ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный медицинский университет» МЗ РФ
Кафедра теоретической биохимии с курсом клинической биохимии

# Электрокинетические явления

2021

# Электрокинетические явления

**К электрокинетическим явлениям относят движение фаз гетерогенной системы относительно друг друга при наложении внешнего электрического поля или же возникновение разности потенциалов в системе при механическом движении фаз под действием каких-либо сил**

- Электрофорез
- Электроосмос
- Потенциал течения (протекания)
- Потенциалы оседания (седиментации)

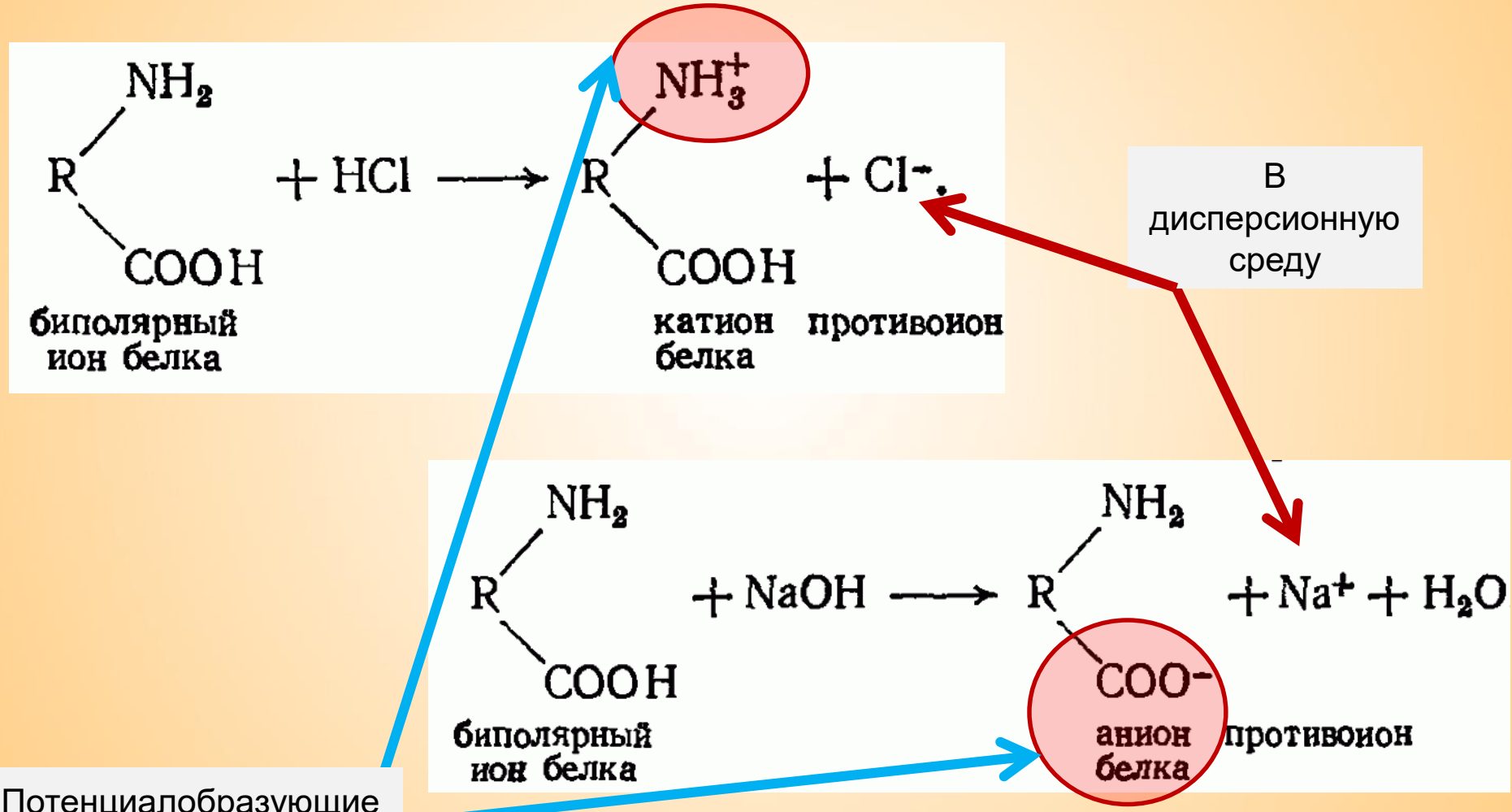
- Между фазами гетерогенной системы необходима разность потенциалов
- Разность потенциалов связана с образованием двойного электрического слоя.
- ДЭС возникает в результате:

1. диссоциации ионогенных групп
2. адсорбции ионов дисперсионной среды на поверхности дисперсной фазы

# Диссоциация ионогенных групп

- Белки
- Органические электролиты
- Карбоксильные группы
- Аминогруппы.
- ? Какие аминокислоты будут давать заряд ?

