

03;07

## **Спектры малоуглового рассеяния света взвесями дисперсных частиц в поглощающих жидкостях**

© А.Д. Левин

ФГУП ВНИИ оптико-физических измерений, Москва

E-mail: levin@cortec.ru

*Поступило в Редакцию 13 ноября 2006 г.*

Приводятся результаты математического моделирования, основанного на теории Ми, и экспериментального исследования спектров малоуглового рассеяния (МР) света взвешенными в жидкости дисперсными частицами в диапазоне 190–1100 nm. Показано, что в этом диапазоне при радиусах частиц в интервале 0.4–30  $\mu\text{m}$  существуют участки спектра, чувствительные к размерам и полидисперсности частиц. Спектры МР регистрируются на двухлучевом спектрофотометре при модификации его оптической схемы. Совместная обработка спектров МР и пропускания позволяет определить параметры взвешенных в поглощающей жидкости частиц; приводятся данные, полученные для калибровочных суспензий полистирольного латекса.

PACS: 42.25.Fx

Во многих жидкостях, анализ которых представляет интерес, содержатся как растворенные вещества, так и взвешенные частицы различного происхождения (твердые или коллоидные). Для исследования таких систем часто применяют методы, основанные на рассеянии света. Распределение частиц по размерам находят, исследуя индикатрису рассеяния при фиксированной длине волны и решая затем соответствующую обратную задачу (см., например, [1,2]). Дополнительный вклад в погрешность измерения индикатрисы рассеяния вносит поглощение света, это накладывает существенные ограничения на выбор длины волны, особенно при анализе окрашенных жидкостей. Для определения концентрации взвешенных частиц используют методы, основанные на измерении экстинкции [3–4]. При прохождении света через окрашенную жидкость экстинкция обусловлена как поглощением (абсорбцией), так и рассеянием. При измерении оптической плотности такой жидкости

на спектрофотометре или фотоколориметре разделить вклады этих составляющих достаточно сложно.

В данной работе будет показано, что информация о концентрации, размерах и полидисперсности взвешенных частиц содержится в их спектрах МР, предлагаются схема эксперимента по измерению этих сдвигов и вычислительный алгоритм для извлечения этой информации путем совместного анализа спектров рассеяния и пропускания.

Была построена математическая модель, использующая уравнения теории Ми и приближение однократного рассеяния. Это приближение справедливо либо при малой концентрации рассеивающих частиц, либо в слоях малой толщины. Форма частиц предполагалась сферической. Из теории Ми следует, что интенсивность рассеяния  $I$  в прозрачной среде при неполяризованном падающем излучении определяется формулой

$$I = |S_1|^2 + |S_2|^2, \quad (1)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — амплитудные функции рассеяния, соответствующие поляризации рассеянного излучения в плоскости рассеяния и в перпендикулярной к ней плоскости. Согласно [3], для сферической частицы радиуса  $a$

$$S_1(\lambda, \theta, a) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n),$$

$$S_2(\lambda, \theta, a) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n), \quad (2)$$

где  $a_n$  и  $b_n$  — коэффициенты Ми, а  $\pi_n$  и  $\tau_n$  — угловые коэффициенты рассеяния. Коэффициенты Ми выражаются через  $a$ ,  $\lambda$  и относительный показатель преломления  $m = \frac{n_{par.}}{n_{liq.}}$  ( $n_{par.}$  и  $n_{liq.}$  — показатели преломления рассеивающей частицы и жидкости соответственно, модель учитывает их зависимость от длины волны), а угловые коэффициенты рассеяния определяются углом  $\theta$  и вычисляются с помощью рекуррентных формул. Показатели преломления  $n_{par.}$  и  $n_{liq.}$  в общем случае считаются комплексными, их мнимая часть позволяет учесть поглощение света и его зависимость от длины волны.

Для рассеяния в поглощающей среде следует учитывать поглощение как падающего, так и рассеянного излучения. Для МР, возбуждаемого параллельным пучком интенсивность рассеяния  $I \sim T^* [|S_1|^2 + |S_2|^2]$ , где  $T$  — коэффициент пропускания среды.

