeric, unitatea numerică de procesare a datelor și sistemul de afișare a rezultatelor. Fiecare serie de fotoni detectată de fotodetector produce un semnal electric variabil. Acest semnal este ulterior prelucrat de un preamplificator și trimis către un sistem de conversie analog-digital și de prelucrare a datelor.

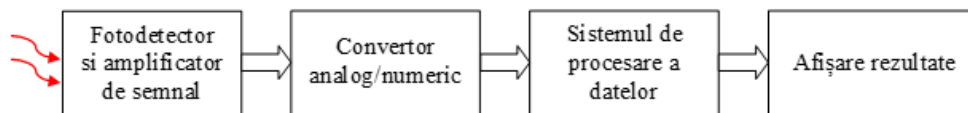


Figura 3: Schema bloc a sistemului de prelucrare a semnalelor

Un detector punctiform, plasat într-un punct, în orice poziție pe imaginea de interferență (vezi figura 4), va înregistra fluctuații de intensitate. Prin dreptul lui vor trece minime și maxime și vom obține astfel o serie temporală (un semnal analogic, variabil în amplitudine și timp).

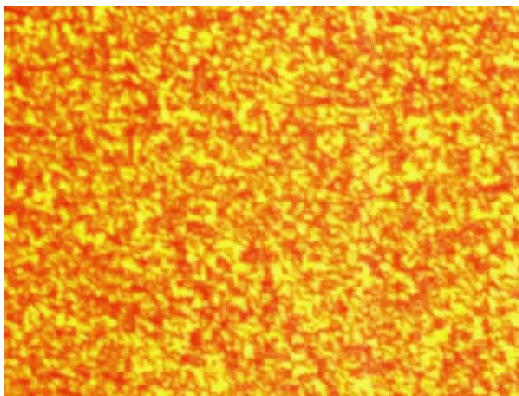


Figura 4: Imaginea proiectată obținută folosind o suspensie de argilă arsă cu dimensiunea de 2 μm

În figura 5 avem o secvență de 15 s dintr-o serie înregistrată plasând detectorul la un anumit unghi θ și putem vedea evoluția în timp a intensității luminii, detectate de fotodetector.

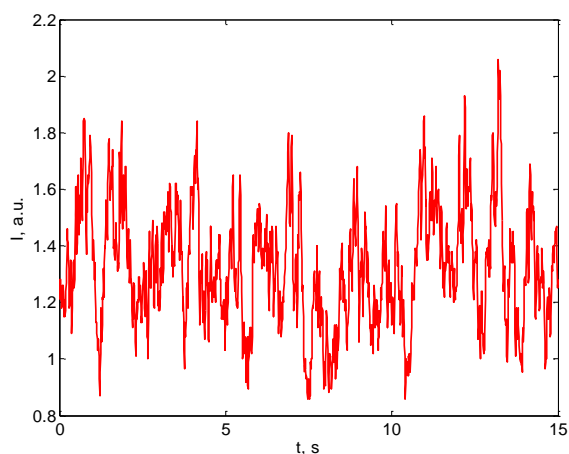


Figura 5: Evoluția în timp a luminii detectate de senzorul optic

Semnalul analogic urmează să fie transformat, de un convertor analogic-digital, într-un semnal digital ce va fi ulterior prelucrat de un sistem de calcul. Seriile de timp obținute (în forma digitală) vor fi prelucrate utilizând transformata Fourier, obținând astfel spectrul densității de putere, a cărui formă depinde de câțiva parametri. Analizând acest spectru obținem informații despre dimensiunea particulelor din suspensia folosită.

Particulele din proba supusă măsurătorii, datorită mișcării browniene, sunt în mod constant într-o mișcare de rotație și translație, ceea ce creează fluctuații ale constantei dielectrice a mediului. Particulele în suspensie pot fi privite ca surse de lumină secundare. Dacă lumina incidentă este coerentă, undele de lumină secundare emise de aceste surse sunt și ele coerente, prin urmare ele interferează, atât în mod constructiv cât și distructiv, ceea ce duce la un aspect al câmpului de interferență de „boiling speckles“. Fluctuația intensității luminii dispersate într-un punct este rezultatul schimbării în fază a luminii dispersate. Cu cât particulele se mișcă mai repede în fluid, cu atât fluctuațiile intensității măsurate sunt mai rapide. De asemenea, observăm intuitiv că, din cauza mișcării browniene, particulele mai mici se mișcă mai repede decât particulele mai mari. Acest lucru poate fi observat în relația Einstein-Stokes:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (11)$$

Unde: D - coeficientul de difuzie – indică cât de repede difuzează particulele, k_B – constanta lui Boltzmann, η - coeficientul de vâscozitate a solventului, T – temperatura eșantionului, d – diametrul particulei.

Metoda folosită utilizează serii de timp înregistrate cu un sistem de achiziție de date, pe care apoi calculează densitatea spectrală de putere. Densitatea spectrală de putere este apoi fitată folosind funcția Lorentz descrisă în ecuația (12), folosind o procedură de minimizare neliniară de tip cele mai mici pătrate, în acest fel determinând parametrii potriviți ai funcției:

$$S(f) = a_0 \frac{a_1}{(2\pi f)^2 + a_1^2} \quad (12)$$

Unde: f reprezintă frecvența spectrului iar a_0 și a_1 parametri. Parametrul a_0 scalează forma funcției pentru a ajunge la forma inițială și a_1 este legat direct de mărimea particulelor, conform ecuației:

$$R = \frac{2\pi k_B T K^2}{6\pi\eta a_1} \quad (13)$$

Unde: k_B – constanta lui Boltzmann, η - coeficientul de vâscozitate a solventului, T – temperatura eșantionului, K - modulul vectorului de împrăștiere, după cum este descris în ecuația:

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (14)$$

Unde: n -indicele de refracție al solventului, λ -lungimea de undă a radiației LASER, θ - unghiul de împrăștiere.

Procedura implică găsirea celor doi parametri, pentru ca apoi, pe baza parametrului a_1 , să se estimeze dimensiunea medie a particulei folosind ecuația (13). Diagrama procedurii DLS de referință este prezentată în figura 6:

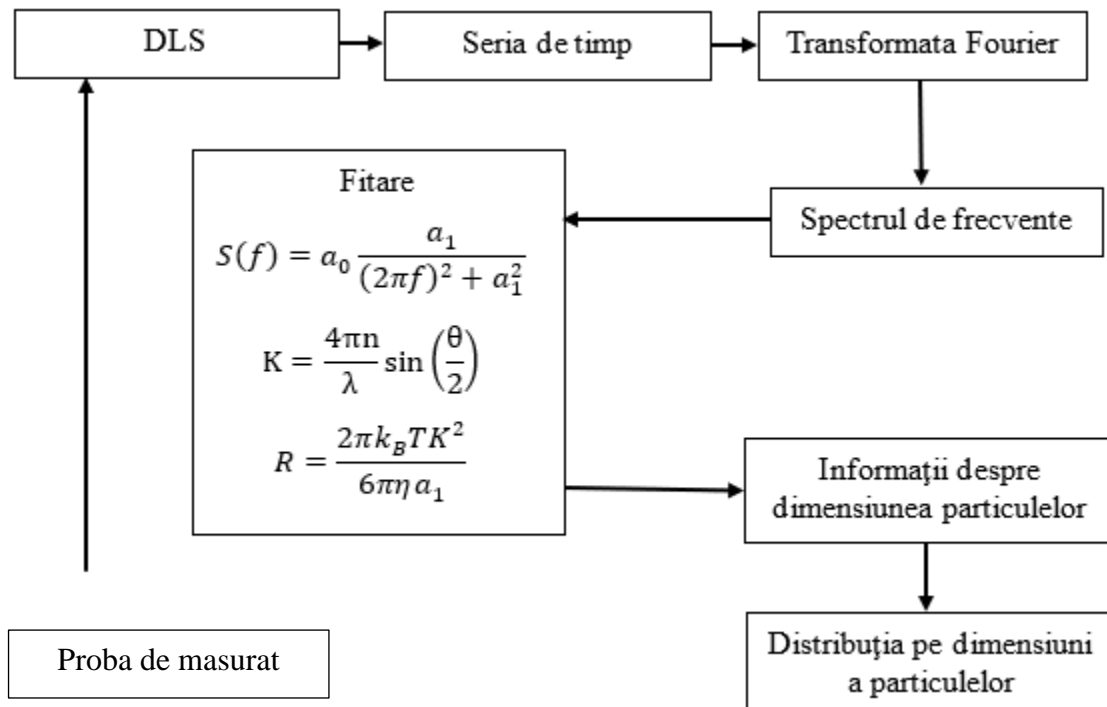


Figura 6: Diagrama procedurii de referință DLS

5. Senzori optici

Fotodetectorii sunt componente electronice sau dispozitive care au capacitatea de a transforma energia unor radiații electromagnetice (atât din spectrul invizibil cât și vizibil) în energie electrică, bazându-se pe absorbția în corpul solid a radiației electromagnetice și recombinarea radiativă în semiconductor a purtătorilor de sarcină.

Fotodiodele sunt elementele semiconductoare ce conțin o regiune de tip p și una de tip n, aflate în contact într-o zonă de trecere numită joncțiune p-n. Structura și simbolul sunt prezentate în figura 7:

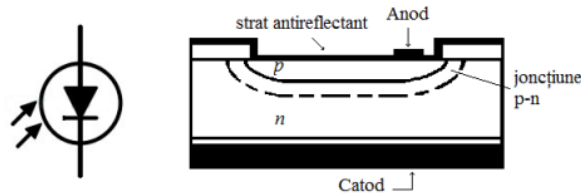


Figura 7: Simbolul și structura unei fotodiode

În lipsa câmpului extern, purtătorilor de sarcină liberi din regiunile p și n au o mișcare cu caracter dezordonat, electronii difuzează spre regiunea p iar golurile spre regiunea n. La întâlnirea dintre electron și gol are loc fenomenul de recombinare care determină o scădere a concentrației de electroni în zona n și de goluri în zona p. Acest fenomen face ca regiunea n să devină electropozitivă comportându-se ca o veritabilă sursă electrică. În joncțiune apare astfel un câmp electric intern dirijat de la regiunea n spre regiunea p, care limitează migrarea purtătorilor.

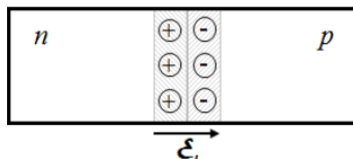


Figura 8: Fenomenul de recombinare

Sub acțiunea unei radiații, în semiconductor sunt generate perechi electron-gol dacă energia fotonilor incidenti este mai mare decât lărgimea benzii interzise. Purtătorii de sarcină generați de lumină difuzează către joncțiunea p-n unde sunt separați sub acțiunea câmpului electric intern: golurile sunt dirijate spre regiunea p, iar electronii spre regiunea n. Astfel, prin iluminare, în regiunea n se acumulează electroni, rezultând o sarcină negativă suplimentară, iar în regiunea p apare o sarcină pozitivă. La bornele joncțiunii p-n apare o tensiune fotoelectromotoare care polarizează joncțiunea în sens direct.

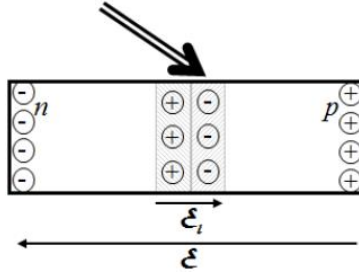


Figura 9: Apariția tensiunii fotoelectromotoare la bornele joncțiunii sub acțiunea unei radiații

Dacă circuitul se închide printr-o rezistență de sarcină, atunci electronii în exces din regiunea n se vor deplasa prin circuitul exterior spre regiunea p, dând naștere unui curent electric datorat iluminării joncțiunii p-n. Apariția unei tensiuni electromotoare într-o joncțiune p-n când aceasta este iluminată poartă denumirea de efectul fotovoltaic. Prin acest efect se realizează conversia directă a energiei luminoase în energie electrică.

Neglijând fenomenele de recombinare-generare în stratul de baraj, ecuația caracteristică a joncțiunii p-n iluminate este:

$$I = I_{SC} + I_S \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right) \quad (15)$$

unde: U -tensiunea la borne; I_{SC} -curentul de scurtcircuit (proporțional cu fluxul luminos); I_S -curentul invers de saturație.

În figura următoare sunt prezentate caracteristicile volt-amperice ale unei fotodiode la diferite valori ale iluminării.

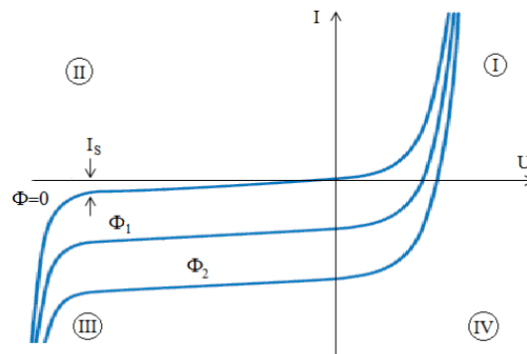


Figura 10: Caracteristicile V/A ale unei fotodiode sub influența diferitelor valori de iluminare

În cadranul al III-lea fotocurentul este proporțional cu fluxul luminos incident pe suprafața fotosensibilă, fiind cvasi-independent de valoarea tensiunii inverse până în apropierea tensiunii de străpungere (care poate fi de ordinul zecilor de volți). Fotodiodea poate fi utilizată ca fotodetector atunci când funcționează în regim de polarizare inversă.

Eficiența cuantică reprezintă capacitatea unei fotodiode de a converti energia luminii în energie electrică, exprimată ca un procent, reprezintă eficiența sa cuantică (Q.E.).

$$\eta = \frac{r_e}{r_p} = \frac{\text{numarul de electronicolectati ca } I_p/\text{sec.}}{\text{numarul de fotoni incidenti/sec.}} \quad (16)$$

Depinde de λ , prin coeficientul de absorbție, grosimea straturilor, dopare, geometrie etc. Când funcționează în condiții ideale de reflectanță, structură cristalină și rezistență internă, o fotodiodă de siliciu de înaltă calitate, cu un design optim, poate fi capabilă să se apropie de un Q.E. de 80%.

Sensibilitatea fotodiodelor R_λ este definită ca fiind raportul dintre energia radiantă (în wați), P, incidența luminii pe fotodiodă și ieșirea fotocurentului în amperi I_p . Este exprimată ca răspunsul absolut în amperi pe watt. Energia radiantă este de obicei exprimată ca wați/cm², iar curentul fotodiodei ca amperi/cm². Termenul cm² se anulează și rămânem cu amperi/watt (A/W).

$$R_\lambda = \frac{I_p}{P} \quad (A/W) \quad (17)$$

Deoarece: $h\nu =$ energia fotonului, $P = r_p h\nu$

unde: $r_p =$ flux de fotoni = $P/h\nu =$ numărul de fotoni/sec

Caracteristici tipice ale fotodetectorilor:

Photodetector	Wavelength (nm)	Responsivity (A/W)	Dark Current (nA)	Rise Time (ns)
Germaniu	1000–1500	0.70	1000	1–2
InGaAs APD	1310–1550	0.80	30	0.100
InGaAs PIN	1310–1550	0.85	0.5–1.0	0.005–5
Silicon PIN	850–950	0.6–0.8	10	0.070
Silicon PN	550–850	0.41–0.7	1–5	5–10

Circuitul echivalent de operare

O fotodiodă se comportă ca o sursă de curent fotocontrolată în paralel cu o diodă semiconductoră. Modelul de circuit este dat în figura de mai jos.

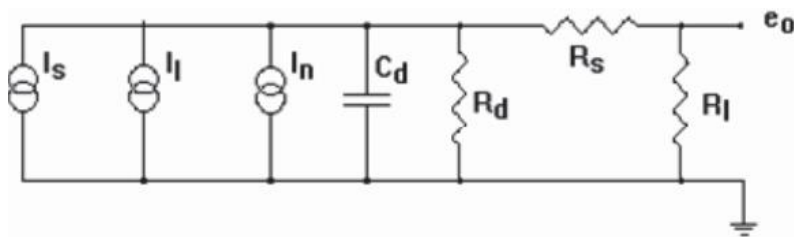


Figura 11: Circuitul echivalent al unei fotodiode

$$e_0 = (I_s + I_l + I_n) \frac{R_l R_d}{R_d + R_l + R_s} \quad (18)$$

unde: I_s = curentul de semnal
 R_d = rezistența paralel a fotodiodei
 I_l = curentul invers de saturație
 R_s = rezistența serie a fotodiodei
 I_n = curentul de zgomot
 R_l = rezistența de sarcină
 C_d = capacitatea joncțiunii diodei

$$BW_{PD} = 1/[2\pi(\tau_{tr} + \tau_{RC})] \quad (19)$$

unde τ_{tr} este timpul de tranzit al fotopurtătorilor până la terminale și τ_{RC} este constanta de timp impusă de capacitatea regiunii active, C_d , și de rezistența de sarcină, R_s .

În principiu, o fotodiodă este un generator de curent. Capacitatea de joncțiune a fotodiodei depinde de adâncimea stratului de golire și, prin urmare, de tensiunea de polarizare inversă. Valoarea rezistenței paralel R_d este de obicei mare (megaohmi). Rezistența serie R_s este scăzută. Efectul valorii rezistenței de sarcină R_l asupra caracteristicilor curent/tensiune este prezentat în figura 12:

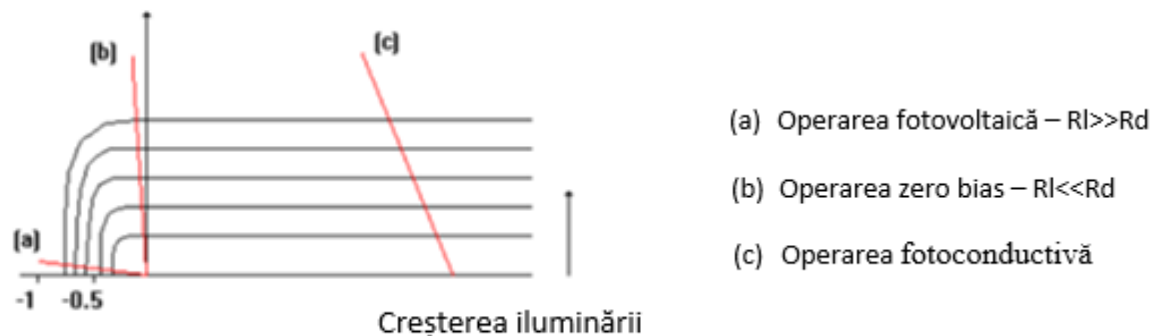


Figura 12: Efectul rezistenței de sarcină, R_s , asupra caracteristicii I/U

6. Detectorul optic. Blocuri funcționale, proiectarea și realizarea practică

Pentru dezvoltarea sistemului de detecție și de prelucrare a semnalului luminos obținut în urma fenomenului de împrăștiere a luminii de către particulele aflate în suspensie în fluidul analizat, am ținut cont de câțiva parametri:

- puterea, lungimea de undă, coerența și stabilitatea emițătorului LASER.
- sensibilitatea și viteza de reacție a fotodetectorului.
- zgomotul de întuneric al fotodetectorului.
- factorul de amplificare, lățimea de bandă și zgomotul preamplificatorului.
- rejectia semnalelor părăsite, atât în lanțul de emisie cât și în cel de detecție și prelucrare a semnalului.
- rata de eșantionare a sistemului de conversie analogic-digital.
- capacitățile de calcul ale sistemului de prelucrare a datelor.

Circuitul ales pentru detectorul optic constă dintr-un amplificator operațional configurat ca amplificator de transimpedanță. Acesta amplifică curentul dependent de lumina incidentă al unei fotodiode PIN. Pentru acest detector, fotodioda va funcționa în modul fotoconductiv: expunerea la lumină va provoca un curent invers prin fotodiodă. Dioda este conectată astfel încât acest curent să determine creșterea tensiunii de ieșire a amplificatorului operațional.

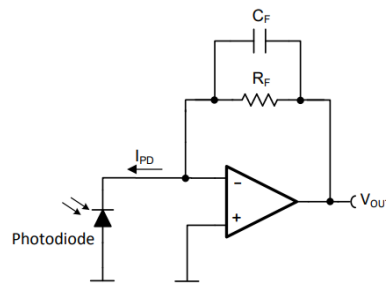


Figura 13: Conectarea unei fotodiode la un amplificator de transimpedanță

$$V_{OUT} = I_{PD}R_F \quad (20)$$

Condensatorul de reacție, C_F , are rolul de a menține stabilitatea circuitului. Acest condensator compensează capacitatea fotodiodei la intrarea inversoare a amplificatorului operațional.

