

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

МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНОГО И ПОЛЕВОГО АНАЛИЗА СОСТАВА СИЛЬНОРАССЕИВАЮЩИХ СРЕД

Рассмотрено применение оптических методов для количественного определения состава и свойств полидисперсных многокомпонентных жидкостей, в частности молока. Исследован метод фазовой микроскопии для высокоточного лабораторного анализа молока. Предложена схема портативного анализатора количественного состава молока, позволяющая повысить точность измерений по сравнению с традиционными фотометрическими измерениями.

E-mail: vial@bmstu.ru

Ключевые слова: полидисперсная среда, метод фазового контраста, уравнение переноса излучения, ослабление излучения.

В промышленности постоянно возникает задача определения количественного состава различных жидкостей: нефтепродуктов, лекарств, биологических объектов, продуктов питания. Поскольку на рынке представлено множество производителей, а централизованный контроль практически отсутствует, определение качества продуктов питания особенно важно. Количественный же анализ затруднен вследствие сложного химического и дисперсного состава продуктов. Так, в состав молока входят около 100 компонентов. В виде истинного раствора в молоке содержатся соли кальция, натрия, калия, магния, молочный сахар, а также водорастворимые витамины, небелковые азотистые соединения, органические кислоты, альдегиды и др. Молочный сахар, растворяясь в плазме молока, образует молекулярный раствор. В коллоидно-дисперсном состоянии в молоке находятся белки. Жир содержится в молоке в виде эмульсии [1].

В большинстве случаев методы анализа состава молока, предусмотренные стандартами, являются химическими или физико-химическими. Поскольку это прямые методы, они считаются наиболее достоверными. Однако для их реализации требуются высокочистые химические реактивы, необходима высокая квалификация персонала. Проведение измерений занимает, как правило, длительное время. Это приводит к увеличению стоимости экспериментов, кроме того, их точность снижается за счет несовершенства реактивов, а также человеческого фактора — ошибок лаборанта и субъективности оценки результатов.

От этих недостатков свободны инструментальные методы анализа, к ним относятся: оптические, ультразвуковые, кондуктометрические, криоскопические и другие методы. Наиболее перспективными являются оптические, в частности лазерные, методы. Их несомненное достоинство заключается в том, что время анализа сокращено до нескольких минут, проведение измерений может быть автоматизировано, благодаря чему исключаются ошибки оператора. Однако большинство этих методов являются непрямыми: измеряется не непосредственно содержание компонента, а какой-либо физический параметр, зависящий от него. В большинстве случаев эта связь не определена точно. Используются приближенные эмпирические соотношения, применение которых приводит к ошибкам и делает результаты недостоверными. В то же время применение теории взаимодействия лазерного излучения с веществом позволяет точно учитывать факторы, влияющие на результаты измерений, и повышать точность и достоверность измерений.

Фазовая микроскопия. Мощным методом анализа является фазовая микроскопия. Метод основан на том, что при прохождении оптического излучения сквозь среду происходит изменение длины оптического пути, а следовательно, и фазы излучения. Оптическая система фазового микроскопа преобразует разницу фаз в изменение яркости. По полученному изображению можно определить форму, размеры, концентрацию частиц. По изменению фазы, получаемому при прохождении частиц излучением, определяется показатель преломления частицы, что позволяет точно определить химический состав пробы [2].

