

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Савченко Екатерина Александровна

ФИО аспиранта

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ
СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

01.04.21 Лазерная физика

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

03.06.01_11 Лазерная физика (03.06.01 Физика и астрономия)

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: к.т.н., б/з, ВШПФиКТ, СПбПУ, Непомнящая
Элина Константиновна

ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Научный доклад выполнен в Высшей школе прикладной физики и космических технологий Института электроники и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: к.т.н., б/з, ассистент Высшей школы прикладной физики и космических технологий, Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Непомнящая Элина Константиновна
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Рецензент: д. ф.-м. н., б/з, г.н.с., заведующий лабораторией квантовой электроники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Шамрай Александр Валерьевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Методы и средства лазерной физики нашли широкое применение при изучении электрокинетических свойств коллоидных систем при решении различных научных и прикладных задач (экологический мониторинг, контроль пищевой продукции, продовольственного сырья, разработка лекарственных препаратов, медицинская диагностика).

В настоящее время метод электрофоретического светорассеяния является наиболее перспективным и незаменимым методом для оценки электрокинетических параметров коллоидных систем. Основным преимуществом данного метода является неинвазивность исследования и возможность определения дзета-потенциала и электрофоретической подвижности в коллоидных системах в динамике. При этом дзета-потенциал и электрофоретическая подвижность являются важными показателями, позволяющими оценить агрегационную устойчивость коллоидных систем.

Однако в то же время данный метод имеет ряд недостатков, среди которых низкая точность получаемых результатов, большой объем анализа, требуемый для исследования, длительное время анализа, высокие управляющие напряжения, ограничения по размерам частиц (от 10 нм до 1 мкм), значительное влияние тепловых эффектов, трудности при исследовании полидисперсных растворов и разделении частиц в растворе по зарядовым характеристикам.

Для решения ряда указанных проблем в данной работе предлагается модифицированный метод электрофоретического рассеяния света, позволяющий оценить дзета-потенциал и электрофоретическую подвижность в коллоидных системах различного типа.

Цель и задачи исследования

Целью выпускной квалификационной работы является разработка модифицированного метода электрофоретического рассеяния света для расширения границ его применимости в исследованиях электрокинетических свойств коллоидных систем.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать пути расширения границ применимости лазерного рассеяния света для анализа электрокинетических свойств моно и полидисперсных коллоидных систем в размерном диапазоне от 0,5 до 1000 нм, объемом менее 25 мкл, с электропроводностью от 4 мСм/см.
2. Разработать физико-математическую модель рассеяния лазерного монохроматического излучения в коллоидных системах с учетом эффекта полного внутреннего отражения.
3. Разработать алгоритм обработки экспериментальных данных, позволяющих рассчитать электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал полидисперсных коллоидных систем.
4. Разработать аппаратные реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света для исследования электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем.
5. Провести апробацию разработанного модифицированного метода электрофоретического рассеяния света на коллоидных растворах наночастиц, биомолекулярных и магнитных жидкостях.

Научная новизна:

Все результаты, включенные в диссертационную работу, являются новыми и

получены впервые, в частности:

1. Разработан модифицированный метод электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности, позволяющий анализировать электрокинетические параметры коллоидных систем в расширенном диапазоне исследуемых объемов и величин электропроводности растворов, а также концентраций и размеров частиц в них.

2. Разработана физико-математическая модель рассеяния лазерного монохроматического излучения на сферических частицах с учетом эффекта полного внутреннего отражения.

3. Разработан алгоритм обработки сигналов электрофоретического рассеяния, позволяющий вычислять электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал частиц в полидисперсных системах по данным периодограмм (программное свидетельство №2020617608, 08.07.2020).

4. Разработаны две аппаратные реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света, позволяющие измерять значение электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем различного объема с погрешностью не более 10% (патент РФ на полезную модель №204641 Рос. Федерации 02.06.2021).

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость:

- разработана физико-математическая модель рассеяния лазерного монохроматического излучения коллоидной системой в двух режимах гетеродинамирования и полного внутреннего отражения
- разработан алгоритм и метод исследования агрегационной устойчивости коллоидных систем.

Практическая значимость результатов работы состоит в том, что были разработаны аппаратные реализации метода для измерения электрокинетических параметров коллоидных систем. Полученные закономерности изменения электрокинетических параметров при внешнем воздействии на коллоидную систему могут быть применены при разработке лекарственных препаратов, водоподготовке (фильтрация, коагуляция), разработке красок, создании устойчивых наночастиц металлов, производстве и разработке фармацевтической, косметической, химической продукции, биотехнологии, научных исследованиях и многих других областях науки и технологии, имеющие дело с коллоидными системами.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и школах-семинарах, среди которых: Международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN» по Оптоэлектронике, Фотонике и Нанобиотехнологиям; Международная конференция «Laser Optics»; Международная конференция по оптике и биофотонике «Saratov fall meeting»; Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Международная конференция по применениям оптики и фотоники; IEEE Международная конференция по электротехнике и фотонике; Международная конференция по энергетике, материалам и нанотехнологиям; Международная молодежная конференция по электронике, телекоммуникациям и информационным технологиям.

Публикации и РИДы.

Основные результаты работы отражены в 18 публикациях, в том числе в статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК (2 работы), журналов, входящих в базы данных Scopus и WoS (16 работ), а также в сборниках, рецензируемых РИНЦ (5

работ). Оформлено 3 свидетельства о регистрации РИД (2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и один патент на полезную модель).

Представление научного доклада: основные положения

1. Модифицированный метод электрофоретического рассеяния света позволяет исследовать агрегационную устойчивость моно- и полидисперсных растворов в диапазоне размеров частиц 0,5–1000 нм с погрешностью не более 10%, обладает высокой эффективностью и достоверностью получаемых результатов за счет одновременного определения нескольких параметров, высоким быстродействием (время получения измеренных параметров до 1 минуты) и возможностью компактной реализации, позволяет исследовать образцы с концентрацией от 1 мг/л и величиной электропроводности более 4 мСм/см

2. Предложенные схемы реализаций в свободном режиме и в капилляре модифицированного метода электрофоретического рассеяния света с использованием принципа полного внутреннего отражения и разработанная теория анализа экспериментальных данных позволили оценить электрокинетические параметры биологических и технических жидкостей в объёме менее 25 мкл, уменьшить влияния тепловых эффектов и разделить частицы в растворе по зарядовым характеристикам.

3. Предложенная физико-математическая модель рассеяния монохроматического излучения на сферической частице в режиме полного внутреннего отражения позволяет исключить взаимодействие частиц на границе раздела стекло-вода при вычислении электрокинетических параметров раствора за счет изменения глубины проникновения лазерного излучения в образец.

4. На примере молекул фуллеренола и альбумина экспериментально доказана возможность оценки агрегационной устойчивости растворов с использованием предложенного метода. Выявлено изменение коагуляционной способности альбумина при взаимодействии с фуллеренолом, который является активатором связывающей функции белка.

5. Модифицированный метод электрофоретического рассеяния света и алгоритм обработки экспериментальных данных позволил исследовать лиофобные коллоидные системы, такие как растворы металлических наночастиц и магнитные жидкости, характеризующиеся термодинамической неустойчивостью.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

В настоящее время актуальным в коллоидной химии является исследование устойчивости коллоидных систем различного типа. Как известно, коллоидные системы представляют собой смеси двух или более компонентов, в которой дискретные частицы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 0,5 до 1000 нм, распределены в другой фазе, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию и именуемой дисперсионной средой. Одной из основных характеристик состояния коллоидных дисперсных растворов является устойчивость (постоянство состава и свойств дисперсной системы во времени: дисперсности, распределения по объему и взаимодействия частиц дисперсной фазы).

Примером, подобных систем могут служить растворы наночастиц металлов, фуллерена, магнитные жидкости, биологические жидкости. Важную роль, например, играет информация об агрегативных и седиментационных свойствах наночастиц золота и меди при их использовании в катализе, оптических, сенсорных и электронных устройствах. 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 агрегации. При этом факторами, влияющими на электрокинетические параметры наночастиц, являются свойства растворителя (диэлектрическая проницаемость, вязкость и сольватирующая способность), состав и концентрация «фонового» электролита; структура поверхностного слоя наночастиц и наличие заряжающих агентов. В качестве растворителей используются как полярные, так и неполярные растворители.

Для характеристики стабильности коллоидных систем применяется параметр, характеризующийся величиной дзета-потенциала, которая зависит от электрокинетических свойств самой системы. Данный параметр можно вычислять на основе известных теоретических моделей, используя измеренное значение электрофоретической подвижности.

Проблемы анализа электрокинетических параметров коллоидных растворов методом электрофоретического рассеяния света

Значение 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 электрокинетические параметры объекта. Типичная схема установки для регистрации электрофоретической подвижности и дзета-потенциала состоит из источника лазерного излучения, оптической системы фокусировки лазерного излучения, кюветы с образцом, фотоприемника, анализирующей аппаратуры и электрофоретической системы (рисунок 1).

Свет от источника излучения с помощью оптической системы делится на 2 одинаковых пучка. Первый пучок фокусируется на кювете с образцом, второй пучок падает на модулятор. Оба пучка пересекаются в рассеивающем объеме между электродами, а на фотодетекторе регистрируется результирующее поле опорного пучка и рассеянного света. При этом в доступных коммерческих приборах нет инструментальной возможности изменения величины прикладываемого внешнего электрического поля, изменения угла регистрации, управления времени съема сигнала. Минимальное количество исследуемой составляет 1 мл, что является затруднительным при исследовании биологических коллоидных систем ограниченного объема.

