

光子相关光谱法测量不同浓度金颗粒粒径的测量时间分析

李春燕, 孔明, 赵军

(中国计量学院计量测试工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要:研究不同浓度下金颗粒粒径的测量时间。介绍了 PCCS 法(光子交叉相关光谱法)测量纳米颗粒粒径的基本原理。运用 PCCS 法测量了不同时间不同浓度下平均粒径为 24.5 nm 的金颗粒粒径。测量结果表明,相同的测量时间,悬浮液浓度越高,多次测量标准差越小;相同的悬浮液浓度下,测量时间越长,多次测量结果标准差越小。拟合了各个浓度下测量结果标准差与测量时间之间的曲线,利用拟合曲线,可根据需要的测量精度,选择在该浓度下的测量时间。

关键词:光子交叉相关光谱(PCCS);纳米颗粒;金颗粒

中图分类号:O433.1 文献标识码:A

Measuring time analysis for Au particle size measurement at different concentration using PCCS

LI Chun-yan, KONG Ming, ZHAO Jun

(College of Metrological Technology and Engineering, China Ji Liang University, Hongzhou 310018, China)

Abstract: The paper studies the measuring time for Au particle size measurement at different concentration using the method of Photon cross-correlation spectroscopy (PCCS). The basic principle of measuring the size of nano-particles by PCCS is introduced. We measured gold particles with an average diameter of 24.5 nm at different concentrations with different measuring times by PCCS. The measuring results show that for the same measuring time, the higher the concentration is, the smaller the standard deviation of the measurement is; for the same suspension concentration, the longer the measuring time is, the smaller the standard deviation of the measurement is. Relationship between the standard deviation and the measuring time at difference concentration is obtained. According to the measuring accuracy needed, the measuring time for certain concentration can be decided by the fitting curve.

Key words: photon cross correlation spectroscopy (PCCS); nanoparticle; Au particle

1 引言

光子相关光谱法 PCS (photon correlation spectroscopy) 用于纳米颗粒粒径测量已有多年历史,其技术日益成熟并成为纳米颗粒粒径测量的有效方法^[1-5]。其测量原理是建立在颗粒的布朗运动之上。随着颗粒的布朗运动,散射光强围绕某一平均值不断起伏涨落。当颗粒粒径较小(大)时,其布朗运动较快(慢),散射光信号的起伏涨落也相应地较快(慢)。光子相关光谱法正是从这种散射光信号

的瞬时变化中获得被测颗粒粒径大小的信息^[6]。但是在高浓度颗粒群测量时,由于颗粒的复散射,光子相关光谱法测量误差较大。在此基础上,1990年 Schatzel 提出了 3D 交叉相关光谱法,也即光子交叉相关光谱法 PCCS (photon cross-correlation spectroscopy),通过测量两束不同角度的散射光的光强信号

作者简介:李春燕(1986-),女,硕士研究生,主要从事光子相关光谱法中的颗粒粒径反演算法的研究。E-mail:lcy_ycl@126.com
收稿日期:2010-07-21;修订日期:2010-08-26

随着时间的起伏涨落,并对其进行互相关处理获得颗粒粒径信息,此方法避免了颗粒复散射对测量的影响。

PCCS法由于不受测量浓度的影响^[7],被测悬浮液浓度变化范围较大。对于不同浓度的悬浮液,获得相同测量精度所需的测量时间各不相同,本文研究金颗粒在不同浓度下测量时间和测量精度之间的关系,获得该颗粒在不同浓度下达到要求测量精度的测量时间。利用PCCS法对平均粒径为24.5 nm的金颗粒进行测量,对测量数据进行处理并拟合了各个浓度下测量结果标准差与测量时间之

间的曲线,利用该曲线,可确定满足测量精度要求的测量时间。

2 原理

光子交叉相关光谱法(PCCS)测量原理的基础是颗粒的随机热运动或布朗运动^[6]。图1给出了基于该原理的PCCS法测量原理图,试样池中盛放待测超细颗粒试样的悬浮液,来自激光器的激光经过偏振片,空间滤波器和分束器后照射到被测颗粒悬浮液,悬浮液受到照射产生散射光,在指定散射角上利用两个光电探测器接受散射光,获得散射光强。

