

NANOČÁSTICE – MĚŘENÍ VELIKOSTI A STABILITY POMOCÍ FOTONOVÉ KŘÍŽOVÉ KORELAČNÍ SPEKTROSKOPIE (PCCS)

LÄMMLÉ W., HÜBNER T.

Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, www.sympatec.com

Moderní materiály často vděčí za své impozantní vlastnosti nanočásticím. Z toho vyplývá stoupající potřeba analýzy jejich velikosti. Nejrozšířenější technikou v této oblasti je PCS (Photon Correlation Spectroscopy). PCS je na trhu sice už asi 30 let, je však omezena na vzorky s velmi vysokým zředěním. Nově vyvinutý přístroj NANOPHOX firmy Sympatec využívá novou techniku PCCS (Photon Cross Correlation Spectroscopy), která umožňuje spolehlivě měřit i při vyšších koncentracích bez nutnosti ředění.

Fyzikální princip

PCS využívá fluktuace intenzity rozptylu světla způsobeného v suspenzích nanočásticemi. Tyto fluktuace jsou způsobeny „Brownovým molekulárním pohybem“, který drží částice díky elastickým nárazům okolních molekul kapaliny v neustálem pohybu. Tento difuzní efekt popisuje Stokes-Einsteinova rovnice:

$$D(x) = k_B T / 3\pi\eta x,$$

kde D – difuzní konstanta, k_B – Boltzmannova konstanta, T – absolutní teplota, η – dynamická viskozita kapaliny, x – průměr částice.

Difuzní konstanta je přitom měřítkem pro pohyblivost částic a je nepřímou úměrná velikosti částice. Snímání časové změny rozptýleného světla umožňuje výpočet difuzní konstanty a tím i průměru částice x . Bezpodmínečným předpokladem pro korektní výsledek je snímání výhradně pouze jedenkrát rozptýlených podílů světla.

Takto vzniklé rozptýlené světlo nesmí na své cestě k detektoru narazit na žádnou další částici. Taková podmínka je dosažitelná pouze u extrémních zředění, která ale implikují jen velmi slabé signály měření a také velmi špatný poměr signál/šum.

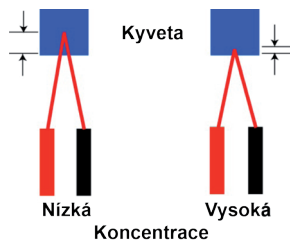
V minulých letech existovala celá řada snah o vypořádání se s touto slabinou metody PCS. Jedna z nich je známá pod jménem “back scatter” – viz obr. 1.

Ta se pokouší zabránit vícenásobnému rozptylu světla tím, že se měření provádí pouze v tenké okrajové vrstvě vzorku. Vychází se z toho, že na této velmi krátké vzdálenosti rozptýlené světlo již na žádnou další částice nenarazí.

Metoda PCS však vychází výhradně z elastických srážek částic a molekul kapaliny. Zredukování průnikové hloubky při vysokých koncentracích až ke stěně kyvety ale narušuje tento princip, protože stěnové efekty se rovnají neelastickým srážkám.

Vliv vícenásobně rozptýleného světla se tím pouze redukuje, k jeho potlačení však tímto způsobem nedochází. Dále se tím snižuje použitelný jedenkrát rozptýlený signál. Vliv vícenásobného rozptylu světla, respektive pozice kyvety, mohou zkeslit velikost částice z např. 104 nm na nějakých 20 nm.

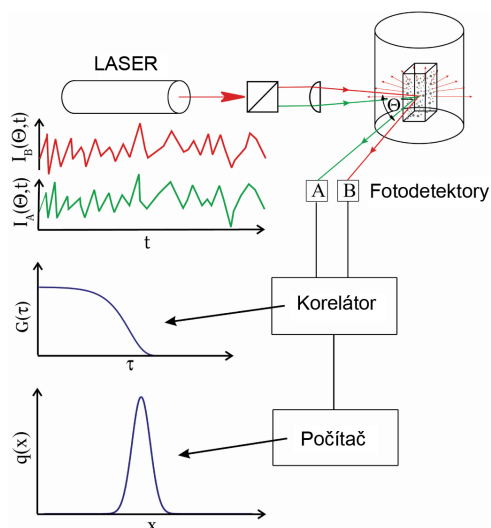
Obr. 1 – “Back scatter”



PCCS a NANOPHOX

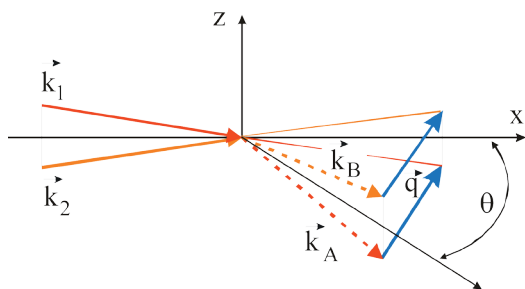
Inovativní set-up (viz obr. 2, 3) uskutečnili pomocí PCCS (Photon-Cross-Correlation-Spectroscopy) Schätzel (Univerzita Kiel + Mainz), Overbeck et al. (Univerzita Mainz), Urban et. al. (ETH Zürich) a Aberle et. al. (Univerzita/FhG Bremen).

