

УДК 544.773.32:542.8

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.И. Маркова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет

Кафедра физической химии

С помощью метода электронной спектроскопии в УФ и видимой областях исследована морфология двух видов эмульсий: сливки и вазелиновое масло в изопропиловом спирте. С использованием спектроскопического метода, основанного на анализе рассеивающей компоненты света, проходящего через образец, определены средние размеры частиц масла в воде или изопропиловом спирте и их распределение по размерам. Установлено, что с уменьшением концентрации масла в системе размеры частиц уменьшаются. В качестве независимых методов для изучения строения рассматриваемых эмульсий были использованы методы динамического светорассеяния (ДСР) и оптической микроскопии. Сопоставление спектроскопических данных по изучению морфологии эмульсий с методами ДСР и микроскопии, продемонстрировало хорошее согласие. Предложено использовать метод электронной спектроскопии для оценки размера частиц (капель) в эмульсиях.

Ключевые слова: эмульсии, методы электронной спектроскопии, ДСР и оптической микроскопии, средний размер рассеивающих частиц и их распределение по размерам.

DOI 10.26456/vtchem2019.2.4

Эмульсии – микрогетерогенные системы, состоящие из взаимно нерастворимых, тонко диспергированных жидкостей, чаще всего воды и масла. Эмульсии представляют собой грубодисперсные системы, размер частиц (капелек) в которых обычно находится в пределах от 1 до 50 мкм [1].

Жидкость, взвешенная в виде капелек, называется дисперсной фазой, а жидкость, в которой распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой. Любую полярную жидкость принято обозначать буквой «В» – «вода», любую неполярную жидкость «М» – «масло». Неполярная фаза эмульсии может быть образована как истинными жидкими жирами, или минеральными маслами, так и другими неполярными жидкостями, в химическом отношении не имеющими ничего общего ни с жирами, ни с минеральными маслами (бензол и т.д.) [2].

Эмульсии имеют чрезвычайно широкое применение, причем не только созданные руками человека, но и природные, среди которых, в

первую очередь, следует выделить, например, молоко и его производные или латекс (млечный сок каучуконосных растений). Значение этих природных эмульсий трудно переоценить. Человек научился использовать их непосредственно, перерабатывать, получая из них массу продуктов и изделий. Но, вероятно, более важным является то, что человек, разобравшись в преимуществах эмульгированного состояния, смог искусственно получать эмульсии и использовать их в различных областях: пищевая, фармацевтическая, химическая промышленность и др.

Разбавленные эмульсии по своим свойствам близки к лиофобным зольям [3]:

- вследствие малых размеров частиц они седиментационно устойчивы;
- проявляются молекулярно–кинетические свойства – броуновское движение, диффузия;
- рассеивают падающий свет;
- коагулируют (коалесцируют) под действием электролитов в соответствии с правилом Шульце–Гарди.

Концентрированные эмульсии седиментационно неустойчивы: вследствие высокой концентрации капли находятся в контакте и легко наступает коалесценция. Устойчивость таких эмульсий зависит только от эмульгатора. Высококонцентрированные эмульсии по своим свойствам сходны со структурированными коллоидными системами – гелями.

С эмульсиями имеют дело при проведении различных синтезов, эмульсии образуются также в экстракционных аппаратах, при процессах перемешивания. Эмульсии применяют для получения пористых органических сорбентов, мембран, пленок [4].

Эмульсии, с точки зрения оптики, относятся к «мутным» средам. Для таких сред при прохождении через них электромагнитного излучения должно происходить существенное снижение светопропускания за счет упругого рассеяния света на частицах (каплях), как и в случае других «мутных сред» (пористые или наполненные полимерные материалы, суспензии и др.). На этом принципе основан, например, метод нефелометрии [5]. Однако до сих пор для анализа морфологии эмульсий не используется спектроскопический подход, хотя применение спектроскопических методов для этих целей, по сравнению с другими, имеет ряд преимуществ: быстрота получения информации, не разрушаемость объекта исследования и др. [6, 7]. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности использования метода электронной спектроскопии для изучения морфологии эмульсий.

