

Спектральная L-диэлькометрия – новый метод изучения водной подсистемы растворов и живых организмов.

И.Р.Галль¹, Т.Э.Кулешова², Л.Н.Галль¹, Н.Р.Галль^{1,3}

1 - Институт аналитического приборостроения РАН, СПб, Россия;

2 – Агрофизический институт РАН, СПб, Россия;

3 – Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, СПб, Россия;

Важность изучения свойств воды и водных растворов в науках о жизни

- Вода, составляющая более 50% для большинства живых организмов, является важнейшим фактором живого. Именно поэтому изучение физико-химических свойств воды так необходимо для понимания биоэнергетики живых систем и организмов.

Спектральная диэлькометрия – спектроскопия низкочастотного диапазона ЭМП

- Как известно, радиоспектроскопия — это совокупность методов исследования строения вещества, а также физических и химических процессов в нём, основанных на резонансном поглощении электромагнитного поля. Область радиоспектроскопии очень велика: она занимает диапазон 10^3 - 10^{12} Гц и примыкает непосредственно к спектрофотометрии. Физический механизм радиоспектроскопии аналогичен спектрофотометрии: если частота электромагнитной волны, падающей на некоторое вещество или сложную молекулярную систему, близка или совпадает с одной из собственных частот внутрисистемных колебаний, можно зафиксировать поглощение электромагнитной энергии. При изменениях частоты можно наблюдать несколько частот, на которых происходит поглощение энергии, и зафиксировать спектр внутримолекулярных или внутрисистемных колебаний.
- Физический смысл такого спектра состоит в том, что по нему легко получить информацию о строении молекулы, о свойствах раствора или о молекулярной системе в целом.

Диэлькометрия воды и водных растворов

- При изучении структуры гидратов молекул важнейшим является диапазон частот 10^4 - 10^6 Гц, в котором в водных растворах проявляются внутрисистемные колебания их гидратов, позволяющие определить энергии межмолекулярных напряжений водородных связей водной среды. Этот частотный диапазон крайне сложен для исследований водных растворов, поскольку для большинства реализаций радиоспектроскопических методов предполагаемые эффекты оказываются недоступными для измерений из-за высокой проводимости.

L – диэлькометрия

- Исключением является метод низкочастотной индуктивной диэлькометрии (L-диэлькометрии), в котором для снижения влияния проводимости исследуемый объект размещается не в емкости, а в катушке индуктивности колебательного контура, являющейся как источником поля, действующего на объект исследования, так и элементом измерительной системы

Измерения в методе L-диэлькометрии.

- В методе L-диэлькометрии присутствие структур воды устанавливается по спектру тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), изменяющегося при изменении частоты ЭМП, задаваемой генератором колебательного контура, причем величина $\text{tg}\delta$ вычисляется непосредственно из величин, измеряемых в эксперименте: параметров резонанса контура как без пробы, так и с пробой, внесенной в соленоид контура.

Установка для измерений методом L-диэлькометрии

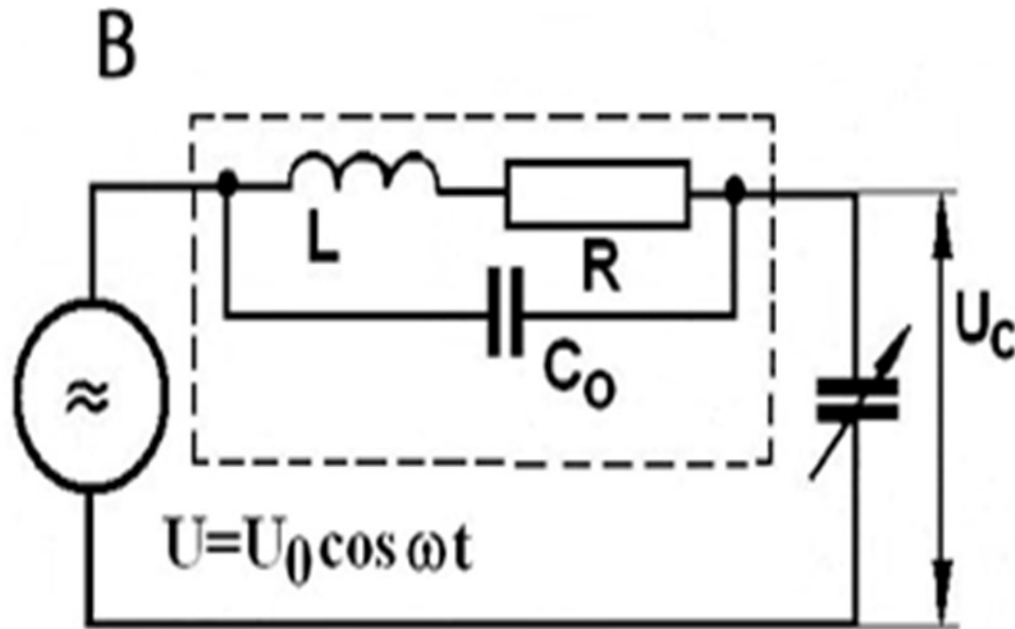
- Наши эксперименты проводились на установке, разработанной на основе измерителя добротности ВШ-560 фирмы Тесла, доработанного, для увеличения чувствительности и разрешающей способности, изготовлением новых катушек индуктивности с повышенной однородностью поля и низкой собственной индуктивностью и емкостью, что позволило провести исследования различных водосодержащих систем, как высокоразбавленных растворов, так и непосредственно живых организмов.

