

智能动态光散射纳米粒度分析仪

徐炳权¹ 黄桂琼¹ 韩鹏^{1,2} 邱健^{1,2} 彭力^{1,2} 骆开庆^{1,2} 刘冬梅^{1,2}

(1.华南师范大学物理与电信工程学院, 广东 广州 510006

2.广东省光电检测仪器工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

摘要: 针对传统动态光散射技术无法自动更改测量方案的问题,基于智能动态光散射技术,研制智能动态光散射纳米粒度分析仪,实现稳定、准确的测量。详细介绍智能动态光散射技术原理、光强自动调节系统、自适应光子相关器和自动温度控制系统等模块的设计思路和技术参数;并分别对 200 nm, 400 nm, 621 nm 的标准样品颗粒进行测量对比实验。实验结果表明:智能动态光散射技术与传统动态光散射技术获得的实验结果相对误差均满足 ISO13321 国际标准,但前者的结果更为准确、稳定。

关键词: 动态光散射; 纳米颗粒; 粒度分析仪

中图分类号: TP273+.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-2605(2021)01-0001-07

DOI: 10.3969/j.issn.1674-2605.2021.01.001

0 引言

动态光散射 (dynamic light scattering, DLS) 也称光子相关光谱技术,是通过对溶液中纳米颗粒的布朗运动引起的随时间涨落的散射光强信号进行相关分析来获取颗粒粒度大小及分布的方法^[1-2]。目前,动态光散射技术以其灵敏度高、非接触和实时性好等特点成为纳米颗粒粒径测量的主流方法^[3-4]。

传统的动态光散射技术在测量过程中无法自动更改测量方案,而测量方案是否合理直接影响实验结果的准确性。在传统技术中,由于样品溶液颗粒粒度未知,人们大多选择较大的测量范围,通过多次测量,再求平均值以得到合理的实验结果^[5]。但当实验样品的粒径一直处于动态变化时,如环境污染分析、纳米结构的形成过程分析、生物医疗应用等^[6-7],此时的实验方案不再适用于样品的下一次测量^[8];并且在多次测量过程中,消耗大量的实验样品和时间,降低实验效率^[9]。因此,如何在测量过程中自动调整仪器的测量参数,智能优化仪器配置方案,从而实现准确而稳定的纳米颗粒粒度测量是动态光散射技术发展方向之一^[10]。

本文基于智能动态光散射技术,研制智能动态光散射纳米粒度分析仪样机。首先,采用通用型测量方

案粗略确定待测颗粒的测量范围;然后,根据通用型测量结果自动调整光源功率、硬件光子相关器参数及样品池温度等关键模块的技术参数,以得到合理的测量方案^[10-11]。本样机根据智能动态光散射技术的测量需求,设计了光强自动调节系统、自适应光子相关器以及自动温度控制系统,并采用不同的标准样品颗粒溶液进行对比实验探究。

1 智能动态光散射技术原理

传统的动态光散射技术是通过测量与布朗运动相关的扩散系数得到颗粒的粒度分布^[12-13]。智能动态光散射技术是在传统技术的基础上自适应调节其测量方案。

假设波长为 λ 的光束照射在样品溶液颗粒时,光路中探测器接收的散射光强自相关函数为

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (1)$$

式中, $I(t)$ 和 $I(t+\tau)$ 分别为 t 和 $t+\tau$ 时刻测得的散射光信号; τ 为延迟时间。

对于单分散颗粒,自相关函数为一个指数衰减函数,即

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (2)$$

$$\Gamma = Dq^2 = \frac{K_B T}{3\pi\eta d} q^2 \quad (3)$$

式中, Γ 为衰减线宽; D 为颗粒的自由扩散系数; q 为散射矢量; K_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; η 为悬浮介质的黏度系数; d 为颗粒粒径。

式(3)反映了相关曲线的衰减线宽 Γ 与颗粒粒径 d 成反比关系。

不同纳米颗粒在不同延迟时间下, 其相关曲线的衰减段通道数不同。相关曲线中的相关时间 τ' 与曲线的衰减率成反比, 表达式为

$$\tau' = \frac{1}{\Gamma} \quad (4)$$

由式(3)和式(4)可知, 当颗粒粒径 d 越大, 衰减线宽 Γ 越小, 相关时间 τ' 越长, 相关曲线衰减越慢; 反之, 当颗粒粒径 d 越小, 衰减线宽 Γ 越大, 相关时间 τ' 越短, 相关曲线衰减越快, 如图 1 所示。

