

ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม

ฉบับที่ ๔๗๙๑ (พ.ศ. ๒๕๕๙)

ออกตามความในพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

พ.ศ. ๒๕๑๑

เรื่อง กำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

นาโนเทคโนโลยี เล่ม ๖ การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต

อาศัยอำนาจตามความในมาตรา ๑๕ แห่งพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม พ.ศ. ๒๕๑๑ ซึ่งแก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (ฉบับที่ ๗) พ.ศ. ๒๕๕๘ รัฐมนตรีว่าการกระทรวงอุตสาหกรรมออกประกาศกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม นาโนเทคโนโลยี เล่ม ๖ การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต มาตรฐานเลขที่ มอก. 2691 เล่ม 6 - 2558 ไว้ ดังมีรายละเอียดต่อท้ายประกาศนี้

ทั้งนี้ ให้มีผลตั้งแต่วันที่ประกาศในราชกิจจานุเบกษาเป็นต้นไป

ประกาศ ณ วันที่ ๒๑ กุมภาพันธ์ พ.ศ. ๒๕๕๙

อรรชกา สีบุญเรือง

รัฐมนตรีว่าการกระทรวงอุตสาหกรรม

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

นาโนเทคโนโลยี เล่ม 6 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต

1. ขอบข่าย

- 1.1 มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ กำหนดวิธีหาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต (dynamic light scattering : DLS) เพื่อหาขนาดเฉลี่ยของอนุภาค และการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ที่มีขนาดไม่เกิน 1 000 nm ในของเหลว ซึ่งขนาดอนุภาคที่ได้จากเทคนิค DLS เป็นขนาดอนุภาคเทียบเท่าของอนุภาคทรงกลม
- 1.2 มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ ใช้สำหรับการวัดอนุภาคที่กระจายในของเหลวที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ หลักการของเทคนิค DLS ประยุกต์ใช้กับสารแขวนลอยที่เจือจาง และเข้มข้นได้ อย่างไรก็ตามผู้วัดควรระมัดระวังในการปรับเตรียมเครื่องมือ การเตรียมสารตัวอย่างทดสอบ การตีความผลการวัด และการวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

2. บทนิยาม

ความหมายของคำนิยามที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ มีดังต่อไปนี้

- 2.1 การตรวจสอบความใช้ได้ (validation) หมายถึง การพิสูจน์คุณสมบัติเทียบกับวัสดุอ้างอิงด้วยวิธีการที่ยอมรับในการวัดวัสดุอื่น ๆ ในหัวข้อเดียวกัน
- 2.2 ความเข้มของการกระเจิงของแสง อัตราการนับ กระแสแสง (scattered intensity, count rate, photocurrent; I_s) หมายถึง ความเข้มแสงที่กระเจิงเนื่องจากอนุภาคภายในปริมาตรการกระเจิงของแสง จำนวนพัลส์โฟตอนต่อหน่วยเวลา หรือ กระแสจากเครื่องรับสัญญาณซึ่งเป็นสัดส่วนกับความเข้มของการกระเจิงที่วัดได้จากตัวรับสัญญาณ
- 2.3 คุณสมบัติ (qualification) หมายถึง การพิสูจน์คุณสมบัติของเครื่องมือด้วยวัสดุอ้างอิง
- 2.4 ดัชนีการกระจายแบบผสม (polydispersity index; PI) หมายถึง ปริมาณไม่มีหน่วยที่บอกลถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

- หมายเหตุ 1. คัดแปรจาก ISO 13321 : 1996, 2.2
 2. ค่า PI จะมีค่าน้อยกว่า 0.1 เมื่อตัวอย่างทดสอบมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ
 3. อาจพบตัวย่อ PDI หรือ PI ในการกล่าวถึง คณิตการกระจายตัว

- 2.5 เทคนิค DLS หมายถึง การวัดขนาดอนุภาคที่แขวนลอย และเคลื่อนที่อยู่ภายในตัวกลางที่เป็นของเหลว โดยใช้แสงเลเซอร์
 2.6 ปริมาตรการกระเจิงของแสง (scattering volume; V) หมายถึง ส่วนของลำแสงเลเซอร์ตกกระทบที่มองเห็น โดยตัวตรวจจับทางแสง

หมายเหตุ คัดแปรจาก ISO 13321 : 1996, 2.3

- 2.7 เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค (average particle diameter; \bar{x}_{DLS}) หมายถึง ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักแบบ ฮาโมนิกซ์ของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

หมายเหตุ เทคนิค DLS รายงานขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยในหน่วยนาโนเมตร โดยอยู่ในช่วง 1 nm ถึง 1 000 nm

3. สัญลักษณ์ อักษรย่อ ความหมายและหน่วย

ความหมายของอักษรย่อที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ มีดังต่อไปนี้

3.1	$C(I)$	ฟังก์ชันการกระจายของอัตราการเสื่อมสลายหรือส่วนกลับลักษณะเฉพาะของความถี่ (distribution function of decay rates on inverse characteristic frequency)	1
3.2	D	สัมประสิทธิ์การแพร่ (translational diffusion coefficient)	m^2/s
3.3	D_C	สัมประสิทธิ์การแพร่รวม (collective diffusion coefficient)	m^2/s
3.4	D_S	สัมประสิทธิ์การแพร่ด้วยตัวเอง (self- diffusion coefficient)	m^2/s
3.5	$g^{(1)}(\tau)$	ฟังก์ชันสหสัมพันธ์สนามไฟฟ้า (ปกติ) (normalized electric field correlation function)	1
3.6	$G^{(2)}(\tau)$	ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ความเข้ม (intensity correlation function)	1
3.7	I_0	ความเข้มแสงตกกระทบ (incident intensity)	J, cd
3.8	I_s	ความเข้มของการกระเจิงของแสง อัตราการนับ กระแสแสง (scattered intensity, count rate, photocurrent)	J, cd
3.9	n	ดัชนีหักเหในตัวกลางทำกระจาย (refractive index of the dispersion medium)	1
3.10	$P(\omega)$	สเปกตรัมของกำลัง (แสง) (power spectrum)	1
3.11	PI	ดัชนีการกระจายแบบผสม (polydispersity index)	1

3.12	$\Delta Q_{\text{int},i}$	ปริมาณอนุภาคขนาดอนุภาค x_i ถ่วงน้ำหนักตามความเข้ม (intensity-weighted amount of particles with size x_i)	1
3.13	V	ปริมาตรการกระเจิงของแสง (scattering volume)	m^3
3.14	x	เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทรงกลม (diameter of a spherical particle)	nm
3.15	\bar{x}_{DLS}	เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค (average particle diameter)	nm
3.16	Γ	อัตราการเสื่อมและลักษณะเฉพาะของความถี่ (decay rate and characteristic frequency)	s^{-1}
3.17	$\bar{\Gamma}$	อัตราการเสื่อมถ่วงน้ำหนักเฉลี่ยตามความเข้ม (intensity-weighted average value of the decay rate)	s^{-1}
3.18	η	ความหนืดของตัวกลางทำกระจาย (viscosity of the dispersion medium)	mPa.s
3.19	θ	มุมกระเจิง (scattering angle)	$^\circ$
3.20	λ_0	ความยาวคลื่นของแสงเลเซอร์ในสุญญากาศ (wavelength of the laser in a vacuum)	nm
3.21	μ_2	ค่าสะสมอันดับสองของการกระจายของขนาดถ่วงน้ำหนักตามความเข้ม (second cumulant of the intensity-weighted size distribution)	1
3.22	ρ	ความหนาแน่นอนุภาค (particle density)	g/cm^3
3.23	τ	เวลาสหสัมพันธ์ (correlation time)	s
3.24	φ	สัดส่วนปริมาตรของอนุภาค (particle volume fraction)	1
3.25	ω	ความถี่เชิงมุม (angular frequency)	Hz
3.26	T	อุณหภูมิสัมบูรณ์	K
3.27	k_B	ค่าคงตัวโบลต์ซมันน์	J/K

