

На правах рукописи



НГУЕН СУАН НГИА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ НА НИЗКИХ И ИНФРАНИЗКИХ ЧАСТОТАХ

Специальность — 01.04.04. «Физическая электроника»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2011

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Сударь Николай Тобисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Галль Лидия Николаевна

кандидат технических наук,
доцент Пахарьков Геннадий Николаевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Защита состоится 24 февраля 2011 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212. 229. 01 ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251 С.-Петербург, Политехническая ул., 29. 2-ой уч. корпус, ауд. 470.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан «_____» _____ 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212. 229. 01
доктор технических наук, профессор



Коротков А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает изучение биологических объектов с позиций современной физики. При этом ведутся активные разработки технических средств, способствующих как расширению возможностей общепризнанных методик, так и созданию новых, ранее не используемых в медицине подходов и методов, учитывающих конкретные особенности подлежащих изучению систем. Биологические жидкости широко используются при подобного рода исследованиях, являясь либо объектом исследования, либо выступая в качестве тестовой модели. Часто употребляемый в литературе термин «биологические жидкости» включает в себя не только телесные жидкости, возникающие в организме естественным способом (кровь, лимфа, моча и прочие жидкости организма), но и искусственно приготовленные растворы, необходимыми компонентами которых являются вода, различные белки и соли.

Все большее внимание стало уделяться методикам изучения биологических жидкостей, основанным на измерениях их электрических параметров. Например, диэлектрические свойства крови подробно изучались в радиочастотном диапазоне, работ, в которых измерения проводились в низкочастотном диапазоне существенно меньше. Данные же о диэлектрических свойствах крови в инфранизкочастотном диапазоне отсутствуют вовсе.

Биологические жидкости искусственного происхождения, как и большинство телесных жидкостей, обладают достаточно высокой проводимостью и по своей сути являются электролитами. Однако, определение электрических характеристик электропроводности и диэлектрической проницаемости растворов электролитов, являющихся плохими диэлектриками или плохими проводниками, представляет собой трудную задачу, не имеющую удовлетворительного решения до настоящего времени.

Биологические жидкости характеризуются сложной надмолекулярной структурой. Большой интерес проявляется к исследованию взаимодействующих друг с другом динамических ассоциатов (кластеров), возникающих в водных растворах глобулярных белков [1]. Повышенное внимание уделяется изучению взаимодействия между структурными элементами раствора белка, а также особенностям процесса агрегации белков в большие комплексы (кластеры). В определенной степени появлением и разрушением надмолекулярных структур в биологических жидкостях можно управлять [2, 3].

В последние десятилетия существенно возрос интерес и востребованность метода диэлектрической импедансной спектроскопии в фундаментальных и прикладных исследованиях. Хотя в настоящее время многие медицинские технологии основаны на измерении электриче-

ского импеданса тканей пациента, тем не менее, электрохимический импеданс биологических тканей, в частности, биологических жидкостей в области низких и инфранизких частот практически не исследовался.

Цель и задачи исследования

Цель данной работы – изучение возможностей метода диэлектрической спектроскопии при исследовании процессов диэлектрической релаксации надмолекулярных структур в биологических жидкостях в области низких и инфранизких частот.

В соответствии с целью исследований, **задачи** работы были сформулированы следующим образом:

- разработать методику измерения диэлектрических характеристик биологических жидкостей в диапазоне низких и инфранизких частот.
- спроектировать и создать экспериментальную установку, позволяющую проводить измерения диэлектрических потерь, емкости и электрического импеданса ячейки с биоэлектролитом в диапазоне частот 0,001–100 Гц.
- искусственно создавая в растворах альбуминов кластерные структуры, выяснить возможность и особенности регистрации этих объектов методами инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии.
- в низко- и инфранизкочастотном диапазоне получить данные о диэлектрических свойствах крови человека *in vitro* и ее компонентов.
- изучить особенности электрического импеданса биологических жидкостей, в том числе крови человека, в области низких и инфранизких частот и сравнить с импедансами воды и водных растворов солей.
- определить возможности практического использования результатов исследования.

Научная новизна

• Впервые методами диэлектрической спектроскопии было проведено исследование диэлектрических свойств биологических жидкостей, в том числе крови человека, в диапазоне частот 0,001–100 Гц.

• Методами инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии установлено, что на зависимости $tg\delta(f)$ ячейки с водным раствором яичного белка и соли тяжелого щелочного металла ($CsCl$) на частотах 0,003; 0,3 и 0,4 Гц появляются характерные пики. Подобные пики отсутствуют в водном растворе яичного белка и хлористого натрия, что дает основание связать

их появление с процессами агрегации молекул яичного альбумина и образованием дипольных кластеров в растворе $CsCl$.

- На основании модели Дебая выполнены оценки размеров релаксирующих структур в водном растворе яичного белка и $CsCl$. Они составляют менее 0,4 мкм, что сопоставимо с корреляционной длиной, характеризующей взаимодействие между кластерами.

- На зависимостях $\text{tg}\delta(f)$ в диапазоне частот 0,01–100 Гц всех исследованных нами образцов крови отсутствуют какие-либо явно выраженные пики, которые можно было бы связать с процессами релаксационной или иного вида поляризации, обусловленной белками или форменными элементами крови.

- Существенные изменения емкости при нагреве ячейки с кровью, а также проявление индивидуальных особенностей доноров наблюдалось только на частотах не выше 0,1 Гц. При больших частотах эти эффекты не проявляются.

Научная и практическая значимость. Основные результаты работы способствуют развитию представлений о молекулярно – динамических процессах, происходящих в биологических жидкостях. Они вносят вклад в понимание возможностей и существование ограничений метода инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии при изучении процессов диэлектрической релаксации надмолекулярных структур в биоэлектролитах.

