

Физическая оптика

Научная статья

УДК 35.015, 535.8

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ЛАЗЕРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА АГРЕГАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ

Е. А. Савченко ✉, **О. И. Ткач**, **Э. К. Непомнящая**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ tato_ks@mail.ru

Аннотация. В работе предлагается модификация метода лазерного электрофоретического рассеяния света для повышения точности определения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала наночастиц в коллоидных системах. Модификация включает создание оригинальной экспериментальной установки, работающей в гетеродинном режиме с применением многомодового волокна на входе регистрирующей части, увеличение отношения сигнал/шум системы, а также диапазонов ключевых параметров наночастиц: их размеров, электропроводности и концентрации в растворе. Приводится теоретическое обоснование для обработки сигнала рассеяния полидисперсных коллоидных растворов наночастиц, а также расчета электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем. Достигнута высокая точность параметров, измеренных на созданной установке, по сравнению с результатами, полученными на коммерческом приборе Zetasizer Nano.

Ключевые слова: дзета-потенциал, электрофоретическая подвижность, динамическое светорассеяние, гетеродинный режим, коллоидный раствор, наночастица

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта «Суперкомпьютерное моделирование и технология биомолекулярных пленочных структур» № 21-72-20029.

Для цитирования: Савченко Е. А., Ткач О. И., Непомнящая Э. К. Высокоэффективный метод лазерного электрофоретического рассеяния света для анализа агрегационной устойчивости коллоидных растворов наночастиц // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4. С. 114–128. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

THE HIGH-PERFORMANCE LASER ELS METHOD FOR ANALYZING THE AGGREGATION STABILITY IN COLLOIDAL SOLUTIONS OF NANOPARTICLES

E. A. Savchenko ✉, **O. I. Tkach**, **E. K. Nepomnyashchaya**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ tato_ks@mail.ru

Abstract. In the paper, modification of the electrophoretic light scattering (ELS) method



for improving an accuracy of determining the electrophoretic mobility and zeta potential of nanoparticles in colloidal systems has been put forward. The modification included the creation of an original experimental setup operating in the heterodyne mode using a multimode fiber at the input of the recording unit, an increase in the signal-to-noise ratio of the system, and also an expansion of ranges of nanoparticles' key parameters: sizes, electrical conductivity, concentration in solution. The theoretical substantiation for processing the scattering signal of polydisperse colloidal solutions of nanoparticles and calculating the electrophoretic mobility and zeta potential of colloidal systems was given. The high accuracy of the measured parameters was achieved, in comparison with the data obtained from the Zetasizer Nano commercial device.

Keywords: zeta potential, electrophoretic mobility, electrophoresis, dynamic light scattering, heterodyne mode, colloid, nanoparticle

Funding: The work was done with financial support of The Russian Science Foundation within the framework of a science project “Supercomputer simulation and biomolecular film structure technology” (subject code 21-72-20029).

For citation: Savchenko E. A., Tkach O. I., Nepomnyashchaya E. K., The high-performance laser ELS method for analyzing the aggregation stability in colloidal solutions of nanoparticles, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (4) (2022) 114–128. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15409>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

В настоящее время актуальным в коллоидной химии является исследование устойчивости коллоидных растворов наночастиц [1 – 3]. Важную роль, например, играет информация об агрегативных и седиментационных свойствах наночастиц золота и меди при их использовании в катализе, оптических, сенсорных и электронных устройствах [2]. Кроме того, наночастицы меди и золота обладают бактерицидными и антимикробными свойствами, что позволяет применять их в качестве терапевтических нанолекарств в медицине; для разработки этих препаратов необходимы сведения о размерах наночастиц, их поверхностном заряде, стабильности и поведении при агломерации.

Для характеристики стабильности коллоидных растворов наночастиц применяется дзета-потенциал, зависящий от свойств исходной системы [4]. Данный параметр можно вычислять на основе известных теоретических моделей, используя измеренное значение электрофоретической подвижности. Значения дзета-потенциала получают с помощью различных методов: оптических, электрокинетических и акустических. Наибольшее распространение получил метод лазерного электрофоретического рассеяния света (ЭРС), позволяющий неинвазивно и с высокой скоростью получать параметры объекта.

Однако коммерческие варианты реализации лазерных анализаторов дзета-потенциала обладают рядом недостатков, среди которых можно выделить следующие:

вследствие достаточно высоких значений электрического поля (свыше 150 В/см), при которых идут процессы электролиза дисперсионной среды, вблизи электродов образуются пузырьки газа; они могут попадать в рассеивающий объем и приводить к неверным результатам;

отсутствие мониторинга температуры и вязкости исследуемого раствора может существенно снижать точность результатов;

погрешность проистекает также из поляризации электродов при длительном воздействии электрического поля;

для моно- и полидисперсных растворов с высоким значением электропроводности (свыше 4 мСм/см) характерна большая погрешность измерения (более 50 %);

ввиду невозможности варьирования таких параметров, как приложенное напряжение, количество измерений, распределение частиц по размерам, трудно управлять стабильностью коллоидных частиц.

В связи с указанными недостатками, необходимо развитие существующего метода лазерного ЭРС, ведущее к повышению точности определения электрофоретической под-

вижности и дзета-потенциала моно- и полидисперсных коллоидных растворов наночастиц.

В данной статье представлены описание и апробация разработанного авторами метода лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности, позволяющего анализировать агрегационную устойчивость коллоидных моно- или полидисперсных растворов наночастиц.

Модификация метода состоит в создании оригинальной схемы экспериментальной установки, работающей в гетеродинном режиме, в применении многомодового волокна на входе регистрирующей части установки. В результате достигается увеличение отношения сигнал/шум системы, расширение диапазонов распределения по размерам частиц, по величине электропроводности образцов и концентрации частиц в растворе.