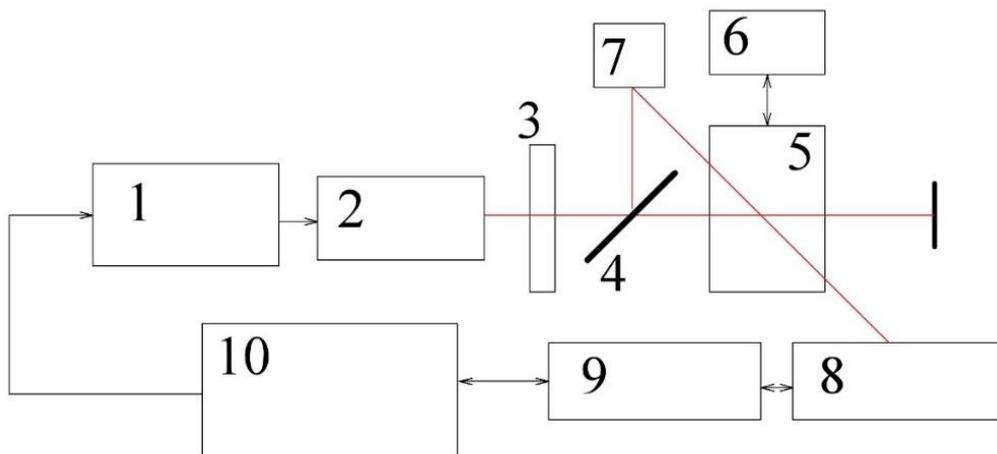


Рисунок 1. Схема анализатора дзета-потенциала и электрофоретической подвижности:
 1 – источник питания лазера, 2 – лазерный модуль, 3 – оптическая система фокусировки, 4 – делительный кубик, 5 – кювета с образцом и электродами, 6 – электрофоретическая часть (источник постоянного напряжения, переключатель полярности), 7 – модулятор, 8 – фотоприемник, 9 – анализирующая аппаратура; 10 – компьютер

Еще одним недостатком известных приборов является ограничение по размеру частиц исследуемых образцов. Нижняя граница по размеру частиц при детектировании электрофоретической подвижности и дзета-потенциала составляет 3,8 нм, при этом множество коллоидных растворов содержат частицы с размерами порядка 0,5 нм. Данное ограничение связано с отношением сигнал/шум приемного устройства и установки в целом.

На рисунке 2 представлено распределение электрофоретической подвижности для раствора альбумина с добавлением NaCl, полученное на коммерческом приборе ZetasizerNano.

Results

| | Mean ($\mu\text{mcm/Vs}$) | Area (%) | St Dev ($\mu\text{mcm/Vs}$) |
|--|-----------------------------|----------|-------------------------------|
| Mobility ($\mu\text{mcm/Vs}$): -0,8867 | Peak 1: -0,472 | 61,2 | 0,498 |
| Mobility Dev. ($\mu\text{mcm/Vs}$): 0,7545 | Peak 2: -1,60 | 38,8 | 0,420 |
| Conductivity (mS/cm): 4,10 | Peak 3: 0,00 | 0,0 | 0,00 |
| Result quality Good | | | |

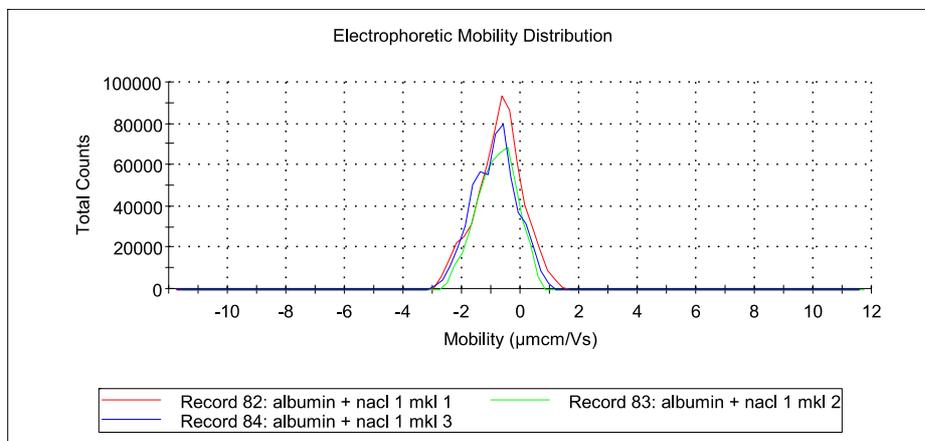


Рисунок 2. Распределение по электрофоретической подвижности для раствора 5 % альбумина с добавлением 1 мкл NaCl

Из представленного распределения определение электрофоретической подвижности для коллоидного образца с электропроводностью 4,10 мС/см (в данном

случае раствора 5% альбумина при добавлении 1 мкл NaCl) осуществляется с погрешностью более 50%. При измерении образцов с величиной электропроводности более 4,10 мС/см, прибор ZetaSizer Nano выдает ошибку, считая результат некорректным, что связано с возможным нагревом и изменением свойств образца. Низкая точность измерений электрокинетических параметров коммерческим прибором может быть связана с процессами электролиза дисперсионной среды, образованием пузырьков газа вблизи электродов при длительном воздействии электрического поля, которые могут попадать в рассеивающий объем и приводить к неверным результатам.

В связи с указанными недостатками, необходимо развитие существующего метода лазерного ЭФС, ведущее к повышению точности определения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала моно- и полидисперсных коллоидных систем.

В данной работе представлены описание и апробация разработанного авторами модифицированного метода электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности, позволяющего более детально анализировать агрегационную устойчивость коллоидных моно- или полидисперсных систем.

Физико-математические модели рассеяния света в моно и полидисперсных коллоидных системах в двух режимах

На первом этапе разработки модифицированного метода рассмотрим физико-математические модели рассеяния света в моно и полидисперсных коллоидных системах в режимах гетеродинамирования и полного внутреннего отражения.

Гетеродинамный режим

В электрическом поле коллоидные наночастицы двигаются от одного электрода к другому с определённой скоростью. При попадании лазерного излучения на данные наночастицы будет образовываться динамическая спекл-картина. При регистрации динамики изменения интенсивности спекл-картины можно сделать выводы об их электрокинетических свойствах.

Информацию о динамике флуктуирующих коллоидных систем можно получить путем анализа спектра частот флуктуации некоторого сигнала рассеяния $E(t)$: $\langle \Delta E^2(\omega) \rangle$, где ω – это частота флуктуаций сигнала фототока. В настоящее время для анализа спектра фототока используют корреляционный анализ, где вычисляется временная автокорреляционная функция флуктуаций сигнала

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

Поле рассеянной световой волны в общем виде записывается как:

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

где A_j – амплитуда поля, рассеянного j -м рассеивателем, $\varphi_j = (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \mathbf{r}_j$ – соответствующая фаза поля. Подставим значение поля в АКФ и получим:

$$G^{(1)}(\tau) = \langle \sum_j A e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(0)} \sum_j A e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(\tau)} \rangle \quad (3)$$

где $|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{k}_0| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ – волновой вектор рассеяния. При отсутствии взаимодействия между частицами автокорреляционная функция записывается в виде:

$$G^{(1)}(\tau) = N|A|^2 \langle e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_j(0))} \rangle = N|A|^2 \int P(\mathbf{r}, \tau) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}\tau} d^3r \quad (4)$$

где $P(\mathbf{r}, \tau)$ – вероятность нахождения частицы в положении \mathbf{r} в момент τ .

На практике в силу квадратичной природы детектирования измеряется корреляционная функция флуктуаций интенсивности. Для интенсивности I , которая пропорциональна квадрату вектора электрического поля $\langle E_2 \rangle$, нормализованная корреляционная функция, $G^{(2)}(\tau)$, называемая корреляционной функцией второго рода, вычисляется как:

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

Соотношение между АКФ первого рода и второго рода будет описываться следующим соотношением:

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

Как было упомянуто выше, частотный спектр $I(\omega)$ и корреляционная функция полностью эквивалентны с точки зрения описания динамического поведения равновесных систем, поскольку они связаны Фурье-преобразованием:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\tau) \exp(-2\pi i \omega \tau) d\tau \quad (7)$$

где ω – частота в Гц. Так, если $I(\omega)$ имеет форму Лоренца на нулевой частоте, тогда $G(\tau)$ имеет форму спадающей экспоненциальной функции с интервалом корреляции, равным обратной величине полуширины линии Лоренца: $\tau_{\text{кор}} = 1/\Delta\omega$:

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

где a и b — константы, Γ — диффузное уширение спектра.

Аппроксимация последнего выражения приводит его к виду

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

$F(\Gamma)$ – вклад в суммарную интенсивность компоненты излучения, рассеянного на частицах одного размера. При этом диффузное уширение выражается через коэффициент диффузии D

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

получаем окончательный вид АКФ рассеянного света

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

Для детектирования скорости движения ϑ применяется метод гетеродинамирования. В данном режиме происходит смешивание рассеянного излучения с опорным лазерным пучком $E_l(t) = E_0 \cdot e^{-i\omega_0 t}$. Тогда полная амплитуда поля равна

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

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана первым законом Фика (уравнением диффузии) в данном случае флуктуации концентрации эквивалентны плотности вероятности положения частицы

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \nabla^2 P \quad (13)$$

D – коэффициент диффузии, отвечающий за перемещение частицы в пространстве, имеющий размерность $\text{мм}^2/\text{с}$. При этом частицы при наложении электрического поля находятся в положении \mathbf{r} в момент времени τ с вероятностью, описываемой следующим выражением

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 P(\mathbf{r}, \tau) \pm \vartheta \left(\frac{\partial P(\mathbf{r}, \tau)}{\partial x} \right), \quad (14)$$

где ϑ – скорость движения частиц в растворе. Второй член в выражении (14) может быть, как и отрицательный, так и положительный, зависящий от направления движения частицы в электрическом поле. Выражение (17) решается с помощью Фурье преобразования. При этом результатом будет функция распределения Гаусса

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

где μ – это электрофоретическая подвижность, E – напряженность приложенного поля. Подставляя выражение (15) в (4) и учитывая, что в электрическом поле частицы двигаются к противоположно заряженному электроду со скоростью

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

можно вычислить автокорреляционную функцию

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

Когда система состоит из смеси частиц, корреляционные функции становятся суммой экспонент с параметрами $q^2 D_i$ и qv_i , т.е.

$$G^{(1)}(q, \tau) = \sum_i F_i e^{-iqv_i \tau} e^{-D_i q^2 \tau}$$

Следовательно, для нахождения распределения частиц по электрофоретической подвижности (дзета-потенциалу) необходимо решать обратную спектральную задачу в виде интегрального уравнения следующего вида

$$|G^{(1)}(\tau)| = \iint F(\Gamma_1) e^{-\Gamma_1 \tau} F(\Gamma_2) e^{i\Gamma_2 \tau} d\Gamma_1 d\Gamma_2, \quad (18)$$

восстановления по известной функции $g^{(1)}(\tau)$ функции $F(\Gamma_1)$, $F(\Gamma_2)$, где

$$\Gamma_1 = \frac{1}{t_c} = Dq^2; \Gamma_2 = qv \quad (19)$$

Уравнение (18) является некорректной обратной задача в том смысле, что малая погрешность в экспериментальных данных влечет за собой большую погрешность в вычисляемой зависимости $F(\Gamma_1)$, $F(\Gamma_2)$.