Результаты работы могут быть использованы при разработке физических методов мониторинга загрязнения природных сред тяжелыми металлами, а также для создания новых приборов для диагностики телесных жидкостей.

Результаты проведенных исследований использовались в лекционных курсах, практических и лабораторных работах при подготовке магистров по направлению «Техническая физика» со специализацией физика медицинских технологий на радиофизическом факультете СПбГПУ.

Полученные в работе данные позволили сформулировать следующие положения, которые автор выносит на защиту.

Основные защищаемые положения

1. Доказана принципиальная возможность использования методов инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии для изучения процессов поляризации надмолекулярных структур в биологических жидкостях.

2. Пики диэлектрических потерь в водно – солевых растворах альбуминов на частотах 0,01–0,4 Гц обусловлены процессами диэлектрической релаксации надмолекулярных структур белков (кластеров) в этих растворах.

3. Наблюдаемое многообразие форм частотных и температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и емкости ячеек с биологическими жидкостями на частотах менее 0,01 Гц связано с процессами адсорбции органических соединений на электродах.

4. Процессы адсорбции органических соединений на электродах накладывают ограничения на частотный диапазон, в котором оказывается возможной регистрация пиков диэлектрической релаксации надмолекулярных структур в биологических жидкостях и, тем самым, определяют его нижнюю границу.

5. Релаксационные процессы в надмолекулярных структурах, существующих в крови человека *in vitro* вследствие высокой вязкости крови в диапазоне частот от 0,01 до 100 Гц, методами инфранизкой диэлектрической спектроскопии не регистрируются.

Достоверность результатов и выводов работы обусловлена всесторонним изучением закономерностей и особенностей диэлектрических потерь в диэлектриках со сквозной проводимостью, учетом влияния двойных электрических слоев и процессов адсорбции органических соединений на электродах на измеряемые диэлектрические характеристики. Большим объемом и тщательным анализом результатов экспериментов. Логической увязкой полученных новых результатов с известными ранее опытными данными и положениями известных теорий, а также согласием с литературными данными других авторов, когда это представлялось возможным.

Личный вклад автора определяется участием в постановке задач исследований, самостоятельной разработке и создании экспериментальной установки, проведении экспериментальных и теоретических исследований; их обработке и анализе полученных результатов. Основные результаты работы получены автором лично. В процессе работы автор пользовался консультациями к.ф.-м.н. Борodzюли В.Ф.

Апробация результатов исследования.

Основные результаты работы докладывались на Всероссийских межвузовских научно-технических конференциях студентов и аспирантов в СПбГПУ (Санкт-Петербург, 2005 и 2006г.), 9-ой Международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2008), Международных научно-практических конференциях (Неделя науки в СПбГПУ 2009 и 2010 г.) и обсуждались на семинарах кафедры прикладной физики и оптики твердого тела Санкт-Петербургского политехнического университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 статьи (3 статьи в журналах перечня ВАК), 5 публикации в трудах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Оригинальные материалы изложены в 3 и 4 главах, которые включают полученные результаты и их обсуждение. Материал диссертации изложен на 161 страницах, содержит 48 рисунков, 8 таблиц. Список литературы включает 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы новизна и практическая значимость основных полученных результатов, приведены защищаемые положения.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена анализу современных представлений о диэлектрических потерях в однородных диэлектриках с релаксационной поляризацией и сквозной проводимостью. Обсуждается возможность применимости этих представлений для описания диэлектрических свойств биоэлектролитов. Рассматриваются механизмы, определяющие диэлектрические потери в таких растворах. Приводятся известные на сегодняшний день данные о диэлектрических свойствах воды и водно-солевых растворов, в том числе растворов, содержащих органические соединения, а также телесных жидкостей.

Обсуждается механизм возникновения двойных электрических слоев на границе металлический электрод/электролит и их влияние на диэлектрические потери в измерительных ячейках с биоэлектролитами. Показывается нецелесообразность характеристики диэлектрических свойств электролитов посредством определения величин ϵ' и ϵ'' . Рассматривается роль процессов адсорбции органических соединений на электродах при формировании двойных электрических слоев в биологических жидкостях.

Анализируются известные структуры белковых молекул и реализующиеся в водных растворах белков надмолекулярные структуры белков, обсуждается конформационная подвижность белков и связанные с ней процессы релаксации.

На основании проведенного анализа публикаций сформулированы основные задачи исследований.

Вторая глава является методической. В ней обсуждаются способы определения диэлектрических характеристик жидких электролитов в области низких и инфранизких частот, основанные на измерении фазового сдвига между напряжением, приложенным к измерительной ячейке и протекающим сквозь неё током. Приводятся описания экспериментальной установки и особенностей конструкции измерительной ячейки. Обосновывается выбор величины (0,125 В) переменного напряжения, подаваемого на измерительную ячейку. Рассматривается методика расчета электрического импеданса, тангенса угла диэлектрических потерь и емкости измерительной ячейки на основании экспериментальных измерений в диапазоне частот 0,001–100 Гц. Обсуждаются возможные ошибки измерений. Приводятся результаты калибровки из-

мерительной установки, выполненные с использованием эквивалентных схем с известными параметрами.

Третья глава. В этой главе приводятся экспериментальные данные о диэлектрических потерях и емкости ячеек с биологическими жидкостями (водно - солевыми растворами глюкозы, белков, крови) в диапазоне частот от 0,001 до 100 Гц при различных температурах.