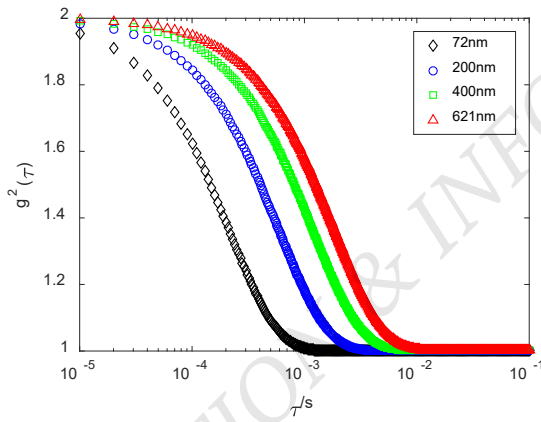


图 1 不同粒径大小纳米颗粒的相关曲线图

由式(4)计算得到与图 1 对应的不同粒径大小纳米颗粒的衰减时间, 如表 1 所示。

表 1 不同粒径大小纳米颗粒的衰减时间

颗粒粒径/nm	衰减时间/ms
72	0.84
200	2.34
400	4.68
621	7.27

相关时间等于采样时间和通道数的乘积^[14]。假设线性通道分配方案的总通道数为 800, 通过表 1 可以计算出在不同采样时间下, 不同粒径大小纳米颗粒的衰减通道数, 如表 2 所示。

表 2 在不同采样时间下, 不同粒径大小纳米颗粒的衰减通道数

颗粒 /nm	衰减通道数					
	5 us		10 us		20 us	
	衰减 段	基线 段	衰减 段	基线 段	衰减 段	基线 段
72	168	732	84	716	42	758
200	468	332	234	566	117	683
400	800	0	468	332	234	566
621	800	0	727	73	364	436

由表 2 可以看出: 当采样时间为 20 us 时, 72 nm 颗粒的衰减段通道数仅有 42, 从衰减段获得的相关信息不足, 影响反演颗粒粒径的准确性; 当采样时间为 5 us 时, 因为无法判断 400 nm 和 621 nm 颗粒的自相关曲线是否已衰减至基线段, 所以无法准确反演纳米颗粒粒径。

采用动态光散射技术测量纳米颗粒时, 散射光强度受光源功率和悬浮液中颗粒浓度的影响。当光源功率一定时, 悬浮液中颗粒的浓度越大, 则散射光强度越大; 颗粒浓度越小, 散射光强度越小, 其相关曲线噪声越大, 测量结果的误差也越大^[15]。

为解决上述问题, 智能动态光散射技术应根据首次测量结果, 判断实验环境和样品颗粒粒径的大致范围, 动态调整实验温度和激光器功率, 以保证实验环境在最佳条件下; 再智能分配延迟时间范围和通道数。这样可在小颗粒相关曲线衰减快的情况下, 确保小的延迟时间段能分配更多通道数; 而大颗粒在相关曲线衰减慢的情况下, 确保大的延迟时间段能分配更多通道数, 以满足不同样品颗粒反演的需要, 获得高精度、高精度的实验测量结果。智能动态光散射技术测量流程图如图 2 所示。

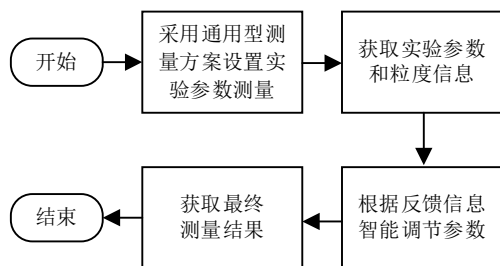


图2 智能动态光散射技术测量流程图

首先，将实验样品放入样品池，使用传统的通用型测量方案对样品进行短时间测量，得到实验系统的相关参数，如温度和激光强度等；同时，从上位机得到自相关函数曲线、平均粒径和分散度等信息；然后，根据首次测量结果，通过计算得到最优测量方案，并智能调节实验温度^[16]和激光功率；最后，采用最优参数方案对实验样品进行测量，得到更准确的实验结果。