Анализ электрокинетических параметров наночастиц с использованием автокорреляционных функций

В электрическом поле коллоидные наночастицы двигаются от одного электрода к другому с определенной скоростью. При попадании лазерного излучения на эти наночастицы, формируется динамическая спекл-картина. Если регистрировать динамику изменения интенсивности образованной спекл-картины, то появляется возможность делать выводы об электрокинетических свойствах наночастиц.

Информацию о динамике флуктуирующих коллоидных систем можно получить путем анализа спектра частот $\langle \Delta E_s(\omega) \rangle$ – флуктуации некоторого сигнала рассеяния $E_s(t)$ (ω – частота флуктуаций сигнала фототока).

В настоящее время для анализа спектра фототока используют корреляционный анализ, где вычисляется временная автокорреляционная функция (АКФ) флуктуаций сигнала вида

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_s(0)E_s(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_s(t)E_s(t+\tau)dt, \quad (1)$$

где τ, c , – интервал корреляции, характеризующей флуктуации в системе; t, c , – время; T, c , – отрезок времени записи сигнала.

Поле рассеянной световой волны в общем виде записывается как

$$E_s(t) = \sum_j A_j e^{i\phi_j} e^{-i\omega_0 t}, \quad (2)$$

где A_j , В/см, – амплитуда поля, рассеянного j -м рассеивателем; ω_0 , рад /с, – частота лазерного источника излучения; ϕ_j , рад, – соответствующая фаза поля.

Подставим значение поля в АКФ и получим:

$$G^{(1)}(\tau) = \left\langle \sum_j A e^{-iqr_j(0)} \sum_j A e^{iqr_j(\tau)} \right\rangle, \quad (3)$$

где \mathbf{q} – волновой вектор рассеяния.

При отсутствии взаимодействия между частицами АКФ записывается в виде

$$G^{(1)}(\tau) = N|A|^2 \left\langle e^{-iq(r_j(\tau)-r_j(0))} \right\rangle = N|A|^2 \int P(r, \tau) e^{iqr\tau} d^3r, \quad (4)$$

где N – число частиц, $P(r, \tau)$ – вероятность нахождения частицы в позиции r и в интервале корреляции τ .

В эксперименте по динамическому рассеянию света корреляционная функция флуктуаций интенсивности следует выражению

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle. \quad (5)$$

Соотношение между автокорреляционными функциями интенсивности и поля описывается следующим соотношением:

$$G^{(2)}(\tau) = |G^{(1)}(\tau)|^2 + 1. \quad (6)$$



При этом частотный спектр $I(\omega)$ и корреляционная функция связаны Фурье-преобразованием вида

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-2\pi i \omega \tau} d\tau, \quad (7)$$

где ω , рад /с, – частота флуктуаций сигнала фототока.

При этом корреляционная функция $G(\tau)$ будет описываться следующим выражением:

$$|G^{(1)}(\tau)| = a e^{-\Gamma \tau} + b, \quad (8)$$

где a, b – константы; Γ , с⁻¹, – диффузное уширение спектра.

Если аппроксимировать выражение (8), то получим формулу

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} F(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma, \quad (9)$$

где $F(\Gamma)$ – вклад в суммарную интенсивность компоненты излучения, рассеянного на частицах одного размера [6]; при этом

$$\Gamma = \frac{1}{t_c} = Dq^2. \quad (10)$$

где D , м²/с, – коэффициент диффузии.

Таким образом, АКФ для рассеянного света имеет вид

$$G(\tau) = A e^{-q^2 D \tau}. \quad (11)$$

Для детектирования скорости движения частиц применяется метод гетеродинамирования. В данном режиме происходит смешивание рассеянного излучения с опорным лазерным пучком. Тогда полная амплитуда поля выражается как

$$E(t) = E_l(t) + E_s(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} + E_s(t). \quad (12)$$

В методе динамического рассеяния света флуктуации концентрации эквивалентны плотности вероятности положения частицы и могут быть описаны первым законом Фика [6]:

$$\frac{\partial P(r, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 P(r, \tau). \quad (13)$$

Вероятность нахождения частицы в позиции r в интервале корреляции τ при наложении электрического поля можно вычислить с помощью следующего выражения [7]:

$$\frac{\partial P(r, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 P(r, \tau) \pm v \frac{\partial P(r, \tau)}{\partial x}. \quad (14)$$

Второй член в этом выражении может быть как отрицательным, так и положительным, в зависимости от направления движения частицы в электрическом поле. Уравнение (14) решают с помощью Фурье-преобразования. При этом результатом будет функция распределения Гаусса [7]:

$$P(r, \tau) = \left(\frac{1}{4\pi D \tau} \right)^{3/2} e^{-\left[\frac{(x \pm \mu E \tau)^2 + y^2 + z^2}{4D\tau} \right]}, \quad (15)$$

где μ , мкм·см/(В·с), – электрофоретическая подвижность; E , В/см, – напряженность приложенного электрического поля.

Если подставить выражение (15) в равенство (4) и учесть, что в электрическом поле частицы двигаются к противоположно заряженному электроду со скоростью [8]

$$v = \mu E, \quad (16)$$

то можно вычислить АКФ [9], которая принимает вид

$$G^{(1)}(\tau) = N |A|^2 e^{-i\omega_0 \tau} e^{-iqv\tau \cos(\theta/2)} e^{-q^2 D \tau}. \quad (17)$$

В электрическом поле корреляционная функция (см. выражение (17)) будет иметь модуляцию косинусоидальной функцией, период которой определяется электрофоретической подвижностью (ЭФП) частиц. Последнюю можно вычислить в случае монодисперсного раствора, если применить простое выражение

$$\mu = \frac{2\pi}{E \Delta t q \cos(\theta/2)}, \quad (18)$$

где Δt , с, – период колебаний АКФ; θ , град, – угол регистрации рассеяния.

