

Комбинированная методика рассеяния света для исследования параметров коллоидов

Е.А. Савченко¹, Э.К. Непомнящая¹, Е.Н. Величко¹

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая 29, Санкт-Петербург, Россия, 195251

Аннотация. Определение параметров коллоидных частиц является важным вопросом в различных областях науки и техники. Целью данной работы является исследование физических и динамических параметров коллоидных частиц в жидкости. В данной работе предлагается новая комбинированная методика на основе методов светорассеяния (динамического рассеяния света и электрофоретического рассеяния света). Отличительной особенностью этих методов является простота, информативность, неинвазивность и точность получаемых результатов. Рассматриваемые методы основаны на измерении корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света, анализ которых позволяет получить размер частиц, трансляционный коэффициент диффузии, электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал. В данной работе представлены результаты измерения данных параметров для микросфер из оксида кремния с размером 0,97 мкм. Полученные результаты могут использоваться, например, в медицинских приложениях для исследования процесса агрегации белка с наночастицами, которые могут быть полезны в диагностике и лечении различных заболеваний.

1. Введение

В настоящее время у исследователей наблюдается большой интерес к исследованию параметров коллоидных частиц в водном растворе благодаря их возможному применению в медицине, косметологии, продуктовой промышленности, фармацевтики и других областях [1]. Как известно, коллоидные системы представляют собой смеси двух или более компонентов, в которой дискретные частицы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 1000 нм, распределены в другой фазе, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию и именуемой дисперсионной средой [1,2]. Состояние коллоидных систем в любой момент времени характеризуется набором качественных и количественных параметров. Для жидких коллоидных систем свойственно множество параметров состояния, характеризующихся нестабильностью во времени и при изменении внешних условий. При этом существует множество методов, позволяющих исследовать физические и динамические параметры жидких коллоидных систем [3-7]. На рисунке 1 представлены основные параметры коллоидных частиц и методы их исследования.



Рисунок 1. Параметры коллоидных частиц и методы их исследования.

Методы, основанные на рассеянии света, являются наиболее распространёнными методами для изучения параметров коллоидных частиц. В сравнении с другими методами (электрофорез, оптическая и электронная микроскопия, рамановская спектроскопия) методы рассеяния света являются:

- простыми (используют минимальное количество элементов оптической схемы),
- недорогими (не требуют дорогостоящего оборудования),
- быстродействующими (время съёма сигнала порядка одной минуты),
- информативными (измерения одновременно от 4 параметров) [8].

В данной работе используется комбинация двух методик рассеяния света: динамического рассеяния света и электрофоретического светорассеяния света.

2. Теория комбинированного метода измерения параметров коллоидов

Комбинированный метод измерения параметров коллоидов основан на измерении корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света, анализ которой позволяет получить распределение по размерам, коэффициент трансляционной диффузии и молекулярный вес коллоидов, а при приложении электрического поля электрофоретическую подвижность, дзета-потенциал и склонность к коагуляции коллоидных частиц непосредственно в жидкости [9]. Полученная функция корреляции интенсивности рассеянного света может быть аппроксимирована как

$$|g^{(1)}(\tau)| = Ae^{-\Gamma\tau} e^{-iq\mu E \cos\frac{\varphi}{2}}, \quad (1)$$

где Γ – диффузное уширение спектра, E – значение приложенного поля, μ – электрофоретическая подвижность, q – волновой вектор рассеяния, φ – угол регистрации рассеяния. В отсутствие электрического поля диффузное уширение связано с коэффициентом диффузии D соотношением [9]

$$\Gamma = \frac{1}{t_c} = Dq^2, \quad (2)$$

где t_c – время спада. Воспользовавшись формулой Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}, \quad (3)$$

(η – вязкость среды, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, R – радиус), можно вычислить гидродинамический радиус исследуемых частиц. В электрическом поле корреляционная функция будет промодулирована косинусоидальной функцией, частота которой определяется электрофоретической подвижностью, а скорость затухания определяется коэффициентом диффузии, следовательно, радиусом рассеивателей. Электрофоретическую подвижность частиц μ можно вычислить, используя выражение

$$\mu = \frac{2\pi}{E\Delta t q \cos \varphi/2}, \quad (4)$$

где Δt – период колебания автокорреляционной функции, значение которого можно найти из полученных экспериментальных зависимостей. Электрофоретическая подвижность частиц пересчитывается в дзета-потенциал на основе теории Смолуховского и применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя [7]

$$\zeta = \frac{(3\mu\eta)}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (5)$$

где ζ – дзета-потенциал, ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная.

