

Janusz MROCZKA, Damian K. SZCZUCZYŃSKI

POLITECHNIKA WROCLAWSKA, KATEDRA METROLOGII ELEKTRONICZNEJ I FOTONICZNEJ

Problem odwrotny – jakość rekonstrukcji funkcji rozkładu wielkości cząstek w pomiarach nefelometrycznych i turbidymetrycznych

Prof. dr hab. inż. Janusz MROCZKA

Kierownik Katedry Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej Politechniki Wrocławskiej. Zajmuje się metodologią obserwacji i eksperymentu, optymalizacją problemu odwrotnego, modelowaniem matematycznym pól fizycznych, analizą spektralną i polaryzacyjną promieniowania rozproszonego, reprezentacjami czasowo-częstotliwościowymi w przetwarzaniu danych.



e-mail: janusz.mroczka@pwr.wroc.pl

Mgr inż. Damian K. SZCZUCZYŃSKI

Doktorant w Katedrze Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej Politechniki Wrocławskiej. Jest absolwentem Wydziału Elektroniki tejże uczelni. Zainteresowania naukowe obejmują: problem odwrotny w pomiarach pośrednich i numeryczne algorytmy jego rozwiązywania oraz modelowanie fizyczno-matematyczne.



e-mail: damian.szczuczynski@pwr.wroc.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań symulacyjnych mających na celu porównanie jakości rekonstrukcji funkcji rozkładu wielkości cząstek fazy zdyspergowanej układu dyspersyjnego realizowanej poprzez rozwiązywanie problemu odwrotnego dla wyników pomiarów nefelometrycznych oraz dla wyników pomiarów turbidymetrycznych o różnym stopniu zakłócenia przez błędy losowe. W przypadku obu technik pomiarowych zastosowano modele matematyczne oparte na teorii rozpraszania światła Mie. Uzyskane rezultaty wykazały, że rekonstrukcja funkcji rozkładu na podstawie wyników pomiarów turbidymetrycznych charakteryzuje się ogólnie większą dokładnością od rekonstrukcji na podstawie wyników pomiarów nefelometrycznych. Przewaga rekonstrukcji realizowanej w oparciu o wyniki pomiarów turbidymetrycznych wyraźnie zwiększa się w przypadku, gdy dane pomiarowe obu rodzajów obciążone są błędami losowymi.

Słowa kluczowe: nefelometria, turbidymetria, rozpraszanie światła, teoria Mie, zagadnienie odwrotne

Inverse problem – quality of reconstruction of particle size distribution in nephelometric and turbidimetric measurements

Abstract

The work presents results of the simulation research aiming comparison of the quality of the reconstruction of the particle size distribution of the dispersed phase of the dispersed system performed by solution of the inverse problem for results of nephelometric and turbidimetric measurements interfered to a various extent by random errors. In case of both measurement techniques mathematical models based on Mie light scattering theory were applied. Obtained results demonstrated that the reconstruction of the particle size distribution on the basis of the results of turbidimetric measurements is characterized by generally bigger accuracy than the reconstruction on the basis of the results of nephelometric measurements. The advantage of the reconstruction performed basing on the results of turbidimetric measurements increases considerably in case when the measurement data of both kinds are affected by random errors.

Keywords: nephelometry, turbidimetry, light scattering, Mie theory, inverse problem

1. Wstęp

Nefelometria i turbidymetria stanowią techniki pomiarowe umożliwiające pośrednie wyznaczanie funkcji rozkładu wielkości

cząstek fazy zdyspergowanej układów dyspersyjnych $f(a)$, gdzie a oznacza promień objętości cząstki, zdefiniowany jako promień kuli o objętości równej objętości cząstki.

W nefelometrii bezpośredniemu pomiarowi podlega zależność objętościowej funkcji rozpraszania światła w układzie dyspersyjnym od kąta rozpraszania – $\beta(\theta)$ [1, 2].

