УДК 681.2

В. И. Алехнович, М. А. Коротаева,
А. Г. Григорьянц

АДАПТИВНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СРЕД ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Статья посвящена обзору методов определения состава и свойств многокомпонентных полидисперсных сред на примере коровьего молока. Приведено краткое описание химико-физического состава молока. Рассмотрены существующие методы определения количественного состава молока. Предлагаются способы повышения точности и достоверности определения параметров за счет использования адаптивного анализа, а также усовершенствования метода нарушенного полного внутреннего отражения.

E-mail: Marya.Korotaeva@yandex.ru

Ключевые слова: *адаптивный анализ, лазерные методы измерений, спектральный анализ, нефелометрия, рефрактометрия.*

Не секрет, что при современном состоянии экологии, здоровье человека находится под постоянной угрозой. Негативное воздействие загрязненной атмосферы, повышенного шума и психологических нагрузок усугубляется низким качеством продуктов питания. Повсеместно стоят проблемы несоответствия состава продукта заявленному, добавления посторонних веществ, вредных для здоровья. В настоящее время в России сложилась тяжеля ситуация в вопросе контроля качества молока. На молочных фермах из-за отсутствия средств, контроль качества продукта ведется с использованием устаревшего оборудования, а зачастую отсутствует совсем. В результате этого для дальнейшей обработки поступает молоко, в котором точно не определен состав, кроме того, в нем могут содержаться посторонние вещества: антибиотики, тяжелые металлы и др. Часты нарушения при переработке молока. Для увеличения веса его разбавляют, для увеличения плотности добавляют сухое молоко, крахмал, растительные жиры. В этом случае продукты утрачивают полезные свойства, иногда даже становятся опасными для здоровья. Необходимы средства технического контроля качества молока и молочных продуктов, позволяющие определять состав и свойства продукта с высокой точностью, быстро, с минимальными расходами на проведения измерений. Подобные приборы полезны не только в промышленности, но и потребителям, для проверки качества продуктов в домашних условиях.

Структура и состав молока. Молоко является сложной многокомпонентной системой. Жиры присутствуют в виде эмульсии, белки — в состоянии коллоидного раствора, сахара — истинного раствора. Во

взвешенном состоянии находятся сухие вещества молока — минералы, лейкоциты и пр. Содержание каждого вещества не является постоянным, зависит от породы животного, состояния его здоровья, питания, сезона года.

Молоко является сложной полидисперсной системой. Дисперсные фазы находятся в ионно-молекулярном состоянии (фаза истинного раствора), в виде коллоидных (коллоидная фаза) и грубодисперсных частиц различной величины (фаза эмульсии). В виде истинного, или ионно- и молекулярно-дисперсного, раствора в молоке содержатся соли кальция, натрия, калия, магния, молочный сахар, а также водорастворимые витамины, небелковые азотистые соединения, органические кислоты, альдегиды и др. Размеры молекул и ионов солей составляют менее 1 нм, молекул лактозы — 1–1,5 нм. Все соли натрия и калия диссоциированы практически нацело и содержатся в молоке в ионном состоянии. Молочный сахар, растворяясь в плазме молока, образует молекулярный раствор.

В коллоидно-дисперсном состоянии в молоке находятся сывороточные белки, казеин и большая часть фосфатов кальция. Размеры белковых частиц молока составляют от 10 до 300 нм.

Молоко является типичной природной эмульсией жира в воде — жировая фаза находится в плазме молока в виде мелких капель (шариков жира) более или менее правильной формы, окруженных защитной липопротеидной оболочкой.

При производстве и переработке молока возникает необходимость определения следующих параметров молока.

- Массовой доли компонентов (жира, белка, углеводов, СОМО и др.).
- Наличие посторонних веществ (посторонняя вода, сухое молоко, растительные жиры, эритроциты, антибиотики, тяжелые металлы).
- Структуры молока (дисперсии жировых шариков по размерам).

