

Часто задаваемые вопросы по анализу размеров частиц

Оглавление

Общее	3
Что такое частица?.....	3
Эквивалентный диаметр.....	3
Статическое рассеяние света.....	4
Анализ размеров частиц с помощью метода статического рассеяния света	4
Допущения	5
Сильные стороны метода	5
Ограничения метода	5
Теория рассеяния Ми.....	6
Работа инструмента на основе статического рассеяния света в «мокром» режиме	6
Работа инструмента на основе статического рассеяния света в «сухом» режиме	7
Что нужно знать при выборе прибора на основе статического рассеяния света	8
Факторы, влияющие на производительность системы	8
1) Количество источников излучения и длина волны источника излучения.	8
2) Число и положение детекторов	9
3) Тип источника излучения.....	10
4) Циркуляционная система	10
5) Система диспергирования частиц	10
6) Обеспечение несколькими режимами измерения.....	10
7) Выбор дополнительного источника излучения.....	10
Факторы, влияющие на удобство работы	11
1) Конструкционный материал.....	11
2) Автоматическое управление потоком жидкости	11
3) Автоматическая настройка концентрации образца	11
4) Автоматизация измерительных шагов	11
5) Удобный механизм переключения между различными режимами измерения.....	11
6) Легкость очистки.....	11
Факторы, влияющие на стоимость эксплуатации.....	12
1) Современный источник излучения.....	12
2) Тип циркуляционной системы	12
3) Вид диспергирующей системы	12

Динамическое рассеяние света	12
Анализ размеров частиц с помощью динамического рассеяния света	12
Допущения	13
Сильные стороны метода	13
Ограничения метода	14
Данные, необходимые для проведения измерения	14
Работа инструмента на основе метода динамического рассеяния света	14
Что нужно знать при выборе метода динамического рассеяния	16
Факторы, влияющие на производительность системы	16
2) Длина волны источника излучения и тип используемого детектора	16
2) Тип источника излучения.....	16
3) Автокоррелятор	16
Факторы, влияющие на удобство работы	17
1) Автоматический выбор времени счета	17
2) Автоматическая последовательность проведения измерения	17
3) Различные измерительные конфигурации для широкого диапазона концентраций	17
Факторы, влияющие на стоимость эксплуатации.....	17
1) Современный источник излучения.....	17

Общее

Что такое частица?

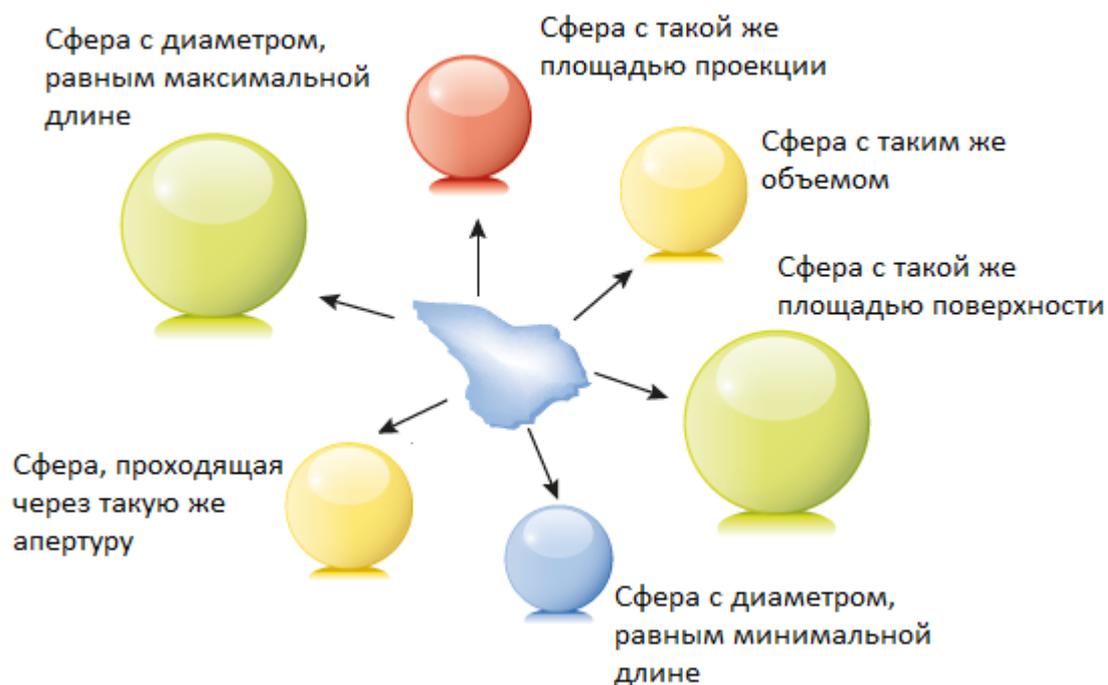
Любая трехмерная неоднородность в дисперсной системе, в общем, может рассматриваться как частица. Обычно этот термин используется по отношению к твердым веществам. Например, капля в эмульсии или твердое вещество, диспергированное в жидкости, зерно риса и капля воды также являются частицами.



Совокупность также может рассматриваться как частица.

