

УДК 535.361:004.93

DOI 10.34822/1999-7604-2021-1-76-82

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА НА ТОЧНОСТЬ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЕГО ИНТЕНСИВНОСТИ

С. А. Кочеров, Е. А. Манина, Г. А. Шадрин ✉
Сургутский государственный университет, Сургут, Россия
✉ *E-mail: g_shadrin@mail.ru*

В статье рассмотрен вопрос тестирования и оптимизации автоматизированного анализатора мутных сред. Проведенные факторные эксперименты показывают, что точность корреляционной спектроскопии рассеянного света с помощью предлагаемого метода анализа видеофайла позволяет получить результат в пределах допустимой погрешности. При соблюдении качества съемки и статистически точного количества отсчетов фотонов получен корректный расчет размера частиц, соответствующий результатам, полученным другими способами.

Ключевые слова: спектроскопия, корреляционный анализ, обработка видеофайлов, программирование.

INFLUENCE OF MULTIPLE LIGHT REFLECTION ON THE ACCURACY OF THE CORRELATION SPECTROSCOPY WITH THE CHANGE OF LIGHT INTENSITY

S. A. Kocherov, E. A. Manina, G. A. Shadrin ✉
Surgut State University, Surgut, Russia
✉ *E-mail: g_shadrin@mail.ru*

The article considers the issue of testing and optimization of the automated analyzer of turbid media. The conducted factor experiments show that the accuracy of the proposed method of correlation spectroscopy of scattered light by analyzing a video file allows obtaining results within the permissible error. If the number of samples corresponding to the statistical accuracy and the quality of the survey are observed, the particle size is calculated correctly and corresponds to the results obtained by other methods.

Keywords: spectroscopy, correlation analysis, video files processing, programming.

Результаты научных исследований способствуют развитию техники и технологий, в том числе информационных, что, в свою очередь, оказывает влияние на теорию и практику физических исследований.

Постановка многих физических опытов сопряжена с автоматической фиксацией и обработкой результатов, поэтому особое значение для повышения эффективности научной деятельности, по мнению А. В. Рожкова и соавт., приобретает «автоматизация научных исследований, позволяющая получать более точные и полные модели исследуемых объектов и явлений, ускорять ход научных исследований и снижать их трудоемкость, изучать сложные объекты и процессы, исследование которых традиционными методами затруднительно или невозможно» [1, с. 101].

Во многих физических экспериментах для обеспечения достоверности результатов требуется получение и обработка больших массивов данных – репрезентативных наборов – с помощью автоматизированных технологий.

Одним из вопросов, которые решают путем обработки репрезентативных наборов данных, является вопрос оценки размеров частиц коллоидных растворов в биологии и меди-

цине. В частности, для этого используется дорогостоящее оборудование – корреляционные спектрометры.

Целью исследования было снижение затрат на проведение эксперимента по оценке размеров частиц коллоидных растворов с сохранением быстроты обработки данных и точности получаемых результатов.

В качестве принимающего и фиксирующего первичную информацию устройства предлагается использовать цифровую видеокамеру, обработку полученных данных следует производить с применением компьютера в специально написанной для этого программе. В этом случае матрицу цифровой видеокамеры используют в качестве детектора рассеянного света, позволяющего проводить компьютерную обработку репрезентативных наборов данных и определять ряд параметров: коэффициент диффузии среды, гидродинамические радиусы частиц, среднюю концентрацию взвешенных частиц, химическую кинетическую скорость и синглет-триплетную динамику частиц.

Метод корреляционной спектроскопии рассеянного света – исследование структуры и динамики газообразных и жидких сред. Он основан на анализе временной автокорреляционной функции интенсивности рассеянного излучения и применяется для определения размеров микро- и наночастиц еще с 60–70-х гг. XX в. [2–5].

Под действием случайных некомпенсированных толчков молекул растворителя взвешенные в нем частицы приходят в движение. Броуновское движение дисперсных частиц приводит к флуктуациям их концентрации и амплитудной модуляции поля рассеянной на этих частицах волны на фотодетекторе. При этом меняется интенсивность рассеянного света, из-за эффекта Доплера она осциллирует относительно среднего значения. Для расчета времени релаксации флуктуаций, вычисления коэффициента диффузии и размера частиц необходимо найти корреляционную функцию первого порядка, которая описывается обратной задачей рассеяния света. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Зная коэффициент диффузии частиц, можно определить их размер (гидродинамический радиус).