В том случае, если функция $G^{(1)}(q, \tau)$ описывается одной экспонентой, то решение уравнения (18) не представляет труда и может быть решено стандартным методом наименьших квадратов. Однако анализ мультиэкспоненциального сигнала представляет большие трудности, требующие применения специальных методов анализа. Поэтому в случае полидисперсных растворов, когда размеры частиц различаются, удобнее использовать для вычисления параметров спектр фототока. Используя быстрое преобразование Фурье из (18) спектр фототока представляет собой непрерывное множество лоренцевых кривых с разными полуширинами.

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

Спектр мощности имеет вид лоренцевой кривой, смещенной с нулевой частоты на $\Delta\omega$, которая равняется

$$\Delta\omega = 2\pi\Delta f = q\vec{v} = qv \cos \theta / 2 \quad (21)$$

Зная частоту смещения, можно вычислить скорость движения частиц при наложении электрического поля

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

Соответствующее значение электрофоретической подвижности может быть посчитано в соответствии

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

Для вычисления электрокинетических параметров полидисперсных коллоидных систем в работе предлагается использование разработанного алгоритма для оценки спектра мощности фототока с использованием Быстрого преобразования Фурье. В ходе обработки данных выполнялся подбор спектрального окна, строились модифицированные периодограммы для каждого записанного файла и далее вычислялись значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для полидисперсного раствора по соответствующим частотам.

Режим полного внутреннего отражения

Для уменьшения объема исследуемой коллоидной системы, а также исключения из рассмотрения динамики частиц на границе раздела стекло вода и проведения разделения частиц в коллоидном растворе по зарядовым характеристикам предлагается использовать схему регистрации рассеяния в режиме полного внутреннего отражения. В главе описывается разработанная физико-математическая модель рассеяния частиц в режиме полного внутреннего отражения. В качестве рассеивателя рассматривается

наносфера радиусом a и показателем преломления n_p в водном растворе, расположенная на верхней грани призмы полного внутреннего отражения (рис.3 (а)). Плоская волна E_{inc} , падая на границу раздела двух прозрачных сред с разными показателями преломления под критическим углом $\theta_c \approx 62,78^\circ$, проникает в оптически менее плотную среду в области границы раздела. При этом частицы, достаточно близко расположенные к поверхности, раздела двух сред, будут рассеивать свет проникающей электромагнитной волны. Показано, что теория рассеяния затухающей волны является аналитическим продолжением плоско волнового возбуждения (теории Ми). Рассеянная волна описывается следующим выражением:

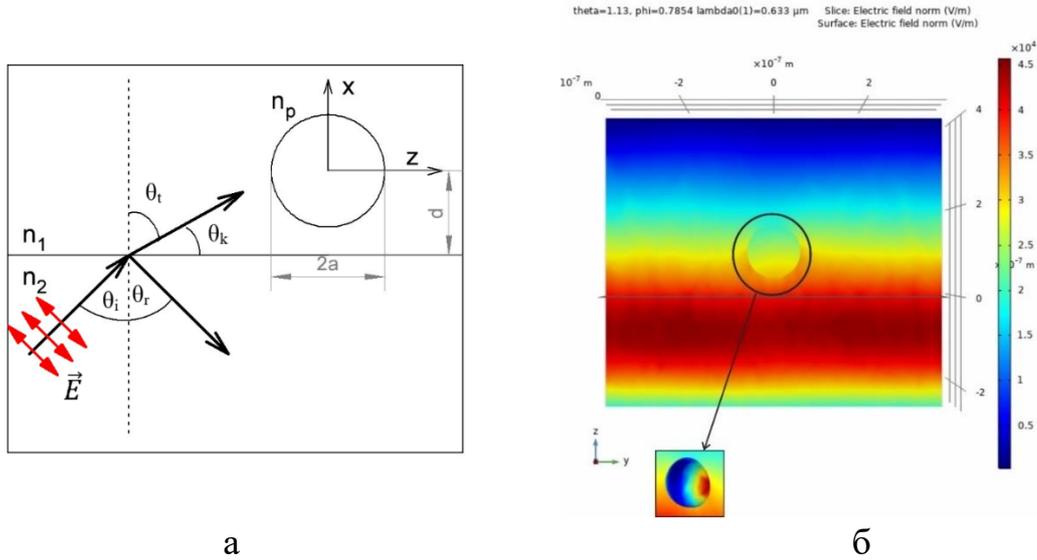


Рисунок 3. а) Геометрия рассеяния. Показатели преломления призмы n_2 и среды, окружающей частицу n_p , d – расстояние между частицей и подложкой; б) Срез модуля полного электрического поля $|E|$ в плоскости y - x для случая полного внутреннего отражения света

$$E_{sc}(\hat{r}) = \sum_{l,m} \left\{ \frac{ic}{n'^2 \omega} \beta_E(l, m) \nabla * [h^1_i(k'r) X_{lm}(\hat{r})] + \beta_M(l, m) h^1_i(k'r) X_{lm}(\hat{r}) \right\}$$

$$\xrightarrow{\text{large } r} \frac{e^{ik'r}}{k'r} \sum_{l,m} (-i)^{l-1} \left\{ \frac{\beta_E(l, m)}{n'} \hat{r} * X_{lm}(\hat{r}) - \beta_M(l, m) X_{lm}(\hat{r}) \right\}$$

$$\beta_E(l, m) = \left\{ \epsilon' j_l(k'a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} - \epsilon_1 j_l(k_1 a) \frac{d[k' a j_l(k' a)]}{d(k' a)} \right\} e^{-\frac{1}{\xi} d} \alpha_E(l, m)$$

$$* \left(\epsilon_1 j_l(k_1 a) \frac{d[k' a h^1_1(k' a)]}{d(k' a)} - \epsilon' h^1_1(k' a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} \right)^{-1}$$

$$\beta_H(l, m) = \left\{ \mu_1 j_l(k' a) \frac{d[k' a j_l(k' a)]}{d(k' a)} - \mu' j_l(k' a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} \right\} e^{-\frac{1}{\xi} d} \alpha_H(l, m)$$

$$* \left(\mu' h^1_1(k' a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} - \mu_1 j_l(k' a) \frac{d[k' a h^1_1(k' a)]}{d(k' a)} \right)^{-1}$$

где ϵ_1, μ_1, k_1 – диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость и волновое число частицы соответственно, $\alpha_E(l, m)$ и $\alpha_H(l, m)$ – коэффициенты затухающей волны. При этом поперечные сечения рассеяния, полученные из формул для рассеянной волны и коэффициентов разложения были посчитаны в программе Comsol Multiphysics. На рис.3. (б) представлен результат моделирования рассеяния наносферой в воде на

стеклянной подложке для распространения электромагнитной волны под углом $\theta = 65^\circ$ к поверхности раздела сред. При этом величина поперечного сечения максимальна при углах близких к критическому и уменьшается с увеличением расстояния от частицы до границы раздела от сотен до единиц нанометра. При значениях расстояния больших, чем глубина проникновения (для рассматриваемого случая 370 нм), сечение рассеяния всё ещё составляет десятки квадратных нанометров, что свидетельствует о наличии паразитного рассеяния (от поверхности призмы, а также эффектах многократного рассеяния). При расчете соответствующих электрокинетических параметров из сигнала рассеяния можно пренебречь вкладом рассеяния на частицах, находящихся за пределами глубины проникновения затухающего поля.

Схемы реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света

На основе вышеописанных моделей рассеяния излучения на частицах в жидкости при наложении электрического поля и используемых в ней физических принципах, связывающих параметры рассеянного излучения, размер частиц, скорости их движения, был разработана две схема реализации модифицированного метода.

Схема реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света в режиме гетеродинамирования

Для вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала моно и полидисперсных коллоидных систем повышенной точности была создана лабораторная модель устройства электрофоретического рассеяния света в режиме гетеродинамирования, схема которой приведена на рисунке 4

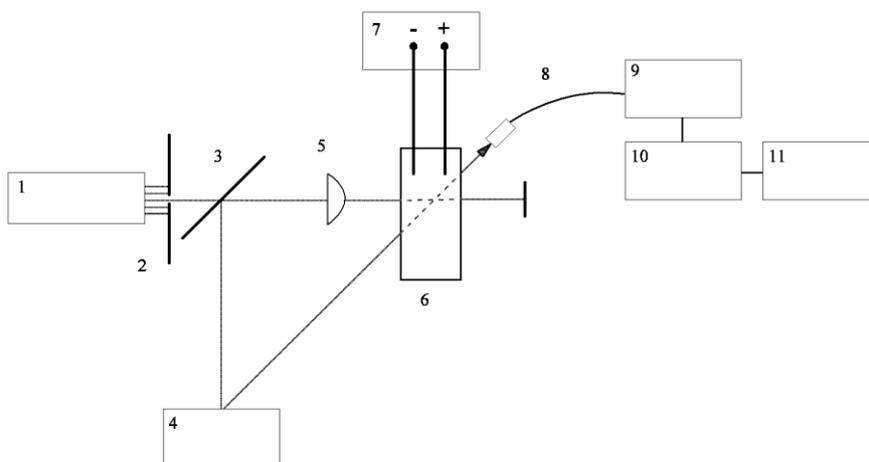


Рисунок 4. Модифицированная схема измерительной системы метода электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности: 1 – лазерный модуль, 2 – диафрагма, 3 – делительный кубик, 4 – модулятор, 5 – линза, 6 – кювета с образцом, 7 – источник постоянного напряжения и переключатель полярности, 8 – оптоволокно, 9 – ФЭУ со стабилизированным источником питания с регулировкой усиления, 10 – АЦП, 11 – компьютер

Источник излучения 1 представляет собой лазерный модуль с распределённой обратной связью: $\Delta f < 300$ ГГц, RIN менее -150 дБ/Гц (EYP-DBR-0633-00010-2000-BFW01-0000) с мощностью 10 мВт и длиной волны 630 нм. Длина волны подбиралась таким образом, чтобы поглощение излучения исследуемых образцов в выбранном диапазоне длин волн было минимально. Далее излучение проходит через диафрагму 2 для сужения лазерного пучка и делится на падающий и опорный лучи с помощью делительного кубика 3 для реализации гетеродинамирования. Фокусировка падающего излучения осуществляется с помощью собирающей линзы 5 на кювете 6 с исследуемой коллоидной системой.