# Диссоциация ионогенных групп



# Адсорбция ионов поверхностью дисперсной фазы из дисперсионной среды

- Полисахариды
- Липиды
- Холестерин
- Белок

Связана с наличием полярных недиссоциирующих групп

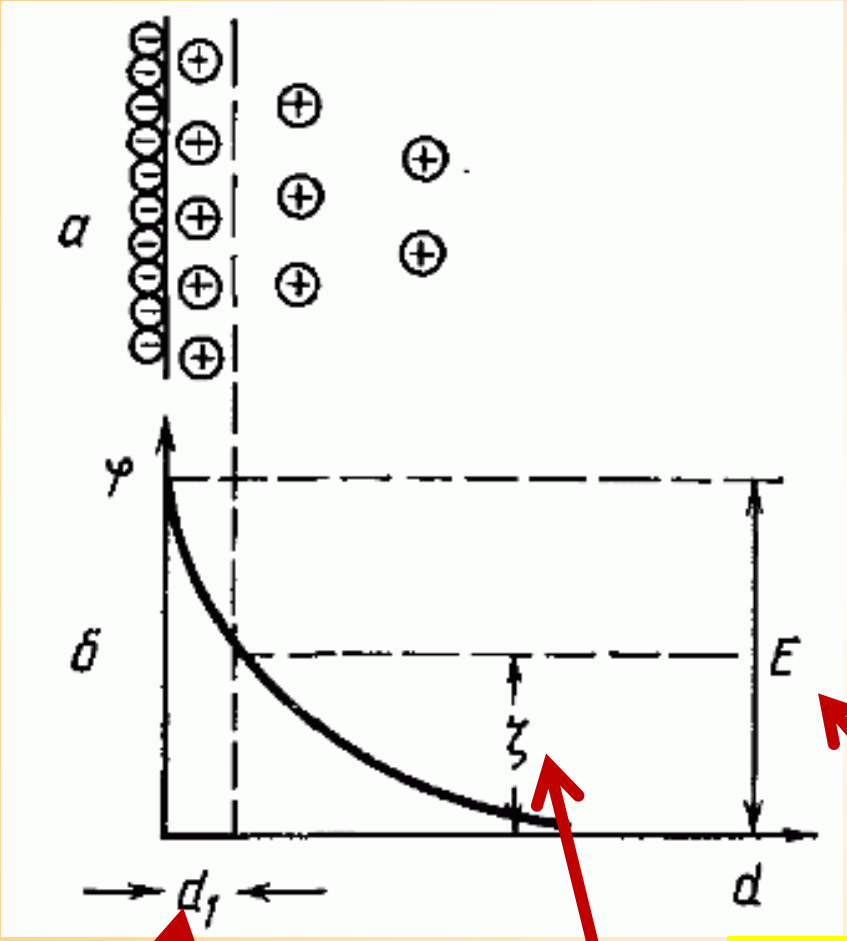
- Гидроксильные
- Карбонильные
- Пептидные

- ? Какие аминокислоты ?

# Адсорбция ионов поверхностью дисперсной фазы из дисперсионной среды

- Преимущественно адсорбируются анионы, что связано с их меньшей степенью гидратации
- ? Почему ?
- Заряд зависит от потенциал образующих ионов (которые адсорбировались)
- В дисперсионной среде остаются противоионы

# Структура ДЭС




- Гельмгольцевый слой (потенциал образующий слой ионов и часть противоионов)
- Адсорбционный слой (часть противоионов всегда перемещаются вместе с дисперсионной фазой)
- Диффузионный слой (может отставать от абс.слоя)

Электротермодинамический потенциал (E)

Адсорбционный слой ($d_1$)

Электрокинетический потенциал (ξ)

*Анионы чаще, т.к. меньше степень гидратации*

*а – структура ДЭС*
*б – падение потенциала*

- **Структура ДЭС не зависит от механизма возникновения заряда**
- **Электротермодинамический потенциал (полная разность потенциалов)**
- **Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал - разность потенциалов между адс.слоем и дисп.средой, всегда меньше,** *т.к. в адс.слое есть часть противоионов***)**

# Факторы влияющие на строение ДЭС изменяют значение дзета-потенциал

- **При увеличении концентрации ионов в дисп.среде толщина диффузионного слоя уменьшается и уменьшается дзета-потенциал**

- **pH, в случае с диссоциацией ионогенных групп**

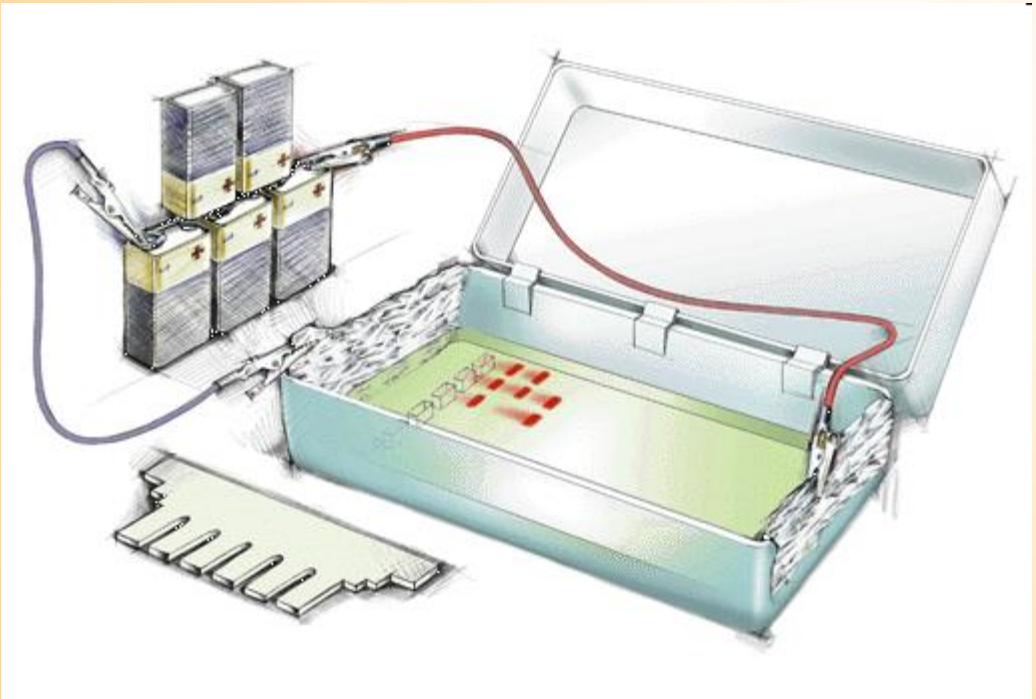
**Величину дзетта потенциала можно измерить только косвенно.**