Эквивалентный диаметр

По ISO 9276-1: 1998 размер частицы определяется как диаметр сферы, обладающей такими же физическими свойствами. Это понятие известно как эквивалентный сферический диаметр. Другими словами, эквивалентный сферический диаметр соответствует диаметру однородной сферы, которая обладает теми же свойствами, что и измеряемая частица. Сферическая частица может быть описана с помощью только одного значения диаметра. На рисунке ниже наглядно показана идея эквивалентного сферического диаметра, основанная на различных физических свойствах.

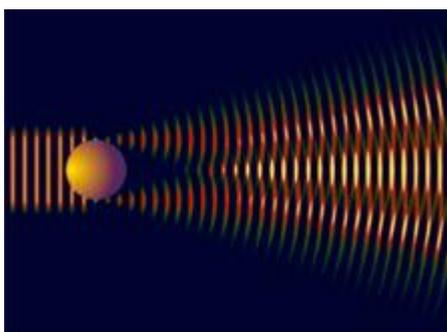


Статическое рассеяние света

Анализ размеров частиц с помощью метода статического рассеяния света

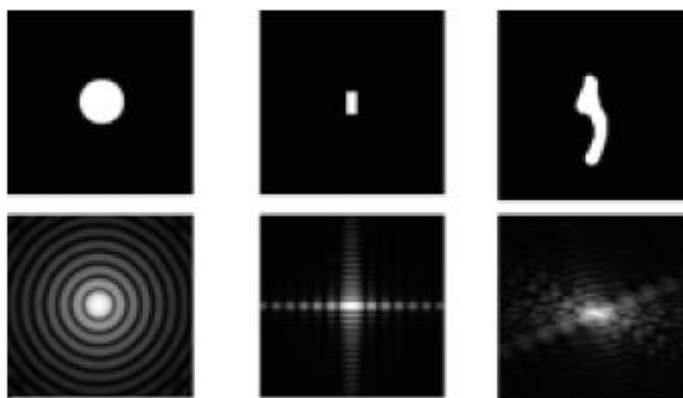
Статическое рассеяние света (SLS - Static Light Scattering), более известное как лазерная дифракция, используется для определения размера частиц в микронном и субмикронном диапазоне. Техника лазерной дифракции основана на явлении рассеяния света частицами во всех направлениях. Угловое распределение интенсивности такого рассеяния напрямую зависит от размеров частиц.

Лазерная дифракция применима к частицам диаметром от 10 нм до нескольких миллиметров, т.е. для большинства случаев для образцов с диаметром в диапазоне от 100 нм до 3000 мкм. На рисунке ниже показано явление рассеяния света на сферической частице.



Образец, диаметр частиц которого необходимо измерить, растворяется до соответствующей концентрации в подходящей жидкости или в газе. Далее через раствор с образцом пропускается пучок монохроматического источника света - лазера (отсюда и термин «лазерная дифракция»). Свет, рассеянный частицами под различными углами, попадает на многоэлементный детектор. Затем распределение интенсивности рассеяния с использованием соответствующей оптической модели и математической процедуры преобразовывается в объемное распределение размеров частиц (particle size distribution - PSD).

Помимо размера частиц, на диаграмму рассеяния также влияют форма и оптические свойства образца.



Поскольку распределение интенсивности рассеяния, измеряемое с помощью детекторов, является более или менее постоянным или статическим в течение времени, эта методика известна как анализ размеров частиц с помощью статического рассеяния света.

Термины

Оптическая модель: теоретическая модель используемая для моделирования явления рассеяния.

Допущения

Методика лазерной дифракции базируется на трех основных допущениях:

- 1) Рассеивающие свет частицы по своему характеру являются сферическими;
- 2) Практически не существует взаимодействия между рассеянным разными частицами светом (например, нет явления многократного рассеяния);
- 3) Распределение рассеяния является суммой по всем детекторам отдельных диаграмм рассеяния, порождаемых каждой частицей, взаимодействующей с падающим пучком света в объеме образца.

Сильные стороны метода

1. Быстрый и простой в использовании. Благодаря развитию технологий, измерение с помощью метода рассеяния лазерного света может длиться всего минуту с минимальным контролем над процессом.
2. Высокая пропускная способность благодаря высокой скорости измерения. Это важно в производственной сфере, где партии имеют большое количество образцов, а время измерения должно быть минимальным.
3. Измерение может быть проведено либо в «мокром» состоянии (в виде суспензии или эмульсии), либо в сухом (в виде порошка) с минимальными требованиями к пробоподготовке.
4. Широкий аналитический диапазон без изменения аппаратной части. Диапазон измерения может быть от 10 нм до 3000 мкм без каких-либо корректировок оборудования.
5. Аппаратная часть на пользовательском уровне не требует калибровки.
6. Высокая точность измерений по отношению к стандартам размеров частиц. Точность может достигать $\pm 0.6\%$ от среднего размера стандарта, представляющего собой частицы полимера.
7. Отличная воспроизводимость измерений по отношению к стандартам размеров частиц. Повторяемость стандартного отклонения измерений достигает $\pm 0,1\%$ для среднего размера стандарта, представляющего собой частицы полимера.
8. Необходимо очень малое количество пробы. В некоторых случаях доступно измерение образца массой несколько мг или несколько сотен мкл. Таким образом, метод подходит для научных исследований, т.е. для тех случаев, когда количество образца ограничено, либо его изготовление требует больших материальных затрат.
9. Проведение обслуживания прибора не требует определенной квалификации персонала и высоких экономических затрат. Благодаря использованию полупроводниковых или твердотельных источников излучения, срок службы используемого в приборе источника излучения весьма значителен и составляет несколько тысяч часов.