В эксперименте используется кювета с погружными электродами объемом 3 мл. Лазерный пучок фокусируется на рассеивающем объеме в центре кюветы между электродами, рассеивающий объем составляет примерно $0,02 \text{ мм}^3$. Electroды подключаются к источнику постоянного напряжения 7. Для устранения наводок от источника постоянного напряжения корпус был соединен общей землей.

Для исключения слипания частиц возле одного электрода в ходе эксперимента менялась полярность электрического поля. В данной работе переключение происходило частой 1 Гц с помощью разработанной платы переключения. Схема платы представлена на рисунке 5.

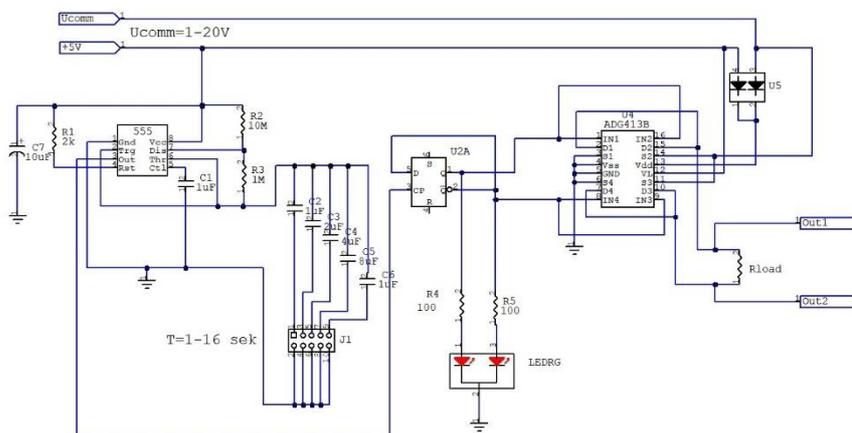


Рисунок 5. Электрическая схема платы переключения полярности

Излучение рассеивается в кювете в малом объеме, концентрация исследуемого образца подобрана таким образом, чтобы в рассеивающем объеме находилось примерно 10^3 частиц и рассеяние было однократным. При этом опорный луч проходит через волоконный модулятор 4 смешивается с рассеянным излучением и регистрируется фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) 9 под углом $\theta = 15^\circ$ (во избежание увеличения влияния диффузии при углах больше 20°).

Рассеянное излучение собирается оптоволоконном 8 и попадает на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu H10723-20 со спектральной чувствительностью $0.5 \cdot 10^4 \text{ А/Вт}$ (для $\lambda = 635 \text{ нм}$), управляющее напряжение = 0.7 В, максимальный темновой ток 10 нА, максимальный выходной ток 100 мкА. Питание фотоприемника осуществляется стабилизированным источником напряжения 6.

После ФЭУ детектируемый сигнал передается на аналого-цифровой преобразователь (АЦП-плата, $f_{\text{диск}} = 100 \text{ кГц}$) 10, далее на компьютер 11, где и происходит расчет автокорреляционной функции сигнала фототока.

Схема реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света в режиме полного внутреннего отражения

Для вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала в объемах менее 25 мкл была создана лабораторная модель устройства, работающего в режиме полного внутреннего отражения, схема которого приведена на рисунке 6.

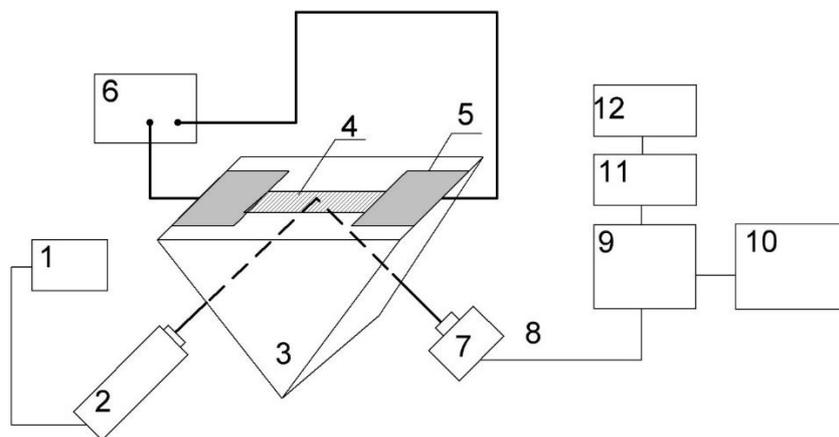


Рисунок 6. Схема лабораторной модели измерительного устройства на основе метода электрофоретического светорассеяния: 1 – аккумуляторная батарея для питания лазера, 2 – полупроводниковый лазерный модуль с системой фокусировки, 3 – призма ПВО, 4 – исследуемый образец, 5 – электроды, 6 – источник постоянного напряжения, 7 – коллиматор, 8 – одномодовое оптоволокно, 9 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), 11 – источник питания фотоэлектронного умножителя, 11 – плата аналого-цифрового преобразования (АЦП); 12 – компьютер.

Сфокусированный световой пучок от полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 655$ нм и мощностью излучения до 40 мВт падал на боковую грань призмы полного внутреннего отражения (ППВО), изготовленной из стекла с показателем преломления $n=1,51$ под углом больше, чем критический угол для достижения требуемого эффекта. При этом часть электромагнитного поля проникало в оптически менее плотную среду (исследуемый образец) на глубину примерно 370 нм.

На верхнюю грань ППВО были нанесены прямоугольные электроды размером 4 мм на 12 мм, которые находились друг от друга на расстоянии 1,5 мм, для обеспечения однородности электрического поля и реализации режима свободного электрофореза. К электродам подключался источник постоянного напряжения. Исследуемый образец помещался в зазор между электродами и тем обеспечивался режим свободного электрофореза.

Проникающее в образец световое поле рассеивается на частицах и тем самым формируется спекл-поле, интенсивность которого детектируется с помощью фотоэлектронного умножителя, ток которого поступает на плату АЦП. Для выбора угла регистрации рассеянного излучения нами было проведено экспериментальное исследование. Измерения проводились на микросферах размером 1 мкм в концентрации 0,1%. На рисунке 7 приведены полученные автокорреляционные функции для исследуемого образца без поля и в поле напряженностью 20 В/см. При этом рассеянный свет регистрировался фотоприемником при разных углах: под углом 90° относительно ППВО и при угле 5° относительно основного прошедшего лазерного луча.

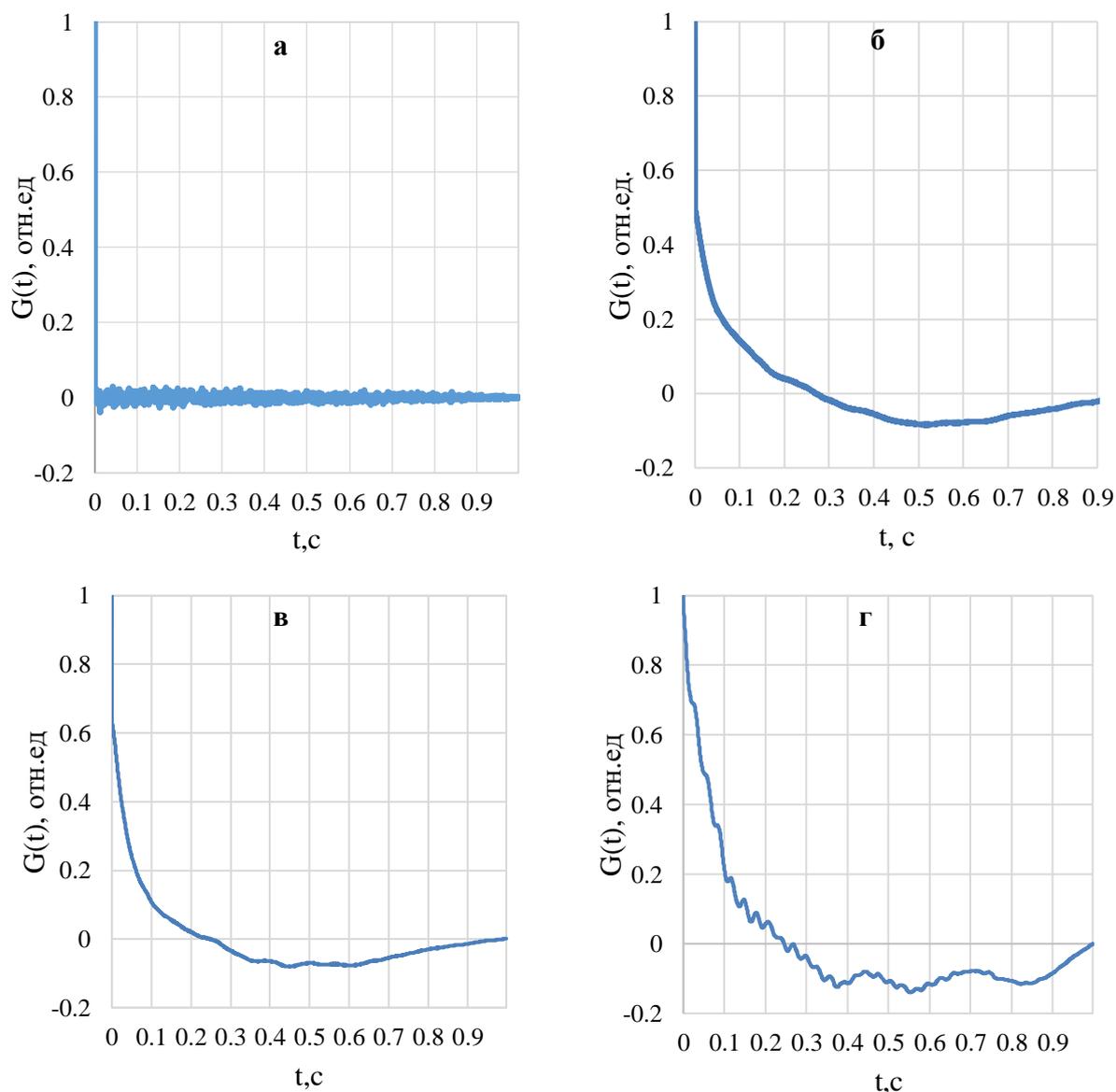


Рисунок 7 Автокорреляционные функции для микросфер размером 1 мкм: а) в поле 0 В/см, ФЭУ под углом 90°; б) в поле 0 В/см, ФЭУ под углом 5° относительно основного прошедшего пучка; в) в поле 20 В/см, ФЭУ под углом 90°; г) в поле 20 В/см, ФЭУ под углом 5° относительно основного прошедшего пучка

Из полученной зависимости, представленной на рисунке 7(а) следует, что при положении фотоприемника под углом 90° к верхней грани призмы ПВО почти отсутствует корреляция, детектируется шумоподобный сигнал, а при наложении поля (рисунок 7(в)) наблюдается корреляция, вызванная диффузией молекул и отсутствует модуляция, вызванная электрическим полем. Полученная зависимость (рисунок 7(б)) в случае расположения ФЭУ под углом 5° относительно основного прошедшего пучка соответствует теоретически ожидаемой, значение коэффициента диффузии и диаметра частицы, полученное по полуширине АКФ, составляет $2,21 \cdot 10^{-13}$ м²/с и 0,91 мкм соответственно. На рисунке 7(г) наблюдается модуляция косинусоидальной функцией за счет направленного движения частиц при наложении электрического поля. Следовательно, по полученным теоретическим и экспериментальным данным целесообразнее располагать ФЭУ под углом 5° относительно основного прошедшего пучка.

