



中华人民共和国国家标准

GB/T 29022—2012/ISO 22412:2008

粒度分析 动态光散射法(DLS)

Particle size analysis—Dynamic light scattering (DLS)

(ISO 22412:2008, IDT)

2012-12-31 发布

2013-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 I

引言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 符号 2

5 原理 3

6 平均粒径及多分散指数的计算 3

7 仪器 4

8 预备工作 4

9 测量步骤 5

10 系统标定 6

11 重复性 6

12 测试报告 6

附录 A（资料性附录） 相关函数和频率分析 7

附录 B（资料性附录） 浓度效应 11

参考文献 13

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 22412:2008《粒度分析 动态光散射法》(DLS)(英文版)。

本标准由全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会(SAC/TC 168)提出并归口。

本标准起草单位:北京市理化分析测试中心、中机生产力促进中心、国家纳米科学中心、北京市海淀区产品质量监督检验所、中国计量科学研究院。

本标准主要起草人:周素红、高原、余方、王孝平、王荷蕾、邹涛、王啟锋、张涛、周悦、罗晓轩、刘俊杰。

引 言

目前,动态光散射法(DLS)已成为测量亚微米-纳米级颗粒粒度的一种常规方法。此项技术的成功应用主要在于:可以在几分钟内统计出平均粒径及其分布,并且已推出使用方便的商品化仪器。尽管如此,仪器的正确使用和对测量结果的解释仍需谨慎。

为此目的,颁布了 GB/T 19627—2005《粒度分析 光子相关光谱法》。它规范了利用光子相关光谱法正确测定粒径的必要步骤。为避免多重散射的影响,GB/T 19627 中所规定的仪器只限于测量低浓度样品的粒度。目前,已经有了使这种限制尽量减小的仪器。因此,需要建立一个适于测定较宽浓度范围的分散体系粒度的动态光散射法标准,以使实验室间在测量准确度和再现性上能有良好的一致性。

就动态光散射已开发了多项技术。这些技术可按照以下两种方法分类:

- a) 数据分析上的差异(相关法和频率分析法);
- b) 光学装置上的差异(零差式和外差式检测器光学系统)。

一些新仪器有可供选择的固定的或可移动的样品池。

虽然动态光散射法(DLS)可以测定粒度分布,但是本标准仅限于有关粒度分布描述的两个参数:平均粒径和多分散指数。有多种方法可被用于粒度全分布的计算。然而,这些方法目前尚未成熟到可以被编入国际标准中。因此在本标准中,未编入对应的标准化运算方法。

粒度分析 动态光散射法(DLS)

1 范围

本标准规定了利用动态光散射法(DLS)测量分散于液体中的亚微米-纳米级颗粒或液滴的平均粒径和粒度分布的方法。

本标准适用的浓度范围广,可测量从较低到较高浓度的悬浮液。对于低浓度悬浮液样品,动态光散射法与光子相关光谱法一样;对于高浓度悬浮液样品,除了对测试结果的正确解释以外,还要对测量装置、样品制备等提出具体要求。

注:适用于低浓度悬浮液样品的光子相关光谱法在 GB/T 19627—2005/ISO 13321:1996 中已有规定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 19627—2005 粒度分析 光子相关光谱法(ISO 13321:1996, IDT)

3 术语和定义

GB/T 19627—2005 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

平均粒径 average particle diameter

$\bar{x}_{DLS}$

(动态光散射)调和光强加权算术平均粒径。

注:平均粒径的单位是 nm。其典型范围是从 1 nm 到约 1 000 nm。

3.2

分散指数 polydispersity index

PI

用于描述粒度分布宽度的无量纲量。

[GB/T 19627—2005, 定义 2.2]

注:对于单分散样品,典型的 PI 小于 0.1。

3.3

散射体积 scattering volume

V

被探测光学系统观察到的人射激光束的横截面。

[GB/T 19627—2005, 定义 2.3]