В качестве объектов исследования использованы следующие эмульсии: сливки (10%) разбавленные в воде до концентрации 0.025%,

0.0075%, 0.001% и 0.00025% и вазелиновое масло в изопропиловом спирте с концентрацией 9%, 8% и 7%. Концентрация сливок определяется по количеству молочного жира в эмульсии. Для диспергирования эмульсий использовали миксер VORTEX WISEMIX® VM-10 с орбитальным движением перемешивания. Эмульсии смешивали в небольших стеклянных емкостях с завинчивающимися крышками. Перемешивание происходило за счёт циркуляционного движения (осцилляции). Система вазелиновое масло/изопропиловый спирт взята как прототип полимерной эмульсии. Вазелиновое масло («жидкий парафин») – очищенная фракция нефти, получаемая после отгонки керосина, в которой нет вредных органических веществ и их соединений. Смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода в цепи $C=10-15$.

Обе системы представлены в виде эмульсий I рода (прямые) М/В. Интенсивность рассеянного света определяется разностью показателей преломления между дисперсной фазой и дисперсной средой. Чем больше разность показателей преломления, тем выше интенсивность рассеянного света. В сливках (молочный жир-вода) показатели преломления дисперсионной фазы и дисперсной среды составляют для молочного жира – 1.4530 и воды – 1.3330, а для системы вазелиновое масло-изопропанол 1.5030 и 1.3776, соответственно, [8-10]. Такой разности показателей в исследуемых системах вполне достаточно для проявления сильного рассеяния в оптических спектрах [11].

Основным методом исследования являлась электронная спектроскопия (УФ и видимый диапазоны). Регистрация спектров пропускания осуществлялись на УФ спектрометре «EvolutionArray» фирма «ThermoScientific». Эмульсии заливали в кварцевую кювету толщиной 1 см. Метод изучения морфологии эмульсий с помощью электронной спектроскопии нами предлагается впервые. Он основан на прохождении электромагнитного излучения через оптически «мутную» среду. В этом случае происходят процессы поглощения и рассеяния света, при этом интенсивность падающего излучения I_0 уменьшается до величины прошедшего излучения I_T . Коэффициент экстинкции (или ослабления) излучения ϵ включает в себя поглощательную ϵ_A и рассеивающую ϵ_S части. Математически это можно выразить следующим образом:

$$\epsilon = \epsilon_A + \epsilon_S$$

Для получения распределения частиц по размерам из полученных электронных спектров, необходимо выполнить три операции:

1) провести коррекцию электронного спектра для исключения эффекта рассеяния;

2) произвести вычитание скорректированного спектра из спектра дисперсной среды для оценки рассеяния;

3) выполнить дифференцирование вычитаемого спектра для получения распределения частиц по размерам в соответствии с работой [11].

В качестве независимых методов исследования морфологии эмульсий использовали методы ДСР и оптической микроскопии. Размеры рассеивающих частиц для эмульсий методом ДСР оценивали на приборе «Zetasizer ZS» фирмы «Malvern Instruments Ltd.». Время проведения эксперимента в случае спектральных исследований достаточно длительно, поэтому для проведения анализа и получения достоверных данных необходимо было выбрать растворы наиболее стабильных концентраций, то есть после диспергирования системы, разбитые капли долгое время не должны соединяться в капли большего размера. Микрофотографии эмульсий получали на оптическом микроскопе «Nupregion-1000» фирмы «Bruker». Распределение рассеивающих капель по размерам на основе микроснимков строили с использованием программы ImagePro.