Далее сигнал с платы передается на персональный компьютер, где происходит запись сигнала и последующая его программная обработка. Длительность регистрируемых сигналов составляет 0,1 – 10 сек, что позволяет проводить исследования растворов с высокой скоростью, которую не может обеспечить ни один из известных авторам приборов. Данная модификация измерительной системы позволяет

исследовать образцы малого объема, что является преимуществом при изучении электрокинетических свойств биологических коллоидных систем.

Для осуществления разделения по зарядовым характеристикам экспериментальная установка была модифицирована добавлением капилляра. Схема измерительного устройства в случае капилляра представлена на рисунке 8.

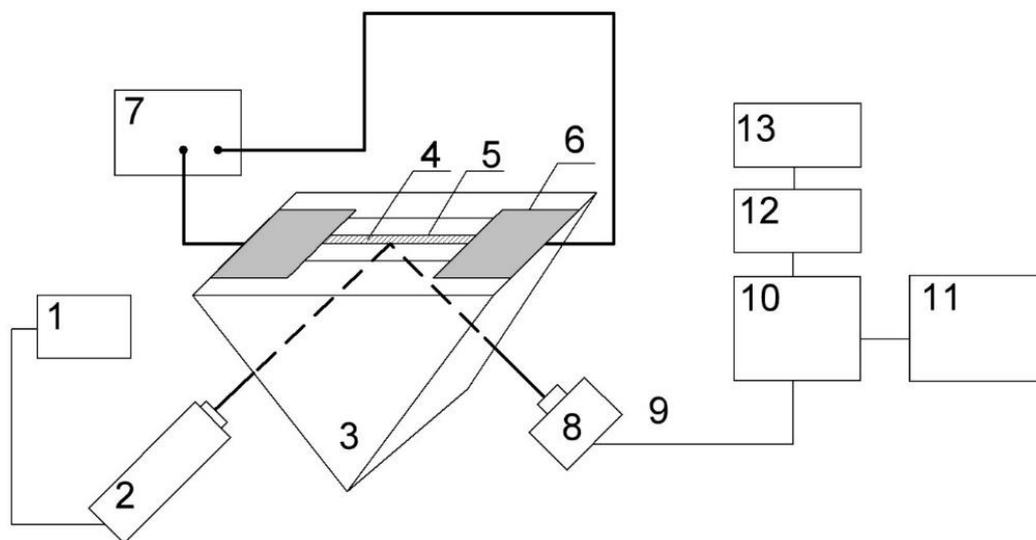


Рисунок 8. Схема модифицированной лабораторной модели измерительного устройства на основе метода электрофоретического светорассеяния в режиме ПВО с капилляром: 1 – аккумуляторная батарея для питания лазера, 2 – полупроводниковый лазерный модуль с системой фокусировки, 3 – призма ППВО, 4 – исследуемый образец, 5 – капилляр, 6 – электроды, 7 – источник постоянного напряжения, 8 – коллиматор, 9 – одномодовое оптоволокно, 10 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), 11 – источник питания фотоэлектронного умножителя, 12 – плата аналого-цифрового преобразования (АЦП); 13 – компьютер.

Данная модификация позволила параллельно разделять молекулы по заряду и размеру в тонком капилляре, заполненном электролитом, и вычислять соответствующие параметры. Кроме этого, техника капилляра позволяет избежать влияния тепловых эффектов (образование пузырьков, процессы электролиза). Такая комбинация измерительных возможностей реализована впервые. Для реализации данной схемы на призму были нанесены дополнительные электроды, между которыми был смоделирован капилляр на основе двух стеклянных пластинок размером $14,3 \times 7 \times 0,5$ мм с полированными торцами. Расстояние между стеклами составило 90 мкм, между электродами 1,43 см. Модифицированная добавлением капилляра поверхность призмы представлена на рисунке 9.

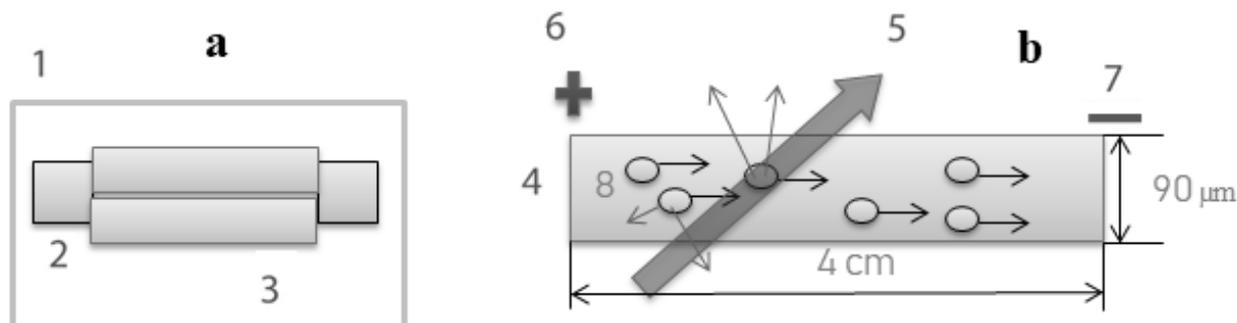


Рисунок 9. а – изображение верхней грани ППВО, электроды и капилляр; б – зазор между двумя пластинами

Алгоритм проведения измерений электрокинетических параметров коллоидных растворов модифицированным методом электрофоретического рассеяния света

На рисунке 10 приведен алгоритм проведения измерений электрокинетических параметров коллоидных растворов модифицированным методом электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности.

С целью подготовки измерительной системы в кювете и на призме ПВО и соблюдения единообразных условий исследования электрокинетических параметров коллоидных растворов был разработан следующий протокол проведения измерений:

1. подготовить образец для исследований с необходимой концентрацией;
2. провести температурную стабилизацию образца в кювете с использованием термостата;
3. подать напряжение на электроды, включить переключатель полярности;
4. включить лазер, открыть программу для записи сигнала рассеяния света;
5. в программе для обработки данных ввести длительность проводимого измерения, информацию об исследуемом объекте (показатель преломления и коэффициент динамической вязкости), записать значение подаваемой величины электрического поля и другие параметры эксперимента (длина волны лазера, угол рассеяния);
6. запустить запись сигнала рассеянного света;
7. провести обработку полученных результатов.

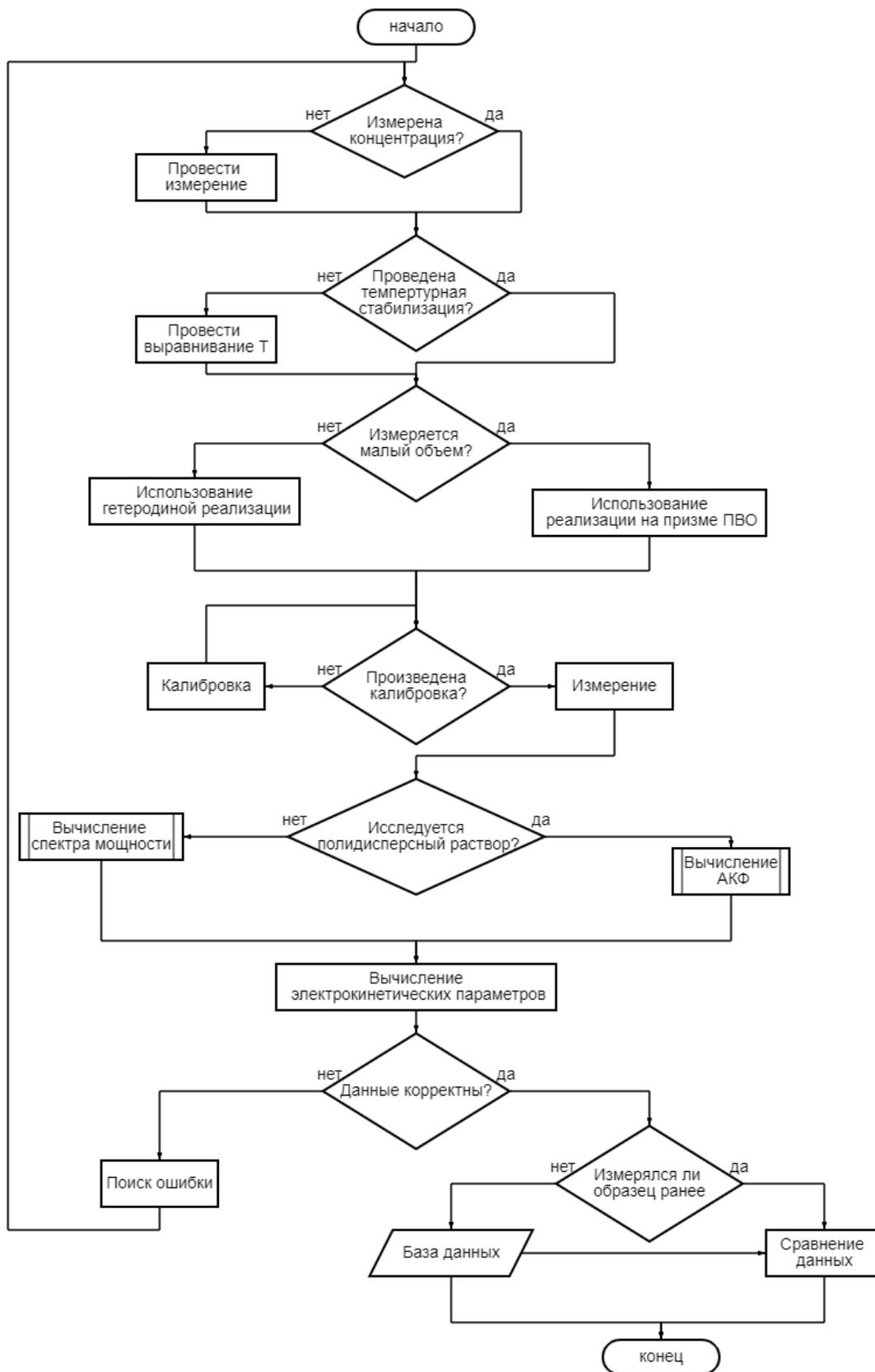


Рисунок 10. Алгоритм проведения измерений электрокинетических параметров коллоидных растворов модифицированным методом электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности

Результаты и их обсуждение

Апробация разработанных методов проводилась в исследованиях на модельных объектах (супрамолекулярных прекурсорах). Для вычисления электрокинетических параметров были выбраны системы на основе водных растворов L-цистеина (L-cysteine) и ацетата серебра Cys ($1 \cdot 10^{-2}$ М; $n=1.45$; число Дебая $kr \rightarrow 0$, предел Хюккеля

$f(kr)=1$, $|\zeta|=50$ мВ) с известным значением дзета-потенциала, в которых присутствуют агрегаты 150–180 нм и малые наночастицы 4–8 нм. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для данного образца, измеренные с использованием разработанного модификационного метода, составляют $\mu = 2,69 \pm 0,21$ мкм·см/В·с и $\zeta = 50,3 \pm 1,17$ мВ соответственно. По полученным результатам видно, что погрешность определения электрокинетических параметров составляет не более 10%.