- **? Почему ?**
- *Возникает в очень тонком слое жидкости, прилегающем к поверхности дисп. фазы* ➡ *его нельзя регистрировать с помощью электродов*

# Электрофорез

- **Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле по направлению к противоположно заряженному электроду**

- **Открыт Ф.Рейссом в 1807 г.**



Уравнения Смолуховского, разработанные им теоретические основы и вычислительные методы стали фундаментом статистической физики и особенно важной сегодня её отрасли, называемой теорией стохастических процессов https://ru.wikipedia.org/wiki/Смолуховский,_Мариан

**Уравнение Смолуховского** — кинетическое уравнение, описывающее эволюцию функции распределения координат и скоростей частиц при одномерном броуновском движении.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} \left( \gamma v - \frac{F(x)}{m} \right) + \frac{\gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial^2 v} \right] P$$

где $P(x, v, t)$ — функция распределения броуновских частиц по координатам и скоростям, $v$ — скорость, $F(x)$ — внешняя сила, $k_B$ — постоянная Больцмана, $T$ — температура, $\gamma$ — параметр, характеризующий вязкость среды, в которой происходит броуновское движение.

Уравнение Смолуховского является частным случаем уравнения Фоккера — Планка.

В физике (главным образом в молекулярно-кинетической теории) **соотношением Эйнштейна** (также называемое **соотношением Эйнштейна — Смолуховского**) называется выражение, связывающее подвижность молекулы (молекулярный параметр) с коэффициентом диффузии и температурой (макропараметры). Оно было независимо открыто Альбертом Эйнштейном в 1905 году и Марианом Смолуховским (1906) в ходе работ по изучению броуновского движения:

$$D = \mu_p k_B T,$$

где $D$ — коэффициент диффузии, $\mu_p$ — подвижность частиц, $k_B$ — постоянная Больцмана, а $T$ — абсолютная температура.

Величина подвижности $\mu_p$ определяется из соотношения

$$\mu_p = V/F,$$

где $V$ — стационарная скорость перемещения частицы в вязкой среде под действием силы $F$.

**Как найти скорость движения частиц дисперсной фазы**

# Электрофорез

$$\upsilon = \frac{\varepsilon E \zeta}{4\pi\eta}$$

**Уравнение Смолуховского**

***Только для частиц размер которых превышает толщину ДЭС (доли нм)***

**ν** – скорость передвижения частиц

**ε** - Диэлектрическая проницаемость

**E** - Градиент потенциала внешнего электрического поля

**ξ** - Электрокинетический потенциал

**η -** Вязкость среды

- Пригодна для эритроцитов, лейкоцитов и др клеток.
- ? Почему ?

# Электрофорез

- Для белковых молекул и коллоидных частиц, размер которых сравним с толщиной ДЭС (двойной электрический слой).
- Электрофоретическая подвижность зависит от их размера и формы. Вводят в формулу Смолуховского коэффициент, который зависит от размера и формы частиц.
  Необходимо знать напряженность внешнего поля, ε, η среды и скорость движения дисперсной фазы.
- Живая протоплазматическая поверхность всегда заряжена отрицательно, кроме ?…?

# Дзета-потенциал эритроцитов

- Стабильная величина (в пределах одного вида, групп крови)
- Сохраняет величину даже при полном гемолизе
- Зависит от pH
- Обусловлен диссоциацией молекул фосфолипида (кефалина, изоэлектрическая точка pH 1,7)
- Изменяется при гемобластозах, лимфосаркоме. Т.е. при изменении физико-химического состава самой клетки.

Благодаря наличию $\zeta$ -потенциала на границах скольжения всех частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания противостоят процессам агрегации.

$\zeta$ -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных золей.

# Дзета-потенциал лейкоцитов

- Подвижность примерно в 2 раза ниже чем у эритроцитов
- Дзета-потенциал обусловлен диссоциацией ионогенных групп белков сыворотки крови, адсорбированных на поверхности лейкоцитов.

# Дзета-потенциал бактериальных клеток

- 1 группа – диссоциация ионогенных групп белковых молекул обуславливает заряд и дзета-потенциал

