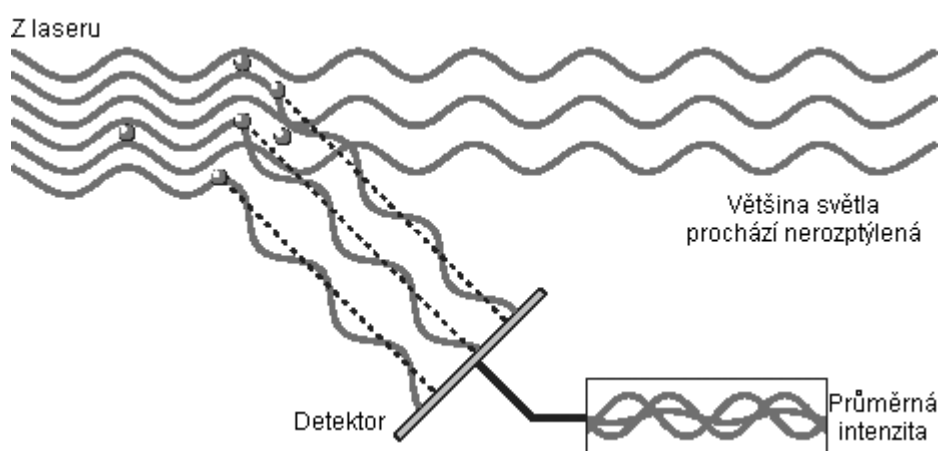


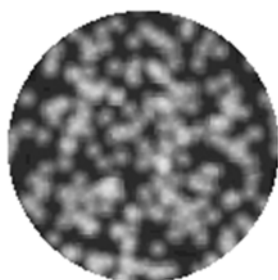
Dynamický rozptyl světla (DLS)

Využití dynamického rozptylu světla je moderní způsob jak analyzovat nano či mikro částice. Jeho velkou předností je především snadné ovládání, které je plně automatické, rychlé a levné měření, protože kromě kvalitně připraveného koloidního roztoku, přístroj nevyžaduje prakticky žádný jiný vstup (samozřejmě je elektrická energie). Není třeba také velké množství vzorku, který nemusí být koncentrovaný a během analýzy není zničen a lze ho využít pro další účely. DLS je nedestruktivní, citlivá metoda, která nám poskytuje hodně informací, především o velikosti, ale i tvaru a distribuci částic v roztoku.

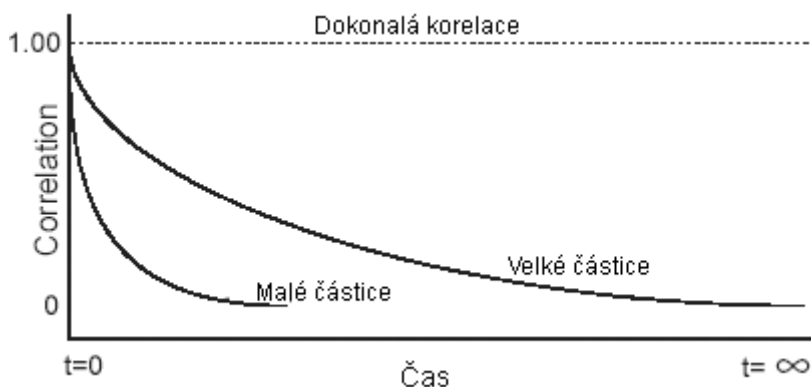
DLS je zkratkou pro **Dynamic Light Scattering**, někdy se tato technika nazývá **Photon Correlation Spectroscopy (PCS)**. Vzorek, obsahující částice je prosvícen laserovým paprskem. Osvětlením malých částic dochází k rozptylu světla. Toto rozptýlené záření dopadá na detektor.



Výsledkem je obrazec skládající se z tmavých a světlých oblastí. Světlé oblasti jsou v bodech, kde na detektor dopadá rozptýlené světlo a tmavé, kde se fáze světelné vlny navzájem ruší.