Для установления минимально и максимально допустимых значений по размерному составу, концентрации раствора, величине электрического поля, электропроводности образца, были выбраны водные растворы микросфер с известными размерами. Аналогичные измерения проводились на коммерческом приборе ZetaSizer Nano. Полученные значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для разработанной схемы и коммерческого прибора представлены на рисунке 11.

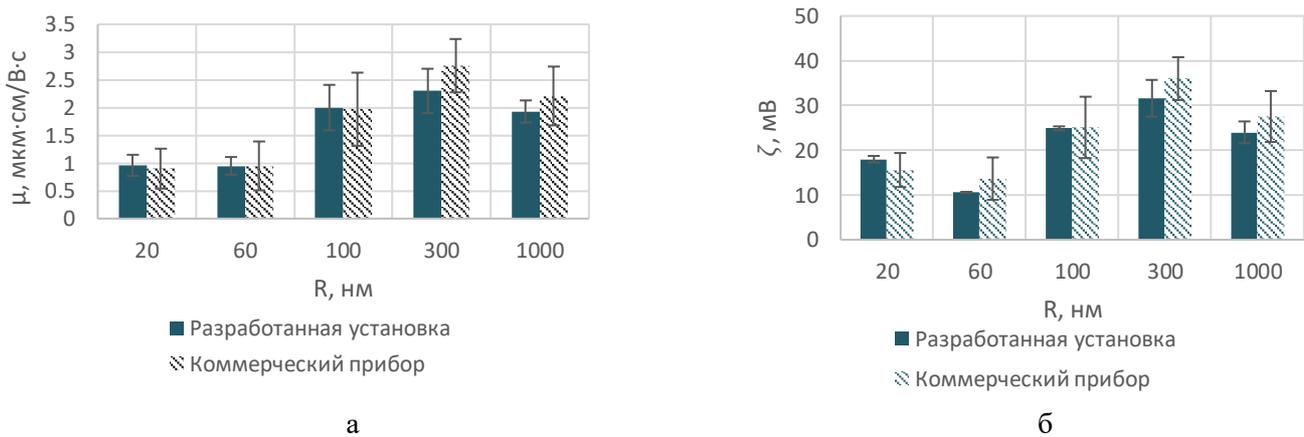


Рисунок 11. Зависимость электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (б) для раствора микросфер разного размера для модифицированной установки и коммерческого прибора ZetaSizer Nano

Видно, что результаты находятся в хорошем соответствии. При этом экспериментальная погрешность (рассчитана из разброса вычисляемого параметра для числа экспериментов $N=10$), полученная при измерениях на разработанной установке во всех случаях оказалась меньше. Данный результат позволил сделать вывод о работоспособности разработанной установки и примененной обработки данных.

Нижняя граница размерного диапазона, в котором возможно определение электрокинетических параметров, определяется мощностью рассеяния, необходимой для достижения отношения сигнал/шум более 10, что было показано в предыдущих работах по ДРС. Мощность рассеяния, в свою очередь при фиксированных параметрах установки, определяется концентрацией и размером рассеивателей. Для установления нижней границы размеров частиц, доступных для исследования, при прочих равных условиях, мы можем выдвинуть следующее требование: интенсивность рассеяния на исследуемых частицах должна минимум в 10 раз превышать интенсивность рассеяния на молекулах среды (растворителя). Исходя из условия рассмотрения водного раствора с типичными размерами молекул 0,32 нм и теории рассеяния, согласно которой рассеяние на частице прямо пропорционально шестой степени размера рассеивателя, минимально возможно определяемый диаметр частиц составляет $\sim 0,5$ нм. Для экспериментальной оценки работоспособности установки при оценке параметров частиц с размером на нижней границе установленного диапазона, были проведены исследования водного раствора молекул глицина (рисунок 12).

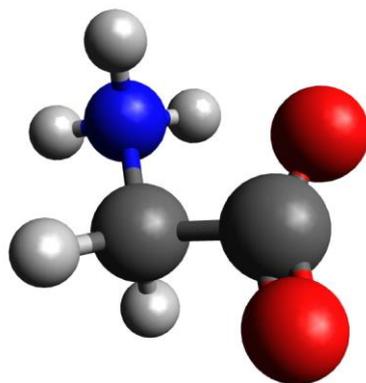


Рисунок 12. Изображение молекулы глицина, построенное в программе Avogadro.

Известно, что максимальные линейные размеры глицина в водном растворе составляют 0,46 нм. Гидродинамический радиус данной молекулы лежит в диапазоне от 0,5 – 0,7 нм. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора глицина, рассчитанные с использованием разработанной измерительной системы, составляют $\mu = 3,00 \pm 0,74$ мкм·см/В·с и $\zeta = 5,60 \pm 1,38$ мВ соответственно. Данные значения соответствуют литературным данным для глицина, что позволяет сделать вывод о корректной работе установки на границе установленного размерного диапазона.

Для дальнейшего тестирования установки были измерены и посчитаны значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала микросфер диаметрами 320 нм и 970 нм в составе полидисперсного раствора. В эксперименте прикладывалось электрическое поле напряженностью 3,5 В/см. Результаты измерения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал полидисперсного раствора полистирольных микросфер 970 нм и 320 нм.

| Параметры | R=320 нм | R=970 нм |
|--------------------|----------------|-----------------|
| μ , мкм·см/В·с | $5,4 \pm 0,95$ | $7,03 \pm 0,32$ |
| $ \zeta $, мВ | $67 \pm 3,56$ | $87 \pm 5,45$ |

По данным из таблицы видно, что погрешность вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала при исследовании полидисперсных коллоидных растворов не превышает 10%. Кроме того, данная модификация метода позволила параллельно разделять молекулы по заряду и размеру в тонком капилляре и вычислять соответствующие параметры по полученному спектру мощности фототока, в котором присутствуют две компоненты, отвечающие за различные размеры частиц в полидисперсной смеси. Первая компонента в диапазоне от 0 до 100 Гц соответствует микросферам размером 0,97 мкм, вторая — в диапазоне от 100 до 650 Гц — соответствует микросферам размерам 0,32 мкм. Полученные результаты были подтверждены советующими измерениями монодисперсных растворов полистирольных микросфер в кювете.

Вышеприведенные эксперименты позволили заключить, что реализованный модифицированный 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 NaCl в исследуемый раствор микросфер. Исследование подобных растворов

с высокой электропроводностью (3,9 мСм/см) на коммерческом приборе ZetaSizer Nano оказалось невозможным, в связи с возможным нагревом и изменением свойств образца при приложении больших полей (в ZetaSizer Nano нет возможности регулирования напряжения на электродах для разных типов образцов). При этом растворы с высокой электропроводностью часто применяются в медицине (напр. различные электролиты). В наших экспериментах при добавлении NaCl величина напряженности внешнего электрического поля не превышала 10 В/см. Значение электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора карбоксильных латексных микросфер с размером 60 нм и концентраций $C_{NaCl} = 0,5$ ммоль/л равняется $1,54 \pm 0,55$ мкм·см/В·с и $28,72 \pm 7,45$ мВ соответственно. Увеличение абсолютного значения дзета-потенциала при добавлении NaCl связано с изменением толщины двойного слоя. При добавлении электролита изменяется соотношение между влиянием электрического притяжения и диффузии, определяющими распределение в наружной обложке двойного слоя. Диффузия противоионов в растворе уменьшается, так как уменьшается разность концентраций между диффузным слоем и раствором. Соответственно уменьшается и число ионов в диффузной части ДЭС, большее число противоионов будет находиться в плотном слое, это приведет к увеличению абсолютного значения дзета-потенциала. Таким образом эксперимент показал применимость разработанной установки для растворов с высокой электропроводностью при помощи регулирования напряженности поля.

Для установления границ по допустимой величине устанавливаемой в эксперименте напряженности поля были проведены исследования на растворе карбоксильных латексных микросфер размером 300 нм. Рассчитана зависимость электрофоретической подвижности от напряженности внешнего электрического поля.