4. หลักการ

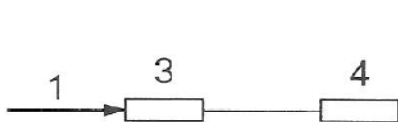
4.1 ทัวไป

อนุภาคนาโนที่แขวนลอยในของเหลวมีการเคลื่อนที่แบบสุ่มอย่างสม่ำเสมอ หรือเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบบราวน์ (Brownian motion) ซึ่งเกิดจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคกับโมเลกุลของของเหลว ตัวกลาง การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่ความเข้มข้นต่ำคำนวณได้จากความหนืดของของเหลวตัวกลาง อุณหภูมิ และ

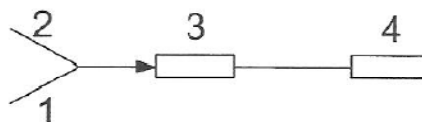
ขนาดของอนุภาค ตามทฤษฎีสโตกส์-ไอน์สไตน์ (Stokes and Einstein theory) แสดงในสมการ (ก.8) ดังนั้น หากวัดการเคลื่อนที่ของอนุภาคในของเหลวที่รู้อุณหภูมิและความหนืด ก็คำนวณขนาดของอนุภาคได้ ขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นต่ำจะเป็นขนาดอนุภาคแบบไฮโดรไดนามิก (hydrodynamic particle size) เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคในของเหลวมากขึ้น ทำให้การกระเจิงเป็นแบบทวิคูณ และเกิดปฏิสัมพันธ์กันระหว่างอนุภาค การปรับระบบการวัดสามารถช่วยลดผลกระทบจากการกระเจิงแบบทวิคูณ ทั้งนี้ขนาดอนุภาคที่วัดได้จะเป็นขนาดอนุภาคปรากฏ (apparent particle size) เทคนิค DLS อาศัยการวัดการเคลื่อนที่ของอนุภาคเชิงแสง โดยใช้แสงจากแหล่งกำเนิดแสงอาพันธ์ (coherent light source) ฉายลงบนอนุภาคที่แขวนลอยในของเหลว แสงกระเจิงอันเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคนั้นมีเฟสที่ขึ้นกับเวลา (time-dependent phase) ซึ่งเกิดจากตำแหน่งที่สัมพันธ์กับเวลา (time-dependent position) เฟสที่ขึ้นกับเวลาของแสงกระเจิงนี้เป็นการเลื่อนของเฟสหรือการเลื่อนของความถี่จากความถี่กลางของแสงจากแหล่งกำเนิดแสง เมื่อวัดไปช่วงเวลาหนึ่ง การเคลื่อนที่แบบสุ่มของอนุภาคทำให้เกิดการกระจายตัวของการเลื่อนเฟสและการเลื่อนของความถี่แสง

4.2 การตรวจหาแสง DLS (DLS optical detection)

4.2.1 การใช้มาตรฐานแสงแบบอาพันธ์ (coherent optical reference) เพื่อให้คลื่นแสงเกิดการแทรกสอดทำให้แปลงค่าความถี่กลางของสเปกตรัม (spectral central frequency) ให้เป็นค่าความต่างของความถี่แสงที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีค่าตั้งแต่ 1 Hz ถึง 100 kHz ซึ่งวัดได้โดยเครื่องวัดความถี่แบบอิเล็กทรอนิกส์รุ่นใหม่ โดยวิธีการมาตรฐานเชิงแสง 2 วิธี ตามการจัดเรียงเชิงแสงสำหรับ DLS แสดงในรูปที่ 1



ก) โฮโมไดายน (homodyne)



ข) เฮเทอโรไดายน (heterodyne)

- หมายเหตุ 1 คือ แสงกระเจิง
 2 คือ สัดส่วนของแสงที่ไม่กระเจิง
 3 คือ ตัวตรวจหา
 4 คือ เครื่องวัดสหสัมพันธ์อัตโนมัติ (autocorrelator) หรือ เครื่องวิเคราะห์สเปกตรัม

รูปที่ 1 การจัดเรียงเชิงแสงสำหรับ DLS

(ข้อ 4.2.1 ข้อ 4.2.2 และข้อ 4.2.3)

- 4.2.2 การตรวจหาแบบโฮโมไดรฟ์ (รูปที่ 1ก) หรือ การเปรียบเทียบกับตัวเอง (self-referencing หรือ self-beating detection) อาศัยการผสมของแสงกระเจิงทั้งหมดที่ตัวตรวจหาเชิงแสงเพื่อเป็นมาตรฐานอ้างอิงในการวัดความต่างของความถี่หรือการเลื่อนเฟส
- 4.2.3 การตรวจหาแบบเฮเทอโรไดรฟ์ (รูปที่ 1ข) หรือ การเปรียบเทียบกับมาตรฐานอ้างอิง (reference beating หรือ controlled reference detection) อาศัยการผสมกันระหว่างแสงกระเจิงกับแสงจากแหล่งกำเนิดแสงบางส่วน แสงจากแหล่งกำเนิดแสงทำหน้าที่เป็นมาตรฐานอ้างอิงสำหรับวัดความต่างของความถี่หรือเฟส
- 4.2.4 ข้อมูลที่ได้จากการตรวจหาทั้ง 2 แบบ ประกอบด้วย การกระจายตัวของความถี่ หรือเฟสที่สัมพันธ์กับเวลา ซึ่งเป็นตัวแทนของขนาดอนุภาคที่แขวนลอย ข้อมูลที่ได้จากตัวตรวจหามือถือประกอบ 2 ส่วน คือ ปริมาณที่เป็นค่าคงที่ แสดงถึงค่าเฉลี่ยความเข้มแสงที่ตรวจหาได้ และปริมาณที่ขึ้นกับเวลาซึ่งแสดงถึงผลที่เกิดผลกระทบบ DLS (DLS effect)

การประมวลผลสัญญาณที่ขึ้นกับเวลาทำได้โดยใช้ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ที่ขึ้นกับเวลา (time-based correlation function) หรือ การใช้สเปกตรัมกำลังที่ขึ้นกับความถี่ (frequency-based power spectrum) การตรวจวัดทั้ง 2 แบบ มีความสัมพันธ์กันทางคณิตศาสตร์ ซึ่งรายละเอียดได้อธิบายในภาคผนวก ก.