На первом этапе настоящей работы выяснялась возможность регистрации методами инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии надмолекулярных структур в биологических растворах. Известно [2], что добавление в водный раствор глобулярных белков альбуминов ионов Cs^+ приводит к агрегации белков и образованию в растворе надмолекулярных структур – дипольных кластеров. При добавлении в раствор ионов Na^+ этот эффект не наблюдается. Физический механизм этого явления известен, он обусловлен тем, что ионы тяжелых металлов, обладающие значительной массой и большими ионными радиусами, слабее удерживают гидратную оболочку, чем ионы малого радиуса, например, ионы натрия. Катионы тяжелых металлов будут более прочно связываться с отрицательно заряженными группами на белке, и образовывать кулоновский комплекс с общей гидратной оболочкой на макромолекуле белка. Они способны компенсировать заряд белковой молекулы до такой степени, что вследствие anomalно высоких дипольных моментов белковых молекул, взаимодействие между последними будет определяться не силами кулоновского отталкивания, а диполь — дипольными силами притяжения. Произойдет сближение молекул белка и образование макромолекулярного

комплекса (дипольного кластера).

Объектом наших исследований был яичный белок, добавляемый в 0,155 М раствор $NaCl$ или $CsCl$, в соотношении 1 : 4. Значения pH растворов яичного белка в $NaCl$ и $CsCl$, составляли соответственно 6,0 и 8,8, что превышало величину, соответствующую изоэлектрической точке (pI) яичного альбумина (основной составляющей яичного белка), для которого $pI = 4,8$ [2].

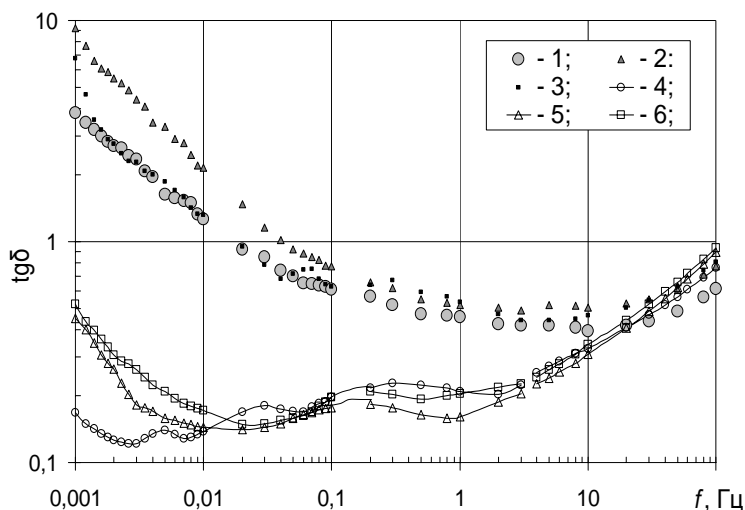


Рис.1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ячейки с яичным белком в растворах $NaCl$ и $CsCl$

1, 2 и 3 — белок в растворе $NaCl$ при 275, 298 и 315 К; 4, 5 и 6 — белок в растворе $CsCl$ при 275, 298 и 315 К

На рис. 1 представлены зависимости тангенса $tg\delta(f)$ яичного белка в растворах солей $NaCl$ и $CsCl$. Добавление белка в раствор соли $NaCl$ не вызывает существенных изменений диэлектрических потерь и формы

зависимости $\operatorname{tg}\delta(f)$ по сравнению с чистым водным раствором $NaCl$. С ростом температуры, особенно в области частот меньше 0,1 Гц, диэлектрические потери заметно увеличиваются, так, например, на частоте 0,001 Гц при изменении температуры с 275 до 298 К величина $\operatorname{tg}\delta$ возрастает с 4 до 9. Напротив, добавление белка в раствор $CsCl$ приводит к существенному уменьшению диэлектрических потерь на частотах менее 10 Гц. Действительно, в чистом растворе $CsCl$ при $T=275$ К на частоте 0,001 Гц $\operatorname{tg}\delta \approx 2$, но в растворе яичный белок+ $CsCl$ при той же температуре и частоте $\operatorname{tg}\delta \approx 0,2$. Кардинальным образом видоизменяется форма зависимости $\operatorname{tg}\delta(f)$, которая в чистом растворе $CsCl$ представляла собой монотонно кривую подобную аналогичной зависимости для $NaCl$. Теперь же при $T=275$ К на ней стали наблюдаться три пика, на частотах 0,005; 0,03 и 0,2 Гц. Однако, увеличение температуры раствора до 298 К приводит к исчезновению пика на частоте 0,005 Гц, а при $T=315$ К остается единственный пик на частоте $\sim 0,2$ Гц. Отметим, что при увеличении концентрации $CsCl$ до 0,31 М и добавлении в этот раствор яичного белка в прежней пропорции, зависимости $C(f)$ и $\operatorname{tg}\delta(f)$ воспроизводятся. Пики на зависимости $\operatorname{tg}\delta(f)$ наблюдаются при тех же частотах, но теперь нагрев раствора до 298 К уже не приводит к исчезновению пиков, а лишь несколько уменьшает их высоту. Пик на частоте $\sim 0,005$ Гц исчезает только при нагреве раствора до 315 К.

Таким образом, диэлектрические потери водного раствора соли тяжелого щелочного металла и яичного белка характеризуются существованием на зависимости $\operatorname{tg}\delta(f)$ на частотах менее 1 Гц нескольких характерных пиков. Тот факт, что подобные пики не наблюдаются при добавлении белка в раствор $NaCl$ дает основание связать их появление с процессами агрегации молекул яичного альбумина и образованием дипольных кластеров в растворе $CsCl$.