3.4

散射强度、计数率、光电流 scattered intensity

I_s

被散射体积内颗粒散射的光的强度。实际上是检测器测得的与散射强度成比例的单位时间内的光

子脉冲数或光电检测器电流。

3.5

仪器合格确认 qualification

用标准物质按动态光散射仪仪器使用说明进行的出厂合格确认。

3.6

验证的有效性 validation

用标准物质对涉及该方法范围内的所有性能指标进行的确认。

4 符号

本标准中引用的符号如表 1 所示。

表 1

符 号	名 称	单 位
$C(\Gamma)$	衰减率或特征频率倒数的分布函数	任意单位
D	平移扩散系数	m^2/s
D_c	聚集体扩散系数	m^2/s
D_s	自扩散系数	m^2/s
$g^{(1)}(\tau)$	归一化的电场相关函数	任意单位
$G^{(2)}(\tau)$	强度相关函数	任意单位
I_s	散射强度,计数率,光电流	KCPS
n	分散介质的折射率	无量纲数
$P(\omega)$	功率谱	任意单位
PI	分散指数	—
$\Delta Q_{\text{int},i}$	粒度为 x_i 颗粒的光强权重	任意单位
V	散射体积	m^3
x	球形颗粒的直径	nm
$\bar{x}_{\text{DLS}}$	平均粒径	nm
Γ	衰减率(衰减线宽)和特征频率	s^{-1}
$\bar{\Gamma}$	衰减率的权重强度平均值	s^{-1}
η	分散介质的黏度	$\text{mPa} \cdot \text{s}$
θ	散射角	(°)
λ_0	真空中激光波长	nm
μ_2	累积法求光强权重粒度分布的二次项因子	任意单位
ρ	颗粒密度	g/cm^3
τ	相关时间	s
φ	颗粒体积分数	任意单位
ω	角频率	Hz

5 原理

5.1 总则

悬浮于液体中的纳米/亚微米级颗粒由于与悬浮介质分子间的相互作用而持续做不规则的布朗运动。在布朗运动的斯托克斯-爱因斯坦理论中^[16],在浓度很低的情况下,颗粒的运动是由悬浮流体的黏度、温度和颗粒大小决定的。当温度和黏度已知时,通过对液体中颗粒运动的测量,就可确定其粒径。在低浓度的情况下,这个粒径指的是水动力粒径(见 GB/T 19627—2005)。浓度增高后,测量结果与多重光散射以及颗粒间的相互作用有关。多重光散射的影响可以通过测量装置消除。颗粒间的相互作用意味着只能测得表观粒径(见附录 B)。动态光散射技术^[15,17,18]用光学的方法探测颗粒的运动。悬浮颗粒被相干光源照射,其运动造成散射位置随时间变化,使得散射光相位也随时间而变化。散射光相位随时间的变化,可以被视为其相位漂移随时间的变化,也可被视为相对于光源中心频率的频移。通过足够长时间的测量,无规则颗粒运动形成了散射光相移或频移的分布。

5.2 DLS 光学检测器

5.2.1 使用一种相干光作为参考光,经由光波干涉,使得光谱相对于中心频率有一定的频移。对动态光散射法而言,频移在 1 Hz~100 kHz 之间,很容易被适当的频率电子频谱仪探测到。两种常用的参考光方法,如图 1 所示。

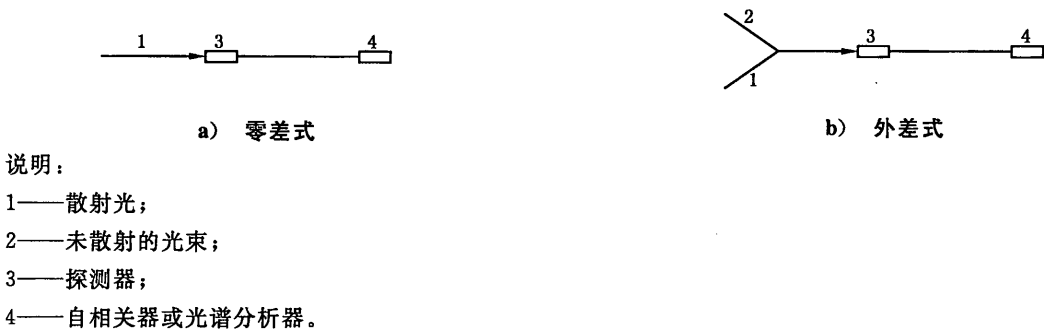


图 1 DLS 光路图

5.2.2 零差式检测[见图 1 a)],也就是所谓的自参考或自拍检测。频率或相位差的测量参考光源自于所有探测到的散射光的混合。

5.2.3 外差式检测[见图 1 b)],也就是所谓的参照拍或可控参照检测。散射光与一部分入射光混合。频率或相位差的测量参考光来源于未曾改变的人射光。

5.2.4 检测器输出结果包含频率分布或随时间变化的相位,它们代表了悬浮颗粒的粒度。检测器输出信号由两部分组成:其中常量代表所有收集光的平均强度;随时间变化的分量代表动态光散射效应。依据动态光散射理论分析随时间变化的分量,可以得到粒度分布。

6 平均粒径及多分散指数的计算

通过探测器捕获的信号可以用相关函数分析法或频率分析法进行分析和处理。有关这些方法的简要介绍参见附录 A。注意相关函数和频率功率谱互为傅立叶变换对。在这两种方式下得到的粒度分布是一组粒径 x_i 和相应的光强加权值 $\{\Delta Q_{\text{int},i}, x_i, i=1, \dots, N\}$ 的离散方程。