5. การคำนวณค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาค และค่า PI

การประมวลและวิเคราะห์สัญญาณที่ตรวจหาได้ ทำโดยวิธีการวิเคราะห์ฟังก์ชันสหสัมพันธ์และการวิเคราะห์ความถี่

หมายเหตุ การวิเคราะห์ทั้งสองวิธีมีความสัมพันธ์เชิงการเปลี่ยนแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform) โดยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนั้นแสดงเป็นชุดข้อมูลที่ไม่ต่อเนื่องกันของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค (x_i) และปริมาณอนุภาคถ่วงน้ำหนักตามขนาดอนุภาค $x_i \{ \Delta Q_{int,i}, x_i, i = 1 \dots N \}$

จากชุดข้อมูลดังกล่าว เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค (ถ่วงน้ำหนักตามความเข้ม) หรือ \bar{x}_{DLS} คำนวณได้จากสมการ (1)

$$\bar{x}_{DLS} = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta Q_{int,i}}{\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_{int,i}}{x_i}} \quad (1)$$

และค่า PI (การวัดความกว้างของการกระจายตัว) คำนวณได้จากสมการ (2)

$$PI = 2\bar{x}_{DLS}^2 \frac{\sum_{i=1}^N \Delta Q_{int,i} (1/x_i^2 - 1/\bar{x}_{DLS}^2)}{\sum_{i=1}^N \Delta Q_{int,i}} \quad (2)$$

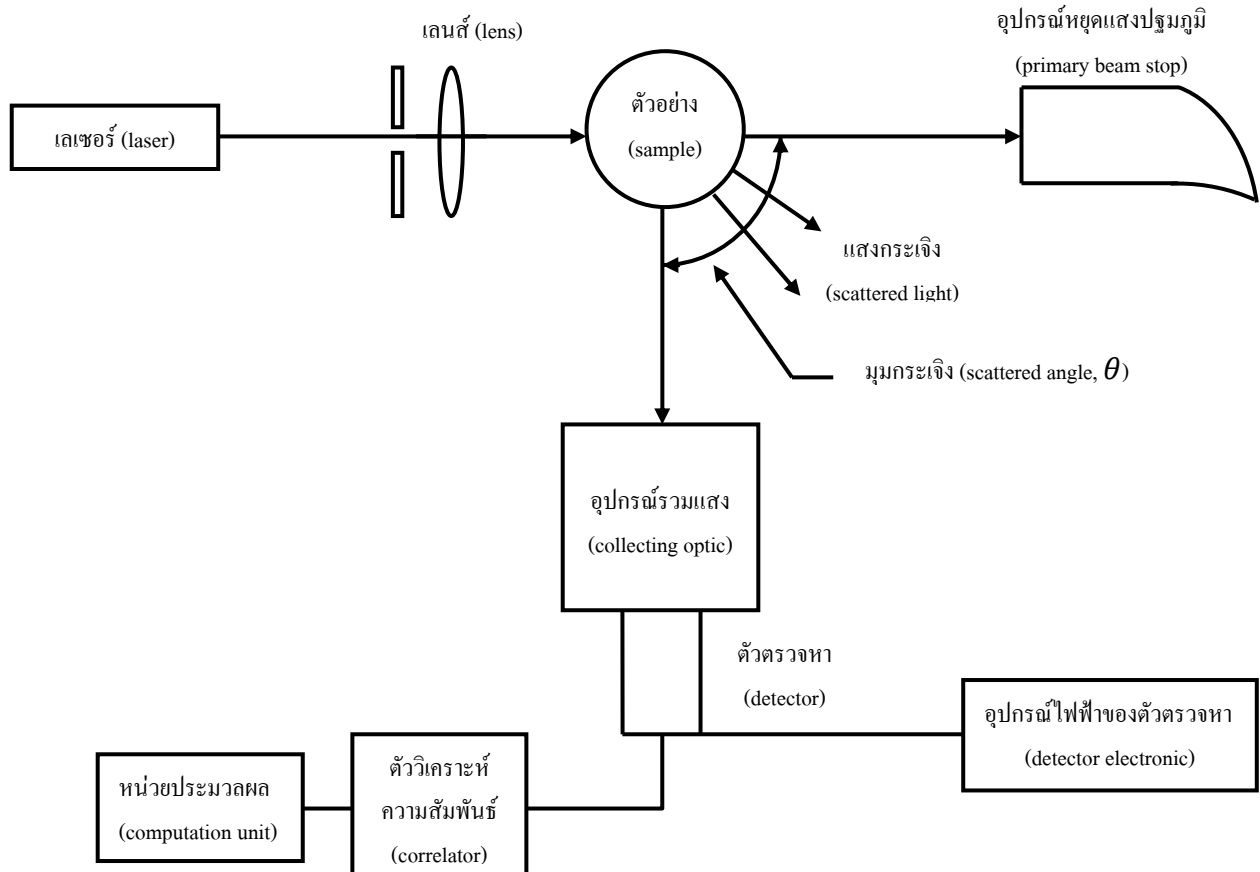
ข้อมูลฟังก์ชันสหสัมพันธ์วิเคราะห์โดยใช้วิธีคัมมูลแลนต์ (cumulant method) เพื่อหาค่าความเข้มถ่วงน้ำหนักเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค \bar{x}_{DLS} และค่า PI

หมายเหตุ ในทางปฏิบัติค่า PI ที่คำนวณได้จาก การวิเคราะห์ตามวิธีคัมมูลแลนต์อาจแตกต่างจากค่าที่ได้จากการคำนวณจากสมการ (2)

6. องค์ประกอบทั่วไปของเครื่อง DLS

องค์ประกอบทั่วไปของเครื่องที่ใช้ในห้องปฏิบัติการมีดังนี้ (ดูรูปที่ 2)

- 6.1 เลเซอร์สีเดียว (monochromatic laser) ทำหน้าที่ให้แสงที่โพลาไรซ์กับสนามไฟฟ้า ซึ่งตั้งฉากกับระนาบที่เกิดจากรังสีจากแหล่งกำเนิดแสง และรังสีที่ตรวจหาได้ (โพลาไรซ์แนวตั้ง) เลเซอร์ที่ใช้ได้แก่ ฮีเลียม-นีออน เลเซอร์ อาร์กอนเลเซอร์ โซลิดสเตตเลเซอร์ ไดโอดเปล่งโซลิดสเตตเลเซอร์ และไดโอดเลเซอร์
- 6.2 องค์ประกอบทางแสง (optical component) ประกอบด้วย เลนส์ และอุปกรณ์รวมแสงจากแหล่งกำเนิดเพื่อทำให้เกิดปริมาตรการกระเจิงของแสง และส่งไปยังตัวตรวจหาแสงกระเจิง นิยมใช้เส้นใยนำแสงในระบบตรวจหา และนำส่งแสง
- 6.3 ช่องใส่ตัวอย่างทดสอบ (test sample holder) ต้องวัด และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงเกณฑ์ความคลาดเคลื่อน ± 0.3 °C
- 6.4 ตัวตรวจหาโฟตอน (photon detector) นิยมใช้ตัวตรวจหาแสงทวีคูณ และไดโอดเปล่งแสงแบบถล่ม (avalanche photodiode) หรือไดโอดเปล่งแสง ในการตรวจจับโฟตอนซึ่งเป็นสัดส่วนกับความเข้มของแสงกระเจิง
- 6.5 หน่วยประมวลผล ประมวลผลสัญญาณความเข้มที่สัมพันธ์กับเวลา แล้วแสดงผลสหสัมพันธ์อัตโนมัติ (autocorrelation) สหสัมพันธ์ไขว้ (cross-correlation) หรือสเปกตรัมของกำลังของสัญญาณ
- 6.6 คอมพิวเตอร์ ประมวลผลสัญญาณเพื่อคำนวณขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาค บางครั้งทำหน้าที่เป็นหน่วยประมวลผลด้วย



รูปที่ 2 องค์ประกอบทั่วไปของเครื่อง DLS

(ข้อ 6.)