Obr. 2 – Inovativní set-up PCCS



Předpokladem pro PCCS je, že rozptylové vektory a rozptylové objemy musí být identické.

Obr. 3 – Set-up teoreticky

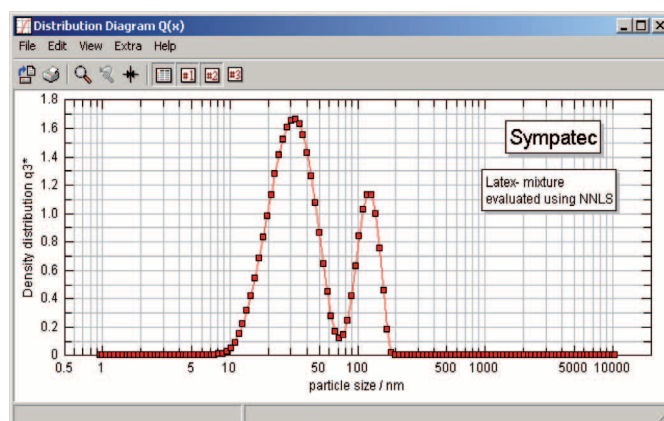


Dva detektory nyní umožňují použití křížové korelace, která pouze pro jedenkrát rozptýlené světlo produkuje signály různé od nuly. Tím se daří spolehlivě potlačovat vícenásobně rozptýlený podíl. Díky tomu je poprvé možné bezchybně měřit i při vyšších koncentracích.

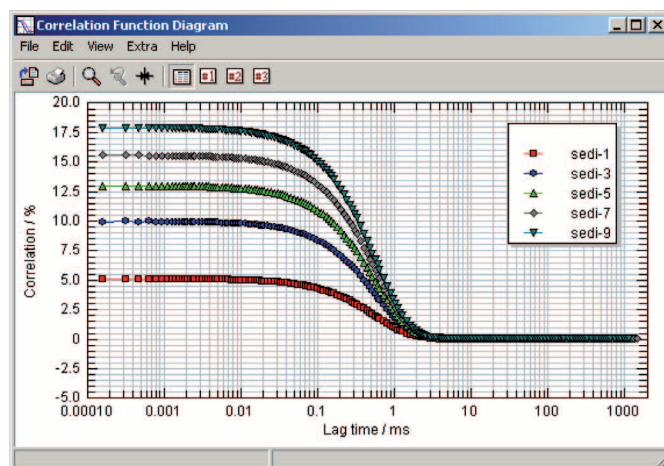
Sympatec má exkluzivní práva k více patentům týkajícím se tohoto set-upu a vyvinul spolehlivý a výkonný měřicí systém NANOPHOX – viz obr. 6.

Vedle standardizovaného vyhodnocení „2nd cumulant“ umožňuje výpočet prostřednictvím metody „Non Negative Least Square“ také realistické zobrazení vícemodálních distribucí velikosti částic – viz obr. 4.

Obr. 4 – NNLS vyhodnocení



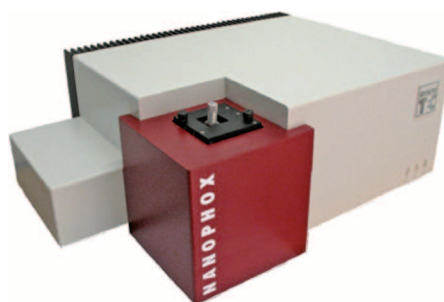
Obr. 5 – Změna amplitudy korelační funkce u nestabilního vzorku



Měření stability vzorku

Amplituda korelační funkce je přímo úměrná poměru mezi jedenkrát a vícekrát rozptýleným světlem. Ten zase závisí na velikosti částic a jejich koncentraci ve vzorku. Časová změna amplitudy dává tímto spolehlivou informaci o stabilitě vzorku a to i v nepolárních médiích – viz obr. 5.

Obr. 6 – NANOPHOX



Literatura

- [1] W. Brown Ed., Dynamic Light Scattering, Clarendon Press Oxford (1993)
- [2] K. Schätzel, J. Mod. Optics 38, 1849–1865 (1991)
- [3] P.N. Pusey, Curr. Opt. Coll. Interf. Sci. 4, 177–185 (2000)
- [4] R. Xu, Particle Characterization: Light Scattering Methods, Kluwer (2000)
- [5] E. Overbeck, C. Sinn, J. Mod. Optics 46, 303–326 (1999)
- [6] C. Urban, P. Schurtenberger, J. Coll. Interf. Sci. 207, 150–158 (1998)
- [7] Dr. Lisa Aberle et.al., Applied Optics 37, 6511 (1998)
- [8] Applied Physics 32, 22 (1999)
- [9] PCCP 1, 3917–3921 (1999)
- [10] Macromol. Symp. 162, 249–261 (2000)