

三维动态光散射: 3D DLS 扩散波谱仪: DWS



静态光散射和动态光散射是在高分子、胶体化学、粉体技术研究中应用非常广泛的测试技术。经过三十多年的发展，以及激光、电子等技术的不断进步，光散射技术已经成为了科学研究乃至生产实践中工艺控制的重要

手段。通常的光散射技术都是建立在入射光只发生单散射的理论基础之上，因此要求所测试的样品浓度极稀，以避免发生多重散射。普通光散射不能直接用于测量浓溶液、悬浊液等不透明体系或浑浊体系，必须经过大量稀释才能进行测定。而对于那些动态或静态性质具有浓度依赖性的样品的测量，利用传统光散射技术直接测试，结果会随浓度变化可能产生巨大差异。



正是这一限制阻碍了光散射技术在食品、油漆涂料、胶凝、浑浊溶液等领域的应用。现在解决多重散射的问题有两种途径：一种是发展可以处理多重散射的理论工具，使得能够从多重散射光的变化中提取出与体系性质

有关的信息，扩散波谱（DWS）正是基于这种思路；另一种途径是改进检测方法的选择性，抑制多重散射，使得检测到的散射光中只有单散射光，而没有多重散射光的贡献，这就是互相关技术的核心。



成立于本世纪初的LSI 公司致力于光散射新技术的开发和推广，从这两个角度出发，分别推出了扩散波谱仪以及3D DLS光散射仪，解决了传统光散射技术仅能测试单散射的局限，在多重散射的表征领域中开辟了新的天地，为光散射领域工作人员提供了一个新的强有力的工具。



最新推出的Rheo Lab第二代扩散波谱仪集背散射模式和前散射模式于一体，更采用双APD 互相关检测器配置，使得测试范围扩展到 10^7 Hz。该仪器可以用于以下范围：聚合物、食品（牛奶、淀粉等）、生物材料、胃粘膜、细胞质、磁性流体、表面活性剂相、软玻璃材料、乳化剂、分散剂、陶瓷、粘土、肌球蛋白- 肌动蛋白分子马达、人工组织的水凝胶支架、细胞流变性....



三维动态光散射仪3D DLS将传统的光散射技术由稀溶液扩展到高浓或浑浊体系。通过纯粹的3D互相关技术解决了高浓体系中存在的多重散射干扰的问题，将高分子溶液测量浓度上限提升至20-25%（和待测

样品有关）甚至更高。同时开放式的设计以及更多的升级选项使得用户能根据自身实验室的需求对仪器进行升级改造，来满足特别样品测试的需求。而高温测试时由于对样品除尘无苛刻要求，测试更加便捷。



由于在光散射仪器开发领域所作出的革新性的成就，LSI 荣获瑞士联邦技术与创新委员会（CTI）所颁发的著名的CTI Start-Up label 奖项，该公司也因此加入了欧洲软物质基础项目计划（ESMI），公司沃克尔博士也有幸成为了欧盟第七框架协议支持的玛丽居里行动中的Somatai成员之一。在所涉领域专业的表现使得LSI越来越收到用户的关注，而LSI 也将携手赛普瑞生为中国用户提供更更高品质的仪器以及更专业的技术支持。



