

德国**SYMPATEC** (新帕泰克) 公司 **SY**ste**M** **PA**rticle **TE**chnology

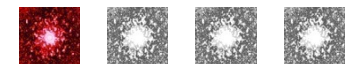


粒度表征技术新进展



广东顺德
陈卫

2017-9-12



NANOPHOX

纳米粒度及稳定性测试 | PCCS



在浑浊液中的清晰视野

0.5 nm to
10,000 nm



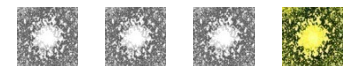
纳米分散体系
粒度和稳定性测试

NANOPHOX | Agenda

纳米粒度及稳定性测试



- 传统PCS介绍
- PCCS解决方案及优势
- PCCS稳定性测试
- PCCS应用举例

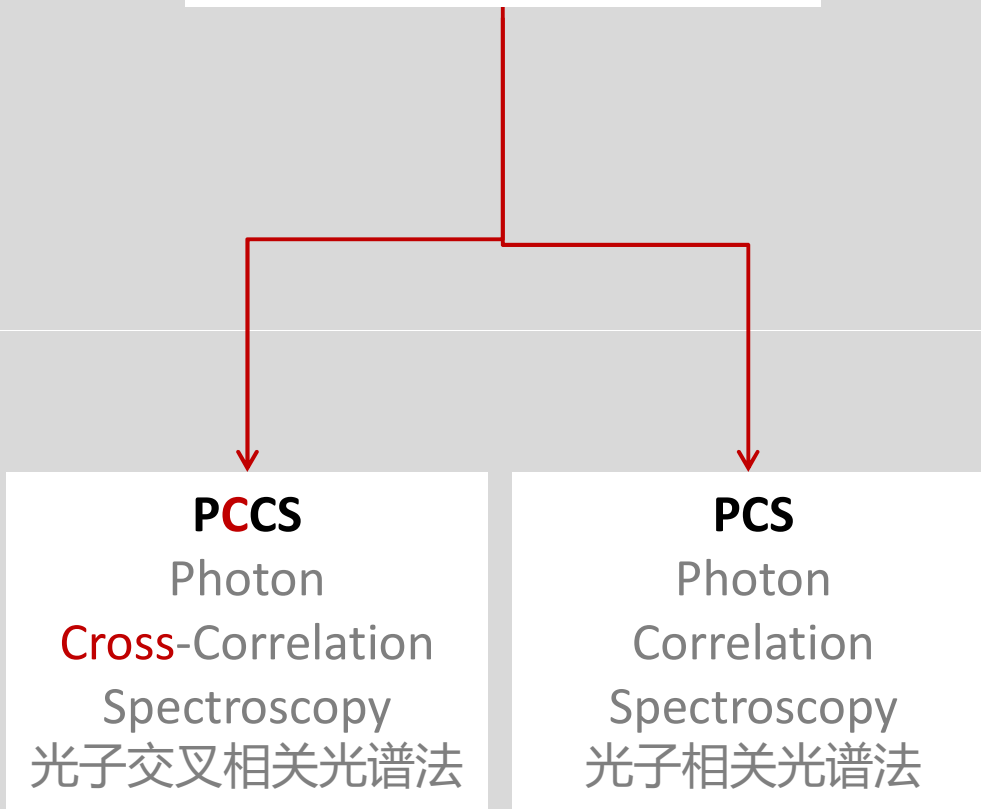


动态光散射 | DLS

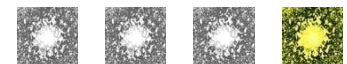
ISO 定义



相关性分析



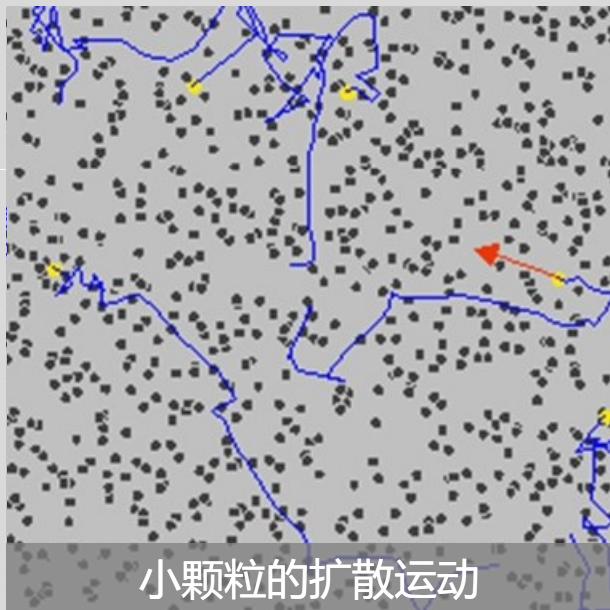
- **NANOPHOX**
 - » 基于**动态光散射**原理
 - » 基于独特的**PCCS**技术设计
 - » **交叉**相关分析
- **绝大多数DLS仪器**
 - » 基于**PCS**技术
 - » **自**相关分析



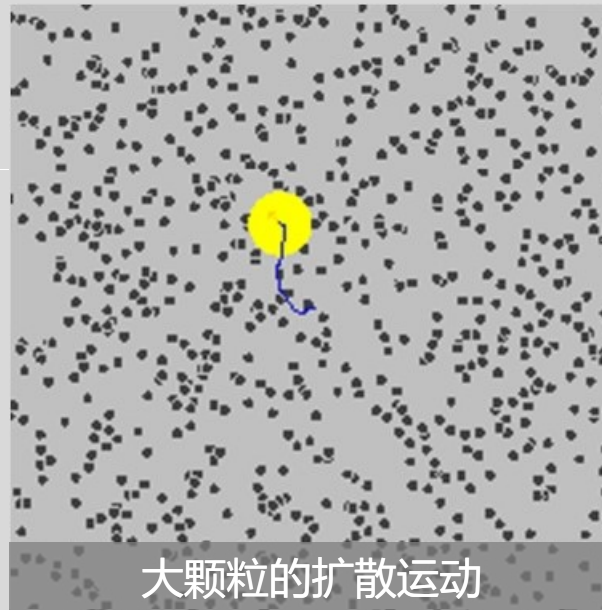
理论|动态光散射 布朗运动



- 通过检测**布朗运动**可以反应液体中**颗粒的大小**



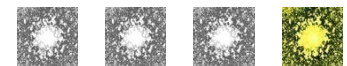
小颗粒的扩散运动



大颗粒的扩散运动

- 液相分子(• 黑点) 引起颗粒的**不规则运动**
- 颗粒(• 黄色)与液相分子之间做**弹性碰撞**
- 颗粒的**扩散运动**取决于颗粒的大小

<http://weelookang.blogspot.de/2010/06/ejs-open-source-brownian-motion-gas.html>



理论|动态光散射 布朗运动



- 颗粒运动或扩散的速度和距离是由以下决定的：

- » 粒度
- » 液体粘度
液体分子的移动性
- » 溶液温度
热能

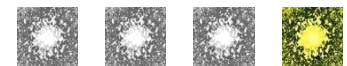
- 对于球形颗粒，符合：

» Stokes-Einstein relation

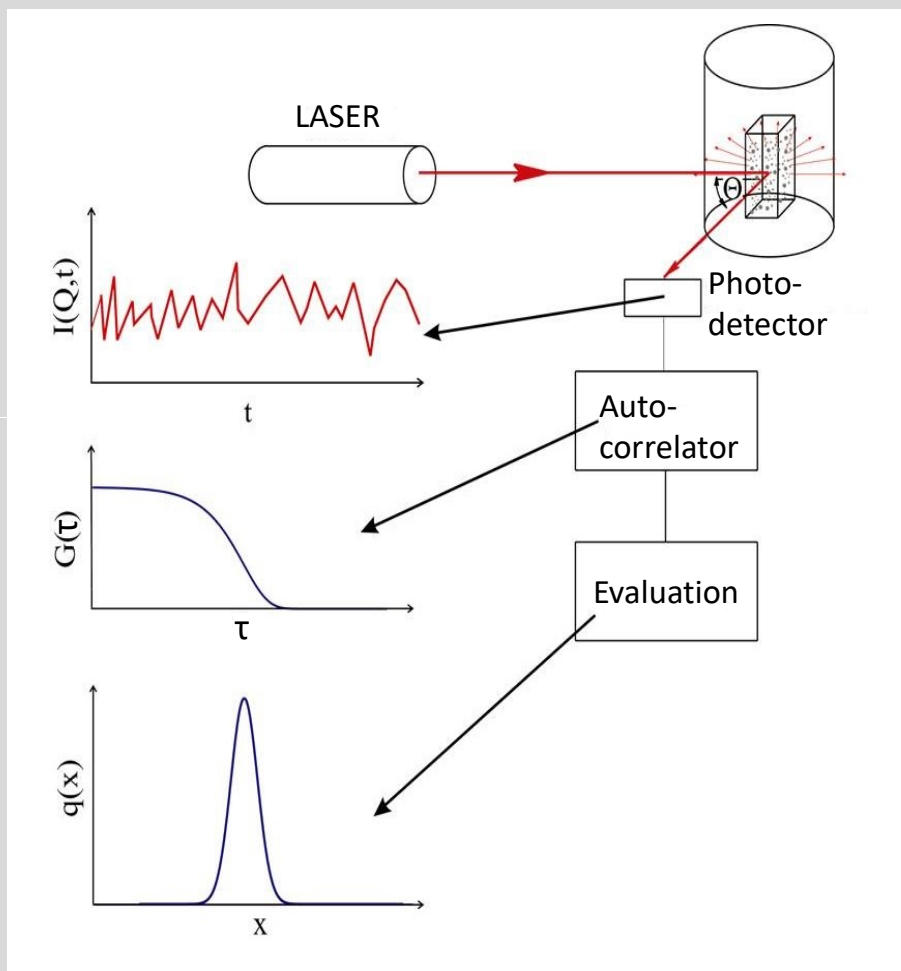
$$D(x) = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x} \quad \text{with}$$

D 扩散系数
 k_B 波尔兹曼常数
T 绝对温度
 η 流动相的粘度
x 颗粒的粒径

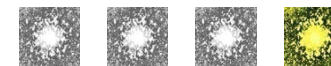
- 颗粒的水力学径通过扩散系数方程计算



理论 | PCS 技术实现



- 通常由光子相关光谱法(PCS)实现
- **激光束**直接照射到样品中
- **光电探测器**在特定角度接收颗粒的散射光信号 $I(Q, t)$
- 散射信号**自相关**处理 $G(\tau)$
- **粒度分布** $q(x)$ 由**自相关方程** $G(\tau)$ 计算获得

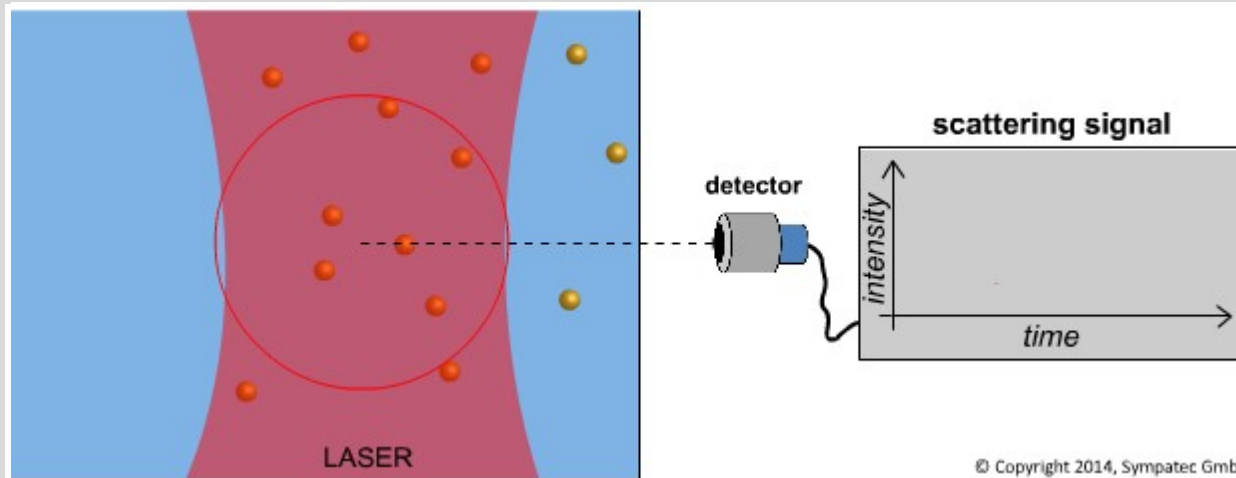


理论 | PCS

缺陷 | 多重散射的影响

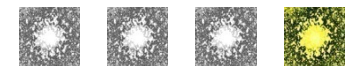


- 光子相关光谱法(PCS) 具有很多缺陷
 - » 在**高浓度的测试体系**中，在测试区域和探测器之间有大量的颗粒存在
 - » 这些**颗粒与单散射光**互相作用，导致**多重散射**引起光信号的**失真** | 导致信号上附加强度的波动
 - » 从而导致颗粒大小分布的**计算错误** | 限制了最高检测浓度