În absența curentului prin fotodiodă, ieșirea amplificatorului va încerca să se stabilizeze la tensiunea aplicată la intrarea neinversoare. Dacă intrarea neinversoare ar fi legată la potențial 0, tensiunea de ieșire ar fi în mod ideal 0 V. Cu toate acestea, tensiunea de ieșire nu poate ajunge niciodată la 0 V, deoarece aceasta este și valoarea alimentării negative. Prin urmare, ieșirea amplificatorului operațional se va "satura" în jurul valorii sursei de alimentare negative. Această condiție trebuie evitată, deoarece ar putea întârzia răspunsul amplificatorului la un semnal de intrare. Pentru a evita saturația, se utilizează un divizor rezistiv de la alimentarea pozitivă pentru a polariza intrarea neinversoare a amplificatorului peste nivelul alimentării negative.

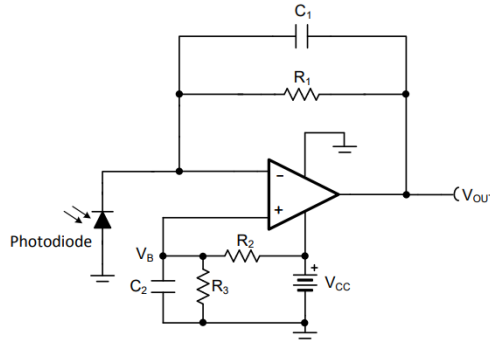


Figura 14: Aplicarea unei tensiuni de polarizare pe intrarea neinversoare, cu rolul de a evita saturarea ieșirii

Forma tensiunii de ieșire luând în calcul aplicarea unei tensiuni de polarizare pe intrarea neinversoare este următoarea:

$$V_{OUT} = i_{PD}R_1 + V_B = i_{PD}R_1 + V_{CC} \frac{R_3}{R_3 + R_2} \quad (21)$$

Fotodioda aleasă pentru realizarea detectorului este o diodă PIN cu codul SFH213. Intervalul spectral de funcționare (400 nm – 1100nm), sensibilitatea spectrală și viteza de răspuns (timp de comutare cca. 5 ns) corespund cu cerințele necesare fotodiodei ce va fi folosită în detectorul foto.

Pentru schema aleasă, dioda va fi polarizată invers și, prin urmare, capacitatea de jonctiune C_J va fi folosită pentru calculele de stabilitate atunci când $V_R = 0$. De asemenea, datorită polarizării inverse minime, efectele curentului întunecat asupra ieșirii amplificatorului va putea fi neglijat. Dioda aleasă are următorii parametri necesari calculelor:

Capacitatea parazită a diodei: $C_J = 11\text{pF}$ ($V_R = 0$)

Curentul invers la iluminare: $I_{PD} = 90\mu\text{A}$ ($E_e = 1\text{mW}/\text{cm}^2$)

Amplificatorul operațional ales pentru realizarea practică este OPA320, în capsula SOT-23, un amplificator operațional de precizie realizat în tehnologie CMOS. Caracteristicile principale care au stat la baza acestei alegeri au fost zgomotul scăzut, viteza mare de răspuns, banda mare de frecvență de lucru și alimentarea de la o singură linie de alimentare.

Câteva dintre caracteristicile acestui amplificator operational:

- Tensiune de offset scăzută: 150 μV (Maxim);
- Rejecție mare a modului comun (CMRR): 114 dB;
- Curent de polarizare scăzut: 0.9 pA (Maxim);
- Zgomot scăzut: 7 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ at 10 kHz;
- Lărgime mare de bandă: 20 MHz;
- Viteza de creștere: 10 V/ μs ;
- Consumul de curent: 1.45 mA;
- Tensiune de alimentare unică cu plajă largă: 1.8 V to 5.5 V.

Amplificatorul OPA320 este un circuit de mare viteză și precizie, potrivit pentru aplicațiile care necesită un consum redus de energie și cu o singură sursă de alimentare. Zgomotul redus (7 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$), impedanța de ieșire scăzută, caracteristicile de frecvență plate și liniaritatea ridicată pe întreaga gamă de frecvență asigură performanțe foarte bune pentru etajele de prelucrare a semnalelor, care preced convertoarele analog-digitale.

Cerințele principale pentru realizarea circuitului au fost următoarele:

- tensiune unică de alimentare - 5V; - Curentul consumat - < 1.5mA; - Curentul de intrare (fotodioda) - 0 - 90 μA ; - Tensiune de ieșire - 100mV - 4.9V; - Amplificare - cca 90dB.

Schema electronică a detectorului este prezentată în figura 15. Calculul câștigului circuitului va fi făcut ținând cont de cerințele legate de domeniul tensiunii de ieșire și de curentul maxim prin fotodiodă:

$$\frac{V_{OUT(MAX)} - V_{OUT(MIN)}}{I_{IN(MAX)}} = R_1 \rightarrow \frac{4.9V - 0.1V}{90\mu A} = 53333.3\Omega \rightarrow R_1 = 53.6k\Omega \quad (22)$$

Condensatorul de reacție împreună cu rezistența de reacție vor stabili un vârf în răspunsul în frecvența al amplificatorului. Acest vârf îl stabilim la 1MHz:

$$f_p = \frac{1}{2\pi C_1 R_1} \quad (23)$$

Calculul capacitorului din circuitul de reacție va fi făcut astfel încât să asigure liniaritatea circuitului până la o frecvență de 1Mhz:

$$C_1 \leq \frac{1}{2\pi R_1 f_p} \leq \frac{1}{2\pi(53.6k\Omega)(1MHz)} \leq 2.97pF \rightarrow 2.7pF \quad (24)$$

Rețeaua de polarizare va fi calculată plecând de la cerința minimă 0.1V pentru semnalul de ieșire. Astfel, pentru $V_B = 100\text{mV}$, în situația în care curentul prin fotodiodă va fi 0, ieșirea nu va fi saturată la 0, ci se va menține la o valoare de 100mV:

$$V_B = V_{CC} \frac{R_3}{R_2 + R_3} \rightarrow 0.1 = 5 \frac{R_3}{R_2 + R_3} \rightarrow 0.02 = \frac{R_3}{R_2 + R_3} \rightarrow R_2 = 49R_3 \quad (25)$$

Alegând $R_2 = 13.7k\Omega$, obținem $R_3 = 280\Omega$

Condensatorul C2 este plasat în paralel cu rezistența R3 pentru a reduce influența zgomotului sursei de alimentare asupra semnalului de la ieșirea amplificatorului. Selectarea unei valori de 1μF pentru C2 produce o frecvență de tăiere de:

$$f_p = \frac{1}{2\pi C_2(R_2//R_3)} = \frac{1}{2\pi * 1\mu F * (13.7k\Omega // 280\Omega)} = 580.028Hz \quad (26)$$

Valoarea obținută este suficient de mare astfel încât să oprească eventualele perturbații care vin din sursa de alimentare să treacă către ieșirea amplificatorului.

Amplificatorul operațional ales, OPA320, atinge și, pe alocuri, depășește cerințele acestui detector. Componentele pasive folosite în realizarea practică vor fi cu o toleranță de 1%.

La realizare cablajului imprimat s-a ținut cont ca circuitele de alimentare să fie decuplate către traseul de masă și să nu apară bucle ce ar putea duce la apariția unor semnale parazite.

Întreg circuitul a fost introdus într-o cutie metalică prevăzută cu orificiu pentru fotodiodă și conectori pentru alimentarea cu o tensiune de 5 V curent continuu și ieșirea de semnal.

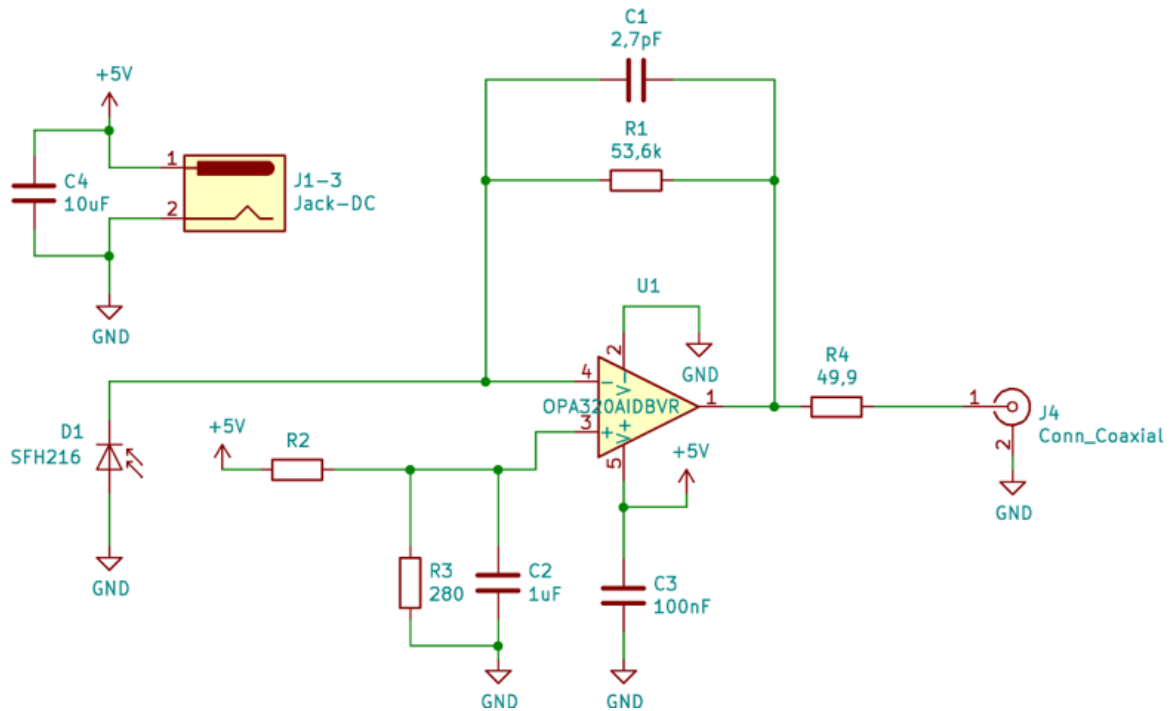


Figura 15: Schema electronică a detectorului optic

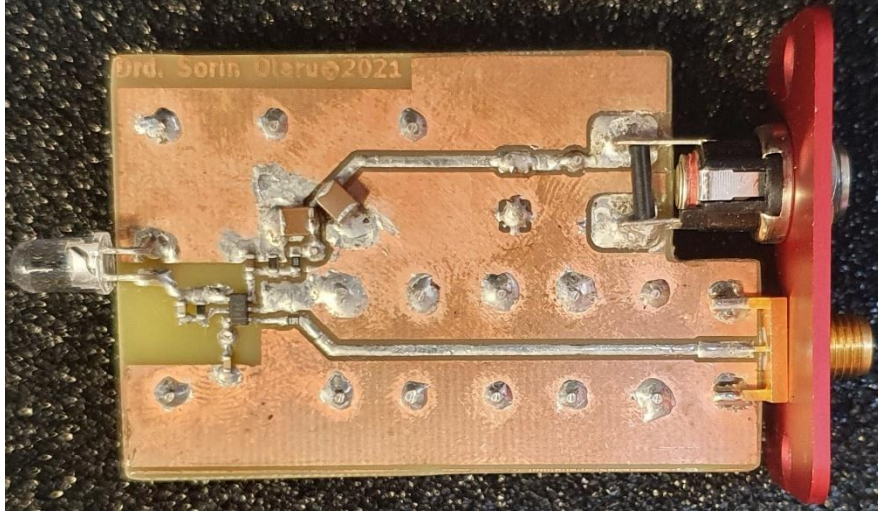


Figura 16: Circuitul imprimat al detectorului optic

7. Măsuratori de amplificare și liniaritate

Măsurătorile de laborator au fost realizate folosind următoarele echipamente:

- Osciloscop Teledine LeCroy cu banda de frecvență de 400 MHz.
- Generator de semnal Hameg 10 MHz.
- Sonde de curent și tensiune LeCroy;
- Power supply Rhode & Schwartz;
- LED HLMP-NG07 frecvență ridicată – pentru stimularea detectorului optic.

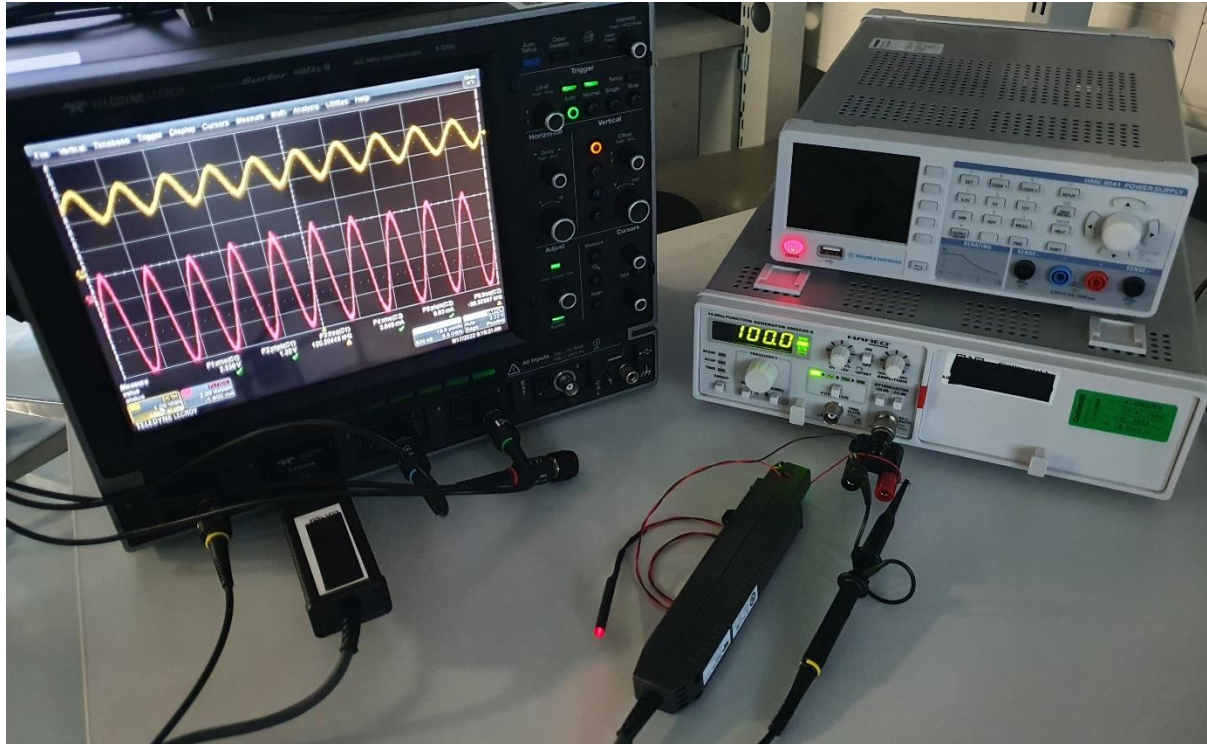


Figura 18: Echipamentul de măsură folosit pentru măsurătorile de liniaritate

Tensiunea de alimentare folosită pentru alimentarea emițătorului cu LED și curentul prin acesta au fost monitorizate și păstrate constante pe toată durata testelor.

Măsurătorile au fost realizate pentru valori ale frecvenței începând cu 50 Hz și până la 5 MHz. Majoritatea măsurătorilor au fost făcute în intervalul de interes 50 Hz – 100 kHz.

În imaginile de mai jos (figurile 19 – 22) se pot vedea capturi de osciloscop pentru câteva dintre măsurători. În tabel (figura 23) avem valorile curentului prin LED și valoarea tensiunii de ieșire din detectorul foto. Graficul prezintă evoluția semnalului de ieșire în funcție de frecvență. Se poate vedea și evoluția curentului prin diode emițătoare, tot corelat cu modificarea frecvenței.

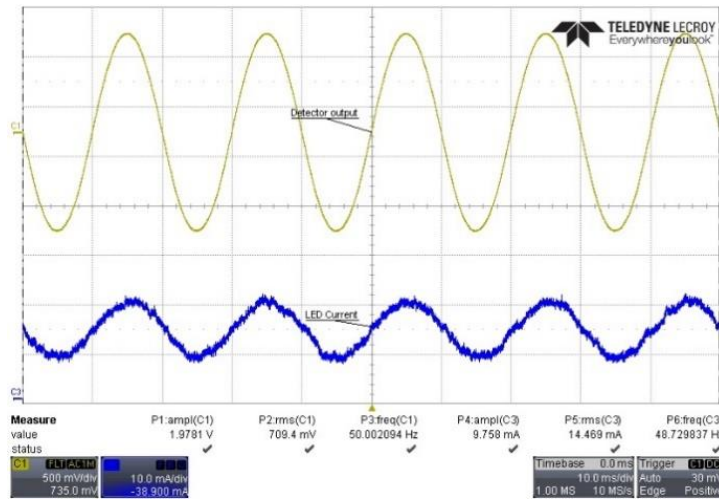


Figura 19: Tensiunea de ieșire în funcție de intensitatea semnalului de intrare, $f = 50$ Hz

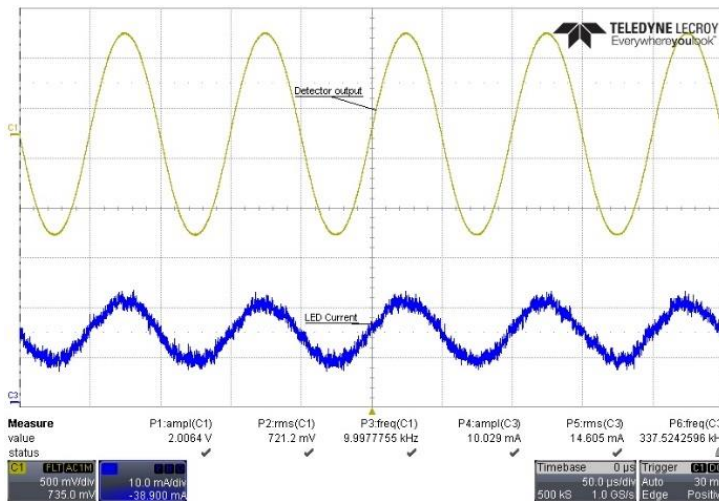


Figura 20: Tensiunea de ieșire în funcție de intensitatea semnalului de intrare, $f = 10$ kHz

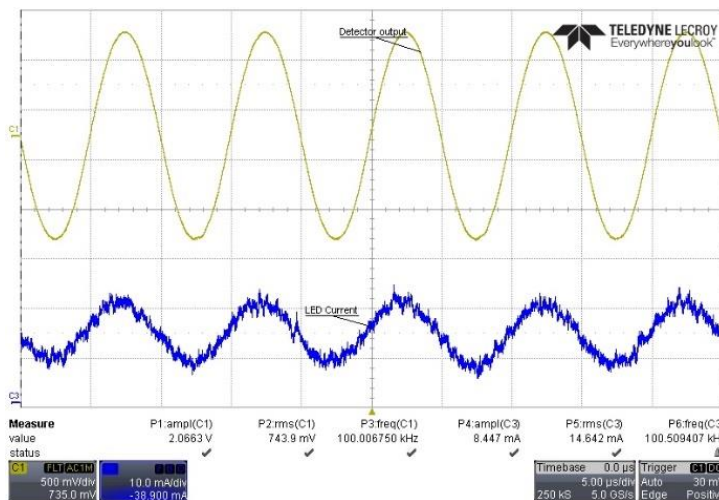


Figura 21: Tensiunea de ieșire în funcție de intensitatea semnalului de intrare, $f = 100$ kHz

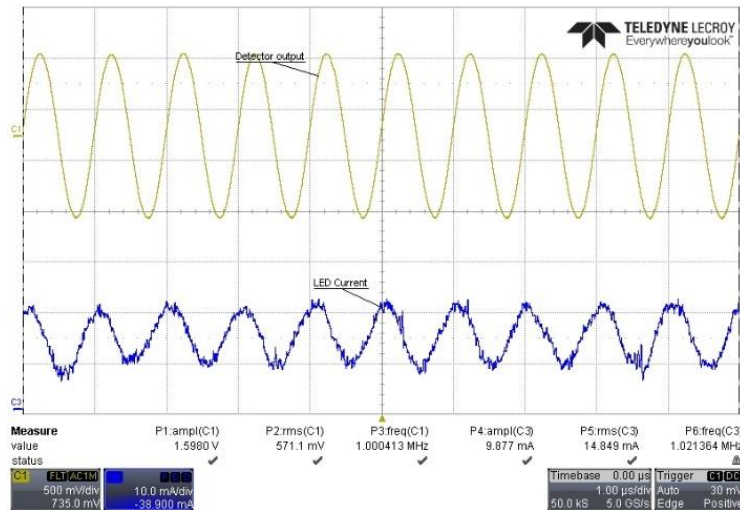


Figura 22: Tensiunea de ieșire în funcție de intensitatea semnalului de intrare, $f = 1$ MHz

Frequency [kHz]	LED current [mA RMS]	Output voltage [mV RMS]
0.05	14.4	709.4
0.1	14.7	712.1
0.5	14.4	716.9
1	14.7	719.8
5	15	718.8
10	14.6	721.2
20	14.9	725.6
30	14.9	729.5
40	15	731.2
50	14.8	731.6
60	14.2	739.7
70	16	744.5
80	14.4	746.2
90	15.4	747.1
100	14.6	743.9
1000	14.8	571.1
1500	15.5	446.3
2000	15.3	339.9
3000	15.1	198.3
4000	15.5	117
5000	14.9	74.8

Figura 23: Evoluția curentului prin LED și valoarea tensiunii la ieșirea din detectorului foto

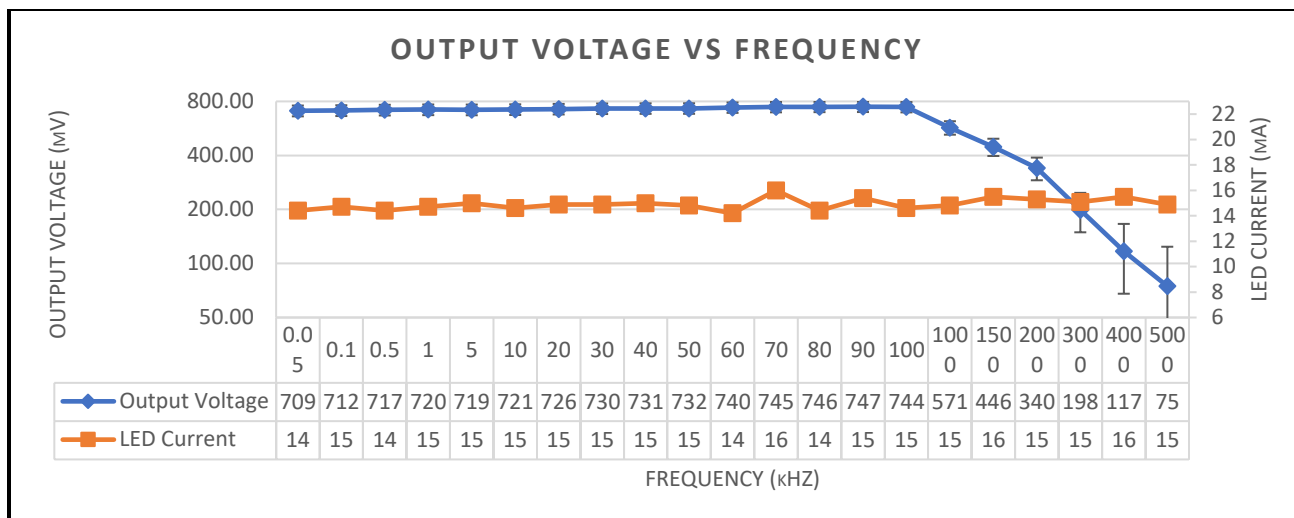


Figura 24: Tensiunea de ieșire în funcție de frecvență (stimulare constantă la intrare):

Circuitul a fost de asemenea simulat pentru intervalul 10Hz – 5 MHz folosind aplicația TINA. Schema echivalentă folosită în simulator este prezentată în figura 25. În locul fotodiodei a fost injectat un semnal cu amplitudine constantă și frecvență variabilă în domeniul specificat pentru simulare (figurile 26).