光强加权平均粒径 $\bar{x}_{\text{DLS}}$,可由方程(1)得出:

$$\overline{x_{DLS}} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta Q_{int,i}}{\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_{int,i}}{x_i}} \dots\dots\dots (1)$$

分散指数 PI(或测量的分布的宽度),可由方程(2)得出:

$$PI = 2 \overline{x_{DLS}^2} \frac{\sum_{i=1}^M \Delta Q_{int,i} (1/x_i^2 - 1/\overline{x_{DLS}^2})}{\sum_{i=1}^M \Delta Q_{int,i}} \dots\dots\dots (2)$$

另外,相关函数数据也能由附录 A. 1. 3. 2 中表述的累积法进行分析,同样能得到权重强度换算的平均粒径 $\overline{x_{DLS}}$ 和 PI。需要注意的是,实际上从累积分析得到的 PI 可能与方程(2)中得到的值不同。

7 仪器

下列为常用实验室仪器和详细部件。

7.1 激光发生器

用激光发生器产生单色、偏振光束,其电场分量垂直于由入射光和探测光线(垂直偏振现象)构成的平面。可以使用多种激光器,例如:气体激光器(He-Ne 激光、Ar 激光)、固体激光器、高能二极管泵浦固体激光器和激光二极管。

7.2 光学系统

用一组透镜将入射激光束聚焦到一个散射体积中以及探测散射光。光导纤维通常作为探测系统一部分用于光的传输。

7.3 样品池

能够控制和测量样品温度,精度为±0.3℃。

7.4 光子检测器

其输出与散射光强度成比例。通常选用光电倍增管、雪崩光电二极管或者光电二极管。

7.5 信号处理单元

可以捕获随时间变化的强度信号,同时输出所捕获信号的自相关函数、互相关函数或功率谱。

7.6 计算单元

可以通过信号处理得到粒径和粒度分布。一些计算单元也可作为信号处理单元。

8 预备工作

8.1 仪器安置

仪器需放置在洁净的环境里,无电磁干扰、无机械震动以及避免阳光直接照射。

警告:动态光散射仪装有低或中功率的激光器,其辐射可能造成永久性眼损伤。切勿直视激光束及

其反射光束。当激光处于开启状态时,切勿将具有高反射表面的物体置于光束经过的路径上。请务必遵守关于激光辐射安全的具体规定。

8.2 样品准备

待测样品的颗粒在液体媒介中应具有良好分散性。分散液体应符合以下要求:

- a) 不会使待测颗粒发生溶解、溶胀或是团聚;
- b) 其折射率与待测颗粒的折射率不同;
- c) 已知其折射率和黏度,准确度应优于 0.5%;
- d) 用一强度极低的信号,检查仪器是否被污染;
- e) 符合低背景散射原则。

9 测量步骤

正确安装和调整设备,操作人员应熟练使用仪器。

9.1 仪器预热

打开仪器电源开关进行预热。一般预热 15 min~30 min,用来稳定激光强度,并将样品池加热至所需温度。

9.2 仪器调整

检查分散介质的背景散射水平,确保其在仪器规定的范围内,并记录其平均散射光强。

9.3 样品准备

将待测样品放入仪器样品池至温度平衡。温度控制和测量的准确度在 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。

如待测样品未达到平衡温度,那么测得的分散于水中的颗粒粒径的不确定度大约是 $2\%/^{\circ}\text{C}$ 。

保证待测样品中没有气泡。

9.4 测试条件

记录样品标识、测量时间、持续时间、测量温度、折射率、分散介质的黏度、颗粒浓度、激光波长和散射角。

9.5 测试

检查样品的平均散射强度。散射强度需比分散介质的强度大。对于每一个样品,至少进行三次测量,记录结果并保存。

9.6 测试记录

每一次测量,都要记录平均粒度 $\bar{x}_{\text{DLS}}$ 和分散指数 PI。

9.7 测试检查

测量结束时需检查测试样品有无明显沉淀产生。如发生沉淀,可能是有团聚和快速沉降现象,或是该样品不适用于本方法。

10 系统标定

在仪器首次安装完成后,应使用标准物质对仪器进行标定,此后每隔一定时间标定一次。

标定不合格可能是由颗粒的分散性、样品准备(见 8.2)或仪器自身引起。

推荐使用粒度分布较窄的、平均粒度约为 100 nm 的聚苯乙烯微粒,对使用动态光散射法的仪器进行标定。对于这种分散颗粒的测试结果,平均粒度应在标定值的 $\pm 2\%$ 以内,重复性优于 2%,分散指数 PI 值小于 0.1。

11 重复性

对于非窄带聚苯乙烯微粒分散体系(窄带聚苯乙烯微粒分散体系见第 10 章),平均粒度的重复性应优于 5%。

12 测试报告

测试报告应至少包含如下信息:

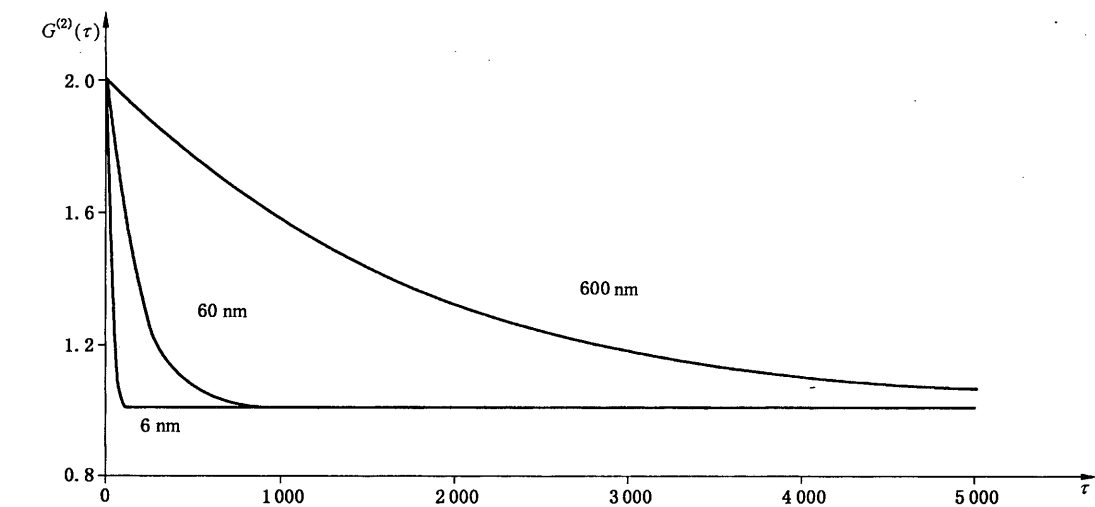
- a) 平均粒度 $\bar{x}_{DLS}$,至少 3 次测量值的平均值和标准偏差。
- b) 多分散指数 PI,至少 3 次测量值的平均值和标准偏差。
- c) $\bar{x}_{DLS}$ 和 PI 的平均值与浓度有关时,则它们的数值外推至无限稀释,或取其最低浓度时的值。
- d) 样品信息,包括:颗粒形状和均匀性等详细资料。
- e) 取样方法,如果已知。
- f) 测试方法和相应的标准。
- g) 仪器类型和型号。
- h) 分散条件:
 - 1) 分散的液体及其清洁步骤;
 - 2) 颗粒浓度;
 - 3) 分散剂及其浓度;
 - 4) 分散步骤;
 - 5) 超声条件:频率和输入功率(如有要求时)。
- i) 测量条件:
 - 1) 实际浓度;
 - 2) 分散介质的黏度和折射率;
 - 3) 样品温度。
- j) 测试信息:
 - 1) 实验室名称和地点;
 - 2) 操作者姓名;
 - 3) 日期。
- k) 所有未在本标准中说明的操作细节,或对结果可能有影响的可供选择的辅助操作细节。

附录 A
(资料性附录)
相关函数和频率分析

A.1 相关函数分析

A.1.1 自相关

一束单色相干激光光束照射样品池中样品的一小部分体积。检测器测量被这部分体积中的颗粒散射的光。在给定时间里,在检测器中的散射光是检测器方向上被照亮体积中所有颗粒辐射的散射光总和。散射光强度与其本身的衰减值相关(见 A.1.3)。图 A.1 为自相关函数的示例。



说明:
 $G^{(2)}(\tau)$ ——自相关函数,任意单位;
 τ ——相关时间,单位为微秒(μs)。

图 A.1 自相关函数(归一化)

GB/T 19627—2005 提供了通过自相关法得出正确粒度的必要步骤。但仅限于稀样品。

A.1.2 互相关

两束单色相干激光光束聚焦到样品上,在样品内两束光相交,两束光的重叠部分形成测量体积。在散射角内两个检测器检测到被颗粒散射的光。这样在同一测量体积中可以进行两种独立的散射测量,从而降低多重光散射效应对测量结果的影响(见附录 B)。

测得的互相关函数看起来与图 A.1 的自相关函数相似。

A.1.3 数据分析

A.1.3.1 函数分析

自相关或互相关函数分析法用于散射强度波动的统计分析(见 GB/T 19627—2005)。

通常,相关函数 $G^{(2)}(\tau)$ 定义为方程(A.1):

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_{sA}(t) I_{sB}(t + \tau) \rangle \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

$I_{sA}(t)$ ——光束 A 在 t 时刻的散射强度;