Анализ возможных причин возникновения данных пиков показал, что наиболее вероятной является ориентационная поляризация дипольных кластеров во внешнем электрическом поле. Оценки размеров релаксирующих структур были выполнены на основании теории вращения диполей в вязкой среде (теория Дебая) [4], в соответствии с которой данная структура моделировалась шариком конечного радиуса, который движется в непрерывной вязкой жидкости и подчиняется макроскопическим уравнением движения. Расчеты показали, что при $T = 275$ К для значений частоты 0,005; 0,3 и 0,4 Гц, характерные размеры релаксирующих структур должны составлять соответственно 2,0; 1,0 и 0,4 мкм. Они примерно на порядок превосходят величины гидродинамических радиусов агрегатов молекул альбумина в растворе $CsCl$, определенных в работе [2] с помощью оптико-спектральных методов. Выполненные оценки характерных размеров релаксирующих структур по порядку величины соответствуют корреляционной длине, характеризующей взаимодействие между кластерами [1]. Этот резуль-

тат дает основание высказать предположение о кооперативном характере диэлектрических релаксационных процессов в кластерах водно-белковых растворов.

Измерения диэлектрических характеристик ячеек, заполненных кровью человека, проводились при температурах 275, 298, 310 и 315 К. Типичные зависимости $\text{tg}\delta(f)$ и $C(f)$ различных образцов крови при температурах 275 и 310 К приводятся на рис. 2 и 3.

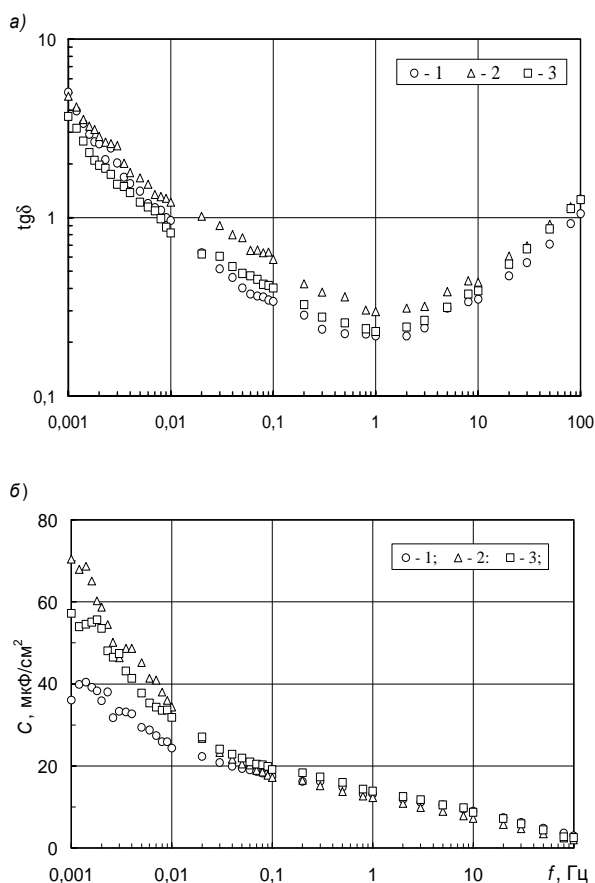


Рис.2.

Зависимости $\text{tg}\delta(f)$ (а) и $C(f)$ (б) ячейки с образцами крови при температуре 275 К (рис.2) и 310 К (рис.3)

1 – образец №1; 2 – образец №2; 3 – образец №3

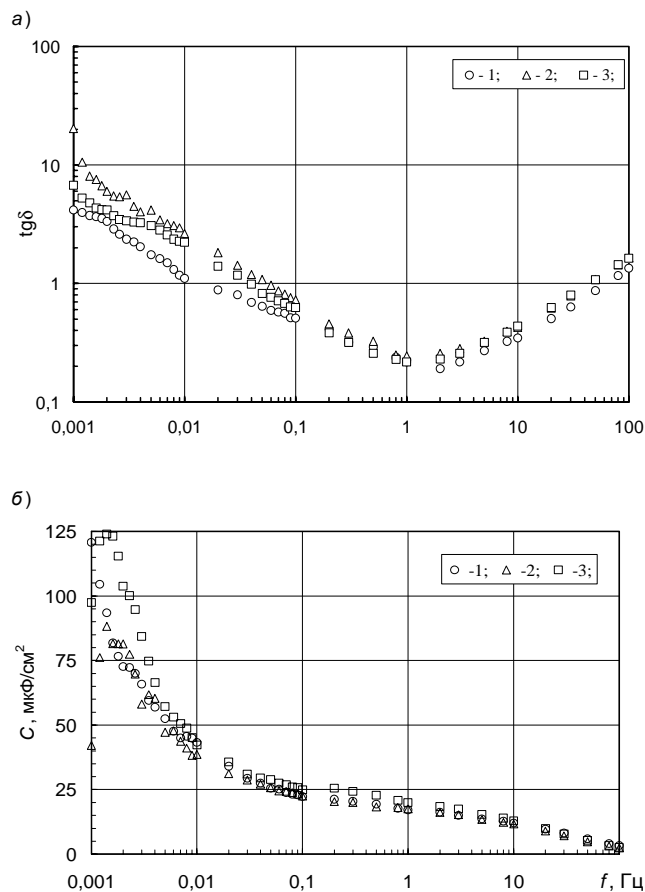


Рис.3.

Форма зависимостей $\text{tg}\delta(f)$ (рис. 2,а и 3,а) для всех образцов крови качественно не отличается от аналогичных зависимостей для чистых растворов NaCl и раствора яичный белок+ NaCl . В исследованном диапазоне частот на них отсутствуют какие-либо характерные пики, которые можно было бы связать с релаксационными процессами в надмолекулярных структурах, существующих в крови человека. На частотах выше 0,1 Гц диэлектрические потери ячеек с кровью не зависят от индивидуальных особенностей доноров (пол, возраст).