Результаты и их обсуждение

Первый тип эмульсии – сливки

Сливки представляют собой типичную эмульсию, в которой молочный жир, находящийся в виде жировых шариков (дисперсная фаза), диспергирован в плазме (дисперсной среде) и стабилизирован белками молока и фосфолипидами. Следует отметить, что для получения сливочного масла капли молочного жира должны иметь размер больше 100 нм, именно в целях определения размера капель жира в сливках можно использовать данный спектроскопический метод. На рис.1а представлены электронные спектры эмульсии сливки/вода разных концентраций и спектр дистиллированной воды (дисперсная среда). Данная эмульсия является многосоставной, так как помимо воды и капель жира в системе присутствуют липиды и белки, в том числе и глобулярный белок, создающие оболочку шариков жира, выполняющие роль поверхностно-активных веществ, вследствие этого эмульсия достаточно стабильна. Для всех спектров сливок различных концентраций характерен S-образный перегиб, благодаря наличию которого появляется возможность рассчитать средние размеры частиц по спектроскопической методике [11]. На рис.1б представлены распределения частиц (капли жира) по размерам в системе сливки/вода, полученные на основе электронных спектров (рис.1а). Из рис. 1б видно, что с увеличением концентрации жира в водной эмульсии, происходит увеличение размеров частиц, что свидетельствует о происходящем в сливках процессе агрегации.

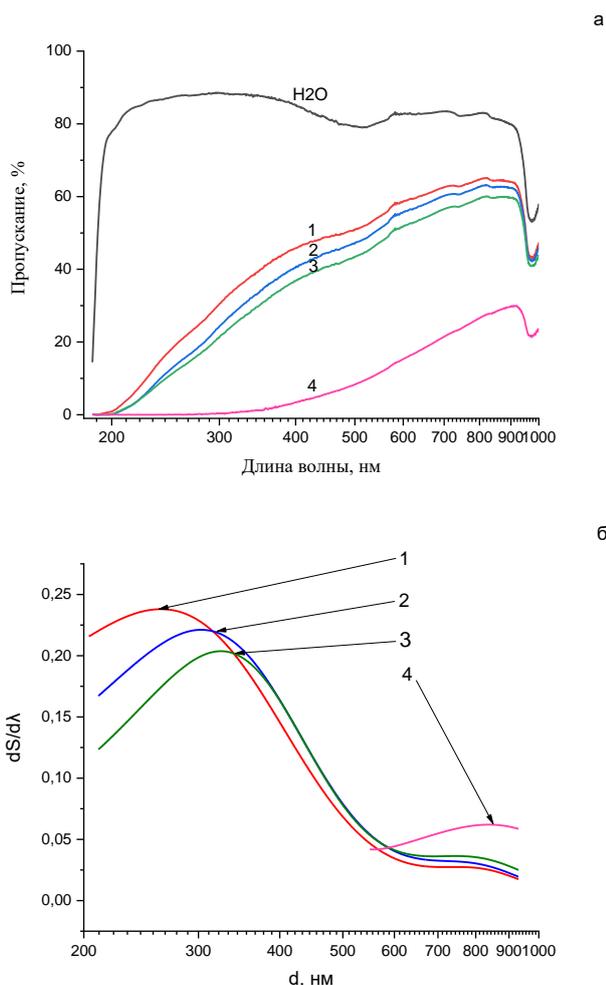


Рис. 1. (а) Электронные спектры сливок различных концентраций: 0.00025 (1), 0.001 (2), 0.0075 (3), и 0.025% (4) и воды дистиллированной. Время диспергирования 1 мин. (б) Распределение частиц по размерам для сливок разных концентрации, полученных на основе данных рис. 1а

На рис. 2 представлены кривые распределения рассеивающих частиц по размерам для рассматриваемых эмульсий (сливки), полученные с помощью метода ДСР. Сопоставляя данные методов оптической спектроскопии (рис. 1б) и ДСР (рис. 2) по распределению рассеивающих частиц по размерам видим, что в обоих случаях наблюдается четкая тенденция возрастания среднего размера частиц с ростом концентрации сливок. Кроме того, средний размер рассеивающих частиц в сливках, определенный с помощью метода ДСР, дает большие значения, что может быть связано с особенностями используемых методов. Интересно отметить, что глобулярный белок, имеющий сферическую форму, никак не отразился на кривой

распределения. Дело в том, что данный белок имеет свойство растворяться в воде, именно поэтому мы наблюдаем на кривой распределения лишь один пик, указывающий на капли молочного жира в эмульсии.