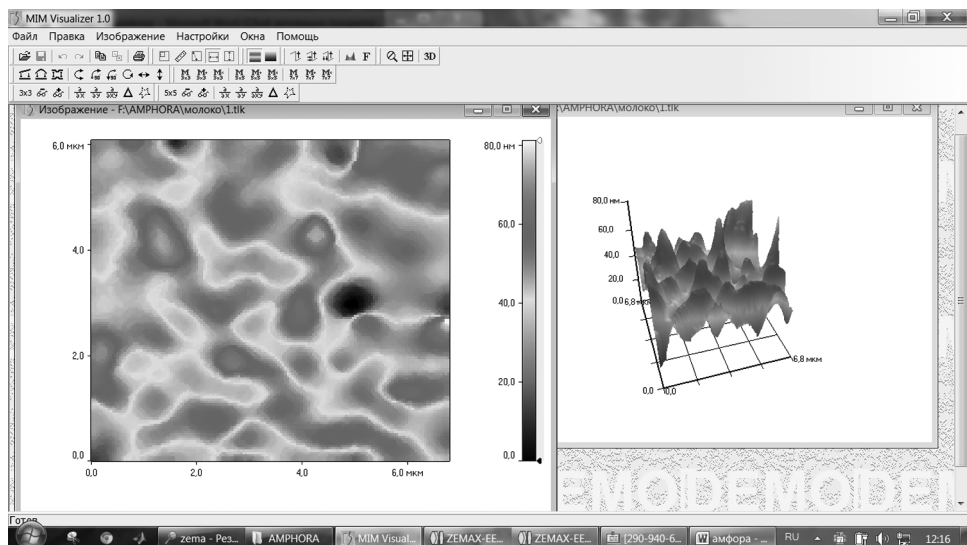


Рис. 1. Фазовая картина жиров молока

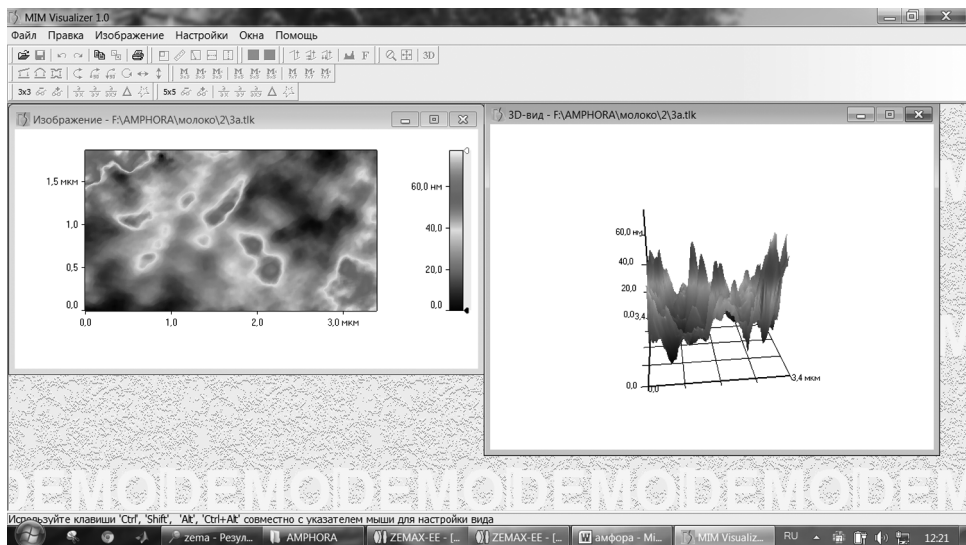


Рис. 2. Фазовая картина белков молока

На рис. 1 и 2 представлены результаты фазовых измерений для белков (увеличение $300\times$) и жиров (увеличение $100\times$) молока. Изображения получены с помощью интерференционного микроскопа МИМ-320 (лаборатория «Амфора») [3].

Программное обеспечение микроскопа позволяет определять размеры частиц. По результатам измерений размеры жировых шариков составляют $0,7...1,2$ мкм, частиц белка — $100...200$ нм. Отклонения полученных результатов от стандартных ($1,0...10$ мкм для жира и $10...100$ нм для белка) связаны с тем, что при измерениях использовалось термообработанное гомогенизированное молоко, размеры частиц в котором заметно отличаются от размеров частиц в цельном молоке (частицы жира при гомогенизации измельчаются, частицы белка при нагревании объединяются в более крупные конгломераты).

Зная длину оптического пути и вносимую объектом разность фаз, можно определить показатель преломления частицы, который зависит от наиболее фундаментальных оптических постоянных — диэлектрической и магнитной проницаемости — и позволяет различать вещества даже в том случае, когда их оптические характеристики отличаются незначительно. Это важно, например, для определения примеси растительных жиров в молоке и др.

Следует заметить, что анализ белка и жира на световом микроскопе не позволяет получить оптимальных результатов, поскольку жировые шарики оптически прозрачны, а размеры частиц белка слишком малы для исследования на большинстве современных световых микроскопов. Определение показателей преломления частиц

полидисперсной многокомпонентной системы с помощью существующих рефрактометров также затруднительно. В частности, показатель преломления белка в молоке определяется как разность показателей преломления молока и молочной сыворотки после осаждения белков химическими реактивами. Измерение занимает около 20 мин и имеет невысокую точность (не выше 0,1 %) [4].

Оборудование для фазовой микроскопии довольно дорогое и требует лабораторных условий для работы. Поэтому его применение ограничено специализированными лабораториями.

Лазерный экспресс-анализ состава молока. Принцип действия портативных лазерных анализаторов состава молока основан на приближенных формулах (например, закон Бугера — Ламберта — Берра [5]), которые практически не применимы для исследования сильно-рассеивающих сред. В то же время при учете физики взаимодействия лазерного излучения с веществом и подборе оптимальных схем эксперимента возможно значительное повышение точности и достоверности измерений.