Емкость ячеек с кровью при $T=275$ К (рис. 2, б) незначительно отличается от емкости с чистым раствором NaCl . Влияние температуры на ход зависимости $C(f)$ проявляется только на очень низких частотах, меньших 0,01 Гц. Первоначально при нагреве ячеек их емкость на-

чинает возрастать, но при достижении температуры 298 К она уменьшается. Изменение температуры может приводить как к появлению, так и к исчезновению максимумов на частотной зависимости емкости для различных образцов крови.

Существенные качественные и количественные различия зависимостей $\text{tg}\delta(f, T)$ и $C(f, T)$ различных образцов крови наблюдаются только на частотах ниже 0,1 Гц, что связано, со сложным составом и структурой крови, в которой наряду белками сывороточного альбумина человека (САЧ) присутствуют множество других органических соединений, в том числе

различных белков. Именно в области низких частот, как известно [5], процессы адсорбции-десорбции органических соединений на электроды оказывают наибольшее влияние на частотные и температурные зависимости диэлектрических потерь и емкости.

На рис. 4 (а, б) представлены зависимости $\text{tg}\delta(f)$ и $C(f)$ ячеек с САЧ, добавленным в 0,155 М раствор *NaCl*. Концентрация САЧ составляла 25 мг/мл, что соответствует объемной концентрации САЧ ~4% (средняя концентрация САЧ у человека в норме ~42 мг/мл). Вязкость такого раствора около 1,7 Па·с. Характер влияния температуры на рассматриваемые зависимости такой же, как и для большинства образцов крови. Нагрев раствора от 275 до 298 К на частотах менее 0,01 Гц приводит к возрастанию величин емкости и $\text{tg}\delta$, а затем к их уменьшению, причем при температурах 310 и 315 К на зависимостях $C(f)$ на частоте ~0,002 Гц формируется максимум. Наблюдаемое сходство в закономерностях воздействия температуры на зависимости $\text{tg}\delta(f)$ и $C(f)$ на частотах менее 0,01 Гц для крови и водного раствора САЧ+*NaCl* обусловлено, адсорбционно-десорбционными процессами на электродах именно молекул альбумина.

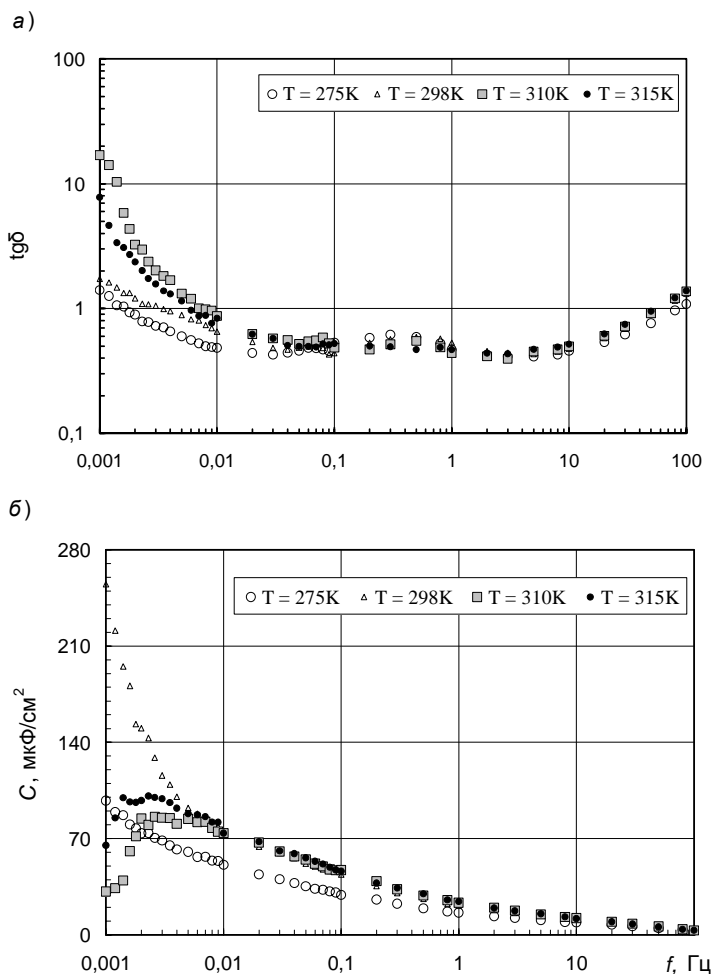


Рис.4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (а) и емкости (б) САЧ в 0,155 М растворе *NaCl*.

1 — 275 К; 2 — 298 К; 3 — 310 К и 4 — 315 К.

1 — 275 К; 2 — 298 К; 3 — 310 К и 4 — 315 К.

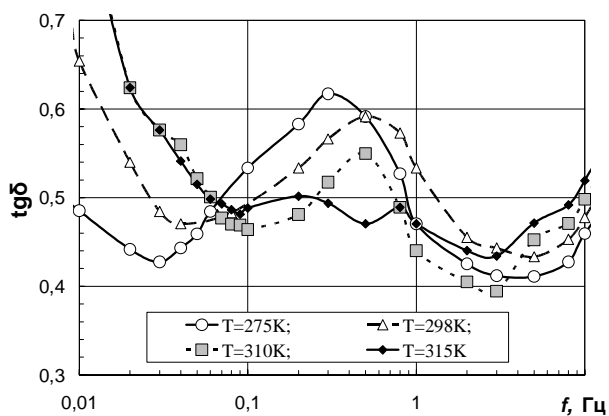


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь САЧ в 0,155 М растворе *NaCl*.