После получения ЭФП ее можно пересчитать в дзета-потенциал по формуле

$$\zeta = 3 \frac{\mu \eta}{2 \varepsilon \varepsilon_0 f(\kappa R)}, \quad (19)$$

где κ , нм^{-1} , – обратный радиус экранирования; R , нм, – радиус частицы; $f(\kappa R)$ – функция Генри (произведение κR называется приведенным радиусом, или числом Дебая); η , Па·с, – вязкость; ε – диэлектрическая проницаемость; ε_0 , Ф/м, – электрическая постоянная.

Следует отметить, что значение $f(\kappa R \rightarrow \infty) = 3/2$ для частиц размером более 200 нм и взвешенных в воде, а также $f(\kappa R \rightarrow 0) = 1$ для частиц размером менее 200 нм и взвешенных в сильных электролитах.

Для оценки электрофоретической подвижности и дзета-потенциала полидисперсных растворов ранее нами был разработан алгоритм, позволяющий вычислять спектр мощности фототока с использованием быстрого преобразования Фурье. Спектр мощности фототока для полидисперсных систем следует выражению

$$I(\omega) = \sum_{i=1}^n N A_i^2 \frac{D_i R^2}{(\omega - \omega_0 \pm q v_i)^2 + (D_i q^2)^2}, \quad (20)$$

где i – номер рассеивателя; A_i , В/см, – амплитуда поля, рассеянного i -м рассеивателем; D_i , $\text{м}^2/\text{с}$, – коэффициент диффузии i -го рассеивателя; v_i , м/с, – скорость i -го рассеивателя.

Этот спектр имеет вид лоренцевой кривой, смещенной с нулевой частоты на $\Delta\omega$, и смещение выражается как

$$\Delta\omega = 2\pi \Delta f = qv = qv \cos(\theta/2). \quad (21)$$

Зная эту величину, можно вычислить скорость движения частиц при наложении электрического поля:

$$v = \frac{2\pi \Delta f}{q \cos(\theta/2)}. \quad (22)$$

Соответствующее значение ЭФП можно рассчитать с помощью формулы (16):

$$\mu = \frac{\Delta f \lambda_0}{2\pi n E q \cos(\theta/2)}. \quad (23)$$

Схема реализации метода лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности

На рис. 1 представлена модифицированная нами схема измерительной системы, которая реализует метод лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности.

Источник излучения I представляет собой лазерный модуль с распределенной обратной связью; он характеризуется следующими значениями параметров:

$\Delta f < 300$ ГГц,

RIN (относительная интенсивность шума) – менее 150 дБ/Гц,

(EYP-DBR-0633-00010-2000-BFW01-0000) с мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм.

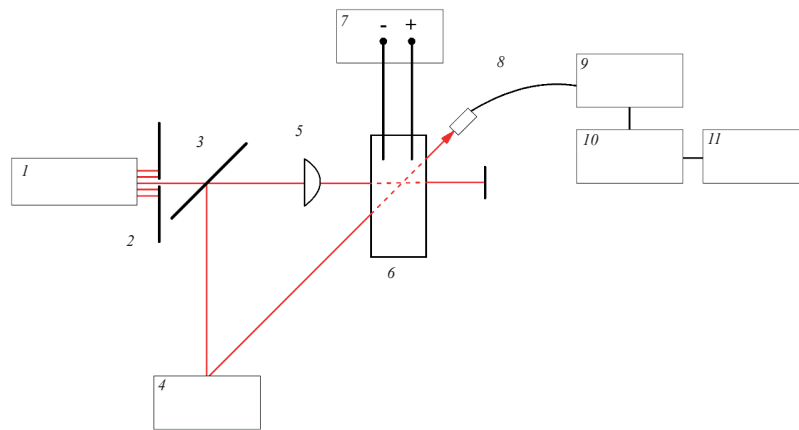


Рис. 1. Схема измерительной системы на основе метода лазерного электрофоретического рассеяния света:

1 – лазерный модуль; 2 – диафрагма; 3 – делительный кубик; 4 – волоконный модулятор; 5 – собирающая линза; 6 – кювета с коллоидной системой; 7 – источник постоянного тока; 8 – многомодовое волокно; 9 – ФЭУ; 10 – АЦП, 11 – компьютер; ход лазерного луча показан красной линией

Длина волны лазерного излучения в выбранном диапазоне длин волн была подобрана такой, чтобы его поглощение исследуемыми образцами было минимальным.

От источника 1 излучение проходит через диафрагму 2 для сужения лазерного пучка и делится на падающий и опорный лучи с помощью делительного кубика 3 для реализации гетеродинного приема. С помощью собирающей линзы 5 падающее излучение фокусируется на кювете 6 с исследуемой коллоидной системой, в которую помещены платиновые электроды. На них подается постоянное напряжение от источника постоянного тока 7 (значение тока можно варьировать). Опорный луч проходит через волоконный модулятор 4, смешивается с рассеянным излучением и регистрируется фотоэлектронным умножителем 9 (ФЭУ).

Одной из важных особенностей схемы является использование в системе регистрации многомодового оптоволоконного кабеля 8 для передачи рассеянного излучения к ФЭУ, что существенно упрощает задачу детектирования (такая особенность позволяет избежать применения системы линз, зеркал и диафрагм для направления излучения на входную апертуру ФЭУ).

При зондировании коллоидного раствора когерентным лазерным пучком происходит одновременное рассеяние света на ансамбле частиц и образуется спекл-картина в дальней зоне дифракции, где коэффициент D_1 должен быть много больше единицы [10].

Такое значение D_1 следует из формулы

$$D_1 = \frac{\lambda z}{d^2}, \quad (24)$$

где λ – длина волны падающего излучения, z – расстояние между плоскостью рассеяния и плоскостью наблюдения, d – размер освещенного участка поверхности.

Расстояние от области рассеяния до входной апертуры волокна, подключенного к ФЭУ, равнялось 7 см (расчетный результат на основе параметров схемы и используемых элементов); при этом рассеянный сигнал регистрировали под углом 7° .