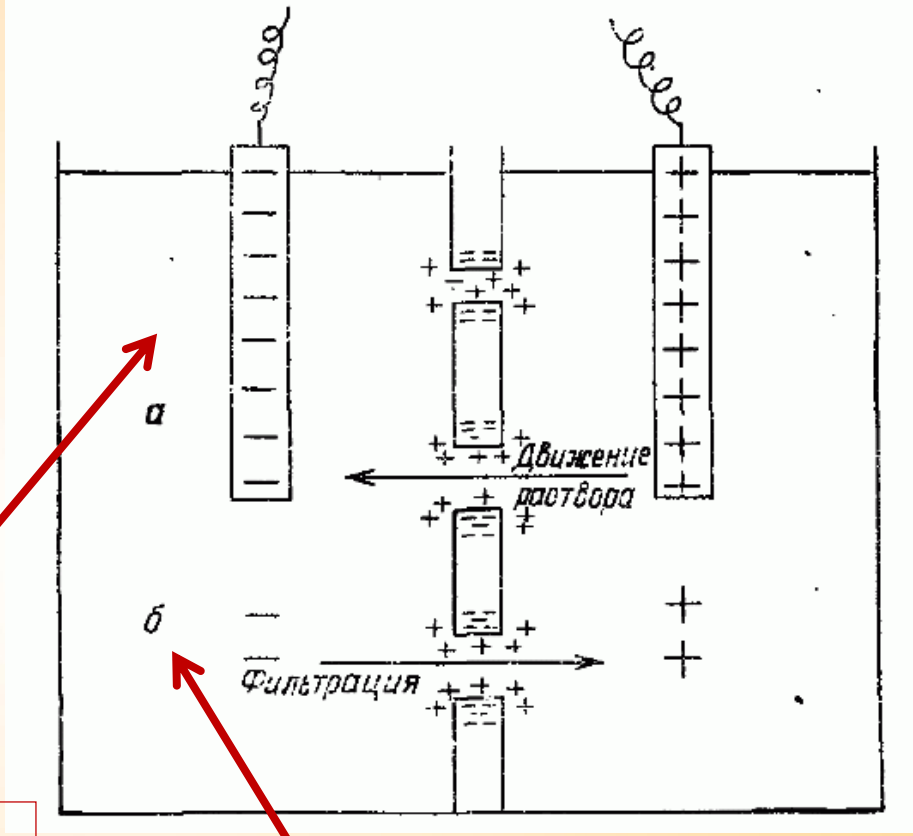
- 2 группа – адсорбцией ионов полисахаридами поверхности

деление условно

# Электроосмос

- Движение дисперсионной среды в электрическом поле по направлению к электроду, заряженному противоположно дисперсионной среде и одноименно с частицами дисперсной фазы.

- 1809 г. Рейсс.




***Электроосмос***
*(при наложении электрического поля)*

***Потенциал течения***
*(фильтрация)*

# Электроосмос

Рейсс, изучая процесс электролиза воды, попытался разделить продукты электролиза. С этой целью он заполнил среднюю часть U-образной трубки электролизера толченым кварцем, т.е. создал капиллярно-пористую перегородку и подал на электроды постоянное внешнее напряжение. Он обнаружил, что вода перемещается в сторону отрицательного электрода.

При разности потенциалов на электродах в 100 В, разность уровней воды в коленах трубки составляла примерно 20 см. Поскольку в отсутствие капиллярно-пористой перегородки движения воды не наблюдалось, последовал вывод, что вода при контакте с кварцем приобретает положительный заряд.

- Почки (электроосмотические явления)
  Активный перенос Na, K, пассивное движение ионов между апикальной и базальной поверхностями клеток канальца возникает разность потенциалов. Возможен и электроосмотический ток жидкости
- Явления электроосмоса в медицине используют для снятия отеков.

# Ионофорез

- Метод введения через неповрежденную кожу и слизистые оболочки веществ в организм различных лекарственных веществ с помощью постоянного тока
- Ледюк 1907 г.

# Ионофорез

- **Как вводить**

*катионы* кальций

цинк

хинин

адреналин

новокаин(novocain)

*анионы*

иод

салицилаты

хлорид калия

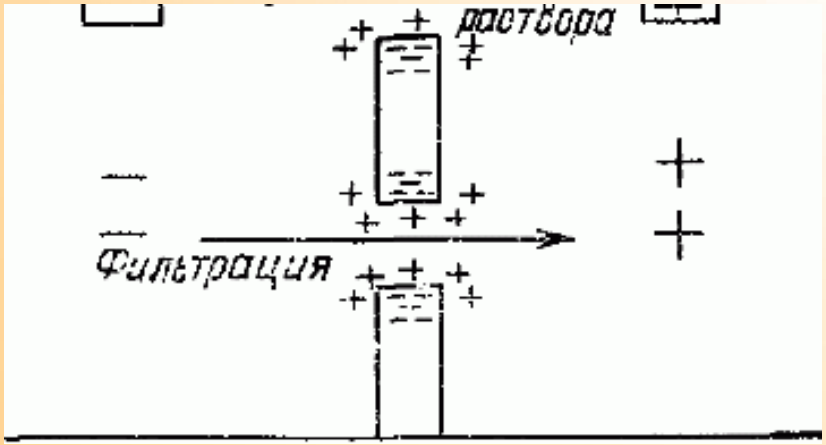
# Ионофорез

- **Проникновение ионов через кожу связано с ионофорезом частиц и электроосмосом жидкости в которой находятся частицы**
- **Кол-во введенного в-ва будет зависеть от кол-ва электричества прошедшего через электроды и от концентрации вводимого в-ва во внешнем р-ре**
- Строгая локализация
- Пьезоэлектрические свойства кости

# Потенциалы течения и оседания

- Квинке (1859) обнаружил явление, обратное электроосмосу и названное *потенциалом протекания.*

- При течении жидкости под давлением через пористую диафрагму возникает разность потенциалов.