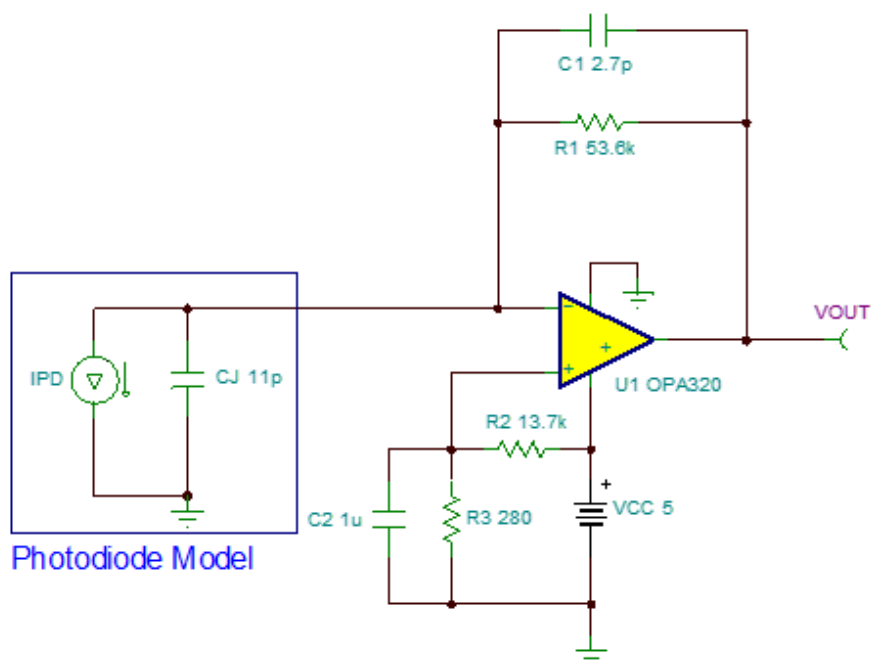


Figura 25: Schema echivalenta simulată

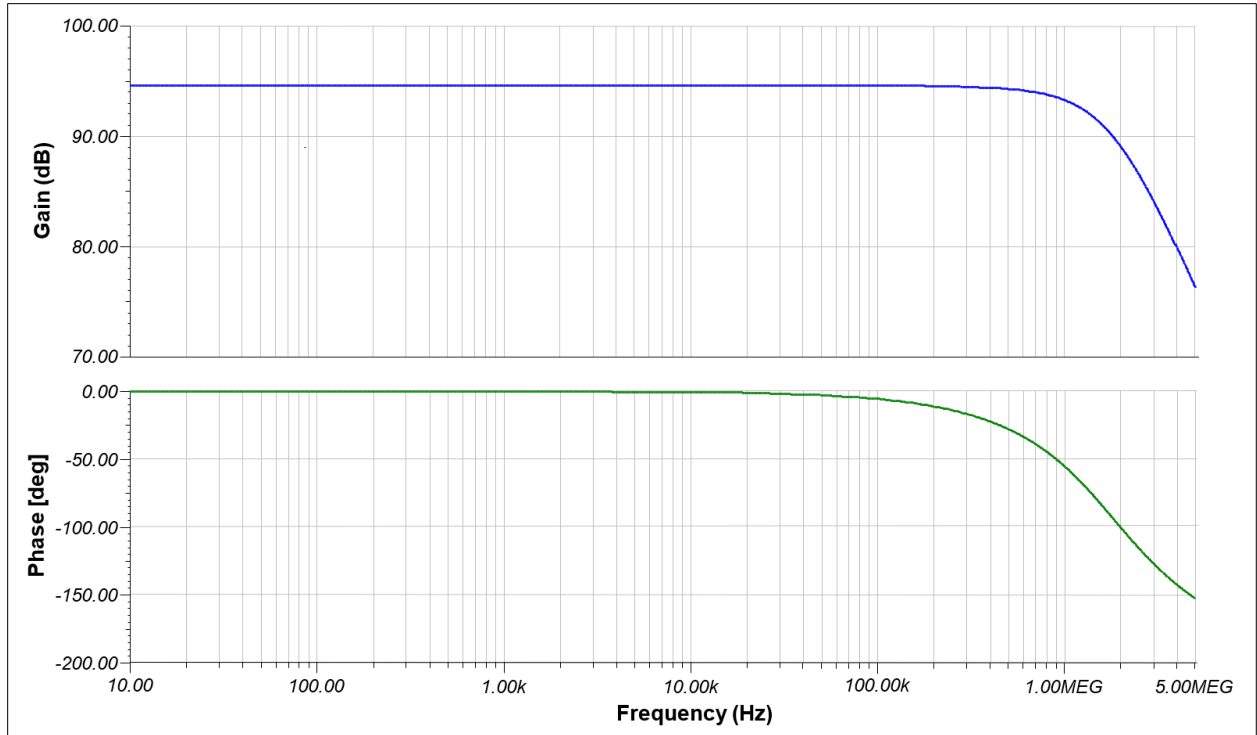


Figura 26: Diagrama Bode 10Hz – 5 MHz:

8. Măsurători de particule utilizând metoda filtrării cu filtre în trepte

Ca și prim pas al procesului de fabricație a modulelor electronice, avem curățarea de particule a carcaselor metalice folosite pentru anumite categorii de unități electronice de procesare.

Acest pas este necesar pentru a preîntâmpina posibilitatea de contaminare a plăcuțelor electronice cu particule conductive. De asemenea, ca și parte a procesului de îmbunătățire continuă a produselor și eficientizare a costurilor, este necesar să aflăm densitatea de particule și distribuția pe categorii de dimensiuni a acestora. Datele obținute vor fi folosite pentru eficientizarea procesului de curățare și îmbunătățirea procesului de producție a carcaselor metalice.

Analiza a fost făcută solventului folosit de instalațiile de spălare a carcaselor metalice. Acesta a fost procesat printr-o serie de membrane cu dimensiuni ale orificiilor de trecere de diferite valori. Analiza a fost efectuată folosind o instalație de filtrare și o nișă chimică (figura 27).

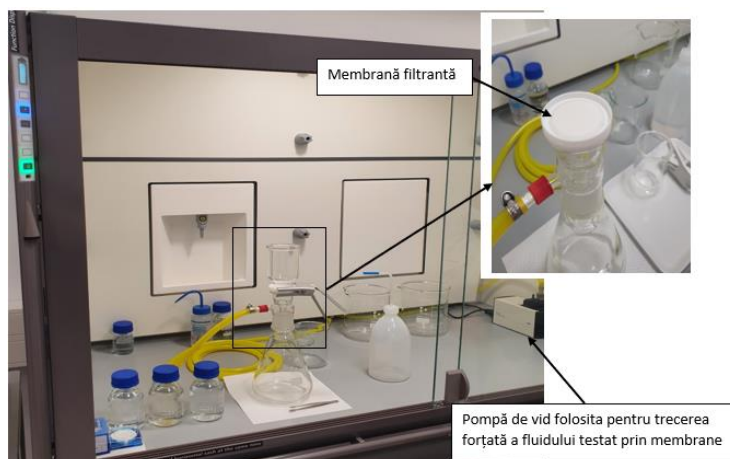


Figura 27: Echipamentul de laborator folosit pentru măsuratori

Am folosit membrane cu următoarele dimensiuni de trecere: 15 μm , 5 μm , 1 μm , 0.8 μm . Diametrul membranelor filtrante este de 47 mm și suprafața utilă de filtrare are diametrul de 45 mm.

Pașii din cadrul acestei analize au fost următorii:

- prelevarea probei de măsurat. Din cantitatea de solvent folosit se prelevează o cantitate de 1000 ml.

- curățarea echipamentului – cu un filtru de 0.8 μm montat în zona de reținere particule, se curăță instalația folosind solventul de curățare, până când filtrul nu mai reține nicio particulă. În prima fază, evaluarea a fost făcută prin observație directă și apoi prin examinare la microscop.

- etalonarea sistemului de măsurare – folosim o membrana de 0.8 μm și o cantitate de 250 ml de solvent pur, identic cu cel folosit în instalația de spălare a pieselor. Cantitatea de fluid se

trece prin instalația de filtrare și membrana se pastrează ca etalon pentru confirmarea gradului de curățenie a instalației.

- se montează membrana cu orificiile de trecere de 15μm și se trece o cantitate de 250 ml din proba de măsurat. Fluidul rezultat după trecerea prin filtru va constitui proba pentru pasul următor.

- se montează membrana cu orificiile de trecere de 5μm și se trece o cantitate de 250 ml din proba de măsurat. Fluidul rezultat după trecerea prin filtru va constitui proba pentru pasul următor.

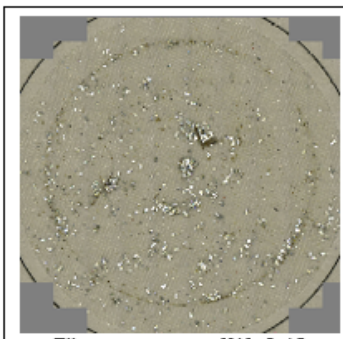
- se montează membrana cu orificiile de trecere de 1μm și se trece o cantitate de 250 ml din proba de măsurat. Fluidul rezultat după trecerea prin filtru va constitui proba pentru pasul următor.

- se montează membrana cu orificiile de trecere de 0.8μm și se trece o cantitate de 250 ml din proba de măsurat. Fluidul rezultat după trecerea prin filtru va constitui proba pentru pasul următor.

- următorii pași constau în uscarea membranelor timp de 20 min într-un cuptor cu temperatura setată la 100°C și apoi răcirea și dezumidificarea într-o incintă cu atmosfera controlată timp de 2 ore. Temperatura este setată la 21°C și umiditatea la 33% RH.

După încheierea tuturor procedurilor de pregătire a membranelor, urmează scanarea acestora folosind un microscop digital și interpretarea datelor.

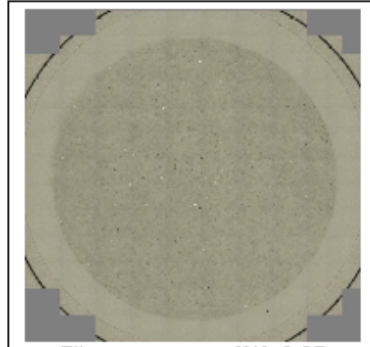
General information			
Analyse Operator:	Sorin Olaru	Extraction Operator:	Sorin Olaru
Product Specifications:	TST N 002 02.45-001 Cleanliness-Inspection ECU	Inspection (Procedure):	ISO16232
Test object			
Part designation:	NA	Component size:	250 cm ³ per part
Article code:	Downclean solvent	Amount of parts on filter:	1
Sample No:	1	Supplier:	ALL
Extraction			
Extraction method:	Filtration	Extraction liquid:	HAKU 1025-810-1
Amount extraction liquid [ml]:	250	Filter type:	Nylonmembrane 15 μm
Microscopic analysis			
Scale:	5.9 μm/PxI	Evaluated diameter [mm]:	42.0
Evaluation according to ISO 16232 / VDA 19.1			
	Length [μm]	Width [μm]	
Largest metallic shiny particle	3737	2724	
Second largest metallic shiny particle	3020	1475	
Largest non-metallic shiny particle	1958	393	
Second largest non-metallic shiny particle	1934	1297	
Widest metallic shiny particles	3737	2724	
Second widest metallic shiny particles	2726	1765	
Widest non-metallic shiny particles	1934	1297	
Second widest non-metallic shiny particles	1599	508	
Longest stretched fiber	11208	76	
Second longest stretched fiber	1778	33	
Inspection result:			



Filter occupancy [%]: 8.12

Figura 28: Filtrul de 15 μm – Nylonmembrane 15 μm

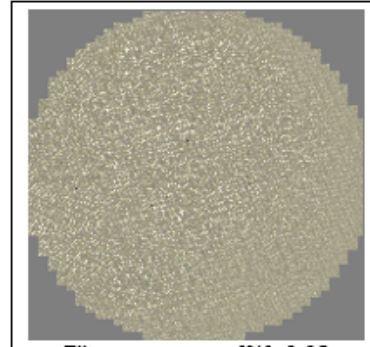
General information			
Analyse Operator:	Sorin Olaru	Extraction Operator:	Sorin Olaru
Product Specifications:	TST N 002 02.45-001 Cleanliness-Inspection ECU	Inspection (Procedure):	ISO16232
Test object			
Part designation:	NA	Component size:	250 cm ³ per part
Article code:	Downclean solvent	Amount of parts on filter:	1
Sample No:	1	Supplier:	ALL
Extraction			
Extraction method:	Filtration	Extraction liquid:	HAKU 1025-810-1
Amount extraction liquid [ml]:	250	Filter type:	Multilayer Pall 5 µm
Microscopic analysis			
Scale:	5.9 µm/Pxl	Evaluated diameter [mm]:	42.0
Evaluation according to ISO 16232 / VDA 19.1			
	Length [µm]	Width [µm]	
Largest metallic shiny particle	465	193	
Second largest metallic shiny particle	87	17	
Largest non-metallic shiny particle	144	21	
Second largest non-metallic shiny particle	141	34	
Widest metallic shiny particles	465	193	
Second widest metallic shiny particles	53	37	
Widest non-metallic shiny particles	92	67	
Second widest non-metallic shiny particles	55	48	
Longest stretched fiber	1590	17	
Second longest stretched fiber	818	26	
Inspection result:			



Filter occupancy [%]: 0.27

Figura 29: Filtrul de 5 µm – Multilayer Pall 5 µm

General information			
Analyse Operator:	Sorin Olaru	Extraction Operator:	Sorin Olaru
Product Specifications:	TST N 002 02.45-001 Cleanliness-Inspection ECU	Inspection (Procedure):	ISO16232
Test object			
Part designation:	NA	Component size:	250 cm ³ per part
Article code:	Downclean solvent	Amount of parts on filter:	1
Sample No:	1	Supplier:	ALL
Extraction			
Extraction method:	Filtration	Extraction liquid:	HAKU 1025-810-1
Amount extraction liquid [ml]:	250	Filter type:	Nylonmembrane 1µm
Microscopic analysis			
Scale:	1.5 µm/Pxl	Evaluated diameter [mm]:	40.0
Evaluation according to ISO 16232 / VDA 19.1			
	Length [µm]	Width [µm]	
Largest metallic shiny particle	96	11	
Second largest metallic shiny particle	53	23	
Largest non-metallic shiny particle	163	18	
Second largest non-metallic shiny particle	99	15	
Widest metallic shiny particles	53	23	
Second widest metallic shiny particles	31	23	
Widest non-metallic shiny particles	67	46	
Second widest non-metallic shiny particles	31	28	
Longest stretched fiber	3587	33	
Second longest stretched fiber	1073	23	
Inspection result:			



Filter occupancy [%]: 0.02

Figura 30: Filtrul de 1 µm – Nylonmembrane 1µm

General information			
Analyse Operator:	Sorin Olaru	Extraction Operator:	Sorin Olaru
Product Specifications:	TST N 002 02.45-001 Cleanliness-Inspection ECU	Inspection (Procedure):	ISO16232
Test object			
Part designation:	NA	Component size:	250 cm ³ per part
Article code:	Downclean solvent	Amount of parts on filter:	1
Sample No:	1	Supplier:	ALL
Extraction			
Extraction method:	Filtration	Extraction liquid:	HAKU 1025-810-1
Amount extraction liquid [ml]:	250	Filter type:	Cellulose membrane 0.8µm
Microscopic analysis			
Scale:	1.5 µm/Pxl	Evaluated diameter [mm]:	40.0
Evaluation according to ISO 16232 / VDA 19.1			
	Length [µm]	Width [µm]	
Largest metallic shiny particle	70	14	
Second largest metallic shiny particle	51	26	
Largest non-metallic shiny particle	176	19	
Second largest non-metallic shiny particle	160	31	
Widest metallic shiny particles	39	28	
Second widest metallic shiny particles	33	28	
Widest non-metallic shiny particles	53	43	
Second widest non-metallic shiny particles	130	42	
Longest stretched fiber	573	8	
Second longest stretched fiber	523	28	
Inspection result:			

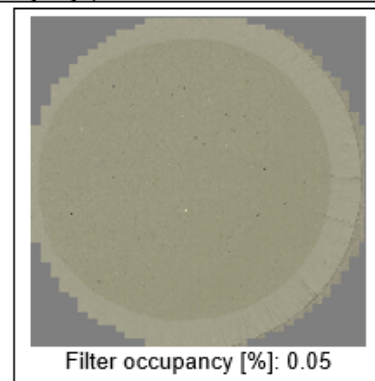


Figura 31: Filtrul de 0.8 µm – Cellulose membrane 0.8µm

Pentru a analiza particulele care se gasesc in solutia de curatare a pieselor a fost folosita metoda filtrarii in trepte. Particulele identificate au fost in intervalul de la cateva zeci de µm pana la mii de µm, ca si volum hidrodinamic echivalent.

Metoda este suficienta pentru profilarea particulelor aflate in aceasta zona de dimensiuni, dar ineficienta pentru particule de cativa µm sau de dimensiuni nanometrice.

De asemenea procedura este una de durata, atat pentru faza de rulare a testelor cat si pentru cea de masuratori si interpretare a datelor.

9. Măsurarea dimensiunii particulelor din aer (fum și aerosoli) folosind tehnica DLS

Detectarea, măsurarea și analiza particulelor în suspensie în aer este de mare importanță în domeniul precum monitorizarea mediului, sănătatea, poluarea, motoarele cu combustie, industria auto, detectarea incendiilor, meteorologia și multe altele. Particulele în suspensie în aer se mai numesc și aerosoli sau particule în suspensie în aer.

Dimensiunea particulelor în suspensie în aer este de până la 100 μm . Particulele mai mari nu sunt suspendate, iar viteza de cădere a acestora este de obicei mai mare de 1 m/s.