На каждом этапе необходим контроль определенного набора компонентов. Для экспресс-анализа актуально определение массовой доли компонентов: жира, белка, лактозы. Их содержание определяет питательную ценность молока (что имеет особое значение в диетическом и детском питании), возможность его применения кулинарии, стоимость.

Важным параметром является структура молока. Размер жировых шариков влияет усвояемость продукта организмом, скорость “отстаивания” жира, применимость молока в кулинарии.

Помимо того, что указанные выше параметры важны сами по себе, они могут указывать на необходимость проведения более тщательной

проверки качества продукта. Например, нестандартное соотношение между содержанием жира и оптической плотностью молока говорит о его фальсификации (низкие оптическая плотность и содержание жира — о разбавлении, высокая оптическая плотность при низком содержании жира — о добавлении сухого молока). Жировые шарики диаметром менее 1 мкм преобладают в молоке, полученном от больных коров, а диаметром 10–20 мкм — в молоке, неблагополучном в гигиеническом отношении.

Анализ состава среды на основе ослабления излучения. Методы контроля состава молока подразделяют на регистрационные, расчетные, социологические, экспертные и измерительные. Объективные количественные результаты о содержании веществ в продукте дают измерительные методы, базирующиеся на информации, получаемой с использованием средств измерения. Измерительные методы могут быть биологическими, физическими, химическими. Физические методы удовлетворяют требования экспресс-анализа. Эти методы могут быть основаны на различных физических свойствах веществ: теплопроводности, вязкости, электропроводности, а так же параметров взаимодействия с ультразвуком и оптическим излучением. Одними из самых перспективных методов являются оптические. Причиной этому является высокий уровень развития комплектующих, в частности лазеров. Кроме того большое разнообразие явлений, возникающих при взаимодействии оптического излучения с веществом позволяет контролировать широкий спектр параметров.

Наиболее распространены спектральные методы исследования, основаные на использовании явлений поглощения (или испускания) электромагнитного излучения атомами или молекулами определенного вещества.

Основным законом, используемым при спектральном анализе, является закон Бугера–Ламберта

$$F = F_0 \cdot 10^{-KCL}, \tag{1}$$

где F — световой поток, прошедший через контролируемую среду, F_0 — первичный световой поток, падающий на поверхность контролируемого раствора, K — молярный коэффициент поглощения, C — концентрация растворенного вещества, L — толщина слоя раствора.

При постоянных длине оптического пути, первичном световом потоке и молярном коэффициенте поглощения (не происходит химической реакции) концентрация прошедшего излучения пропорциональна концентрации поглощающего вещества.

В настоящее время для получения спектров поглощения применяют, как правило, двухлучевые спектрометры (рис. 1). Пучки монохроматического излучения проходят параллельно через кюветы *3* и

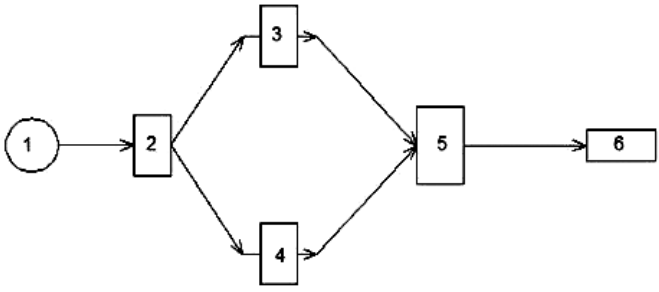

Рис. 1. Схема двухлучевого спектрофотометра:
1 — источник излучения; *2* — светоделитель; *3* — кювета со стандартным образцом; *4* — кювета с исследуемым образцом; *5* — фотоприемник; *6* — ПК

4, наполненные соответственно исследуемой и контрольной пробами. Оба луча попадают на фотоэлементы *5*, где сравниваются интенсивности излучений, прошедших через контрольную пробу и исследуемую пробу *7*. Результат сравнения регистрируется блоком *6*.