Рассеянное излучение попадало на ФЭУ марки Hamamatsu H10723-20 со спектральной чувствительностью 5 кА/Вт (для $\lambda = 635$ нм), управляющее напряжение составляло 0,7 В, максимальный темновой ток – 10 нА, максимальный выходной ток – 100 мкА. Питание ФЭУ осуществлялось стабилизированным источником 6. Далее, после ФЭУ детектируемый сигнал передавался на аналого-цифровой преобразователь 10 (АЦП), затем на компьютер 11, где рассчитывалась АКФ сигнала фототока.

Расчетная оценка отношения сигнал/шум для разработанной измерительной системы

Точность проводимых измерений зависит от длительности реализации и выборки, амплитудно-частотных искажений сигнала, разрешения прибора, статистической погрешности и шумовых характеристик элементов схемы. Оценим отношение сигнал/шум (С/Ш) измерительной системы для ожидаемых параметров рассеяния коллоидной системы, которое вычисляют как отношение среднеквадратичного отклонения (СКО) полезного сигнала к СКО шумов источника излучения, ФЭУ и АЦП.

Проведем теоретическую оценку значения шума для каждого элемента схемы.

Шум лазерного излучения обычно состоит из колебаний частоты и мощности. Чем больше флуктуации мощности и частоты лазера, тем менее контрастной будет спекл-картина. При этом флуктуации мощности лазера, связанные с температурным дрейфом, можно рассматривать как достаточно медленные. Они влияют на среднюю интенсивность рассеяния и контролируются при калибровочном измерении. В данном случае дрейф мощности лазера не вносит вклада в погрешность измерения, так как его значение больше характерного времени измерения одной реализации, равного 30 мс. При этом флуктуации мощности по частоте можно вычислить, если использовать следующее выражение [11]:

$$\langle \sigma_{U,laser} \rangle = RINP_0^2 \Delta f, \quad (25)$$

где P_0 , Вт, – средняя оптическая мощность излучения лазера; СКО частотного шума лазера составило 0,1 мкВт.

ФЭУ характеризуется различными типами шумов, в том числе такими, как тепловой и дробовой.

Дробовой шум полезного сигнала рассеяния вычисляется следующим образом [11]:

$$\langle \sigma_{U,n.phm} \rangle = [2eR^2SP_s\Delta f]^{1/2}, \quad (26)$$

где e , Кл, – заряд электрона ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл); S , А/Вт, – коэффициент преобразования светового сигнала в фототок, с учетом коэффициента умножения ФЭУ; P_s , Вт, – мощность светового потока; R , Ом, – нагрузочное сопротивление; Δf , Гц, – полоса частот фотоприемника ($\Delta f = 1$ МГц).

Соответствующее значение амплитуды напряжения дробового шума на нагрузке составило 4,85 мВ для мощности сигнала $P_s \approx 10$ мкВт.

Ошибки при оцифровке сигналов связаны с погрешностью квантования АЦП, которая зависит от разрядности используемого преобразователя. В данном случае разрядность n составляла $n = 14$ бит. Измерения проводили в диапазоне напряжений $\pm 2,5$ В. СКО шума квантования может быть вычислено по формуле

$$\left\langle \sigma_{U,converter} = \frac{\Delta U}{2^n \sqrt{12}} \right\rangle. \quad (27)$$

Для выбранных элементов схемы, СКО шума квантования составило 0,025 мВ. АЦП обладает также собственными шумами, СКО которых равно 0,60 мВ. Суммарное СКО шума АЦП составило 0,61 мВ а СКО измерительной системы – 0,77 мВ.

Экспериментальное значение отношения С/Ш для коллоидного раствора микросфер диаметром $d = 60$ нм составило 64,9. Полученное значение отношения С/Ш позволяет применить разработанную схему для анализа электрокинетических параметров коллоидных систем. Далее будет показано, что при данном значении С/Ш погрешность измерений составляет менее 10 %.

Результаты и их обсуждение

Для апробации модифицированной схемы были проведены измерения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала на растворах с карбоксильными латексными микросферами разных размеров. Для сравнения аналогичные измерения проводились на коммерческом приборе Zetasizer Nano. Полученные значения величин, измеренных на обоих приборах, представлены на рис. 2.

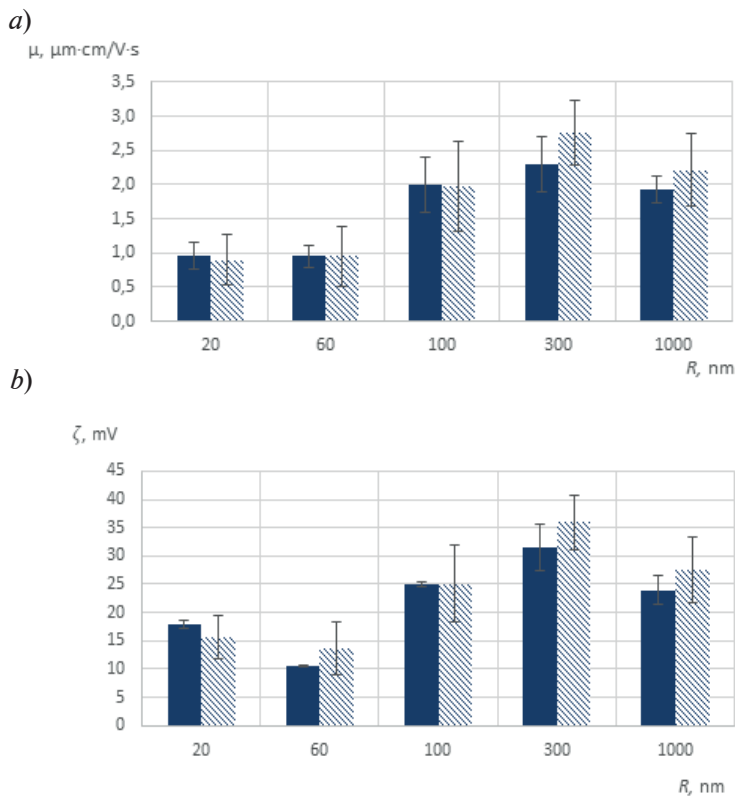


Рис. 2. Зависимости электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (б) от размера микросфер в растворе, полученные на модифицированной установке (синие прямоугольники) и на коммерческом приборе Zetasizer Nano (штрихованные прямоугольники)

Видно, что результаты находятся в хорошем согласии. При этом погрешность эксперимента (рассчитана на основе данных о разбросе значения вычисляемого параметра для числа экспериментов $n = 10$), достигнутая при измерениях на разработанной установке, во всех случаях оказалась меньше, чем таковая, полученная на коммерческом приборе. Этот результат позволил сделать вывод не только о работоспособности разработанной установки и использованной обработки данных, но и их более высоком качестве.