Q-метр ВМ-560 с катушкой индуктивности и набор катушек



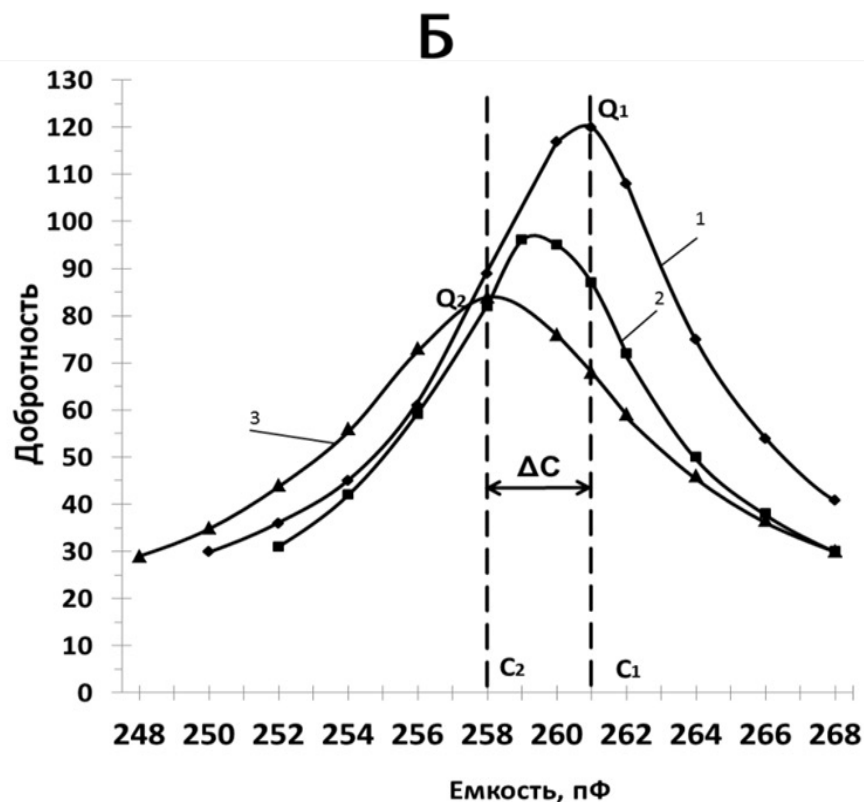
Показаниями куметра ВМ-560 являются измеряемые величины: добротность контура Q , величина настроечной емкости C и значение частоты f . Они фиксируются в резонансе колебательного контура на данной частоте f .

Эквивалентная схема Q-метра



Соленоид с индуктивностью L входит в LC-контур с собственной емкостью C_0 и сопротивлением R , вторым элементом которого является образцовый конденсатор C переменной ёмкости, обеспечивающий для заданной частоты настройку контура в резонанс, определяемый по максимальному значению добротности контура Q .

Кривые добротности контура Q и их изменение при введении пробирки с пробой в эксперименте на куметре ВМ-560.

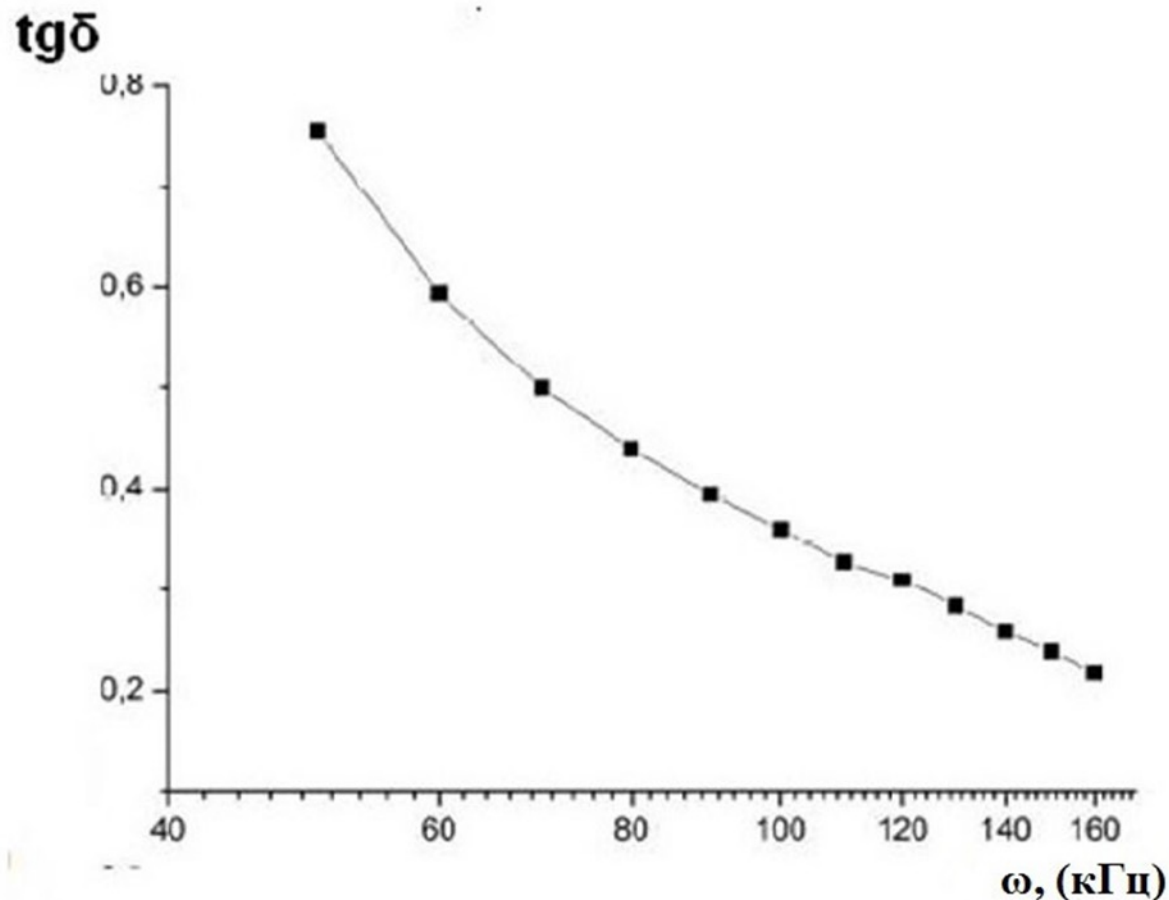


- Резонансные кривые $Q(C)$ колебательного контура куметра с L-ячейкой на частоте 100кГц: 1 - без пробы, 2 - после внесения пробирки с бидистиллятом, 3 - после внесения пробирки с раствором NaCl в концентрации $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Экспериментальная методика