调制型三维互相关光散射技术在高浓度、混浊样品研究中的应用

Ian D. Block, Peter Schurtenberger and Frank Scheffold

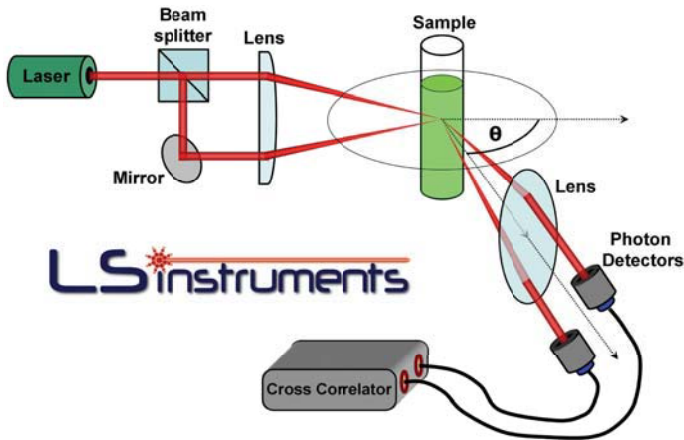


UNIVERSITÉ DE FRIBOURG SUISSE
UNIVERSITÄT FREIBURG SCHWEIZ

三维光散射技术是通过在同一散射矢量同一散射体积的两个同步光散射实验来消除多重散射的影响，得到只有单重散射的信息，从而把光散射实验的领域从透明的溶液体系扩展到混浊的均一体系。LSI 公司对该技术进一步升级：通过调节入射激光束和检测器输出频率超过粒子动力学的时间标度可以实现将这两个同步散射实验分离。这个强大的调制方案，消除了两个同步实验之间的双光束探测器的串扰，互相关函数截距增强至原来的4 倍。利用调制型三维互相关技术光散射技术改进和信噪比的提高，我们可以测量浑浊的胶体悬浮液的动态信息和散射强度的角度依赖性。

三维互相关光散射技术

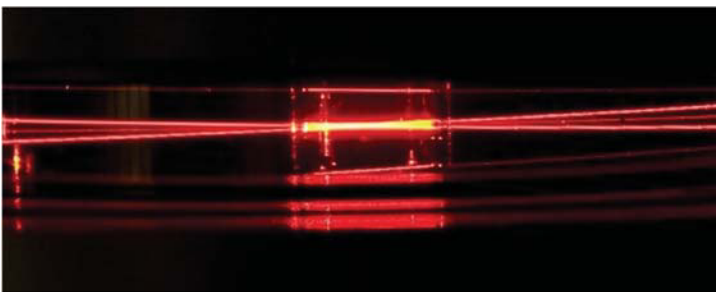
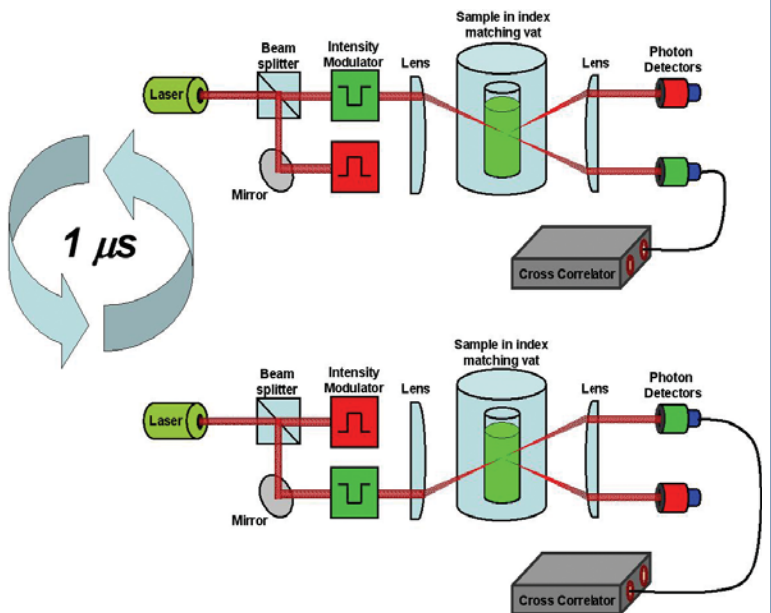
- ◇ 两个照明光束和探测器对方上和下方的散射平面对称布置
- ◇ 两个散射因子矢量测量同一散射体积
- ◇ 光子检测器是互相关输出，因为多重散射是非相关的，所以检测器只检测单重散射，从而抑制了多重散射影响。



- ◇ 3D互相关技术将经典动态静态光散射技术扩展至高浓度、混浊样品。
- ◇ 样品无需稀释，可测量浓溶液的粒径分布及分子量等动态参数。
- ◇ 虽然该技术非常有效，但是3D互相关技术的互相关函数的截距 β_{max} 只有0.25，影响了测量的信噪比。