Нижняя граница размерного диапазона, который позволяет находить электрокинетические параметры, определяется мощностью рассеяния, необходимой для достижения отношения сигнал/шум, превышающего значение 10 (это было показано в наших предыдущих работах по динамическому рассеянию света [12]). В свою очередь, мощность рассеяния при фиксированных параметрах установки определяется концентрацией и размером рассеивателей. Для того чтобы задать нижнюю границу размеров частиц, доступных для исследования (при прочих равных условиях), целесообразно выдвинуть следующее требование: интенсивность рассеяния на исследуемых частицах должна минимум в 10 раз превышать интенсивность рассеяния на молекулах среды (растворителя).

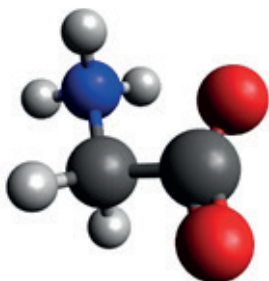


Рис. 3. Изображение структурной модели молекулы глицина, построенное в программе Avogadro: красные атомы – это кислород, синий – азот, черные – углерод, серые – водород

Если рассматривать водный раствор, в котором типичные размеры молекул равны 0,32 нм [12] и исходить из теории рассеяния, согласно которой рассеяние на частице должно быть прямо пропорциональным шестой степени размера рассеивателя, то минимально возможный диаметр частиц, подлежащий определению, составит около 0,5 нм.

Чтобы экспериментально выяснить возможности разработанной установки для оценки параметров частиц, обладающих размером, приходящимся на нижнюю границу заданного диапазона, мы исследовали водный раствор молекул глицина (рис. 3).

Известно, что максимальные линейные размеры глицина в водном растворе составляют 0,46 нм [12]. Гидродинамический радиус данной молекулы лежит в диапазоне от 0,5 до 0,7 нм. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора глицина, рассчитанные с использованием разработанной измерительной системы, составили соответственно

$$\mu = 3,00 \pm 0,74 \text{ мкм}\cdot\text{см}/\text{В}\cdot\text{с}, \zeta = 5,60 \pm 1,38 \text{ мВ}.$$

Эти значения соответствуют литературным данным для глицина [13], что позволяет сделать вывод о корректной работе установки на границе установленного размерного диапазона.

Для дальнейшего тестирования установки были измерены и рассчитаны значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала микросфер с размерами 320 и 970 нм в составе полидисперсного раствора. Сложность в данном случае состояла в разделении вкладов от частиц разных размеров и с разной подвижностью в экспериментальную АКФ. Поэтому для оценки параметров μ и ζ полидисперсных растворов был разработан алгоритм для оценки спектра мощности фототока с помощью быстрого преобразования Фурье. В ходе обработки данных выполняли подбор спектрального окна $W(f)$, строили модифицированные периодограммы для каждого записанного файла и далее вычисляли значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для полидисперсного раствора по соответствующим частотам. В эксперименте прикладывали на систему постоянное электрическое поле напряженностью 3,5 В/см. Результаты измерения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал полидисперсного раствора полистирольных микросфер двух размеров

| Размер, нм | Значение параметра | |
|------------|--------------------|------------------|
| | μ , мкм·см/В·с | $ \zeta $, мВ |
| 320 | $5,40 \pm 0,95$ | $67,00 \pm 3,56$ |
| 970 | $7,03 \pm 0,32$ | $87,00 \pm 5,45$ |

Данные таблицы демонстрируют, что погрешности вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала при исследовании полидисперсных коллоидных растворов не превышают 10 %. Отличие рассчитанных значений от экспериментальных данных, представленных на рис. 2, объясняется различиями в параметрах исследуемых частиц (микросферы в экспериментах имели разное покрытие, что влияло на их подвижность).

Вышеприведенные экспериментальные данные приводят к заключению, что реализованный метод электрофоретического рассеяния света позволяет анализировать агрегационную устойчивость моно- и полидисперсных коллоидных растворов в диапазоне от 0,5 до 1000 нм с погрешностью не более 10 %.

В ходе дальнейших исследований были измерены значения дзета-потенциала при добавлении хлорида натрия в исследуемый раствор микросфер. Изучение же подобных растворов с высокой электропроводностью (3,9 мСм/см) на коммерческом приборе Zetasizer Nano оказалось невыполнимым, что мы объясняем возможным нагревом и последующим изменением свойств образца при наложении больших электрических полей (в приборе не предусмотрено регулирование напряжения на электродах для образцов разных типов). При этом важно отметить, что растворы с высокой электропроводностью часто применяются в медицине (например, растворы различных электролитов). В наших экспериментах, при добавлении в раствор хлорида натрия, величина напряженности внешнего электрического поля не превышала 10 В/см. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора карбоксильных латексных микросфер с размером 60 нм и концентраций $C_{\text{NaCl}} = 0,5$ ммоль/л составляли $1,54 \pm 0,55$ мкм·см/В·с и $28,72 \pm 7,45$ мВ



соответственно. Повышение абсолютного значения дзета-потенциала при добавлении NaCl связано с изменением толщины двойного электрического слоя (ДЭС). При этом диффузия противоионов в растворе замедляется, так как снижается разность концентраций между диффузным слоем и раствором. Соответственно уменьшается и число ионов в диффузной части ДЭС, большее число противоионов начинает находиться в плотном слое, что приводит к увеличению абсолютного значения дзета-потенциала.