7. ขั้นตอนเบื้องต้น

7.1 สถานที่ตั้งเครื่อง DLS

วางเครื่อง DLS บนพื้นที่ได้ระนาบ ในสภาพแวดล้อมที่สะอาด ไม่มีสัญญาณรบกวนทางไฟฟ้า แรงสั่นสะเทือน และแสงแดดกระทบโดยตรง

คำเตือน เครื่อง DLS ประกอบด้วยเลเซอร์พลังงานต่ำหรือปานกลางซึ่งทำให้ตาบอดถาวรได้ ไม่ควรมอง เลเซอร์ในแนวลำแสงหรือแสงสะท้อน ตรวจสอบให้แน่ใจว่าไม่มีชิ้นงานที่มีผิวสะท้อนอยู่ใน แนวลำแสงก่อนเปิดเลเซอร์ จัดให้มีข้อบังคับเรื่องความปลอดภัยจากการใช้แสงเลเซอร์ในบริเวณ ที่ทำงาน

7.2 การเตรียมตัวอย่างทดสอบ

ตัวอย่างทดสอบประกอบด้วยอนุภาคที่กระจายตัวในของเหลวได้ดี โดยของเหลวต้องมีสมบัติดังนี้

- ก. ไม่ละลายอนุภาค หรือทำให้อนุภาคบวม หรือหดตัว หรือรวมตัวกัน
- ข. ใส และไม่ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่ใช้
- ค. ผ่านการกรองตาม ISO 13321
- ง. มีค่าดัชนีหักเหของของเหลวต่างจากของอนุภาค
- จ. ค่าดัชนีหักเหและค่าความหนืดมีค่าความคลาดเคลื่อนไม่เกิน $\pm 0.5\%$ จากค่าที่แท้จริง
- ฉ. ให้สัญญาณความเข้มต่ำเมื่อตรวจสอบการปนเปื้อนของเครื่องมือ
- ช. สอดคล้องกับข้อแนะนำของเครื่องมือในเรื่องการตรวจสอบการกระเจิงแสงพื้นหลัง

8. ขั้นตอนการวัด

เครื่อง DLS ต้องติดตั้งอย่างถูกต้อง และผู้วัดต้องชำนาญในการใช้เครื่อง DLS และต้องเข้าใจคู่มือการใช้งานเป็นอย่างดี ขั้นตอนการวัดให้ดำเนินการดังนี้

- 8.1 เปิดเครื่อง DLS ไว้ประมาณ 15 min ถึง 30 min เพื่อให้ความเข้มของเลเซอร์และอุณหภูมิบริเวณช่องใส่ตัวอย่างเสถียร
- 8.2 ตรวจสอบการกระเจิงแสงพื้นหลังจากตัวกลางทำกระจาย โดยต้องมีค่าอยู่ในช่วงที่เครื่อง DLS ตรวจวัดได้ และบันทึกค่าเฉลี่ยของความเข้มของแสงกระเจิง
- 8.3 นำตัวอย่างทดสอบที่ได้จากข้อ 7.2 ใส่ในช่องใส่ตัวอย่างทดสอบ ที่ให้อุณหภูมิระหว่างตัวอย่างทดสอบกับช่องใส่ตัวอย่างทดสอบสมดุล และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงเกณฑ์ความคลาดเคลื่อน $\pm 0.3^\circ\text{C}$

หมายเหตุ 1. ค่าความไม่แน่นอนของขนาดอนุภาคที่กระจายตัวในน้ำที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 2% ต่อองศาเซลเซียส หากอุณหภูมิของตัวอย่างทดสอบและช่องใส่ตัวอย่างทดสอบไม่สมดุลกัน

2. ควรตรวจสอบให้แน่ใจว่าไม่มีฟองอากาศในตัวอย่างทดสอบ
- 8.4 บันทึกรายละเอียดของตัวอย่างทดสอบ ได้แก่
 - เวลาที่ทำการวัด ณ สถานที่จริง และระยะเวลาที่ใช้ในการวัด
 - อุณหภูมิ
 - ดัชนีหักเหแสงของตัวกลาง
 - ความหนืดของตัวกลาง ความเข้มข้นของอนุภาค และ/หรือ รายละเอียดการเจือจางตัวอย่างทดสอบ
 - ความยาวคลื่นของเลเซอร์ และมุมกระเจิง
- 8.5 ตรวจสอบความเข้มของแสงกระเจิงเฉลี่ยของตัวอย่างทดสอบ ต้องมีค่าสูงกว่าความเข้มเฉลี่ยของแสงกระเจิงของตัวกลาง ให้วัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง และบันทึกผล

- 8.6 บันทึกค่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค (\bar{x}_{DLS}) และค่า PI
- 8.7 ตรวจสอบหลังการวัดว่าไม่มีการตกตะกอนอย่างมีนัยสำคัญเกิดขึ้นกับตัวอย่างทดสอบ ในกรณีที่พบการตกตะกอนแสดงว่าตัวอย่างทดสอบอาจเกิดการเกาะแน่นแล้วตกตะกอน หรือวัสดุที่ใช้ไม่เหมาะสมกับการวัดด้วยเทคนิค DLS

9. คุณสมบัติของระบบ

- 9.1 ตรวจสอบสมรรถนะของเครื่อง DLS โดยใช้วัสดุอ้างอิงที่ได้รับการรับรอง (certified reference material) หลังจากทำการติดตั้งเครื่องแล้วเสร็จ และทำซ้ำเป็นประจำตามช่วงเวลาที่กำหนด
- 9.2 ในกรณีที่ผลการวัดไม่เป็นไปตามคุณสมบัติของเครื่อง DLS แสดงว่าการกระจายตัวของอนุภาคมีปัญหา ซึ่งอาจเกิดจากการเตรียมตัวอย่างทดสอบตามข้อ 7.2 หรือจากเครื่อง DLS
- 9.3 อนุภาคพอลิสไตรีนที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 100 nm ใช้ในการตรวจสอบสมรรถนะของเครื่อง DLS ได้ โดยผลการวัดต้องมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยคลาดเคลื่อนได้ไม่เกิน $\pm 2\%$ ของค่าอ้างอิง ความทวนซ้ำได้ต้องน้อยกว่า 2% และค่า PI ไม่เกิน 0.1

10. ความทวนซ้ำได้

- 10.1 อนุภาคที่มีการกระจายตัวแตกต่างจากคุณสมบัติในข้อ 9. ความทวนซ้ำได้ของขนาดอนุภาคเฉลี่ยต้องน้อยกว่า 5% การทวนซ้ำต้องทำอย่างน้อย 3 ครั้ง ในกรณีที่ทำได้ควรทวนซ้ำ 6 ครั้ง

11. รายงานผลการทดสอบ

รายงานผลการทดสอบควรประกอบด้วยข้อมูลต่อไปนี้

- 11.1 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากผลการวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 11.2 ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า PI ที่ได้จากการวัดซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง
- 11.3 ในกรณีที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และค่า PI แปรผันตามความเข้มข้น ต้องรายงานค่าที่ได้จากการประมาณค่าที่ความเข้มข้นเจือจางที่สุด หรือจากผลการวัดที่ความเข้มข้นต่ำที่สุด
- 11.4 ข้อมูลทั้งหมดที่จำเป็นในการระบุตัวอย่างทดสอบ รวมถึงรูปร่างและความเป็นเนื้อเดียวกันของอนุภาค
- 11.5 วิธีการสุ่มตัวอย่าง (ถ้าทราบ)
- 11.6 วิธีการทดสอบ รวมถึงเอกสารและมาตรฐานที่ใช้อ้างอิง
- 11.7 ประเภทและหมายเลขเครื่องมือ