调制型三维互相关光散射技术

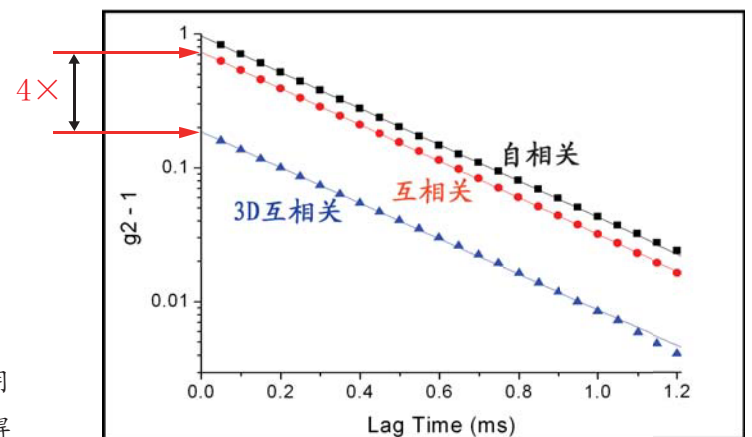
- ◇ 暂时性隔离每一光束-检测器对，避免检测器间互扰和信号损失。
- ◇ 入射光束由声光强度调制器选择性的激活，检测器输出在频率超过系统动力学的时间尺度时被电子门控。
- ◇ 门控的输出在等于或长于调制周期的时间标度里被互相关，从而得到精确的互相关函数。



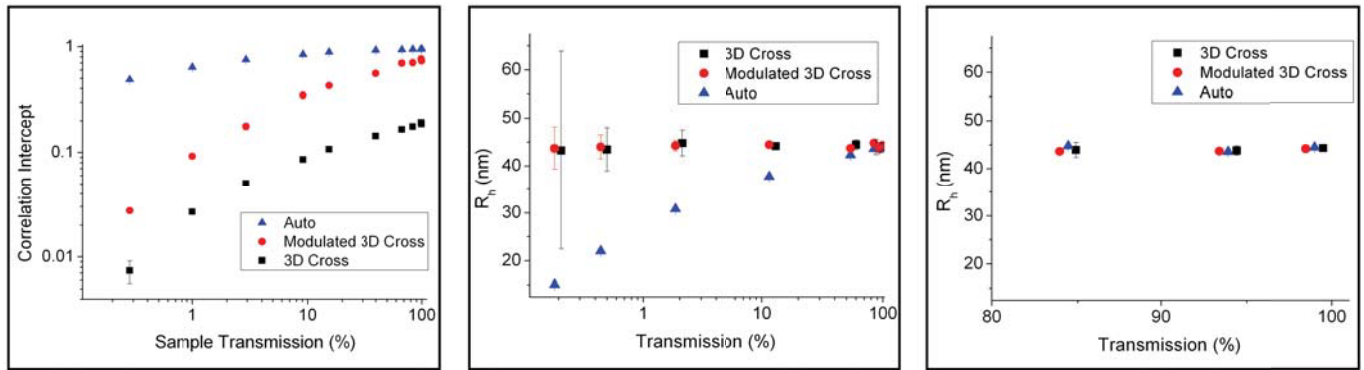
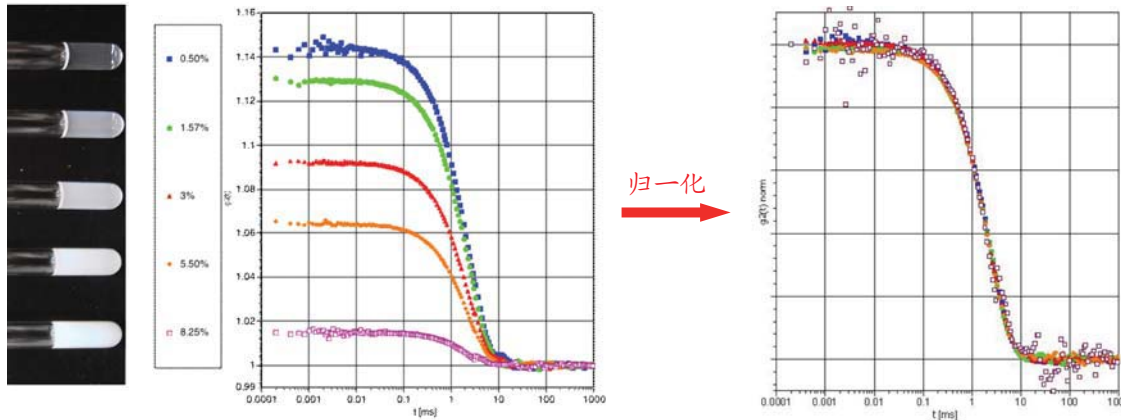
相关函数比