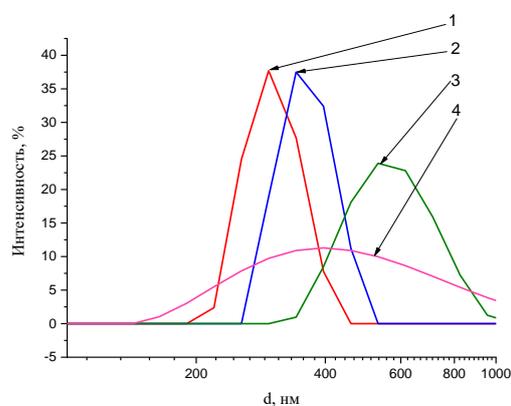


Рис. 2. Распределение частиц жира по размерам в сливках различной концентрации, полученное с помощью метода ДСР: 0.00025 (1), 0.0075 (2), 0.001 (3) и 0.025% (4). Время диспергирования 1 мин

На рис. 3а представлена микрофотография сливок с концентрацией 0,001%, полученная методом оптической микроскопии, демонстрирующая капельки жира разного размера. Результаты обработки данных микро снимка с помощью программы ImagePro. иллюстрирует рис. 3б.

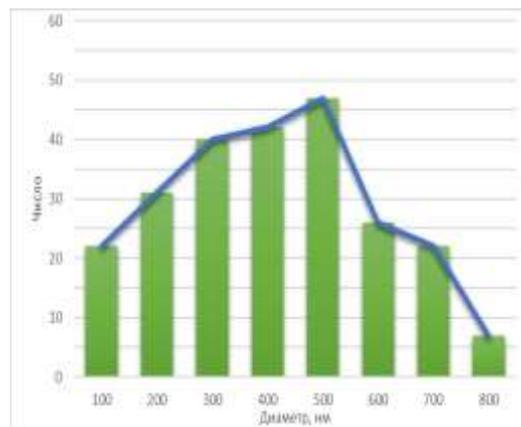
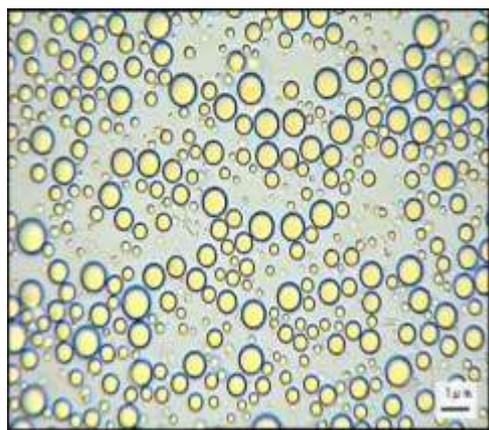


Рис. 3. а - Микрофотография сливок 0,001%. Время диспергирования 1 мин. б - Гистограмма распределения частиц жира в сливках (0,001%), полученная на основе данных рис. 3а

Сопоставляя распределение размеров частиц в сливках, полученное с помощью спектроскопического метода (рис. 1б) и метода оптической микроскопии (рис. 3б) легко заметить, что средние размеры капель дисперсной фазы для обоих методов практически совпадают.

Второй тип эмульсии – вазелиновое масло в изопропиловом спирте

Вазелиновое масло, хорошо взбитое с абсолютизированным изопропиловым спиртом, образует условно устойчивую эмульсию. На рис. 4 представлены электронные спектры эмульсии вазелиновое масло/изопропанол. Из рисунка видно, что с ростом концентрации вазелинового масла в эмульсии, пропускание в спектрах уменьшается и, в первую очередь, за счет рассеяния на каплях вазелинового масла. Из-за сильного поглощения на длинах волны 300 нм и меньше не удается наблюдать характерный S-образный перегиб. При этом видно, что в случае высоких концентраций масла перегиб сдвигается в сторону больших длин волн из-за агрегации капель, а сама точка перегиба в спектре, характеризующая средний размер капель, даже при концентрации масла 9% лежит ниже 300 нм.