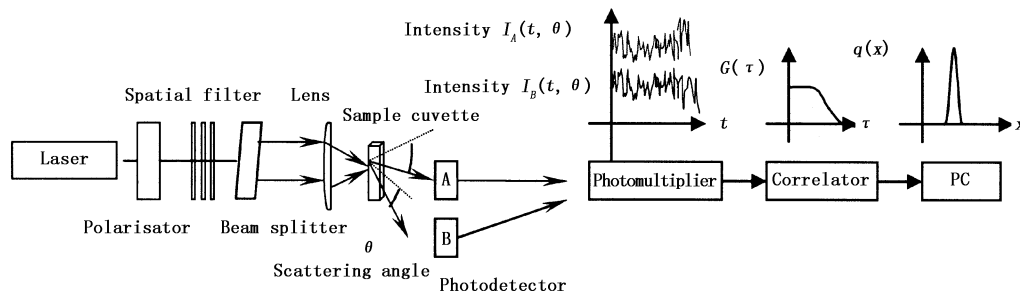


图1 PCCS实验装置原理图

Fig.1 setup of photon cross correlation spectroscopy

散射光强的时间互相关函数为:

$$G_{AB}^I(\tau) = \frac{\langle I_A(0) \cdot I_B(\tau) \rangle}{\langle I_A \rangle \cdot \langle I_B \rangle} \quad (1)$$

当入射光场为稳定的高斯光场时,散射光强的时间互相关函数可以表示为^[8]:

$$G_{AB}^I(\tau) = A(1 + \beta |G_{AB}^E(\tau)|^2) \quad (2)$$

式中,A为测量基线,可以通过扩展通道法和自动斜率法获得;β为约束信噪比的实验常数,这里取1^[9]。G_{AB}^E(τ)为散射光场的电场强度互自相关函数,其表达式为:

$$G_{AB}^E(\tau) = \frac{\langle \vec{E}_A(0) \cdot \vec{E}_B(\tau) \rangle}{\langle \vec{E}_A \rangle \cdot \langle \vec{E}_B \rangle} \quad (3)$$

通过数字相关仪测得散射光强的时间互相关函数G_{AB}^I(τ),即可得到被测颗粒的粒径信息。

对于最简单的单分散颗粒系,其光强互相关函数服从洛仑兹分布,是一指数衰减函数可表示为^[8]:

$$G_{AB}^E(\tau) = A(1 + \beta \exp(-2\Gamma\tau)) \quad (4)$$

式中,Γ为Rayleigh线宽。

Γ与表征颗粒布朗运动的平移扩散系数D_T存在如下关系:

$$\Gamma = D_T q^2 \quad (5)$$

式中,q是散射矢量,由下式决定:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6)$$

式中,λ₀是入射光在真空中的波长;θ是散射角;n为分散介质折射率。

对于球形颗粒,平移扩散系数D_T与颗粒粒径D之间可用Stokes-Einstein公式表示:

$$D_T = K_B T / 3\pi\eta D \quad (7)$$

式中,K_B是Boltzman常数;η是分散介质的黏性系数;T是热力学温度。

于是根据Γ值,可从式(5)求得颗粒平移扩散系数D_T,最后由式(7)求得被Γ测颗粒试样的粒径。

对多分散颗粒系,电场互相关函数为单指数加权之和或者分布积分^[10]:

$$|G_{AB}^E(\tau)| = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (8)$$

式中,G(Γ)为依赖于光强的归一化线宽分布函数。

由式(8)求得G(Γ)后,光强随颗粒粒径的分布函数G(D)可由Stokes-Einstein关系式从G(Γ)中换算获得。通常G_{AB}^I(τ)由数字相关仪测得,继而依据式(2)换算得电场互相关函数G_{AB}^E(τ),然后应用最小二乘法拟合优化求解式(8)中的G(Γ),以使目标函数极小,最后求得颗粒分布。

3 实验

实验系统采用632.8 nm的激光器作为系统光

源,激光经过偏振片和空间滤波器后,再经过光分束器,分成两束光同时汇聚到被测颗粒悬浮液,悬浮液中的颗粒受到照射产生两束散射光,在不同位置相同大小的散射角上利用两个光电探测器分别接受两束散射光,获得散射光强,通过相关器进行互相关运算后,由计算机计算颗粒粒径信息。