Tento popis platí pro nehybný systém. Vlivem Brownova pohybu se však částice neustále pohybují. Pro DLS je důležitý fakt, že **malé částice se pohybují rychleji než velké**. Vztah mezi velikostí a rychlostí částic v důsledku Brownova pohybu popisuje **Stokes-Einsteinova rovnice**. Pohybující se částice způsobují neustálou změnu detekovaného obrazu. Pro velmi krátký časový úsek jsou tyto změny velice malé a výsledky po sobě jdoucích měření pak korelují. Těchto krátkých časových úseků je během jednoho měření veliký počet a jednotlivé výsledky jsou zaznamenávány. S rostoucím počtem měření dochází ke stále se zmenšující korelaci k prvnímu záznamu. Použitím korelační funkce, lze vypočítat průměrnou velikost částic, protože ta souvisí s jejich rychlostí. Pokud jsou částice malé, jejich rychlost je vyšší a korelační křivka se dříve rozkládá. U větších částic je tomu obráceně.



V korelační křivce jsou zahrnuta všechna data z měření rozptylu světla. Zavedením korelační křivky do exponenciálního tvaru můžeme vypočítat difuzní koeficient (D), který je poté využit ke stanovení hydrodynamického průměru částic.

$$D_H = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

D_H : Hydrodynamický průměr

k : Boltzmannova konstanta

f : Součinitel tření částice

η : Viskozita rozpouštědla

T : Termodynamická teplota

D : Difuzní koeficient

Ze Stokes-Einsteinovy rovnice vyplývá, že pro správné výsledky musíme znát základní charakteristiky rozpouštědla a to viskozitu a index lomu. Obě veličiny jsou velmi závislé na teplotě prostředí, a proto musí být zajištěno, aby vzorek dosahoval přesné teploty, při níž byly tyto veličiny zjištěny jinou metodou. Ze samotné povahy měření vyplývá, že není nutné měřit blank (= čisté rozpouštědlo bez částic). Předpokládá se, že samotné částice jen velmi nepatrně ovlivňují povahu rozpouštědla.

Poznámky k samotnému měření

Popis práce přístroje v automatickém módu a parametry, které si přístroj nejprve ověří a poté spustí měření za ideálních podmínek. Návod k použití přístroje a softwaru je přiložen níže.

Po umístění vzorku do přístroje je nutné nastavit měření pomocí softwaru v počítači. Při nastavování parametrů je v sekci „Material“ vyžadováno zvolit měřený typ materiálu a jeho základní charakteristiky, což v tomto případě je index lomu. Tento parametr nemusí být vždy známý či hodnoty v literatuře se mohou velmi výrazně lišit kvůli různým podmínkám při jejich stanovení. Současně může být tento parametr silně závislý na metodě jeho přípravy (například nanočástice lze připravit s ochrannou vrstvou na jejich povrchu. Tato vrstva může být různě široká, z různých materiálů, což může výrazně změnit index lomu měřeného materiálu). Tento parametr však pro samotné měření není stěžejní a nemusí být vůbec zadáván. Informace o velikosti apod. můžeme získat i bez znalosti indexu lomu materiálu z poměrů intenzit rozptýleného záření. Tento typ výsledku nesouvisí s indexem lomu materiálu, což výrazně ulehčuje samotné měření.

Další kolonku, kterou je třeba zadat je „Dispersant“. Zde je nezbytně nutné znát index lomu a viskozitu rozpouštědla, případně jejich závislost na teplotě. Ta není vyžadovaná v případě, že měříte velikost částic při jedné teplotě.

Kolonka „General Options“ nevyžaduje vaši pozornost, zde se nic nemění.

Další nastavitelná kolonka je „Temperature“. Pokud to parametry rozpouštědla umožňují, můžete měřit velikost částic při různých teplotách. Tento parametr ovšem není třeba měnit.