W turbidymetrii natomiast bezpośredniemu pomiarowi poddawana jest zależność całkowitego współczynnika osłabienia światła w układzie dyspersyjnym od jego długości fali – $c(\lambda)$ [1, 2].

Wyznaczanie funkcji $f(a)$ na podstawie zmierzonej zależności $\beta(\theta)$ lub $c(\lambda)$ stanowi przykład problemu odwrotnego w pomiarach pośrednich [1, 2]. Zadanie to opiera się na wykorzystaniu modeli matematycznych pomiarów, które stanowią relacje matematyczne wiążące mierzone bezpośrednio zależności z szukaną funkcją $f(a)$.

Przyjęcie odpowiednich założeń upraszczających umożliwia sformułowanie modeli matematycznych obu rodzajów pomiarów w ogólnej postaci równania całkowitego Fredholma pierwszego rodzaju. Wyrażone w ten sposób modele różnią się jedynie postacią funkcji jądra. Odmienne własności tej funkcji determinują różną dokładność rekonstrukcji funkcji rozkładu $f(a)$ dokonywanej w oparciu o wyniki pomiarów nefelometrycznych oraz turbidymetrycznych. Celem badań symulacyjnych omawianych w niniejszej pracy było określenie i porównanie jakości rekonstrukcji w obu przypadkach dla różnych poziomów zakłóceń danych pomiarowych.

2. Modele matematyczne pomiarów

W pracy przyjęto następujące założenia upraszczające [1, 2]:

- ośrodek dyspersyjny jest jednorodny i izotropowy,
- fazę zdyspergowaną tworzą jednorodne i izotropowe cząstki o kształcie kulistym,
- światło padające stanowi fala płaska, monochromatyczna i niespolaryzowana,
- w układzie dyspersyjnym zachodzi sprężyste, jednokrotne i niekoherentne rozpraszanie światła.

Dzięki wprowadzonym uproszczeniom modele matematyczne pomiarów obu typów można sformułować w postaci ogólnej za pomocą następującego równania całkowitego Fredholma pierwszego rodzaju [1]:

$$g(y) = \int_0^{\infty} K(y, a) f(a) da, \quad (1)$$

gdzie: $g(y)$ – zależność podlegająca w danej technice pomiarowej bezpośredniemu pomiarowi, $K(y, a)$ – funkcja jądra.

Modele matematyczne pomiarów nefelometrycznych i turbidymetrycznych różnią się jedynie interpretacją fizyczną zależności $g(y)$ oraz postacią funkcji $K(y, a)$.

Postać funkcji $K(y, a)$ zależna jest od zastosowanego modelu rozpraszania światła na pojedynczej cząstce fazy zdyspergowanej. W niniejszej pracy w przypadku obu rozważanych technik pomiarowych w charakterze tego modelu wykorzystana została teoria Mie.

2.1. Model matematyczny pomiarów nefelometrycznych

W modelu matematycznym pomiarów nefelometrycznych w charakterze zależności $g(y)$ w równaniu (1) występuje funkcja $\beta(\theta)$, czyli zachodzą tożsamości:

$$y \equiv \theta, \quad g(y) \equiv \beta(\theta). \quad (2)$$

Funkcja jądra równania całkowego (1) dla tego modelu dana jest wyrażeniem [1]:

$$K(y, a) \equiv K(\theta, a) = N_v \frac{1}{k^2} S_{11}(a, \theta), \quad (3)$$

gdzie: N_v – liczba cząstek fazy zdyspergowanej przypadająca na jednostkę objętości układu dyspersyjnego, $k = 2\pi/\lambda$ – liczba falowa, przy czym λ – długość fali światła rozpraszanego, $S_{11}(a, \theta)$ – odpowiedni element macierzy Muellera. Wielkość $S_{11}(a, \theta)$ w przypadku cząstek fazy zdyspergowanej o zespolonym współczynniku załamania $N_1 = n_1 + ik_1$ oraz ośrodka dyspersyjnego o zespolonym współczynniku załamania $N_2 = n_2 + ik_2$ określają następujące wzory [1, 3, 4]:

$$S_{11}(a, \theta, m) = \frac{1}{2} \left(|S_1(x, \theta, m)|^2 + |S_2(x, \theta, m)|^2 \right), \quad (4)$$

gdzie:

$$S_1(x, \theta, m) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n), \quad (5)$$

$$S_2(x, \theta, m) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n).$$

Wielkość m w powyższych równaniach oznacza względny współczynnik załamania cząstki względem ośrodka określony zależnością [1, 3, 4]:

$$m = \frac{N_1}{N_2}, \quad (6)$$

natomiast x stanowi tzw. parametr wielkościowy (parametr Mie) zdefiniowany związkiem [1, 3, 4]:

$$x = \frac{2\pi a N_2}{\lambda}. \quad (7)$$

π_n i τ_n w równaniach (5) oznaczają funkcje specjalne zdefiniowane wzorami [1, 3, 4]:

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta}, \quad (8)$$

$$\tau_n(\cos \theta) = \frac{dP_n^1(\cos \theta)}{d\theta},$$

gdzie $P_n^1(\cos \theta)$ – stowarzyszona funkcja Legendre'a pierwszego rodzaju stopnia n pierwszego rzędu. Wielkości a_n i b_n , zwane współczynnikami rozpraszania, określone są natomiast równaniami [1, 3, 4]:

$$a_n = \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n(mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(mx)}, \quad (9)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx) \psi_n'(x) - m \psi_n(x) \psi_n'(mx)}{\psi_n(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)},$$

gdzie $\psi_n(\rho)$ i $\xi_n(\rho)$ oznaczają funkcje Riccatiego-Bessela.

2.2. Model matematyczny pomiarów turbidymetrycznych

W modelu matematycznym pomiarów turbidymetrycznych w charakterze zależności $g(y)$ w równaniu (1) występuje funkcja $c(\lambda)$, czyli zachodzą tożsamości:

$$y \equiv \lambda, \quad g(y) \equiv c(\lambda). \quad (10)$$

Funkcja jądra równania całkowego (1) dla tego modelu dana jest wyrażeniem [1]:

$$K(y, a) \equiv K(\lambda, a) = N_v C_{oslab}(a, \lambda), \quad (11)$$

gdzie: $C_{oslab}(a, \lambda)$ – przekrój czynny na osłabienie światła pojedynczej cząstki fazy zdyspergowanej. Wielkość $C_{oslab}(a, \lambda)$ określona jest wzorem [1, 3, 4]:

$$C_{oslab} = \frac{2\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (a_n + b_n) \right\}. \quad (12)$$

Współczynniki a_n i b_n występujące w wyrażeniu (12) stanowią współczynniki rozpraszania dane równaniami (9).

3. Zagadnienie odwrotne

Zadanie polegające na wyznaczeniu funkcji $f(a)$ na podstawie uzyskanej w wyniku bezpośrednich pomiarów zależności $g(y)$ w oparciu o model matematyczny pomiarów sformułowany ogólnie za pomocą równania (1) stanowi przykład zagadnienia odwrotnego w pomiarach pośrednich.

Okazuje się, że zarówno w przypadku pomiarów nefelometrycznych, jak i turbidymetrycznych, rozważany problem jest źle postawiony, przez co jego rozwiązanie wymaga posłużenia się specjalnymi technikami matematycznymi zwanymi algorytmami inwersyjnymi wykorzystującymi aprioryczną wiedzę o postaci funkcji $f(a)$ [5].