多重散射现象对
信号的影响

© Copyright 2014, Sympatec GmbH

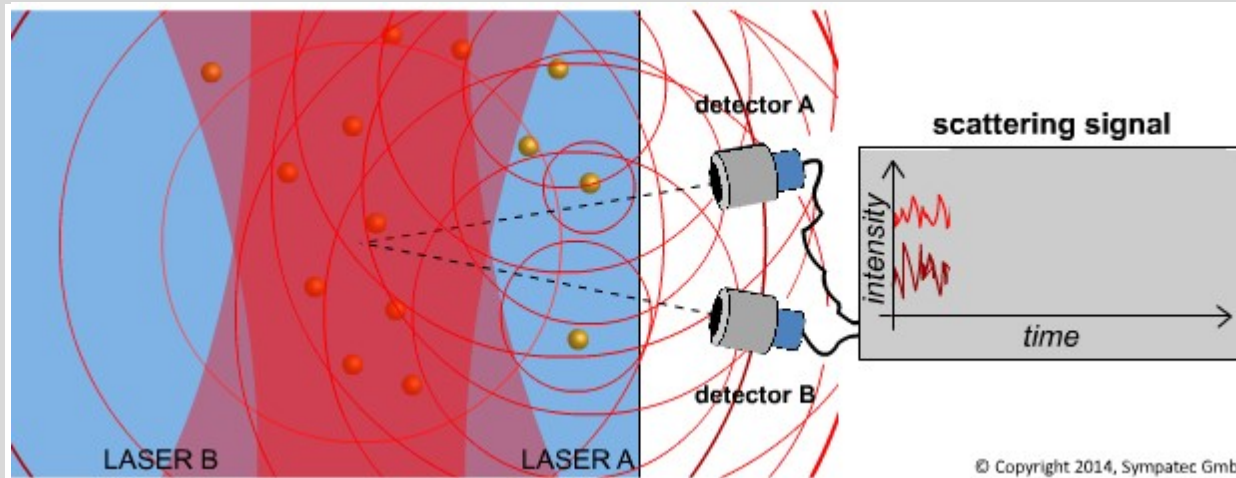


理论 | PCCS

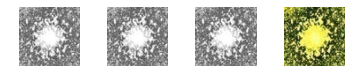
解决方案 | 消除多重散射的影响



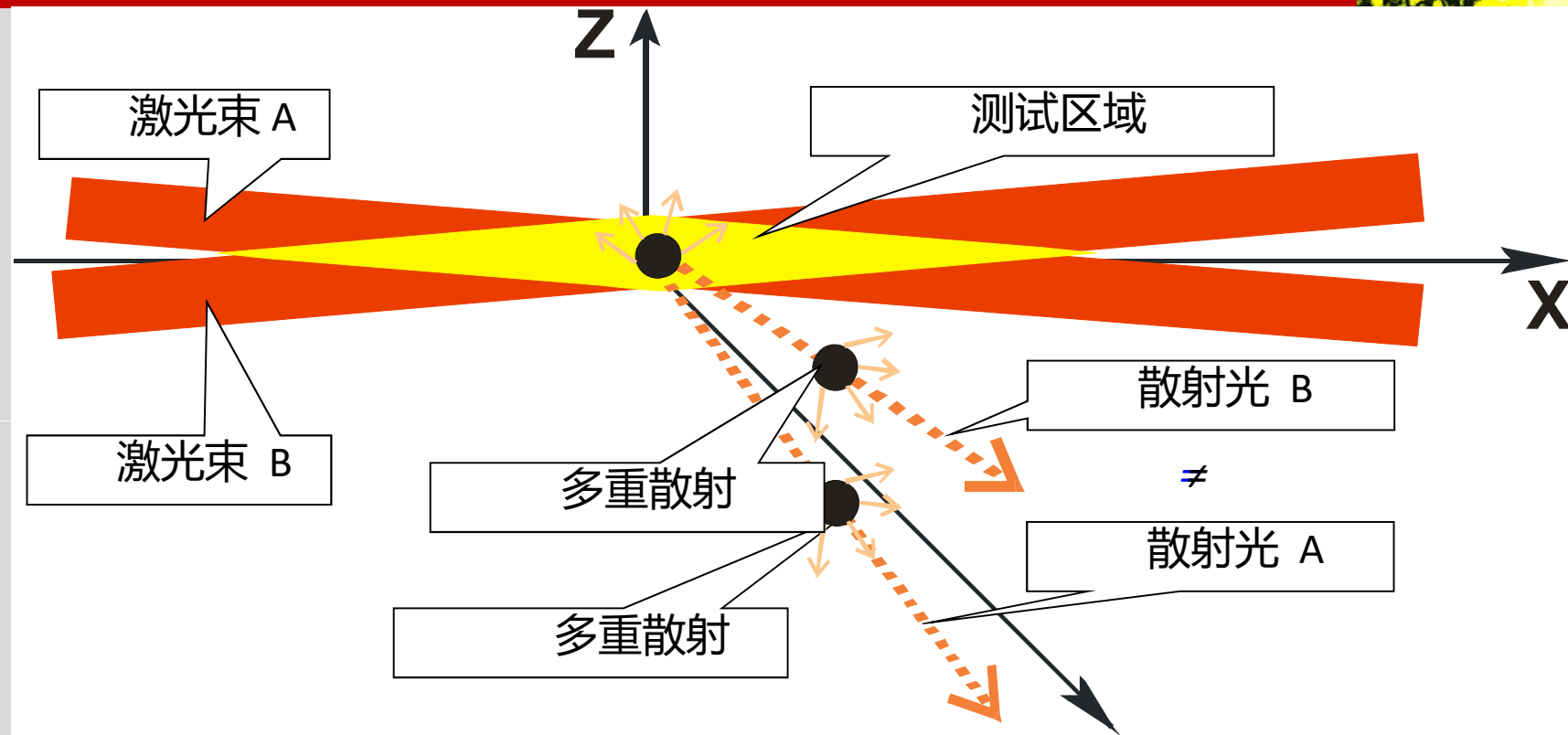
- Photon Cross-Correlation Spectroscopy (PCCS) 光子交叉相关光谱法克服了多重散射的限制
 - » 两个相交激光束形成共同的测试区域
 - » 每个子光束与颗粒作用后形成相应的散射光波
 - » 两个探测器分别收集对应的散射信号
- PCCS 消除了多重散射的影响 | 可以将多重散射从单散射信号中区分出来



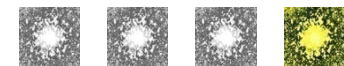
通过PCCS消除多重散射的影响

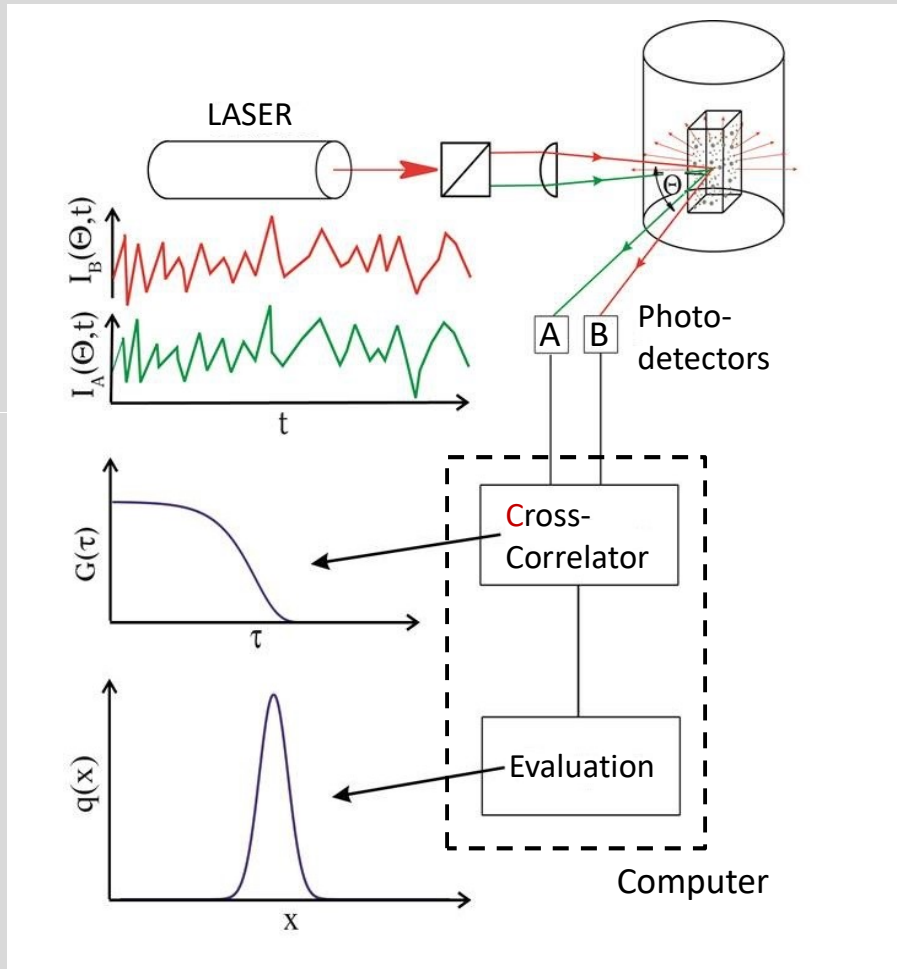


单散射和多重散射



- 测试区内的单散射:
散射光 A = 散射光 B $\Rightarrow$ A & B 相关
- 多重散射 : 或A或B
散射光 A $\neq$ 散射光 B $\Rightarrow$ A & B 没有相关

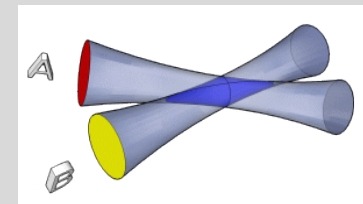




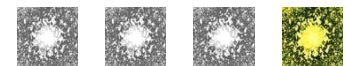
■ Photon Cross-Correlation Spectroscopy (PCCS)光子交叉相关光谱法示意图

- » 激光光束分成两束并在样品中重叠
- » 粒度分布 $q(x)$ 由测得的相关方程计算获得 | $G(\tau)$

■ 重叠部分光束的 3D-示意图



- » 两束光束形成了一个共同的测试区域



光子交叉相关光谱法

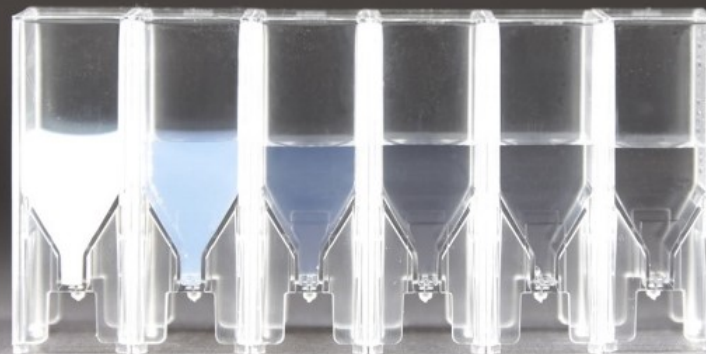
PCCS | 优势



- 光子交叉相关光谱法(PCCS)覆盖更大的可测浓度范围
 - » 样品准备简单化，不需要稀释组
 - » 不易受样品杂质的影响
- 能够进行高浓度溶液领域的研究
 - » 颗粒-颗粒相互作用, 粘度变化