Для проведения экспериментов по исследованию коллоидных растворов бесконтактным методом разработана следующая схема (рис. 1).

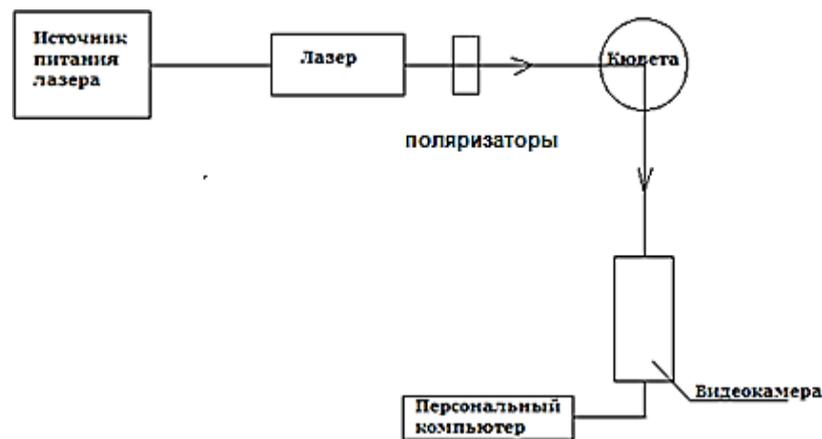


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки [6]

Примечание: составлено авторами.

В соответствии со схемой в лабораторных условиях была собрана экспериментальная установка (исследовательский комплекс) (рис. 2).

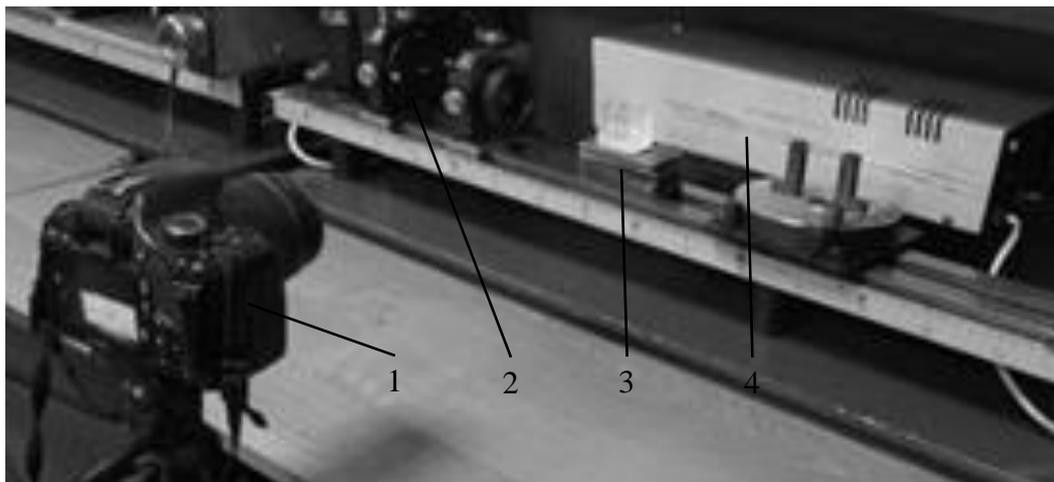


Рис. 2. Состав исследовательского комплекса [6]:

- 1 – цифровая камера высокого разрешения (чем выше качество съемки, тем точнее результаты);
2 – два поляризатора для изменения интенсивности света, падающего на кювету с коллоидным раствором;
3 – прозрачная кювета (в кювету помещают исследуемые коллоидные растворы); 4 – гелий-неоновый лазер

Примечание: фото авторов.

Для проведения эксперимента в прозрачную кювету (рис. 3) помещали коллоидный раствор и освещали лазером в течение нескольких минут. С помощью цифровой камеры проводили съемку раствора в кювете. Таким образом, на цифровом носителе получали запись изменения интенсивности рассеянного на частицах раствора света. Камера улавливала часть лучей, рассеянных в направлении, перпендикулярном направлению падающего луча.