Poslední kolonka, kterou je třeba zadat je „Cell“. Zde je nezbytně nutné vybrat správnou kyvetu, ve které je vzorek. V případě použití organického rozpouštědla, je nutné použít skleněnou či křemennou kyvetu, plastová kyveta by mohla být rozpuštěna. Kyvetu je třeba zvolit správně. Řada volitelných parametrů může být po změření ještě upravena. Typ kyvety však již změnit nejde a v případě chybného navolení kyvety by se měření muselo opakovat.

Z výše zmíněných důvodů přístroj dbá na přesnou teplotu vzorku, a proto po stisknutí „Start“ dochází nejprve k vyrovnání teploty vzorku, to znamená, že se čeká zpravidla dvě minuty, než samotné měření započne. Poté přístroj automaticky zvolí ideální intenzitu paprsku laseru. Ovlivňování intenzity probíhá tak, že se mění velikost otvoru, jímž prochází laserový paprsek. Intenzita se volí tak, aby nedocházelo k přehlušení rozptýleného záření zářivým zdrojem. Je třeba také zvolit ideální pozici měření rozptýleného záření. V praxi se prověřují dvě kritické hodnoty, ve středu kyvety a těsně za stěnou kyvety. Druhá pozice se volí zpravidla při v koncentrovaných vzorcích, aby se zamezilo dvojitému rozptýlení záření, tedy rozptýlení již rozptýleného záření, což by samozřejmě velmi zkreslilo výsledky.

Všechny tyto parametry lze zadat přímo ručně, ale v praxi se to příliš nepoužívá kvůli zajištění co nejlepšího průběhu měření.

DLS spolu se softwarem od firmy Malvern poskytuje prakticky tři typy výsledků, které lze použít k co nejlepšímu popisu vzorku. Vedle očekávané informace o průměrné velikosti částic, software vyhodnocuje průměrnou velikost Z a polydisperzní index, bližší popis najdete níže. Software umí vyhodnotit, zda měření proběhlo standardně a zda tyto dvě hodnoty odpovídají skutečnosti.

Průměrná velikost Z (Z-Average): Někdy nazývané „průměr součinitelů“, pro DLS je to nejdůležitější parametr, který umožňuje korelaci výsledků s jinými metodami stanovení velikosti částic. Tento parametr je srovnatelný pouze tehdy, jestliže je vzorek monomodální monodisperzní a obsahuje sférické částice. Analýza součinitelů poskytuje dvě hodnoty – průměrnou velikost a šířkový parametr = index polydisperzity. Analýza součinitelů je přiřazení polynomu k přirozenému logaritmu korelační funkce G1:

$$\ln [G1] = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4 \dots$$

b: součinitel druhého řádu, nebo difuzní koeficient průměru Z

t: čas

Ve standardní analýze se počítají první tři výrazy a, b, c

Výpočet průměrné velikosti hydrodynamického průměru znázorňuje rovnice

$$D_z = \frac{\sum S_i}{\sum \left(\frac{S_i}{D_i} \right)}$$

D_z : Průměr součinitelů

S_i : Intenzita rozptýleného záření částic i

D_i : Průměr částice i

Index polydisperzity (Pdi): Pdi se vypočítá z korelační funkce G1: $Pdi = 2c/b^2$

Průměry maxim: Hodnota váženého průměru velikostí částic. Vážený průměr je vypočítán z intenzit rozptýleného světla na částicích s určitým průměrem.

Pro dokonalejší popis vzorku měříme obvykle třikrát za sebou. Získáme tak více dat a navíc zjistíme, zda nedochází ke změnám výsledků během jednotlivých měření, například rychlou sedimentací částic. Pokud během tří po sobě jdoucích měření získáme tři naprosto odlišné výsledky, pravděpodobně náš vzorek není vhodný pro analýzu metodou DLS.