Există mai multe metode și senzori pentru analizarea particulelor suspendate în aer. Metodele mecanice constau în colectarea mecanică a particulelor în suspensie din aer. Acest lucru se poate face fie cu ajutorul unor filtre, fie cu ajutorul unei centrifuge. În cazul în care se folosesc filtre, un ventilator forțează aerul să treacă printr-un filtru care colectează particulele din aer. Particulele atașate de filtru sunt examinate cu ajutorul unui microscop și se obțin informații foarte detaliate despre particule. Această metodă este simplă și directă dar, în același timp, laborioasă și consumatoare de timp. O metodă mecanică mai rapidă și simplificată constă în utilizarea filtrelor selective cu găuri de dimensiuni descrescătoare. O versiune a acestei metode este metoda gravimetrică: Se cântărește un filtru curat, apoi se filtrează prin el o cantitate mare de aer cu particule. După filtrarea volumului mare de aer, filtrul se cântărește din nou. Diferența de masă împărțită la volumul de aer filtrat reprezintă concentrația de masă a particulelor.

O altă metodă de colectare mecanică a particulelor în suspensie este utilizarea unei centrifuge. Forța aplicată unei particule în interiorul unei centrifuge este de mii de ori mai mare decât greutatea sa în condiții de gravitație normală. De exemplu, o particulă de 20 μm cade cu 1 cm/s în aer cu o gravitație normală de 1g. Aceași particulă va avea o viteză de 32cm/s într-o centrifugă cu 1000g sau de 1m/s într-o centrifugă mare cu 10000g. Particulele mici care nu se depun în condiții de gravitație normală pot fi separate într-o centrifugă. Apoi, particulele atașate de circumferința centrifugei pot fi analizate cu ajutorul unui microscop.

Metodele mecanice sunt precise și exacte, dar sunt limitate la măsurători de laborator. Ele nu sunt potrivite pentru analize automate sau pentru măsurători de volum mare sau pentru monitorizarea continuă a aerului.

O metodă diferită constă în ionizarea particulelor suspendate în aer. La mijlocul secolului trecut a apărut primul senzor de fum cu un radioizotop și o cameră de ionizare. Un astfel de senzor include o cantitate foarte mică (0,3 μg) de Americiu 241 care ionizează moleculele de aer din interiorul camerei de ionizare. Americiul 241 este preferat deoarece radiația sa este de 1% gamma și 99% alfa, care are o putere de ionizare ridicată și, de asemenea, poate fi ușor ecranată. Se aplică o tensiune între doi electrozi din cameră și se monitorizează curentul dintre electrozi. Dacă particule de fum se află în interiorul camerei, ionii vor adera la acestea, iar curentul dintre electrozi se va modifica. Astfel, fumul poate fi detectat. Astfel de senzori nu sunt foarte fiabili și sunt din ce în ce mai puțin utilizați. Uneori sunt folosiți împreună cu alte tipuri de senzori, mai ales pentru că senzorii cu ionizare sunt mai sensibili pentru particule de dimensiuni mici, spre deosebire de

senzorii optici care sunt sensibili pentru particule mari. Ionizarea moleculelor de aer se poate face prin descărcare Corona în locul radioactivității.

Semnalul generat de un senzor de fum cu ionizare depinde atât de mărimea cât și de densitatea particulelor, prin urmare, niciuna dintre ele nu poate fi măsurată. Dimensiunea ar putea fi măsurată dacă densitatea particulelor este cunoscută și după calibrarea cu particule de dimensiuni cunoscute. Dar aceste condiții nu pot fi realizate pentru un senzor comercial.

Senzorii optici sunt cei mai utilizați pentru detectarea și analizarea particulelor din aer. O sursă de lumină iluminează un volum de aer. Particulele din interiorul volumului luminat împrăștie lumina. Un senzor de lumină măsoară fie lumina transmisă, fie lumina împrăștiată, iar semnalul electric generat este amplificat și analizat pentru a obține informații despre particule.

Senzorii care numără particule au o sursă de lumină (LED sau laser) și o lentilă care focalizează fasciculul de lumină în funcție de dimensiunea unei particule. Un flux de aer subțire cu particule circulă între sursa de lumină și un fotodetector, în regiunea în care lumina este focalizată. Fiecare particulă care trece între sursa de lumină și fotodetector va produce un impuls în semnalul de la fotodetector. Impulsurile sunt numărate și se poate calcula densitatea particulelor. Unele detectoare au componente electronice și software suplimentare pentru a analiza fiecare impuls și pentru a estima dimensiunea fiecărei particule, dar precizia este foarte mică și nu pot distinge decât între praf și fum.

Senzorii optici de fum sunt instalați în majoritatea clădirilor publice și în unele case. Un LED și o fotodiodă sunt plasate în interiorul unei camere optice. Acestea sunt dispuse astfel încât nici lumina directă, nici cea reflectată de la LED să nu poată ajunge pe fotodetector. Particulele suspendate în aer care intră în cameră împrăștie lumina și o anumită cantitate de lumină împrăștiată este detectată de fotodiodă.

Senzorii cu lumină difuză sunt ieftini, mici și fiabili. Aceștia sunt utilizați pentru detectarea fumului sau a prafului, dar nu pot măsura parametrii particulelor. Nivelul semnalului generat de fotodetector este foarte dependent de densitatea, dimensiunea, forma, culoarea particulelor, prin urmare niciunul dintre acești parametri nu poate fi măsurat separat.

Nefelometrele sunt utilizate pentru măsurarea precisă a concentrației de particule suspendate într-un fluid. Acestea sunt, în principiu, senzori optici cu lumină împrăștiată la un unghi de 90° . Deși sunt scumpe și sensibile, nu pot determina direct concentrația de particule. După cum s-a menționat anterior, lumina împrăștiată depinde de concentrația, dimensiunea, forma și culoarea particulelor. Dimensiunea, forma și culoarea trebuie să fie cunoscute în prealabil pentru a măsura concentrația. Un nefelometru trebuie calibrat pentru o particulă cunoscută înainte de a măsura concentrația în atmosferă.

Cele mai avansate nefelometre pot măsura distribuția dimensională a particulelor. Acest obiectiv poate fi atins prin metoda SLS (Static Light Scattering). Nefelometrele fabricate de Air Photon sau TSI măsoară lumina împrăștiată pentru trei lungimi de undă și pentru unghiuri de împrăștiere de la 7° la 170° . Datele obținute de la trei fotomultiplicatoare (pentru trei lungimi de undă) sunt prelucrate pentru a obține distribuția dimensională și densitatea particulelor. Aceste

instrumente sunt costisitoare, grele (de ordinul kilogramelor) și includ multe piese mobile și componente optice sensibile.

Senzorii optici cu extincție măsoară intensitatea luminii directe de la un LED sau de la un laser. Atunci când între sursa de lumină și detector se află particule, intensitatea luminii pe fotodetector este mai mică. Majoritatea senzorilor au o cameră optică, iar distanța dintre sursa de lumină și fotodetector este de câțiva centimetri. Alternativ, distanța este de câțiva metri. În acest caz, un fascicul laser vizează un fotodetector care se află la câțiva metri distanță. Astfel, zona monitorizată este mult mai mare, dar detecțiile false pot apărea mai des.

Metoda DLS (Dynamic Light Scattering) este utilizată deja de multa vreme (cca 60 de ani) pentru măsurarea dimensiunilor particulelor suspendate în lichid. Metoda DLS are nevoie de catevai componente de bază: un fotodetector și o sursă de lumină care trebuie să fie monocromatică și coerentă (deci un laser), un sistem de achiziție a datelor și un sistem de calcul. Parametrul de lumină măsurat de DLS este frecvența luminii împrăștiată, în timp ce toate celelalte metode au nevoie de intensitatea luminii împrăștiată. Lumina monocromatică împrăștiată de particule creează o imagine de interferență pe fotodetector. Intensitatea luminii pe fotodetector este rezultatul fazelor aleatoare ale luminii provenite de la particulele iluminate. Dar particulele se deplasează continuu datorită mișcării browniene, prin urmare, faza și intensitatea luminii pe fotodetector sunt variabile. Viteza particulelor în mișcarea browniană depinde de mărimea particulelor. Frecvența semnalului generat de fotodetector este procesată de un computer și se poate calcula dimensiunea particulelor.

Prezentare generală a procedurii de prelucrare a datelor DLS

Procedura DLS utilizează un fascicul de lumină coerentă focalizat asupra particulelor suspendate într-un solvent, de obicei un solvent lichid. Lumina împrăștiată de particule este, de asemenea, coerentă, prin urmare, se produce o imagine de interferență, iar intensitatea de interferență a luminii poate fi măsurată de un detector și înregistrată cu ajutorul unui sistem de achiziție de date DAS (digital acquisition system). Datele înregistrate se numesc serii de timp în DLS și sunt procesate într-un mod destul de simplu pentru a obține diametrul mediu al particulelor suspendate. Există mai multe abordări, fiecare bazată pe anumite aproximări și ipoteze, care pot conduce la calcularea distribuției dimensionale a particulelor, cum ar fi algoritmiul CONTIN sau Maximum Entropy (așa cum a mai fost descris în această lucrare).

În continuare este prezentată metoda de evaluare a dimensiunii particulelor aflate în suspensie în aer (aerosoli) folosind DLS. DLS este o procedură simplă care poate fi utilizată pentru a procesa seriile temporale generate de particulele din aer, procedură care poate produce dimensiunea medie a nano și microparticulelor, fiind astfel un senzor avansat și, în același timp, un dispozitiv simplu, cu costuri reduse.

O schemă a instalației DLS de bază este prezentată în figura 32. Sursa de lumină, care trebuie să fie coerentă, poate fi fie un laser He-Ne, fie o diodă laser. Lungimea de undă tipică pentru aceste surse de lumină este de 633 nm. Unghiul de împrăștiere θ este variabil, după cum se va explica în continuare. Deplasarea laterală poate fi ajustată pentru a avea unghiul de dispersie adecvat. Eșantioanele constau în micro și nanoparticule suspendate în aer. Distanța D dintre

eșantion și detector poate fi ajustată astfel încât dimensiunea medie a speckle-ului să corespundă cu dimensiunea detectorului (cât mai mult posibil).

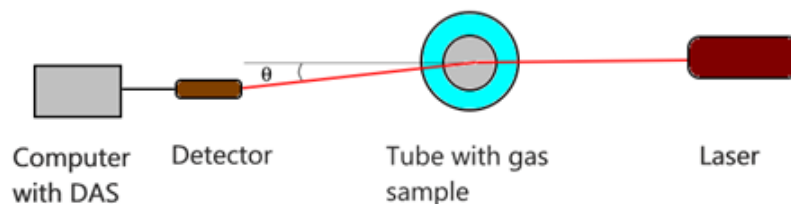


Figura 32: Configurația experimentală folosită pentru măsurători

Seriile temporale DLS constau în valori înregistrate de DAS cu o anumită frecvență de eșantionare f . Aceasta înseamnă că intensitatea luminii este înregistrată la intervale de timp $\Delta t = 1/f$. După cum se menționează în, lățimea autocorelației seriei temporale a intensității este proporțională cu coeficientul de difuzie, care depinde de diametrul centrelor de difuzie (SC în continuare).

Spectrul de frecvență (FS -frequency spectrum) este legat de autocorelația unui proces, așa cum a demonstrat teorema Khinchin-Kolmogorov. O versiune alternativă este descrisă în continuare.

FS poate fi descris analitic cu ajutorul liniei lorentziene $S(f)$:

$$S(f) = a_0 \frac{a_1}{(2\pi f)^2 + a_1^2} \quad (27)$$

Doi parametri, a_0 și a_1 , sunt incluși în linia lorentziană $S(f)$. Valorile parametrilor din ecuația (27) trebuie să fie determinate astfel încât linia lorentziană $S(f)$ să descrie cel mai bine FS calculat cu seriile de timp înregistrate. Parametrii pot fi determinați utilizând o procedură de minimizare. Apoi, raza poate fi calculată cu ajutorul ecuațiilor (28) și (29):

$$R = \frac{2k_B T q^2}{6\pi\eta a_1} \quad (28)$$

unde q este modulul vectorului de împrăștiere:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (29)$$

În ecuațiile (28) și (29) R este raza medie a particulelor în suspensie, k_B este constanta lui Boltzmann, T este temperatura absolută a solventului, η este vâscozitatea dinamică a solventului, n este indicele de refracție al solventului, λ este lungimea de undă a fasciculului laser, iar θ este unghiul de înregistrare.

Ecuația (27) descrie forma FS a seriei temporale DLS a particulelor într-un solvent cu un anumit unghi de dispersie la o anumită temperatură. Pentru a trasa forma așteptată a FS ideal, a_1 poate fi calculată prin revenirea la ecuația (28).

În cazul în care centrii de împrăștiere (SC – scattering centers) sunt suspendați în apă, parametrii sunt: temperatura = 20°C, $n = 1,33$ și $\eta = 1,02 \cdot 10^{-3}$ daP. Dacă particulele sunt suspendate

în aer la 100°C, parametrii sunt cu aproximativ două ordine de mărime mai mici: $n=1$ și $\eta=2,1704 \cdot 10^{-05}$ daP. Acest lucru afectează parametrul a_1 pentru aceeași rază a particulelor. Ecuația (28) arată că, pentru aceeași rază R , a_1 este invers proporțională cu η , prin urmare, o scădere a lui η va crește în mod corespunzător parametrul a_1 , astfel încât punctul de rotație (frecvența) în graficul FS în funcție de frecvență, ca în figurile 33 și 34, va fi deplasat spre frecvențe mai mari. Pentru o procesare reușită a unei astfel de serii de timp DLS, sunt necesare rate de eșantionare mai mari pentru achiziția de date, prin urmare, echipamente mai scumpe pentru detectarea luminii și achiziția de date, ieșind astfel din sfera de aplicare a dispozitivului vizat, care este un senzor cu costuri relativ reduse care utilizează echipamente electronice obișnuite, adică fabricate în serii mari. Astfel de echipamente sunt utilizate în dispozitivele audio pentru calculatoare personale: preamplificatoare audio și plăci de sunet, fie că este vorba de plăci interne sau de plăci de sunet USB externe.

Unghiul de dispersie tipic pentru majoritatea experimentelor DLS este de 90°, în principal pentru că, în ceea ce privește FS, platoul graficului logaritmico-logaritmico se întinde pe o gamă mai largă de frecvențe și, prin urmare, evaluarea punctului de rotație, deci a parametrului a_1 , este mai precisă. Spectrul de frecvență, simulat pentru diametrele menționate mai sus, este ilustrat în Fig. 33.

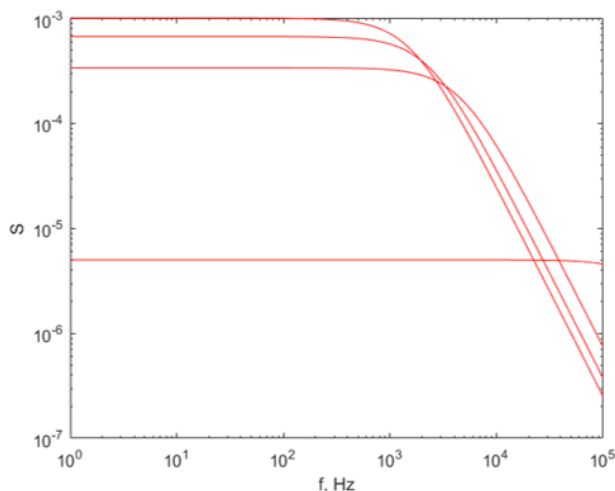


Figura 33: FS simulat pentru diametrele particulelor din set: 5, 338, 672 și 1000 nm la un unghi de împrăștiere de 90°, cu aer la 100°C ca solvent. Curba inferioară reprezintă FS pentru cel mai mic diametru, 5 nm, în timp ce curba superioară este pentru cel mai mare diametru, 1000 nm. Rata de eșantionare a fost de 200 ks/s.

Figura 33 arată că punctul de rotație (frecvență) din curba cea mai joasă, care corespunde diametrului SC de 5 nm, este dincolo de limita cea mai înaltă a intervalului de frecvență din grafic, prin urmare, metoda de ajustare prin metoda celor mai mici pătrate nu va identifica a_1 în ecuația (27). În consecință, raza corectă a nanoparticulelor de dimensiuni mai mici nu poate fi determinată cu ajutorul parametrilor menționați mai sus.

Graficele pentru unghiuri de împrăștiere mai mici din, cum ar fi 5°, sugerează că DLS este posibilă în aer, pentru frecvențe de eșantionare relativ scăzute de 100 ks/s. Deși această rată de

eșantionare poate părea mică, astfel de rate de eșantionare nu sunt ușor de realizat cu ajutorul unor dispozitive electronice relativ ieftine, așa cum au fost cele definite mai sus.

Dacă luăm în considerare clasa de electronice cu costuri reduse, avem în vedere rate de eșantionare de până la 44 ks/s. În plus, ne putem imagina utilizarea unei plăci de sunet pentru PC sau laptop, care este un DAS de calitate bună și cu costuri reduse. O rată de eșantionare de 44 ks/s este obișnuită pentru achiziționarea unui sunet de înaltă fidelitate cu o frecvență de până la 22 kHz. Plăcile de sunet obișnuite au un convertor analog-digital cu o rezoluție de până la 32 de biți. Cu toate acestea, plăcile de sunet trebuie utilizate cu o anumită precauție, cu condiția să nu existe o atenuare spectrală de la detector la intrare, deoarece uneori se aplică filtre în plăcile de sunet sau în calculatoare pentru înregistrarea sunetului.

Figura 34, descrie spectrul de frecvențe simulat pentru același set de diametre menționat anterior, presupunând aceeași rată de eșantionare de 200 ks/s, înregistrat la un unghi de împrăștiere de 10° .

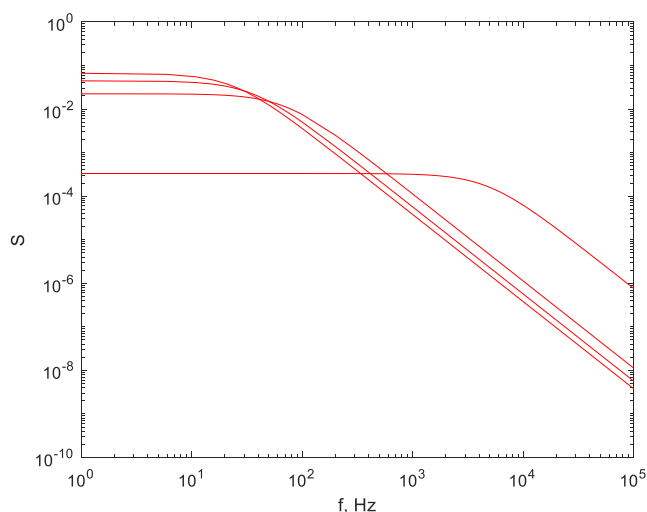


Figura 34: FS simulat pentru setul de diametre la un unghi de dispersie de 10° . Curba de jos reprezintă FS pentru cel mai mic diametru, 5 nm, în timp ce curba de sus este pentru cel mai mare diametru, 1000 nm. Rata de eșantionare a fost de 200 ks/s.

Dacă unghiul de împrăștiere este redus la 10° , observăm că ar putea fi posibilă o potrivire reușită a liniei lorentziene la FS calculat, găsind astfel a_1 și diametrul particulelor, deoarece punctul de rotație al liniei se află acum în intervalul de frecvență al spectrului calculat cu ajutorul algoritmului transformata Fourier rapidă (FFT), care este 0-22 kHz, dacă se utilizează o rată de eșantionare de 44 ks/s. În plus, punctele de rotație ale liniilor corespunzătoare diferitelor diametre ale particulelor sunt clar separate unele de altele în figura 34, astfel încât ajustarea prin metoda celor mai mici pătrate poate fi aplicată cu o precizie rezonabilă.

Configurația experimentală care a fost utilizată pentru înregistrarea seriilor de timp pentru DLS pentru particule în aer este ilustrată în figura 32. Sursa de lumină coerentă a fost un laser He-Ne cu lungimea de undă obișnuită de 633 nm. Unghiul de împrăștiere θ a fost ales să fie de 10° , așa cum s-a decis în timpul simulărilor FS. Detectorul a fost format dintr-o fotodiodă PIN SFH213

din siliciu și un amplificator de transimpedanță așa cum este descris în capitolul anterior. Achiziția și înregistrarea au fost efectuate cu ajutorul plăcii de sunet a unui PC la o rată de eșantionare de 44100 eșantioane/s. Amplitudinile au fost extrase ulterior, iar seriile temporale DLS au fost prelucrate prin procedura de prelucrare a datelor, așa cum este descrisă în continuare.

Vâscozitatea aerului depinde în mare măsură de temperatură, prin urmare, temperatura a fost măsurată cu ajutorul unui termometru digital, cu senzorul de temperatură în tubul transparent, chiar deasupra fasciculului laser. Coeficientul vâscozității dinamice η a fost calculat cu ajutorul corelației Sutherland, care exprimă dependența sa de temperatura absolută a unui gaz ideal, pe baza teoriei cinetice a gazelor ideale.