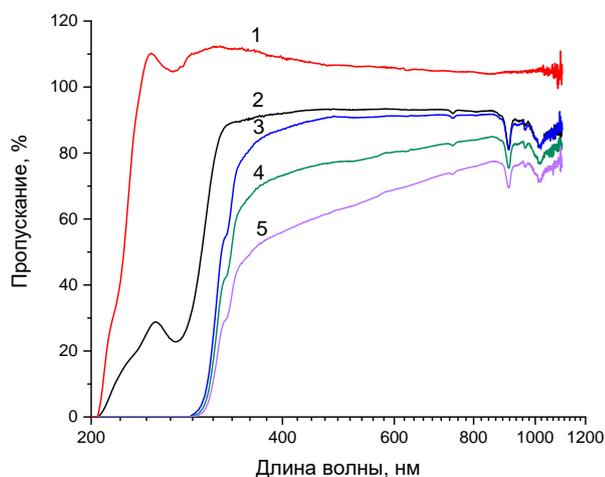


Рис. 4. Электронные спектры эмульсии вазелиновое масло/изопропиловый спирт: вазелиновое масло (1), изопропиловый спирт (2), концентрация масла в спирте 7(3), 8(4) и 9% (5). Время диспергирования 4 мин

Рис. 5 демонстрирует, как стабильность эмульсии изменяется во времени. Спектр (1) записан сразу после перемешивания, регистрация результатов проводилась с интервалом в 2 мин, последний спектр был записан через 10 мин после перемешивания. Видно, что через 6 мин после перемешивания спектры (4-6) изменяются незначительно и можно предположить, что в этот промежуток времени самые мелкие капли масла соединились в более крупные, при этом большие капли остались в дисперсной среде без значительных изменений. Таким образом, распределение капель по размерам в данной эмульсии описывается бимодальным распределением. Метод ДСР (рис.6)

подтверждает наше предположение о бимодальности распределения частиц, и также демонстрирует два типа капель. Со временем капли меньшего размера, соединяются, что наглядно показано на рис.6: интенсивность рассеяния частиц с размером $\sim 1,5$ нм уменьшается, а интенсивность рассеяния частиц с размером $\sim 300-400$ нм возрастает, и частицы укрупняются с увеличением времени после диспергирования.

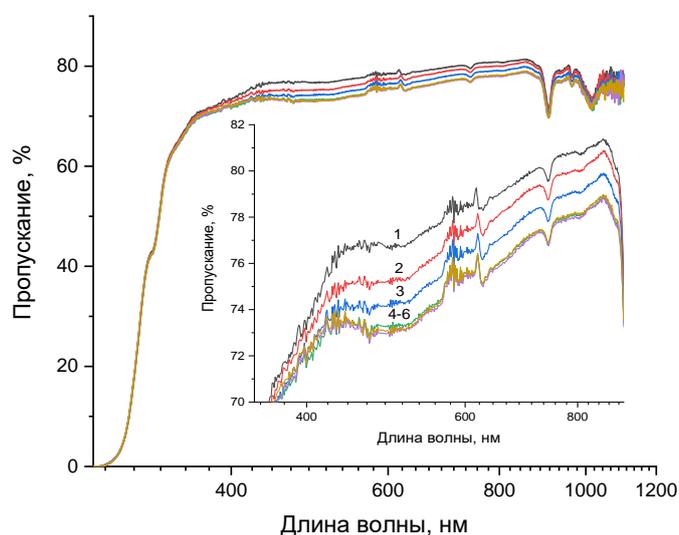


Рис. 5. Электронные спектры эмульсии вазелиновое масло/изопропанол 7%, (1) – сразу после смешивания, (2) через 2 минуты, (3) – 4 минуты, (4) – 6 минут, (5) – 8 минут, (6) – 10 минут

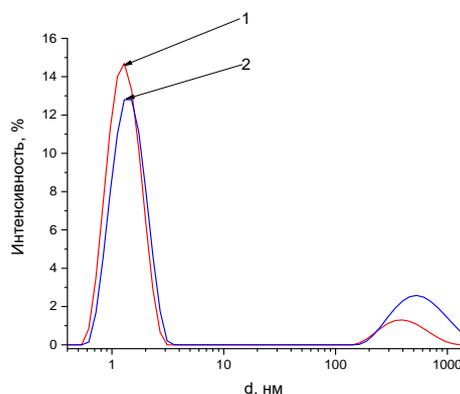


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в системе вазелиновое масло/изопропанол через 2 (1) и через 8 мин после перемешивания(2)