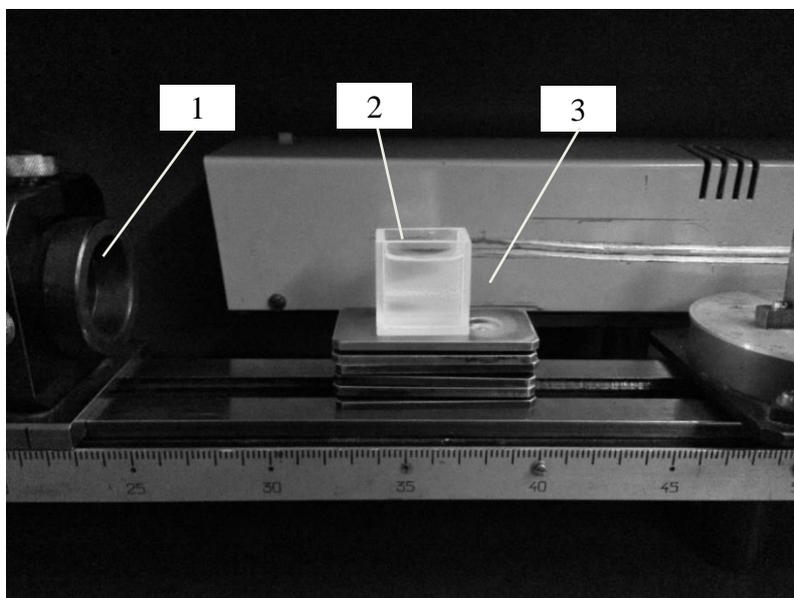


Рис. 3. Кювета с раствором [6]:

- 1 – поляризатор; 2 – кювета с коллоидным раствором; 3 – лазер

Поскольку автокорреляционная функция строится для интенсивности рассеянного света в определенной области раствора, необходимо выделить и извлечь из кадров созданного видеофайла информацию о пикселях в соответствующей области, которая в идеале должна представлять собой один пиксель, что, как правило, не всегда удается.

Целесообразно выбрать область исследования квадратной формы (рис. 4б) и рассматривать ее как матрицу пикселей (рис. 4а). Для каждого элемента такой матрицы создается

цифровое представление об интенсивности излучения: о красной, зеленой и синей составляющих (каждую составляющую записывают соответствующие фотодиоды). Каждую матрицу записывают построчно, при этом матрицы для каждого кадра заданной области записывают последовательно красной, зеленой и синей составляющей изображения в отдельные матрицы, представляющие один кадр. Затем значения интенсивности каждого цвета для всех пикселей в пределах исследуемой области суммируют и усредняют. В итоге исследуемую область раствора можно рассматривать как элемент изображения с некоторыми усредненными значениями интенсивностей красного, зеленого и синего цветов и отслеживать изменение с течением времени интенсивности рассеянного света в отдельных пикселях, изучая их значения в последовательных кадрах видеофайла.

Чтобы установить временную зависимость изменений интенсивности рассеянного света, необходимо пронумеровать кадры и зафиксировать момент начала их записи, т. е. рассчитать дискретное время для каждого кадра, используя специальную программу обработки записанного видеофайла. Сведения о времени и соответствующей ему интенсивности рассеянного света для каждого пикселя необходимы для описания динамики макромолекул в растворе и получения информации о частицах: их размере, функции распределения частиц по размерам, концентрации, коэффициенте диффузии.

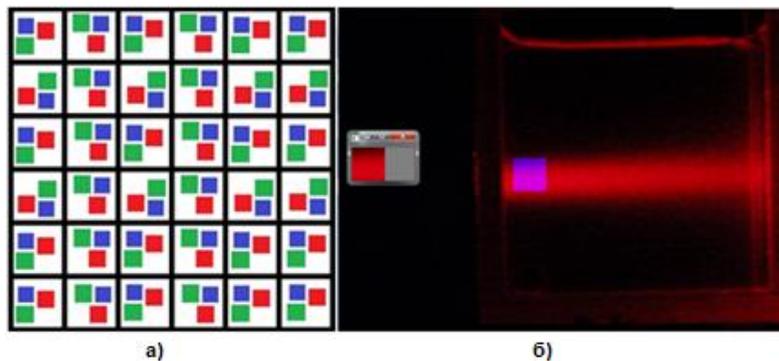


Рис. 4. Матрица пикселей камеры и кадр из видеофайла:

а) матрица пикселей, на которые программа разбивает выделенную область;

б) кадр из работающей программы

Примечание: фото авторов.