Основные преимущества метода — это отсутствие сложной пробоподготовки, возможность получения информации о большом количестве компонентов, высокая точность. Метод обладает высокой точностью при анализе прозрачных сред. Однако для мутных многокомпонентных сред применение его ограничено рядом факторов. Во-первых, при высокой концентрации раствора нарушается закон Бугера — Ламберта, зависимость между поглощением излучения и концентрацией вещества перестает быть линейной. В настоящее время эта проблема решается составление градуировочных характеристик. Это длительный рутинный процесс: график зависит не только от концентрации исследуемого компонента, но и от наличия и количества прочих компонентов. Точность составления характеристик напрямую влияет на точность измерений.

На результаты спектральных исследований рассеивающих сред существенное влияние оказывает рассеяние излучения. При исследовании молока пренебречь этим явлением уже нельзя. Поэтому многообещающим методом исследования является сочетание спектрального анализа с нефелометрией. Нефелометрия основана на измерении интенсивности светового потока, рассеянного дисперсной системой под разными углами (рис. 2).

Для анализа полученных данных следует обратиться к уравнению переноса излучения в рассеивающей среде. Количество энергии, рассеянной единичным объемом в заданном направлении, определяется умножением количества поглощенной энергии на долю рассеянной энергии и последующим интегрированием по всем направлениям. Для

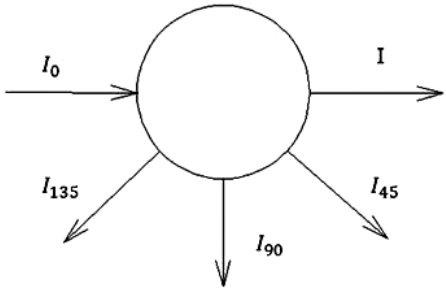

Рис. 2. Схема рассеяния света:
I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность прошедшего излучения; I_{45}, I_{90}, I_{135} — интенсивность излучения, рассеянного под разными углами

одномерного уравнения переноса излучения это уравнение имеет вид

$$\frac{dI}{dl} = -kI + \frac{k_p}{4\pi}\int If(\gamma)d\omega + b_0. \qquad (2)$$

Первый член описывает уменьшение интенсивности I с коэффициентом объемного ослабления k. Второй член описывает увеличение интенсивности за счет рассеянного излучения и определяет некогерентную часть поля излучения. Коэффициент k_p — это объемный коэффициент рассеяния. Третий член определяет дополнительный фон, который создается в рассеивающей среде либо за счет излучения от посторонних источников, либо за счет люминесценции среды.

Приведенные выше коэффициенты определяются из решения задачи Ми. Среда при этом описывается при помощи следующих параметров:

- относительный размер частиц $x = kr$, где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число в свободном пространстве, r — радиус сферической частицы;
- комплексный показатель преломления m сферической частицы по отношению к окружающей внешней среде $m = \nu - ix$. Обычно принимается, что для атмосферного воздуха показатель преломления $m = 1$;
- угол рассеяния θ определяется направлением падающих волн, точкой рассеяния и направлением наблюдения.

Коэффициент пропорциональности k связан с плотностью распределения по размерам и коэффициентом ослабления отдельных частиц k_a соотношением

$$k = N_0 \int\limits_0^{+\infty} k_a(a)g(a)\,da, \qquad (3)$$

где N_0 — концентрация частиц, $k_a(a)$ — коэффициент ослабления, зависящий от радиусов частиц a, $g(a)$ — плотность распределения частиц по размерам.

Аналогичным образом определяется объемный коэффициент рассеяния k_p:

$$k_p = N_0 \int\limits_0^{+\infty} k_p(a) g(a)\, da. \tag{4}$$

В свою очередь объемный коэффициент ослабления определяется как

$$k_a(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \tag{5}$$

а коэффициент рассеяния

$$k_{\text{рас}}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \tag{6}$$

где

$$a_n = \frac{A_n(y)\psi_n(x) - m\psi_n{}'(x)}{A_n(y)\xi_n(x) - m\xi_n{}'(x)} \tag{7}$$

и

$$b_n = \frac{mA_n(y)\psi_n(x) - \psi_n{}'(x)}{mA_n(y)\xi_n(x) - \xi_n{}'(x)} \tag{8}$$

— коэффициенты Ми,

$$A_n(y) \equiv \frac{\psi_n{}'(y)}{\psi_n(y)} \tag{9}$$

— функция Ми, $\psi_n(x)$ и $\xi_n{}'(x)$ — функции Рикатти–Бесселя.