Ограничения метода

Ограничения этого метода измерения включают в себя:

- 1) Частицы должны быть диспергированы в текучей среде (например, в жидкости). Иногда сложно найти подходящий растворитель из-за возможного физического и химического взаимодействия между частицами измеряемого образца и жидкостью. Дисперсия в воздухе возможна, но поглощение влаги может привести к образованию вязких агломератов.

- 2) Нижний предел диаметра частиц для измерения в воздухе (сухой режим) принимается за 0.1 мкм. Такой предел связан с трудностями, возникающими при диспергировании частиц (агломератов) меньшего размера.
- 3) Желательно, чтобы был известен показатель преломления образца, особенно для частиц размером менее 50 мкм. Для частиц размером менее 2 мкм знание показателя преломления образца обязательно.
- 4) Обнаружение очень низкой концентрации мелких частиц может быть затруднительным в присутствии относительно больших частиц со значительно более высокой концентрацией.
- 5) Результаты для несферических частиц, особенно для частиц с очень большими пропорциями, могут существенно отличаться от результатов, что были получены с помощью других методов.

Термины

Показатель преломления (n): отношение фазовой скорости излучения в вакууме, к фазовой скорости излучения той же мощности в указанном среде.

Теория рассеяния Ми

В 1908 году Густав Ми описал свойства света, рассеянного на однородной сфере с известными оптическими свойствами, при освещении бесконечной плоской волной с известной длиной. В теории Ми указанное взаимодействие вытекает из решения системы уравнений Максвелла для определенных граничных условий. Поэтому теория Ми обеспечивает строгое решение, которое подходит для всех размеров сфер. Диаграмму рассеяния излучения на частице можно описать по всему угловому диапазону от 0 до 360° в зависимости от амплитуды, длины волны и поляризации. Чтобы воспользоваться этой теорией в ее полном объеме, должны быть известны оптические свойства системы, т.е. комплексный показатель преломления частицы, его реальная и мнимая части. Следует отметить, что эти значения не являются легко доступными, особенно мнимая (абсорбционная) часть, которая часто сильно зависит от длины волны излучения и имеет конечное значение. Знание значения мнимой части необходимо для учета специфичности структуры поверхности частиц, например, шероховатости.

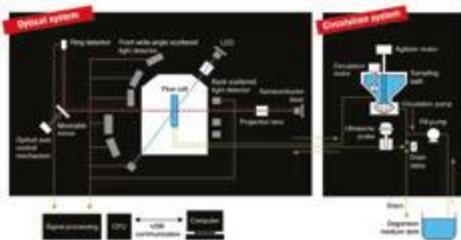
Теория Ми является комплексной электромагнитной теорией, описывающей рассеяние света на сферических частицах. Обычно применяется к частицам, имеющим близкий по значению к длине волны падающего излучения диаметр.

Термины

Комплексный показатель преломления (N): Показатель преломления, состоящий из реальной (n) и мнимой (поглощение, k) частей, $N = n - ik$, где i это квадратный корень из -1 .

Работа инструмента на основе статического рассеяния света в «мокром» режиме

Типичный лазерный анализатор размеров частиц имеет несколько основных узлов, позволяющих ему функционировать должным образом в качестве инструмента для измерения размеров. На рисунке ниже показан состав такого прибора для работы в «мокром» режиме измерения (наиболее часто используемый режим измерения).



Процесс измерения начинается с запуска насоса накачки (часть системы циркуляции), который заполняет ванну для пробы с жидким дисперсантом до предварительно заданного через программное обеспечение уровня. Как правило, это возможно, если имеется датчик уровня, обеспечивающий управление с обратной связью.

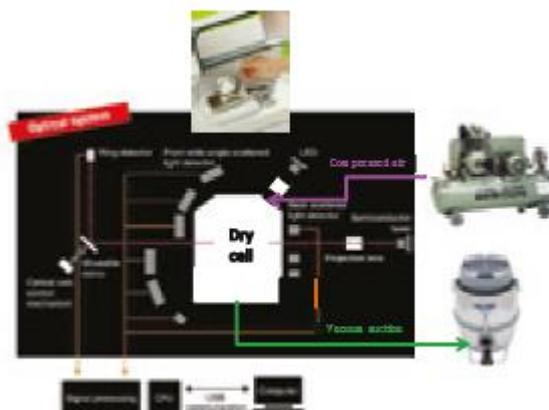
После того, как ванна была заполнена жидким дисперсантом, циркуляционный насос (часто центробежного типа) прокачивает жидкость через 3-ходовой клапан, секцию ультразвукового зонда, проточную кювету и, наконец, обратно в ванну. Образец, в виде порошка или в виде суспензии/эмульсии, добавляют непосредственно в ванну, в которой он перемешивается с помощью встроенной механической мешалки или благодаря турбулентному потоку центробежного циркуляционного насоса.

Проточная кювета располагается в камере с оптическими окнами для прохождения излучения от твердотельных источников. При протекании дисперсанта на диспергированных частицах образца происходит рассеяние, интенсивность которого в режиме реального времени фиксируется детекторами, размещенными в ключевых позициях вокруг ячейки. Перед сбором данных может быть проведена обработка образца ультразвуком в течение требуемого периода времени с использованием встроенного в прибор ультразвукового зонда.