Для обработки результатов (видеофайлов), полученных с помощью приборов исследовательского комплекса, была создана на языке C++ с использованием библиотеки компьютерного зрения OpenCV программа автоматизации обработки данных высокой производительности.

Для прохождения лазерного луча через образец мутной среды в прозрачной кювете в исследовательском комплексе использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 632,816 \text{ нм}$. Измерения проводили для света, рассеянного перпендикулярно падающему лучу, и его интенсивность записывали матрицей видеокамеры высокого разрешения.

Рассеянный в исследуемой среде луч света после выхода из кюветы до попадания на матрицу видеокамеры проходит некоторое расстояние в воздухе. Для предотвращения искажения корреляционной функции случайными частицами пыли при измерениях использовали деление времени на части. После сравнения вычисленные для отдельных интервалов автокорреляционные функции, отличающиеся по интенсивности на каком-то отрезке времени, исключали, а остальные – усредняли.

Первая серия экспериментов состояла в измерении диаметров частиц молока. Для обеспечения однократного рассеяния обычное молоко жирностью 2,5 % разбавляли в воде до концентрации 250 промилле. Полученный раствор облучали лазерным светом, подбирая его интенсивность с помощью скрещенных поляризаторов. Матрица видеокамеры записывала интенсивность рассеянного света в течение 600 секунд – длительность, соответствующая 15 000 кадров.

Обработка записи разных частей изображения с использованием оригинального программного обеспечения позволила определить средние значения диаметров частиц молока, взвешенных в воде. Результаты для выбранных точек (рис. 5) указаны в табл. 1. Для всех точек обрабатывали видеофайлы одинаковой длительности.

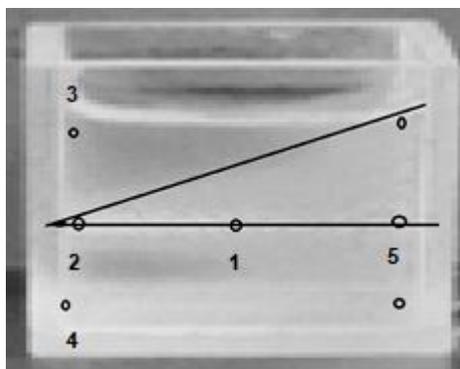


Рис. 5. Точки, для которых проводили обработку измерений
Примечание: фото авторов.

Таблица 1

Значения диаметров частиц [6]

Номер точки	Серия измерений	Диаметр частиц
1	Середина луча	$(3,11 \pm 0,33) \cdot 10^{-4} \text{ м}$
2	Начало луча	$(1,57 \pm 1,11) \cdot 10^{-4} \text{ м}$
3	Верхняя левая точка	$(5,00 \pm 2,36) \cdot 10^{-4} \text{ м}$
4	Нижняя левая точка	$(2,98 \pm 0,51) \cdot 10^{-4} \text{ м}$
5	Точка выхода луча из образца	$(4,11 \pm 0,64) \cdot 10^{-4} \text{ м}$

Как видно из табл. 1, для точек 2 и 3 получены значительные погрешности. Для точек 1, 4, 5, лежащих вне луча и по краям конуса Тиндаля, погрешности значительно меньше, следовательно, для работы следует брать точки, аналогичные точкам 4 и 5.

Так как автокорреляционная функция является статистической, возникает вопрос о необходимом и достаточном количестве исходной обрабатываемой информации, т. е. длительности видеофайлов и соответствующем количестве обрабатываемых в них кадров.

Для каждой выделенной точки с номерами (рис. 6) были проведены серии опытов с записью видеофайлов. Каждый видеофайл разбили на отдельные видеофайлы, длительность которых уменьшали на 1 минуту от полной 10-минутной записи. Таким образом, первый файл длился 9 минут и содержал 13 500 кадров, второй – 8 минут и содержал 12 000 кадров и т. д. до файла длительностью 1 минута и общим количеством обрабатываемых кадров 1 500.