Seriile de timp au fost înregistrate timp de 30 s de fiecare dată. FS a fost calculată utilizând algoritmul Fast Fourier Transform (FFT) și au fost utilizate doar 220 = 1.048.576 de date, deoarece algoritmul FFT utilizează un număr de date de tipul $2n$. Dacă se furnizează mai multe date, funcția completează restul valorilor cu valori 0 pentru a se potrivi cu numărul $2(n+1)$, cu consecința directă de a indica o amplitudine mult mai mare pentru frecvențele foarte mici decât cea reală.

Un FS al uneia dintre seriile de timp DLS înregistrate este ilustrat în figura 36. Putem observa că punctul de răsturnare se află în interiorul intervalului de frecvență, iar acest fapt permite evaluarea a_1 și, ulterior, a diametrului particulelor. FS al seriei de timp înregistrate conține zgomot care este vizibil pe diagrame sub forma unor vârfuri în jurul unor frecvențe, cu amplitudini mult mai mari decât cele din restul spectrului. Prin urmare, este necesară filtrarea. După calcularea FS, s-a aplicat o procedură de filtrare, care a eliminat o lățime de bandă de 2,5 Hz centrată pe 50 Hz și armonicile superioare, deoarece 50 Hz este frecvența rețelei electrice și zgomotul cu această frecvență este prezent în toate înregistrările.

În plus, s-a aplicat și o normalizare a FS, lucru necesar pentru DLS pe particule suspendate în gaz. Intensitatea luminii împrăștiată depinde în mare măsură atât de densitatea numerică a particulelor, cât și de dimensiunea particulelor, prin intermediul parametrului de împrăștiere g , prin urmare, probe diferite vor produce FS cu amplitudini considerabil diferite. Pentru găsirea parametrilor a_0 și a_1 se utilizează o procedură de minimizare a celor mai mici pătrate, adică găsirea parametrilor liniei lorentziene care descrie cel mai bine FS calculată pe seriile de timp DLS. Procedura de ajustare se oprește, printre alte criterii, atunci când oricare dintre parametri se modifică cu mai puțin de o cantitate prestabilită. Ajustarea este mai precisă atunci când ambii parametri au valori comparabile sau cel puțin același ordin de mărime. Parametrul a_1 este cuprins între zeci și mii, prin urmare, normalizarea FS se realizează prin înmulțirea tuturor amplitudinilor dintr-un set în FS pentru ca înălțimea platoului să fie de ordinul de mărime de câteva mii.

După filtrarea spectrului FS și normalizarea acestuia, linia lorentziană a fost ajustată la spectru, a_0 și a_1 au fost determinate, urmate de calcularea razei particulelor folosind ecuația (28) și a diametrelor.

Calculul erorilor

În primul rând, trebuie să verificăm dacă fluidul care curge în jurul obiectului, SC în această lucrare, este în regim Stokes. Autocorelația unei serii de timp DLS, sau FS depinde de coeficientul de difuzie. Dacă fluidul care curge în jurul obiectului se află în regimul Stokes, rezistența este descrisă de ecuația Stokes, iar ecuația (28) este corectă. Numărul Knudsen descrie regimul de curgere a fluidului.

Mergând mai departe, presupunând că ecuația (28) este perfect exactă, putem obține eroarea relativă atunci când evaluăm raza R a particulei prin înlocuirea ecuației (29) în ecuația (28) și prin scrierea logaritmului lui R ca un prim pas, în ecuația (30).

$$R = \frac{16\pi k_B n^2}{\eta a_1 \lambda^2} T \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (30)$$

Dacă considerăm că toate constantele sunt grupate ca un singur factor, diferențialul acelui factor va fi nul. Dacă considerăm că mărimile pe care le-am măsurat și care, prin urmare, au fost surse de erori, au fost temperatura termodinamică T și unghiul de măsurare θ , logaritmul lui R este:

$$\ln(R) = \ln \frac{16\pi k_B n^2}{\eta a_1 \lambda^2} + \ln T + 2 \ln \left(\sin \frac{\theta}{2} \right) \quad (31)$$

Dacă diferențiem ecuația (31) și considerăm că dT și d θ sunt erorile experimentale în măsurarea acestor mărimi, în ipoteza celei mai nefavorabile situații în care se însumează erorile, obținem ecuația (32):

$$\varepsilon_R = \frac{\Delta R}{R} = 0 + \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{\tan \left(\frac{\theta}{2} \right)} \Delta \theta \quad (32)$$

Luând în considerare o eroare de 3K pentru temperatură, distanța dintre detector și tub și diametrul tubului transparent, am constatat că eroarea relativă a fost destul de mare, de până la 31%. Deși eroarea este destul de mare, aceasta este totuși în concordanță cu scopul de a descrie o procedură simplă de configurare și de prelucrare a datelor pentru un senzor. În figura 35 este prezentată o coloană care descrie eroarea la evaluarea diametrului particulelor cu ajutorul configurației noastre experimentale și a procedurii de prelucrare a datelor, împreună cu diametrele medii pentru probele utilizate pentru testarea procedurii.

Proba	a_1 [Hz]	Diametrul mediu [nm]	Δd [nm]	Kn
Fum de la hârtie care arde cu flacără	244.2	565	175	0.14
Fitulul unei lumânări de ceară, mocnind	1771.4	78	24	0.83
Nebulizator	410.0	336	104	0.19
Fum de la țigară	6166.0	22	7	3.0
Fum de la hârtie care arde mocnit	9393.1	15	5	4.39

Figura 35: Probele care au fost analizate, cu parametrul a_1 și diametrul mediu.

Rezultate

Mai multe materiale au fost aprinse cu diferite regimuri de flacără pentru a produce fum și particule și au fost utilizate ca țintă a fasciculului laser în configurația experimentală prezentată în figura 32. Probele care au produs particule sunt prezentate în figura 35.

Figura 36 ilustrează FS calculat pentru seria temporală DLS înregistrată pe fumul provenit din arderea hârtiei cu flacără ca sursă de particule, după filtrarea zgomotului de rețea și a armonicilor și după ajustarea liniei lorentziene la FS. Observăm că au fost eliminate frecvențele de zgomot de 50Hz. Linia roșie, continuă, reprezintă linia Lorentziană, ecuația (27), trasată cu parametrii celei mai bune potriviri, unde a_1 a fost de 244,2Hz, corespunzând unui diametru mediu mai mare al particulelor din fum de 565nm.

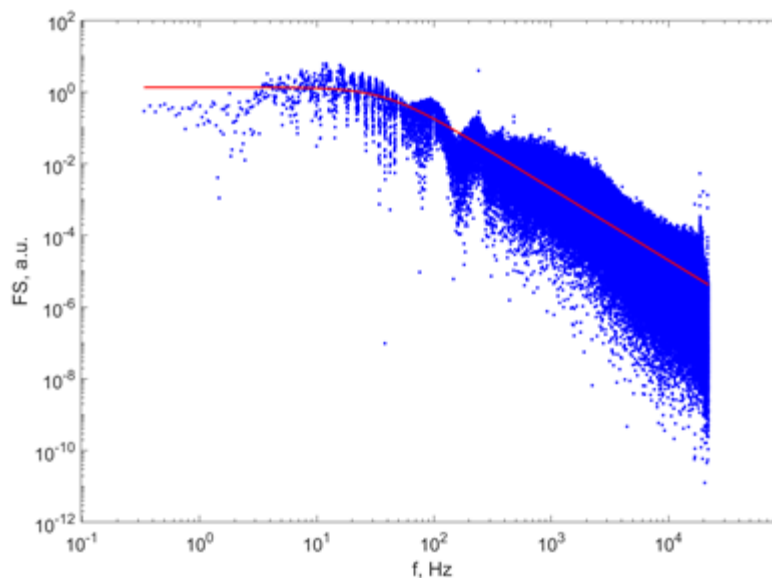


Figura 36: FS după filtrare (puncte albastre) și linia lorentziană (linia continuă) pentru particula din fumul provenit de la hârtia arsă cu flacără

Figura 36 arată, de asemenea, că linia se potrivește destul de bine cu FS calculat, confirmând că aproximarea de a avea particule monodispersate în eșantion este acceptabilă.

Figura 37 a ilustrat FS calculat pentru seria temporală DLS înregistrată pe fum de țigară, urmând aceeași procedură de procesare a datelor, după filtrarea zgomotului de rețea și a armonicilor și după ajustarea liniei lorentziene la FS. Linia roșie, continuă, reprezintă linia lorentziană, a fost trasată cu parametrii celei mai bune potriviri, care, pentru acest eșantion, a_1 a fost 6166,0Hz, ceea ce corespunde unui diametru mediu al particulelor din fumul de țigară de 22nm. Observăm că aproximația distribuției dimensionale monodispersate a particulelor este valabilă și pentru acest eșantion, deoarece linia se potrivește rezonabil de bine cu FS experimental.

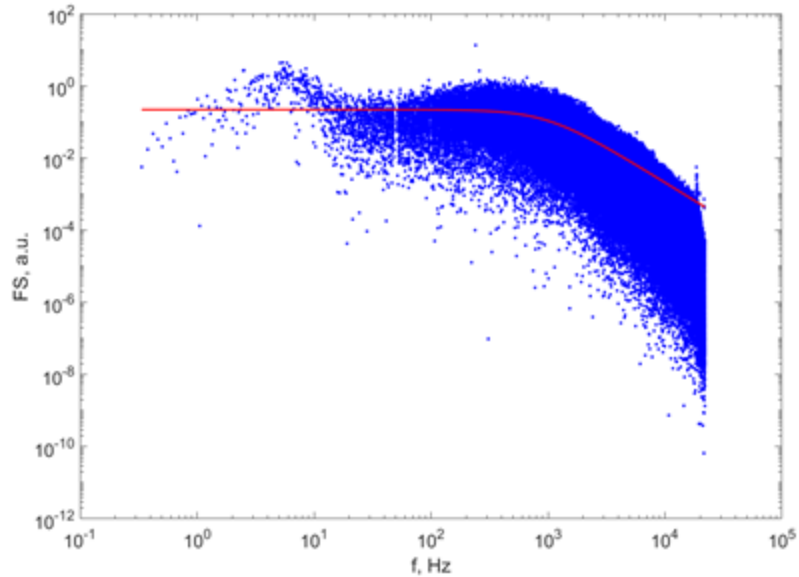


Figura 37: FS după filtrare (puncte albastre) și linia lorentziană (linia continuă) pentru particula din fumul de țigară.

Același aspect al FS și al liniei ajustate la acesta poate fi observat pe FS pentru seriile de timp DLS înregistrate pe particulele produse de un fitil de lumânare de ceară care arde, unde diametrul mediu a fost de 78nm, și pentru particulele produse de hârtie care arde, unde diametrul mediu calculat a fost de 15nm.

Până în prezent, probele care au fost analizate și prezentate indică faptul că seriile de timp DLS înregistrate pentru particule în aer ca solvent, cu o rată de achiziție a datelor relativ scăzută, pot fi procesate folosind aproximația că particulele au o distribuție dimensională monodispersă sau îngustă. Procedura trebuie să fie testată pe eșantioane cu o distribuție cunoscută a dimensiunilor particulelor mai largă și să se compare rezultatele cu distribuția reală a dimensiunilor. O astfel de sursă de particule în aer este un nebulizator care utilizează un mic compresor pentru a dispersa soluții medicale în particule de aerosoli. Figura 38 a ilustrat FS calculat pentru seriile temporale DLS înregistrate pe picături de apă în aerosoli folosite ca eșantion, urmând aceeași procedură de prelucrare a datelor. Linia roșie, continuă, reprezintă linia lorentziană, a fost trasată cu parametrii celei mai bune potriviri, care, pentru acest eșantion, a_1 a fost de 410,0Hz, ceea ce corespunde unui diametru mediu al particulelor din picăturile de aerosoli de 336nm. De data aceasta, picăturile de aerosoli au o distribuție mai largă, cu un diametru maxim de 2,6 μ m. Observăm că partea de frecvență joasă a FS nu pare a fi un platou și că întregul FS pare a fi o sumă de FS înregistrate pentru particule monodimensionale. Ajustarea a indicat un diametru mediu de 336nm.

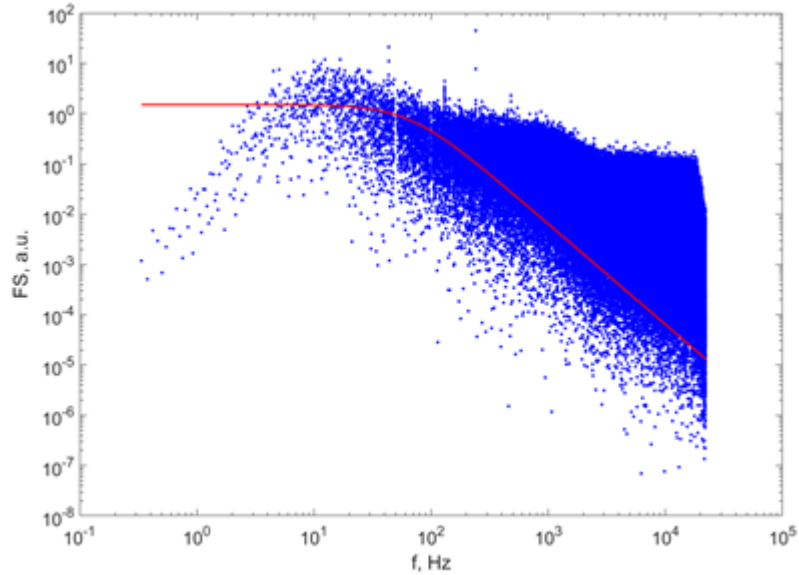


Figura 38: FS după filtrare (puncte albastre) și linia lorentziană (linia continuă) pentru particulele din aer produse de un nebulizator.

Dimensiunea particulelor evaluate cu ajutorul acestei proceduri este în concordanță cu dimensiunea generică a diferitelor particule, așa cum este raportată în literatura de specialitate, care afirmă că fumul de petrol are o dimensiune a particulelor cuprinsă între $0,03 - 1\mu\text{m}$, fumul de tutun este cuprins între $0,01 - 4\mu\text{m}$, fumul de petrol între $0,03 - 1\mu\text{m}$, iar lemnul ars cu flacără între $0,2 - 3\mu\text{m}$, ceea ce presupunem că este comparabil cu hârtia arsă.

10. Măsurarea dimensiunii particulelor din aer folosind tehnica DLS pe o suspensie apoasă cu conținut de particule de praf de Sahara purtate de vânt

În paragraful anterior am arătat că este posibilă caracterizarea particulelor aflate în suspensie într-un fluid sub formă de gaz, cu condiția să existe o concentrație suficient de mare de particule astfel încât semnalul împrăștiat să fie detectabil și să poată fi analizat (situația fumului provenit de la diverse surse de foc deschis sau mocnit). Dacă această condiție nu este îndeplinită, procedura de măsurare trebuie ajustată. În cadrul acestui paragraf este prezentată caracterizarea particulelor aflate într-o concentrație mică în aer (particule de praf), Acestea au fost colectate și concentrate prin diluare în apă distilată. În final am aplicat tehnica DLS pentru a caracteriza particulele din aer, dar analizând o soluție apoasă în care aceste particule au fost integrate.

La începutul lunii aprilie 2022, un nor de praf saharian s-a deplasat și a ajuns deasupra teritoriului României, urmat de o ploaie care conținea particule de praf (aerosoli), care s-au depus pe obiecte. Aerosolii de praf sunt unul dintre factorii majori care afectează sistemul climatic global.

Am văzut aceasta ca fiind o oportunitate bună da a încerca caracterizarea particulelor de praf Saharian purtate de vânt, și de a compara rezultatele obținute cu cele publicate în literatura de specialitate.

Aerosolii atmosferici și parametrii optici ai acestora reprezintă un factor important în modelele de estimare a schimbărilor climatice globale. Particulele de praf prezente în atmosferă pot avea fie un efect de răcire, fie unul de încălzire, în funcție de altitudinea stratului, de albedo-ul de dispersie unică și de albedo-ul suprafeței de bază. Pe suprafețele cu un albedo de suprafață mai mare de 0,3, aerosolii minerali încălzesc de obicei atmosfera. Peste oceane, păduri și suprafețe întunecate cu albedo de suprafață mai mic de 0,15, aerosolii minerali au un efect de răcire a atmosferei. Pentru valori ale albedo-ului cuprinse între 0,15 și 0,30, efectul depinde atât de distribuția dimensiunilor, cât și de compoziția chimică. În consecință, efectul radiativ net prezintă variații regionale importante, ceea ce explică parțial dificultatea estimării magnitudinii și a tipului de efect (de încălzire sau de răcire) al perturbației radiative cauzate de particulele de praf.

Mai mult, praful din deșert transportat de curenții de aer contribuie puternic la poluarea aerului, reducând calitatea aerului prin creșterea concentrațiilor de particule, ceea ce afectează sănătatea umană, prin creșterea riscului de mortalitate. Temperatura medie anuală în Sahara este mai mare de 30 °C, ceea ce face ca această regiune să fie una dintre cele mai fierbinți de pe suprafața Pământului. Se întinde de la Oceanul Atlantic la Marea Roșie, între Africa Subsahariană în sud și Africa de Nord mediteraneană în nord, fiind cel mai mare deșert din lume. Furtunile de nisip se produc de obicei în condițiile unor vânturi foarte puternice generate de diferența mare de densitate a aerului între masele de aer cald și rece. Acestea apar de obicei vara, dar pot apărea și primăvara, ca în 2022.

Referințele raportează că dimensiunea particulelor de praf și compoziția chimică au fost analizate prin diferite metode. S-a constatat că distribuția dimensională a aerosolilor conținea majoritatea particulelor în intervalul de diametre de 0,1-2,0 μm.

Ploaia din zilele în care norul de praf se afla deasupra României (4-5 aprilie) a adus la sol particulele de praf, care s-au depus astfel pe obiectele de la suprafață. Deoarece norul conținea concentrații scăzute de praf saharian, principalul său efect a fost acela de a murdări parbrizele și caroseriile mașinilor, precum și ferestrele caselor. Astfel de depuneri au fost prelevate pe 6 aprilie cu ajutorul unui bandaj steril umezit în prealabil în apă deionizată. Bandajele umede au fost înmuiate în apă deionizată și stoarse, eliberând apa care conținea particulele de praf în suspensie. Toate operațiunile au fost efectuate folosind mănuși sterile din latex. Trebuie să menționăm aici că aerul conține în mod natural o cantitate mică de praf local produs de curenții de aer care există în orice regiune. Întrucât în perioada de studiu a plouat relativ mult timp, timp de aproximativ două săptămâni înainte ca norul de praf să ajungă pe teritoriul României, cea mai mare parte a prafului local a fost transportată la sol de către ploaie. După câteva zile de ploaie, obiectele de pe sol, cum ar fi mașinile - în special cele cu vopsea închisă la culoare, unde praful este mai vizibil - nu au prezentat semne de acumulare de praf odată ce ploaia a încetat. Acest lucru sugerează că în aer era prezentă o cantitate minimă de praf local, sau nu era deloc. Praful care a fost transportat la sol de ploaie după ce praful saharian a ajuns deasupra teritoriului a fost, prin urmare, în cea mai mare parte praf saharian, cu o cantitate foarte mică de praf local. În continuare, numim acest praf "praf saharian".

Suspensia care conținea particulele de praf saharian a fost păstrată la +2 °C într-un frigider până când a fost analizată cu ajutorul combinației de DLS și sedimentare. Fluidul obținut conform descrierii, suspensia apoasă, a fost agitat timp de 5 minute cu ajutorul unui agitator magnetic, iar o cantitate mică de 1,5 ml a fost transferată în tubul transparent al dispozitivului DLS.

Trebuie menționat că praful saharian a fost ridicat în atmosferă de curenții de aer cald, transportat mai întâi peste Oceanul Atlantic, apoi peste partea de vest a Europei și, în final, peste teritoriul României. Ținând cont de acest lucru, a existat un timp suficient pentru ca particulele gigantice de praf să fie eliminate natural.

Prezentare generală a procedurii de prelucrare a datelor DLS

Dupa cum am menționat anterior, tehnica DLS folosită pentru caracterizare evaluează diametrul hidrodinamic al particulelor suspendate într-un solvent lichid.

În mod experimental, particulele suspendate într-un solvent lichid sunt ținta fasciculului laser. Lumina incidentă coerentă este împrăștiată de fiecare particulă din zona fasciculului în toate direcțiile, producând astfel câmpul de interferență îndepărtat. Deoarece fiecare locație a câmpului de interferență conține informații referitoare la mișcarea fiecărei particule care a împrăștiat lumina, este posibil să se evalueze informații privind proprietățile de difuzie ale particulelor și, dintre acestea, dimensiunea particulelor. Acest lucru se realizează prin înregistrarea unei serii de timp dintr-o locație a câmpului îndepărtat, cel mai adesea la un unghi de împrăștiere de 90°, și prin analiza acestuia pentru a evalua coeficientul de difuzie; apoi, de aici, distribuția dimensională a particulelor sau diametrul hidrodinamic mediu al particulelor în suspensie.