实验以购买的 24.5 nm 的金颗粒溶液作为测量对象,其浓度看作 100%,利用蒸馏水稀释形成 10%,20%,40%,60%,80% 等不同浓度的金颗粒悬浮液。利用如图 1 所示的实验装置,在 25 °C 的环境中进行测试,获得 6 组不同浓度下的金颗粒粒径及其标准差,如表 1 所示。图 2 中给出的是不同浓度不同时间测量结果的标准差三维图。

由表 1 和图 2 可知,随着测量时间由 0.5 min 增加到 8 min,当悬浮液浓度为 10% 时,测量标准差由 2.2715 nm 逐渐减小到 0.4601 nm,当浓度为 20% 时,测量标准差由 1.4604 nm 逐渐减小到 0.3200 nm,当浓度为 40% 时,测量标准差由 0.7438 nm 逐渐减小到 0.1563 nm,当浓度为 60% 时,测量标准差由 0.8013 nm 逐渐减小到 0.1679 nm,当浓度为 80% 时,测量标准差由 0.5718 nm 逐渐减小到 0.1426 nm,当浓度为 100% 时,测量标准差由 0.5753 nm 逐渐减小到 0.1334 nm;随着浓度从 10% 增加到 100%,当测量时间为

0.5 min 时,标准差逐渐从 2.2715 nm 减小到 0.5753 nm,当测量时间为 1 min 时,标准差逐渐从 1.1376 nm 减小到 0.3134 nm,当测量时间为 2 min 时,标准差逐渐从 0.9429 nm 减小到 0.4078 nm,当测量时间为 4 min 时,标准差逐渐从 0.4447 nm 减小到 0.2249 nm,当测量时间为 8 min 时,标准差逐渐从 0.4601 nm 减小到 0.1334 nm。为了根据给定测量精度,确定测量时间,拟合了不同浓度下,测量标准差与时间之间的关系。当设定测量精度时,可根据拟合关系,确定测量时间。如图 3 拟合了测量标准差在 0.5 nm 范围内的不同浓度下的测量时间,当浓度为 10%,20%,40%,60%,80%,100% 时,其测量时间分别为:3.9843 min,1.3964 min,5.2262 min,0.9566 min,0.7607 min,0.6097 min。

4 结论

本文测量了不同浓度下,平均粒径为 24.5 nm 的金颗粒粒径,通过对实验与结果的分析讨论,可以得出如下结论:

- 1) 相同的测量时间,在可测浓度范围内,悬浮液浓度越高,多次测量标准差越小。
- 2) 相同的悬浮液浓度下,测量时间越长,多次测量结果标准差越小。达到一定测量时间后,测量结果标准差不再发生明显变化。

表 1 不同浓度不同测量时间下的金颗粒测量结果

Tab. 1 the result obtained at different concentration and different time nm

时间/min	10%		20%		40%		60%		80%		100%	
	粒径	标准差	粒径	标准差	粒径	标准差	粒径	标准差	粒径	标准差	粒径	标准差
0.5	24.153	2.2715	25.725	1.4604	25.574	0.7438	25.088	0.8013	25.161	0.5718	23.286	0.5753
1	26.065	1.1376	25.923	0.7755	25.121	0.6819	24.571	0.4776	24.927	0.4478	23.134	0.3134
2	25.546	0.9429	25.814	0.4916	25.672	0.5954	24.696	0.2689	24.951	0.3722	22.959	0.4078
4	26.112	0.4447	25.968	0.3975	25.742	0.5420	24.781	0.3089	24.92	0.2479	22.807	0.2249
8	26.218	0.4601	26.388	0.3200	25.800	0.1563	24.925	0.1679	24.922	0.1426	22.903	0.1334