- Измерения водных систем проводятся в диапазоне частот 50 – 2200 КГц, который перекрывается тремя L-ячейки (катушками) с индуктивностями, соответственно, 110, 15 и 1,2 мГн. Ячейки длиной 200 мм с диаметром внутреннего отверстия 26 мм выполнены с секционной намоткой многожильным изолированным проводом на каркасе из фторопласта-4.
- В эксперименте $\text{tg}\delta$ для каждой частоты f вычисляется из измеряемых величин Q и C по формуле:
- $$\text{tg}\delta(f) = (Q_1C_1 - Q_2,C_2) / Q_1Q_2 (C_1-C_2),$$
- где индекс 1- контур без пробы, индекс 2 – с пробой.
- Эксперименты показывают, что кривая для $\text{tg}\delta$ при измерениях растворов солей или живых организмов всегда имеет большое число различных пиков, характеризующих для них структуры воды.
- Подробно новая установка была впервые описана в статье Галль: Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р. Низкочастотная индуктивная диэлькометрия – эффективный метод для изучения структурирования воды в водных растворах. // Научное приборостроение, 2016, Т.26, №1, с. 19-24.

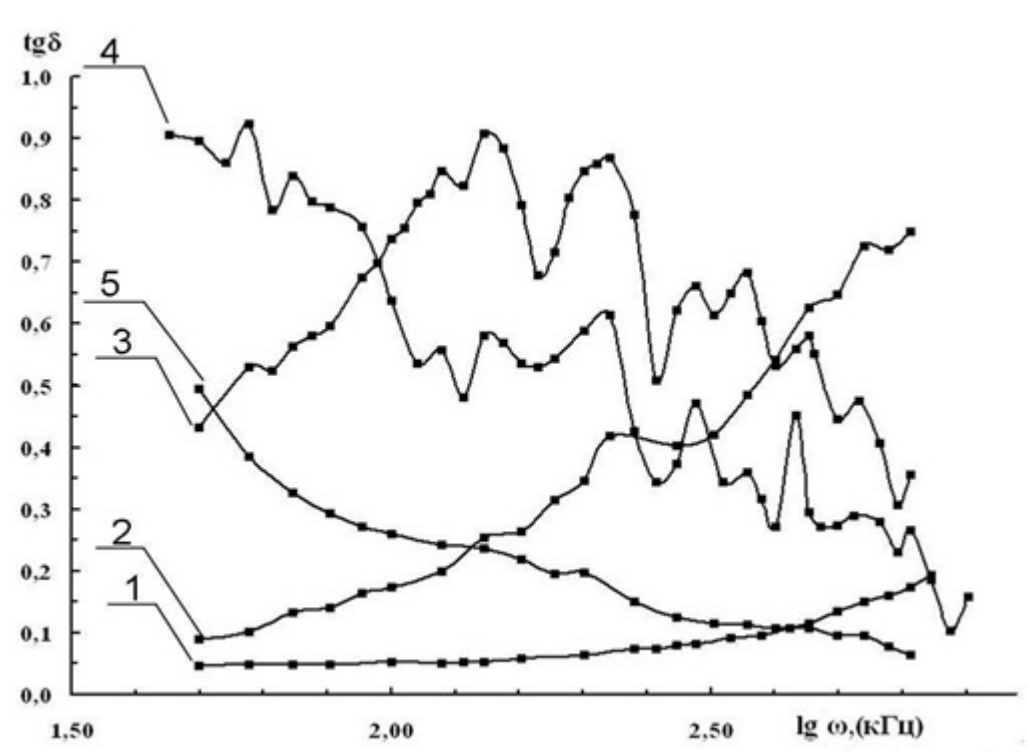
Некоторые результаты: зависимость $\text{tg}\delta(f)$ для бидистиллята спектральных особенностей не имеет



Некоторые результаты проведенных исследований: растворы солей электролитов

- Этим методом были исследованы водные растворы солей металлов первой и второй групп и молекул биоактивных веществ и показано, что положение пиков металлов на шкале частот зависит только от химической природы катиона или аниона, а растворы биоактивных веществ образуют в растворах долгоживущие молекулярно-водные комплексы.

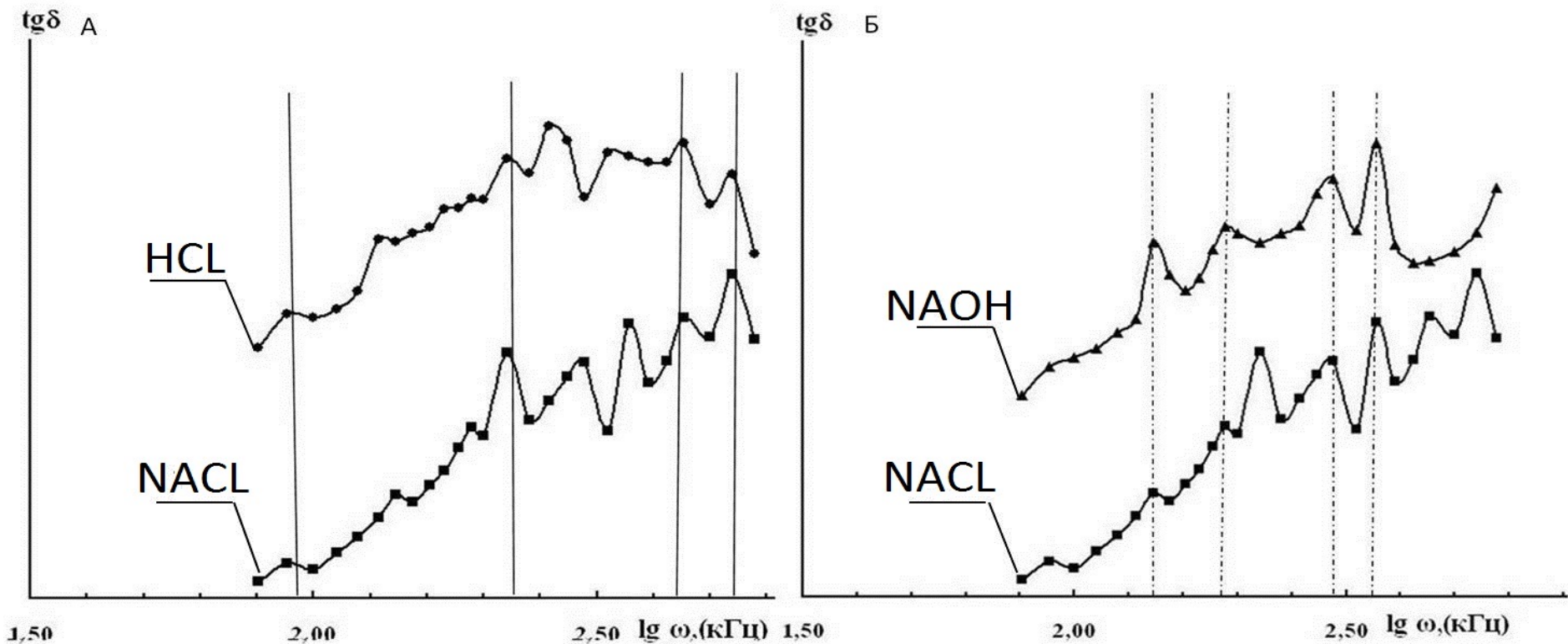
tgδ водного раствора NaCl в зависимости от концентраций