Таким образом, эксперимент доказал применимость разработанной установки для растворов с высокой электропроводностью при условии регулирования напряженности поля.

Для определения границ допустимой величины напряженности электростатического поля при проведении экспериментов, мы исследовали поведение раствора карбоксильных латексных микросфер размером 300 нм. Для этого была рассчитана зависимость ЭФП от величины напряженности поля, прикладываемого к электродам (рис. 4).

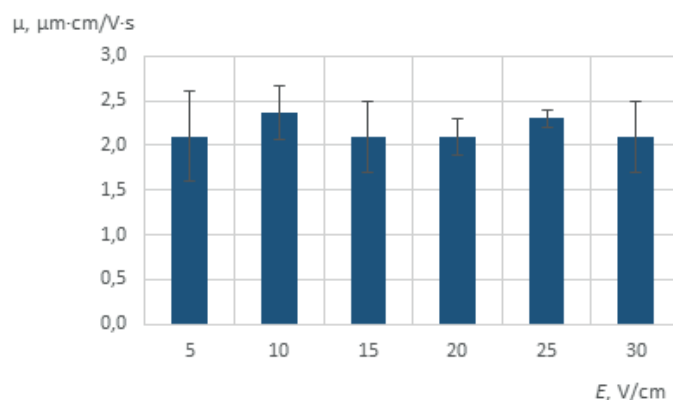


Рис. 4. Расчетная зависимость электрофоретической подвижности раствора микросфер размером 300 нм от величины напряженности электрического поля, прикладываемого к электродам

Незначительные колебания параметра ЭФП при изменении величины электрического поля лежат в пределах погрешности и показывают стабильность работы установки и метода измерения в целом. Существенного влияния тепловых эффектов и электроосмоса в измерительном объеме не было выявлено. Результаты измерений на разработанной установке и коммерческом приборе Zetasizer Nano согласуются между собой (см. рис. 2). Средняя ЭФП, измеренная на разработанной установке, составила $2,3 \pm 0,4$ мкм·см/В·с, измерение тех же стеклянных микросфер (в электростатическом поле напряженностью 150 В/см) на приборе Zetasizer Nano показало среднее значение $2,5 \pm 0,5$ мкм·см/В·с. При этом границы прикладываемых напряжений в нашей установке варьируются от 5 до 30 В/см. При напряжении ниже 5 В/см не наблюдалось направленного движения частиц и значение 30 В/см было достаточным для наблюдения электрофоретических явлений во всех проводимых экспериментах; дальнейшего повышения напряженности электрического поля не требовалось.

Помимо вышеперечисленных ограничений на размеры частиц, электропроводность раствора и напряженность прикладываемого поля, в эксперименте также требуется соблюдение допустимых диапазонов значений концентрации исследуемого объекта. Для корректного вычисления значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала частиц в коллоидном растворе необходимо, чтобы в рассеивающем объеме было не менее 500 частиц. Число частиц в рассеивающем объеме V можно вычислить по формуле [12]:

$$N = \frac{3C_0V}{4\pi R^3}, \quad (27)$$

где C_0 , г/л, – объемная доля частиц в образце коллоидного раствора; V , л, – рассеивающий объем; R , нм, – средний размер частиц.

Рекомендуемые значения концентрации для частиц разного размера представлены в табл. 2.

Таблица 2

Рекомендуемые значения концентрации для частиц разного размера в коллоидных растворах

| Размер частицы, нм | Концентрация | | Плотность коллоидной системы, г/см ³ , при максимальной концентрации (условие) |
|--------------------|--------------|---|---|
| | Минимум, г/л | Максимум, % масс. | |
| < 10 | 0,5 | Концентрация ограничена только взаимодействием частиц между собой | |
| 10–100 | 1,0 | 5 | 1 |
| 100–1000 | 0,01 | 1 | |

Примечание. Рекомендации относятся к случаю кюветы с погружными электродами.

В работе были проведены экспериментальные исследования зависимости ЭФП от концентрации рассеивателей в исследуемом растворе. На рис. 5 представлен пример такой зависимости для микросфер диаметром 20 нм от их массовой концентрации в растворе, в диапазоне рекомендуемых концентраций (см. табл. 2).

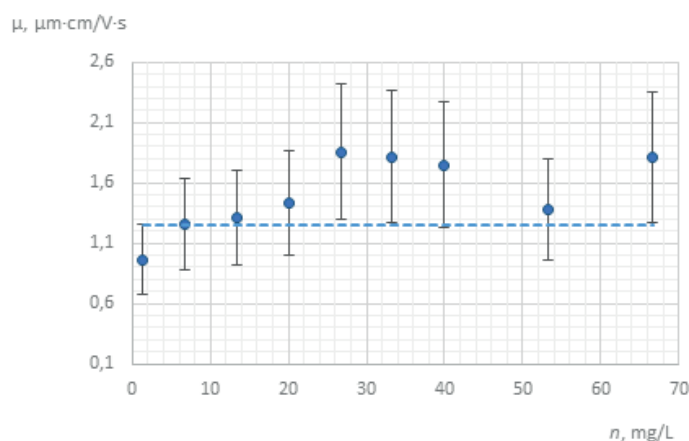


Рис. 5. Зависимость электрофоретической подвижности микросфер диаметром 20 нм от массовой концентрации образца

При варьировании концентрации величина ЭФП изменялась в диапазоне (1,00 – 1,89) мкм·см/V·с. При этом средняя величина ЭФП составляла 1,25 мкм·см/(V·с), что соответствует результатам, полученным на приборе Zetasizer Nano (см. рис. 2).

Для апробации разработанной установки в работе также использовались наночастицы меди. Поскольку такие частицы широко используются в медицине и косметологии, а они при этом поглощают (в некоторой степени) излучение на выбранной длине волны, возникла необходимость отдельной проверки работоспособности установки при изучении этих частиц.