1 — 275 К; 2 — 298 К; 3 — 310 К и 4 — 315 К.

релаксации надмолекулярных структур САЧ вследствие существования в водном растворе *NaCl* с концентрацией 0,155 М кластерной структуры организации макромолекул САЧ [2].

Мы полагаем, что отсутствие подобного пика на зависимости $\text{tg}\delta(f)$ крови человека связано с её существенно большей вязкостью. Кровь неньютоновская жидкость. Её вязкость ~ 5 Па·с и возрастает при уменьшении скорости сдвига, в то время как вязкость раствора САЧ+*NaCl* (рассматриваемой концентрации) не превосходит 1,7 Па·с. Возрастание вязкости приводит к смещению пика релаксационных потерь в низкочастотную область, где он «маскируется» адсорбционно-десорбционными процессами.

Четвертая глава. В данной главе рассматриваются результаты импедансной спектроскопии исследуемых растворов. Электрохимический импеданс представляет собой интегральную характеристику исследуемой системы, отражающую её поведение в целом, т.е. результирующее воздействие всех протекающих в ней процессов. Мнимая и действительная части электрохимического импеданса рассчитывались нами на основании экспериментально определенных (на каждой фиксированной частоте) данных об амплитудных значениях переменного напряжения на измерительной ячейке, протекающего сквозь неё переменного тока и угле диэлектрических потерь. Зависимости $Z'(f)$ и $Z''(f)$, определенные в диапазоне частот от 0,001 до 100 Гц, служили основой для построения годографа электрохимического импеданса (зависимости $-Z''(Z')$) данного раствора для данной температуры. В импедансометрии существуют детально разработанные подходы к интерпретации годографов. Фрагментам годографов ставятся в соответствие конкретные эквивалентные схемы, моделирующие импеданс отдельных элементарных электрохимических процессов.

В заключение отметим, что на зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для ячейки с раствором САЧ+*NaCl* в диапазоне на частоте $\sim 0,4$ Гц наблюдается пик (на рис.5 он изображен в большем масштабе). С ростом температуры его высота уменьшается, а максимум сдвигается в область более высоких частот. Возникновение пика однозначно связано с САЧ, поскольку снижение концентрации САЧ до 12,5 мг/мл приводит к исчезновению данного пика. Появление его связано с процессами

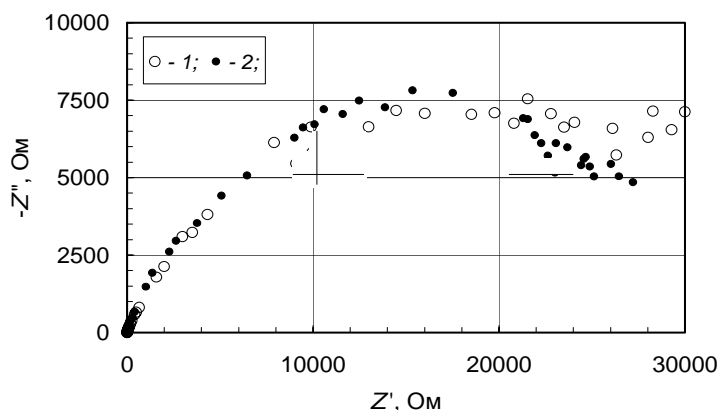


Рис. 6. Годограф импеданса раствора $NaCl$ при температурах 275 К (кривая 1) и 298 К (кривая 2)

претировать как импеданс раствора в объеме, регистрируемый при относительно высоких частотах. При температуре 275 К отклонения от окружности годографа для хлористого натрия наблюдаются на частотах менее 10 Гц, а при $T=298$ К — при $\sim 0,01$ Гц.

Аналогичная форма годографа и сходные видоизменения его при возрастании температуры наблюдались и для годографов водно-солевого раствора глюкозы «Глюкоза-Э» — низкомолекулярного органического вещества, входящего в состав крови (в норме её концентрация составляет 4,4 – 6,7 моль/л).

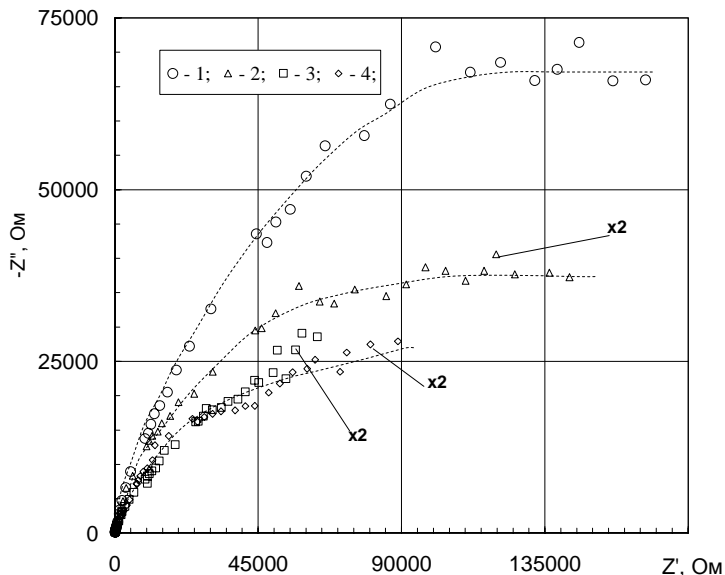


Рис. 7. Годографы импеданса ячейки с раствором глюкозы «Глюкоза-Э» при различных температурах.
1 — 275 К; 2 — 298 К; 3 — 310 К и 4 — 315 К