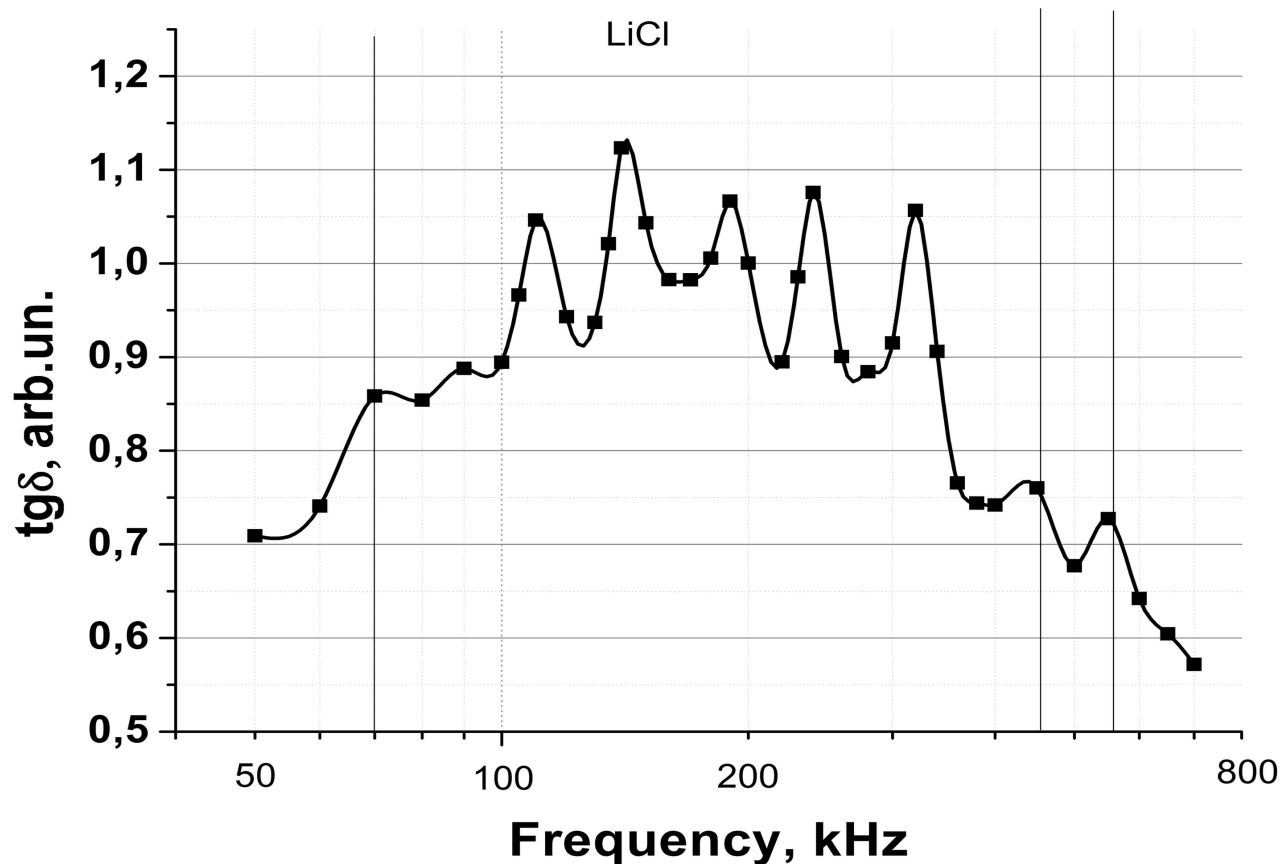
- Концентрации раствора NaCl :
- 1 – 10^{-2} ; 2 – 10^{-3} ; 3 – 10^{-4} ; 4 – 10^{-5} ; 5 – 10^{-6} М.;