Полученные значения ЭФП и дзета-потенциала для раствора наночастиц меди в зависимости от концентрации на разработанной измерительной системе представлены на рис. 6.

Одним из ключевых факторов, влияющих на величину дзета-потенциала, является концентрация коллоидной системы [14]. Представленные графики показывают, что значение дзета-потенциала растет при увеличении концентрации наночастиц меди вследствие адсорбции ионов с поверхности дисперсной фазы. Абсолютное значение дзета-потенциала, равное 30 мВ, выступает условной границей для разделения жидких коллоидных систем на устойчивые ($|\zeta| > 30$ мВ) и неустойчивые ($|\zeta| < 30$ мВ) [15]. Отсюда можно сделать вывод, что наночастицы меди устойчивы к процессам образования агрегатов. Данное свой-

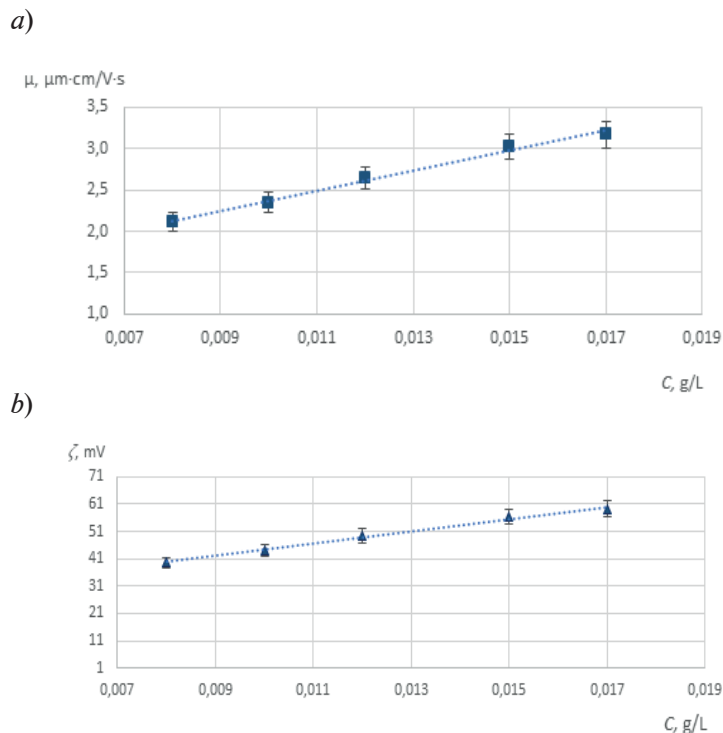


Рис. 6. Зависимости электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (б) от концентрации коллоидных наночастиц меди в растворе

ство заявлено и производителем изучаемых наночастиц, поскольку они покрыты поливиниловым спиртом.

Таким образом, разработанный и при этом усовершенствованный метод электрофоретического светорассеяния в гетеродинном режиме позволяет анализировать электрокинетические параметры монодисперсных растворов наночастиц, поглощающих (не полностью) лазерное излучение; при этом погрешность измерения не превышает 5 %. В результате такого анализа можно делать выводы их об агрегационной устойчивости.

Заключение

Усовершенствованный метод электрофоретического рассеяния света в гетеродинном режиме позволяет исследовать агрегационную устойчивость моно- и полидисперсных растворов в диапазоне размеров частиц 0,5 – 1000 нм, обладает высокой эффективностью, ввиду возможности определения сразу нескольких параметров, а также значительным быстродействием (время получения измеренных параметров не превышает 1 мин) и возможностью компактной реализации; метод позволяет исследовать образцы растворов с концентрацией от 1 мг/л и значением электропроводности свыше 4 мСм/см.

Точность измеряемых параметров моно- и полидисперсных коллоидных растворов наночастиц повышена до 90 % благодаря разработке модифицированной схемы измерительной системы. Работа этой схемы детально проанализирована, в частности проведена оценка отношения сигнал/шум, достижимого для описанной схемы. Полученное значение С/Ш, равное 64,9, позволяет применять разработку для анализа электрокинетических параметров коллоидных систем.

Апробация разработанного метода лазерного электрофоретического рассеяния света показала, что для монодисперсных растворов точность определения размеров частиц не уступает по этому показателю известным аналогам, которые применяются в коммерческих спектрометрах (Zetasizer Nano ZS и Photocor) [4], а для растворов с высокими значениями электропроводности открывает новые возможности для получения информации, по сравнению с аналогами, известными авторам. Полученные результаты по определению дзета-потенциала наночастиц сравниваются с граничным значением в 30 мВ для стабильных суспензий; на этой основе делается вывод об устойчивости наночастиц к агрегации и возможности их применения в качестве терапевтических нанопрепаратов в медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Delgado Á. V., González-Caballero F., Hunter R. J., Koopal L. K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 309. No. 2. Pp. 194–224.
2. Тучин В. В. Оптическая биомедицинская диагностика // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика*. 2005. Т. 5. № 1. С. 39–53.
3. Kokufuta E., Ohshima H. Light scattering and electrophoretic light scattering of biopolymers // *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*. New York: Wiley, September 2016. Pp. 619–627.
4. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике: структура, функция, динамика. В 2 тт. М.: КД, Вольное дело, Базовый элемент, 2009–2010. Т. 1. – 2009. 567 с.
5. Ohshima H. Electrical double layer // *Electrical Phenomena at Interfaces. Fundamentals: Measurements, and Applications*. Edited by H. Ohshima, K. Furusawa. Second Edition. New York: Routledge, 2018. Pp. 19–36.
6. Непомнящая Э. К., Величко Е. Н. Модификация метода лазерной корреляционной спектроскопии для анализа полидисперсных суспензий наночастиц // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2019. Т. 12. № 2. С. 73–87.
7. Xu R. Electrophoretic light scattering: Zeta potential measurement // *Particle characterization: Light scattering methods*. Edited by B. Scarlett. Particle Technology Series. Vol. 13. Dordrecht: Springer, 2002. Pp. 289–343.
8. Ohshima H., Healy T. W., White L. R. Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*. 1983. Vol. 79. No. 11. Pp. 1613–1628.
9. Ware B. R., Flygare W. H. The simultaneous measurement of the electrophoretic mobility and diffusion coefficient in bovine serum albumin solutions by light scattering // *Chemical Physics Letters*. 1971. Vol. 12. No. 1. Pp. 81–85.
10. Ульянов С. С. Динамика спеклов и эффект Доплера // *Соросовский образовательный журнал*. 2001. Т. 7. № 10. С. 109–114.
11. Величко Е. Н., Котов О. И., Непомнящая Э. К., Петров А. Н., Соколов А. В. Об основных требованиях к элементам измерительной схемы лазерной корреляционной спектроскопии // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. 2020. Т. 23. № 1. С. 83–95.
12. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. Пер. с нем. М.: Мир, 1985. 456 с.
13. Orozco R. A. L., Abeykoon G. A., Okuno R., Lake L. W. The impact of glycine on the zeta potential of calcite at different temperatures and brine compositions // *Colloids and Surfaces A*. 2021. Vol. 624. 5 September. P. 126851.
14. Савицкая Т. А., Котиков Д. А., Шичкова Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем. Минск: Изд. Белорусского государственного университета, 2011. 82 с.
15. ГОСТ ISO 13099-2-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Коллоидные системы. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы (Издание официальное). Раздел № 11. М.: Стандартиформ, 2019. 16 с.