มอก. 2691 เล่ม 6-2558

11.8 สภาวะในการกระจายตัว

- 11.8.1 ของเหลวที่ใช้ในการกระจายตัวและขั้นตอนการเตรียม
- 11.8.2 ความเข้มข้นของอนุภาค และ/หรือ รายละเอียดการเจือจางตัวอย่างทดสอบ
- 11.8.3 ชนิดและความเข้มข้นของสารช่วยในการกระจายตัว
- 11.8.4 ขั้นตอนการทำให้กระจาย
- 11.8.5 สภาวะโซนิเคชัน : ความถี่ กำลังไฟฟ้าที่ใช้ และระยะเวลาที่ใช้ (ถ้าจำเป็น)

11.9 สภาวะการวัด

- 11.9.1 ความเข้มข้นที่ใช้วัด
- 11.9.2 ความหนืด และดัชนีหักเหของของเหลวที่ใช้ในการกระจายตัว
- 11.9.3 อุณหภูมิของตัวอย่างทดสอบ

11.10 การระบุผู้วิเคราะห์

- 11.10.1 ชื่อและสถานที่ตั้งของห้องปฏิบัติการ
- 11.10.2 ชื่อหรือชื่อย่อของผู้ทำการวัด
- 11.10.3 วัน เดือน ปี ที่ทำการวัด

11.11 ข้อมูลอื่น ๆ ที่ไม่ได้ระบุในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ ที่มีอิทธิพลต่อผลการวัด

ภาคผนวก ก.

(ข้อแนะนำ)

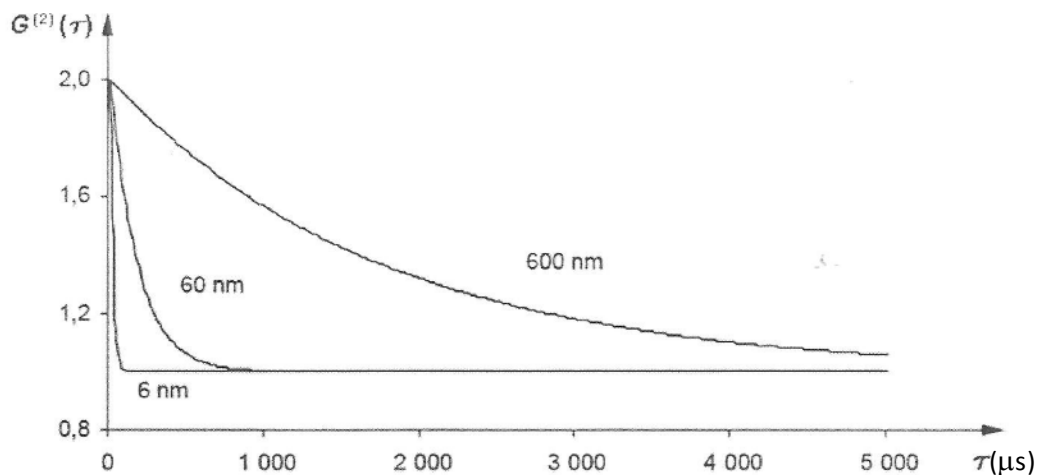
ฟังก์ชันสหสัมพันธ์และการวิเคราะห์ความถี่

(ข้อ 4.2.4 และข้อ 5.)

ก.1 การวิเคราะห์ฟังก์ชันสหสัมพันธ์

ก.1.1 สหสัมพันธ์แบบอัตโนมัติ

เมื่อฉายแสงเลเซอร์ไปยังตัวอย่างทดสอบภายในเซลล์ที่มีปริมาตรขนาดเล็ก และวัดแสงที่กระเจิงจากอนุภาคในตัวอย่างทดสอบด้วยตัวตรวจหาแสงที่ตัวตรวจหาที่เวลาหนึ่งเป็นผลรวมของแสงกระเจิงที่ส่งจากอนุภาคทั้งหมดภายในปริมาตรที่ส่องสว่างในทิศทางของตัวตรวจหาความเข้มของแสงกระเจิงสัมพันธ์กับเวลาหนึ่งตามรูปที่ ก.1



คำอธิบาย

 $G^{(2)}(\tau)$ คือ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ความเข้ม หน่วยเป็น 1 τ คือ เวลาสหสัมพันธ์ หน่วยเป็น ไมโครวินาที

รูปที่ ก.1 ฟังก์ชันสหสัมพันธ์อัตโนมัติ (แบบปกติ)

(ข้อ ก.1.1)

ก.1.2 สหสัมพันธ์แบบไขว้

เมื่อฉายแสงเลเซอร์สีแดง 2 ลำ ที่มีจุดโฟกัสในตัวอย่างทดสอบ แสงทั้ง 2 ลำ เกิดการตัดกันภายในตัวอย่างทดสอบโดยปริมาตรที่วัดคือบริเวณที่แสงทั้ง 2 ลำ ตัดกัน ตัวตรวจหา 2 ตัว ตรวจหาแสงที่กระเจิงโดยอนุภาค ดังนั้นจึงถือได้ว่าเป็นการวัดการกระเจิงของแสงที่อิสระต่อกัน 2 การวัดที่ปริมาตร

เดียวกัน ซึ่งเป็นการลดอิทธิพลจากการกระเจิงแบบทวีคูณ (คูภาคผนวก ข.) ผลการวัดฟังก์ชันสหสัมพันธ์มีลักษณะคล้ายฟังก์ชันสหสัมพันธ์อัตโนมัติในรูปที่ ก.1

ก.1.3 การวิเคราะห์ข้อมูล

ก.1.3.1 การวิเคราะห์ฟังก์ชัน

การวิเคราะห์ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ $G^{(2)}(\tau)$ ทั้งแบบอัตโนมัติและแบบไขว้ใช้กับความแปรปรวนเชิงสถิติของความเข้มแสงกระเจิง โดยกำหนดให้

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_{SA}(t)I_{SB}(t + \tau) \rangle \quad (ก.1)$$

เมื่อ $I_{SA}(t)$ คือ ความเข้มแสงกระเจิงจากลำแสง A ณ เวลา t

$I_{SB}(t + \tau)$ คือ ความเข้มแสงกระเจิงจากลำแสง B ณ เวลา $t + \tau$

วงเล็บมุมระบุถึงผลเฉลี่ยของปริมาณทั้งหมด ในกรณีที่ใช้ตัวตรวจหาตัวเดียว ความเข้มแสง $I_{SA}(t)$ และ $I_{SB}(t)$ มีค่าเท่ากัน และฟังก์ชันความเข้มสหสัมพันธ์แบบอัตโนมัติ หาได้จากสมการ (ก.2)

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_S(t)I_S(t + \tau) \rangle \quad (ก.2)$$

เมื่อ $I_S(t)$ คือ ความเข้มแสงกระเจิง ณ เวลา t

$I_S(t + \tau)$ คือ ความเข้มแสงกระเจิง ณ เวลา $t + \tau$

ฟังก์ชันความเข้มแสงกระเจิงสหสัมพันธ์ของการวัดแบบโฮโมคายน์สัมพันธ์กับฟังก์ชันสนามไฟฟ้าสหสัมพันธ์ $g^{(1)}(\tau)$ ตามสมการ (ก.3)

$$G^{(2)}(\tau) = A [1 + B |g^{(1)}(\tau)|^2] \quad (ก.3)$$

เมื่อ A คือ ค่าตัวประกอบในการทำให้เป็นปกติ

B คือ ค่าตัวประกอบเครื่อง DLS

ตัวอย่างที่มีการกระจายตัวฟังก์ชัน $g^{(1)}(\tau)$ สัมพันธ์กับฟังก์ชันการกระจายตัวมาตรฐานของอัตราการเสื่อม $C(\Gamma)$ ตามสมการ (ก.4)