2 智能动态光散射纳米粒度分析仪设计

为实现上述智能动态光散射技术，本文研制的智能动态光散射纳米粒度分析仪整体结构图如图3所示，主要包括光强自动调节系统、自适应光子相关器和自动温度控制系统。

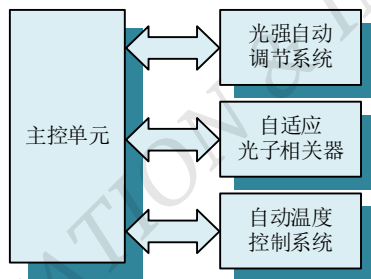


图3 智能动态光散射纳米粒度分析仪整体结构图

2.1 光强自动调节系统

由于样品颗粒粒度和浓度等未知，导致散射光强无法确定，在测量前需对激光光源进行智能调节，以获得最佳光强信号，从而使智能动态光散射技术得到最佳实验效果。散射光光强非常微弱，而每一种溶液浓度不同，其散射光强也会有所改变。光强太弱的散

射光所形成的相关曲线噪声干扰大，影响颗粒粒径的计算；光强太强的散射光则可能掺杂其他噪声，如样品池壁反射回来的散射光。因此，自动调节光强大小，将光强控制在一定范围内，可起到较好的除噪作用，使测量结果更准确、稳定。

本文采用高稳定半导体激光器，波长为 635 nm，功率 0 mW~30 mW 可调。光电探测器采用型号为 H10682-01 的光子计数器，其具有响应时间长、噪声低和灵敏度高等特点。在散射光接收系统中，采用单模光纤替代传统针孔，以此获得更好的空间相干性^[17]。光电探测器将散射光信号转换为 TTL 脉冲信号输入相关器，相关器通过计数获得光子数（即散射光光强）。主控单元获取光子数后，判断当前光强是否在合理范围内，若光强太强，则降低激光器功率；反之亦然，进行下一步检测，直至光强达到合理范围。光强自动调节光路原理图如图4所示。

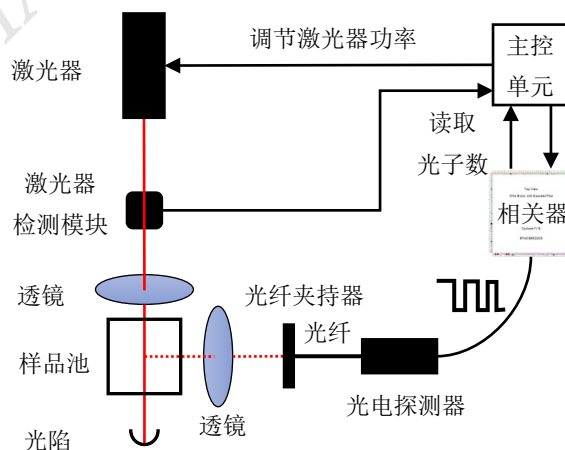


图4 光强自动调节光路原理图

如图4所示，本文在传统动态光散射光路基础上，在激光器前端添加了激光器检测模块。激光器发出的光束穿过 T : R 为 10 : 1 的分光平片，通过光敏电阻对其十分之一的光强进行检测，并实时监测激光器的光强情况，反馈至主控单元；主控单元配合光电探测器得到的光子数进行综合运算，从而达到最佳实验效果。光强检测系统机械结构如图5所示。

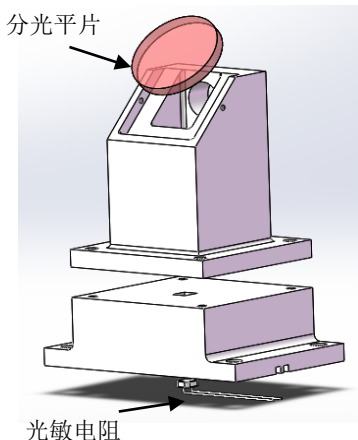


图5 光强检测系统机械结构图

2.2 自适应光子相关器

在动态光散射技术中光子相关器的主要作用是对探测器获取的信号进行相关运算，继而得到信号的光强自相关函数。实验中，光子相关器的采样时间和相关时间均会影响光强自相关函数曲线的质量和有效通道数，从而影响实验结果的准确度和精度。为得到更准确的实验结果，智能动态光散射技术对光子相关器的功能提出新需求：光子相关器的采样时间和相关时间实现可调节功能。针对该需求，本文设计了一种存储器型硬件光子相关器，采用多 τ 相关器的结构，实现采样时间和相关时间可调。