Для системы, состоящей из  $N$  рассеивающих частиц, неупорядочно распределенных в пространстве, результирующая интенсивность поля является суммой интенсивностей полей, рассеянных отдельными частицами. Необходимо также учесть поглощение как падающего, так и рассеянного излучения средой и взвешенными в ней частицами. Если рассеивающие частицы находятся в кювете с длиной оптического пути  $l$  и просвечиваются параллельным световым пучком, то для интенсивности рассеяния под малыми углами  $\theta$  ( $\cos \theta \approx 1$ ) можно записать

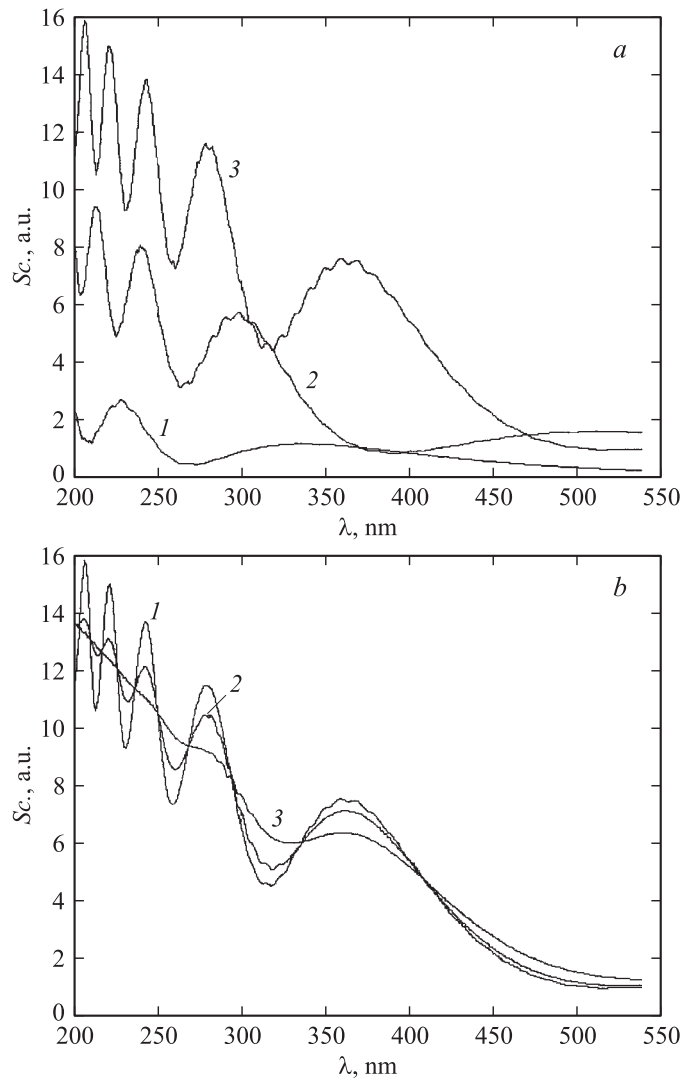
$$I(\lambda, \theta) \sim cl \exp[-l(k_m + k_{sus} \cdot c)] \overline{|S(\lambda, \theta)|^2}. \quad (3)$$

Здесь  $c$  — массовая концентрация взвешенных частиц,  $k_m$  — линейный показатель поглощения среды,  $k_{sus}$  — массовый показатель поглощения взвешенной частицы,

$$\overline{|S(\lambda, \theta)|^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(a_i) [ |S_1(\lambda, \theta, a_i)|^2 + |S_2(\lambda, \theta, a_i)|^2 ], \quad (4)$$

$N$  — общее число взвешенных частиц,  $a_i$  — радиус  $i$ -й частицы,  $f(a_i)$  — функция распределения частиц по радиусам.

На основе изложенного подхода были составлены программы в вычислительной среде Matlab.6 и проведено математическое моделирование светорассеяния взвесью частиц в жидкости. Модель позволяет при расчете  $I(\lambda)$  варьировать  $a, m$ , границы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  интервала углов рассеяния и стандартное отклонение RSD, характеризующее разброс частиц по радиусам (полидисперсность). Расчеты проводились для углов рассеяния, не превышающих  $10^\circ$ . Результаты моделирования показали, что для частиц, радиусы которых находятся в интервале  $0.4 < a < 30 \mu\text{m}$  при  $1.2 < m < 1.4$ , на зависимости  $I(\lambda)$  в диапазоне  $190-1100 \text{ nm}$  имеются характерные участки, достаточно чувствительные к изменениям  $a$ . Положение таких участков определяется средними размерами рассеивающих частиц: чем больше  $a$ , тем в более длинноволновой области расположен соответствующий характерный участок. Расчеты показали также, что для взвесей монодисперсных частиц на этих участках имеются колебания зависимости  $I(\lambda)$ , число которых возрастает с увеличением  $a$ , а амплитуда убывает с увеличением RSD. Это иллюстрируется, в частности, графиками рис. 1, где показаны результаты расчетов для взвесей микросфер полистирольного латекса. Для этих расчетов были использованы данные о зависимости от