Процесс рассеяния описывается уравнением переноса излучения:

$$\frac{dI}{dl} = -K_{\text{осл}} I_0 + \frac{K_{\text{рас}}}{4\pi} \int I f(\gamma) d\omega + b_0. \quad (1)$$

В уравнении (1) I_0, I — интенсивности излучения, падающего на пробу излучения и прошедшего сквозь нее. Первый член в правой части уравнения описывает снижение интенсивности I_0 с возрастанием коэффициента ослабления $K_{\text{осл}}$. Второй член уравнения соответствует изменению интенсивности за счет рассеянного излучения, коэффициент $K_{\text{рас}}$ — объемный коэффициент рассеяния. Третий член уравнения b_0 определяет дополнительный фон, который создается в рассеивающей среде либо за счет излучения от посторонних источников, либо за счет люминесценции среды. Функция $f(\gamma)$ называется индикатрисой рассеяния и определяет зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния γ [6].

Первое слагаемое в правой части уравнения (1) определяет однократное рассеяние и поглощение, второе — многократное рассеяние. В случае с многокомпонентной полидисперсной средой и высокой кратностью рассеяния это уравнение является крайне сложным для решения.

В качестве измерительной схемы, позволяющей упростить вид уравнения переноса, предлагается использовать классическую схему фотометрического анализа, состоящую из источника и приемника излучения и расположенной между ними пробы исследуемого вещества, при условии, что диаметр сканирующего лазерного луча и при-

емника излучения малы, а слой вещества — тонкий. При этих условиях можно учитывать только однократное рассеяние [7].

Уравнение переноса излучения имеет вид

$$\frac{dI}{dl} = -K_{\text{осл}} I_0. \quad (2)$$

Если считать, что все частицы среды имеют одинаковые размеры, а рассеяние однократное, то можно записать коэффициенты поглощения и рассеяния излучения группой частиц, а также индикатрису рассеяния в виде

$$K_{\text{рас}} = \frac{8}{3} N a x^4 \left(\frac{|m^2 - 1|}{m^2 + 2} \right)^2; \quad (3)$$

$$K_{\text{пог}} = -4 N a x \left(\text{Im} \frac{|m^2 - 1|}{m^2 + 2} \right); \quad (4)$$

$$f(\gamma) = \frac{3}{4} N a \gamma (1 + \cos^2 \gamma); \quad (5)$$

$$K_{\text{осл}} = K_{\text{пог}} + K_{\text{рас}}, \quad (6)$$

где N — концентрация частиц; a — средний радиус частиц; x — параметр рассеяния; m — относительный комплексный показатель преломления, равный отношению показателя преломления частицы к показателю преломления окружающей ее жидкости; $K_{\text{пог}}$ — коэффициент поглощения излучения.

Несмотря на простой вид уравнения переноса, в нем остаются три неизвестные величины: концентрация, размер частиц и комплексный показатель преломления. Определить их значения можно, если провести три независимых эксперимента, по результатам которых будет составлена система из трех уравнений с тремя неизвестными. Один из самых простых вариантов — это проведение трех экспериментов на образцах, в разной степени разбавленных водой. Такой подход позволяет повысить точность измерений по сравнению с применением закона Бугера — Ламберта — Берра, поскольку учитывается рассеяние излучения, зависимость показателей преломления и рассеяния от концентрации вещества, размеров его частиц и изменения показателя преломления, и оценить эти параметры.

Заключение. Применение оптических методов анализа, в частности фазовой микроскопии, для анализа состава продуктов питания имеет существенные преимущества по сравнению с традиционными

химическими методами. К этим преимуществам относятся: высокая степень автоматизации, быстрота проведения измерений, минимальная пробоподготовка, а также возможность определять по данным одного эксперимента большое число параметров образца. Высокая стоимость оборудования должна окупиться за счет повышения производительности и улучшения качества продукции. Создание же портативных лазерных приборов, основанных на теории взаимодействия излучения с веществом, а не на приближенных значениях и градуировочных характеристиках, не только сделает доступным определение состава образцов в полевых условиях, но и приблизит достоверность измерений к достоверности химического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кр у с ь Г. Н., Ш а л ы г и н а А. М., В о л о к и т и н а Э. В. Методы исследования молока и молочных продуктов. – М.: Колос, 2000. – 367 с.
2. Б о р н М., В о л ь ф Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1973. – 720 с.
3. Исследование микроморфологии и нанодинамики живых клеток методами модуляционной интерференционной микроскопии – новое направление медико-биологических исследований / П.С. Игнатъев, А.В. Лопарев, К.В. Индукаев, П.А. Осипов // Сб. тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. 6–8 октября 2009. – М., 2009. – С. 772–774.
4. ГОСТ 25179–90. Молоко. Методы определения белка // Молоко и молочные продукты. Общие методы анализа. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.
5. Ш м и д т В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – М.: Техносфера, 2007. – 363 с.
6. Д е й р м е н д ж а н Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. – М.: Мир, 1972. – 165 с.
7. Р о з е н б е р г Г. В. Физические основы спектроскопии рассеивающих веществ // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 91. – Вып. 4.

Статья поступила в редакцию 26.09.2012