Адаптивный анализ состава и свойств молока. Таким образом, интенсивность прошедшего сквозь слой вещества излучения зависит от следующих параметров:

- интенсивности падающего излучения;
- длины волны излучения;
- показателей преломления частиц среды и окружающего вещества;
- дисперсии частиц по размерам;
- концентрации частиц;
- плотности распределения частиц по размерам.

Концентрацию частиц необходимо определить в результате измерений. Интенсивность и длина волны падающего излучения, как правило, известны из условий эксперимента. Для показателей преломления белков, жиров и молочной сыворотки, а так же размеров и дисперсии частиц по размерам известны диапазоны, в которых они могут изменяться. Однако эти параметры сильно зависят от свойств молока: породы коровы, сезона года, степени термообработки, времени хранения и др., и для каждой партии молока будут существенно различными.

В настоящее время учет воздействия дисперсии параметров производится путем составления градуировочных характеристик. В идеале они должны быть составлены для каждой породы коров, сезона года, типа питания, здоровья и возраста животного, процесса обработки, хранения и т.д. Нужно учитывать возможность сознательной фальсификации продукта: разбавление, добавление растительных жиров, сухого молока, крахмала и др. Практически учесть все возможные изменения параметров молока невозможно. Действует слишком много случайных факторов. Кроме того, увеличение числа калибровочных образцов ведет к увеличению длительность измерения и его стоимости. В любом случае, использование градуировочных характеристик вносит погрешность в измерения.

Поэтому для увеличения точности измерений и оптимизации процесса измерений нужно каким-то образом получить информацию свойствах пробы.

Измерение размеров частиц в микрометровом и нанометровом диапазонах — это сложная задача, выполняемая на точных, довольно дорогих и габаритных оптических приборах (требуется, по крайней мере, гониометр). Совместить функции определения концентрации компонентов и размеров частиц в одном экспресс-приборе пока возможным не представляется. Затруднительно и определение показателей отдельных преломления компонентов: трудности этого процесса описаны выше.

Другой вариант решения проблемы — это использование адаптивных измерений. Они основаны на поиске минимума функции, являющейся разностью между экспериментальными данными и соответствующей им теоретической зависимостью. Аргументами этой функции являются неизвестные заранее величины.

Суть метода состоит в следующем.

- Производится расчет интенсивности излучения, прошедшего сквозь пробу.
- Находится ее аналитическое выражение. В него входят неизвестные параметры: концентрация компонента, размеры его частиц показатели преломления компонента и окружающей среды.
- Находится разность между теоретической и экспериментальной зависимостью. Эта разность будет являться функцией от перечисленных выше неизвестных.
- Для всех неизвестных величин из данных литературы и предварительных исследований выбирается диапазон допустимых значений.
- Всем неизвестным величинам, кроме одной (например, распределение частиц по размерам), присваивается некоторое начальное значение из области допустимых значений.

- Определяется минимум разностной функции в области допустимых значений выбранной переменной (в нашем случае — распределение частиц по размерам).
- Соответствующее распределение частиц по размерам принимается за истинное. В качестве переменной выбирается значение следующей переменной величины, например, показателя преломления компонента. Процедура минимизации разностной функции выполняется для нее. Процесс повторяется для всех переменных величин.
- После того, как найден минимум функции по всем переменным величинам, с учетом полученных значений для этих переменных определяется искомая концентрация пробы.

Таким образом, проведя практически всего одно измерение, мы может получить значения для всех неизвестных характеристиках среды. Многократно увеличивается информативность и точность измерений. Благодаря тому, что измерения ведутся не “вслепую”, не интуитивно, а с учетом теории взаимодействия излучения с рассеивающей средой, мы имеем возможность упростить процесс измерений не просто без ущерба для точности, а даже повышая ее. Правда, для этого нужно приложить усилия к теоретической проработке вопроса взаимодействия, разработке программного обеспечения. Естественно, что по сравнению с традиционными приборами, требования к характеристикам системы обработки информации будут повышенными.