Metoda cumulanților este una dintre primele metode utilizate pentru a analiza seriile temporale DLS și se bazează pe funcția de autocorelație a unei distribuții monomodale. Această metodă nu descrie cu acuratețe sistemele multimodale. Pentru a rezolva această problemă, a fost introdusă analiza prin metoda celor mai mici pătrate negative (NNLS – non negative least squares). Alte metode, care pot fi considerate variante ale NNLS, sunt CONTIN și algoritmi de maximă entropie.

Există, de asemenea, alternative mai noi pentru procesarea seriilor temporale DLS, bazate pe utilizarea rețelelor neuronale artificiale (ANN – artificial neural networks). Utilizarea unui spectru de frecvență mediu al intensității luminii împrăștiată ca intrare pentru o ANN estimează diametrul mediu al particulelor în suspensie, pentru particule cu un diametru mai mic de 350 nm. Studiul și analizele de laborator bazate pe ANN au extins intervalul de caracterizare a dimensiunii particulelor în suspensie până la 6000 nm. Procedurile bazate pe ANN raportate în literatura de specialitate au fost de sute sau de mii de ori mai rapide decât procedurile bazate pe ajustarea unei funcții analitice, fie pe spectrul de frecvență, fie pe autocorelația seriilor temporale DLS.

În ciuda faptului că sunt foarte rapide, aceste alternative bazate pe ANN nu oferă nicio indicație cu privire la precizia rezultatului, în raport cu acuratețea aproximării monomodale pe care se bazează. După cum s-a văzut în analiza DLS pe particule în aer ca solvent, precizia nu este considerabilă, cauza principală fiind unghiul mic și eroarea relativ mare de măsurare a unghiului cauzată de diametrul tubului transparent care conține proba. În plus, concentrația de particule necesară pentru a efectua măsurători DLS pe particule în aer este destul de mare, la fel ca și concentrația de particule din fum; prin urmare, această alternativă nu este potrivită pentru o concentrație foarte mică de particule în aer produsă de norul de praf saharian care a ajuns deasupra părții de est a Europei.

Pentru a depăși incertitudinea care ar putea fi generată de utilizarea unei alternative bazate pe ANN și pentru a depăși posibilă problemă de a nu avea o concentrație de particule suficient de mare, a fost utilizată o procedură de procesare a seriilor de date DLS care utilizează o ajustare a unei funcții analitice la datele experimentale. În plus, procedura a avut ca scop simplificarea cât mai mult posibil a configurației experimentale și flexibilizarea acesteia; acest lucru este prezentat pe scurt în continuare. Configurația experimentală este prezentată în figura 39.

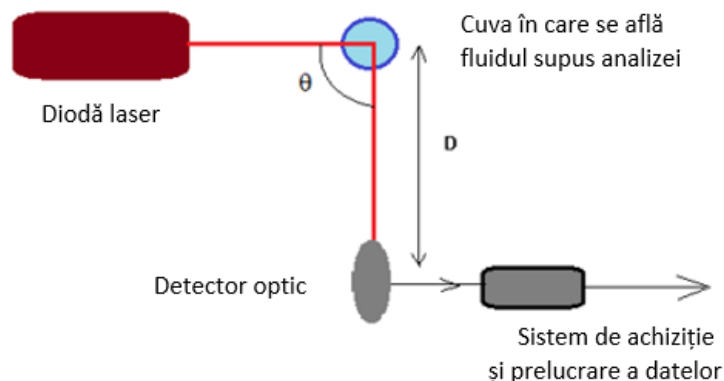


Figura 39: Schema montajului experimental, cu vedere de sus. Cercul albastru închis reprezintă cuva, iar discul albastru deschis din interior reprezintă suspensia apoasă.

Instalația constă dintr-o diodă laser, o cuvă cilindrică care conține suspensia, un sistem de achiziție de date (DAS – digital acquisition system), un detector optic și un computer pentru înregistrarea seriilor de timp. Lungimea de undă a fasciculului de lumină al unei diode laser este de 635nm. Dioda laser a funcționat în regim continuu la o putere de 15mW. DAS folosește un singur canal de intrare al unei placi de sunet de calitate și cu filtrele de intrare eliminate, iar rata de achiziție a datelor a fost de 16.000 de eșantioane pe secundă. Unghiul de împrăștiere θ este variabil. Un unghi de 90° a fost ales ca unghi de împrăștiere pentru a înregistra seriile temporale DLS. Distanța dintre eșantion și detector poate fi ajustată astfel încât dimensiunea medie a speckle-ului să corespundă dimensiunii detectorului (cât mai precis posibil), iar aceasta a fost aleasă ca fiind de 10 cm. Tubul transparent care conținea suspensia apoasă a avut un diametru de 1 cm.

Seriile de timp ale intensității luminii împrăștiată (TS – time series), înregistrate deja conform descrierii de mai sus, au fost prelucrate în mai multe etape. În primul rând, s-a utilizat transformata Fourier cu ajutorul algoritmului Fast Fourier Transform (FFT) pentru a calcula spectrul de frecvență al intensității luminoase, denumit și spectru de putere (PS – power spectrum). Algoritmul FFT funcționează pe seturi de date care conțin un număr de puncte de date de forma $2n$, unde n este un număr natural, care a fost ales să fie 19 pentru TS înregistrat în timpul măsurătorilor; prin urmare, TS a avut o durată de 327,680 s. A fost posibilă obținerea unei astfel de lungimi relativ mari a TS deoarece suspensia a fost stabilă. Aceasta a produs multe perechi frecvență-amplitudine (262 145 de perechi de fapt), asigurând potrivirea fiabilă a funcției lorentziene.

A doua etapă urmează procedura originală de adaptare a funcției așteptate pentru PS (power spectrum), care este funcția lorentziană, ecuația (27), la PS calculată pe TS înregistrată experimental, utilizând o procedură de adaptare neliniară. Ajustarea produce parametrii a_0 și a_1 .

În (27), parametrul a_0 realizează scalarea verticală a spectrului, dar a_1 depinde de diametrul d al particulelor în suspensie, care acționează ca centre de împrăștiere (SCs – scattering centers), așa cum este descris de (33):

$$d = \frac{2k_B T q^2}{3\pi\eta a_1} \quad (33)$$

În (33), q este mărimea vectorului de împrăștiere, așa cum este descrisă de ecuația (34):

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (34)$$

În ecuațiile (33) și (34), k_B este constanta lui Boltzmann, n este indicele de refracție al solventului, λ este lungimea de undă a fasciculului laser, T este temperatura absolută a solventului, η este vâscozitatea dinamică a solventului și θ este unghiul utilizat pentru înregistrarea TS, care se numește de obicei unghiul de împrăștiere.

Înregistrarea a început imediat după ce lichidul a fost transferat în cuvă, în mod automat, cu TS care a durat 34s și o întârziere de 29min și 26s între ele. Procedura a durat 45,5h. TS a fost încărcată într-o matrice, păstrând 219 date în fiecare dintre ele, și a fost procesată în mod discontinuu, având ca ieșire diametrele medii.

Diametrul mediu al particulelor în suspensie este calculat, utilizând ecuația (33). Figura 40 ilustrează valorile PS calculate ale TS pe TS experimental și linia lorentziană ajustată.

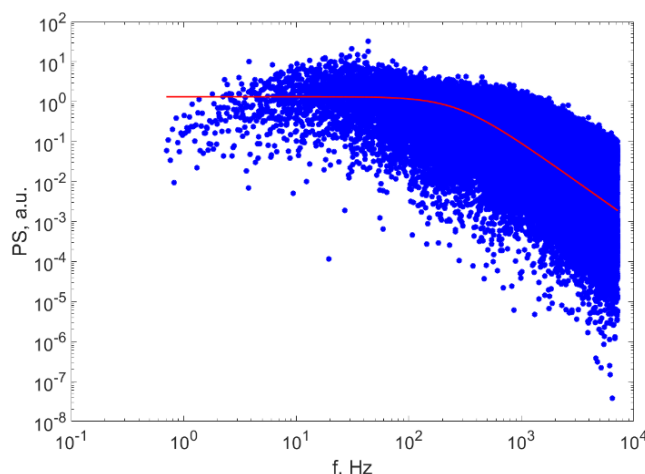


Figura 40: PS al intensității luminii împrăștiată pentru o suspensie (cercurile albastre) și linia Lorentziană ajustată pentru suspensie (linia continuă) la 10,5 h de sedimentare.

Examinând graficul datelor PS calculate și ajustarea liniei lorentziene, observăm că linia a descris suficient datele calculate, ceea ce confirmă ipoteza că distribuția poate fi aproximată ca fiind monomodală.

Calculul erorilor

Eroarea relativă la evaluarea diametrului d a particulelor poate fi estimată prin înlocuirea ecuației (34) în ecuația (33) și prin scrierea logaritmului lui d , ca în ecuația (35):

$$d = \frac{32\pi k_B n^2}{3\eta a_1 \lambda^2} T \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (35)$$

Dacă considerăm că toate constantele sunt grupate ca un singur factor, diferențialul aceluși factor va fi nul. Dacă considerăm că mărimile pe care le-am măsurat - și care, prin urmare, au fost surse de erori - au fost temperatura termodinamică T și unghiul de măsurare θ , logaritmul lui d este:

$$\ln(d) = \ln \frac{32\pi k_B n^2}{3\eta a_1 \lambda^2} + \ln T + 2 \ln \left(\sin \frac{\theta}{2} \right) \quad (36)$$

Dacă diferențiem ecuația (36) și considerăm că dT și $d\theta$ sunt erorile experimentale în măsurarea acestor mărimi, în ipoteza celei mai nefavorabile situații în care se însumează erorile, obținem ecuația (37):

$$\varepsilon_d = \frac{\Delta d}{R} = 0 + \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} \Delta\theta \quad (37)$$

Eroarea de măsurare a temperaturii a fost de 1 K pentru temperatura T, care a fost de 20°C, deci 293,15 K. Distanța dintre detector și tub a fost de 10 cm, iar diametrul tubului a fost de 1 cm, ceea ce face $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = 2 \operatorname{atan} \frac{0.5 d_{\text{tube}}}{D} \quad (38)$$

Prin urmare, eroarea relativă calculată cu ajutorul ecuației (37) a fost de 10,3%. În consecință, barele de eroare ale diametrelor au fost calculate folosind această valoare a erorii relative.

Eroarea este relativ mare, dar este totuși în concordanță cu scopul analizei, de a utiliza o configurație simplă și o procedură de procesare a datelor pentru evaluarea diametrului particulelor suspendate în suspensie apoasă.

Separarea dimensiunilor particulelor prin sedimentare

Dacă o particulă este suspendată într-un fluid, aceasta este supusă acțiunii a trei forțe: gravitația, forța de plutire și rezistența Stokes, deoarece mișcarea particulelor foarte mici are loc în regim laminar. Dacă d este diametrul particulei suspendate, forța flotantă F_b , gravitația G și rezistența Stokes F_s sunt ilustrate în figura 41 și se exprimă astfel:

$$F_b = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_0 g \quad (39)$$

$$G = \frac{\pi}{6} d^3 \rho g \quad (40)$$

$$F_s = 3\pi\eta dv \quad (41)$$

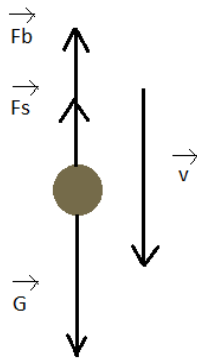


Figura 41: Forțele exercitate asupra unei particule într-un fluid.

În ecuațiile (39) - (41), d este diametrul particulei, η este vâscozitatea dinamică a fluidului, ρ și ρ_0 sunt densitățile particulei și a fluidului, g este accelerația gravitațională și v este viteza particulei în fluid. În cazul în care densitatea fluidului este mai mică decât densitatea particulei, viteza este orientată în jos, iar particulele suferă sedimentare. Fluidul a fost apă deionizată cu o densitate de 1000 kg/m^3 , iar densitatea particulelor a fost considerată a fi de 2648 kg/m^3 , care este densitatea SiO_2 .

În ecuațiile (39) - (41), gravitația și forța de plutire sunt constante, dar rezistența Stokes crește odată cu viteza până în punctul în care suma vectorială a forțelor este nulă; prin urmare, viteza rămâne constantă și egală cu o viteză limită v_1 , așa cum este descrisă de ecuația (42):

$$v_1 = \frac{(\rho - \rho_0)d^2g}{18\eta} \quad (42)$$

Observăm că viteza limită depinde în mare măsură de dimensiunea particulelor, fiind proporțională cu pătratul diametrului. Particulele mai mari sedimentează mai repede decât cele mai mici, iar acest lucru poate fi folosit pentru a separa particulele în funcție de mărimea lor într-un mod simplu și eficient. Dacă luăm în considerare un tub vertical și un fascicul laser la o distanță L de suprafața liberă a lichidului, ca în figura 42, după un timp t de la turnarea fluidului în zona fasciculului, vor rămâne doar particulele care au o viteză limită mai mică decât v_m din ecuația (43); prin urmare, acestea vor avea un diametru mai mic decât d_{max} descris de ecuația (44).

$$v_m(t) = \frac{L}{t} \quad (43)$$

$$d_{max} = 3 \sqrt{\frac{3\eta v_m}{(\rho - \rho_0)}} = \sqrt{\frac{3\eta L}{(\rho - \rho_0)gt}} \quad (44)$$

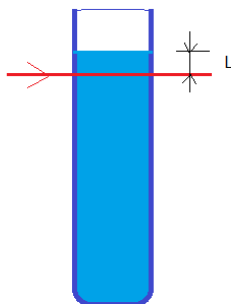


Figura 42: Tubul de sedimentare și fasciculul laser.

Nivelul suprafeței libere a fluidului a fost reglat cu atenție în interiorul tubului de sedimentare pentru a poziționa fasciculul laser direct sub suprafața liberă, evitându-se în același timp reflectarea acestuia pe suprafața curbă. Deoarece apa umezește sticla, suprafața liberă nu este o suprafață plană, ci are o formă concavă. Cu precauția descrisă mai sus, distanța L a fost estimată la $0,15 \text{ mm}$.

Rezultate

În figura 43 este ilustrată o diagramă a celui mai mare diametru al particulelor rămase în zona fasciculului în funcție de timpul scurs de la turnarea suspensiei, calculat cu ajutorul ecuației (44) și a distanței L , așa cum s-a menționat mai sus.

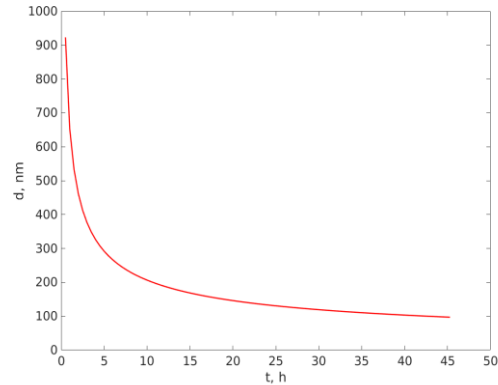


Figura 43: Diametrul maxim, în nm, al particulelor aflate încă în suspensie în zona fasciculului laser în funcție de timpul t , în ore.

Examinând figura 43, observăm că, pentru o valoare atât de mică a lui L , variația diametrului particulelor rămase în suspensie este destul de rapidă pe un interval de timp de câteva zeci de ore, ceea ce permite o estimare a tipului și a dimensiunii particulelor suspendate într-un fluid, utilizând acest experiment de sedimentare foarte simplu și procedura personalizată de determinare a dimensiunii particulelor DLS. În cazul în care densitatea particulelor este mai mare decât densitatea fluidului, curba prezintă o scădere a dimensiunii particulelor datorită sedimentării, așa cum este ilustrat în figura 43. Dimpotrivă, dacă densitatea particulelor este mai mică decât densitatea fluidului, curba ar prezenta o creștere a dimensiunii particulelor în timp, deoarece particulele s-ar deplasa în sus în tub, deoarece forța de plutire ar fi mai mare decât forța gravitațională. Figura 44 ilustrează variația diametrului mediu al particulelor rămase în suspensie în zona fasciculului în funcție de timpul scurs de la depunerea suspensiei în tub și până la începutul sedimentării.

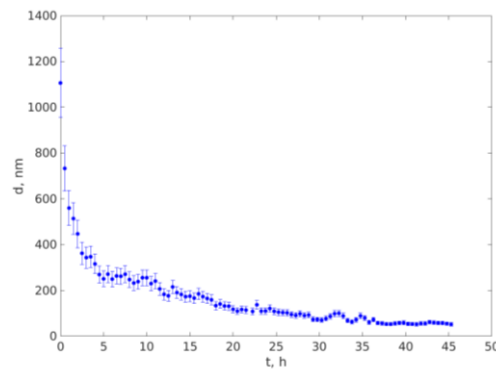


Figura 44: Variația diametrului mediu al particulelor care au rămas în zona fasciculului în timpul sedimentării în funcție de timpul scurs.

Examinând figura 44, observăm că diametrul mediu al particulelor din partea superioară a tubului de sedimentare, unde se afla zona de fascicul, a fost de aproximativ 1100 nm la începutul procedurii de sedimentare și a scăzut rapid în primele 4,5 ore până la aproximativ 300 nm, urmat de o scădere mai lentă în orele următoare de sedimentare. Creșterile aparente ale diametrului la momentele $t = 10$ h și $t = 32,5$ h sunt, cel mai probabil, un artefact de ajustare, produs prin utilizarea acelorași parametri de pornire pentru toate seriile de timp. După 45 h de sedimentare în câmpul gravitațional natural, cel mai mare diametru al particulelor în suspensie în zona fasciculului a fost de 50 nm. Ar trebui să observăm în acest moment că diametrele ar fi continuat să scadă, dar înregistrarea a fost oprită după 45 h. Acest lucru se datorează faptului că pare nepractic ca un experiment să dureze săptămâni întregi, doar pentru a face evidentă prezența particulelor mai mici de 30 nm dar, cel mai probabil, distribuția conține, de asemenea, particule mai mici de 50 nm.

Observăm, de asemenea, că asemănările cele mai bune ale tendinței din figura 44 cu diametrul estimat rămas în fascicul sunt la $L = 0,15$ mm, calculat cu ajutorul ecuației (44) și ilustrat în figura 43. În cazul în care densitatea particulelor este mai mare decât densitatea fluidului, curba prezintă o scădere a dimensiunii particulelor datorită sedimentării, așa cum este ilustrat în figura 43. Asemănarea foarte bună a tendinței și a valorilor din figurile 43 și 44 reprezintă o indicație puternică a faptului că particulele în suspensie care au fost recoltate în urma depunerii de ploaie aveau o densitate mai mare decât densitatea apei. Asemănarea foarte bună a valorilor din cele două curbe indică faptul că densitatea particulelor este foarte apropiată de densitatea utilizată la calcularea diametrelor reprezentate în figura 43, care a fost de 2648 kg/m^3 ; prin urmare, particulele depuse sunt, cel mai probabil, SiO_2 .

Ar trebui să menționăm, de asemenea, că diametrul calculat cu ajutorul procedurii DLS este derivat din coeficientul de difuzie; prin urmare, acesta este diametrul hidrodinamic, nu diametrul fizic. Acesta poate fi înțeles în mod realist ca fiind diametrul particulelor care difuzează sub formă de sfere cu același diametru, indiferent de forma lor, care poate fi o tijă, un elipsoid sau o formă neregulată.

Mai mult, potrivirea liniei lorentziene așteptate pe PS calculată pe TS înregistrat experimental este foarte bună, după cum se poate observa în figura 40, ceea ce confirmă că aproximarea conform căreia distribuția dimensională a particulelor este monomodală este realistă. Trebuie să ținem cont de faptul că această aproximare este în concordanță cu faptul că intensitatea luminii împrăștiată este proporțională cu puterea a șasea a diametrului particulelor care se împrăștie la un anumit unghi, dacă diametrul este mai mic decât lungimea de undă, ceea ce sugerează că diametrul calculat în modul descris mai sus nu este diametrul mediu în mod convențional, ci este mai degrabă media diametrelor celor mai mari particule aflate în suspensie în zona fasciculului.

11. Măsurarea dimensiunii particulelor din fluidele folosite în industria automotive (lichid de frână și de răcire) folosind tehnica DLS

O serie de fluide tehnologice, folosite preponderent în industria automotive, au fost evaluate în vederea analizării particulelor care se găsesc în suspensie în acestea, folosind tehnica DLS. Din start ne-am concentrat pe fluide uzate deoarece conținutul de particule străine dintr-un astfel de fluid poate fi un indicator pentru buna funcționare a unui echipament sau subansamblu.