W omawianych w niniejszej pracy badaniach stosowane były wyłącznie numeryczne techniki inwersyjne adresowane dla zdyskretyzowanej postaci równania całkowego Fredholma pierwszego rodzaju (1) otrzymywanej przez zastosowanie kwadratury numerycznej realizowanej metodą prostokątów w skończonym przedziale (a_{\min}, a_{\max}) [1, 4, 5]:

$$\mathbf{g} = \mathbf{Kf}, \quad (13)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= [g(y_1) \quad g(y_2) \quad \dots \quad g(y_m)]^T, \\ \mathbf{f} &= [f(a_1) \quad f(a_2) \quad \dots \quad f(a_n)]^T, \\ (\mathbf{K})_{ij} &= K(a_j, y_i) \Delta a, \\ a_i &= (i - \frac{1}{2}) \Delta a, \\ \Delta a &= \frac{a_{\max} - a_{\min}}{n}. \end{aligned} \quad (14)$$

Do rozwiązywania rozważanego problemu odwrotnego sformułowanego w postaci dyskretnej za pomocą równania (13) wykorzystywane były następujące liniowe techniki inwersyjne [1, 5]:

- metoda Twomey'a-Phillipsa z minimalizacją pięciu różnych miar braku gładkości poszukiwanego rozwiązania: kwadratu normy euklidesowej wektora \mathbf{f} , sumy kwadratów kolejnych różnic pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu wektora \mathbf{f} , kwadratu normy euklidesowej różnicy wektora rozwiązania \mathbf{f} oraz wektora apriorycznie przyjętego rozwiązania próbnego \mathbf{p} ,
- metoda filtrowanej dekompozycji SVD z dwoma różnymi schematami filtracji wartości osobliwych: z zerowaniem najmniejszych wartości osobliwych, z regularyzacją Tichonowa.

4. Badania symulacyjne

Badania przebiegały w dwóch etapach. Celem fazy pierwszej było uzyskanie danych pomiarowych w rezultacie symulacji pomiarów nefelometrycznych i turbidymetrycznych przeprowadzonych dla tych samych parametrów układu dyspersyjnego:

- liczby cząstek fazy zdyspergowanej w jednostce objętości układu dyspersyjnego $N_v = 10^{15} \text{ m}^{-3}$,

- zespolonego współczynnika załamania cząstek fazy zdyspergowanej: $N_1 = 1,55 + i0,0$,
- zespolonego współczynnika załamania ośrodka dyspersyjnego: $N_2 = 1,0 + i0,0$,
- zakresu wartości promienia cząstek: $a_{\min} = 0,1 \mu\text{m}$, $a_{\max} = 1,0 \mu\text{m}$, reprezentowanego w obliczeniach numerycznych przez ciąg $n = 200$ równomiernie rozmieszczonych punktów,
- testowej funkcji rozkładu wielkości cząstek fazy zdyspergowanej danej wzorem:

$$\begin{aligned} f_{\text{test}}(a) &= \\ &0,33 f_{\text{norm}}(a, 0,45 \mu\text{m}, 0,15 \mu\text{m}) + \\ &+ 0,17 f_{\text{norm}}(a, 0,6 \mu\text{m}, 0,1 \mu\text{m}) + \\ &+ 0,5 f_{\text{lognorm}}(a, 0,1, 0,5), \end{aligned} \quad (15)$$

gdzie $f_{\text{norm}}(a, \mu_{\text{norm}}, \sigma_{\text{norm}})$ – funkcja gęstości prawdopodobieństwa rozkładu normalnego zmiennej a o wartości oczekiwanej μ_{norm} oraz odchyleniu standardowym σ_{norm} , $f_{\text{lognorm}}(a, \mu_{\text{lognorm}}, \sigma_{\text{lognorm}})$ – funkcja gęstości prawdopodobieństwa rozkładu lognormalnego zmiennej a o parametrach μ_{lognorm} oraz σ_{lognorm} . Dyskretną reprezentację funkcji $f_{\text{test}}(a)$ stanowił wektor \mathbf{f}_{test} .

Symulacja pomiarów nefelometrycznych realizowana była dla ciągu $m = 181$ wartości kąta rozpraszania: $\theta_i = (i - 1) \cdot 1^\circ$ dla $i = 1, \dots, m$, przy długości fali $\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$.

Symulacja pomiarów turbidymetrycznych przeprowadzona została dla ciągu $m = 161$ długości fali: $\lambda_i = 0,25 \mu\text{m} + (i - 1) \cdot 0,003125 \mu\text{m}$ dla $i = 1, \dots, m$ obejmującego zakres od $0,25 \mu\text{m}$ do $0,75 \mu\text{m}$.