REFERENCES

1. Delgado Á. V., González-Caballero F., Hunter R. J., et al., Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2) (2007) 194–224.
2. Tuchin V. V., Optical biomedical diagnostics, *Izvestiya of Sarat. Univ. Physics*. 5 (1) (2005) 39–53 (in Russian).
3. Kokufuta E., Ohshima H., Light scattering and electrophoretic light scattering of biopolymers, In book: *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*, Wiley, New York (September 2016) 619–627.
4. Serdyuk I., Zaccai N., Zaccai J., *Methods in molecular biophysics: Structure, Function, Dynamics*; Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.



5. Ohshima H., Electrical double layer, In book: Electrical Phenomena at Interfaces. Fundamentals: Measurements, and Applications, Ed. by H. Ohshima, K. Furusawa, 2nd Edition, Routledge, New York (2018) 19–36.
6. Nepomnyashchaya E. K., Velichko E. N., Modification of laser correlation spectroscopy method for analyzing polydisperse nanoparticle suspensions, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 12 (2) (2019) 73–87.
7. Xu R., Electrophoretic light scattering: Zeta potential measurement, In book: Particle characterization: Light scattering methods, Ed. by B. Scarlett; Particle Technology Series, Vol. 13, Springer, Dordrecht (2002) 289–343.
8. Ohshima H., Healy T. W., White L. R., Approximate analytic expressions for the electrophoretic mobility of spherical colloidal particles and the conductivity of their dilute suspensions, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 79 (11) (1983) 1613–1628.
9. Ware B. R., Flygare W. H., The simultaneous measurement of the electrophoretic mobility and diffusion coefficient in bovine serum albumin solutions by light scattering, Chem. Phys. Lett. 12 (1) (1971) 81–85.
10. Ul'yanov S. S., Speckle dynamics and Doppler effect, Soros Educational Journal. 7 (10) (2001) 109–114 (in Russian).
11. Velichko E. N., Kotov O. I., Nepomnyashchaya E. K., et al., On basic requirements to main elements of laser correlation spectrometer, Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 23 (1) (2020) 83–95 (in Russian).
12. Jakubke H.-D., Jeschkeit H., Aminosäuren, Peptide, Proteine; Akademie-Verlag, Berlin, 1982.
13. Orozco R. A. L., Abeykoon G. A., Okuno R., Lake L. W., The impact of glycine on the zeta potential of calcite at different temperatures and brine compositions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 624 (5 Sept.) (2021) 126851.
14. Savitskaya T. A., Kotikov D. A., Shichkova T. A., Kolloidnaya khimiya: stroyeniye dvoynogo elektricheskogo sloya, polucheniye i ustoychivost dispersnykh system [Colloid chemistry: Structure of the double electrical layer, obtaining and stability of disperse systems], Belarus. State Univ. Publishing, Minsk, 2011 (in Russian).
15. GOST ISO 13099-2-2016. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmereniy. Metody opredeleniya dzeta-potentsiala. Chast 2. Opticheskiye metody (izdaniye ofitsialnoye) [State system for ensuring the uniformity of measurements. Colloidal systems. Methods for zeta-potential determination. Part 2: Optical methods (Official Edition)]; Standartinform, Moscow, 2019, 16.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

САВЧЕНКО Екатерина Александровна – ассистентка Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

tato_ks@mail.ru

ORCID: 0000-0003-0473-5007

ТКАЧ Ольга Ивановна – студентка Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

milatkach70@mail.ru

ORCID: 0000-0002-9409-7688

НЕПОМНЯЩАЯ Элина Константиновна – ведущий инженер Высшей школы прикладной физики и космических технологий, младший научный сотрудник научной лаборатории «Лазерная фотометрия и спектроскопия» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

elina.nep@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4416-9380

THE AUTHORS

SAVCHENKO Ekaterina A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
tato_ks@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0473-5007

TKACH Olga I.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
milatkach70@mail.ru
ORCID: 0000-0002-9409-7688

NEPOMNYASHCHAYA Elina K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
elina.nep@gmail.com
ORCID: 0000-0002-4416-9380

*Статья поступила в редакцию 20.06.2022. Одобрена после рецензирования 12.07.2022.
Принята 12.07.2022.*

Received 20.06.2022. Approved after reviewing 12.07.2022. Accepted 12.07.2022.