Рефрактометрический анализ молока. В некоторых случаях, например в специализированных лабораториях, предъявляются повышенных требования к достоверности и точности измерений. Требования быстроты измерений и стоимости прибора имеют несколько меньшее значение. В этом случае имеет смысл обратиться к рефрактометрическим измерениям. Они являются наиболее точными среди всех оптических методов. В условиях лаборатории их чувствительность к внешним воздействиям (вибрация, температура) может быть легко скомпенсирована. Ниже будет описан метод рефрактометрических измерений, который позволяет определять такие параметры молока, как массовая доля, распределение жировых шариков по размерам, примеси растительных жиров.

Рефрактометрический анализ основан на зависимости показателя преломления молока от содержания в нем белка. Показатель преломления оценивается по изменению угла полного внутреннего отражения света в оптической призме, находящейся в контакте с жидкостью (рис. 3). Каждое вещество в смеси сохраняет преломляющую способность, и показатель преломления смеси соответствует сумме показателей преломления всех входящих в смесь компонентов.

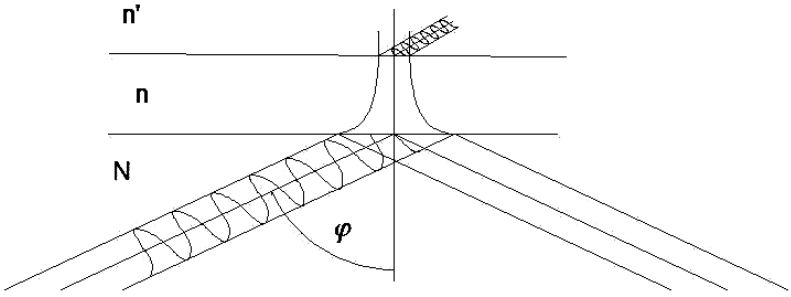

Рис. 3. Схема распространения лучей при падении под углом меньше φ'

На показатель преломления молока влияет вода и составные части обезжиренного остатка молока (лактозы, казеина, сывороточных белков, солей, небелковых азотистых соединений и пр.). Поэтому по величине показателя преломления молока и молочной сыворотки с помощью специальных рефрактометров можно контролировать содержание в молоке белков, лактозы. Например, количество белков определяют по разности между показателями преломления исследуемого молока и его сыворотке после осаждения белков химическими реагентами при кипячении. На этом принципе работает, например, молочный рефрактометр ИРФ-464, предназначенный для определения показателя преломления и содержания белка в молоке. Необходимость химической и термической обработки пробы увеличивает время одного анализа до 20 минут и вносит высокую инструментальною погрешность: после такого интенсивного воздействия свойства пробы изменяются, кроме того, в ней теперь будут присутствовать следы химических реактивов.

Явление полного внутреннего отражения возникает при падении излучения из оптически менее плотной среды (с показателем преломления n) в оптически более плотную (с показателем преломления N, таким что $n < N$) под углом φ, превышающим критический угол. Этот угол определяется соотношением

$$\varphi = \arcsin \frac{n}{N}. \tag{10}$$

При этом преломленная волна отсутствует. Однако поле проникает во вторую среду, правда в виде не синусоидальной, а затухающей волны. Считается, что глубина проникновения излучения во вторую среду составляет приблизительно одну длину волны. Если на расстоянии, не превышающем эту величину, поместить третью среду с показателем преломления n' ($n < n' < N$), то волна преломится на границе ее раздела со второй средой и начнет распространяться в ней как обычная бегущая волна (рис. 3). Если мы будем увеличивать угол падения излучения на границу раздела первой и второй сред, то при определенном угле падения φ', волна упадет на границу раздела второй и третьей