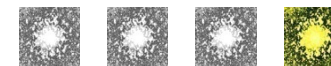
Dilution series

←———→
←——→
Appropriate with
NANOPHOX
Appropriate with
conventional
DLS-instruments



←———→
Opaque

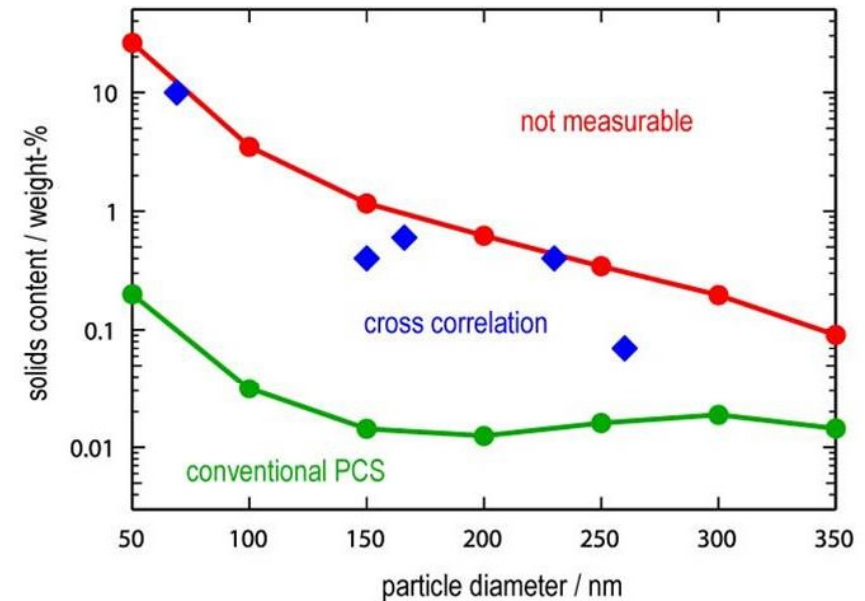
Transparent



PCCS vs. PCS | 粒度分析 可测浓度范围

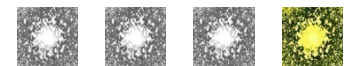


- 绿色曲线以上范围
 - » 传统 PCS 无法测试粒度
 - » 多重散射显著影响散射信号
- PCCS技术覆盖了更宽的样品浓度分析范围
 - » 消除了多重散射的影响
- 红色曲线以上范围
 - » 单散射信号不足



Copyright©2005, IFAM Bremen, Dr.M.Kleemeier

Concentration-dependent size analysis
with PCCS and PCS – a comparative
study | IFAM Bremen

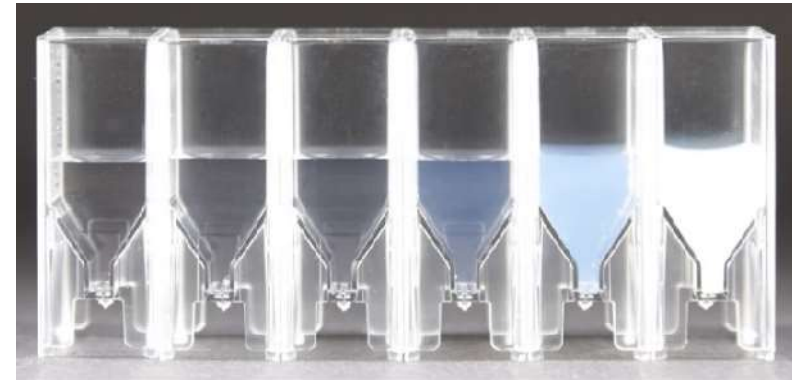


PCCS vs. PCS | 粒度分析

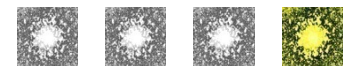
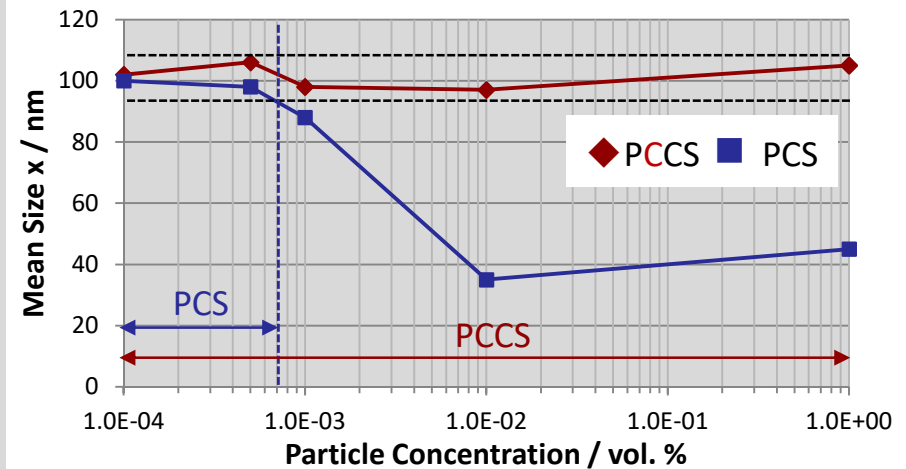
稀释组 | 浓度



- PCCS 和PCS不同浓度下测试粒度变化的对比
- 标称 100 nm 聚苯乙烯乳液
 - » NIST-可追溯纳米标样
 - » 水力学直径95 – 106 nm | PCS
 - » 浓度 | 1 vol.-%



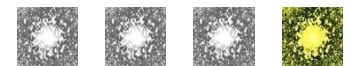
H₂O Increase in concentration →



评估 粒度分布的计算



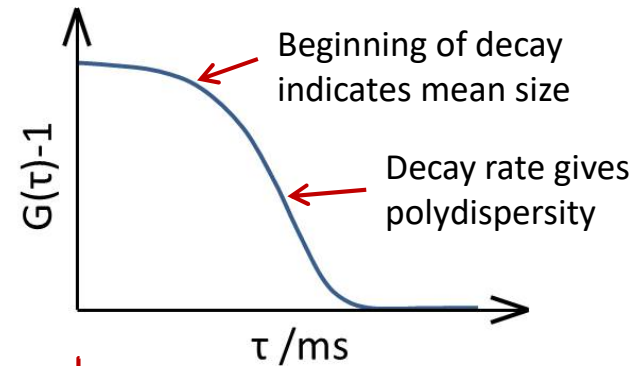
- **WINDOX 5** 分析软件提供两种粒度分布 (PSD) 的计算方式
 - » 二次累积法 | ISO 13321:1996 and ISO 22412:2008
 - 只适用于**单峰**分布
 - 给出**两个值** | 平均粒径和分布宽度
适用于多分散稀释(PI) < 20 %
 - **快速分析结果** | 几秒钟
 - 对于粒度变化高效**„in-situ“ (实时) 分析**
 - » 非负约束最小二乘法(**NNLS**)
 - 适用于**单峰或非单峰**分布
 - 例如：**多分散体系或双峰**粒度分布 | 原始颗粒及其团聚体混合物或两种颗粒的混合物



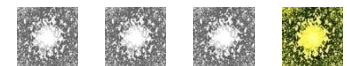
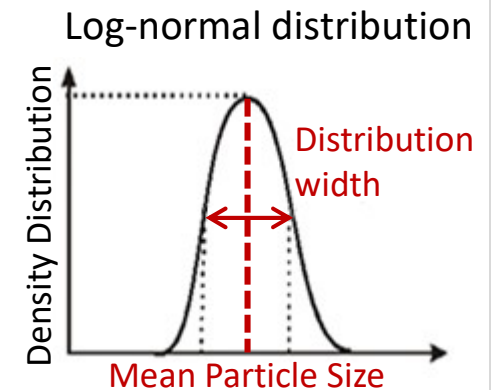
评估 二次累积法



- **二次累积法**是由ISO 13321:1996 和 ISO 22412:2008定义的|计算
 - » 平均粒度
 - » 分布宽度适用于分散指数(PI) < 20 %
- **平均粒径**由**衰减时间**决定
- **分布宽度**由**衰减速率**决定



2. Cumulant method

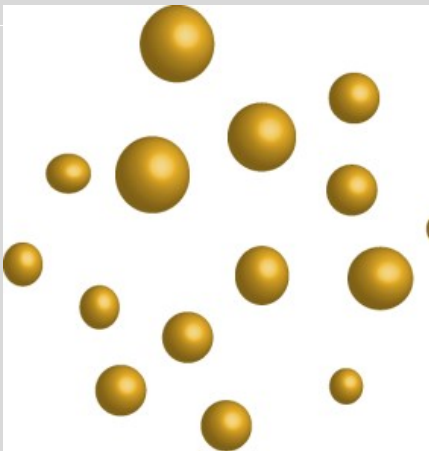


评估 非负约束最小二乘法(NNLS)



■ 宽粒度分布

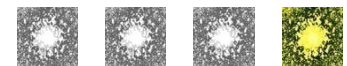
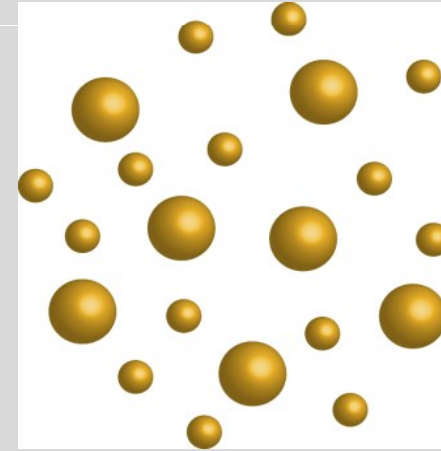
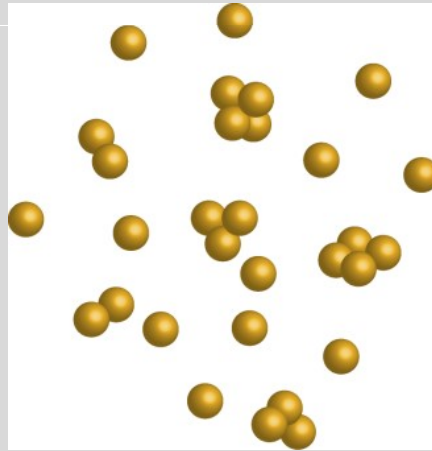
» 多分散溶液