глобулярных белков существенным образом отличается от формы годографов с солями и растворами низкомолекулярных органических соединений. Годографы электрического импеданса ячейки с раствором САЧ+ $NaCl$ с концентрацией САЧ 25 мг/мл представлены на рис. 8. Также как и для годографа чистого раствора $NaCl$ на рассматриваемом годографе можно выделить

На рис. 6 представлен годограф ячейки с 0,155 М раствором $NaCl$ при температуре 275 К (кривая 1) и 298 К (кривая 2). Видно, что рассматриваемые годографы, имеют достаточно сложную форму и состоят, из нескольких фрагментов. На них можно выделить участок по форме близкий к четверти окружности ($-Z'' < 10000$ Ом). Этот фрагмент годографа можно интер-

претировать как импеданс раствора в объеме, регистрируемый при относительно высоких частотах. При температуре 275 К отклонения от окружности годографа для хлористого натрия наблюдаются на частотах менее 10 Гц, а при $T=298$ К — при $\sim 0,01$ Гц.

Аналогичная форма годографа и сходные видоизменения его при возрастании температуры наблюдались и для годографов водно-солевого раствора глюкозы «Глюкоза-Э» — низкомолекулярного органического вещества, входящего в состав крови (в норме её концентрация составляет 4,4 – 6,7 моль/л). На рис. 7 представлены годографы импеданса ячейки с раствором «Глюкоза-Э» при различных температурах. Поскольку величины электрического импеданса исследуемого раствора существенно различаются, то для возможности изображения годографов при различных температурах на одном рисунке, они были построены с двукратным увеличением значений по осям Z' и $-Z''$.

Форма годографов ячеек, содержащих водно-солевые растворы

участок, соответствующий четверти окружности (на частотах выше 0,1 Гц, что соответствует низким значениям Z' и Z''). Радиус этой окружности уменьшается с ростом температуры.

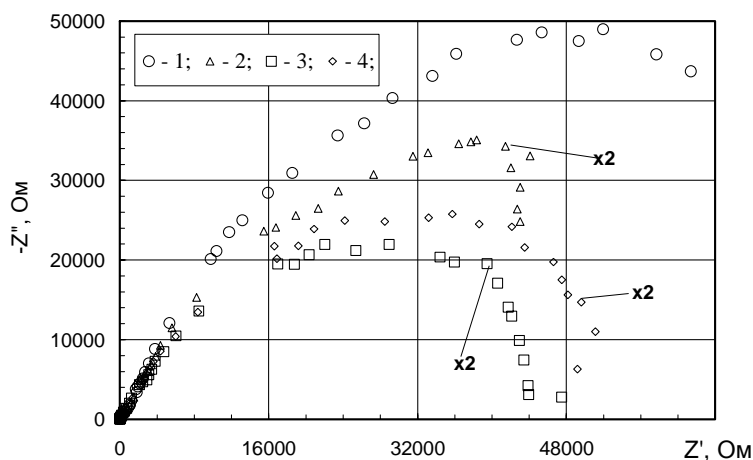


Рис. 8. Годографы электрического импеданса раствора САЧ+NaCl с концентрацией 25 мг/мл.

1 — 275 К; 2 — 298 К; 3 — 310 К и 4 — 315 К

Повышение температуры до 298 К и выше приводит к возникновению существенных отличий формы данного годографа от формы годографов рассмотренных нами ранее. В области высоких значений импеданса, соответствующих инфранизкочастотному диапазону годографа, возникает обратный ход кривой $Z''(Z')$, т.е. на годографе формируется петля. Снижение концентрации САЧ до 12,5 мг/мл приводит к её исчезновению.

Петли в инфранизкочастотной области годографа наблюдались нами для всех образцов крови человека, а также в водном растворе яичного белка+NaCl.

Наличие на годографе электрохимического импеданса полупетли (она может появляться как в первом, так и в четвертом квадрантах) связано с проявлением индуктивных свойств исследуемого объекта. Известно [6], что полупетля в первом квадранте может наблюдаться из-за наличия в системе емкости двойного слоя C , включенной в эквивалентную схему системы параллельно адмиттансу кинетики адсорбции, причем, когда емкость двойного слоя достаточно велика, то индуктивного проявления в экспериментальном частотном годографе можно и не увидеть.

Годографы раствора яичного белка+CsCl в инфранизкочастотной области не содержат фрагмента с петлей. На рис. 9 представлено изображение годографа водного раствора яичного белка+CsCl. Видно, что рассматриваемые годографы во всем частотном диапазоне и при всех температурах представляют собой фрагменты окружности разного радиуса.

Экстраполяция зависимости $Z''(Z')$ в область более высоких частот позволяет оценить активное сопротивление импеданса на частоте, при которой зависимость $Z''(Z')$ пересекает ось Z' , Оно не превышает единицы Ом и практически не зависит от температуры. При температуре $T=275$ К форма рассматриваемого годографа не отличается от годографов, регистрируемых для растворов солей и глюкозы. Повышение температу-

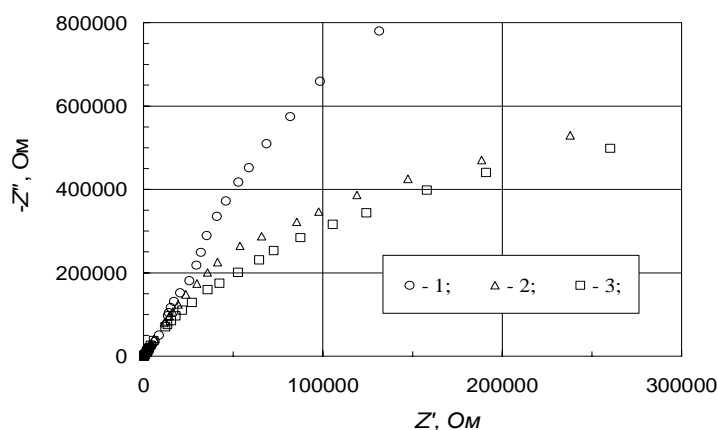


Рис. 9. Нодографы электрического импеданса ячейки с раствором яичного белка+CsCl при различных температурах. 1, 2 и 3 — белок в растворе CsCl при 275, 298 и 315 К.