右图中，使用100nm 规格的聚苯乙烯微球水乳液，分别利用自相关、互相关、三维互相关技术表征，得到的相关函数比，得到以下结论：

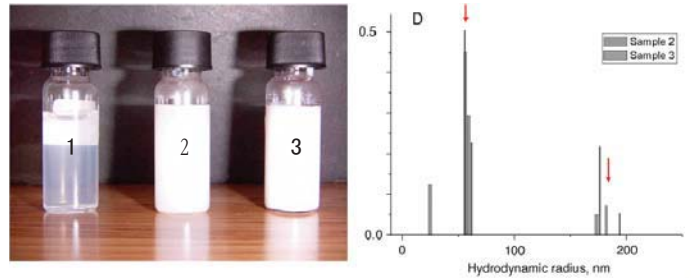
- ◇ 调制型三维互相关技术的相关函数截距是普通互相关技术的4倍。
- ◇ 激光束的微小偏差和散射体积的不完全重叠导致相关函数略小于1。
- ◇ 自相关函数的截距 $\beta \approx 1$ 表明散射体积的高度相干性和单模式光纤的激光光斑在远场的准直性。



浑浊样品的动态光散射DLS粒度测量



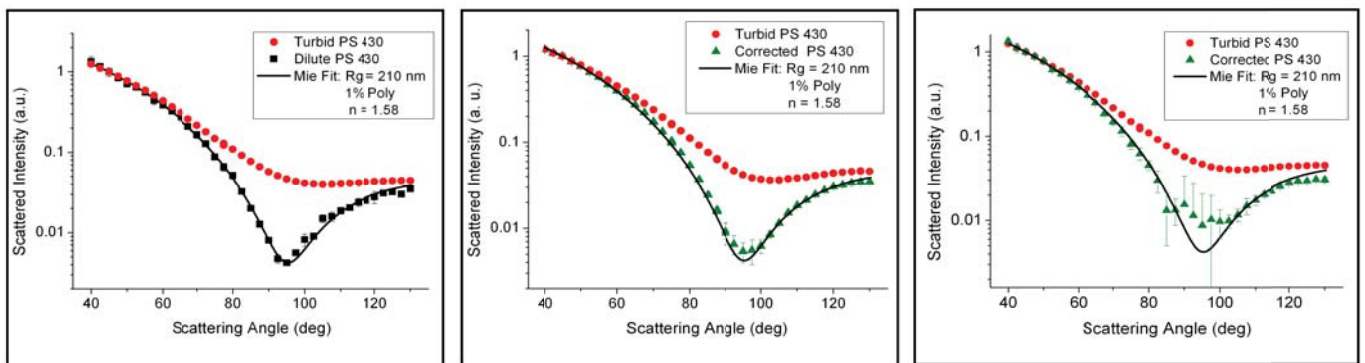
- ◇ 调制技术增大了相关函数的截距从而增强了强散射样品的测量精度。
- ◇ 调制型三维动态光散射甚至可以精确测量透光率小于10%的样品的粒径。
- ◇ 自相关技术，互相关技术和调制型3维互相关技术都可以精确测量透明稀溶液体系。
- ◇ 右边实例为：将半径57nm以及184nm的聚苯乙烯微球按照10:1比例配置成乳液：样品1稀释至浓度为0.01%，样品2稀释至0.11%，样品3为1.1%。利用3DDLS技术方法测试其粒径分布。



F. Scheffold, A. Shalkevich, R. Vavrin, J. Crassous, and P. Schurtenberger, "Particle Sizing and Characterization" ACS Symposium Series 881, T. Provder and J. Texter, Eds., (2004)

Lund University / Physical Chemistry / Modern Light Scattering Technologies 2010 / 25/26 November 2010 /