■ 双峰粒度分布

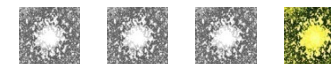
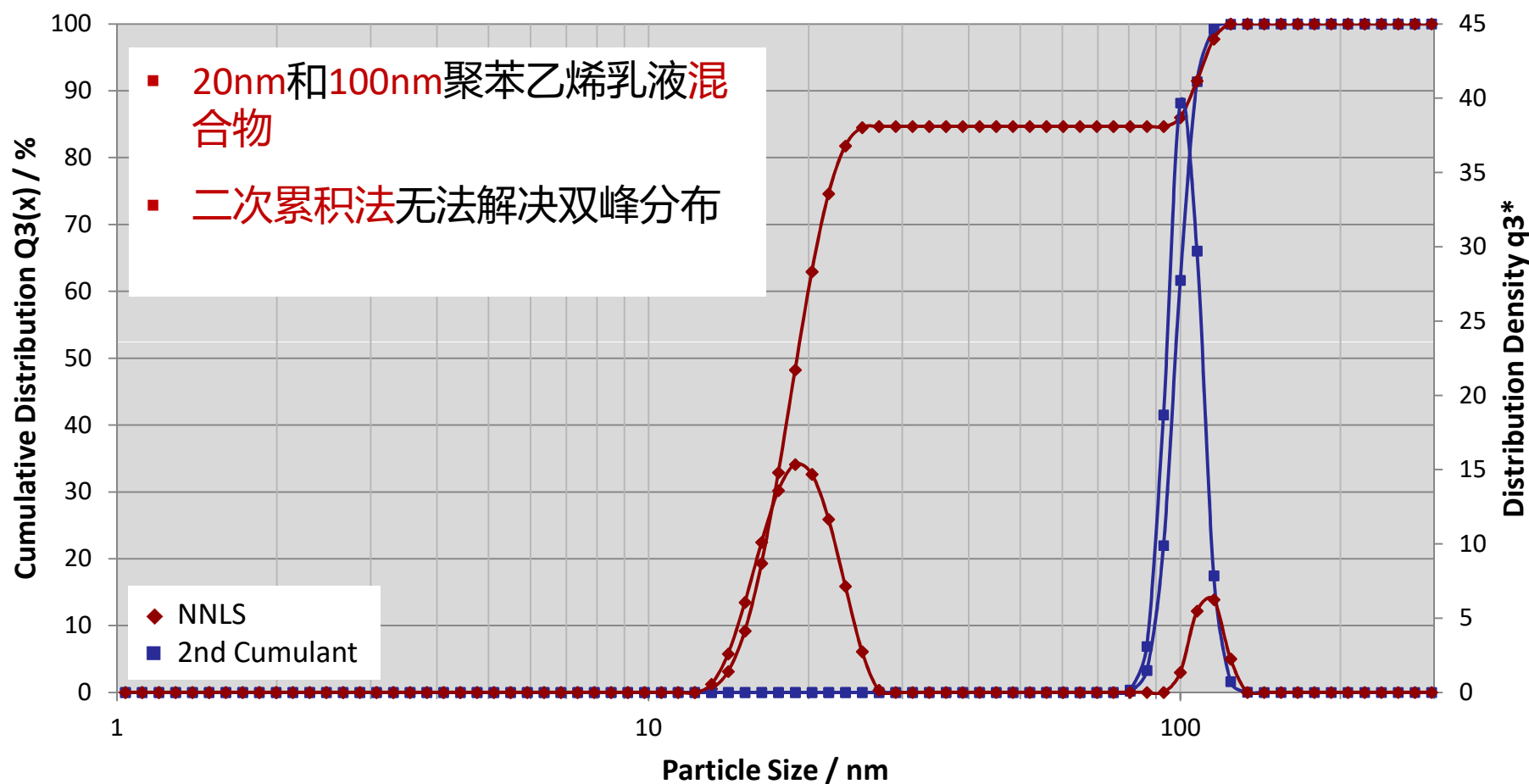
» 两种粒度组分

» 原始颗粒结合团聚或聚合物



评估

NNLS vs. 二次累积法 | 双峰样品

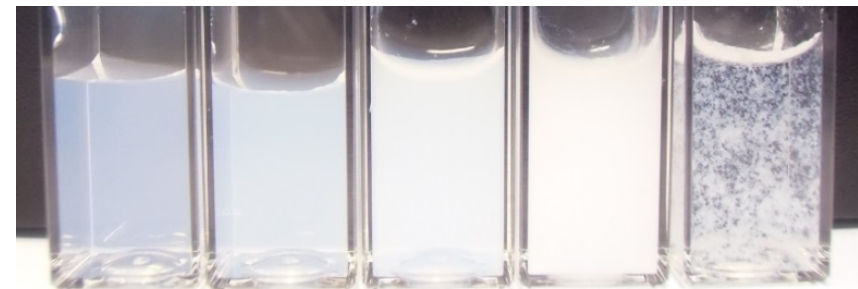


稳定性分析

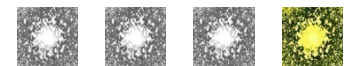
化学环境对稳定性的影响



- 化学环境决定了悬浮液的稳定性
 - » 离子强度
 - » pH 值
 - » 添加剂浓度
- 颗粒的团聚增加引起
 - » 浑浊度的增加
 - » 多重散射的增加
 - » 纳米溶液絮凝物产生絮凝沉降
- 样品稀释可能会引起稳定性的显著变化
- 测试团聚速率可以给出稳定时间和团聚动力学信息



time



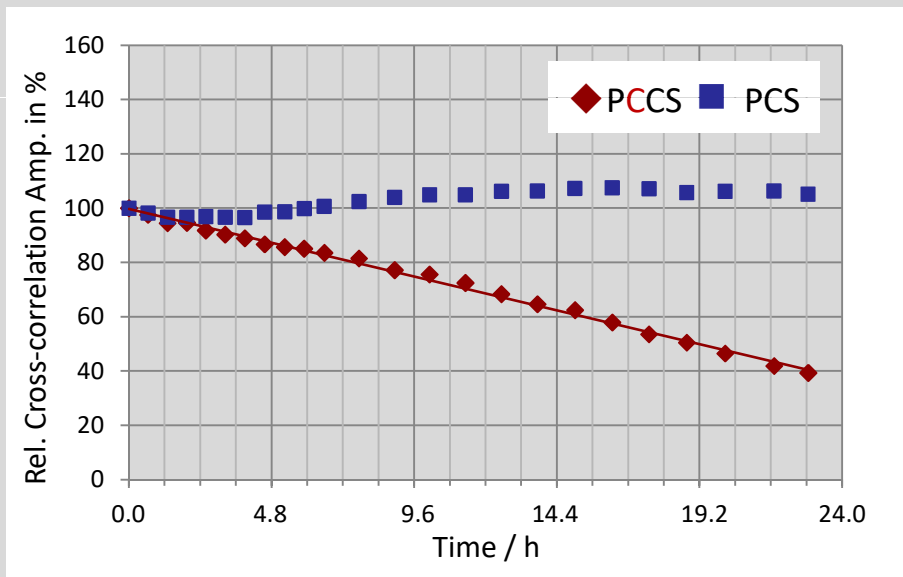
稳定性分析|交叉相关方程

团聚|沉降



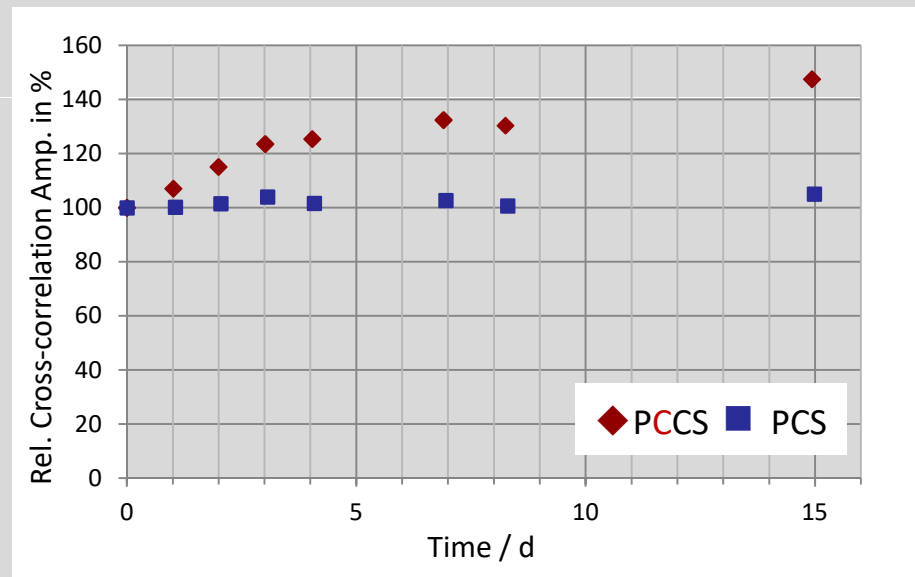
■ 团聚

- » 粒度**增大**
- » 多重散射**增加**
- » 交叉相关方程截距**降低**

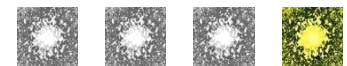


■ 沉降

- » 浓度**降低**
- » 多重散射**降低**
- » 交叉相关方程截距**增大**

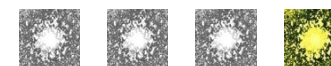
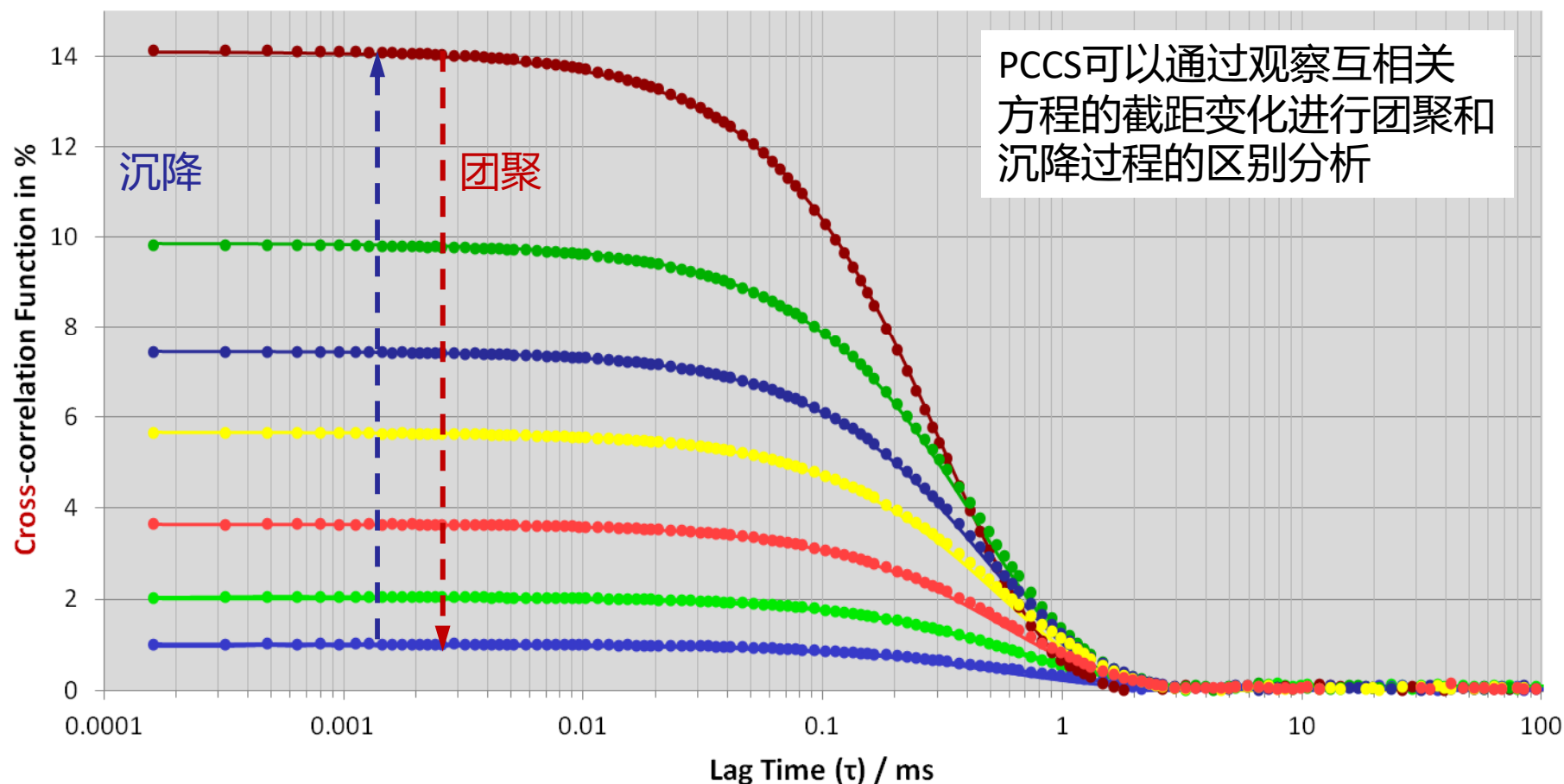