$I_{sB}(t+\tau)$ ——光束 B 在 $t+\tau$ 时刻的散射强度。

角括号内表示它们的系综平均值。假如只使用一个探测器,强度 $I_{sA}(t)$ 和 $I_{sB}(t+\tau)$ 是一样的,方程 (A. 2) 定义了其自相关函数 $G^{(2)}(\tau)$:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_s(t) I_s(t+\tau) \rangle \quad \dots\dots\dots (A. 2)$$

式中:

$I_s(t)$ ——时间 t 时的散射强度;

$I_s(t+\tau)$ ——时间 $t+\tau$ 时的散射强度。

在零差检测模式中,散射强度的相关函数 $G^{(2)}(\tau)$ 与电场相关函数 $g^{(1)}(\tau)$ 的关系由式 (A. 3) 关联 (Siegert 方程):

$$G^{(2)}(\tau) = A[1 + B \times |g^{(1)}(\tau)|^2] \quad \dots\dots\dots (A. 3)$$

式中:

A ——归一化因子;

B ——仪器因子。

对于多分散样品, $g^{(1)}(\tau)$ 表示归一化的衰减率分布函数, $C(\Gamma)$ 由式 (A. 4) 求出:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty C(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad \dots\dots\dots (A. 4)$$

且:

$$\int_0^\infty C(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad \dots\dots\dots (A. 5)$$

衰减率 Γ 与球形颗粒的平移扩散系数有关,由式 (A. 6) 求出:

$$\Gamma = Dq^2 \quad \dots\dots\dots (A. 6)$$

式中:

D ——被照亮的颗粒的平移扩散系数;

q ——散射矢量系数,由式 (A. 7) 给出。

$$q = 4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda_0 \quad \dots\dots\dots (A. 7)$$

式中:

n ——分散介质的折射率;

λ_0 ——激光在真空中的波长。

如果样品为不相干的球形颗粒组成,粒径 x 可由改写斯托克斯-爱因斯坦方程得到的公式 (A. 8)^[16] 得到:

$$x = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad \dots\dots\dots (A. 8)$$

式中:

D ——被照亮的颗粒的平移扩散系数;

k_B ——玻尔兹曼常数;

T ——绝对温度;

η ——分散介质的黏度。

有两种计算平均粒径和多分散指数 PI 的方法。

A. 1. 3. 2 累积法

在累积法中,强度相关函数 $G^{(2)}(\tau)$ 通过对平均值 $\bar{I}$ 展开得到一个多项式。在实际运算中,通常取到

多项式的二次项[见方程(A.9)]。

$$G^{(2)}(\tau) \approx A[1 + B \exp(-2\bar{\Gamma}\tau + \mu_2\tau^2)] \dots\dots\dots (A.9)$$

其中, $\mu_2 = \overline{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2}$

计算出的累积量与权重强度粒度分布相关。

由式(A.6)~式(A.8)及平均衰减率 $\bar{\Gamma}$ 计算可得平均粒径 $\bar{x}_{DLS}$ 。

多分散指数 PI 定义见式(A.10):

$$PI = \frac{2\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} \dots\dots\dots (A.10)$$

需要注意的是,实际上从累积分析得到的 PI 可能与式(2)中得到的不同。

A.1.3.3 粒度分布的拉普拉斯转换

在这个方法里,衰减率分布 $C(\Gamma)$ 由式(A.4)求解。衰减率 Γ 通过式(A.6)~式(A.8)与粒度对应。已有一些方法解这个非线性方程。第一步,式(A.4)在一定粒度范围内变成按一定粒度间隔 $\{x_i, i=1, \dots, N\}$ 的离散线性方程组。第二步,确定不同粒径 x_i 的强度加权分数 $\{\Delta Q_{int,i}, i=1, \dots, N\}$ 。粒度分布 $Q_{int,i}(x_i)$ 被表示成一系列离散值粒径 x_i 和与其对应的强度加权分数 $\Delta Q_{int,i}(x_i) : \{\Delta Q_{int,i}, x_i, i=1, \dots, N\}$ 。

如果已知颗粒和悬浮介质的折射率,则可得体积和数量的粒度分布。目前,有很多种计算方法被使用。截至出版时,本标准尚未有确定的标准运算方法。

A.2 频率分析

对单分散系统,零差模式和外差模式的功率谱 $P(\omega)$ 式分别由式(A.11)和式(A.12)给出^[2]:

$$P(\omega) = \langle I_s \rangle^2 \frac{2\Gamma}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} \dots\dots\dots (A.11)$$

$$P(\omega) = I_0 \langle I_s \rangle \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \dots\dots\dots (A.12)$$

式中:

I_0 ——入射光强度;

I_s ——散射强度;

Γ ——特征频率;