После обработки данных с помощью ПК, для получения распределения частиц по размерам с помощью соответствующей оптической модели происходит фильтрация данных. По окончании процесса измерения из ванны для образцов сливают жидкость, и через некоторое время после автоматической очистки прибора можно снова повторить полный цикл измерения размеров частиц.

Работа инструмента на основе статического рассеяния света в «сухом» режиме

Типичный лазерный анализатор размеров частиц, работающий в режиме «сухого» измерения, показан на рисунке ниже. Ванна для образцов, задействованная в «мокрой» режиме, заменяется на электромеханический вибрационный желоб. Циркуляционный насос уступает место вакуумной установке, а роль ультразвукового зонда выполняет воздушный компрессор.



«Сухое» измерение начинается с добавления порошкообразного образца в электромеханический вибрационный желоб. Необходимая скорость вибрации и давление сжатого воздуха предварительно настраиваются в программном обеспечении.

Проточная кювета для «сухого» измерения располагается в камере с оптическими окнами для прохождения излучения от твердотельных источников. В начале процесса измерения частицы вибрируют и, под воздействием вакуумного всасывания, падают в проточную ячейку. Сжатый воздух компрессора служит для диспергирования агломератов перед зоной измерения. В процессе засасывания частиц через ячейку с помощью вакуумного устройства происходит рассеяние, интенсивность которого в режиме реального времени фиксируется детекторами, размещенными в ключевых позициях вокруг ячейки.

После окончания сбора данных с помощью ПК, для получения распределения частиц по размерам с помощью соответствующей оптической модели происходит обратная фильтрация данных. После окончания обработки данных весь процесс может быть снова повторен. Обратите внимание, что «сухое» измерение является однократным процессом – невозможно снова повторить процесс с измеренной ранее пробой.

Что нужно знать при выборе прибора на основе статического рассеяния света

Если вы приняли решение о том, что метод статического рассеяния света соответствует вашим требованиям для анализа размеров частиц, следует потратить время на то, чтобы узнать, что нужно для выбора хорошего инструмента. Существует три основных критерия – производительность системы, удобство эксплуатации и стоимость обслуживания.

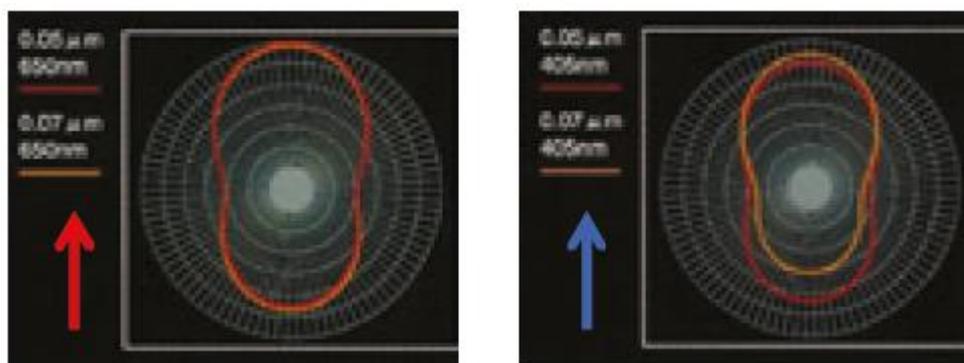
Факторы, влияющие на производительность системы

Факторы, влияющие на производительность системы:

1) Количество источников излучения и длина волны источника излучения.

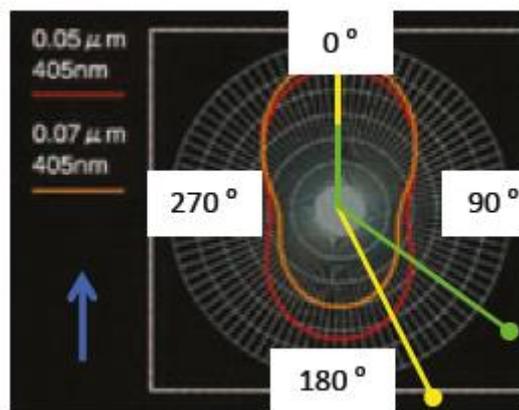
Как следует из определения термина «рассеяние света», источник излучения необходим для освещения кюветы с образцом, на котором происходит рассеяние. Полученное в результате обработки распределение размеров частиц определяется распределением интенсивности рассеянного света. Таким образом, наиболее важным фактором, влияющим на работу анализатора статического рассеяния света, и, как следствие, на качество полученного распределения размеров частиц, является сам источник света. Поэтому длина волны источника излучения имеет решающее значение.

На рисунках ниже показана разница между двумя случаями. Две частицы (50 нм и 70 нм) освещены излучением с длинами волн 650 нм (красный цвет) и 405 нм (синий цвет). Из рисунков видно сильное отличие в распределении рассеяния на двух различных длинах волн. При облучении 650 нм (красная стрелка указывает направление облучения) частицы размером 50 нм и 70 нм демонстрируют очень похожие, практически неотличимые модели рассеяния. При облучении 405 нм (синяя стрелка указывает направление облучения) модели рассеяния для двух частиц различны. Особенно заметна разница в обратном рассеянии частицами размером 50 нм и менее: оно гораздо сильнее при более короткой длине волны 405 нм. Таким образом, использование только одного источника излучения 650 нм не будет эффективным для дифференциации частиц особо малых размеров. Поэтому наличие нескольких источников излучения с различными длинами волн (например, красного и синего) имеет важное значение в предоставлении информации интенсивности излучения для вычисления распределения частиц по размерам.