Идентификация пиков Na и Cl

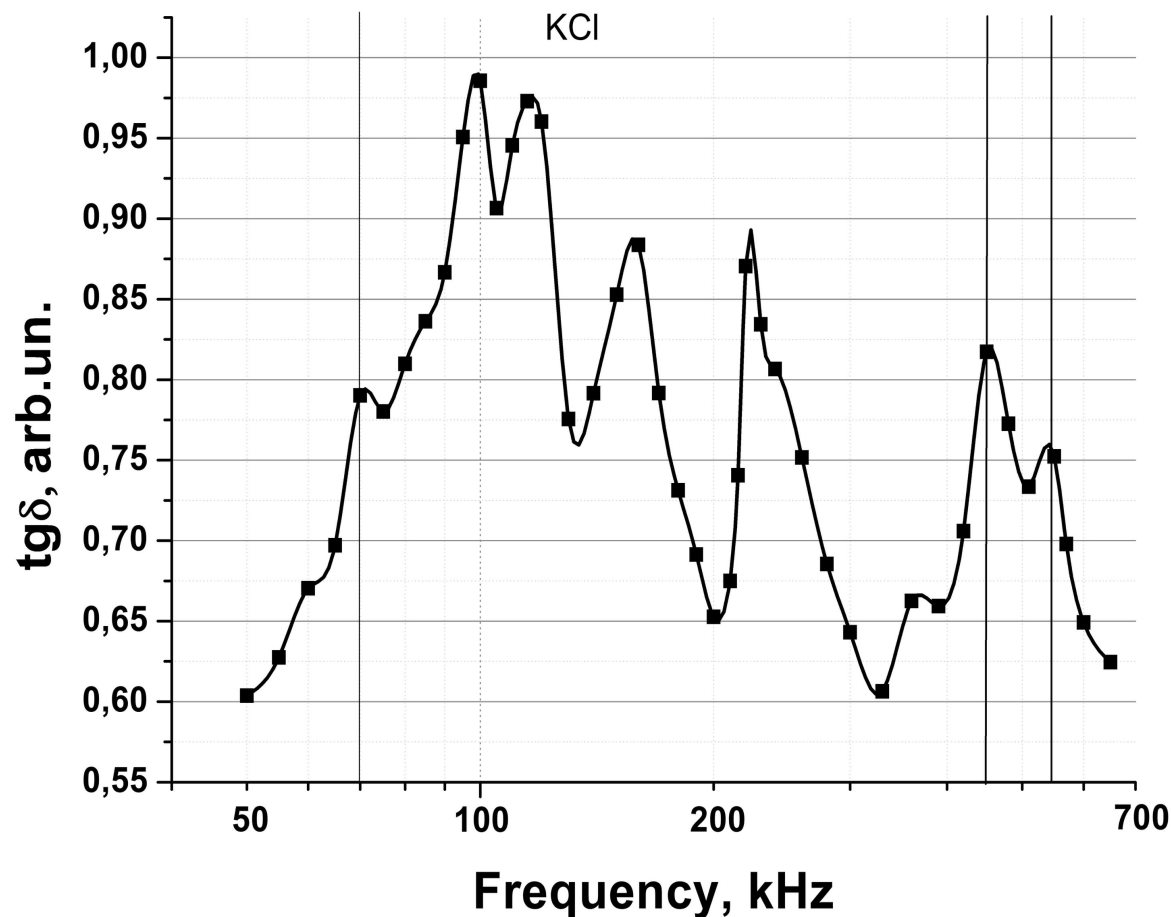
- Концентрация растворов $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$,
- А - сравнение растворов NaCl и HCl, отмечены пики Cl
- Б - Сравнение растворов NaCl и NaOH, отмечены пики Na



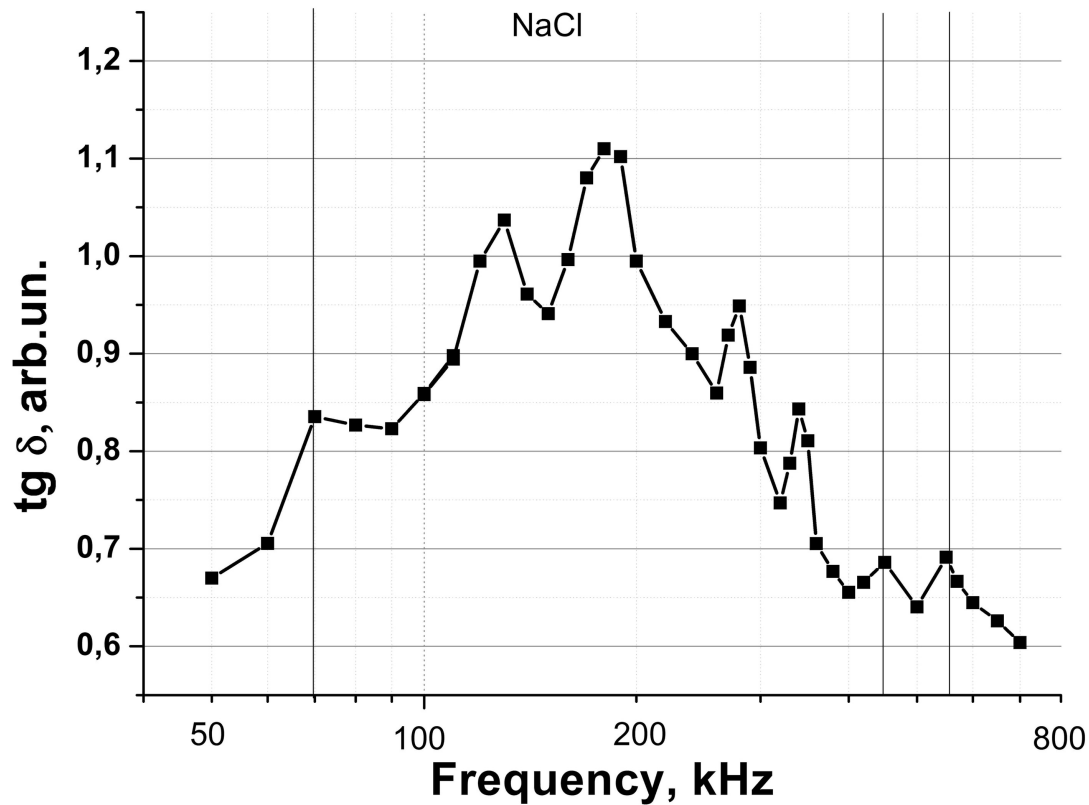
*Характерные кривые зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для
водного раствора соли LiCl при
концентрации 10^{-4}M .
Линиями помечены ионы хлора*