ω ——角频率。

因此,特征频率 Γ 与粒径 $\bar{x}_{DLS}$ 相关,由式(A.6)~式(A.8)给出。

在零差模式,功率谱的振幅与散射强度的平方 $\langle I_s \rangle^2$ 成正比,散射强度与样品浓度成正比。在此模式里,若未散射光源光束不和散射光混合,则满足 $I_0 \ll \langle I_s \rangle$ 条件,从而确保了没有外差混合的纯零差。

在外差模式里,入射激光的一部分与探测到的散射光相混合。外差模式中的功率谱中总有一个零差模式的成分。为了实现纯外差的功率谱,零差成分应远小于外差成分。若 $I_0 \gg \langle I_s \rangle$,则能满足此条件。在浓度较高时, $\langle I_s \rangle$ 也很高,必须留心观察以确保满足 $I_0 \gg \langle I_s \rangle$ 。混合模式时功率谱有不同特征频率,外差式为 Γ ,内差式为 2Γ 。可利用多种排列方法,使得仪器既能在内差式下又能外差式下进行操作。

由式(A.11)和式(A.12)给出的功率谱是一个洛伦兹函数。特征频率 Γ 与粒径成反比,代表了外差频谱半峰宽(在零差模式中的 2Γ)。图 A.2 描述了在外差模式中不同粒径所对应的功率谱。粒径与特征频率明显成反比。

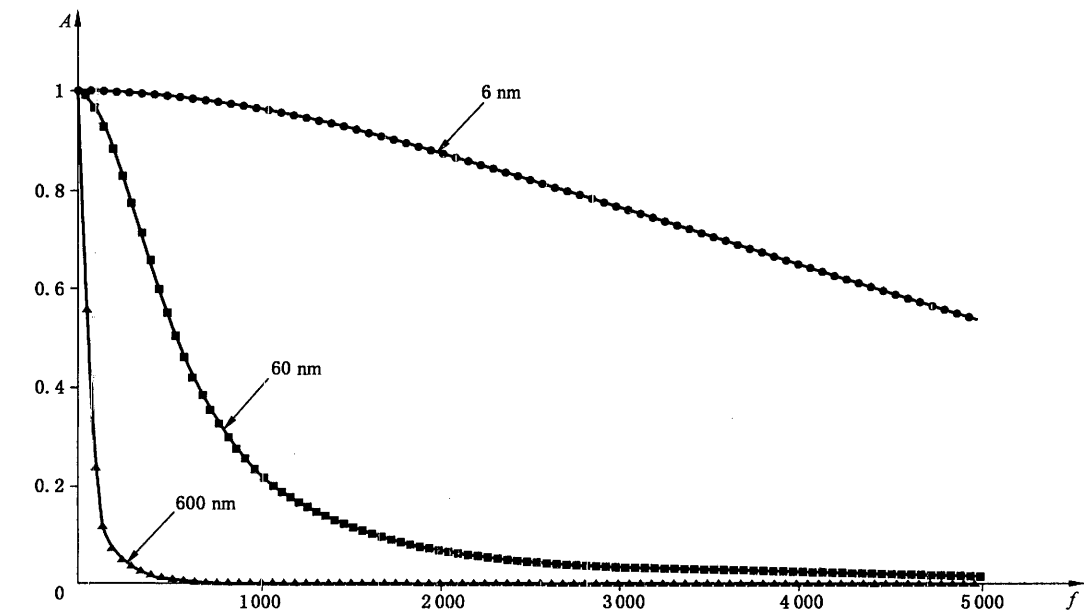
在多分散体系中对于内差式和外差式而言,归一化的功率谱与特征频率分布或衰减率 $C(2\Gamma)$ 的关

系分别如式(A. 13)和式(A. 14)所示^[6]：

$$P_1(\omega) = \int_0^\infty C(\Gamma) \frac{2\Gamma}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} d\Gamma \dots\dots\dots (A. 13)$$

$$P_1(\omega) = \int_0^\infty C(\Gamma) \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} d\Gamma \dots\dots\dots (A. 14)$$

应用相关函数分析相类似的处理方法,由式(A. 13)和式(A. 14)求解得到粒度分布。也可用其他分析方法。先设定粒度间隔 $\{x_i, i=1, \dots, N\}$, 然后确定每一个尺寸 x_i 的颗粒的权重强度分数 $\{Q_{int,i}, i=1, \dots, N\}$ 。



说明：
A —— 振幅,任意单位；
f —— 频率,单位为赫兹(Hz)。

图 A.2 归一化外差模式能谱

如果已知颗粒和悬浮介质的折射率,则可得体积和数量的粒度分布。目前,有很多种计算方法被使用。截至出版时,本标准尚未有确定的标准运算方法。

附录 B

(资料性附录)

浓度效应

B.1 总则

动态光散射可探测到颗粒的无规则布朗运动。仅对于极稀的球形颗粒分散体系,测量的扩散系数才能通过斯托克斯-爱因斯坦方程来计算颗粒尺寸。对浓度大的分散体系,则会有一些局限性。