**Рис. 1.** Результаты расчета спектров рассеяния Ми: *a* — для монодисперсных взвесей рассеивающих частиц радиусом: 1 —  $0.5\ \mu\text{m}$ , 2 —  $0.9\ \mu\text{m}$ , 3 —  $1.25\ \mu\text{m}$ ; *b* — для взвесей частиц радиусом  $1.25\ \mu\text{m}$  с различными стандартными отклонениями полидисперсности: 1 —  $0.01\ \mu\text{m}$ , 2 —  $0.1\ \mu\text{m}$ , 3 —  $0.2\ \mu\text{m}$ .

длины волны действительной и мнимой частей показателя преломления полистирольного латекса, взятые из работы [5].

Из результатов моделирования следует, что для получения информации о свойствах взвешенных в жидкости частиц представляет интерес регистрация зависимости от длины волны эффективности малоуглового рассеяния; при этом подходящей для определения величины является отношение  $R = \frac{I_{\vartheta_1, \vartheta_2}}{I_0}$ , где  $I_{\vartheta_1, \vartheta_2}$  — интенсивность излучения, рассеянного в интервале углов  $\theta_1 < \theta < \theta_2$ ,  $I_0$  — интенсивность падающего излучения.

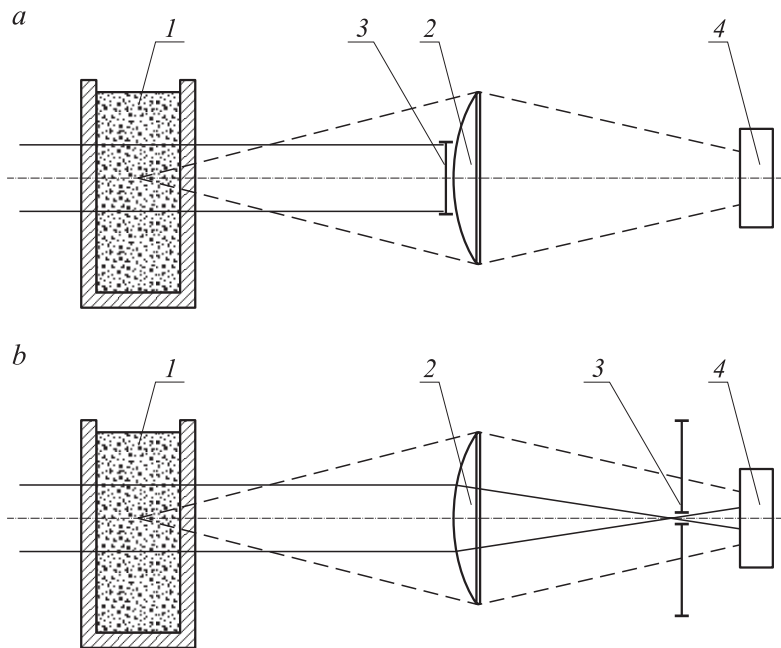
Измерения спектров МР в диапазоне 190–1100 nm проводились с помощью двухлучевого спектрофотометра УСФ-01 (разработка ВНИИОФИ). Для измерения спектров рассеяния оптическая схема прибора была модифицирована, прохождение лучей показано на рис. 2, а. Для отделения проходящего света на пути предметного луча на выходе из кюветного отделения был установлен узкий экран 3 шириной 2 mm. В результате на линзу 2 попадало излучение интенсивностью  $I_0R$ , рассеянное под малыми углами находящейся в кювете жидкостью, а также излучение интенсивностью  $I_{0 dif.}$ , дифрагированное на края экрана 3. В опорный канал помещалась такая же кювета, заполненная дистиллированной водой. Перед началом измерений кварцевые кюветы с длиной оптического пути 10 mm, заполненные дистиллированной водой, помещались в оба канала, и проводилась процедура autozero, т. е. выравнивания чувствительностей опорного и предметного каналов для спектрального диапазона, в котором предполагалось производить измерения. Затем в кювете 1, находящейся в предметном канале, дистиллированная вода заменялась на исследуемый образец (взвесь) и измерялась зависимость от  $\lambda$  отношения сигналов в предметном и опорном каналах. Несложно показать, что это отношение

$$T_{sc.}(\lambda) = T_{проп.}(\lambda) \left[ 1 + \frac{I_0(\lambda)}{I_{0 dif.}(\lambda)} R(\lambda) \right]. \quad (5)$$