本文的存储器型硬件光子相关器利用片内的存储器资源以及复用乘法器来提高FPGA的资源利用，从而提高硬件光子相关器的通道数。相比之下，传统的光子相关器使用逻辑资源综合的相关器，会调用大量的逻辑单元，而一般FPGA器件的成本与其逻辑资源息息相关，逻辑资源越多的FPGA，其成本也越高。因此，在芯片的选购上，存储器型硬件光子相关器的成本远远低于传统的硬件光子相关器。

在相关器结构方面，多 τ 相关器是通过多组结构相同的线性相关器组合而成光子相关器，其每一组相关器的采样时间不一致。通过控制每组相关器的采样时间，不仅能够获得更多的动态范围，还能保证颗粒的相关曲线衰减线段中拥有足够的通道数。这种结构

的相关器非常有利于智能动态光散射技术的实现。

2.3 自动温度控制系统

动态光散射技术的测量建立在颗粒的布朗运动基础上，温度越高布朗运动越剧烈，因此环境温度对动态光散射测量过程有直接影响，从而影响反演结果。再者环境温度会影响智能动态光散射技术测量方案的预测，因此测量时对实验环境温度有严格要求。

在实际测量过程中，实验环境温度可能会出现较大的起伏变化。在不同环境中，可能需要提高或降低当前的样品池温度，以控制环境温度为恒定值，使颗粒避免受到环境温度变化而导致粘度系数发生变化。减少温度对颗粒布朗运动的影响，可提高实验的信噪比，保证测量结果的准确性。因此温度控制系统是智能动态光散射纳米粒度分析仪必不可少的部分。

本文的温度控制系统主要由DS18B20温度传感器、半导体制冷片和H桥驱动电路组成。半导体制冷片既能加热又能制冷，是较好的温度控制材料，并且其在工作过程中没有噪声和震动，这样可避免给粒度测量实验带来不必要的干扰。使用PWM驱动H桥电路，通过改变其占空比来改变半导体制冷片的驱动电流，合理控制两路PWM的开启关断时间，可有效改变电流，且避免H桥出现桥臂直通现象。

本系统的自动温度控制算法采用位置式PID控制算法。因为温度是一种具有滞后性的参量，所以可通过调节PID的算法系数，使温度稳定在设置范围内，以此达到自动恒温目的。

2.4 软件设计

上位机界面基于LabVIEW软件设计，如图6所示。软件先对环境温度进行配置，然后温度控制系统开始工作。上位机程序通过串口协议与智能动态光散射纳米粒度分析仪进行通信，单击“开始测试”按钮，软件对相关器进行参数设置，并自动调节光强和上传散射光的相关函数信息。获取到相关函数后，上位机程序采用反演算法对相关函数进行反演，从而获得颗粒的粒度信息。