主要是由于产生了多重散射、聚集体-自扩散和颗粒间相互作用。

B.2 多重散射的限制

动态光散射分析假设只有一次散射光被收集。当样品浓度增加时,散射光在光路中被其他粒子再次散射后进入检测器的几率大大增加。式(A.4)、式(A.13)和式(A.14)不能很好地描述实验的相关函数和功率谱。

采用一些方法可以尽量减小多重散射光的影响。

一种方法是减小光通过样品的光程。有很多种方法可以减少光程,其中包括背散射光。背散射光可以设计出很短的光路。即使样品为长光程的不透明物,通过短光程,多重散射也可以被忽略不计。一种操作法是,通过移动样品池装置改变样品池内测试位置。对于高浓度样品,测量体积接近样品池壁。在另一种操作法中,入射光的最强点定位在悬浮液与光学窗口的交界面。这样,位于交界面的测量体积将有最短的入射光和背散射光光程。

另一种方法是 A.1.2 中的互相关法。

这种方法是在一个立体几何空间内,同时测量两个散射,且两个散射的散射矢量和散射体积是相同的,但其相应的波矢量是不同的。在一个远场的屏幕上,这两个激光束会产生两个相关的移动光斑。显然,两个对等位置的探测器所得到的信号与两个散射斑是相关的。但相关性并不完美。一方面是两个检测器检测到由其他散射信号得来的光,另一方面,入射激光光束的多重光散射整体上是无关的。多重光散射的两种贡献非但没有对检测器中时间相关的信号有所加强,反而增强了背景信号。

原理上,可以消除多重散射的影响。但实际上,多重散射的影响仅是被最小化了。当不能再观察到散射光的时候就达到了样品浓度的上限。与背散射光法类似,减少光程的方法也可以测试高浓度样品。

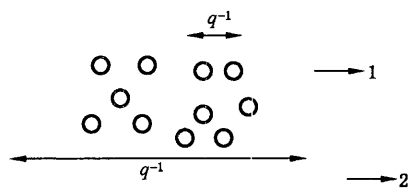
B.3 颗粒间相互作用的限制

DLS 原理假设,仅是悬浮液中的悬浮微粒与溶剂分子间相互作用。当增加悬浮液的浓度时,颗粒间的平均间距减少,颗粒间相互作用随之增加。

对于高浓度样品,DLS 测试到的是大量颗粒组成的体系的扩散系数而不是单个颗粒的扩散系数。可以利用粒径、浓度、散射角和激光波长等条件区分两种不同的扩散系数。颗粒间的平均间距 h ,与散射向量模数的倒数 q^{-1} 之比,将决定下列那种情况发生(见图 B.1)。

若 $q^{-1} < h/2\pi$, DLS 可探测到单个颗粒的自扩散。

若 $q^{-1} > h/2\pi$, 探测到的是颗粒聚集体的扩散系数。



说明：
1——自扩散；
2——聚集体扩散。

图 B.1 颗粒间的平均间距与散射矢量模数的倒数之比的影响

这两种模式可以通过不同的扩散系数描述,分别被称为自扩散系数 D_s 和聚集体扩散系数 D_c 。两个扩散系数都和浓度有关,但方式不同。

当测量一个颗粒相对较大的稀释样品时,散射矢量模数的倒数 q^{-1} (见式 A.7)远小于颗粒间的平均间距。

$$\frac{h}{2\pi} = \frac{x}{2(6\pi^2\varphi)^{1/3}}$$

.....(B.1)

式中：
 x —— 粒度；
 φ —— 颗粒体积分数。

因此,可得到每个颗粒的自扩散系数。但当颗粒浓度增加,和(或)对于相对较小的颗粒,颗粒间平均间距变得小于散射向量,颗粒聚集体扩散将代替自扩散。

从测得的扩散系数并利用斯托克斯-爱因斯坦方程计算得出颗粒表观粒度随颗粒浓度的变化而增加或减少。

注意上述讨论,特别是对于平移扩散系数的斯托克斯-爱因斯坦方程,只适于球形颗粒。对于不等轴颗粒,所测得的扩散系数,是平移和转动扩散系数的叠加。

颗粒间相互作用对测得的颗粒扩散有着极大的影响。相互作用有几种类型:水力阻尼、颗粒表面电势产生的静电斥力及范德华力。它们可能会同时出现。由于颗粒相互作用的存在,测得的扩散系数不再为单个颗粒的行为,而是整体颗粒悬浮液的行为。