2) Число и положение детекторов.

Суждение о том, что чем больше детекторов задействовано, тем лучше, в общем случае для измерения рассеяния является верным, но более важным фактором является форма распределения рассеяния, на что больше влияет положение детекторов и их расположение относительно друг друга. Рисунок ниже иллюстрирует эту концепцию. Видно, что при больших углах рассеяния (от 90° до 180°), различие между частицами размером 50 нм и 70 нм наиболее заметно. При больших углах рассеяния присутствует еще больше различий (сравните желтую и зеленую отметки). Таким образом, способность к разделению частиц по размерам в большей или меньшей степени зависит от угловых возможностей детектирования распределения рассеяния. Большое количество детекторов, расположенных под небольшим углом будет менее эффективным, чем расположение меньшего количества детекторов под большим углом. Стратегически верное позиционирование детекторов позволяет получать наиболее полное представление о распределении рассеяния.



3) Тип источника излучения

Лазер или источник излучения, используемый в анализаторе размеров частиц, может быть либо газового типа (как правило, газовый лазер He-Ne), либо твердотельного (диодный лазер). Традиционный газовый красный лазер, используемый в анализаторах размеров частиц, в сравнении с твердотельным лазером имеет аналогичную длину волны излучения, около 600 нм. Тем не менее, он нуждается в большем времени прогрева (для правильного функционирования), а интенсивность его излучения уменьшается с увеличением времени выработки. Также стабильность источника излучения влияет на профиль светового пучка, используемого для облучения образца. Таким образом, твердотельный лазер с малым временем готовности и высокой стабильностью является более предпочтительным для долгосрочной работы в приборе.

4) Циркуляционная система

Способность к быстрому смешиванию образца в жидком дисперсante и обеспечению однородности в проточной ячейке влияет на общее время измерения и качество данных. В общем случае турбулентный поток, создаваемый центробежным насосом, лучше и быстрее проводит смешивание, в сравнении со случаем, когда используется перистальтическая насосная система.

5) Система диспергирования частиц

В режиме «мокрого» измерения в качестве системы диспергирования частиц используется ультразвуковое воздействие, в «сухом» режиме – сжатый воздух. Встроенная система диспергирования частиц позволяет проводить диспергирование агломератов непосредственно перед проведением измерения. В «мокром» режиме использование ультразвукового зонда для диспергирования является более эффективным, чем ультразвуковая ванна. Очевидно, что, чем выше мощность, тем выше диспергирующая способность. Для «сухого» метода полезна возможность изменения давления, т.к. слишком высокое давление воздуха может привести к нежелательным эффектам при измельчении.

6) Обеспечение несколькими режимами измерения

Прибор, который обеспечивает несколько режимов измерения («мокрый», «сухой», ячейка с электролитом, возможность измерения небольших объемов и т.д.), является экономически эффективным и позволяет проводить измерение в лаборатории образцов разных типов.

7) Выбор дополнительного источника излучения

В редких случаях, когда образец может поглощать излучение одного из источников, использование второго источника позволит провести измерение и получить достаточное количество данных.

Факторы, влияющие на удобство работы

Факторы, влияющие на удобство работы:

1) Конструкционный материал

Конструкционный материал анализатора размеров частиц важен для работы в «мокроем» режиме. Используемые жидкие диспергаторы по своему характеру могут быть органическими и иметь высокие или низкие значения pH, поэтому использование полиэтилена (PTFE) или подобных материалов для трубок, насоса и ванны для образца позволит избежать проблем несовместимости.

2) Автоматическое управление потоком жидкости

Автоматизированное управление потоками жидкости (слив и наполнение ванны с образцом) с контролем уровня с помощью обратной связи позволяет проводить автоматизированное и последовательное измерение образцов. Использование насоса накачки, работающего с таймером для контроля объема жидкости, менее желательно, так как возникающие воздушные пробки могут быть причиной перебоев в прокачке жидкости.

3) Автоматическая настройка концентрации образца

Для получения наиболее достоверного результата необходимо во время измерения поддерживать концентрацию раствора постоянной. Автоматизация управления концентрацией образца делает процесс эксплуатации более удобным. Наилучшим образом система автоматической настройки концентрации работает в случае, когда в качестве критерия используется рассеяние и пропускание образцов от обоих источников излучения.

4) Автоматизация измерительных шагов

Возможно, наиболее полезным для пользователя является возможность управлять прибором «одной кнопкой», которая доступна в программном обеспечении. Такая особенность позволяет начинающему пользователю работать на приборе, пройдя лишь короткое обучение. Например, это удобно для руководителя лаборатории, в которой новые специалисты сразу могут проводить рутинные измерения обычных образцов, минуя несколько дней интенсивного тренинга. Наличие в программном обеспечении такой функции позволяет проводить простые измерения, необходимые на производстве или при осуществлении контроля качества.