浑浊样品的静态光散射SLS技术

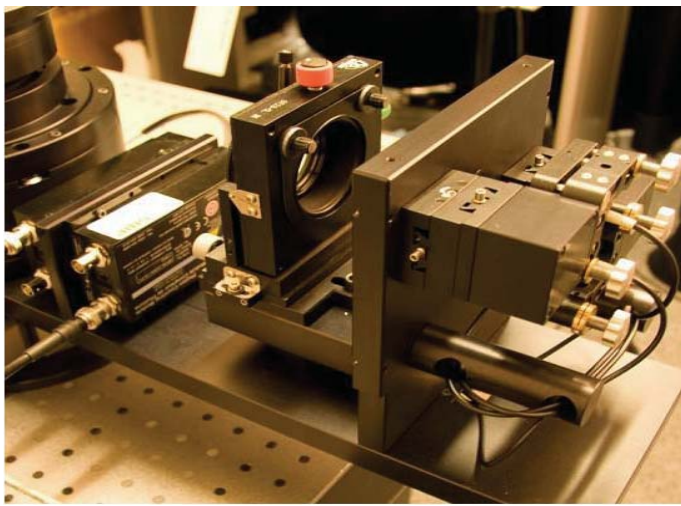


- ◇ 对于浑浊样品，经典静态光散射测量的散射光的强度会被多重散射极大的改变。
- ◇ 单重散射的光强贡献 $I_{ss}(q)$ 是通过对测量的散射光强强度 $I_{meas}(q)$ 的互相关函数的归一化来校正如下：

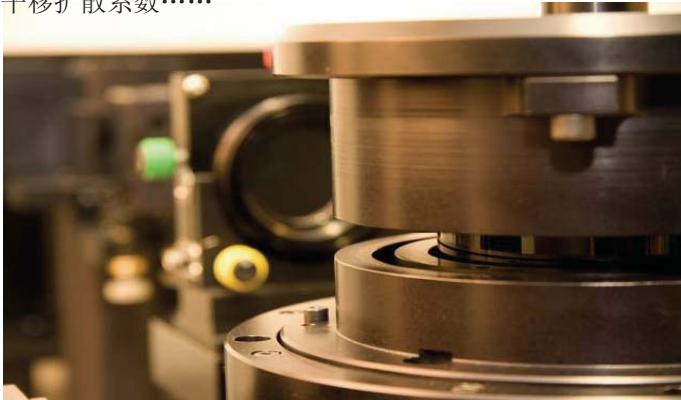
$$I_{ss}(q) = \sqrt{\frac{\beta_{meas}(q)}{\beta_{max}(q)}} \cdot I_{meas}$$

- ◇ 调制型3维互相关技术对信噪比的提高增加了静态光散射的测量精确度。

综上所述：三维互相关技术是一个非常强大的方法，将DLS和SLS的方法扩展到混浊和高浓度样品。高频调制的两个散射实验增强了互相关函数截距并减少了测量时间。由瑞士LS instrument 公司提供的调制型三维光散射仪根据以上原理对混浊和高浓度样品进行稳定和可靠的测量。



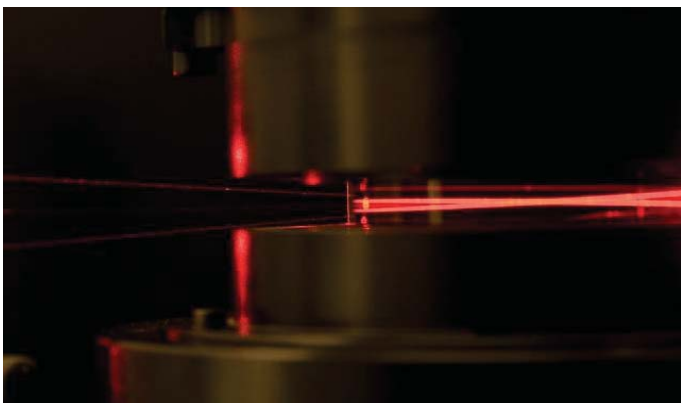
3D LS是一款最先进的粒子表征仪器，它采用了革命性的3D互相关技术来消除多重散射光的贡献。对样品进行稀释将成为历史，用户将可以利用该仪器在“原生态”下研究待测体系的粒径及分布、形状和结构因子、分子量及分布、转动和平移扩散系数……