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty C(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (ก.4)$$

โดย $\int_0^\infty C(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (ก.5)$

อัตราการเสื่อม (Γ) สัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบเคลื่อนที่ของอนุภาคทรงกลมตามสมการ (ก.6)

$$\Gamma = Dq^2 \quad (ก.6)$$

เมื่อ D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่
 q คือ มอดูลัสของเวกเตอร์การกระเจิง ตามสมการ (ก.7)

$$q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda_0 \quad (\text{ก.7})$$

เมื่อ n คือ ดัชนีหักเหในตัวกลางทำกระจาย
 λ_0 คือ ความยาวคลื่นของแสงเลเซอร์ในสุญญากาศ

ขนาดอนุภาค (x) คำนวณได้โดยการเปลี่ยนรูปสมการสโตกส์-ไอน์สไตน์เป็นสมการ (ก.8) โดยตั้งอยู่บนสมมุติฐานว่าตัวอย่างทดสอบประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมที่ไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน

$$x = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (\text{ก.8})$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงตัวของโบลต์ซมันน์
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์
 η คือ ความหนืดของตัวกลางทำกระจาย
 D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่

ก.1.3.2 วิธีคัมมูแลนต์

ฟังก์ชันความเข้มแสงสหสัมพันธ์มีการกระจายอยู่รอบค่าอัตราการเสื่อมถ่วงน้ำหนักเฉลี่ยตามความเข้ม $\bar{\Gamma}$ ในรูปพหุนาม ซึ่งในทางปฏิบัติไม่คิดเทอมที่ยกกำลังตั้งแต่ 3 เป็นต้นไป เนื่องจากมีอิทธิพลน้อย

$$G^{(2)}(\tau) \approx A[1 + B \exp(-2\bar{\Gamma}\tau + \mu_2\tau^2)] \quad (\text{ก.9})$$

เมื่อ
$$\mu_2 = (\overline{\Gamma^2} - \bar{\Gamma}^2)^2$$

ค่าคัมมูแลนต์ที่คำนวณได้สัมพันธ์กับการกระจายของขนาดอนุภาคถ่วงน้ำหนักตามความเข้ม ขนาดอนุภาคเฉลี่ย \bar{x}_{DLS} คำนวณได้จากสมการ (ก.6) ถึง (ก.8) โดยใช้ค่าอัตราการเสื่อมถ่วงน้ำหนักเฉลี่ยตามความเข้ม ($\bar{\Gamma}$)

ค่า PI คำนวณได้จากสมการ (ก.10) โดยค่า PI ที่คำนวณได้จากวิธีคัมมูแลนต์อาจแตกต่างจากค่าที่ได้จากสมการ (2)

$$PI = \frac{2\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} \quad (\text{ก.10})$$

เมื่อ μ_2 คือ ค่าสะสมอันดับสองของการกระจายของขนาดถ่วงน้ำหนักตามความเข้ม
 $\bar{\Gamma}$ คือ อัตราการเสื่อมถ่วงน้ำหนักเฉลี่ยตามความเข้ม

ก.1.3.3 การแปลงลาปลาซ (Laplace inversion) สำหรับการกระจายของขนาดอนุภาค

ใช้สมการ (ก.4) ในการคำนวณค่าการกระจายของอัตราการเสื่อมสลาย $C(I)$ โดยอัตราการเสื่อมสลายสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคตามสมการ (ก.6) ถึง (ก.8) การแก้สมการไม่เชิงเส้น (non-linear equation) ประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

- (1) แปลงสมการ (ก.4) ให้เป็นเชิงเส้นโดยกำหนดช่วงขนาดอนุภาค แล้วแปลงเป็นค่าขนาดอนุภาค $\{x_i, i=1 \dots N\}$
- (2) คำนวณสัดส่วนสมนัยอนุภาคถ่วงน้ำหนักตามความเข้ม $\{\Delta Q_{int,i}, i=1 \dots N\}$
- (3) รายงานค่า $\Delta Q_{int,i}$ ตามขนาดอนุภาค x_i และที่สมนัยกับอนุภาคถ่วงน้ำหนักตามความเข้มชั้น $\Delta Q_{int,i} : \{\Delta Q_{int,i}, i=1 \dots N\}$

การกระจายตัวตามปริมาตรหรือจำนวนคำนวณได้หากทราบค่าดัชนีหักเหของแสงของอนุภาคและตัวกลาง

ก.2 การวิเคราะห์ความถี่

ระบบที่อนุภาคมีขนาดเท่ากัน (monodisperse system) สเปกตรัมกำลัง $P(\omega)$ การตรวจหาแบบโฮโมไดรย์อธิบายตามสมการ (ก.11) และการตรวจหาแบบเฮเทอโรไดรย์อธิบายตามสมการ (ก.12)

$$P(\omega) = \langle I_s \rangle^2 \frac{2\Gamma}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} \tag{ก.11}$$

$$P(\omega) = I_0 \langle I_s \rangle \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \tag{ก.12}$$

เมื่อ I_0 คือ ความเข้มแสงตกกระทบบ

I_s คือ ความเข้มของการกระเจิงของแสง อัตราการนับ กระแสแสง

Γ คือ อัตราการเสื่อมและลักษณะเฉพาะของความถี่

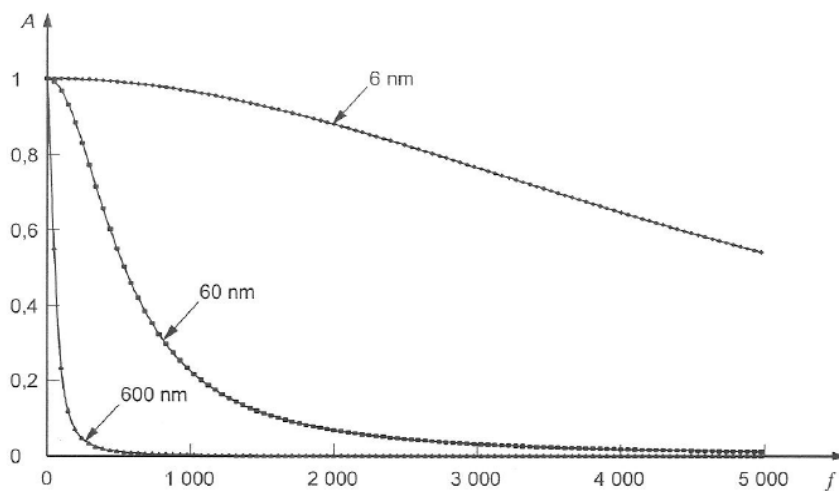
ω คือ ความถี่เชิงมุม

เห็นได้ว่าลักษณะเฉพาะของความถี่ (Γ) สัมพันธ์กับขนาดอนุภาค (\bar{x}_{DLS}) ตามสมการ (ก.6) ถึง สมการ (ก.8)

ในระบบการวัดแบบโฮโมไดรย์ ขนาดของสเปกตรัมกำลังแปรผันกับค่าความถี่ของแสงกระเจิงกำลังสอง ซึ่งเป็นสัดส่วนกับความเข้มชั้นของตัวอย่างทดสอบ ระบบการวัดแบบนี้ตั้งอยู่บนสมมุติฐานว่าไม่มีแสงปฐมภูมิปนอยู่กับแสงกระเจิง คือ $I_0 \ll \langle I_s \rangle$ เพื่อเป็นการรับประกันว่าระบบการวัดเป็นแบบโฮโมไดรย์โดยปราศจากส่วนผสมของเฮเทอโรไดรย์