По полученным результатам были построены гистограммы, отражающие зависимость рассчитываемых в программе диаметров частиц от длительности видеофайла, т. е. количества обрабатываемых кадров. Результаты для точки 5 показаны на рис. 6. Для точек 1 и 4 получены аналогичные результаты.

Из гистограммы (рис. 7) видно, что получаемые значения диаметров частиц зависят от количества обрабатываемых кадров, что связано со статистическим характером метода. При небольшом количестве исходных кадров (1 500–6 000) полученные значения диаметров значительно отличаются от табличного диапазона значений для диаметров частиц молока, взвешенных в воде. При увеличении выборки до 13 500 кадров получаемые диаметры укладываются в табличный диапазон.

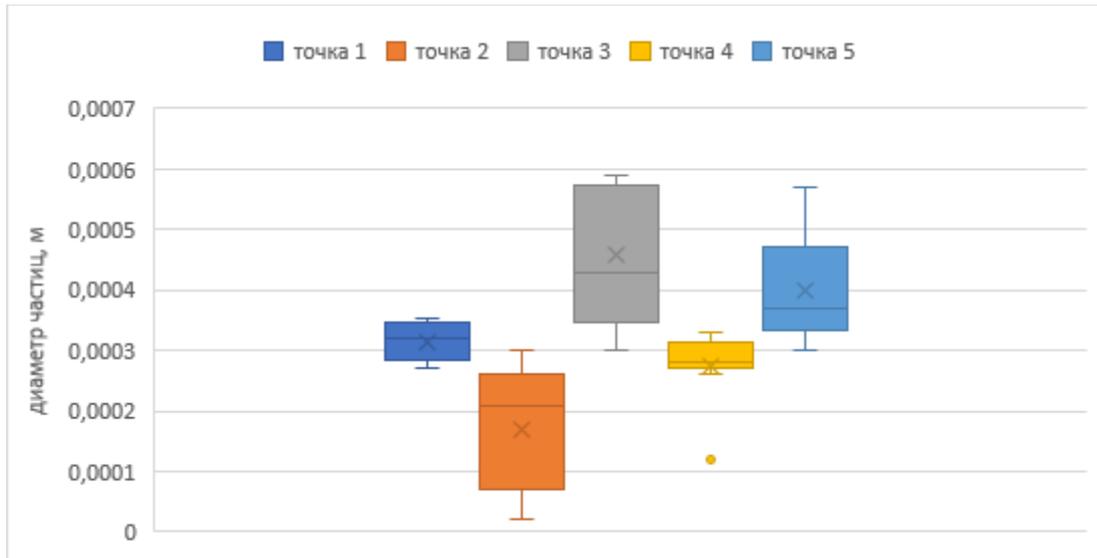


Рис. 6. Серии измерений диаметров частиц [7]:
 1 – середина луча; 2 – начало луча; 3 – верхняя левая точка;
 4 – нижняя левая точка; 5 – конец луча

Таким образом, можно сделать вывод, что размер выборки (количество обрабатываемых кадров) существенно влияет на точность результатов измерений. В статистической теории показано, что неточность одного измерения составляет почти 100 % [3]. Для увеличения точности окончательных результатов необходимо увеличение исходных выборок.