PCS无法检测到多重散射，相关性截距不变，PCCS能真实体现多重散射。



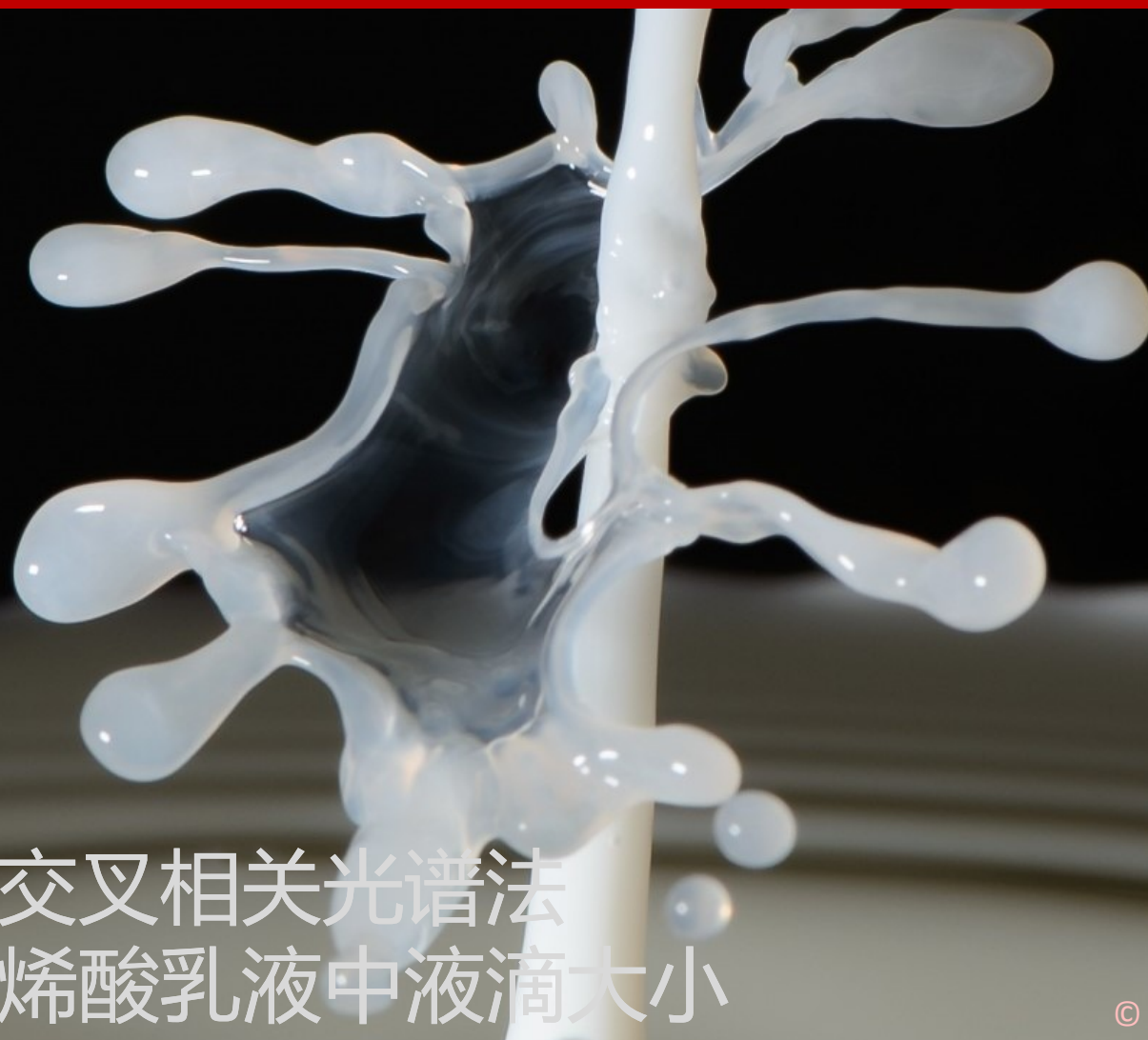
稳定性分析|交叉相关方程

团聚|沉降



NANOPHOX | PCCS | 案例一

纯丙烯酸乳液



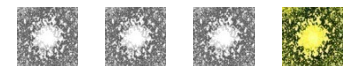
应用光子交叉相关光谱法
测试纯丙烯酸乳液中液滴大小

© Drozdi - Fotolia.com

纯丙烯酸乳液 对测试仪器的要求



- 颗粒的粒度分布决定了**聚合物乳液的质量**
- 在**高浓度**下颗粒大小测试
 - » 稀释会改变颗粒的**大小和构造**
- 浑浊液样品的**稳定性测试**
 - » **浓度和化学环境**的改变会影响到乳浊液的稳定性



测试应用

样品描述



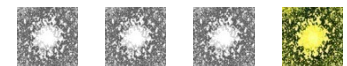
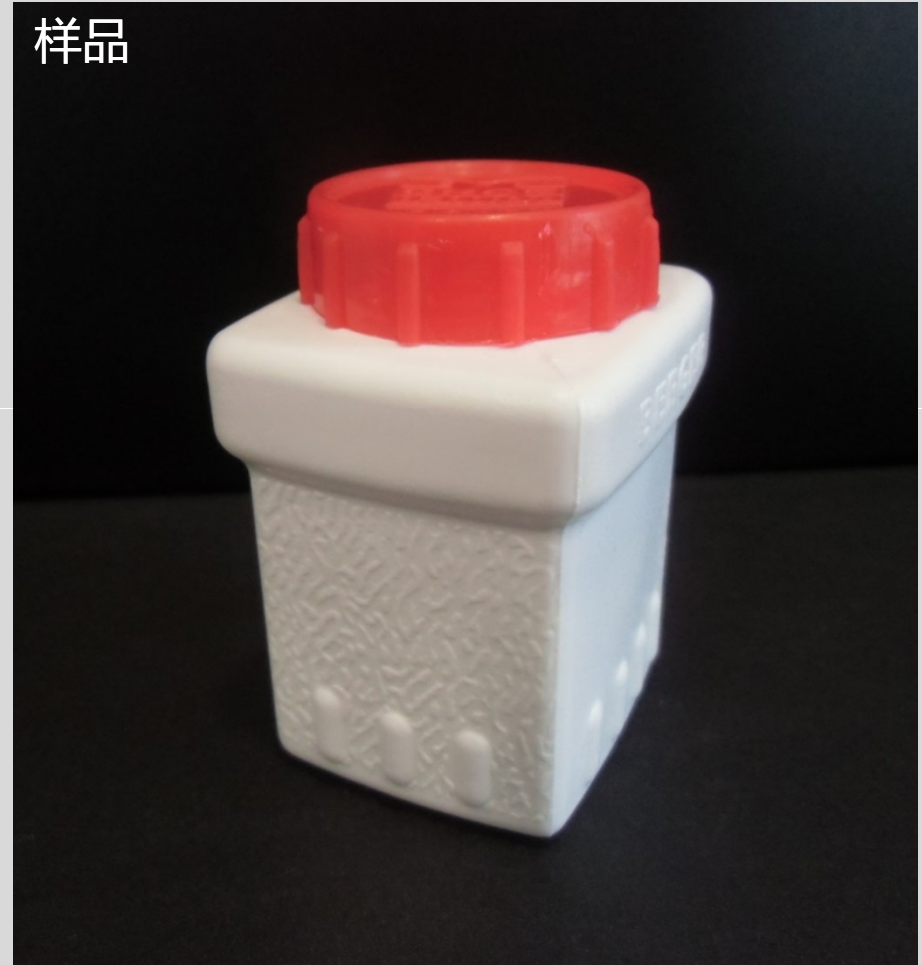
■ 纯丙烯酸乳液

- » 白色，不透明，分布均匀的聚合物乳液
- » 分散介质| 水
- » 浓度 | 未知
- » 液滴大小 | 未知

■ 应用

- » 涂料和油漆的耐擦洗性和耐洗涤性
- » 对菌类和藻类的抵抗性

样品



应用测试

样品准备 | 测试 | 计算



测量步骤

样品准备

- » 用纯水以1:1 和 1:1000的比例稀释

测量条件

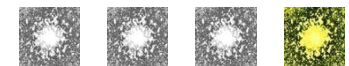
- » 温度 | 25° C
- » 比色皿位置 | X = 80 – 90 % | Y = 95 %
- » 激光强度 | 激光最大功率的1 – 33 %
- » 停止条件 | 标准偏差 | **precise**
- » 测量方法 | 互相关和自相关
- » 每个样品重复测量一次

计算

- » 折射率 | $n_{\text{水}} = 1.331$
- » 粘度 | $\eta_{\text{水}} = 0.890 \text{ mPas}$ 在 25° C
- » 二次累积法

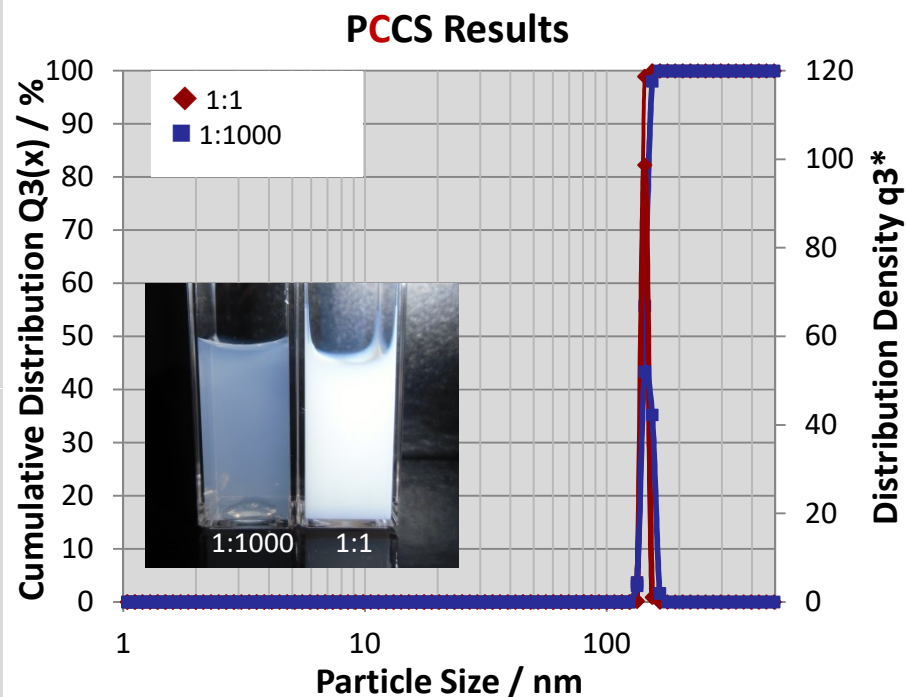
结果显示

- » Intensity强度累积粒度分布 (Q_{int})