Здесь  $T_{проп.}$  — пропускание кюветы с образцом.

При такой схеме измеряется дополнительное рассеяние образца по сравнению с дистиллированной водой.

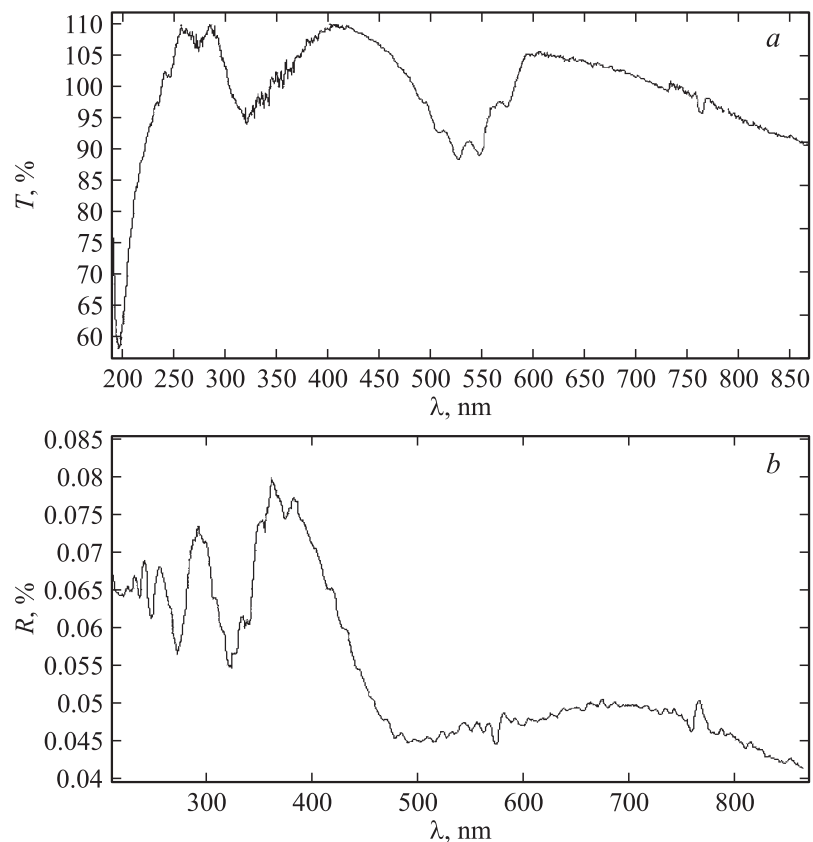
При удалении экрана спектрофотометр легко перестраивается в обычный режим, при котором измеряются спектры поглощения образца. Для устранения попадания на фотоприемник излучения, рассеянного взвешенными в жидкости частицами, желательно использовать



**Рис. 2.** Ход лучей в предметном канале спектрофотометра: *a* — регистрация спектров рассеяния, *b* — регистрация спектров пропускания; 1 — кювета, 2 — фокусирующая линза, 3 — непрозрачный экран (*a*) или диафрагма (*b*), 4 — фотодиод.

пространственную фильтрацию излучения с помощью диафрагмы 3, помещаемой в фокальную плоскость линзы 2 (рис. 2, *b*).

Таким образом, появляется возможность измерения на одном приборе и совместной обработки спектров пропускания (поглощения) и МР. Это позволяет получать информацию как о взвешенных, так и о растворенных в жидкости частицах, а также различать (по спектрам поглощения) вклад в рассеянное излучение частиц, имеющих разный химический состав. Были проведены измерения спектров рассеяния для взвесей монодисперсных частиц полистирольного латекса диаметрами 1.36, 2.5 и 5  $\mu\text{m}$ , приготовленных из калибровочных образцов, синтезированных в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Для



**Рис. 3.** Результаты регистрации спектров рассеяния для взвеси частиц монодисперсного латекса диаметром  $2.5 \mu\text{m}$ , концентрацией  $2 \cdot 10^{-3}\%$  в растворе  $\text{KMnO}_4$  концентрацией  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . *a* — исходный спектр; *b* — зависимость  $R(\lambda)$ , определенная по формуле (5).