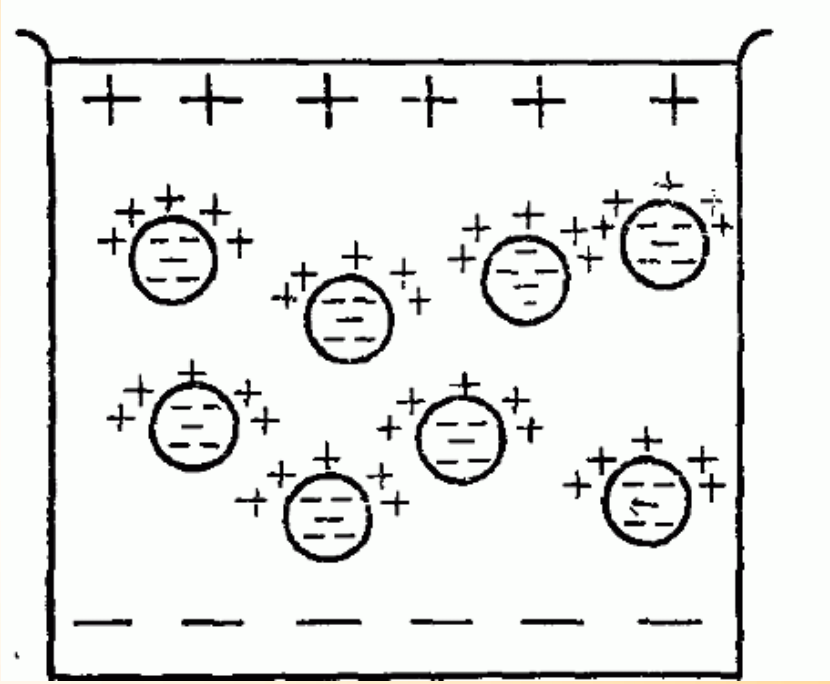



*Если повышеием гидростатического давления в левой половине сосуда вызвать фильтрацию жидкости в правую половину, то между ними возникает разность потенциалов, при этом жид. справа от перегородки будет с положит. потенциалом по отношению к жид. слева*

# Потенциал оседания

Явление, обратное электрофорезу и названное *потенциалом седиментации,*
было открыто Дорном (1878).

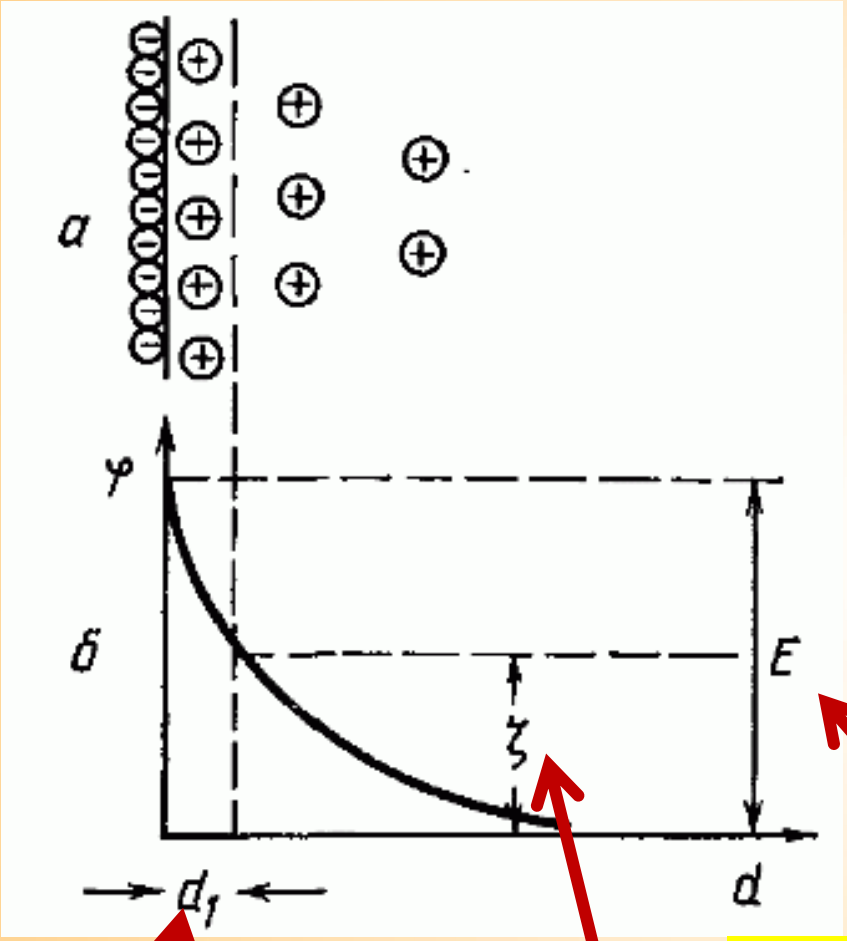
При оседании частиц суспензии кварца под действием силы тяжести возникает разность потенциалов между уровнями разной высоты в сосуде



Возникновение потенциала седиментации при стоянии крови

*Форм эл. крови, удельный вес которых больше плазмы будут оседать на дно сосуда. Катионы (противоионы дифф.слоя) отстают от движения фэк, поэтому нижние слои приобретают отрицательный заряд, а верхние положительный*

# Агглютинация




Силы отталкивания
увел. конц. ионов
соли многовалентн. Ме
pH среды

Силы притяжения
(кохезионные силы)

**Электротермодинамический потенциал (E)**

**Адсорбционный слой ($d_1$)**

**Электрокинетический потенциал (ξ)**

***а – структура ДЭС***
***б – падение потенциала***

# Электропроводность клеток и тканей для постоянного тока

- Элекропроводность $L=1/R$
- Сопротивление $R=rl/S$
- Разность потенциалов $U=IR$