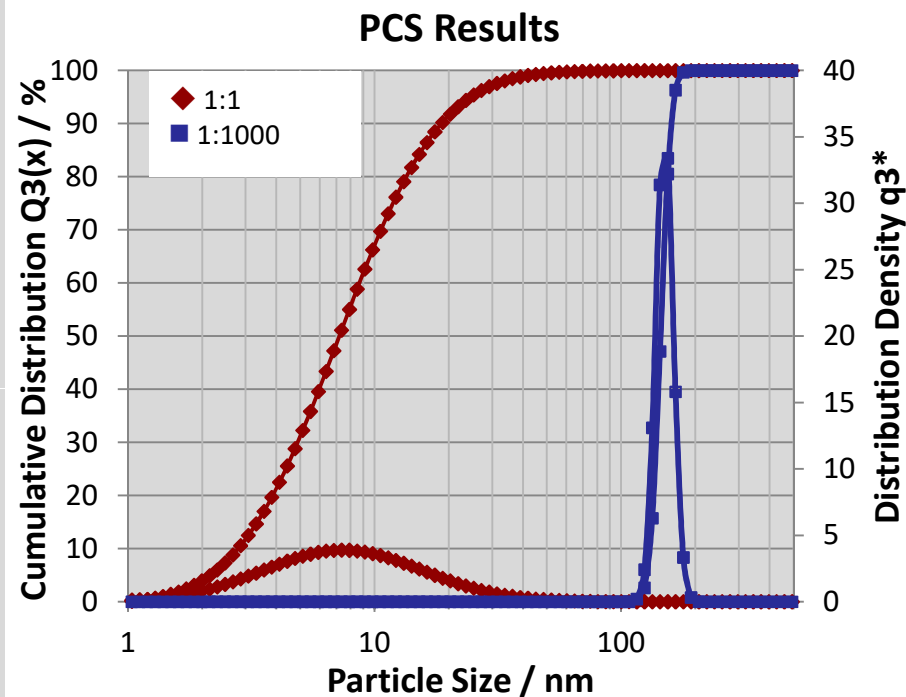


测试结果

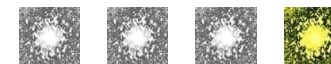
粒度分布 | PSD



用PCCS 测试的液滴粒径
取决于浓度

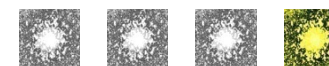
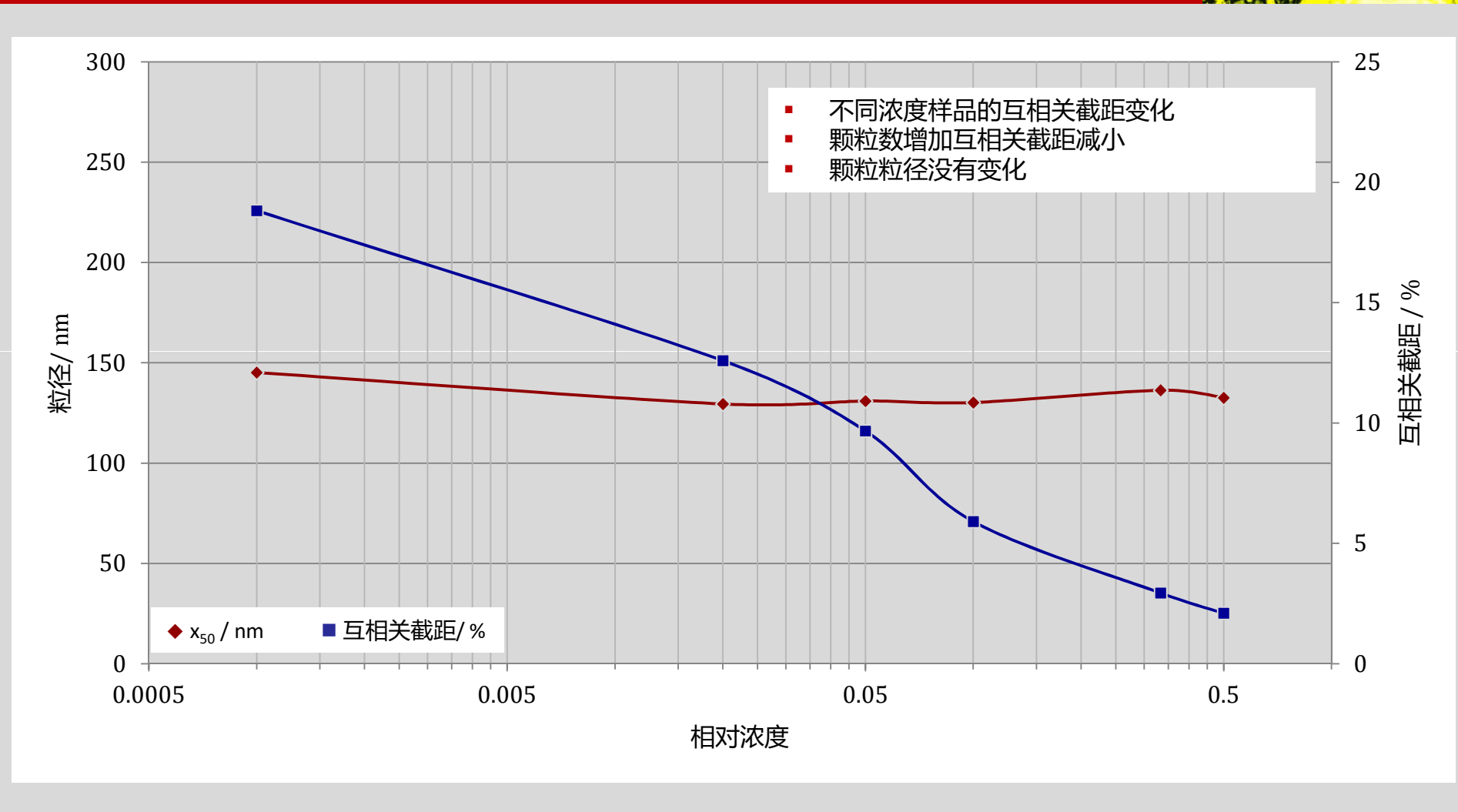


传统的PCS需要以1:1000的比例稀释，才能得到正确的结果。



测试结果

相对浓度 | Q(t) 图表



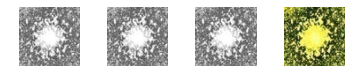
NANOPHOX | PCCS | 案例二

聚苯乙烯乳液



- 500/100nm 聚苯乙烯乳液
 - » 窄粒度分布(PSD)
 - » NIST-可追溯纳米标样
 - » DLS仪器标准参考样品
- 物理性质
 - » 折射系数 | $1.59 - i 0.00$
 - » 原始浓度 | 1 vol.-%
 - » 密度 | 1.05 g/cm^3

Polystyrene Latex Suspension



应用测试

样品准备 | 测试 | 计算



测试步骤

样品准备

- » 1.1 ml不同浓度的NaCl 溶液 (0.8 ... 1.1 mol) 加入到0.4 ml 聚苯乙烯乳液(1 vol%)中

测试条件

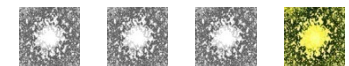
- » 激光强度 | 1-2 % 的最大激光强度
- » 比色皿位置 | X = 80 % | Y = 95 %
- » 停止条件 | 标准偏差 | precise
- » 测试模式 | 交叉相关 (CC) 和自相关 (AC)
- » 一个样品最多20 次测试
- » 测试间隔 | 30 和 60 分钟

计算

- » 折射率 | $n_{\text{water}} = 1.331$
- » 粘度 | $\eta_{\text{water}} = 0.890 \text{ mPas}$ at 25° C
- » 二次累积法

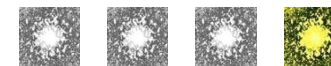
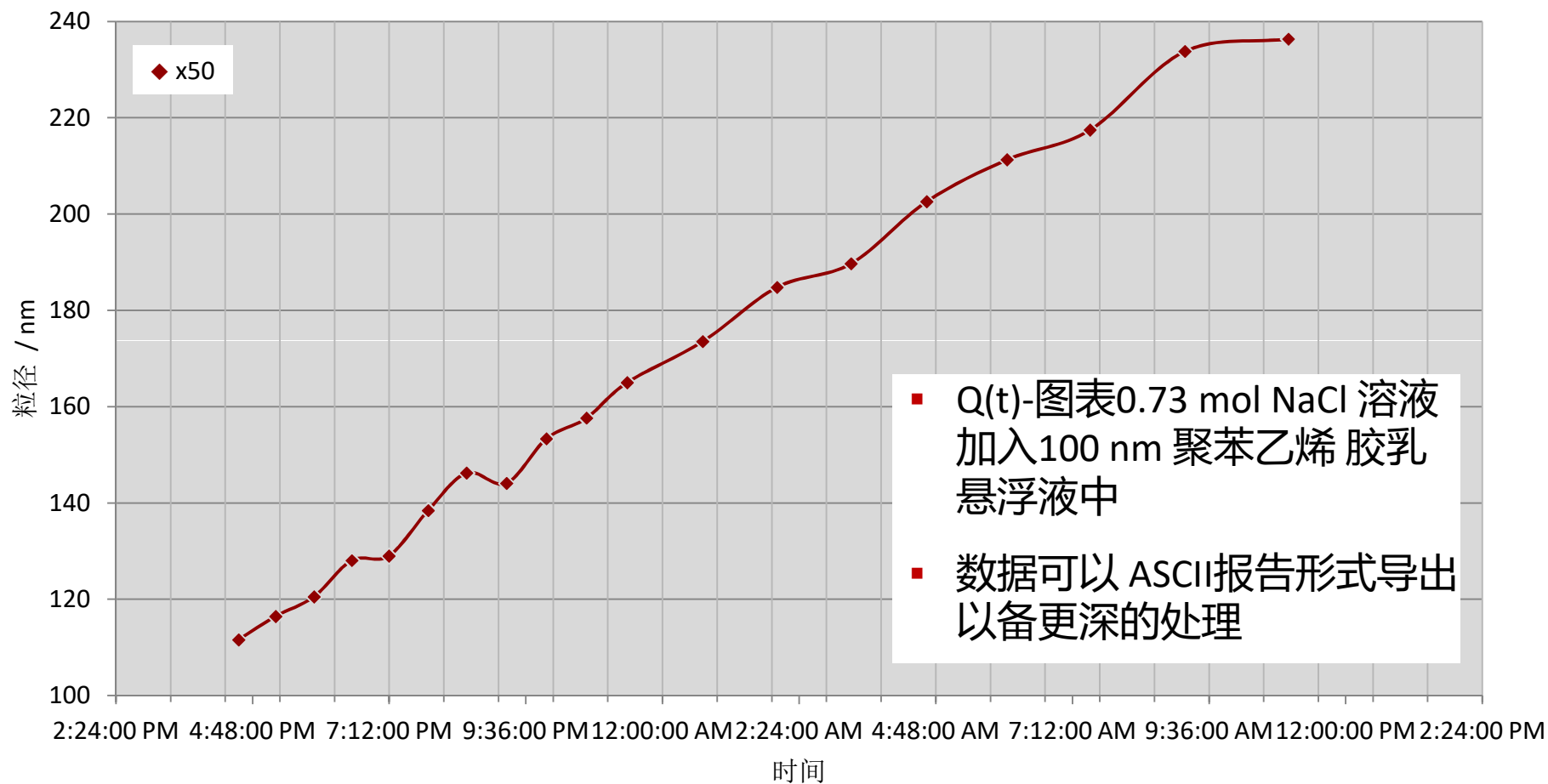
结果显示