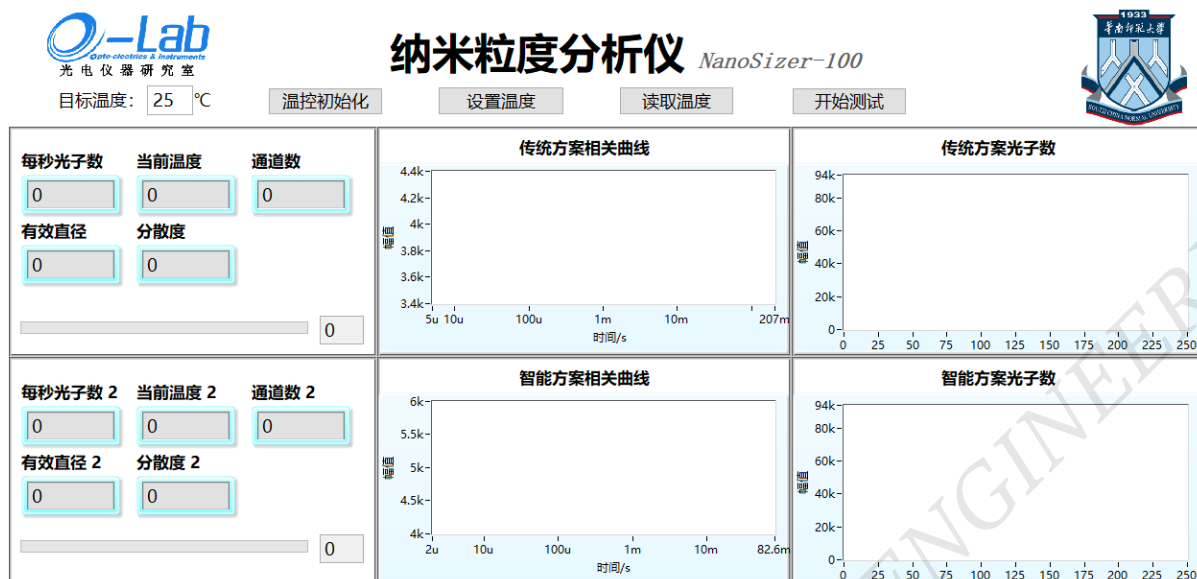


图6 上位机界面

3 实验及结果

智能动态光散射纳米粒度分析仪样机如图7所示。

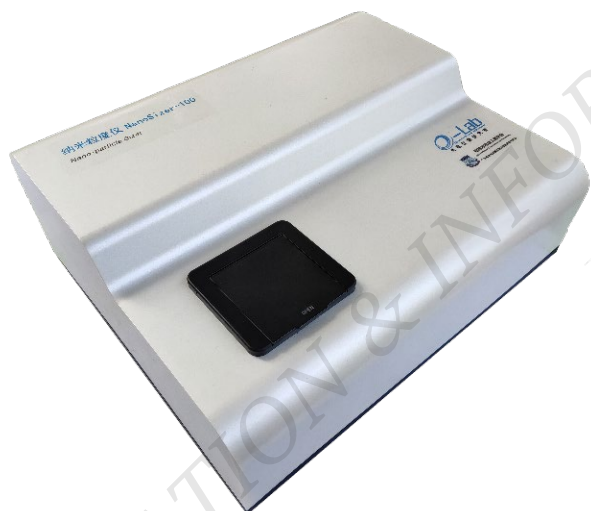


图7 智能动态光散射纳米粒度分析仪样机

实验样品采用标准的 200 nm, 400 nm 和 621 nm 的聚苯乙烯颗粒悬浮液, 溶液介质是经过 Millipore Simplicity 系统制备的超纯水, 散射角为 90° , 温度为 25°C , 水溶液的粘滞系数为 $0.8937\ \mu$, 折射率为 1.33。

为验证光强自动调节控制系统的有效性, 首先, 对上述 3 种样本颗粒分别进行等比例配置; 然后, 放

到智能动态光散射纳米粒度分析仪中进行 10 次光子数测量; 最后, 取其平均值作为实验结果, 如表 3 所示。其中传统模式是指激光器功率不变的测量模式; 智能模式是指加入光强自动调节系统的模式。本文光子数范围设置为 50 kcps~60 kcps。

表3 光强自动调节实验

样品颗粒/nm	传统模式下 平均光子数/cps	智能模式下 平均光子数/cps
200	60891.6	54589.6
400	71513.9	55736.2
621	82378.2	56494.5

由表 3 可知: 不同样品颗粒在传统模式测量得到的光子数相差甚远; 而在智能模式下, 3 种样品颗粒测量得到的光子数都处于设置范围内, 证明了光强自动调节系统是有效的。

本文分别就传统动态光散射技术和智能动态光散射技术的准确性和稳定性进行对比实验。通过对上述 3 种不同的纳米颗粒依次进行多次实验, 取其平均值作为实验结果, 如表 4 所示。其中传统方案是指采用了传统光子相关器和未调节光强的方案; 智能方案是指采用自适应光子相关器、自动光强调节系统的方案, 但都使用了自动温度控制系统, 其温度保持在

25℃。

表 4 不同纳米颗粒的测量结果

样本粒径 /nm	传统方案		智能方案	
	粒径 /nm	相对误差 /%	粒径 /nm	相对误差 /%
200	202.13	1.93	200.42	0.84
400	397.45	1.68	399.17	0.63
621	619.83	1.07	620.42	0.47