# Электропроводность клеток и тканей для постоянного тока

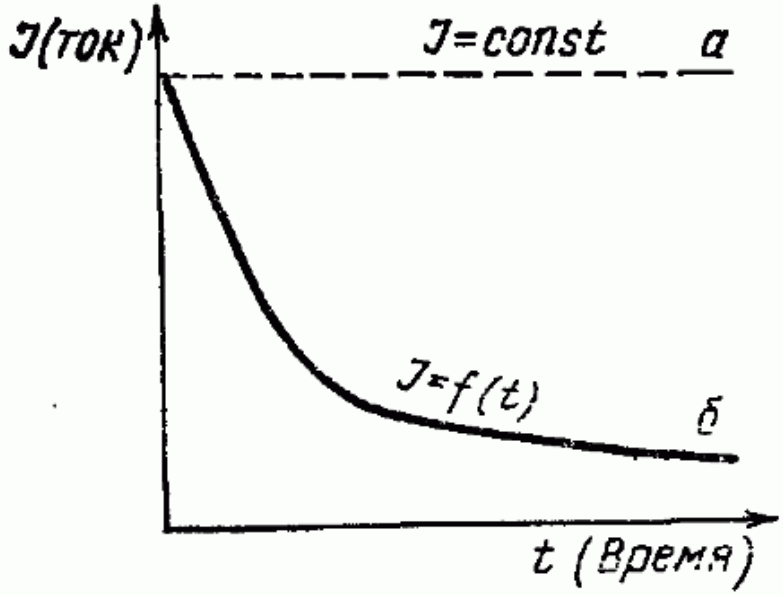



Рис. 38. Изменение тока во времени при наложении на ткань постоянной разности потенциалов.

*а* — значение тока при отсутствии поляризации; *б* — при наличии поляризации.

- Уменьшение тока во времени обусловлено явлениями поляризации
- Закон Ома для биологического объекта $I=(U-P(t))/R$

# Виды поляризации

- Связанные заряды под действием поля могу перемещаться в ограниченных пределах

- Поляризация – процесс перемещения связанных зарядов под действием электрического поля и образование вследствие этого электродвижущей силы, направленной против внешнего поля.

# Виды поляризации

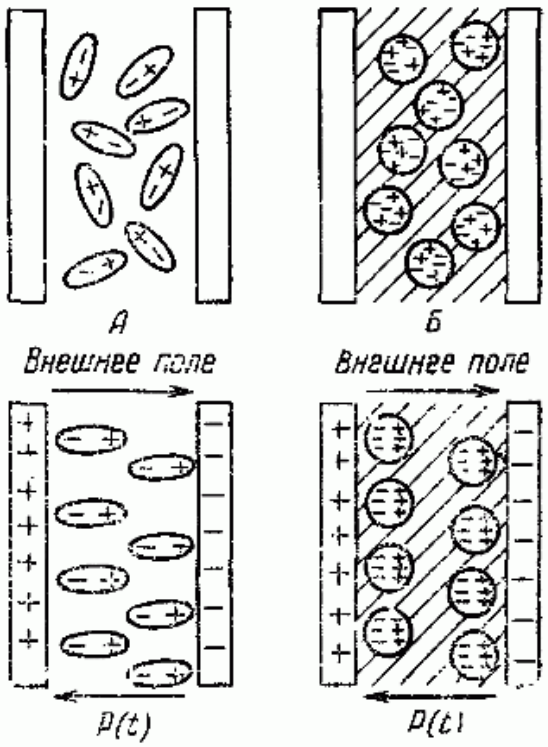



Рис. 39. Схема возникновения дипольной (*А*) и макроструктурной (*Б*) поляризации вещества при наложении электрического поля.

# Виды поляризации

- Электронная
- Ионная
- Дипольная (ориентационная). Белки, время поворота молекул
- Макроструктурная (весь объем клеток)
- Поверхностная
- Электролитическая

# Электропроводность клеток и тканей для переменного тока

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d}$$

- Измеряемая емкость биологического объекта определяется поляризационной емкостью, которая возникает в момент прохождения тока
- К ней присоединяется значительная по величине статическая емкость мембран (1мкФ)

# Электропроводность клеток и тканей для переменного тока

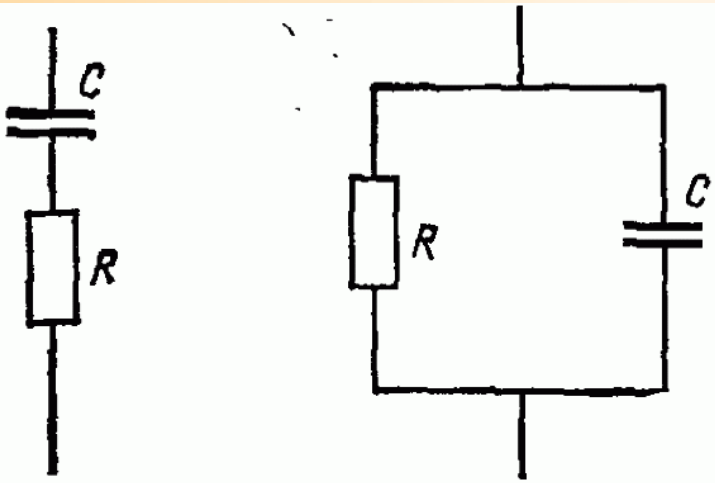
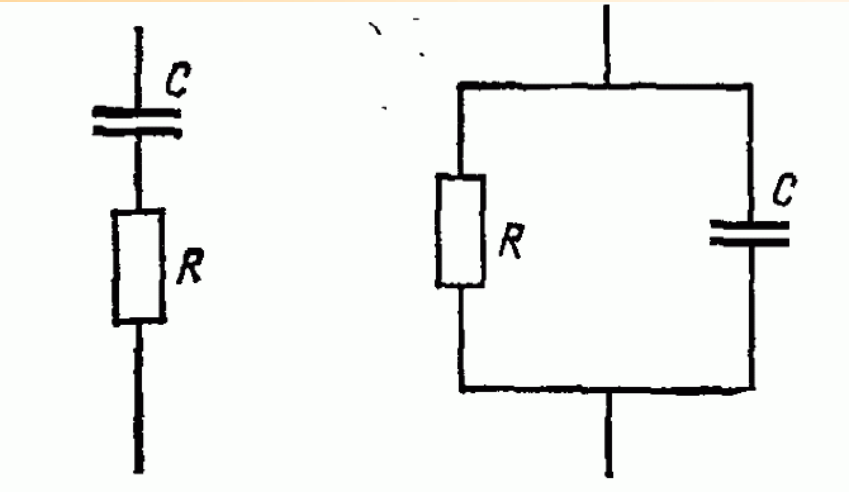



Рис. 40. Эквивалентные электрические схемы биологических объектов.