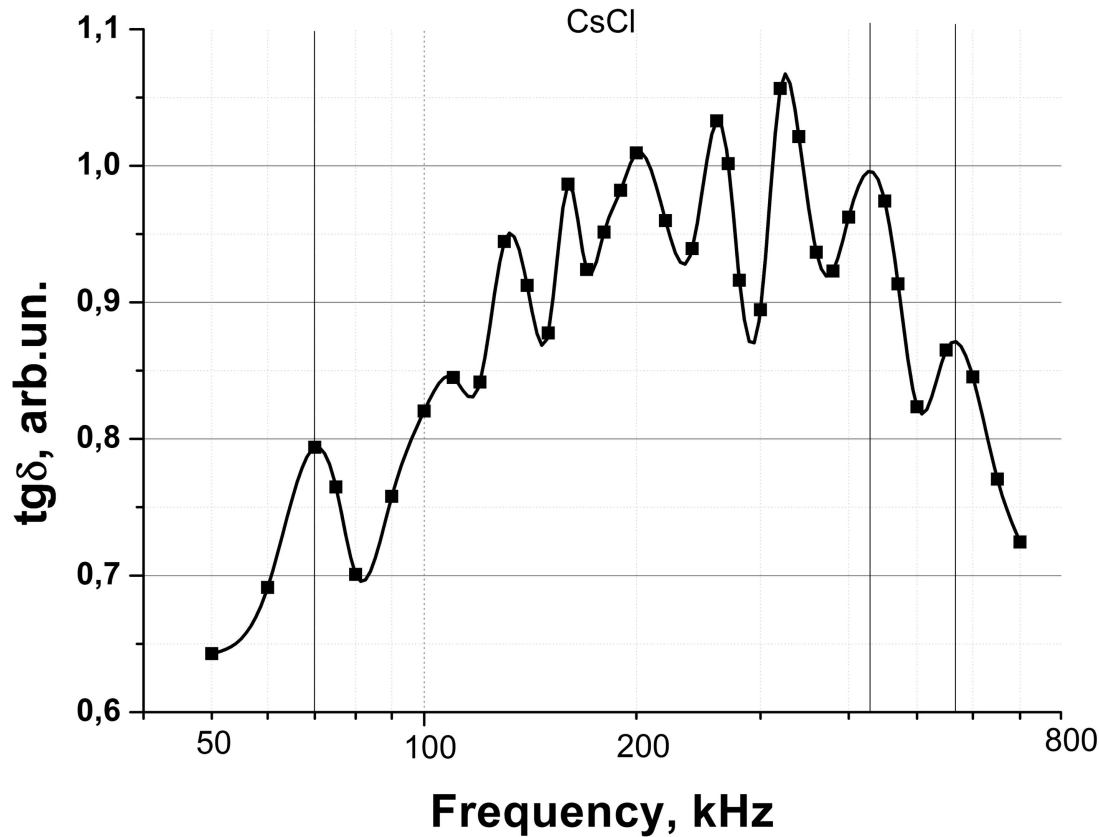
*Характерные кривые зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для
водного раствора соли KCl при
концентрации 10^{-4}M .*



*Характерные кривые зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для
водного раствора соли NaCl при
концентрации 10^{-4}M .*



*Характерные кривые зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для
водного раствора соли CsCl при
концентрации 10^{-4}M .*



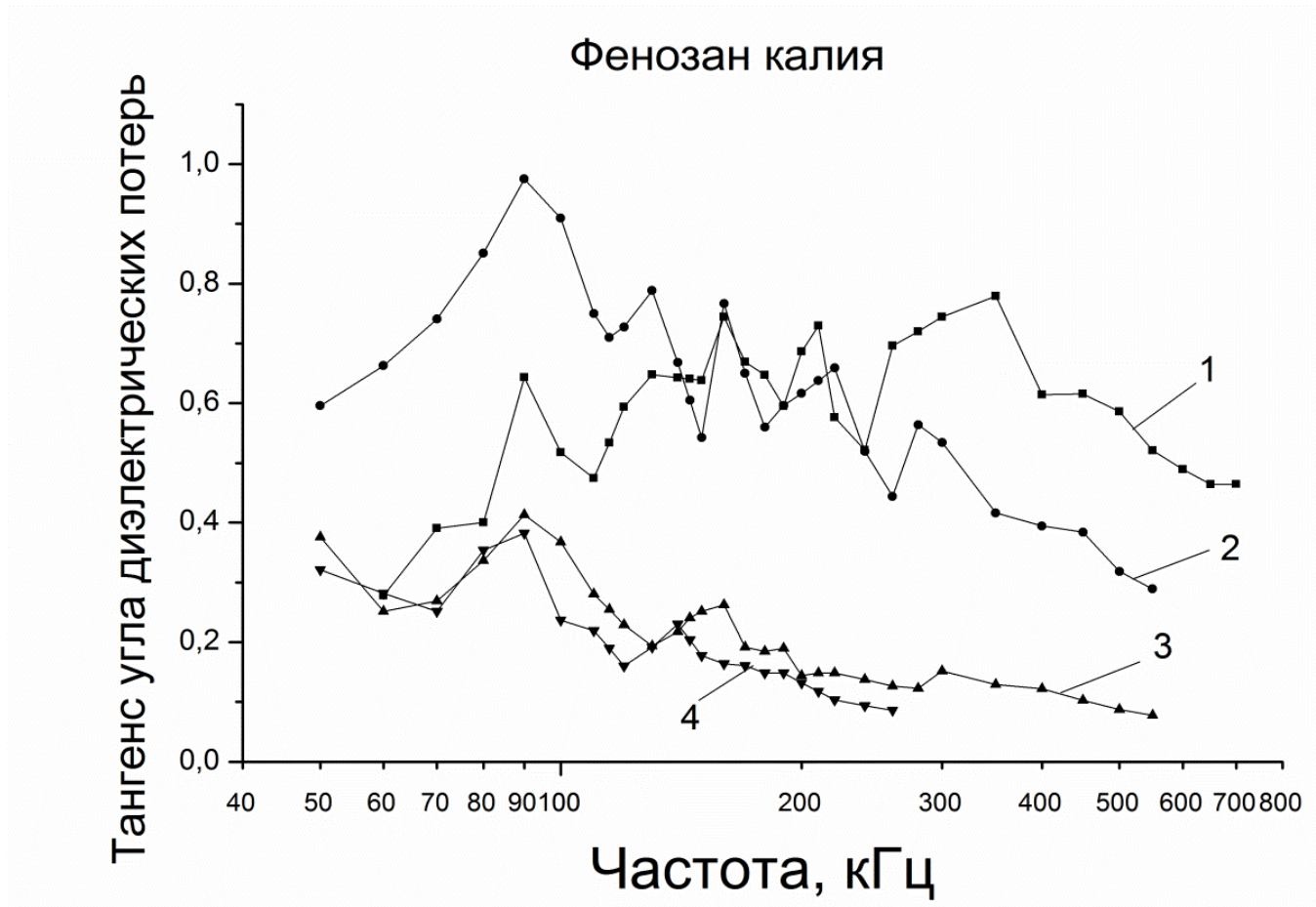
Положения пиков катионов и ионов Cl различных элементов на шкале частот в спектрах диэлькометрических измерений солей электролитов.