3. Полученные результаты

В данной работе была разработана экспериментальная установка комбинированной методики на основе рассеяния света. Экспериментальная схема измерительного устройства представлена на рис.2.

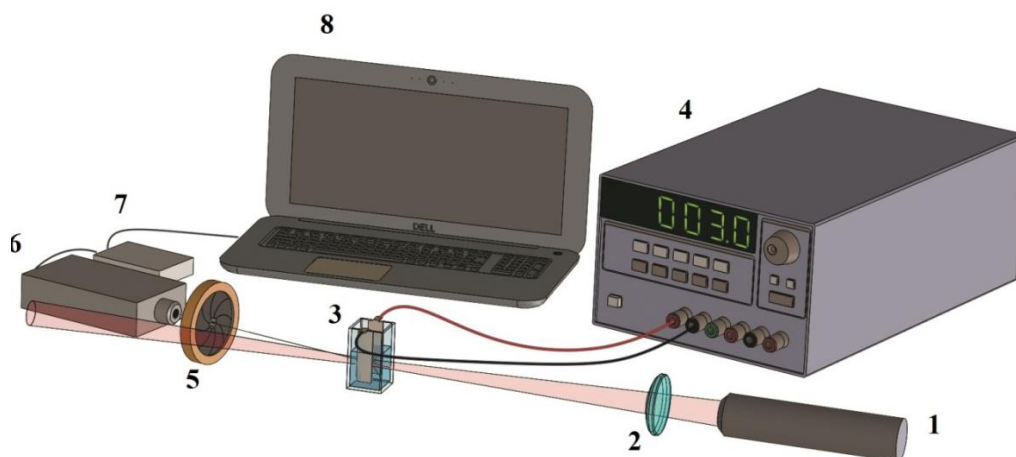


Рисунок 2. Схема комбинированного устройства для исследования параметров коллоидных частиц: 1 — полупроводниковый лазер $\lambda=650$ нм, 2 — линза, 3 — кювета с электродами, 4 — источник напряжения, 5 — диафрагма, 6 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) с помощью оптоволокна, после чего сигнал поступает на цифровую плату и на компьютер для дальнейшей обработки полученных результатов [10].

Свет от полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda=650$ нм фокусируется линзой на кювете с исследуемым образцом, на боковых гранях которой нанесены прямоугольные электроды размером 5 мм на 10 мм на расстояние 10 мм друг от друга. К электродам подается постоянное напряжение от источника постоянного напряжения различной величины. Рассеянный свет от образца регистрируется фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) с помощью оптоволокна, после чего сигнал поступает на цифровую плату и на компьютер для дальнейшей обработки полученных результатов [10].

В качестве тестовых измерений были проведены исследования на латексных микросферах диаметром 0,97 мкм, для которых были построены автокорреляционные функции при броуновском движении частиц и при приложении электрического поля напряженностью 5 В/см. С помощью специальной программы обработки сигналов, которая была разработана в нашей лаборатории [10], были вычислены такие параметры, как: коэффициент диффузии, гидродинамический радиус, электрофоретическая подвижность частиц и дзета-потенциал. Полученные параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Вычисленные параметры микросфер диаметром 0,97 мкм.

Параметры	Данные вычисленные с помощью комбинированного устройства
Коэффициент диффузии	$3,9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$
Гидродинамический радиус	0,508 мкм
Электрофоретическая подвижность	$1,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$
Дзета-потенциал	31,2 мВ

4. Заключение и выводы

Полученные результаты свидетельствуют о применимости данного метода в исследованиях физических и динамических параметров коллоидных систем. Объединение методов электрофоретического и динамического рассеяния в одном комбинированном устройстве, а также высокая чувствительность (измерение параметров образца при процентной концентрации вещества порядка $4 \cdot 10^{-3}\%$), информативность методики (одновременное измерение четырех параметров) и быстрый анализ (измерения длительностью одной минуты) позволят создать конкуренцию уже имеющимся коммерчески доступным приборам.