传统方案测量 3 种颗粒的采样时间均为 5 us。在智能方案中，3 种颗粒首先使用 5 us 的采样时间进行 10 s 的预测量，分别估算出相应的最佳采样时间；接着，不同的颗粒在测量过程中采用最佳采样时间进行正式测量，如 200 nm 颗粒使用 2 us 的采样时间进行测量；400 nm 颗粒使用 4 us 的采样时间进行测量；621 nm 颗粒使用 6 us 的采样时间进行测量，分别得到最终结果。

从 3 个样品颗粒的测量结果来看：同一样品的测量，2 种测量方案的相对误差均满足 ISO13321 国际标准。但采用传统通用方案测量的粒径波动相对比较大，这是因为实验过程中如散射光强、温度等因素都在不同程度上影响测量结果的稳定性。而采用智能方案先做初步的测量估计，再根据初步结果设置相应的技术参量，可有效排除外部噪声的干扰，并能针对不同粒径的样品颗粒选取更为合适的测量方案，大大提高测量结果的准确性和稳定性。

4 结论

本文基于智能动态光散射技术设计了智能动态光散射纳米粒度分析仪，搭建了基于 90° 散射角的动态光散射测量光路，设计了光强自动调节系统、自适应光子相关器和自动温度控制系统，整个操作规范简单。对智能动态光散射纳米粒度分析仪样机进行性能测试。结果表明：该分析仪能够准确测得纳米颗粒的粒径，相比传统的测量技术，本分析仪具有更高的准确性和稳定性。

参考文献

[1] CHU B. Laser light scattering [J]. Annual Review of Physical

Chemistry, 1970, 21:145-174.

[2] PECORA R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids[J]. Journal of Nanoparticle Research,2000, 2(2): 123-131.

[3] CARVALHO PATRÍCIA M, FELÍCIO MÁRIO R, SANTOS N C, et al. Application of Light Scattering Techniques to Nanoparticle Characterization and Development[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6:237-254.

[4] TSCHARNUTER W. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing[M]// Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

[5] 郑刚,申晋,孙国强,等.对动态光散射颗粒测量技术中几个问题的讨论[J].上海理工大学学报,2002(4):313-318.

[6] LIU J J, LOUIE S M, PHAM C, et al. Aggregation of ferrihydrite nanoparticles: effects of pH, electrolytes, and organics[J]. Environ Res, 2019, 172: 552-560.

[7] Wang Xue, Hou Chaofeng, Li Chengxiang, et al. Shape-dependent aggregation of silver particles by molecular dynamics simulations[J]. Crystals,2018,8(11). doi:10.3390/cryst8110405

[8] 申晋,郑刚,柏雪源,等.基于动态光散射信号分形的颗粒测量技术研究[J].仪器仪表学报,2004(4):421-423, 434.

[9] 王雅静,申晋,郑刚,等.基于多尺度变换的动态光散射粒径反演范围的自适应调整[J].强激光与粒子束,2010,22(12):2979-2983.

[10] 陈淼,邱健,骆开庆,等.应用于自适应动态光散射技术的通用型测量方案[J].中国粉体技术,2017,23(3):86-90.

[11] 湛文峰,韩鹏,杨冠玲.ARM 在线配置 FPGA 的光子相关器设计[C].第十五届中国科协年会第 16 分会场:现代颗粒测试技术的发展及应用研讨会论文集,2013:2-6.

[12] XU R L. Particle Characterization: Light Scattering Methods[J]. China Particuology, 2003, 1(6): 271.

[13] 喻雷寿,杨冠玲,何振江,等.用于动态光散射颗粒测量的迭代 CONTIN 算法[J].光电工程,2006(8):64-69.

[14] 林科,黄廷磊.PCS 颗粒测量技术中数字相关器的研究[J].仪器仪表学报,2006(S1):174-176.

[15] 杨晖,郑刚,李孟超,等.提高动态光散射测量系统信噪比的一种方法[J].仪器仪表学报,2008(8):1750-1755.

[16] 韩鹏,曹建新,向君.双温度法改进动态光散射仪测量精度研究[J].中国粉体技术,2009,15(1):1-3.

[17] 黄伟, PIKE E R. 光纤在光子相关光谱中的研究[J].物理学报,2001(8):1507-1511.

(下转第 11 页)