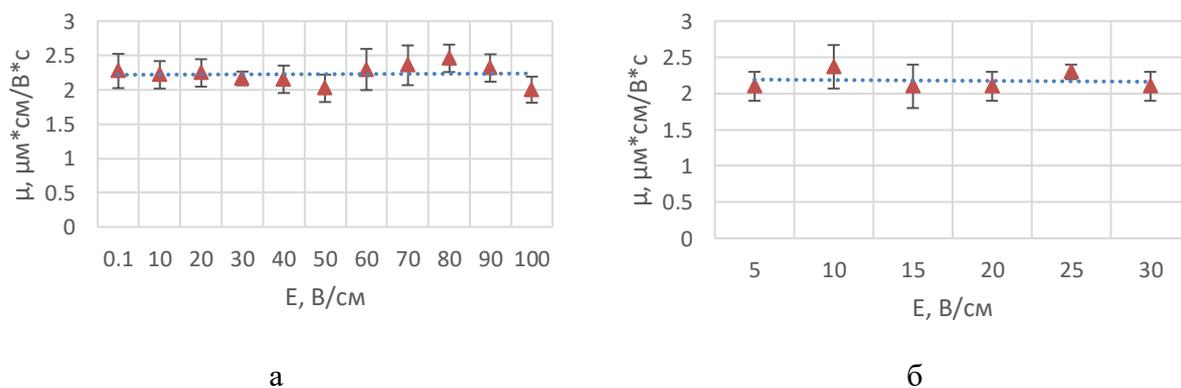


Рисунок 13. Зависимость электрофоретической подвижности микросфер размером 300 нм от напряженности внешнего электрического поля в гетеродинной реализации (а) и в режиме полного внутреннего отражения (б)

Отличительной особенностью измерений в режиме полного внутреннего отражения является возможность прикладывать как низкие значения внешнего электрического поля, так и высокие для образцов с низкой электропроводностью. Кроме того, данная схема позволяет исследовать малые объемы образцов, менее 25 мкл. На рис.13 (б) приведена зависимость электрофоретической подвижности микросфер диаметром 300 нм от напряженности внешнего электрического поля в диапазоне от 0.1 В/см до 100 В/см. Среднее значение электрофоретической подвижности составляет $2,3 \pm 0,4$ мкм·см/В·с для двух реализаций. Результаты измерений, полученные с использованием разработанного модифицированного метода, соответствуют результатам измерений на коммерческом приборе Zetasizer Nano (рисунок 11).

При этом границы прикладываемых напряжений в разрабатываемой установке варьируются от 5 до 30 В/см. Ниже 5 В/см не наблюдалось направленного движения

частиц, значение 30 В/см являлось достаточным для наблюдения электрофоретических явлений во всех проводимых экспериментах и дальнейшего увеличения напряженности электрического поля не требовалось.

В работе показано, что разработанный модифицированный метод применим для исследования коллоидных систем с величиной электропроводности больше 4 мСм/см за счет изменения напряженности внешнего электрического поля. Значение электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора карбоксильных латексных микросфер с размером 60 нм и концентрацией соли $C_{NaCl} = 0,5$ ммоль/л равняется $1,54 \pm 0,55$ мкм·см/В·с и $28,72 \pm 7,45$ мВ соответственно. Увеличение абсолютного значения дзета-потенциала при добавлении NaCl связано с изменением толщины двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг частицы. При добавлении электролита изменяется соотношение между влиянием электрического притяжения и диффузии, определяющими распределение в наружной обкладке двойного слоя. Число ионов в диффузной части ДЭС будет уменьшаться, при этом большее число противоионов будет находиться в адсорбционном слое, это приведет к увеличению абсолютного значения дзета-потенциала.

Для повышения точности измеряемых электрокинетических параметров в предлагаемом модифицированном методе электрофоретического рассеяния света в работе было исключено влияние осмотического потока жидкости. В гетеродинной реализации измерение проводилось в центре кюветы и вклад осмотического потока пренебрегался. При проведении эксперимента на призме ПВО для исключения взаимодействия частиц на границе раздела стекло-вода варьировалась глубина проникновения лазерного излучения в образец. Электрофоретическая подвижность микросфер диаметром 20 нм при глубине проникновения $d=800$ нм равнялась $0,96 \pm 0,4$ мкм·см/В·с, а на глубине проникновения $d=200$ нм она составила $2,7 \pm 0,2$ мкм·см/В·с. При исследовании этой же суспензии в кювете измеренная электрофоретическая подвижность составила $0,92 \pm 0,19$ мкм·см/В·с. Таким образом показано, что при глубине проникновения 800 нм эффекты, связанные с осмотическим потоком, не оказывают влияния на измеряемые значения подвижности.

В работе также приводятся результаты исследования агрегационной устойчивости биологических жидкостей. В качестве исследуемой биологической коллоидной системы был выбран 5% раствор белка альбумина. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для белка альбумина в водном растворе (pH=7,6; электропроводность 3,77 мСм/см), полученные в кювете (гетеродинный режим объем образца 3 мл), в ПВО режиме (объем образца 5 мкл) и на коммерческом приборе Zetasizer Nano представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала белка альбумина в водном растворе, полученные на разных установках

| Параметры | Измерительная системы в гетеродинном режиме | Измерительная система в режиме ПВО | Коммерческий прибор Zetasizer Nano |
|--------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|
| μ , мкм·см/В·с | $1,2 \pm 0,33$ | $0,8 \pm 0,16$ | $-1,12 \pm 0,65$ |
| ζ , мВ | $10,9 \pm 1,28$ | $11,32 \pm 2,13$ | $-10,4 \pm 8,30$ |

Из таб.4 видно, что значения электрокинетических параметров раствора белка альбумина, полученные с использованием двух экспериментальных установок, хорошо согласуются между собой и соответствуют результатам измерений на коммерческом приборе Zetasizer Nano. Таким образом, показано, что модифицированный метод электрофоретического рассеяния света позволяет исследовать лиофильные коллоидные системы.

Кроме того, было выявлено изменение коагуляционной способности альбумина при взаимодействии с фуллеренолом, который является активатором связывающей функции белка. Были проведены исследования по влиянию фуллеренола на агрегацию альбумина с фуллеренолом и сульфатом магния ($MgSO_4$) (рисунок 14).

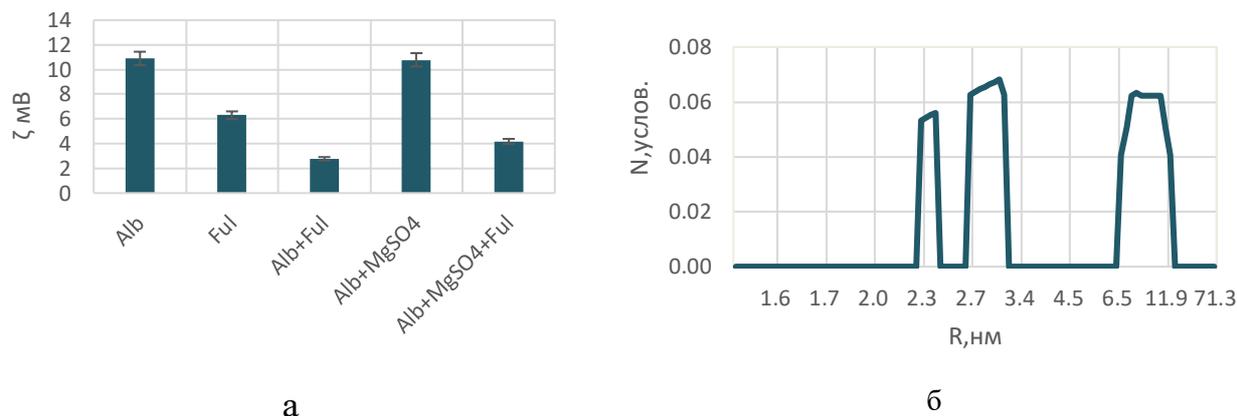


Рисунок 14. а) Дзета-потенциал раствора белка альбумина, наночастиц фуллеренола и их смеси при добавлении электролита $MgSO_4$ б) Распределение частиц по размерам в растворе альбумина и фуллеренола с добавлением $MgSO_4$

Видно, что при добавлении фуллеренола в раствор альбумина в воде и альбумина с сульфатом магния в воде происходит уменьшение величины дзета-потенциала. Это указывает на нарушение агрегационной устойчивости альбумина при добавлении фуллеренола. Абсолютное значение дзета-потенциала, равное 30 мВ, выступает условной границей для разделение жидких коллоидных систем на устойчивые ($|\zeta| > 30$ мВ) и неустойчивые ($|\zeta| < 30$ мВ). Таким образом можно сказать, что исследованная система смеси альбумина и фуллеренола является более неустойчивой, по сравнению с чистым раствором альбумина в воде и склонна образовывать агрегаты. Выявленное нарушение агрегационной устойчивости подтверждается и измеренным распределением частиц по размерам (рисунок 14 б). Показано, что в исследуемом растворе альбумина с сульфатом магния после добавления фуллеренола образуются агрегаты с размерами более 12 нм. При этом размеры единичной молекулы альбумина не превышают 6 нм, а фуллеренола – 2 нм.

Разработанный модифицированный метод электрофоретического рассеяния света позволяет исследовать лиофобные коллоидные системы, такие как растворы металлических наночастиц и магнитные жидкости, характеризующиеся термодинамической неустойчивостью. Ниже приведены результаты исследования электрокинетических параметров растворов наночастиц меди и золота в зависимости от их концентрации в растворе (рисунок 15).

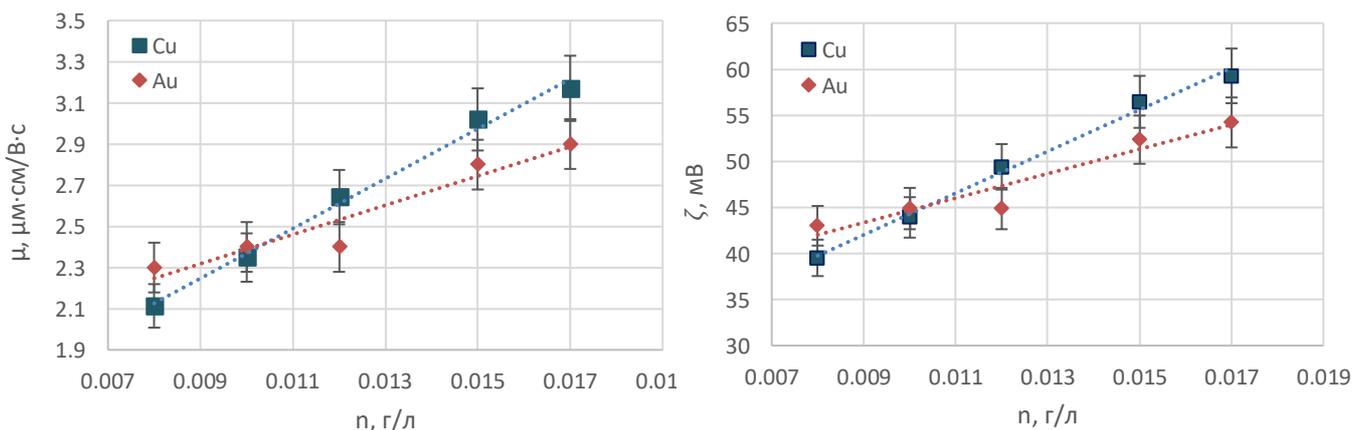


Рисунок 15. Зависимость электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (б) раствора наночастиц меди и золота от концентрации коллоидных частиц.