การวัดแบบเฮเทอโรไดน์ อาศัยการผสมกันระหว่างแสงปฐมภูมิกับแสงกระเจิง ดังนั้นสเปกตรัมกำลังของการวัดแบบเฮเทอโรไดน์จึงมีส่วนประกอบจากการวัดแบบโฮโมไดน์อยู่ด้วยเสมอ ดังนั้นในการจัดการสเปกตรัมกำลังเสมือนเป็นการวัดแบบเฮเทอโรไดน์อย่างเดียว ต้องทำให้สัญญาณจากการวัดแบบโฮโมไดน์มีอยู่น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับสัญญาณจากการวัดแบบเฮเทอโรไดน์ คือ $I_0 \gg \langle I_s \rangle$ สำหรับตัวอย่างทดสอบที่มีความเข้มข้นสูงควรทำการวัดค่าความเข้มของแสงกระเจิงเพื่อให้มั่นใจว่า $I_0 \gg \langle I_s \rangle$ การผสมของโหมดการวัดเป็นการรวมสเปกตรัมกำลังของความถี่ในโหมดเฮเทอโรไดน์ (Γ) และความถี่ในโหมดโฮโมไดน์ (2Γ)

สเปกตรัมกำลังเป็นฟังก์ชันแบบลอเรนเซียน (Lorentzian function) ดังแสดงในสมการ (ก.11) และ (ก.12) ลักษณะเฉพาะของความถี่แปรผกผันกับขนาดอนุภาค รูปที่ ก.2 แสดงสเปกตรัมกำลังของอนุภาคขนาดต่าง ๆ ในการวัดแบบเฮเทอโรไดน์ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์แบบผกผันของลักษณะเฉพาะของความถี่กับขนาดอนุภาค



คำอธิบาย

A คือ แอมพลิจูด หน่วยเป็นเมตร

F คือ ความถี่ หน่วยเป็นเฮิรตซ์

รูปที่ ก.2 สเปกตรัมกำลังของการวัดแบบเฮเทอโรไดน์ (มาตรฐาน)

(ข้อ ก.2)

ระบบที่อนุภาคมีขนาดไม่เท่ากัน (polydisperse system) สเปกตรัมกำลังมาตรฐานสัมพันธ์กับลักษณะการกระจายตัวของลักษณะเฉพาะของความถี่ หรือส่วนกลับของความถี่ตามสมการ (ก.13) สำหรับแบบโฮโมไดน์ และสมการ (ก.14) สำหรับแบบเฮเทอโรไดน์

$$P_1(\omega) = \int_0^\infty C(\Gamma) \frac{2\Gamma}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} d\Gamma \quad (\text{ก.13})$$

$$P_1(\omega) = \int_0^\infty C(\Gamma) \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} d\Gamma \quad (\text{ก.14})$$

สมการ (ก.13) และ (ก.14) ใช้คำนวณการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในลักษณะเดียวกับการวิเคราะห์ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ คือ กำหนดชุดขนาดอนุภาค $\{x_i, i=1\dots N\}$ แล้วคำนวณปริมาณอนุภาคถ่วงน้ำหนักตามขนาดอนุภาค $\{\Delta Q_{\text{int},i}, i=1\dots N\}$

การกระจายตัวตามปริมาตรหรือจำนวนคำนวณได้หากทราบค่าดัชนีหักเหของแสงของอนุภาคและตัวกลาง

ภาคผนวก ข.

(ข้อแนะนำ)

ผลกระทบของความเข้มข้นต่อการวัดขนาด

(ข้อ ก.1.2)

ข.1 ทั่วไป

เทคนิค DLS ใช้หลักการตรวจหาการเคลื่อนที่แบบสุ่ม (การเคลื่อนที่แบบบราวน์) เทคนิคนี้วัดสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สัมพันธ์กับขนาดอนุภาคด้วยสมการสโตกส์-ไอน์สไตน์ได้เฉพาะอนุภาคทรงกลมที่กระจายตัวในของเหลวที่ความเข้มข้นต่ำเท่านั้น ในกรณีที่อนุภาคมีความเข้มข้นสูงขึ้นนั้น มีข้อจำกัดหลายประการ ปัญหาหลักเกิดจากการกระเจิงแบบทวิคูณทั้งจากการแพร่ของกลุ่มอนุภาค การแพร่ของอนุภาค และปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค

ข.2 ข้อจำกัดเนื่องจากการกระเจิงแบบทวิคูณ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DLS อยู่บนสมมุติฐานว่าการวัดสามารถตรวจหาได้เฉพาะแสงกระเจิงเดี่ยวเท่านั้น เมื่อตัวอย่างมีความเข้มข้นสูงขึ้น ความน่าจะเป็นที่จะเกิดการกระเจิงซ้ำอันเนื่องมาจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคที่อยู่ในแนวแสงมีมากขึ้น ฟังก์ชันสหสัมพันธ์การทดลอง (experimental correlation function) หรือสเปกตรัมนั้นไม่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (ก.4) และสมการ (ก.13) หรือสมการ (ก.14)

การลดผลกระทบของการกระเจิงแบบทวิคูณมีหลายวิธี ดังนี้

- (1) ใช้ระบบออปติกเพื่อลดระยะทางที่แสงเดินทางผ่านตัวอย่างทดสอบ เช่น ใช้ออปติกที่ทำให้เกิดการกระเจิงกลับของแสง (backscatter) ออปติกชนิดแสงกระเจิงกลับช่วยให้ระยะทางที่แสงเดินทางสั้นลงสำหรับตัวอย่างทดสอบที่แสงที่มีระยะทางเดินแสงยาว อาจไม่ต้องคำนึงถึงการกระเจิงแสงแบบทวิคูณในระยะทางเดินแสงสั้นได้ นอกจากนี้สามารถเปลี่ยนตำแหน่งการวัดโดยเลื่อนตำแหน่งช่องใส่ตัวอย่างทดสอบ วิธีนี้ทำให้ปริมาตรที่วัดอยู่ใกล้กับผนังเซลล์สำหรับตัวอย่างทดสอบที่มีความเข้มข้นสูงได้ หรือทำการเพิ่มความเข้มแสงของแสงตกกระทบที่บริเวณรอยต่อระหว่างตัวอย่างทดสอบกับหน้าต่างก่อนถึงตัวอย่างทดสอบ ในกรณีนี้ปริมาตรที่วัดอยู่บริเวณรอยต่อและใช้ระยะทางเพียงเล็กน้อยให้แสงเดินทางเข้าและกระเจิงกลับเข้าอุปกรณ์ตรวจหา
- (2) ใช้สหสัมพันธ์แบบไขว้ ในข้อ ก.1.2 โดยวัดแสงกระเจิง 2 แนวใน 3 มิติ พร้อม ๆ กัน โดยแสงกระเจิงทั้ง 2 แนวนี้ต้องมีเวกเตอร์การกระเจิงและปริมาตรการกระเจิงเหมือนกัน แต่มีเวกเตอร์ของคลื่นที่ไม่บรรจบ (coincident) กัน แสงเลเซอร์ทั้ง 2 ลำนี้ทำให้เกิดรูปแบบสเปกเกิล (speckle pattern) 2 แบบบนฉากรับแสงที่เหมือนกัน สัญญาณจากตัวตรวจหา 2 ตัวที่วางอยู่ในตำแหน่งที่เกิดสเปกเกิลเท่ากันมีสหสัมพันธ์กัน อย่างไรก็ตามสหสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นมักไม่สมบูรณ์เนื่องจากตัวตรวจหาสามารถเห็นแสงที่เกิดจากการกระเจิงอื่นด้วย และการกระเจิงแบบทวิคูณของแสงเลเซอร์นั้นไม่สหสัมพันธ์กัน ปัจจัยที่