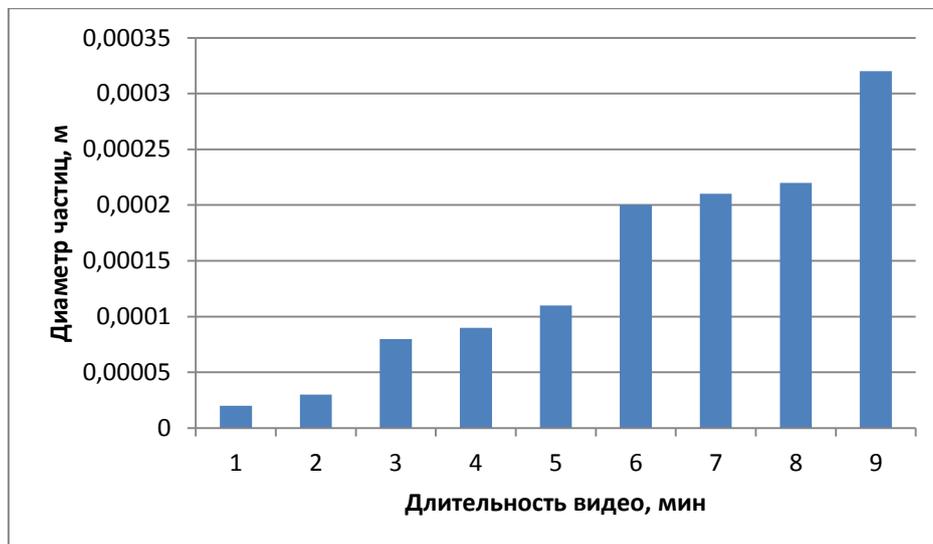


Рис. 7. Зависимость размера частиц (м) от продолжительности видеофайла (мин)
 Примечание: составлено авторами.

Также были проведены серии экспериментов по определению влияния цифровых шумов на точность получаемых результатов. Опыты проводили с раствором ПАВ с концентрацией, немного превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (при комнатной температуре размер мицелл составляет 50 нм).

Эксперименты проводили при различных интенсивностях падающего на раствор лазерного луча, интенсивность изменяли с помощью поляризаторов. Для каждой серии проводили запись видеофайла, содержащую 15 000 кадров. В каждой серии экспериментов рассматривали

100 точек, расположенных выше луча и сдвинутых относительно друг друга вверх на 1 пиксель на матрице видеокамеры.

В табл. 2 приведены результаты для четырех серий измерений при различных интенсивностях лазерного луча. Относительная интенсивность излучения указана в процентном отношении от максимально возможной, прошедшей поляризаторы с совпадающими плоскостями поляризации.

Таблица 2

Зависимость точности измерения от интенсивности света [8]

Относительная интенсивность	Диаметр частиц, нм	Среднеквадратичное отклонение
5 %	61,6	0,063
30 %	69,9	0,093
55 %	70,8	0,125
75 %	95,9	0,135

Анализ серий опытов позволяет говорить о том, что при относительной интенсивности лазерного луча в 5 % получена минимальная среднеквадратичная ошибка, а с увеличением интенсивности падающего света эта погрешность растет, следовательно, при увеличении интенсивности падающего на раствор лазерного луча результаты получаются хуже, чем при меньшей интенсивности. Таким образом, с уменьшением интенсивности установлен рост точности измерения, как и предсказывает теория [4].

Кроме того, следует отметить, что для серии опытов, проведенных при относительной интенсивности 5 %, получены стабильные значения результатов для всех 100 экспериментальных точек. С учетом статистического характера измерений получено среднее значение времени корреляции, равное $\tau = 0,000606$ с, что соответствует диаметру частиц $d = 61,6 \pm 0.7$ нм при рассчитанном среднеквадратичном отклонении 0,0106.

Полученные результаты позволяют утверждать, что метод корреляционной спектроскопии рассеянного света с помощью анализа видеофайла корректен, его точность соответствует теоретическим расчетам при учете факторов, влияющих на точность измерений (разрешение видеокамеры, скорость съемки видеофайла, количество обрабатываемых программой кадров).

Литература

1. Рожков А. В., Полунина Н. Ю., Рогов И. В. Автоматизированная система для измерения теплопроводности материалов на базе прибора ИТ-3 // Молодой ученый. 2014. № 11. С. 101–104.
2. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М. : Мир, 1964. 627 с.
3. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / под ред. Г. Камминса, Э. Р. Пайка. М. : Мир, 1978. 584 с.
4. Berne B. J., Pecora R. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics. N.Y. : Willey-Interscience, 1976. 376 p.
5. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications / Ed. by W. Brown. Oxford : ClarendonPress, 1993. 735 p.
6. Шадрин Г. А., Кочеров С. А. Программно-аппаратный комплекс фотонной корреляционной спектроскопии на основе анализа цифрового видео // Вестник кибернетики. 2019. № 1. С. 83–87.
7. Фомичев Н. И. Автоматизированные системы научных исследований. Ярославль : ЯрГУ, 2013. С. 3–10.
8. Кочеров С. А., Шадрин Г. А., Ельников А. В. Достоверность измерений размеров наночастиц методом корреляционной спектроскопии рассеянного света // Наука и инновации XXI века : сб. ст. V Всерос. конф. молодых ученых, г. Сургут, 2018 г. Сургут, 2018. С. 39–41.