По-видимому, в растворе белка+CsCl молекулы яичного альбумина преимущественно входят в состав дипольных комплексов. Адсорбция таких комплексов на электродах (если она в принципе возможна) определяется закономерностями, отличными от адсорбции несвязанных макромолекул белка.

Таким образом, представленные в настоящем разделе результаты подтверждают вывод, о том, что

процессы адсорбции-десорбции, наблюдаемые на частотах менее 0,01 Гц, оказывают определяющее влияние на форму зависимостей $tg\delta(f)$ и $C(f)$ и на характер воздействия на них температуры и тем самым ограничивают возможности применения инфранизкой диэлектрической спектроскопии на частотах менее 0,01 Гц для регистрации релаксационных потерь в надмолекулярных образованиях, возникающих в биологических жидкостях.

Цитируемая литература

1. **Giordano, R.** Structural properties of macromolecular solutions [Text] / Giordano R., Maisano G., Mallamace F. and al. //J. Chem. Phys. — 1981. — Vol. 75. — №10. — P. 4770–4776.
2. **Рожков, С.П.** Стабилизация альбумина CaCl₂- и MgCl₂-регулируемым взаимодействием макромолекул: исследование методом спиновой метки [Текст] / Рожков С.П. // Биофизика. — 1997. — Т. 42. — Вып. 5. — С. 1020-1028.
3. **Петрова, Г.П.** Образование дипольных комплексов в растворах белков с малой концентрацией ионов тяжелых металлов: диагностика методом лазерного светорассеяния [Текст] / Петрова Г.П., Петрусевиц Ю.М., Тен Д.И.// Квантовая электроника. — 2002. — Т. 32. — № 10. — С. 897 – 901.
4. **Седунов, Б.И.** Диэлектрическая проницаемость биологических объектов [Текст] / Седунов Б.И., Франк-Каменецкий Д.А.// Успехи физических наук. — 1963. — Т. 79. — Вып. 4. — С.617 – 63.
5. **Дамаскин, Б.Б.**Адсорбция органических соединений на электродах [Текст] /Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. М.: Наука, 1968, 334 с.
6. **Елкин, В.В.** Импеданс фарадеевского процесса с частичным переносом заряда [Текст] / Елкин В.В. //Электрохимия. — 2009. — Т. 45. — № 1. — С.62–68.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в периодических изданиях рекомендованных ВАК:

1. **Павлов, А.А.** Динамические характеристики крови *in vitro* [Текст] / Павлов А.А., Нгуен Суан Нгиа // Научно-технические ведомости СПбГПУ. — 2006. — Т. 1. — № 5. — С. 202–205.

2. **Нгуен Суан Нгиа** Диэлектрические характеристики воды и водных растворов электролитов в диапазоне частот 0,001 – 100 Гц [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Бородзюля В.Ф., Сударь Н.Т. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки — 2009. — № 4. — С. 63–66.

3. **Нгуен Суан Нгиа** Процессы диэлектрической релаксации в солевых растворах яичного белка в диапазоне инфранизких частот [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Бородзюля В.Ф., Иванова Т.Ф., Сударь Н.Т. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки — 2010. — № 4 (105). — С. 112–118.

Прочие публикации по теме диссертации:

1. **Нгуен Суан Нгиа** Влияние степени агрегации эритроцитов на диэлектрические характеристики крови *in vitro* [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Павлов А.А., Сударь Н.Т., Шадрин Е.Б. // Материалы XI Международной конференции «Физика диэлектриков». 3-7 июля 2008 г. Санкт-Петербург. Россия. — 2008 — С. 247–248.

2. **Нгуен Суан Нгиа** Диэлектрические потери в системе металл–кровь–полимер–металл. [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Павлов А.А., Сударь Н.Т., // Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов в СПбГПУ 2005 г., Часть VI, Радиофизический факультет. — 2005 — С.93–95.

3. **Нгуен Суан Нгиа** Диэлектрические потери в системах полимер–электролит–полимер. [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Сударь Н.Т. // Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов в СПбГПУ 2006 г., Часть VI, Радиофизический факультет. — 2006. — С.75–78.

4. **Нгуен Суан Нгиа** Динамические характеристики крови *in vitro*. [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Сударь Н.Т.// Труды СПбГПУ № 507. Радиофизика, электроника, информационные технологии. — 2008. — С. 265–269.

5. **Нгуен Суан Нгиа** Особенности исследования диэлектрических характеристик водных растворов электролитов на инфранизких частотах. [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Котов Н.А., Сударь Н.Т.// Материалы международной научно-практической конференции (Неделя науки в СПбГПУ 2009 г.). Часть IX, Радиофизический факультет. — 2009. — С. 141–142.

6. **Нгуен Суан Нгиа** Низко- и инфранизкочастотная спектроскопия водно-солевого раствора сывороточного альбумина человека. [Текст] / Нгуен Суан Нгиа, Сударь Н.Т.// Материалы международной научно-практической конференции (Неделя науки в СПбГПУ 2010 г.). Часть IX, Радиофизический факультет. — 2010. — С. 145–147.