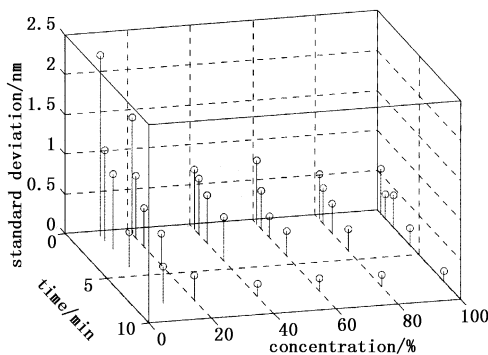


图 2 不同浓度不同时间测量结果标准差图

Fig. 2 Standard deviation at different concentration and different time

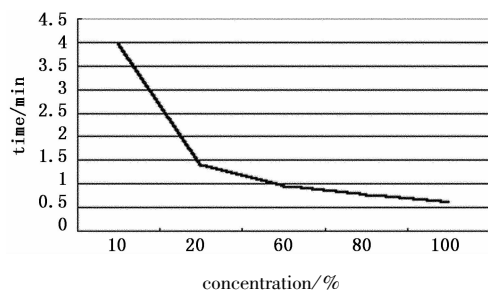


图 3 标准差在 0.5 nm 内不同浓度测量时间

Fig. 3 the measuring time for different concentration when the standard deviation is 0.5 nm

3)实际测量中可根据需要的测量精度,确定测量时间:当标准差变化不大时,可以确定该时间即为测量时间。

参考文献:

- [1] Food R, Jakeman E, Oliver C, et al. Determination of diffusion coefficients of haemocyanin at low concentration by intensity fluctuation spectroscopy of scattered laser light [J]. Nature, 1970, 227: 242 - 245.
- [2] Xu Xiao-ming, Wu Zhang-feng, Zhang Chun-yan, et al. Micellar growth of quaternary ammonium gemini surfactant in aqueous solutions using dynamic light scattering [J]. ACTA Chimica Sinica, 2004, 62 (19): 1889 - 1893. (in Chinese)
徐晓明, 吴章锋, 张春艳, 等. 动态光散射法研究季铵盐 Gemini 表面活性剂的胶团化行为 [J]. 化学学报, 2004, 62 (19): 1889 - 1893.
- [3] Li Feng-guo, Yang Guan-ling, He Zhen-jiang. The study of characteristic of light scattering by PBA/ PMMA core-shell nano-particles using dynamic light scattering [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2004, 21 (3): 513 - 516. (in Chinese)
李丰果, 杨冠玲, 何振江. 动态光散射研究纳米级 PBA/ PMMA 核壳颗粒的散射特性 [J]. 原子与分子物理学报, 2004, 21 (3): 513 - 516.
- [4] Hao Xiang-yang, Gai Guo-sheng, Yang Yu-fen, et al. PCS system and application [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2005, 21: 142 - 144. (in Chinese)
郝向阳, 盖国胜, 杨玉芬, 等. PCS 系统及应用 [J]. 有色矿冶, 2005, 21: 142 - 144.
- [5] Theodore Provder. Challenges in particle size distribution measurement past, present and for the 21st century [J]. Progress in Organic Coalings (S0300 - 9440), 1997 (32): 143 - 153.
- [6] Wang Naining. Optical measurement technology and application for particle size measurement [M]. Beijing: Press of nuclear energy, 2000: 291 - 305. (in Chinese)
王乃宁. 颗粒粒径的光学测量技术及应用 [M]. 北京: 原子能出版社, 2000: 291 - 305.
- [7] W Lammler. Nanometre particle sizing and stability measurement using a table-top PCCS system [J]. Nanoscience & Technology, 2005, (2): 27 - 31.
- [8] Feng Tao, Yao Min. Particle size distribution measurement with photon correlation spectroscopy [J]. Journal of Zhejiang education college, 2002, (5): 67. (in Chinese)
冯涛, 姚旻. 光子相关光谱法测量纳米颗粒的粒径分布 [J]. 浙江教育学院学报, 2002, (5): 67.
- [9] Liu Guiqiang, Yang Guanling, Zhou Shucang, et al. The influence of PCS baseline to accumulation algorithm [J]. Optical-electronics Engineering, 2008, 35 (3): 91. (in Chinese)
刘桂强, 杨冠玲, 周述苍, 等. PCS 中基线值对累积法反演结果的影响分析 [J]. 光电工程, 2008, 35 (3): 91.
- [10] Brown J C, et al. Photon correlation study of polydisperse samples of polystyrene in cyclohexane [J]. J Chem Phys, 1975, 62 (3): 1136 - 1144.