该仪器动态和静态同步测量，测量角范围从 8° 到 155° ，其测量角精度优于 0.01° 。

仪器提供多种尺寸的样品瓶支架，可选用直径为10mm或5mm圆柱形样品瓶，也可以采用矩形样品瓶。在使用5mm样品瓶时，样品量只需 $200\mu\text{L}$ 。

该仪器标准温控范围 $10-70^\circ\text{C}$ ，当温度低于 10°C 时，需使用干燥空气或氮气清洗以避免水汽凝结。也可以升级高温选项，测量温度最高可达 150°C 。



标配氩氦激光器：633nm，21mW，偏振度500:1，TEM00。
双通道多tau相关器，最小延迟时间12.5 ns，最大延迟时间50min， 2×608 互相关通道，1088自相关通道。

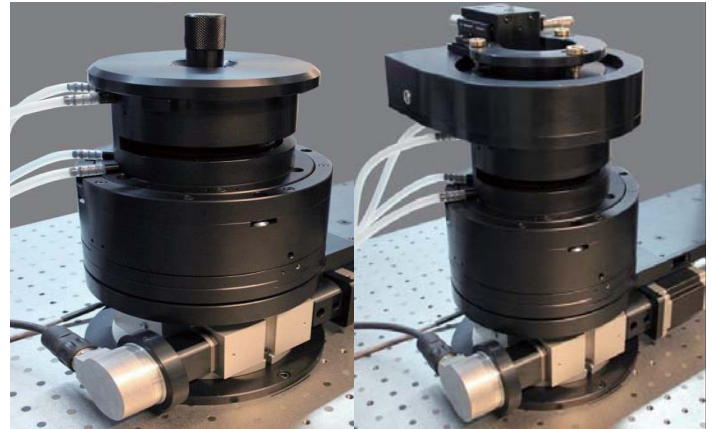
3D LS采用APD（雪崩型光电二极管检测器），具有最高的灵敏度，能测量非常弱的光散射信号。

3D LS采用单模光纤准直光学与集成检测系统。

检测器前2.5cm的支架可放置任何标准的滤光片。

激光衰减系统结合在线入射光强测量。

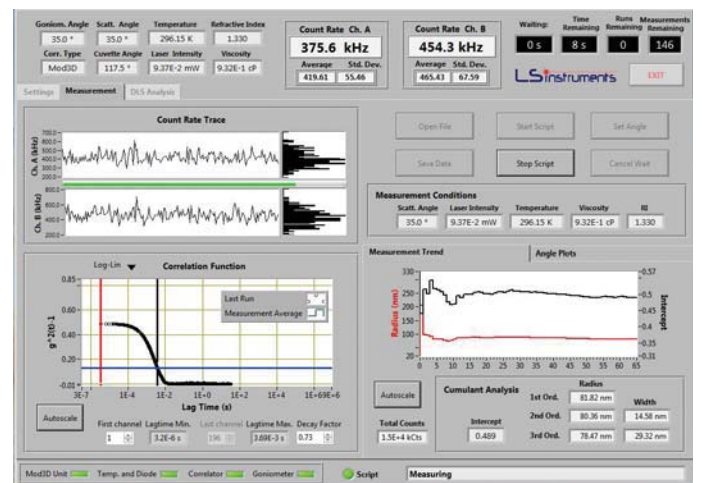
使用样品旋转平台对非遍历样品进行表征（选项）；去偏振光散射测量或旋转及平移扩散系数（选项）。



不带样品旋转平台

带样品旋转平台

专业的软件界面有效保障了仪器操作和数据处理的自动化；软件能够记录光强，并用于静态光散射数据的归一化。



使用累计量法和约束正则CONTIN算法，自动测定粒径。更多功能及细节敬请来电垂询。

标准应用

- 粒径1-1000nm（旋转半径、流体力学半径）
- 粒径分布、多分散性的测定
- 分子量及分布
- 扩散系数，均方位移
- 第二维列系数
- 结构因子，形状因子
- 带电系统中的粒间距
- 过程监控（凝胶、老化、聚集……）
- 可用来测试高度浑浊的样品，由透明的样品到浑浊的样品。