- » Q(t)图形 | 时间 vs. x_{50} -值 | 交叉相关方程截距
- » ASCII-报告 用于EXCEL的后续处理



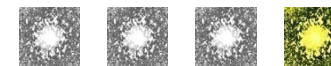
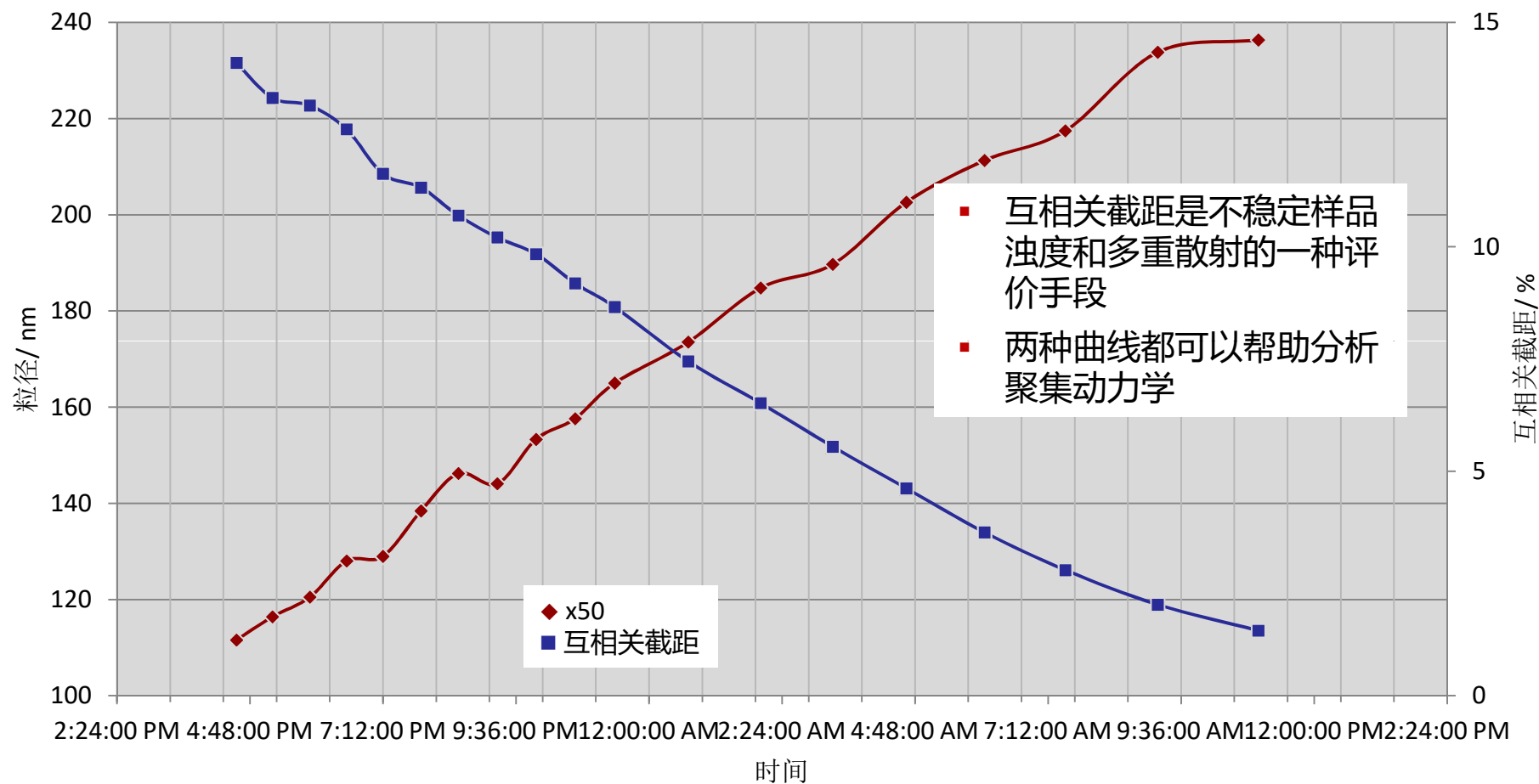
测试结果

Q(t)-图表 | 100 nm 聚苯乙烯粒径变化



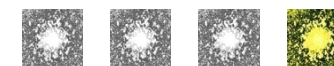
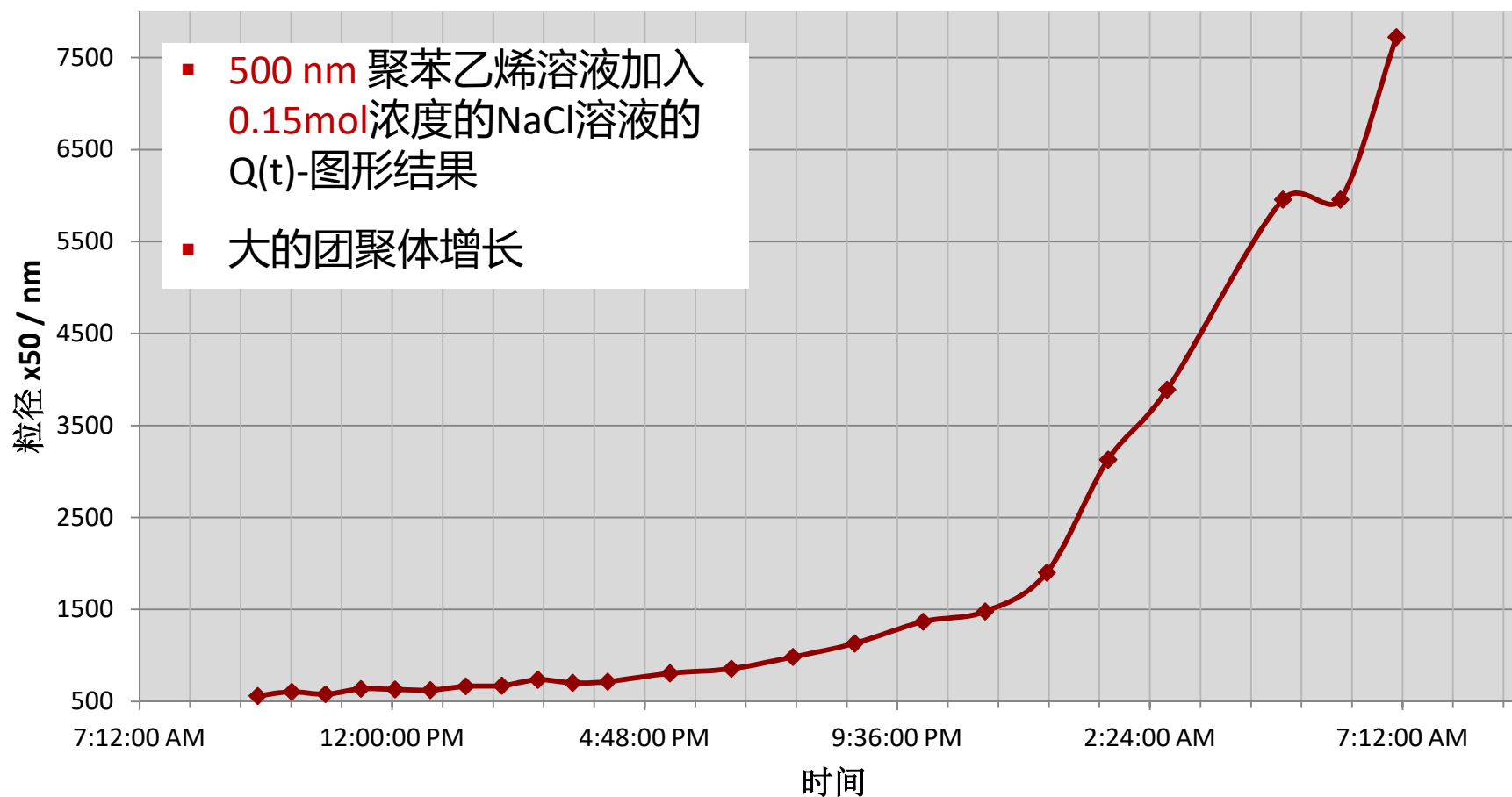
测试结果

Q(t) 图表| 100 nm 聚苯乙烯稳定性变化



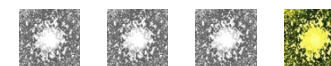
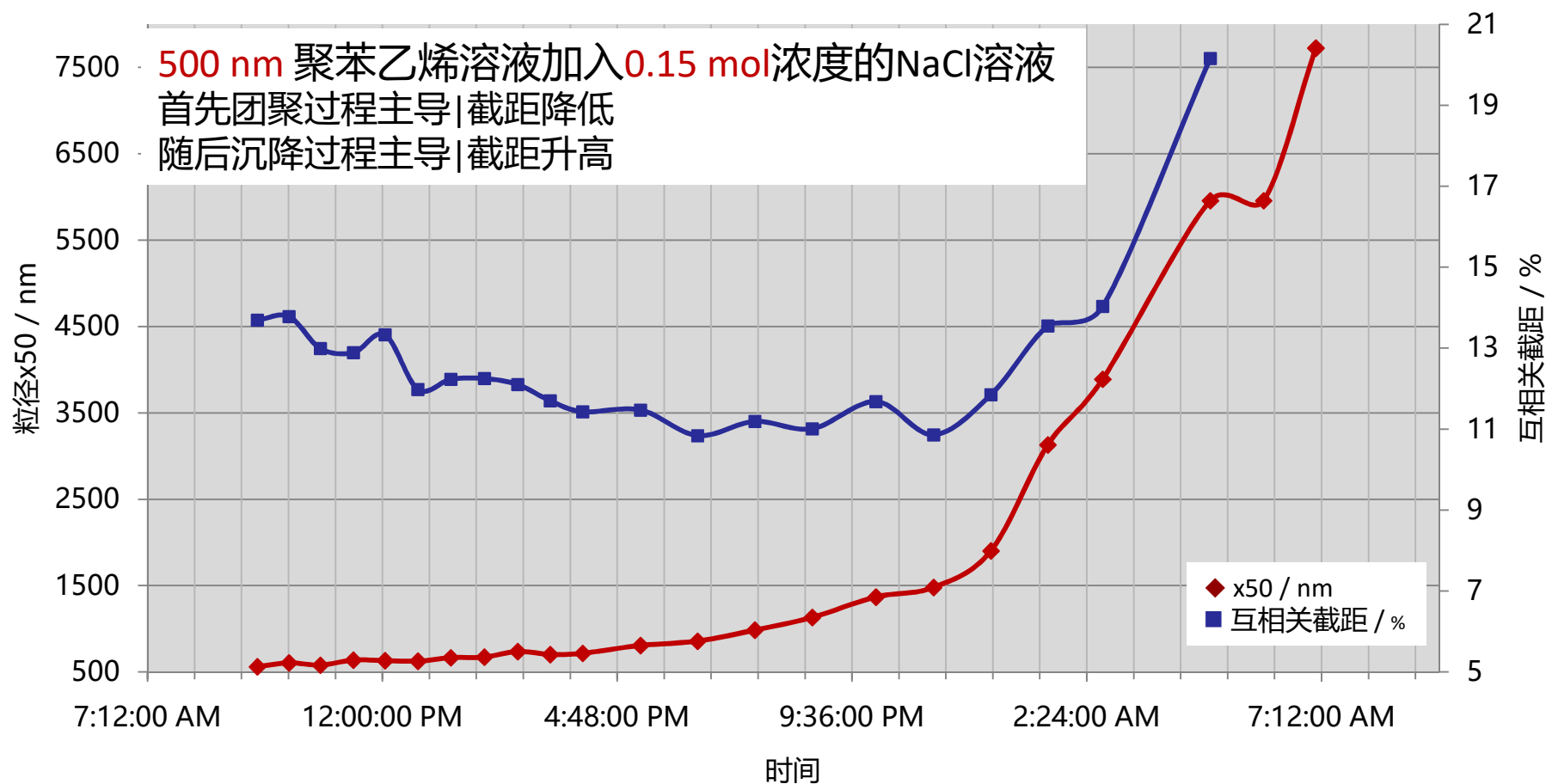
测试结果

Q(t)-图形 | 500 nm聚苯乙烯粒径变化



测试结果

Q(t)-图形 | 500 nm 聚苯乙烯稳定性变化



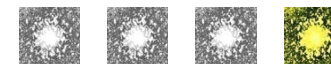
NANOPHOX | PCCS | 案例三

二氟泼尼酯乳剂



- 0.05%二氟泼尼酯眼用乳剂
 - » 白色、不透明的均质液
 - » 含有5mg/ml的二氟泼尼酯
- 用途
 - » 眼外科手术后的眼部肿胀治疗

Sample



应用测试

样品准备 | 测试 | 计算



测试步骤

样品准备

- » 使用纯水以稀释比1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:100, 1:1000准备样品

测试条件

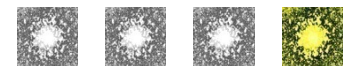
- » 温度 | 25° C
- » 比色皿位置 | X = 90 % | Y = 97 %
- » 停止条件 | 标准偏差 | **precise**
- » 测试模式 | 交叉相关 和 自相关
- » 每个稀释比下测试**2**次

计算

- » 折射率 | $n_{\text{water}} = 1.331$
- » 粘度 | $\eta_{\text{water}} = 0.890 \text{ mPas}$ at 25° C
- » **2nd Cumulant** or **Auto-NNLS** method