B.4 高浓度悬浮液的测试

对未知样品,不可能预测在何种浓度时上述限制开始影响颗粒的表观粒度。因此建议按不同数量级的浓度进行一系列测量。在浓度较高时,多重光散射、颗粒间的相互作用以及其他因素(例如:非几何球面)可能影响到测量结果。在这种情况下,为了得到无偏差的粒度结果,需将表观测量结果外推至最低浓度时的数值。确定特定材料-溶剂体系符合所能允许的最大浓度。这也就意味着必须执行仪器上给定类型的样品的指定测量步骤。注意在稀释样品时,其粒度可能会因样品的化学变化或双电层厚度的变化而发生改变。另外,在颗粒浓度一定时,即使测出的表观粒度与在 GB/T 19627—2005 中推荐的稀浓度时测得的结果不一致时,也可用斯托克斯-爱因斯坦方程计算的表观粒度进行质量监控。

参 考 文 献

- [1] KOPPEL, D. E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants. *J. Chem. Phys.* 1972, 57, pp. 4814-4820.
- [2] BERNE, B. J. , PECORA, R. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics. Wiley, New York, 1976. p. 376. [Reprinted by Dover, Mineola, NY, 2000].
- [3] PECORA, R. , editor. Dynamic light scattering: Applications of photon correlation spectroscopy. Plenum, New York, 1985. 420 p.
- [4] CHU, B. Laser light scattering: Basic principles and practice, 2nd edition. Academic Press, Boston, 1991. 343 p. [Reprinted by Dover, Mineola, NY, 2007].
- [5] BROWN, W. , editor. Dynamic light scattering, the method and some applications, Clarendon, Oxford, 1993. 735 p. (Monographs on the physics and chemistry of materials; No. 49).
- [6] DE VOS, C. , DERIEMAEEKER, L. , FINSY, R. Quantitative assessment of the conditioning of the inversion of quasi-elastic and static light scattering data for particle size distributions. *Langmuir*, 1996, 12, pp. 2630-2636.
- [7] AUWETER, H. , HORN, D. F. Fiber-optical quasi-elastic light scattering of concentrated dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 1985, 105, pp. 399-409.
- [8] WIESE, H. , HORN, D. Single-mode fibers in fiber-optic quasielastic light scattering: A study of the dynamics of concentrated latex dispersions. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, pp. 6429-6443.
- [9] DHADWAL, H. S. , ANSARI, R. R. , MEYER, W. V. A fiber optic probe for particle sizing in concentrated systems. *Rev. Sci. Instrum.* 1991, 62, pp. 2963-2968.
- [10] BREMER, L. , DERIEMAEEKER, L. , FINSY, R. , GELADE, E. , JOOSTEN, J. G. H. Fiber optic dynamic light scattering (FODLS); neither homodyne nor heterodyne. *Langmuir*, 1993, 9, p. 2008.
- [11] ABERLE, L. B. , HÜLSTEDE, P. , WIEGAND, S. , SCHRÖER, W. , STAUDE, W. Effective suppression of multiply scattered light in static and dynamic light scattering. *Appl. Opt.* 1998, 37, pp. 6511-6524.
- [12] OVERBECK, E. , SINN, C. Three-dimensional dynamic light scattering. *J. Modern Opt.* 1999, 46, pp. 303-326.
- [13] PUSEY, P. N. Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, 4, pp. 177-185.
- [14] ABERLE, L. B. , KLEEMEIER, M. , HÜLSTEDE, P. , WIEGAND, S. , SCHRÖER, W. , STAUDE, W. Comparison of 3D static light scattering experiments with Monte Carlo simulations. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999, 32, pp. 22-29.
- [15] 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, pp. 1164-1171.
- [16] EINSTEIN, A. Investigations on the theory of the Brownian movement, FÜRTH, R. , editor, COWPER, A. D. , translator. Methuen, London, 1926. 124 p.
- [17] PECORA, R. Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions. *J. Chem. Phys.* 1967, 40, pp. 1604-1614.
- [18] XU, R. Particle characterization: Light scattering methods. Kluwer Academic Publishers,

Dordrecht, 2000, 397 p. (Powder Technology Series, Vol. 13).

[19] HACKLEY, V. A. , FERRARIS, C. F. The use of nomenclature in dispersion science and technology. National Technical Information Service, Springfield, VA, 2001. (NIST Recommended Practice Guide: SP 945 and SP 946.) Also available (2008-01-03) at: <http://www.fire.nist.gov/bfrl-pubs/build02/art093.html>.

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
粒度分析 动态光散射法(DLS)
GB/T 29022—2012/ISO 22412:2008

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

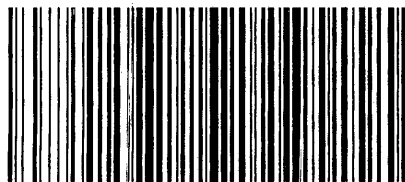
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 30 千字
2013年6月第一版 2013年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47112 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 29022-2012