- Активное сопротивление $R=rl/S$
- Реактивное сопротивление $R_x=1/wC$

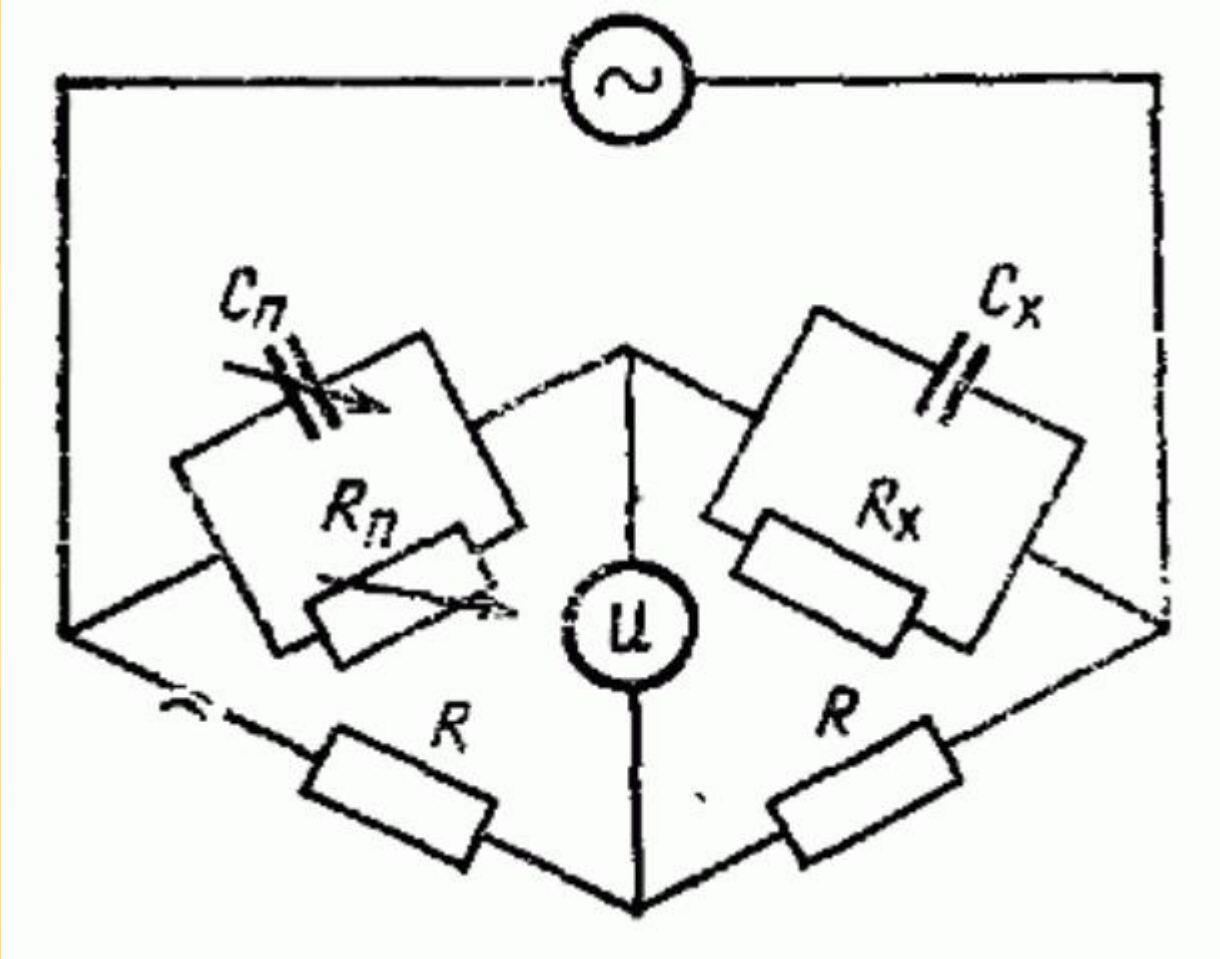
# Электропроводность клеток и тканей для переменного тока