结果显示

- » **Q(3)体积分布** | x_{50} -值
- » **ASCII-报告** 用于EXCEL的后续处理



测试结果

液滴大小 | PCCS vs. PCS



■ 相对浓度 < 0.1

» 液滴大小约 120 nm

- PCCS 与 PCS 结果一致
- 溶液粘度接近纯水
- 多重散射的影响可以忽略

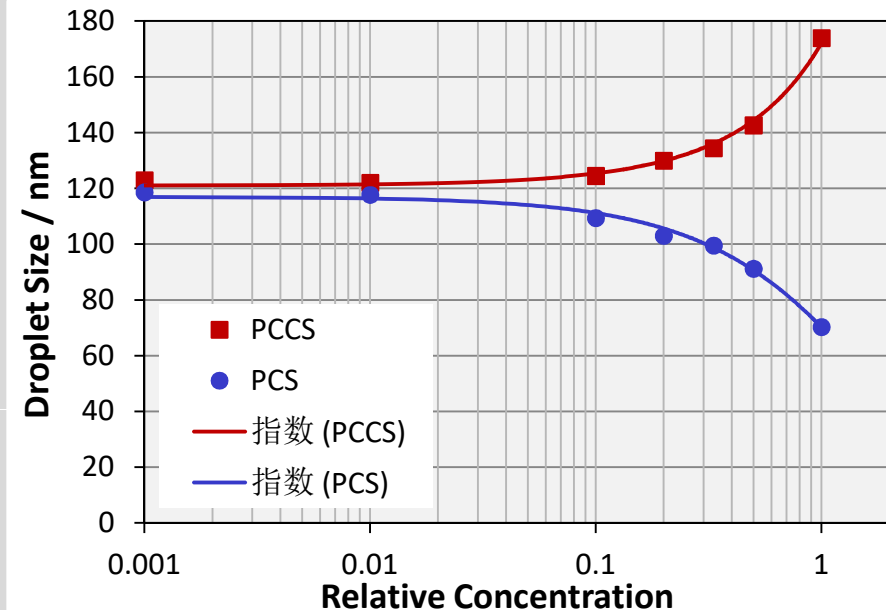
■ 相对浓度 ≥ 0.1

» PCCS | 越来越大的粒度结果

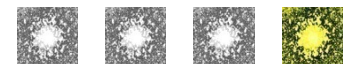
- 溶液粘度相较纯水逐渐增大

» PCS | 越来越小的粒度结果

- 多重散射的影响



PCCS 和 PCS 模式测试的水力学径对样品浓度非常敏感

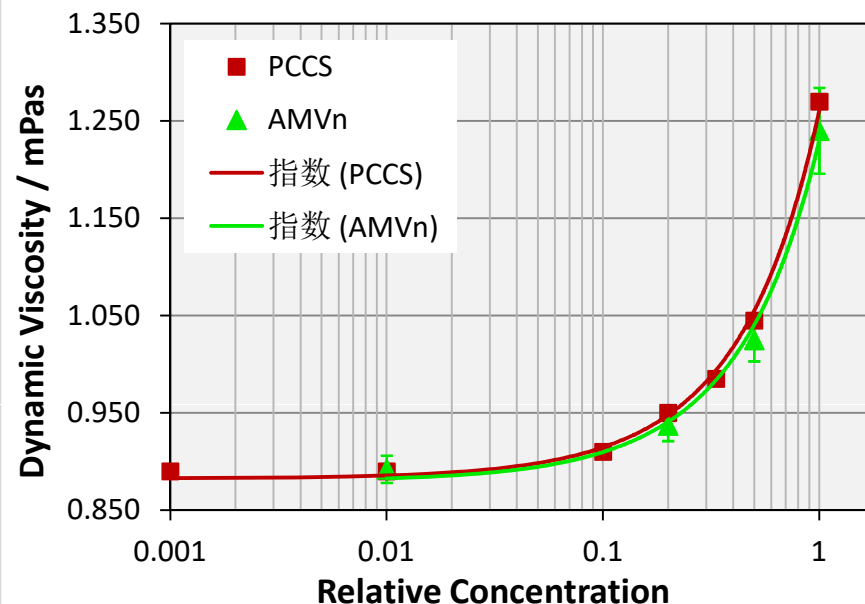


测试结果

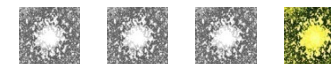
动态粘度 | PCCS vs. 粘度计



- 相对浓度 ≥ 0.1
 - » 粘度随样品浓度以指数方式增长
- 相对浓度 < 0.1
 - » 粘度接近稀释液
纯水 | $\eta = 0.890 \text{ mPas}$
- 两条曲线完全吻合
 - » NANOPHOX可以重现自动测微粘度计 AMVn 测试的粘度值



使用AMVn 和 NANOPHOX 在 25° C 测试的随浓度变化的动态粘度值

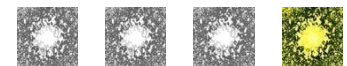


NANOPHOX | 结论

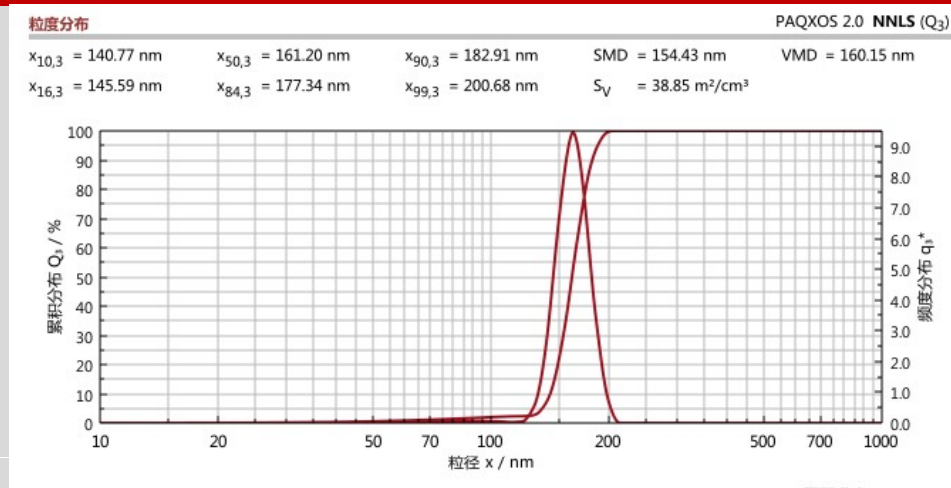
纳米粒度和稳定性



- 粒径分析范围：0.5纳米-10000纳米
- 分析快速、稳定的测试方法
- 比传统PCS法提供更宽的浓度分析范围 | 10^2 - 10^3 倍
 - » 避免不必要的稀释
 - » 不易受杂质的影响
- 可以研究高浓度样品
如, 颗粒-颗粒相互作用, 与浓度相关的粘度变化, 不稳定性
- 可以表征不透明或乳浊液的团聚和沉降过程
- 集合PCCS 与 PCS于一台仪器



报告（汽车修补液）



累积分布

x_o / nm	$Q_3 / \%$	x_o / nm	$Q_3 / \%$	x_o / nm	$Q_3 / \%$	x_o / nm	$Q_3 / \%$
14.11	0.00	29.15	0.16	60.19	0.85	124.30	2.44
15.17	0.01	31.34	0.19	64.72	0.98	133.65	4.16
16.32	0.01	33.69	0.23	69.59	1.12	143.71	12.41
17.54	0.02	36.23	0.28	74.82	1.28	154.52	33.08
18.86	0.03	38.95	0.33	80.45	1.45	166.14	62.48
20.28	0.05	41.88	0.39	86.50	1.63	178.64	86.49
21.81	0.06	45.03	0.46	93.00	1.82	192.07	97.53
23.45	0.08	48.42	0.54	100.00	2.01	206.52	100.00
25.21	0.10	52.06	0.63	107.52	2.19		
27.11	0.13	55.98	0.74	115.61	2.29		

系统

仪器 NANOPHOX (NXi021) 交叉相关
 计数率 A 1566.38 kcps, B 3630.08 kcps
 单散射率 7.49 %
 软件 WINDOX 5.10.0

触发条件

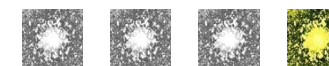
开始 开始按钮
 结束 6454.27 s 测试时间
 温度 25°C
 激光 2 %

样品

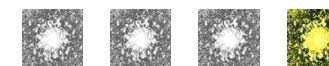
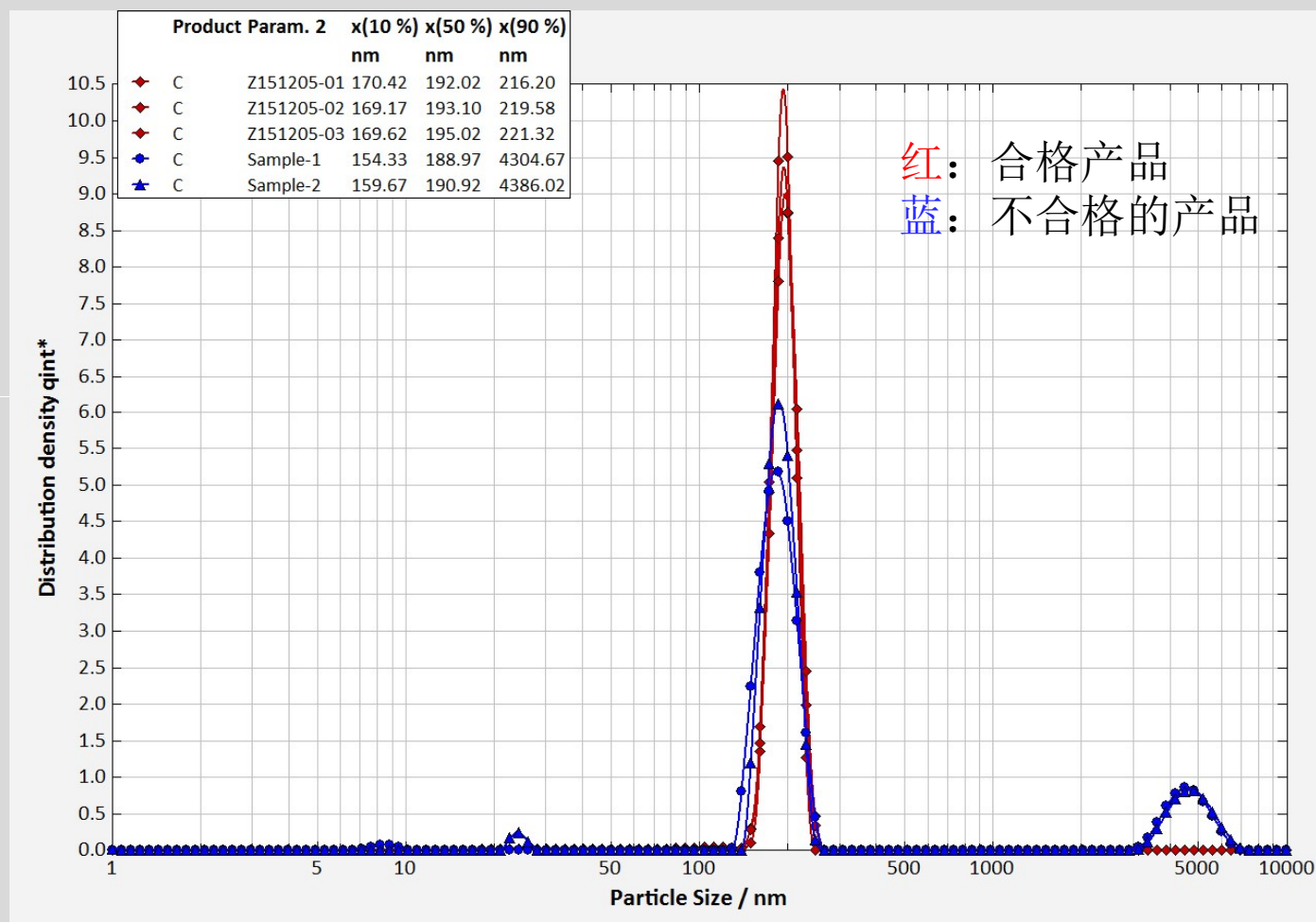
样品 1.6 - 0.01 μ
 介质 PMA
 介质 1.401

评估

鲁棒滤波 否
 Q_{int} 加权 否
 粒级 Automatic (log)



分辨率（纳米碳）



德国新帕泰克公司
华南区
陈卫

联系方式: 13602766146

13656218634

wchen@sympatec.com.cn