Элемент	Положение пиков на шкале частот, кГц
Li ⁺	90; 115; 140; 200; 280; 350;
Na ⁺	130; 180; 300; 340;
K ⁺	100; 120; 180; 250; 350;
Cs ⁺	110; 140; 190; 220; 280; 360;
Cl ⁻	70; 450; 550;

Результаты для электролитов и выводы

- 1. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов солей металлов первой группы в диапазоне частот 50-1000 КГц носят спектральный характер; положение пиков на шкале частот зависит только от химической природы катиона или аниона, но не от состава соли.
- 2. Положение пиков достоверно воспроизводится в интервале концентраций 10^{-3} - 10^{-6} М, что свидетельствует о независимости наблюдаемого структурированного характера растворов от концентрации.
- 3. Использование L-диэлькометрии, возможно, позволило впервые экспериментально наблюдать эффекты дальнего действия электростатических взаимодействий в жидкостях, ранее предсказанных только теоретически.

Биоактивные вещества – фенозан калия

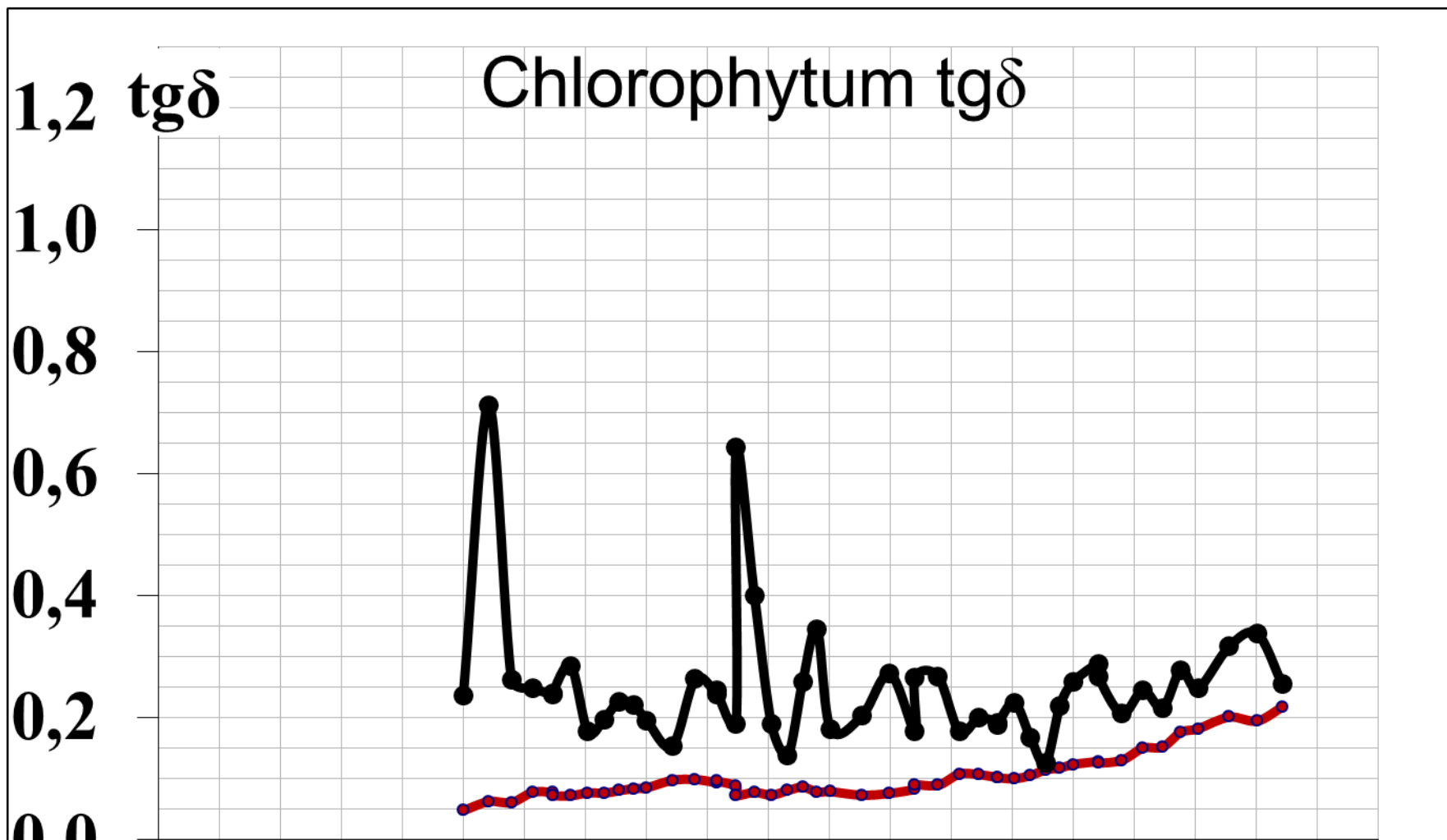


Концентрация фенозана калия в водном растворе:
1 – $10^{-3}M$; 2 - $10^{-4}M$; 3 - $10^{-8}M$; 4 - $10^{-12}M$.