5. Литература

- [1] Babick, F. Characterisation of colloidal suspensions // *Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates*. – Springer, Cham, 2016. – С. 7-74.
- [2] Петров, М.П. Электрооптические свойства коллоидных систем / М.П. Петров, А.В. Войтылов, В.В. Войтылов, А.А. Трусов // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*. – 2017. – Т. 4, №. 2. – С. 102-103. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.201.
- [3] Grebenikova, N.M. The universal optical method for condition control of flowing medium/ N.M. Grebenikova, K.J. Smirnov, V.V. Artemiev, V.V. Davydov, S.V. Kruzhalov // *J. of Phys.: Conf. Ser.* – 2018. – Vol. 1038. – P. 012089.
- [4] Кузнецова, О.Б. Детектирование одиночных наночастиц методом флуоресцентной микроскопии в режиме полного внутреннего отражения / О.Б. Кузнецова, Е.А. Савченко, Е.Т. Аксёнов // *Неделя науки СПбПУ: материалы научного форума с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций*. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – С. 128-130.
- [5] Давыдов, В.В. Измерение магнитной восприимчивости и константы кюри коллоидных растворов в феррофлюидных ячейках методом ядерного магнитного резонанса / В.В. Давыдов, Н.С. Мязин // *Измерительная техника*. – 2017. – №. 5. – С. 55-59.
- [6] Забалуева, З.А. Метод кросскорреляции для исследования мутных растворов в экологическом мониторинге / З.А. Забалуева, Э.К. Непомнящая, Е.Н. Величко, Е.Т. Аксёнов // *Сборник тезисов международного молодежного научного форума стран балтийского региона «ЭКОБАЛТИКА-2017»*, 2017. – С. 84.
- [7] Tereshchenko, S. Electrokinetic Potential of Nanorods and Cells in Liquid Dispersions / S. Tereshchenko, P. Shalaev, Y. Masloboev, S. Dolgushin, V. Deshabo, I. Yudin // *Biomed. Eng.* – 2017. – Vol. 50(5). – P. 333-338.
- [8] Савченко, Е.А. Определение параметров биологических макромолекул методом электрофоретического светорассеяния в режиме полного внутреннего отражения / Е.А. Савченко, Е.Н. Величко, Е.Т. Аксёнов // *Ученые записки Казанского университета. Серия Физико-математические науки*. – 2018. – Т. 160, № 1. – С. 108-115.
- [9] Nepomnyashchaya, E. Interaction of fullereneol with metals: the research by laser correlation spectroscopy / E. Nepomnyashchaya, E. Savchenko, E. Velichko, E. Aksenov // *Opt. Tech. in Biop. and Med. XVIII. – Int. Soc. for Opt. and Phot.* – 2017. – Vol. 10336. – P. 103360H.
- [10] Nepomnyashchaya, E.K. Investigation of albumin-fullereneol interaction by laser correlation spectroscopy: the algorithm / E.K. Nepomnyashchaya, E.A. Savchenko, E.N. Velichko, E.T. Aksenov // *J. of Biomed. Phot. and Engin.* – 2016. – Vol. 2(4). – P.04030.

Combined technique based on light scattering for investigation of the colloid's parameters

Е.А. Savchenko¹, Е.К. Nepomnyashchaya¹, Е.Н. Velichko¹

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg, Russia, 195251

Abstract. The determination of colloid's parameters is important issue in different fields of science and industry. The purpose of this work is investigation of the physical and dynamic parameters of colloid's parameters. This paper offers new experimental setup of combined method based on light scattering techniques (dynamic light scattering and electrophoretic light scattering). A distinctive features of these methods are simplicity, informativeness, non-destructive research and high accuracy of obtained results. Light scattering techniques is based on measuring the correlation function of fluctuations of the intensity of scattered light, the analysis of which allows one to obtain the size distribution, the translational diffusion coefficient and the molecular weight of biomolecules, and when an electric field is applied, electrophoretic mobility, zeta potential and the degree of intermolecular interaction directly in the liquid. In this paper, results of different types of colloid's parameters are presented. The obtained results can be used, for example, in medical application for investigation of aggregation processes of proteins with nanoparticles (gold, magnetic, carbon and others), which may be useful in the diagnosis and treatment of various diseases.