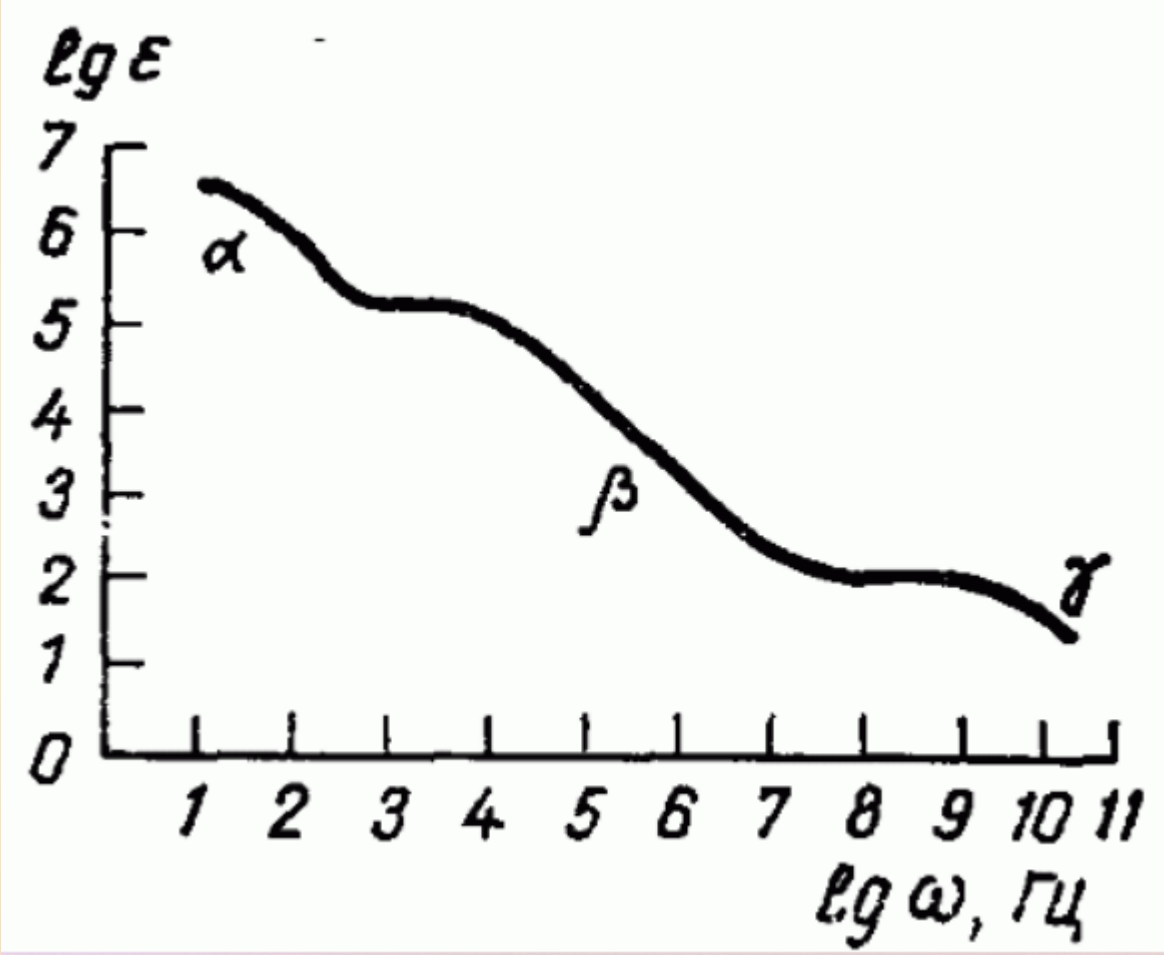

Эквивалентные электрические схемы биологических объектов

- Суммарное сопротивление называется импендансом
- последовательное $Z=R-i/wC$
- Параллелное $1/Z=1/R+iwC$

# Принципиальная схема моста для определения биоимпеданса



# Дисперсия диэлектрической проницаемости мышечной ткани



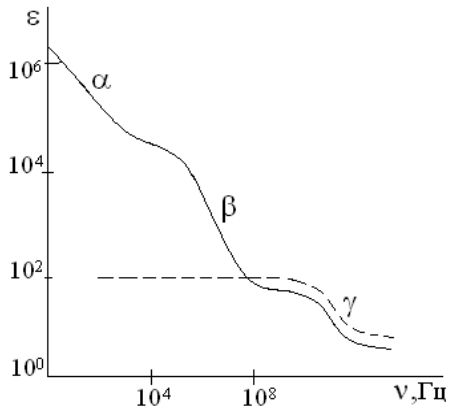



Рис. 6. Дисперсия диэлектрической проницаемости скелетной мышцы (сплошная линия): *по оси абсцисс* – частота (Гц); *по оси ординат* – диэлектрическая проницаемость. *Штриховая линия* – зависимость ε 0,85% раствора NaCl от ν.

*Первый участок* ($\alpha$-дисперсия живых тканей) соответствует низкочастотному диапазону (до 1 кГц). Он отображает поляризацию внутриклеточных компартментов, с которыми связаны сегнетоэлектрические свойства живых тканей. В силу значительной инерционности релаксационных процессов в доменах- компартментах вращение этих «гигантских диполей» запаздывает относительно перемен направления напряженности внешнего электромагнитного поля даже на низких частотах, что проявляется в уменьшении диэлектрической проницаемости по мере повышения частоты в низкочастотном диапазоне. Некоторый вклад в - дисперсию вносит релаксация зарядов на фасциях, внутриорганных соединительнотканных прослойках, клеточных поверхностях

*Второй участок* ($\beta$- дисперсия живых тканей) отображает изменение поляризации макромолекул по мере повышения частоты внешнего электромагнитного поля. В скелетной мышце - дисперсия наблюдается в диапазоне частот от $10^4$ до $10^8$ Гц. Снижение диэлектрической проницаемости по мере повышения частоты в этом диапазоне зависит от того, что все менее крупные молекулы не успевают поворачиваться в соответствии с частотой внешнего электромагнитного поля, когда она превосходит частоту той или иной полярной молекулы. Очевидно, $10^8$ Гц является частотой, соответствующей частоте наименее инерционных макромолекул, а $10^4$ Гц- наиболее инерционных макромолекул.

. $\gamma$

Третий участок ( - дисперсия живых тканей) приходится на частоту выше $10^{10}$ Гц, чему соответствует частоты ориентационной поляризации молекул воды. Поскольку воде свойственно несколько значений частот, лежащих около 20 ГГц ( явление многоструктурности воды), то изменение диэлектрической проницаемости на частоте больше $10^{10}$ Гц имеет немонотонно убывающий характер.