Wektory danych pomiarowych \mathbf{b} i \mathbf{c} uzyskane w wyniku symulacji odpowiednio pomiarów nefelometrycznych i turbidymetrycznych i dalej oznaczane ogólnie jako wektor \mathbf{g} poddawano następnie zakłóceniu przez sztucznie generowany addytywny stacjonarny i nieskorelowany szum gaussowski reprezentowany przez wektor $\mathbf{\epsilon}$, którego elementy stanowią nieskorelowane zmienne losowe o rozkładzie normalnym z zerową wartością oczekiwaną i jednakowym odchyleniem standardowym $\sigma_\epsilon = 1\% \cdot \max(\mathbf{g})$.

Ostateczny rezultat przeprowadzonych symulacji stanowiły cztery wektory symulowanych danych pomiarowych \mathbf{g} odpowiadające funkcji rozkładu $f_{\text{test}}(a)$: nie zakłócony szumem wektor wyników pomiarów nefelometrycznych oraz ten sam wektor poddany zakłóceniu szumem i nie zakłócony szumem wektor wyników pomiarów turbidymetrycznych oraz ten sam wektor poddany zakłóceniu szumem.

Druga faza badań obejmowała rozwiązywanie rozważanego zagadnienia odwrotnego – wyznaczenie z zastosowaniem każdej z wymienionych wcześniej technik inwersyjnych wektora $\mathbf{f}_{\text{rekons}}$ stanowiącego dyskretną reprezentację rekonstruowanej funkcji rozkładu $f_{\text{rekons}}(a)$ na podstawie każdego z czterech wektorów symulowanych danych pomiarowych \mathbf{g} otrzymanych w

pierwszym etapie badań. W procesie odwrotnym dla każdego wektora \mathbf{g} stosowany był ten sam model matematyczny pomiarów, co używany przy generacji tego wektora w ramach symulacji. Uzyskiwany wektor \mathbf{f}_{rekons} reprezentował wartości funkcji $f_{rekons}(a)$ w dokładnie tych samych punktach, w których wektor \mathbf{f}_{test} reprezentował wartości funkcji $f_{test}(a)$.

Tab. 1. Zestawienie wartości parametru Δ charakteryzującego dokładność rekonstrukcji funkcji rozkładu wielkości cząstek fazy zdyspergowanej układu dyspersyjnego zrealizowanej poprzez rozwiązanie problemu odwrotnego dla wyników symulowanych pomiarów nefelometrycznych oraz turbidymetrycznych obciążonych różnym błędem względnym przy zastosowaniu omówionych procedur inwersyjnych

Tab. 2. Comparison of the values of the Δ parameter characterizing the accuracy of the reconstruction of the particle size distribution of the dispersed phase of the dispersed system performed by solution of the inverse problem for the results of simulated nephelometric and turbidimetric measurements affected by various relative errors using discussed inverse procedures

Procedura inwersyjna \ Rodzaj pomiaru, błąd wzgl. ¹	nefelometria, $p = 0\%$	nefelometria, $p = 1\%$	turbidymetria, $p = 0\%$	turbidymetria, $p = 1\%$
Twom.-Phill., norm.	0,068938	0,34742	0,058207	0,20016
Twom.-Phill., I rz.	0,074651	0,18218	0,096930	0,092585
Twom.-Phill., II rz.	0,010262	0,13346	0,0028386	0,022230
Twom.-Phill., III rz.	0,00043019	0,20925	0,00040669	0,039482
Twom.-Phill., aprior. ²	0,065849	0,33624	0,039513	0,15754
SVD, zerow.	0,046616	0,33921	0,025040	0,18746
SVD, Tichon.	0,046542	0,34742	0,025040	0,19921
Średnia	0,044755	0,27074	0,035425	0,128381

¹ Błąd względny p danych pomiarowych \mathbf{g} zdefiniowany jest jako wielkość: $p = (\sigma_g / \max(\mathbf{g})) \cdot 100\%$.