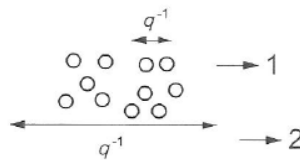
ส่งผลให้เกิดการกระเจิงแบบทวีคูณนี้ไม่ส่งผลต่อสัญญาณที่สัมพันธ์กับเวลา แต่ไปเพิ่มสัญญาณพื้นหลัง ซึ่งในทางทฤษฎีวิธีนี้สามารถกำจัดการกระเจิงแสงแบบทวีคูณได้ แต่ในทางปฏิบัติ วิธีนี้ทำได้เพียงช่วยลดผลกระทบจากการกระเจิงแสงแบบทวีคูณเท่านั้น ค่าความเข้มข้นสูงสุดของวัสดุที่นำมาวัดต้องให้แสงกระเจิง แสงที่เครื่องยังสามารถตรวจหาได้ เช่นเดียวกับการกระเจิงกลับของแสง หากต้องการวัดตัวอย่างที่ความเข้มข้นสูงขึ้นต้องปรับลดระยะทางเดินแสงลง

ข.3 ข้อจำกัดเนื่องจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค

ทฤษฎี DLS สันนิษฐานว่าอนุภาคแขวนลอยทำปฏิสัมพันธ์เฉพาะกับโมเลกุลของตัวกลาง เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นระยะห่างระหว่างอนุภาคจะลดลงส่งผลให้ปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น

ตัวอย่างทดสอบที่เข้มข้น เทคนิค DLS สามารถตรวจหาการแพร่ของกลุ่มอนุภาคแทนที่การตรวจหาการแพร่ของอนุภาคเดี่ยว ทั้งนี้ความละเอียดในการแยกค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ทั้ง 2 ชนิด ขึ้นกับขนาดอนุภาค ความเข้มข้น มุมกระเจิง และความยาวคลื่นแสงเลเซอร์ สัดส่วนของระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาคกับส่วนกลับของเวกเตอร์การกระเจิง คำนวณได้ดังนี้

- (1) กรณีที่ $q^{-1} < h/2\pi$ การแพร่ของอนุภาคสามารถตรวจหาด้วยเทคนิค DLS ได้
- (2) กรณีที่ $q^{-1} > h/2\pi$ การแพร่ของกลุ่มอนุภาค



รูปที่ ข.1 ผลกระทบของระยะห่างระหว่างอนุภาคกับเวกเตอร์การกระเจิงเนื่องจากการแพร่ของกลุ่มอนุภาค (1) และกลุ่มอนุภาค (2)

(ข้อ ข.3)

ทั้ง 2 กรณีอธิบายได้ด้วยสัมประสิทธิ์การแพร่ด้วยตัวเอง (D_s) และสัมประสิทธิ์การแพร่แบบกลุ่ม (D_c) ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ทั้ง 2 แบบ ล้วนแปรผันกับความเข้มข้นในรูปแบบที่ไม่เหมือนกัน

เมื่อวัดตัวอย่างที่มีอนุภาคขนาดค่อนข้างใหญ่กระจายตัวที่เจือจาง ส่วนกลับของมอดูลัสของเวกเตอร์การกระเจิง (q^{-1}) ตามสมการที่ ก.7 มีค่าน้อยกว่าระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาค

$$\frac{h}{2\pi} = \frac{x}{2(6\pi^2\varphi)^{1/3}} \quad (\text{ข.1})$$

เมื่อ h คือ ระยะทางเฉลี่ยระหว่างอนุภาค

x คือ ขนาดอนุภาค

φ คือ สัดส่วนปริมาตรที่สนใจ

ดังนั้น สามารถตรวจพบสัมประสิทธิ์การแพร่ด้วยตัวเองของอนุภาคแต่ละอนุภาคได้ แต่เมื่ออนุภาคมีความเข้มข้นสูงขึ้นหรืออนุภาคมีขนาดเล็กลง ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างอนุภาคจะมีค่าน้อยกว่าเวกเตอร์การกระเจิง และตรวจพบสัมประสิทธิ์การแพร่แบบกลุ่มแทนสัมประสิทธิ์การแพร่ด้วยตัวเอง

ขนาดอนุภาคที่คำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยใช้สมการสโตกส์-ไอสไตน์ จึงมีโอกาสมีค่าสูงหรือต่ำ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอนุภาคที่ทดสอบ ซึ่งการใช้สมการสโตกส์-ไอสไตน์ ข้างต้นเป็นการคำนวณสัมประสิทธิ์การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่เป็นทรงกลมเท่านั้น สำหรับอนุภาคที่ไม่สมมาตร ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่วัดได้เป็นผลรวมของค่าสัมประสิทธิ์การเคลื่อนที่และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่การหมุน

ปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการแพร่ของอนุภาคที่ทำการทดสอบ ซึ่งปฏิสัมพันธ์มีด้วยกันหลายรูปแบบตั้งแต่แรงดันน้ำไหล แรงผลักรากไฟฟ้าสถิต ไปจนถึงแรงดึงดูดอย่างแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งปฏิสัมพันธ์ต่าง ๆ เหล่านี้เกิดพร้อมกันได้ ดังนั้นผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จึงไม่ใช่สมบัติของอนุภาค แต่เป็นสมบัติของอนุภาคทั้งหมดที่แขวนลอยอยู่ในตัวกลาง

ข.4 การวัดตัวอย่างแขวนลอยความเข้มข้นสูง

ในกรณีที่ไม่ทราบรายละเอียดของตัวอย่าง จึงคาดคะเนความเข้มข้นไม่ได้ ทำให้เกิดข้อจำกัดที่กล่าวไว้ข้างต้นซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาคปรากฏ ดังนั้นควรวัดค่าที่หลายความเข้มข้น กรณีวัดค่าที่ความเข้มข้นสูงขึ้น การกระเจิงแสงแบบทวิคูณ ปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาค รวมถึงผลกระทบอื่น เช่นความไม่เป็นทรงกลมของอนุภาค อาจส่งผลต่อขนาดที่วัดได้ ในกรณีนี้จึงต้องวัดค่าความเข้มข้นหลายจุดจนถึงค่าศูนย์เพื่อใช้ประเมินค่านอกช่วง เพื่อให้ได้ผลการวัดที่ไม่เอนเอียง ในระบบควบคุมคุณภาพควรรหาค่าความเข้มข้นสูงสุดที่วัดได้ของแต่ละวัสดุ ซึ่งหมายถึงกระบวนการตรวจสอบความใช้ได้ของการทดสอบด้วยเครื่องมืออื่น ๆ และควรระมัดระวังในการเจือจางตัวอย่าง ขนาดอนุภาคอาจเปลี่ยนแปลงจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวอย่าง อย่างไรก็ตามสามารถใช้สมการสโตกส์-ไอสไตน์คำนวณขนาดอนุภาคที่ความเข้มข้นเฉพาะเพื่อใช้ในการควบคุมคุณภาพแม้ว่าขนาดอนุภาคอาจมีค่าไม่เท่ากับขนาดอนุภาคปรากฏในตัวอย่างที่เจือจางความเข้มข้นตามที่แนะนำใน ISO 13321