Am încercat analiza uleiului de motor, dar rezultatele nu au fost satisfăcătoare datorită transparenței scăzute a uleiului de motor uzat. În cazul uleiului extras dintr-un motor diesel, chiar și după un rulaj de câteva sute de km, acesta este complet negru, făcând imposibilă penetrarea de către fascicolul LASER și împrăștierea luminii de către particulele aflate în suspensie.

Astfel, analiza folosind tehnica dinamicii împrăștierii luminii (DLS), pentru a evalua particulele aflate în suspensie a fost realizată pentru lichid de frână și lichid de răcire a motorului (soluție antigel). Cele două fluide au fost prelevate de la un autoturism cu motor cu combustie internă, având ca și combustibil benzina, după un rulaj de cca. 60000 Km.

Fluidele au fost prelevate în flacoane sterile cu capacitatea de 500 ml. Deoarece vâscozitatea celor două fluide nu era cunoscută, nu au existat fișele tehnice ale celor două fluide supuse analizei, un vâscozimetru de masă a fost folosit pentru a determina vâscozitatea la temperatura de 20 °C:



Figura 45: Măsurarea vâscozității fluidelor supuse analizei folosind tehnica DLS. În stânga lichidul de frână (vâscozitate măsurată 0,0202 daP) și în dreapta lichidul de răcire (vâscozitate măsurată 0,0102 daP).

Prezentare generală a procedurii de prelucrare a datelor DLS

După cum am menționat în subcapitolul anterior, tehnica DLS folosită în această lucrare pentru caracterizarea particulelor evaluează diametrul hidrodinamic al acestora.

Particulele suspendate în fluid sunt ținta fasciculului laser. Lumina incidentă coerentă este împrăștiată de fiecare particulă din zona fasciculului în toate direcțiile, producând câmpul de interferență. Deoarece fiecare locație a câmpului de interferență conține informații referitoare la mișcarea fiecărei particule care a împrăștiat lumina, este posibil să se evalueze informații privind proprietățile de difuzie ale particulelor și, dintre acestea, dimensiunea particulelor. Acest lucru se realizează prin înregistrarea unor serii de timp dintr-o locație a câmpului îndepărtat, la un unghi de împrăștiere bine cunoscut. Pentru această analiză a fost folosit un unghi θ de 90° , seriile de timp înregistrate sunt apoi analizate pentru a evalua coeficientul de difuzie; apoi, de aici, distribuția dimensională a particulelor sau diametrul hidrodinamic mediu al particulelor în suspensie.

Configurația experimentală s-a urmărit a fi una simplă, realizată cu componente uzuale și cu costuri reduse. Configurația este prezentată în figura 46.

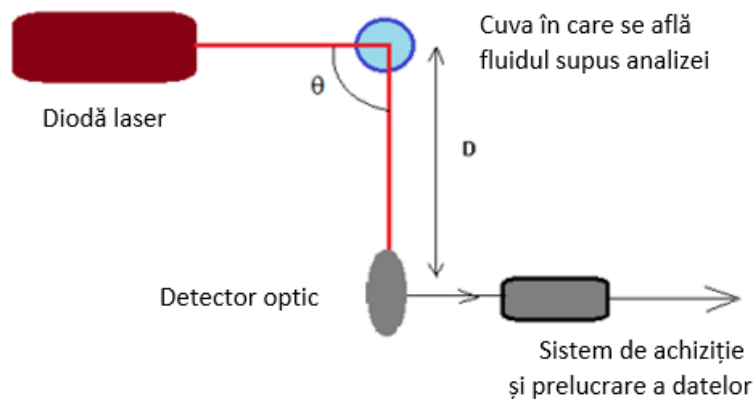


Figura 46: Configurația experimentală. Cercul albastru închis reprezintă cuva transparentă, iar discul albastru deschis din interior reprezintă fluidul supus analizei.

Instalația constă dintr-o diodă laser, o cuvă cilindrică ce conține fluidul de analizat, un sistem de achiziție de date (DAS – digital acquisition system), un detector optic și un computer pentru înregistrarea și prelucrarea seriilor de timp. Lungimea de undă a fasciculului de lumină al diodei laser este de 632 nm. Dioda laser a funcționat în regim continuu la o putere de 15 mW. Detectorul optic a fost realizat folosind o fotodiodă PN de tipul SFH213 și un preamplificator de transimpedanță, așa cum se arată în capitolul anterior. DAS folosește un canal al unei plăci de sunet la care au fost eliminate filtrele de intrare. Rata de achiziție a datelor a fost de 16.000 de eșantioane pe secundă. Unghiul de împrăștiere θ , pentru a înregistra seriile temporale DLS, a fost ales de 90° . Distanța dintre eșantion și detector poate fi ajustată astfel încât dimensiunea medie a speckle-ului să corespundă cât mai apropiat dimensiunii detectorului optic. Cuvă transparentă care conține suspensia apoasă are diametrul de 1 cm.

Seriile de timp ale intensității luminii împrăștiată (TS – time series) înregistrate conform descrierii de mai sus au fost prelucrate în mai multe etape. În primul rând, s-a utilizat transformata

Fourier cu ajutorul algoritmului Fast Fourier Transform (FFT) pentru a calcula spectrul de frecvență al intensității luminoase, denumit și spectru de putere (PS – power spectrum).

A doua etapă urmează procedura originală de adaptare a funcției așteptate pentru PS (power spectrum), care este funcția lorentziană, ecuația (27), la PS calculată pe TS înregistrată experimental, utilizând o procedură de adaptare neliniară. Ajustarea produce parametrii a_0 și a_1 .

În ecuația (27), parametrul a_0 realizează scalarea verticală a spectrului, dar a_1 depinde de diametrul d al particulelor în suspensie, care acționează ca centre de împrăștiere (SCs – scattering centers), așa cum este descris de ecuația (33).

În ecuația (33), q este mărimea vectorului de împrăștiere, așa cum este descrisă de ecuația (34).

În ecuațiile (33) și (34), k_B este constanta lui Boltzmann, n este indicele de refracție al fluidului, λ este lungimea de undă a fasciculului laser, T este temperatura absolută a fluidului, η este vâscozitatea dinamică a fluidului și θ este unghiul de împrăștiere utilizat pentru înregistrarea TS.

Cuvele care conțineau fluidele supuse testării au fost agitate timp de 1 minut înainte de a fi introduse în configurația de testare. În acest fel ne-am asigurat că există o distribuție cât mai omogenă a particulelor în masa de lichid.

Diametrul mediu al particulelor în suspensie este calculat utilizând ecuația (33). Figura 47 ilustrează valorile FS (frequency spectrum) calculate ale TS pentru măsurătorile făcute lichidului de frână.

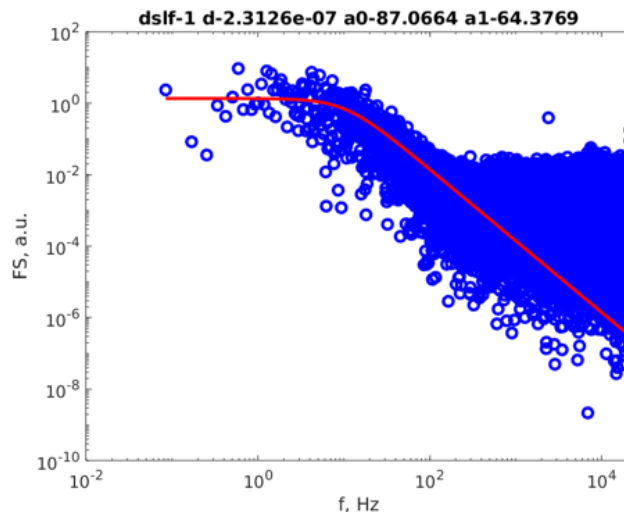


Figura 47: FS al intensității luminii împrăștiată pentru lichidul de frână (cercurile albastre) și linia Lorentziană (cu roșu).

Figura 48 ilustrează valorile FS calculate ale TS pentru măsurătorile făcute lichidului de răcire.

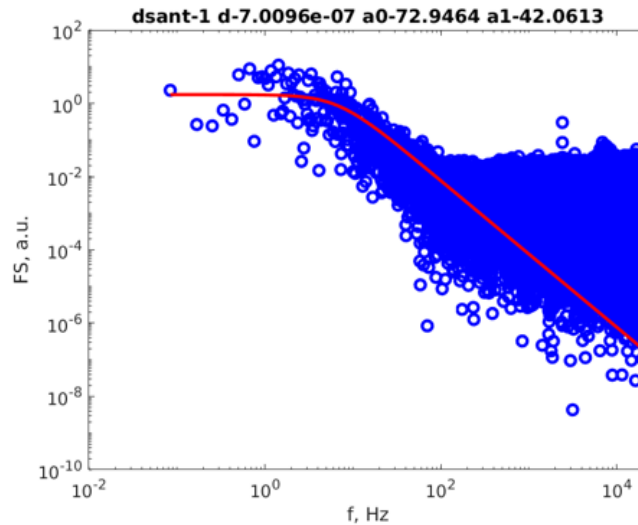


Figura 48: FS al intensității luminii împrăștiată pentru lichidul de răcire (cercurile albastre) și linia Lorentziană (cu roșu).

Au fost astfel obținuți parametri a_0 și a_1 și folosind ecuația (33) s-a obținut dimensiunea medie a particulelor aflate în suspensie în fluidele analizate. Menționez că este vorba despre dimensiunea hidrodinamică.

Fluid analizat	a_1 [Hz]	Vâscozitate măsurată [daP]	Diametru mediu particule [nm]	Eroare de măsură Δt [%]
Lichid de frână	64,37	0,0202	231	10,3
Lichid de răcire	42,06	0,0102	701	10,3

Figura 49: Probele care au fost analizate, cu parametrul a_1 , vâscozitatea măsurată, diametrul mediu identificat și eroarea de măsură.

Calculul erorilor

Eroarea relativă la evaluarea diametrului d a particulelor poate fi estimată, așa cum s-a arătat la capitolul anterior, prin înlocuirea ecuației (34) în ecuația (33) și prin scrierea logaritmului lui d , ca în ecuația (35).

Dacă considerăm că toate constantele sunt grupate ca un singur factor, diferențialul aceluși factor va fi nul. Dacă considerăm că mărimile pe care le-am măsurat - și care, prin urmare, au fost surse de erori - au fost temperatura termodinamică T și unghiul de măsurare θ , logaritmul lui d este conform ecuației (36).

Dacă diferențiem ecuația (36) și considerăm că dT și $d\theta$ sunt erorile experimentale în măsurarea acestor mărimi, în ipoteza celei mai nefavorabile situații în care se însumează erorile, obținem ecuația (45):

$$\varepsilon_d = \frac{\Delta d}{R} = 0 + \frac{\Delta T}{T} + \frac{1}{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)} \Delta\theta \quad (45)$$

Eroarea de măsurare a temperaturii a fost de 1 K pentru temperatura T, care a fost de 20°C, deci 293,15 K. Distanța dintre detector și tub a fost de 10 cm, iar diametrul tubului a fost de 1 cm, ceea ce face $\Delta\theta$:

$$\Delta\theta = 2 \operatorname{atan} \frac{0.5d_{tube}}{D} \quad (46)$$

Prin urmare, eroarea relativă calculată cu ajutorul ecuației (46) este de 10,3%. Eroarea poate fi considerată mare, dar rămâne totuși în concordanță cu scopul analizei, acela de a utiliza o configurație de testare simplă și o procedură de procesare a datelor pentru evaluarea diametrului particulelor aflate în suspensie în fluide tehnologice.

Concluzii

Diferite tipuri de fluide au fost analizate folosind atât metode clasice de laborator, cât și tehnica DLS.

Analiza particulelor aflate în suspensie în fluidele tehnologice folosind metoda filtrării în trepte este suficientă atât timp cât urmărim caracterizarea particulelor de dimensiuni mari. Dimensiunea minimă pe care ne putem aștepta să o identificăm trebuie să fie mai mare decât orificiile sitelor de cele mai mici dimensiuni. Sitele sunt uzual disponibile cu dimensiuni ale orificiilor în intervalul $0,5 \mu\text{m}$ – până la sute de μm sau mai mari.

De asemenea, procedura necesită mulți pași de test și poate dura până la câteva ore pentru a efectua o singură analiză. Echipamentul necesar este unul cu costuri destul de ridicate și voluminos.

Analiza DLS, expusă pe larg în aceasta lucrare și folosită pentru caracterizarea particulelor aflate în suspensie în diferite fluide tehnologice, soluții apoase sau chiar aerosoli în aer, implică un echipament de laborator aproape uzual. Senzorul proiectat și realizat pe parcursul acestui studiu este realizat cu componente cu performanțe ridicate, dar produse pe scară largă și, în consecință, cu costuri foarte mici.

Metoda descrisă reprezintă un concept pentru posibilitatea utilizării unui dispozitiv foarte simplu, alcătuit dintr-un tub și o sursă laser, chiar folosind o diodă laser, pentru înregistrarea unei serii temporale de lumină împrăștiată la unghiuri mici cu ajutorul unei plăci de sunet obișnuite de calculator și prelucrarea acesteia. Pentru toate analizele DLS expuse în aceasta lucrare am folosit ca și sistem de achiziție și prelucrare a datelor un computer personal cu performanțe medii și o placă de sunet on-board, capabilă să achiziționeze semnal cu o rată de eșantionare de 44000 de eșantioane pe secundă. Măsurarea propriu-zisă durează câteva zeci de secunde în cazul celor mai multe măsurători.

În funcție de specificul fluidului în care particulele se găsesc, există diferite specificități.

În cazul particulelor aflate în aer sau alte medii gazoase, tehnica DLS are ca rezultat diametrul hidrodinamic, nu diametrul fizic. Particulele de formă nesferică sau cele de formă neregulată difuzează în aer. Dacă acestea împrăstie un fascicul de lumină coerentă, unele interferează producând o serie de timp DLS. Dacă seria de timp este analizată cu procedura descrisă, se obține un diametru hidrodinamic mediu în sensul DLS. Un astfel de diametru ar trebui înțeles ca fiind diametrul particulelor sferice echivalente care difuzează în aer, așa cum fac particulele real sferice. Un senzor compact și ieftin, capabil să caracterizeze particulele din aer, poate fi programat de exemplu pentru a indica prezența particulelor mai mari decât o dimensiune de declanșare. O astfel de configurație poate fi utilizată pentru a indica faptul că un material arde cu flacără sau că arde înăbușit. Poate fi utilizat ca senzor în zone foarte curate, cum ar fi laboratoarele de microfabricare, în camere medicale sterile, unde poate indica prezența virușilor sau a bacteriilor, sau într-un proces tehnologic, unde poate monitoriza o evacuare de gaze arse pentru a avertiza asupra apariției unor particule ce depășesc o anumită dimensiune.

Ca și în cazul particulelor aflate în aer sau alte medii gazoase, diametrul evaluat cu ajutorul procedurii DLS trebuie considerat ca fiind diametrul hidrodinamic, care este diametrul particulelor sferice care difuzează ca particule în suspensie; prin urmare, procedura nu indică forma reală a particulelor. În plus, intensitatea luminii difuzate pentru particulele mici, așa cum se găsesc în suspensie, crește rapid o dată cu diametrul, iar câmpul de interferență este dominat de lumina difuzată de cele mai mari particule. Diametrul evaluat prin procedura DLS ar trebui considerat ca fiind media celor mai mari particule găsite în suspensie la nivelul fasciculului; prin urmare, combinația dintre sedimentare și procedura DLS simplă poate fi utilizată pentru a realiza profilarea particulelor din suspensie în lichide. Trebuie avut de asemenea în vedere ca fluidul care urmează să fie analizat să aibă un anumit grad de transparență. Cu cât gradul de transparență este mai mic, cu atât lumina împrăștiată scade și tinde către zero. Acest lucru ar putea fi până la un punct compensat prin creșterea puterii emițătorului laser, însă vom avea modificări greu de controlat ai parametrilor experimentului în timpul măsurărilor (cum ar fi temperatura).

Scopul propus la începutul acestui drum, acela de a dezvolta o procedură și un dispozitiv bazate pe dinamica împrăstierii luminii în vederea evaluării dimensiunii particulelor aflate în suspensie în fluidele tehnologice, a fost atins. Am obținut caracterizarea particulelor din fluide aflate atât în stare lichidă, cât și gazoasă și am obținut diametrele hidrodinamice ale acestora folosind un echipament compact, simplu și cu timp de testare redus.

Anexă – Lista de publicații, participări la conferințe și la proiecte de cercetare

Lista de articole publicate în reviste indexate în WoS:

1. An Advanced Sensor for Particles in Gases Using Dynamic Light Scattering in Air as Solvent, Chicea, D.; Leca, C.; Olaru, S.; Chicea, L.M., *Sensors* 21 (2021), no. 15, 5115. <https://doi.org/10.3390/s21155115>; revista indexată în WoS Q1
2. Profiling Particles of Sahara Dust Settled on the Ground by a Simplified Dynamic Light Scattering Procedure and Sedimentation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Chicea, D.; Olaru, S.; 2023, 20(6), 4860; <https://doi.org/10.3390/ijerph2006486>, revista indexată în WoS Q1 în 09.03.2023 în momentul publicării; în 20.03.2023 revista a fost deklasată și a ramas indexată în SCOPUS Q1

Lista de articole publicate în alte baze de date:

1. Autocorrelation Function Analysis in Processing Stochastic Time Series, Silviu Rei, Dan Chicea, Sorin Olaru, *Annals of “DUNAREA DE JOS” University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical mechanics, Fascicle II, year VIII (XXXIX), No. 1* pp. 51-54, 2016
2. Dynamic Light Scattering Signal Conditioning for Data Processing, Silviu Mihai Rei, Dan Chicea, Beriliu Ilie, Sorin Olaru, *Acta Universitatis Cibiniensis. Technical Series* 69(1), pp.130-135, December 2017, DOI: 10.1515/aucts-2017-0016

Lista de articole prezentate oral la conferințe:

1. Dynamic Light Scattering for Sizing Particles Suspended in Air – Is it Possible?, Dan CHICEA, Cristian LECA, Sorin OLARU, *International Balkan Workshop on Applied Physics Conference*, Iulie 2019, Constanta, Romania
2. Sizing Particles in Gases by an Advanced Optical Procedure, Dan Chicea, Cristian Leca and Sorin Olaru, *10 th International Conference Manufacturing Science and Education -MSE 2021-*, june 2-4, Sibiu, Romania

Participări la conferințe cu postere prezentate de autor:

1. Nanoparticles Size Distribution Assessment by Direct Optical Particle Tracking, Chicea D.; Maranciuc, A.; Olaru, S.; *TIM 22 Physics Conference*, 23-25 November 2022, Timisoara, Romania
2. Profiling Particles of Sahara Dust Settled in Romania by a Simplified Dynamic Light Scattering Procedure and Centrifugation, Chicea D.; Olaru, S.; *TIM 22 Physics Conference*, 23-25 November 2022, Timisoara, Romania

Participări la proiecte de cercetare ca și membru al echipei de cercetare:

1. JINR Topical Plan: Theme code: 03-4-1128-2017/2022 Study of spatial distribution of particles in liquid media with different water content and energy parameters of ZrO₂ nanopowder dispersion system using DLS and SANS methods, Follow-up Order No. 269 item 60 and Order No. 268 item 57, Dubna și România, 2021
2. The crystalline and magnetic structure of materials developed for electrical engineering as studied by neutron scattering techniques, Follow-up, pos. 35 from the JINR Order No. nr. 269/20.05.2020

Bibliografie

- 1.Lattanzio, Livio. Particulate Matter Sensing for Air Quality Measurements, Sensirion AG, Switzerland. Available online: <https://www.sensirion.com/en/about-us/newsroom/sensirion-specialist-articles/particulate-matter-sensing-for-air-quality-measurements/> (accessed on 12.06.2021)
- 2.A Cloud of Saharan Dust Reaches Romania. Available online: <https://www.romania-actualitati.ro/news-in-english/a-cloud-of-saharan-dust-reaches-romania-id147218.html> (accessed on 12` December 2022).
- 3.Berne, B.J.; Pecora, R. Dynamic Light Scattering. Courier Dover Publications (2000) ISBN 0-486-41155-9.
- 4.David Briers, Laser Doppler, Speckle and Related Techniques for Blood Perfusion Mapping and Imaging, *Physiol. Meas.* 22, R35–R66, (2001).
- 5.Huneeus, N.; Schulz, M.; Balkanski, Y.; Griesfeller, J.; Prospero, J; Kinne, S.; Bauer, S; Boucher, O.; Chin, M.; Dentener, F.; et al. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmos. Chem. Phys.* 2011, 11, 7781–7816.
- 6.Smoke detector. Available online: https://en.wikipedia.org/wiki/Smoke_detector (accessed on 12.06.2021)
- 7.David Briers, Donald D. Duncan, Evan Hirst, Sean J. Kirkpatrick, Marcus Larsson, WiendeltSteenbergen, Tomas Stromberg, and Oliver B. Thompson, Laser speckle contrast imaging: theoretical and practical limitations, *Journal of Biomedical Optics* 18(6), 066018(1-9), (2013).
- 8.IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis; IPCC: Geneva, Switzerland, 2013.
- 9.Tang, Dong; Ju, Zhixuan; Wang, Li. Simulation and Experimental Research on the Charged Characteristics of Particulate Matter in the Sensor under Different Exhaust States. *Sensors* 2020, 20(21), 6226.
- 10.Balkanski, Y.; Schulz, M.; Claquin, T.; Guibert, S. Reevaluation of Mineral aerosol radiative forcings suggests a better agreement with satellite and Aeronet data, *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 81–95. <https://doi.org/10.5194/acp-7-81-2007>.
- 11.Chicea D.,Biospeckle Size and Contrast Measurement Application in Particle Sizing and Concentration Assessment, *Romanian Journal of Physics*, Vol. 52, Numbers 5-7, pp. 581-587, (2007).
- 12.Duric, Aleksandar. Principles of ASA fire-detection technology. Published by Siemens Switzerland Ltd. Available online: <https://www.downloads.siemens.com/download-center/Download.aspx?pos=download&fct=getasset&id1=A6V10646105> (accessed on 13.06.2021)
- 13.Air Photon Integrating Nephelometers. AirPhoton. Available online: https://www.airphoton.com/uploads/7/6/0/6/76064899/airphoton_nephelometers.pdf (accessed on 13.06.2021)
- 14.Chicea D., Coherent Light Scattering on Nanofluids - Computer Simulation Results, *Applied Optics*, Vol. 47, No. 10, pp. 1434-1442, (2008).
- 15.Milford, C.; Cuevas, E.; Marrero, C.L.; Bustos, J.; Gallo, V.; Rodríguez, S.; Romero-Campos, P.M.; Torres, C. Impacts of Desert Dust Outbreaks on Air Quality in Urban Areas. *Atmosphere* 2020, 11, 23.
- 16.Chicea D.,Application of Whole Blood Coherent Light Scattering Dynamics Analysis *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 10, No. 8, pp. 2163-2167, (2008).
- 17.INTEGRATING NEPHELOMETER 3563. TSI Incorporated. Available online: https://www.arm.gov/publications/tech_reports/handbooks/nephelometer_handbook.pdf (accessed on 13.06.2021)
- 18.Neophytou, A.M.; Yiallourous, P.; Coull, B.A.; Kleanthous, S.; Pavlou, P.; Pashiardis, S.; Dockery, D.W.; Koutrakis, P.; Laden, F. Particulate matter concentrations during desert dust outbreaks and daily mortality in Nicosia, Cyprus. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 2013, 23, 275–280.
- 19.Chicea D., Revealing FE3O4 Nanoparticles Aggregation Dynamics Using Dynamic Light Scattering, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications* vol. 3, no. 12, pp. 1299 – 1305, (2009).