5) Удобный механизм переключения между различными режимами измерения

Прибор для измерения статического рассеяния света часто оснащен опциями для измерения как «мокрым», так и «сухим» методом. Переключение между режимами нередко хлопотно, и может включать в себя замену минимум одного блока. Действительно легким в использовании будет тот инструмент, у которого переключение между режимами работы происходит легко, менее чем за минуту и без каких-либо замен блоков.

6) Легкость очистки

Периодическая очистка прибора в процессе эксплуатации неизбежна. Это особенно актуально, когда необходимо иметь дело с дорогими стеклянными ячейками. Важна возможность извлечения ячейки для образца из прибора для проведения очистки на соответствующем рабочем месте – это позволит существенно продлить срок службы проточной ячейки. У некоторых приборов доступно удобное извлечение целого блока для очистки проточной ячейки.

Факторы, влияющие на стоимость эксплуатации

Факторы, влияющие на стоимость эксплуатации:

1) Современный источник излучения.

Новизну или тип источника излучения рассматривают в случае, когда убеждены, что метод статического рассеяния света является наиболее предпочтительным. Когда использовались ЭЛТ телевизоры и газовые лазеры, He-Ne лазеры с длиной волны 632,8 нм были наиболее предпочтительным источником излучения. Теперь, во времена, когда мы все используем HD телевизоры, твердотельный полупроводниковый источник излучения является наиболее предпочтительным для анализатора размеров частиц: он меньшего размера, дешевле, обладает большим сроком службы, а также не требует времени для прогрева, как газовый лазер. Также провести замену твердотельного источника проще и дешевле по сравнению с газоразрядным. То же самое происходит и с нашими телевизорами: на смену ЭЛТ телевизорам приходят современные HD телевизоры.

2) Тип циркуляционной системы

Использование перистальтической насосной системы требует периодической (в масштабе нескольких недель или месяцев, в зависимости от образцов и частоты использования) замены труб. Центробежная насосная система же не имеет подлежащих замене трубок, поэтому более предпочтительна.

3) Вид диспергирующей системы

Стоимость замены ультразвукового зонда выше стоимости ультразвуковой ванны, хотя зонд является гораздо более эффективным, чем ванна. Система подачи сжатого воздуха для «сухого» метода требует регулярного обслуживания, но в системе, работающей в «мокром» режиме, нет никаких расходных деталей.

Динамическое рассеяние света

Анализ размеров частиц с помощью динамического рассеяния света

Динамическое рассеяние света (Dynamic Light Scattering - DLS) или фотонная корреляционная спектроскопия используется для определения размеров субмикронных и наночастиц. Как правило, эта техника используется для частиц размером от 1 нм до 1000 нм (в большинстве случаев, до 100 нм).

Взвешенные в жидкости субмикронные и наночастицы в результате взаимодействия с молекулами суспендирующей жидкости находятся в постоянном броуновском движении. Это явление впервые было описано шотландским ботаником Робертом Броуном, а в 1905 году профессор Альберт Эйнштейн исследовал броуновское движение и пришел к теоретическому обоснованию связи между броуновским движением и размером частиц.

В теории Стокса-Эйнштейна о броуновском движении частицы очень низкой концентрации описываются вязкостью, температурой суспензии, а также размером. Через измерение движения частиц в жидкости с известной температурой и вязкостью можно определить размер частиц. При низких концентрациях определяется гидродинамический размер частиц, при высоких

концентрациях преобладает многократное рассеяние и взаимодействие частиц между собой. Влияние многократного рассеяния может быть подавлено измерительной системой. Взаимодействие частиц между собой означает, что может быть измерен только видимый размер частиц. С помощью техники динамического рассеяния света движение исследуется оптически. Взвешенные частицы освещаются источником когерентного излучения. Свет, рассеянный движущимися взвешенными частицами, имеет изменяемую во времени фазу. Эту фазу можно рассматривать как изменяющееся во времени фазовое смещение или как спектральный сдвиг частоты света относительно центральной частоты источника. Измеряемое в течение времени движение частиц образует случайное распределение оптических фазовых сдвигов или же спектральные сдвиги частоты, которое и используется для определения размеров частиц.

Термины

Броуновское движение: случайное движение мелких частиц в дисперсной фазе, вызванное соударением с молекулами окружающего вещества.

Допущения

Уравнение Стокса-Эйнштейна справедливо для сферических частиц, взвешенных в жидкости при очень низкой концентрации. Таким образом, оно не подходит для образцов, в которых можно наблюдать осаждение, даже если частицы имеют размер нанометрового порядка. Кроме того, существуют условия, которые препятствуют свободному случайному движению частиц: для этого метода измерения не подходят образцы с очень высокими показателями концентрации частиц и вязкости.