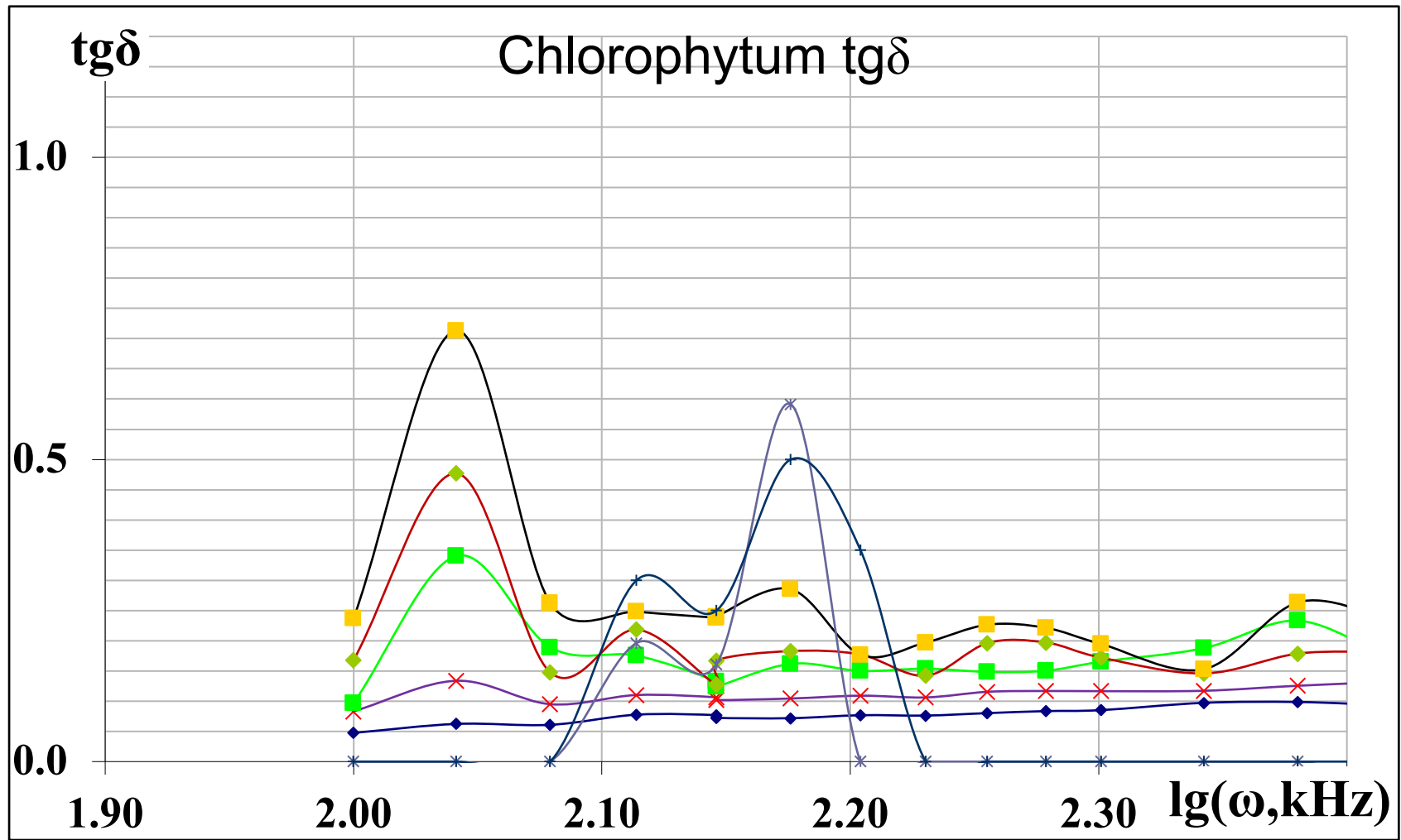
Другие исследования водных систем

- Исследования также позволили показать, что этим методом можно контролировать отсутствие примесей в воде для экспериментов, а также проводить исследования в области биофизики, в частности, различные варианты сушки препаратов, а также подтвердить теоретические выводы о том, что в живых растениях присутствует вода, структурированная в двух состояниях: электростатически напряженном – в цитоплазме, и стержневом, кристаллическом и энергонапряженном – между биополимерами в клетках и межклеточном пространстве.

Измерения водной составляющей живого растения (листья хлорофитума): сразу же после срезки листьев и спустя две недели.



Последние 20 дней измерений: первыми исчезают пики, относящиеся к ионам Na в цитоплазме растения, и еще через 12 дней – пики, отнесенные нами к стержневым структурам воды



Результаты и выводы для растений

- Полученные результаты позволили еще раз подтвердить предположения, ранее высказываемые о структурировании воды в растениях:
- 1. Вода в клетках и между клетками растений находится в структурированном состоянии.
- 2. Во всех живых растениях наблюдаются два состояния структурированной воды: свободное и связанное, характеризующие состояние водной среды живых растений.
- 3. Первое состояние, характеризуемое возрастанием амплитуды пиков при приближении растения к высыханию – это пики напряжения структуры воды ионами, возрастающее при увеличении их концентрации. При полном высыхании эти пики исчезают первыми.
- 3. Длительное, почти до полного высыхания растения, сохранение неизменными ряда пиков в спектре тангенса диэлектрических потерь позволяет отнести их к структурам воды, связанным в цитоплазме с биополимерами, и отнести второе состояние структурированной воды в живом к эффекту гидратации биополимеров.

Заключение

- Таким образом, можно считать, что ***спектральная*** L-диэлькометрия – весьма перспективный новый метод исследования водосодержащих систем, к которым относятся не только растворы, но и все живые организмы.
- Результаты исследования водных систем этим методом неоднократно докладывались на Российских и Международных конференциях и опубликованы в ряде профильных научных журналов.

Благодарю за
внимание