Рис. 7 характеризует изменение кривых распределения частиц по размерам на основе данных метода ДСР в зависимости от концентрации вазелинового масла в эмульсии. Из рисунка видно, что с ростом концентрации вазелинового масла в изопропаноле возрастает число капель большего размера. Данный факт свидетельствует о наличии процесса флокуляции при росте концентрации

дисперсной фазы в эмульсии. Следует также отметить, что с увеличением концентрации масла в эмульсии от 7 до 9% средний размер больших

капель возрастает с 250 до 400 нм. Сравнивая эти данные с результатами спектроскопического метода (рис. 4), можно констатировать, что точка перегиба в оптическом спектре лежит в области сильного поглощения (~ 300нм и ниже).

На рис.8а представлена микрофотография системы вазелиновое масло/изопропанол с концентрацией 7%, полученная методом оптичес-

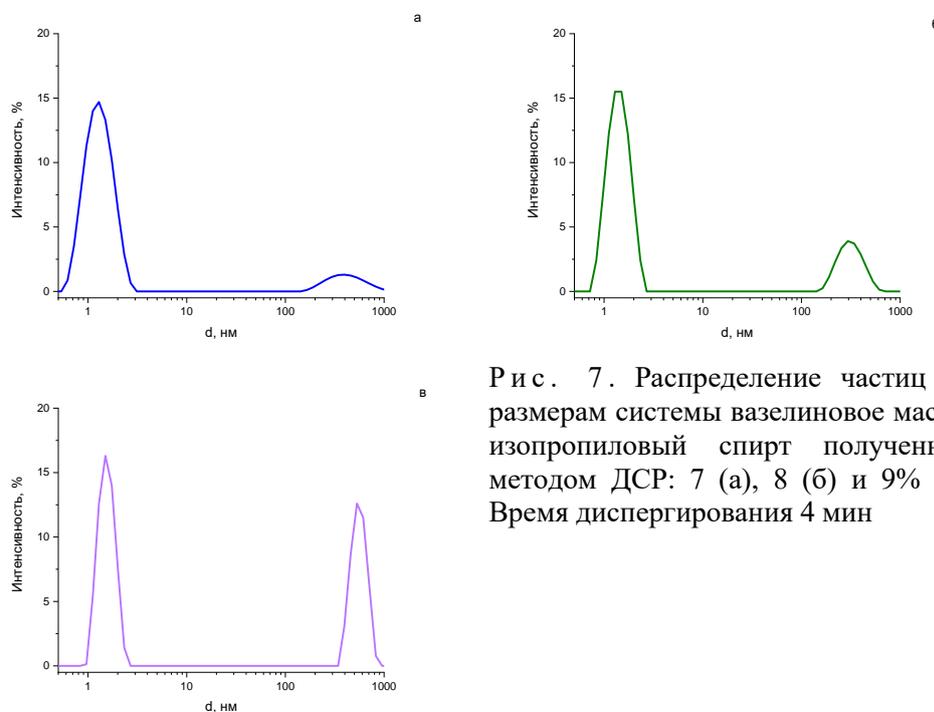


Рис. 7. Распределение частиц по размерам системы вазелиновое масло/изопропиловый спирт полученные методом ДСР: 7 (а), 8 (б) и 9% (в). Время диспергирования 4 мин

кой микроскопии, демонстрирующая капельки масла большего размера (~ 300 нм). Результаты обработки данных микроснимка с помощью программы ImagePro показаны на рис 8б.