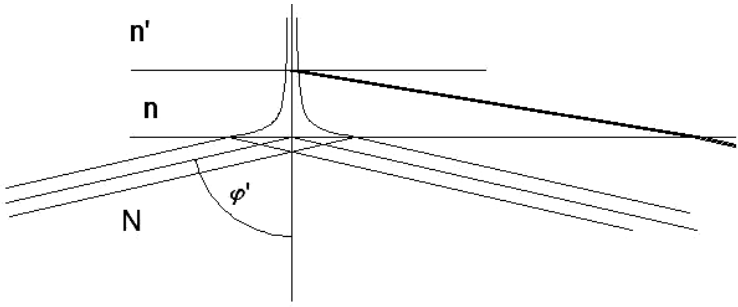

Рис. 4. Схема распространения лучей при падении под углом меньше φ'

среды под углом полного внутреннего отражения (рис. 4). Значение этого угла можно найти из

$$\varphi' = \arcsin \frac{n'}{N}. \tag{11}$$

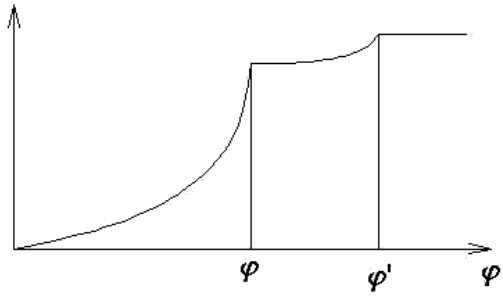

Рис. 5. График изменения положения границы “свет-тень’

,

При угле более φ' излучение будет отражаться от границы раздела 2–3 и после преломления на границе раздел 1–2 попадет на приемник излучения, формируя вторую границу “свет-тень” (рис. 5).

Такая измерительная схема может использоваться для определения параметров молока.

Жировые шарики молока находятся на большем расстоянии от поверхности раздела сред, поэтому излучение с ними не взаимодействует (рис. 6, *а*). Однако если сближать пластины *1* и *2*, то в тот момент, когда расстояние между ними станет близким по значению к диаметру жирового шарика (рис. 6, *б*). В этом случае жировой шарик начнет играть роль третьей среды. Расстояние между первой и второй границами зависит от угла , а значит от показателя преломления жира.

Заключение. Современное развитие вычислительной техники и математических методов моделирования позволяет применять их в самых разных областях деятельности человека, даже в тех случаях, когда требуется высокая скорость выполнения расчетов и небольшие

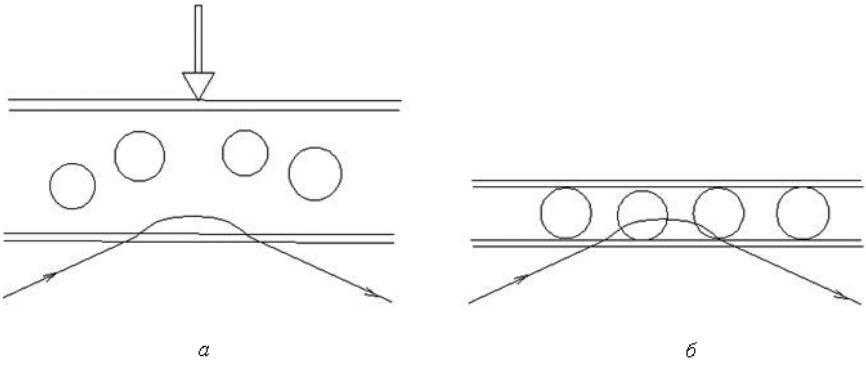

Рис. 6. Схема проведения эксперимента по определению жира рефрактометрическим методом

габариты вычислительной аппаратуры. Это делает возможным применение на практике адаптивных измерений и результатов математического моделирования. Они позволяет, кроме того, по результатом всего одного измерения, получить информацию обо всех неизвестных параметрах пробы, учесть, таким образом, влияние на состав пробы всех внешних факторов. Благодаря этому возможен отказ от использования эмпирических формул, градуировочных характеристик и прочих приближенных методов, не обеспечивающих необходимой точности и достоверности результатов измерений.

Статья поступила в редакцию 27.07.2012