² Jako aprioryczny początkowy rozkład wielkości cząstek przyjęto funkcję stałą $f(a) = 1 \mu\text{m}^{-1} \text{m}^{-3}$ reprezentowaną przez n -elementowy wektor $\mathbf{p} = [1 \ 1 \ \dots \ 1]^T \mu\text{m}^{-1} \text{m}^{-3}$.

5. Wyniki badań symulacyjnych

Rezultaty badań symulacyjnych zostały zaprezentowane w tab. 1. Na podstawie danych zestawionych w tabeli można stwierdzić, że funkcje rozkładu $f_{rekons}(a)$ odtworzone w oparciu o wyniki symulowanych pomiarów turbidymetrycznych wykazują ogólnie mniejsze odchylenie mierzone wartością Δ od rzeczywistej – testowej funkcji rozkładu $f_{test}(a)$ w porównaniu z funkcjami odtworzonymi w oparciu o wyniki symulowanych pomiarów nefelometrycznych. Uogólnienie to potwierdzają wartości Δ uśrednione dla poszczególnych stosowanych technik inwersyjnych. W przypadku rekonstrukcji funkcji $f(a)$ na podstawie danych pomiarowych nie obciążonych zakłóceniami losowymi średni błąd Δ rekonstrukcji przeprowadzonej w oparciu o wyniki symulowanych pomiarów turbidymetrycznych jest ponad 1,26 razy mniejszy niż średni błąd rekonstrukcji przeprowadzonej w oparciu o wyniki symulowanych pomiarów nefelometrycznych. Dla danych pomiarowych obciążonych zakłóceniami losowymi natomiast średni błąd rekonstrukcji na podstawie wyników pomiarów turbidymetrycznych jest ponad 2,1 razy mniejszy od średniego błędu rekonstrukcji na podstawie wyników pomiarów nefelometrycznych.

6. Podsumowanie i wnioski

W referacie zaprezentowane zostały rezultaty badań symulacyjnych przeprowadzonych w celu porównania jakości rekonstrukcji funkcji rozkładu wielkości cząstek fazy

Za miarę dokładności rekonstrukcji funkcji rozkładu wielkości cząstek przyjęto wielkość [1]:

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f_{rekons,i} - f_{test,i})^2}. \quad (16)$$

zdyspergowanej układu dyspersyjnego realizowanej poprzez rozwiązywanie problemu odwrotnego dla wyników pomiarów nefelometrycznych oraz dla wyników pomiarów turbidymetrycznych o różnym stopniu zakłócenia błędami losowymi. Dla obu technik pomiarowych stosowane były modele matematyczne bazujące na teorii rozpraszania światła Mie. Rezultaty badań wykazały, że rekonstrukcja funkcji rozkładu na podstawie wyników pomiarów turbidymetrycznych charakteryzuje się ogólnie lepszą dokładnością w porównaniu z rekonstrukcją na podstawie wyników pomiarów nefelometrycznych.

7. Literatura

- [1] Szczuczyński D. K.: Problem odwrotny w analizie wielkości cząstek układów dyspersyjnych z wykorzystaniem światła rozproszonego. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki. Wrocław 2006.
- [2] Mroczka J.: Metrologiczne problemy wykorzystywania światła rozproszonego do badań rozkładu wielkości cząstek w roztworach dyspersyjnych. Warszawa 1990.
- [3] Bohren C. F., Huffman D. R.: Absorption and scattering of light by small particles. Wiley-Interscience, New York 1983.
- [4] Jones A. R.: Light scattering for particle characterization. Progr. Energy Combust. Sci., 25 (1992), pp. 1-53.
- [5] Kandlikar M., Ramachandran G.: Inverse Methods for Analysing Aerosol Spectrometer Measurements: A Critical Review. J. Aerosol Sci., 1999, Vol. 30, No. 4, pp. 413-437.