Сильные стороны метода

Сильные стороны метода включают:

- 1) Быстрота и простота использования. С развитием технологий измерение с помощью прибора, основанного на методе динамического рассеяния света, может быть проведено в течение нескольких минут с минимальным контролем.
- 2) С одной стороны, нет необходимости в измерении показателя преломления частиц, с другой, требуется равномерное распределение вещества по объему. Для измерения размеров частиц достаточно данных, основанных на распределении интенсивности излучения.
- 3) Благодаря достаточно высокой скорости измерения, обеспечивается высокая пропускная способность. Таким образом, данный метод особенно полезен при необходимости в получении быстрой оценки размера, например, при фармацевтических исследованиях.
- 4) Хорошая точность по отношению к стандартам размеров частиц. Точность может быть в пределах $\pm 2\%$ от среднего размера частиц стандарта полимера.
- 5) Хорошая повторяемость по отношению к стандартам размеров частиц. Стандартное отклонение повторяемости может быть в пределах $\pm 2\%$ от среднего размера частиц стандарта полимера.
- 6) Требуется минимальное количество образца, может использоваться от 50 мкл образца.
- 7) Простое обслуживание при относительно низкой стоимости, так как нет циркуляционного насоса и ультразвукового зонда. Могут использоваться либо пластиковые, либо стеклянные стандартные кюветы с оптическим путем, равным 1 см: не обязательно использовать только кварцевые кюветы.

8) Другие функции, такие, как измерение Дзета-потенциала и молекулярной массы, могут быть доступны при установки соответствующих аппаратных средств.

Ограничения метода

Ограничения этого метода измерения включают в себя:

1) Для проведения измерения частицы образца должны быть диспергированы в жидкости. Провести «сухое» измерение, как в методе статического рассеяния, нельзя.

2) Концентрация частиц в жидкости не может быть слишком высокой: как правило, не выше, чем несколько процентов.

3) Температура, а также зависящая от нее вязкость должны быть известны. Это может быть некоторой проблемой для смеси растворителей.

4) Вязкость жидкости не должна быть слишком высокой: как правило, не более 3 Па·с.

5) Обнаружение может зависеть от наличия крупных частиц пыли или агломератов, поэтому в некоторых случаях необходима фильтрация.

7) Строго говоря, из уравнения Стокса-Эйнштейна определяется средний гидродинамический размер (среднее значение Z-потенциала) для сферических частиц. Поэтому результаты, полученные с помощью метода DLS, могут отличаться от значений, полученных методом визуализации.

Данные, необходимые для проведения измерения

Для дисперсной среды суспензии необходимо знать показатель преломления, температуру и зависящую от нее вязкость. Нет необходимости знать показатель преломления измеряемых частиц, но требуется равномерное распределение вещества по объему. Достаточно данных, основанных на распределении интенсивности излучения.

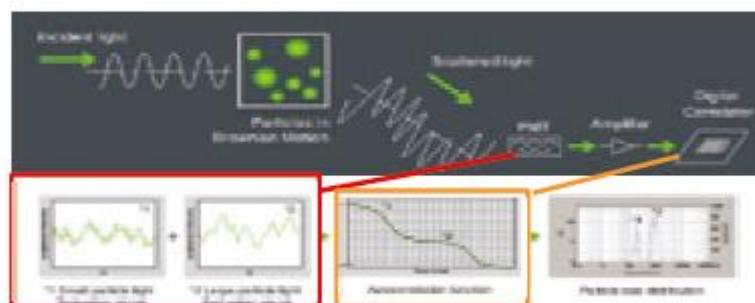
Работа инструмента на основе метода динамического рассеяния света

На первый взгляд, типичный анализатор размеров частиц на основе динамического рассеяния света имеет очень простое строение: нет необходимости в циркуляционном насосе и ультразвуковой установке. Прибор выглядит как спектрометр УФ – видимого диапазона, т.к. для образца используется стандартная кювета с оптическим путем 1 см.

Первый шаг для проведения любого измерения DLS методом всегда включает в себя подготовку образца. Может потребоваться разбавить концентрированный образец с помощью соответствующего разбавителя до требуемого соотношения так, чтобы не влиять на фактическое состояние образца (насколько это возможно). Как только это сделано, образец вносится в измерительную кювету, сделанную из пластика, стекла или кварца в зависимости от химических свойств дисперсионной среды. На рисунках ниже изображено добавление образца с помощью автоматической пипетки в стандартную стеклянную кювету, а также установка кюветы в измерительное гнездо.



После установки кюветы в измерительное гнездо выбирается требуемая для проведения измерения температура (обычно комнатная), которая контролируется с помощью программного обеспечения. Для достижения жидкостью теплового равновесия требуется некоторое время. Это время ожидания лучше всего использовать для установки условий измерения образца. Обычно, для измерения методом DLS, требуется несколько минут сбора данных. В процессе измерения, при облучении кюветы лазером, возникает динамическое рассеяние. Далее интенсивность рассеяния измеряется только одним детектором (ФЭУ или кремниевый фотодиод) – нет необходимости в определении распределения рассеяния с помощью матрицы детекторов. В течение некоторого времени происходит сбор данных об интенсивности рассеянного излучения. Управление этим процессом осуществляется с помощью цифрового или аналогового автокоррелятора. Исходные данные с помощью программного обеспечения интерпретируются как автокорреляционная функция (АКФ). Различные математические методы используются для преобразования автокорреляционной функции в средний размер частиц или в распределение по размерам. На рисунке ниже показаны основные этапы измерения с помощью DLS метода.



Что нужно знать при выборе метода динамического рассеяния

Если вы решили, что динамический метод рассеяния света также соответствует вашим требованиям, важно знать, как выбрать один из двух методов. Вообще говоря, приборы, построенные на основе статистического рассеяния также выделяются высокой производительностью, удобством в эксплуатации и простотой обслуживания.

Факторы, влияющие на производительность системы

Факторы, влияющие на производительность системы:

2) Длина волны источника излучения и тип используемого детектора.