Из полученных графиков видно, что значение дзета-потенциала увеличивается при увеличении концентрации наночастиц. Это происходит за счет адсорбции ионов с поверхности дисперсной фазы. Как показано ранее, системы, обладающие дзета-потенциалом более 30 мВ относятся к устойчивым, что справедливо для исследованных металлических наночастиц. Данное свойство также заявлено и производителем исследованных наночастиц, поскольку они покрыты поливиниловым спиртом, являющимся стабилизирующим поверхностно-активным веществом.

Подобные исследования были проведены и на магнитных наночастицах (Fe_3O_4). Предложенным методом показано, что разбавленные растворы магнитных жидкостей характеризуются относительно низкой агрегативной устойчивостью ($|\zeta| = 26,4 \pm 1,28$ мВ). При увеличении концентрации магнитной жидкости наблюдалось линейное увеличение абсолютного значения дзета-потенциала, а следовательно, и устойчивости растворов. Подобные результаты подтверждаются данными лазерной корреляционной спектроскопии, указывающей на активное агрегатообразование в магнитных жидкостях при их разбавлении. Изменение величины внешнего электрического поля не влияло на изменение электрокинетических параметров раствора, что свидетельствует о корректности проводимых измерений.

Заключение

В процессе выполнения выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты:

1. Разработан модифицированный метод электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности, позволяющий анализировать электрокинетические параметры коллоидных систем, содержащих частицы с размерами 0,5–1000 нм, с погрешностью не более 10%; обладает высокой эффективностью и достоверностью получаемых результатов за счет одновременного определения нескольких параметров; высоким быстродействием (время получения измеренных параметров до 1 минуты) и возможностью компактной реализации; позволяет исследовать образцы с концентрацией частиц от 1 мг/л и величиной электропроводности более 4 мСм/см.

2. Разработана физико-математическая модель рассеяния лазерного монохроматического излучения на сферических частицах с учетом эффекта полного внутреннего отражения. Данная модель позволяет исключить взаимодействие частиц на границе раздела стекло-вода при вычислении электрокинетических параметров раствора за счет изменения глубины проникновения лазерного излучения в образец.

3. Разработан алгоритм обработки сигналов электрофоретического рассеяния, позволяющий вычислять электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал частиц в полидисперсных системах по данным периодограмм.

4. Предложена аппаратная реализация модифицированного метода, алгоритм работы и протокол проведения исследований для оценки электрокинетических параметров коллоидных растворов. Проведенные расчеты элементов схемы и анализ требований, предъявляемых к ним, позволили достичь высокого SNR и повысить точность проводимых исследований.

5. Разработаны две модифицированные аппаратные реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света, позволяющие измерять значение электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем различного объема:

- в кювете (гетеродинный режим) с модифицированной частью приема рассеянного сигнала за счет применения оптического многомодового волокна и оптической системой фокусировки рассеянного излучения для исследования моно и полидисперсных растворов большого объема;
- на призме ПВО в свободном и капиллярном режиме для определения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала моно- и полидисперсных растворов с расширенным диапазоном величин электропроводностей, образцов малого объема, а также с возможностью разделения частиц в коллоидной системе по зарядовым характеристикам и размерам.

6. Апробация разработанного аппаратно-программного комплекса проводилась при исследовании суспензий стеклянных микросфер, водных растворов L-цистеина (L-cysteine) и ацетата серебра Cys, растворов белка альбумина, суспензий металлических наночастиц, применяемых в медицинской терапии и диагностике.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень в ВАК:

1. Савченко Е.А., Величко Е.Н., Аксенов Е.Т. Определение параметров биологических макромолекул методом электрофоретического светорассеяния в режиме полного внутреннего отражения // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 108–115.

2. Величко Е.Н., Савченко Е.А. Применение спекл-корреляционного анализа для определения скорости кровотока // Оптика и спектроскопия. – 2020. – № 7. – С. 991

3. Савченко Е. А., Ткач О. И., Непомнящая Э. К. Разработка метода лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности для анализа агрегационной устойчивости коллоидных растворов наночастиц // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 4.

Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень Scopus и Web of Science:

4. Nepomnyashchaya E K, Velichko E N, Pleshakov I V, Aksenov E T, Savchenko E A Investigation of ferrofluid nanostructure by laser light scattering: medical applications // JOP: Conference Series. - IOP Publishing, 2017. Vol.841. No.1, p. 012020.

5. Nepomnyashchaya E K, Savchenko E A, Velichko E N, , Aksenov E T, Interaction of fullereneol with metals: the research by laser correlation spectroscopy // Proc. SPIE 10336, Saratov Fall Meeting 2016: Optical Technologies in Biophysics & Medicine XVII, 103360H (March 24, 2017).

6. Nepomnyashchaya E., Savchenko E., Velichko E., Bogomaz T., Aksenov E. Spectroscopic techniques to study the immune response in human saliva // Journal of Physics: Conference Series. - IOP Publishing, 2018. Vol.956. No.1, p.012009 (doi:10.1088/1742-6596/956/1/012009).

7. Savchenko E., Nepomnyashchaya E., Baranov M., Velichko E., Aksenov E., Bogomaz T. Investigation of mixed saliva by optoelectronic methods // Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX. – International Society for Optics and Photonics, 2018. Vol. 10716, p. 107160J (doi:10.1117/12.2315191)

8. Savchenko E.A., Velichko E.N., Aksenov E.T., Nepomnyashchaya E.K. Combined method for laser selection, positioning and analysis of micron and submicron cells and particles // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). St. Petersburg, Russia, 4-8 June 2018, p.539 (doi: 10.1109/LO.2018.8435384, ISBN: 978-1-5386-3611-4)

9. Savchenko E. A., Velichko E.N., Aksenov E.T., Rozov S.V. Light scattering in albumin solution under the influence of electric field in the regime of total internal reflection

//Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. Vol. 1068. No.1. p.012011. (<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1068/1/012011>)

10. Savchenko E.A., Nepomnyashchaya E.K., Velichko E.N. Use of electrophoretic light scattering for investigation the parameters of macromolecules // Journal of Physics: Conference Series – IOP Publishing, 2018. Vol. 1124. No. 3, p. 031019 (doi:10.1088/1742-6596/1124/3/031019)

11. Savchenko E., Velichko E. New techniques for measuring zeta-potential of colloidal system // Saratov Fall Meeting 2018: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – vol. 11065. – p. 110651U.

12. Savchenko E. A. Skvortsov, A. N., Velichko, E. N., Madzhhinov, A. R., Nezhinskikh, S. S. Analysis of intensity/time series obtained in homodyne evanescent wave DLS electrophoretic experiments // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – T. 1236. – №. 1. – C. 012042

13. Savchenko E. A., Nepomnyashchaya E. K. Combined technique based on light scattering for investigation of the colloid's parameters //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1368. – №. 2. – P. 022028

14. Savchenko E. A. et al. Determination of Electrophoretic Mobilities by DLS: Homodyne vs Heterodyne Setup //2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2019. – p. 315-317

15. Savchenko E. A., Velichko E. N. Electrophoretic light scattering for study mixed saliva studies //Fourth International Conference on Applications of Optics and Photonics. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – V. 11207. – p. 112072X.

16. Nepomnyashchaya, E. K., Velichko, E. N., & Savchenko, E. A. (2020, November). Laser scattering technique for blood serum analysis. In 2020 International Conference Laser Optics (ICLO) (pp. 1-1). IEEE.

17. Vachugova, E., Savchenko, E., & Nepomnyashchaya, E. (2020, May). Investigation of the fullerene solution parameters by combined technique based on light scattering. In 2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT) (pp. 1-4). IEEE.

18. Savchenko E. A., Scherbak S. A., Savchenko E. Y. Modeling of Evanescent Dynamic Light Scattering on Colloidal Particle // 2021 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech - 2021), 2021, pp. 197-200.

19. Savchenko E. A., Tkach O. I., Skvortsov A. N., Nekrasov P. A. Determination of Electrophoretic Mobility of Magnetic Fluids by Electrophoretic Light Scattering Method // International Youth Conference on Electronics, Telecommunications and Information Technologies, Springer Proceedings in Physics, 2022, pp. 407-413.

Статьи, опубликованные в изданиях рецензируемых РИНЦ

20. Савченко Е.А., Непомнящая Э.К., Величко Е.Н. Исследование магнитных жидкостей методом динамического рассеяния света // Неделя науки СПбПУ: материалы научного форума с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. - СПб.: Изд-во Политехн, ун-та, 2015. С. 117-119. (РИНЦ)

21. Савченко Е.А., Непомнящая Э.К. Исследование взаимодействия альбумина с металлами методом лазерной корреляционной спектроскопии// Международная научно-практическая конференция: «Инновации, технологии и наука», 28 августа 2016. г.Уфа: МЦИИ ОМЕГА САЙНС, с. 12-14

22. Савченко Е.А., Макулова А.А., Непомнящая Э.К., Величко Е.Н., Аксенов Е.Т. Исследование взаимодействия наночастиц магнетита с сывороточным альбумином методом лазерная корреляционной спектроскопии // Сборник статей по материалам XXVI международной научно-практической конференции «Лазерные информационные

технологии в медицине, биологии, геологии и транспорте», Новороссийск, 2016, с. 17-18

23. Савченко Е.А., Вачугова Е.О., Непомнящая Э.К., Величко Е.Н., Баранов М.А. Изучение параметров раствора фуллеренола с помощью комбинированной методики рассеяния света // В сборнике: Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020). Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы. В 4-х томах. Под редакцией С.В. Карпеева. 2020. С. 477-481. РИНЦ

24. Ткач О.И., Савченко Е.А., Величко Е.Н. Применение метода электрофоретического рассеяния света для получения электрофизических свойств раствора фуллеренола. В сборнике: НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ. сборник материалов Всероссийской конференции. СанктПетербург, 2020.

Зарегистрированные результаты интеллектуальной деятельности:

25. Савченко Е., Величко Е.Н. Устройство для определения электрофоретической подвижности частиц в коллоидно-дисперсных системах. Патент РФ на полезную модель №204641 Рос. Федерации 02.06.2021

26. Вычисление периодограммы для анализа спектров динамического рассеяния света: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617608. 08.07.2020 / Савченко Е., Скворцов А.Н., Величко Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — 2020616523; заявл. 30.06.2020

27. Величко Е.Н. Лиокумович Л.Б., Непомнящая Э.К., Савченко Е. Расчет и усреднение автокорреляционных функций серии сигналов. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662374. 03.07.2017

Аспирант _____ Савченко Е.А.