20. Mallone, S.; Stafoggia, M.; Faustini, A.; Gobbi, G.P.; Marconi, A.; Forastiere, F. Saharan Dust and Associations between Particulate Matter and Daily Mortality in Rome, Italy. *Environ. Health Perspect.* 2011, 119, 1409–1414.
21. Mariani Idroas; Ruzairi Abdul Rahim; Robert Garnet Green; Muhammad Nasir Ibrahim; Mohd Hafiz Fazalul Rahiman. Image Reconstruction of a Charge Coupled Device Based Optical Tomographic Instrumentation System for Particle Sizing. *Sensors* 2010, 10, 9512-9528.
22. Chicea D., Chicea R., Chicea L. M., Using Chodin to Simulate Coherent Light Scattering Dynamics on Biological Suspensions, *Romanian Journal of Biophysics*, Vol. 20, No. 2, pp. 157–170, (2010).
23. Ejay Nsugbe; Cristobal Ruiz-Carcel; Andrew Starr; Ian Jennions. Estimation of Fine and Oversize Particle Ratio in a Heterogeneous Compound with Acoustic Emissions. *Sensors* 2018, 18(3), 851.
24. Sand, W.; Advisory, D.S.W. WMO Airborne Dust Bulletin; WMO: Geneva, Switzerland, 2018.
25. Carlson, T.N.; Prospero, J.M. The Large-Scale Movement of Saharan Air Outbreaks over the Northern Equatorial Atlantic. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 1972, 11, 283–297.
26. Clark N.A.; Lunacek J.H.; Benedek G.B. A study of Brownian motion using light scattering. *American Journal of Physics* 1970, 38(5), 575-585.
27. Ben-Ami, Y.; Koren, I.; Rudich, Y.; Artaxo, P.; Martin, S.T.; Andreae, M.O. Transport of North African dust from the Bodélé depression to the Amazon Basin: A case study. *Atmos. Chem. Phys.* 2010, 10, 7533–7544.
28. Chicea D., A Study of Nanoparticle Aggregation by Coherent Light Scattering, *Current Nanoscience*, vol. 8 issue 6, pp. 259-265, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.2174/157341312800167704>.
29. Barkan, J.; Kutiel, H.; Alpert, P.; Kishcha, P. Synoptics of dust intrusion days from the African continent into the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res. Atmos.* 2004, 109. <https://doi.org/10.1029/2003jd004416>.
30. Chicea D., Indrea E., Cretu C. M., Assessing FE₃O₄ Nanoparticle Size by DLS, XRD AND AFM, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol: 14, Issue: 5-6, pp: 460-466, (2012).
31. Chicea D., Revealing FE₃O₄ Nanoparticle Aggregation in Aqueous Suspension by Nonconventional Optical Methods, *Journal of Optoelectronics And Advanced Materials* Vol. 15, No. 9 - 10, pp. 982 – 988, (2013).
32. Tchordadjieff, A.; Angelov, C.; Arsov, T.; Nikolova, N.; Kalapov, I.; Boyadjieva, A. Sahara dust events over south-western Bulgaria during the late spring of 2013. *Comptes Rend. l'Acad. Bulg. Sci.* 2015, 68, 1229.
33. Chicea D., A Simple Algorithm to Simulate Nanoparticles Motion in a Nanofluid, *U.P.B. Sci. Bull., Series A*, Vol. 76, Iss. 2, pp: 199-206, (2014).
34. Khintchine, Alexander. Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse. *Mathematische Annalen* 1934, 109 (1), 604–615. doi:10.1007/BF01449156.
35. Reiff, J.; Forbes, G.S.; Spieksma, F.T.M.; Reynders, J.J. African Dust Reaching Northwestern Europe: A Case Study to Verify Trajectory Calculations. *J. Clim. Appl. Meteorol.* 1986, 25, 1543–1567.
36. B. Chu, *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice* (Academic, Boston, 1991).
37. Hamonou, E.; Chazette, P.; Balis, D.; Dulac, F.; Schneider, X.; Galani, E.; Ancellet, G.; Papayannis, A. Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin. *J. Geophys. Res. Atmos.* 1999, 104, 22257–22270.
38. M. Kaszuba et al., Protein and Nanoparticle Characterisation Using Light Scattering Techniques, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2006, 23, 193-196.
39. Papayannis, A.; Amiridis, V.; Mona, L.; Tsaknakis, G.; Balis, D.; Bosenberg, J.; Begue, N.; Tulet, P.; Pelon, J.; Aouizerats, B.; et al. Aerosol processing and CCN formation of an intense Saharan dust plume during the EUCAARI 2008 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 2015, 15, 3497–3516.
40. Ansmann, A.; Bösenberg, J.; Chaikovskiy, A.; Comerón, A.; Eckhardt, S.; Eixmann, R.; Freudenthaler, V.; Ginoux, P.; Komguem, L.; Linné, H.; et al. Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11–16 October 2001 outbreak observed with EARLINET. *J. Geophys. Res. Atmos.* 2003, 108. <https://doi.org/10.1029/2003JD003757>.
41. P. Stepanek, “Data analysis in dynamic light scattering,” *Dynamic Light Scattering*, W. Brown, ed. (Oxford University, Oxford, UK, 1993), pp. 177–240.

42. Provencher, S. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications* 1982, 27 (3), 229-242, doi:10.1016/0010-4655(82)90174-6.
43. Chicea D., Rei S., Leca C. Monitoring yeast cells size during fermentation using dynamic light scattering, 9th Central European Congress on Food 26.05.2018
44. Franzen, L.G.; Hjelmroos, M.; Kallberg, P.; Brorstrom-Lunden, E.; Juntto, S.; Savolainen, A.L. The 'yellow snow episode' of northern Fennoscandia, March 1991—A case study of long-distance transport of soil, pollen and stable organic compounds. *Atmos. Environ.* 1994, 28, 3587–3604.
45. Provencher, S. W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications* 1982, 27 (3), 213–227, doi:10.1016/0010-4655(82)90173-4.
46. Bencherif, H.; Bounhir, A.; Bègue, N.; Millet, T.; Benkhaldoun, Z.; Lamy, K.; Portafaix, T.; Gadouali, F. Aerosol Distributions and Sahara Dust Transport in Southern Morocco, from Ground-Based and Satellite Observations. *Remote Sens.* 2022, 14, 2454. <https://doi.org/10.3390/rs14102454>.
47. Haywood, J.; Francis, P.; Dubovik, O.; Glew, M.; Holben, B. Comparison of aerosol size distributions, radiative properties, and optical depths determined by aircraft observations and Sun photometers during SAFARI 2000. *J. Geophys. Res. Atmos.* 2003, 108, 8471. <https://doi.org/10.1029/2002JD002250>.
48. Craig I. J. D.; Thompson A. M.; and Thompson W. J. Practical Numerical Algorithms Why Laplace Transforms Are Difficult To Invert Numerically. *Computers in Physics* 1994, 8, 648, doi: 10.1063/1.4823347.
49. Piederrière, Y.; Le Meur, J.; Cariou, J.; Abgrall, J.F.; Blouch, M.T. Particle aggregation monitoring by speckle size measurement; application to blood platelets aggregation. *Opt. Express* 2004, 12, 4596–4601.
50. Venzac, H.; Sellegri, K.; Villani, P.; Picard, D.; Laj, P. Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France. *Atmos. Chem. Phys.* 2009, 9, 1465–1478. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1465-2009>.
51. Chauvigné, A.; Sellegri, K.; Hervo, M.; Montoux, N.; Freville, P.; Goloub, P. Comparison of the aerosol optical properties and size distribution retrieved by sun photometer with in situ measurements at midlatitude. *Atmos. Meas. Tech.* 2009, 9, 4569–4585. <https://doi.org/10.5194/amt-9-4569-2016>.
52. Piederrière, Y.; Cariou, J.; Guern, Y.; Le Jeune, B.; Le Brun, G.; Lotrian, J. Scattering through fluids: Speckle size measurement and Monte Carlo simulations close to and into the multiple scattering. *Opt. Express* 2004, 12, 176–188.
53. Mahowald, N.; Albani, S.; Kok, J.F.; Engelstaeder, S.; Scanza, R.; Ward, D.S.; Flanner, M.G. The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Res.* 2014, 15, 53–71. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2013.09.002>.
54. Tscharnuter W. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons: Hoboken-New Jersey, USA, 2006.
55. Goodman, J.W. Statistical properties of laser speckle patterns. In *Laser Speckle and Related Phenomena*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1984; pp. 9–75.
56. Hinds, W.C. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1999.
57. ST operational amplifiers, application notes, <https://www.st.com/en/amplifiers-and-comparators/operational-amplifiers-op-amps.html>
58. Weiner B.B. *Liquid and Surface Borne Particle Measurement Handbook*; Taylor & Francis: New York, USA, 1996.
59. Berne B.J.; Pecora R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*; Dover Publications: Mineola, U.S.A., 2000; pp. 164-206.
60. Gillette, D.A.; Blifford, I.H.; Fenster, C.R. Measurements of aerosol size distributions and vertical fluxes of aerosols on land subject to wind erosion. *J. Appl. Meteorol.* 1972, 11, 977–987.
61. Kataoka, T.; Inoue, H.; Endo, K.; Oshikane, Y.; Mori, Y.; Nakano, M.; Wada, K.; An, H. Light scattering by small particles and small defects on the silicon wafer surface. Calculations of scattering light intensity and optical image through a lens. *J. Jpn. Soc. Precis. Eng.* 2000, 66, 1716–1722.

- 62.Reid, E.A.; Reid, J.S.; Meier, M.M.; Dunlap, M.R.; Cliff, S.S.; Broumas, A.; Perry, K.; Maring, H. Characterization of African dust transported to Puerto Rico by individual particle and size segregated bulk analysis. *J. Geophys. Res. Atmos.* 2003, 108, 8591. <https://doi.org/10.1029/2002JD002935>.
- 63.Wiener, Norbert. Generalized Harmonic Analysis. *Acta Mathematica* 1930, 55, 117–258. doi:10.1007/bf02546511
- 64.Xu, R. Particle characterization: Light scattering methods. *China Particuol.* 2003, 1, 271.
- 65.Stetefeld, J.; McKenna, S.A.; Patel, T.R. Dynamic light scattering: A practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophys. Rev.* 2016, 8, 409–427.
- 66.Wishard, A.; Gibb, B.C. Dynamic Light Scattering—An all-purpose guide for the supramolecular chemist. *Supramol. Chem.* 2019, 31, 608–615. <https://doi.org/10.1080/10610278.2019.1629438>.
- 67.Berdnik, V.V.; Loiko, V.A. Retrieval of size and refractive index of spherical particles by multiangle light scattering: Neural network method application. *Appl. Opt.* 2009, 48, 6178–6187.
- 68.Chicea, Dan; Leca, Cristian. Investigation on the Possibility of Designing an Educational Dynamic Light Scattering Device for Sizing Particles Suspended in Air. *Balkan Region Conference on Engineering and Business Education, Sibiu, Romania, 2020*; vol.3, no.1, pp.154-161. <https://doi.org/10.2478/cplbu-2020-0018>
- 69.Pecora, R. Doppler Shifts in Light Scattering from Pure Liquids and Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* 1964, 40, 1604–1614.
- 70.Berdnik, V.V.; Mukhamedjarov, R.D.; Loiko, V.A. Characterization of optically soft spheroidal particles by multiangle light-scattering data by use of the neural-networks method. *Opt. Lett.* 2004, 29, 1019–1021.
- 71.Cummins, H.Z.; Knable, N.; Yeh, Y. Observation of Diffusion Broadening of Rayleigh Scattered Light. *Phys. Rev. Lett.* 1964, 12, 150–153.
- 72.Sutherland W. The viscosity of gases and molecular force. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1893, 36, 507-31.
- 73.Chicea, D., Using neural networks for dynamic light scattering time series processing. *Measurement Science and Technology* 2017, 28, 055206
- 74.Dubin, S.B.; Lunacek, J.H.; Benedek, G.B. Observation of the spectrum of light scattered by solutions of biological macromolecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1967, 57, 1164–1171. <https://doi.org/10.1073/pnas.57.5.1164>.
- 75.McGovern, P.E. *Ancient Wine: The Scientific Search for the Origins of Viniculture*; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, 2003.
- 76.Cavaliere, D.; McGovern, P.E.; Hartl, D.L.; Mortimer, R.; Polsinelli, M. Evidence for *S. cerevisiae* fermentation in ancient wine. *J. Mol. Evol.* 2003, 57, S226–S232.
- 77.Chicea, D.; Rei S.M. A fast artificial neural network approach for dynamic light scattering time series processing. *Measurement Science and Technology* 2018, 29, 105201
- 78.Engineering ToolBox. Particle Sizes 2005. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/particle-sizes-d_934.html (Accessed 16.06.2021).
- 79.Goodman, J.W. *Statistical Optics*; Wiley Classics Library Edition; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2000.
- 80.McGovern, P.E.; Hartung, U.; Badler, V.R.; Glusker, D.L.; Exner, L.J. The beginnings of winemaking and viniculture in the ancient Near East and Egypt. *Expedition* 1997, 39, 3–21.
- 81.Carrieri, A.H. Neural network pattern recognition by means of differential absorption Mueller matrix spectroscopy. *Appl. Opt.* 1999, 38, 3759–3766.
- 82.Chicea, D; Neamtu, B; Chicea, R; Chicea, L. M. THE APPLICATION OF AFM FOR BIOLOGICAL SAMPLES IMAGING. *DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES* Volume: 5, Issue: 4, pages: 1015-1022
- 83.Hecht, E. *Optics*; Addison-Wesley: New York, NY, USA, 2001.
- 84.Chicea, D. USING AFM TOPOGRAPHY MEASUREMENTS IN NANOPARTICLE SIZING. *Romanian Reports in Physics* 2014, Vol. 66, No. 3, P. 778–787,

- 85.Chicea, D; Chicea, R.; Chicea, L.M. HSA PARTICLE SIZE CHARACTERIZATION BY AFM. Romanian Reports in Physics 2013, Vol. 65, No. 1, P. 178–185,
- 86.Koppel, D.E. Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants. J. Chem. Phys. 1972, 57, 4814–4820.
- 87.Morrison, I.D.; Grabowski, E.F.; Herb, C.A. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering. Langmuir 1985, 1, 496–501.
- 88.Ulanowski, Z.; Wang, Z.; Kaye, P.H.; Ludlow, I.K. Application of neural networks to the inverse light scattering problem for spheres. Appl. Opt. 1998, 37, 4027–4033.
- 89.Shabanov, A.E.; Petrov, M.N.; Chikitkin, A.V. A multilayer neural network for determination of particle size distribution in dynamic light scattering problem. Comput. Res. Model. 2019, 11, 265–273.
- 90.Beale, H.D.; Demuth, H.B.; Hagan, M.T.; DeJesus, O. Neural Network Design. Available online: <https://hagan.okstate.edu/NNDesign.pdf> (accessed on 5 August 2019).
- 91.Langowski, J.; Bryan, R. Maximum entropy analysis of photon correlation spectroscopy data using a Bayesian estimate for the regularization parameter. Macromolecules 1991, 24, 6346–6348. <https://doi.org/10.1021/ma00023a045>.
- 92.Levenberg, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. Q. Appl. Math. 1944, 2, 164–168.
- 93.Jaynes, E.T. Information Theory and Statistical Mechanics. Phys. Rev. 1957, 106, 620–630. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.620>.
- 94.TI OPA320 Datasheets and application notes, <https://www.ti.com/product/OPA320>
- 95.Davies, B.; Martin, B. Numerical Inversion of the Laplace Transform: A Survey and Comparison of Methods. J. Comput. Phys. 1979, 33, 1–32.
- 96.TI TINA simulation tool, <https://www.ti.com/tool/TINA-TI?keyMatch=TINA>
- 97.OSRAM SFH datasheets and application notes, <https://ams-sram.com/products/photodetectors/photodiodes/osram-radial-t1-34-sfh-213>
- 98.Gurney, K. An Introduction to Neural Networks; Taylor & Francis e-Library: London, UK, 2004.
- 99.KIKAD design tool, <https://www.kicad.org/>
- 100.Haykin, S. Neural Networks and Learning Machines Third Edition—University Hamilton; Prentice Hall: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- 101.Fiore, J. M. Operational Amplifiers & Linear Integrated Circuits: Theory and Application / 3E, Version 3.2.6, 07 May 2021, ISBN13: 978-1796856897
- 102.Chicea, D. An Artificial Neural Network Assisted Dynamic Light Scattering Procedure for Assessing Living Cells Size in Suspension. Sensors 2020, 20, 3425. <https://doi.org/10.3390/s20123425>.
- 103.Chicea, D.; Leca, C.; Olaru, S.; Chicea, L.M. An Advanced Sensor for Particles in Gases Using Dynamic Light Scattering in Air as Solvent. Sensors 2021, 21, 5115. <https://doi.org/10.3390/s21155115>.
- 104.Saqib, F.; Aslam, M.A.; Mujahid, K.; Marceanu, L.; Moga, M.; Ahmedah, H.T.; Chicea, L. Studies to Elucidate the Mechanism of Cardio Protective and Hypotensive Activities of *Anogeissus acuminata* (Roxb. ex DC.) in Rodents. Molecules 2020, 25, 3471. <https://doi.org/10.3390/molecules25153471>.
- 105.Cooley, J.W.; Tukey, J.W. An Algorithm for the Machine Computation of the Complex Fourier Series. Math. Comput. 1965, 19, 297–301.
- 106.Duhamel, P.; Vetterli, M. Fast Fourier Transforms: A Tutorial Review and a State of the Art. Signal Process. 1990, 19, 259–299.
- 107.Chicea, D.; Chicea, L.M. Results of light scattering dynamics analysis of biological fluids. J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007, 9, 694–697.
- 108.Chicea, D.; Chicea, R.; Chicea, L.M.; Bunoiu, M.; Malaescu, I. Using DLS for Fast Urine Sample Analysis. AIP Conf. Proc. 2010, 1262, 150–154.