оценки возможностей предлагаемого метода при анализе окрашенных (поглощающих) жидкостей исследовались взвеси как в воде, так и в растворах  $\text{KMnO}_4$ . На рис. 3, *a* приводится спектр рассеяния, зарегистрированный для одного из образцов, а на рис. 3, *b* — зависимость  $R(\lambda)$ , найденная путем совместной обработки спектров рассеяния и

пропускания с помощью формулы (5). На этой зависимости четко видны колебания, характерные для взвесей монодисперсных частиц.

Совместная обработка спектров МР и пропускания дает возможность получить информацию о параметрах дисперсных частиц во взвеси.

1. Концентрации рассеивающих и поглощающих частиц могут быть определены по градуировочным зависимостям, построенным по спектрам пропускания и рассеяния стандартных образцов. Из формулы (3) следует, что при

$$c < 1/(Ik_{sus.}) \quad (6)$$

зависимость  $R(c)$  монотонно возрастает, на ней имеется линейный участок. В зависимости от требуемого диапазона концентраций частиц может быть подобрана толщина кюветы, при которой условие (6) выполняется. При анализе систем, содержащих рассеивающие и поглощающие частицы нескольких сортов, могут быть использованы алгоритмы многомерной градуировки, основанные на современных методах анализа многомерных данных [6].

2. Для взвесей монодисперсных частиц могут быть оценены размеры частиц по числу колебаний зависимости  $R(\lambda)$ . Результаты моделирования показали хорошую предсказательную способность градуировки при выборе в качестве объясняющей (независимой) переменной числа  $N$  колебаний (биений) зависимости  $R(\lambda)$ .  $N$  может быть легко определено с погрешностью, не превышающей четверть колебания; за счет применения специальных математических методов эта погрешность может быть уменьшена. Для приближенных оценок размеров частиц градуировочная зависимость может быть построена без привлечения экспериментальных данных, по спектрам математических эталонов, полученных расчетным путем с помощью описанной выше модели. Оценки, проведенные с помощью построенной таким образом градуировки и зарегистрированных спектров рассеяния для взвесей частиц латекса, дали вычисленное значение  $1.7 \mu\text{m}$  при номинальном  $1.36 \mu\text{m}$  и  $2.73 \mu\text{m}$  при номинальном  $2.5 \mu\text{m}$ .

3. Кинетика процессов растворения и коагуляции. Регистрируя спектры рассеяния и поглощения с определенным временным интервалом, можно отслеживать изменение соотношения между растворенными и взвешенными частицами, а также объединение частиц в более крупные образования. Таким путем удалось качественно зафиксировать изменение размеров и полидисперсности частиц в белковых суспензиях на различных стадиях окисления.



Предложенный метод исследования дисперсных частиц в поглощающих жидкостях по спектрам МР может быть назван спектральной нефелометрией и использован при исследовании биологических жидкостей, клеточных и бактериальных культур, растворов полимеров, фармацевтических препаратов.

## Список литературы

- [1] Шифрин К.С. Введение в оптику океана. Л.: Гидрометеиздат, 1983.
- [2] Шайтан К.В., Лобков А.Ф., Тимофеев И.Б., Лисовская И.Л., Чижов А.А., Терешкин Э.В. // Биологические мембраны. 2002. Т. 19. № 3. С. 209.
- [3] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / Пер. с англ. М.: Мир, 1986 (Bohren C.R., Huffman D.R. Absorption and scattering of Light by Small Particles. John Wiley Sons, 1983).
- [4] Ferri F., Bassini A., Paganini E. // Applied Optics. 1997. V. 36. P. 885.
- [5] Ma X., Lu Q.J., Brock R.S., Jacobs K.M., Yang P., Hu X. // Physics in medicine and biology. 2003. V. 48. P. 4165.
- [6] Родионова О.Е., Померанцев А.Л. // Успехи химии. 2006. Т. 75. В. 4. С. 302.