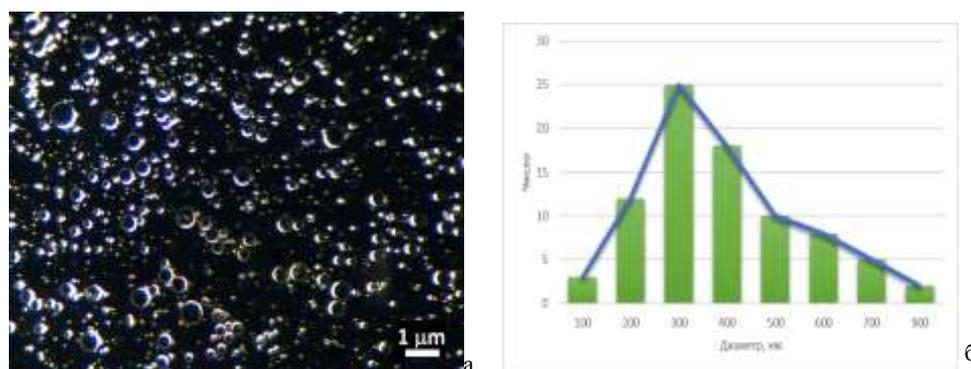


Рис. 8. а – Микрофотография эмульсии вазелиновое масло/изопропиловый спирт 7%. Время диспергирования 4 мин. б - Гистограмма распределения частиц масла в эмульсии(7%)

Из сопоставления данных, полученных методом ДСР и методом микроскопии (рис. 7а и 8а), видно, что распределение капель по размерам, полученное независимыми методами, имеет неплохое сходство.

Из приведенных выше данных, полученных для двух различных эмульсий с помощью различных независимых методов, можно заключить, что метод оптической спектроскопии является эффективным и достоверным при изучении морфологии эмульсий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. Эмульсии. Под редакцией Ф. Шермана. Пер. с англ. под ред. А. А. Абрамова. Л.: Химия, 1972, 448 с.
2. Захарченков В.Н. Коллоидная химия. Учебник для медвузов. М: «Высш. школа», 1974, 216 с.
3. Каряченко А.А., Монжос Ю.В., Галиакберова Ф.Н. // Научные труды ДонНТУ, Серия №2(17)«Горно-геологическая», Донецк, 2012, С. 65–70.
4. Тиньгаева Е.А., Козлова Г.А., Уханова Н.Ю., Ходяшев Н.Б. Физическая и коллоидная химия. Дисперсные системы. Учебно-методическое пособие. Пермь: Перм. нац.исслед. политехн. ун-та, 2014, 90 с.
5. Амелина Г.Н., Леонова Л.А. Нефелометрия и турбидиметрия. ФГБАОУ ВО НИ ТПУ, 2015, 76 с.
6. Королева О.Е., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // ВестникТвГУ. Серия: Химия, 2018, №3, С.119–131.
7. Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П. М. // EuropeanResearcher, 2013, Vol.(63), № 11-2. С.2666–2674.
8. Егорова А.Ю., Мажукина О.А. Химические основы биологических процессов (экспериментальные и теоретические задачи): Учебно-методическое пособие. Саратов: СГУ, 2013, 107 с.
9. «Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974, 200 с.
10. Егорова О.В. Иммерсионный метод микроскопического наблюдения. Обзор. Гостандарт, Москва, Россия, 2005, 116 с.
11. Маланин М.Н. «Спектроскопическое изучение пористости полимеров» Дисс. на соискание ученой степени к.х.н.. Тверь: ТвГУ, 2007. 155 с.

UV SPECTROSCOPIC METHOD FOR STUDYING THE MORPHOLOGY OF EMULSIONS

A.I. Markova, S.D. Khizhnyk, P.M. Pakhomov

TverStateUniversity, Tver

The morphology of two types of emulsions: cream and vaseline oil in isopropyl alcohol was studied using the method of electron spectroscopy in UV and visible regions. Using a spectroscopic method based on the analysis of the scattering component of the light passing through the sample, the average size of the oil particles in water or isopropyl alcohol and their size distribution were determined. It was found that with a decrease in the concentration of oil in the particle size decreases. Dynamic light scattering (DLS) and optical microscopy were used as independent methods to study the structure of the emulsions in question. Comparison of spectroscopic data on the study of emulsion morphology with DLS and microscopy methods showed good agreement. It is proposed to use the method of electron spectroscopy to estimate the size of particles (drops) in emulsions.

Keywords: *emulsions, electron spectroscopy, DLS and optical microscopy, the average size of the scattering particles and their size distribution.* **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Об авторах:

МАРКОВА Алена Игорьевна–аспирант кафедры физической химии, Тверского государственного университета, e-mail: kulema1992@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна–кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии Тверского государственного университета, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович–доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, email: pavel.pakhomov@mail.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2019 года.