Главным фактором в динамическом анализе рассеяния света является правильное согласование источника коротковолнового излучения с типом детектора. Интенсивность рассеяния в области Рэля (обычно $d < \lambda / 10$, где d - диаметр частицы, а λ - длина волны источника излучения) обратно пропорциональна четвертой степени длины волны излучения источника. Таким образом, если длину волны падающего излучения уменьшить вдвое, то интенсивность наблюдаемого рассеяния увеличится в 16 раз. Обычной практикой является использование лазеров с меньшей длиной волны, чем He-Ne (632.8 нм), это связано с увеличением рассеяния и, следовательно, сигнала. Менее предпочтительно увеличение мощности лазера, т.к. это может привести к различным нежелательным эффектам (например, нагрев и конвекционные потоки). Общепринятым считается использование зеленого лазера с длиной волны 532 нм. Тем не менее, не все виды детекторов могут использоваться с источником излучения 532 нм. Например, лавинный фотодиод не чувствителен к зеленому свету, но он хорош для использования с красным излучением 632.8 нм. С другой стороны, фотоэлектронный умножитель более чувствителен к зеленому свету. Таким образом, сопряжение источника излучения 532 нм с ФЭУ будет наилучшим сочетанием для получения рассеяния более высокой интенсивности и обеспечения наилучшей чувствительности для той же концентрации образца по сравнению с парой 632.8 нм - лавинный фотодиод. Кроме того, у ФЭУ время отклика меньше, чем у лавинного фотодиода. Следовательно, больший динамический диапазон ФЭУ и малое время отклика наилучшим образом подходят для работы в наносекундном временном масштабе динамического рассеяния света.

2) Тип источника излучения

Лазерный источник излучения, используемый в анализаторе размеров частиц, может быть газового типа (как правило, He-Ne лазер) или твердотельного типа (диодный лазер). Традиционному красному газовому лазеру, по сравнению с твердотельным лазером, для нормального функционирования требуется большее время прогрева, а его интенсивность со временем будет уменьшаться. Стабильность источника непосредственно влияет на интенсивность излучения, поглощенного образцом. Таким образом, быстрый отклик и высокая стабильность твердотельного лазера являются главными доводами для долгосрочного исполнения.

3) Автокоррелятор

Автокоррелятор в DLS системе является одним из основных компонентов. Без автокоррелятора нельзя получить автокорреляционную функцию, необходимую для вычисления размера частиц. Существуют различные схемы автокоррелятора, для которых используются различные методы отбора пробы (линейные, экспоненциальные и мульти-тау). Каждый такой метод имеет свои сильные и слабые стороны. Автокоррелятор, достаточно гибкий для использования со всеми

существующими способами отбора проб, особенно важен для обеспечения максимальной гибкости в получении данных.

Факторы, влияющие на удобство работы

Факторы, влияющие на удобство работы:

1) Автоматический выбор времени счета

В программном обеспечении DLS прибора для автокоррелятора может быть доступен как ручной выбор времени счета, так и автоматизированный. Часто пользователю для выбора оптимального значения времени счета необходимо провести несколько испытаний. Прибор с автоматизированной функцией поиска оптимального значения времени счета снижает нагрузку на оператора и устраняет двусмысленность в критериях выбора.

2) Автоматическая последовательность проведения измерения

В большинстве случаев функция проведения измерений «одной кнопкой» является для пользователя самым полезным элементом программного обеспечения. Такая функция позволяет начинающему пользователю использовать прибор после прохождения короткого обучения. Это также удобно для руководителя лаборатории, в которой новые специалисты сразу могут проводить рутинные измерения обычных образцов, минуя несколько дней интенсивного тренинга. Наличие в программном обеспечении такой функции позволяет проводить простые рутинные измерения с минимальной затратой времени.

3) Различные измерительные конфигурации для широкого диапазона концентраций

Инструмент, который может работать с широким диапазоном концентраций образцов, всегда считался удобным и экономически эффективным. Как правило, эта особенность доступна только в случае, когда имеется несколько встроенных детекторов или доступны различные конфигурации измерения (различные положения детекторов). При измерении с помощью DLS метода наиболее часто используется классическое детектирование под углом 90° . Эта схема является очень чувствительной и используется только для сильно разбавленных образцов. Схемы детектирования обратного рассеяния под большими углами, например, 173° , используются для концентрированных образцов, но некорректно работают с разбавленными образцами. Таким образом, если в одном приборе несколько детекторов объединены в единую систему, то эта задача может быть решена. Поэтому система с несколькими детекторами позволяет измерять как разбавленные, так и концентрированные образцы. На рисунке ниже показана схема с несколькими детекторами для измерения размеров частиц.



Факторы, влияющие на стоимость эксплуатации

Факторы, влияющие на стоимость эксплуатации:

1) Современный источник излучения.

Тип лазера, используемого в приборе для измерения динамического рассеяния света, является важным фактором стоимости, так как это практически единственный блок, который в процессе

эксплуатации подлежит периодической замене. Диодный лазер является наиболее предпочтительным выбором для анализатора частиц: он меньше по габаритам, дешевле, имеет больший срок эксплуатации и не требует предварительного прогрева, как газовые лазеры. Проще и дешевле заменить диодный источник излучения, по сравнению с газоразрядным.