

Электрокинетические явления

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

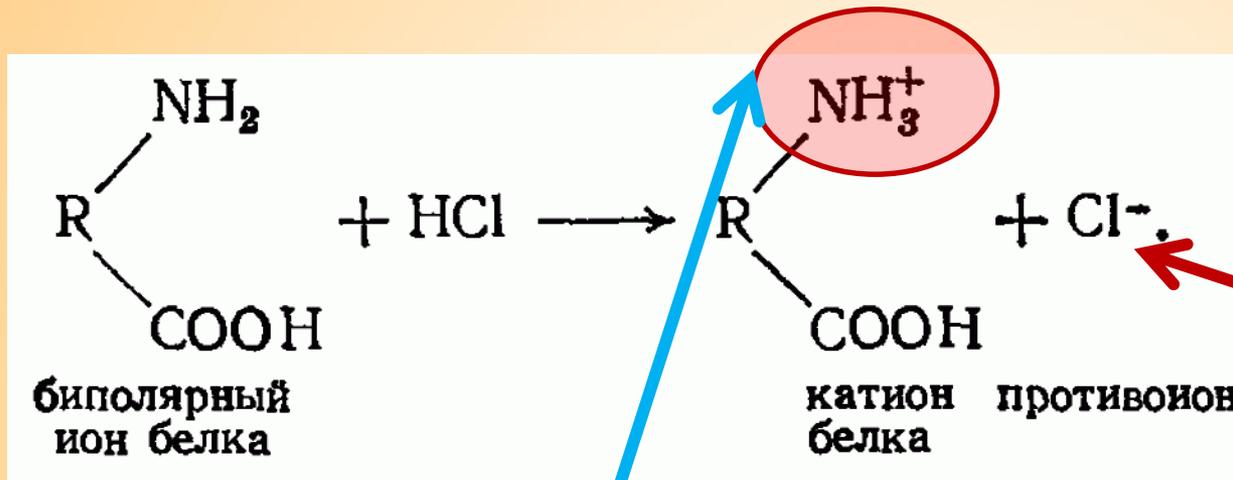
- Электрофорез
- Электроосмос
- Потенциал течения (протекания)
- Потенциалы оседания (седиментации)

- 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

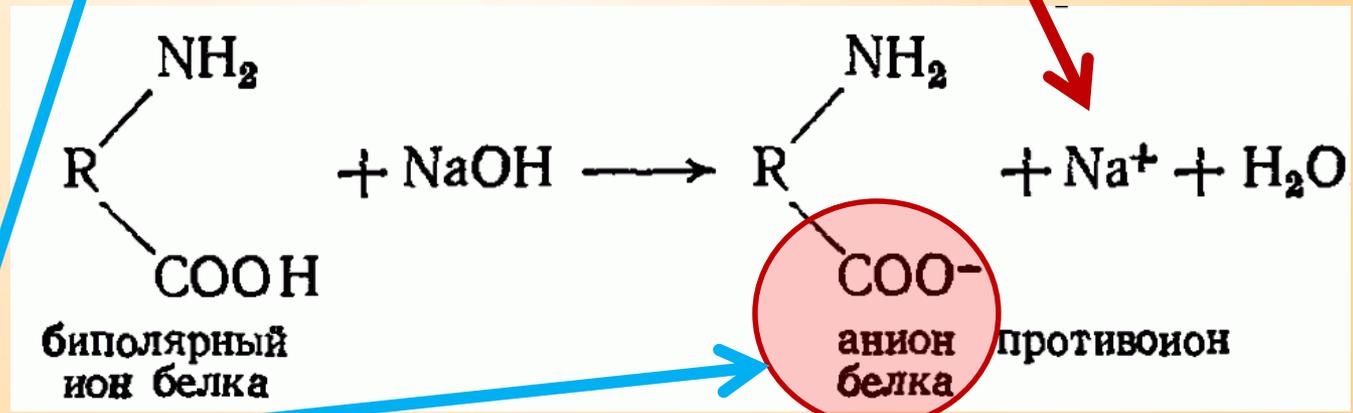
Диссоциация ионогенных групп

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

Диссоциация ионогенных групп



В дисперсионную среду



Потенциалобразующие фиксированные ионы

Адсорбция ионов поверхностью дисперсной фазы из дисперсионной среды

- Полисахариды
- Липиды
- Холестерин
- Белок

Связана с наличием полярных недиссоциирующих групп

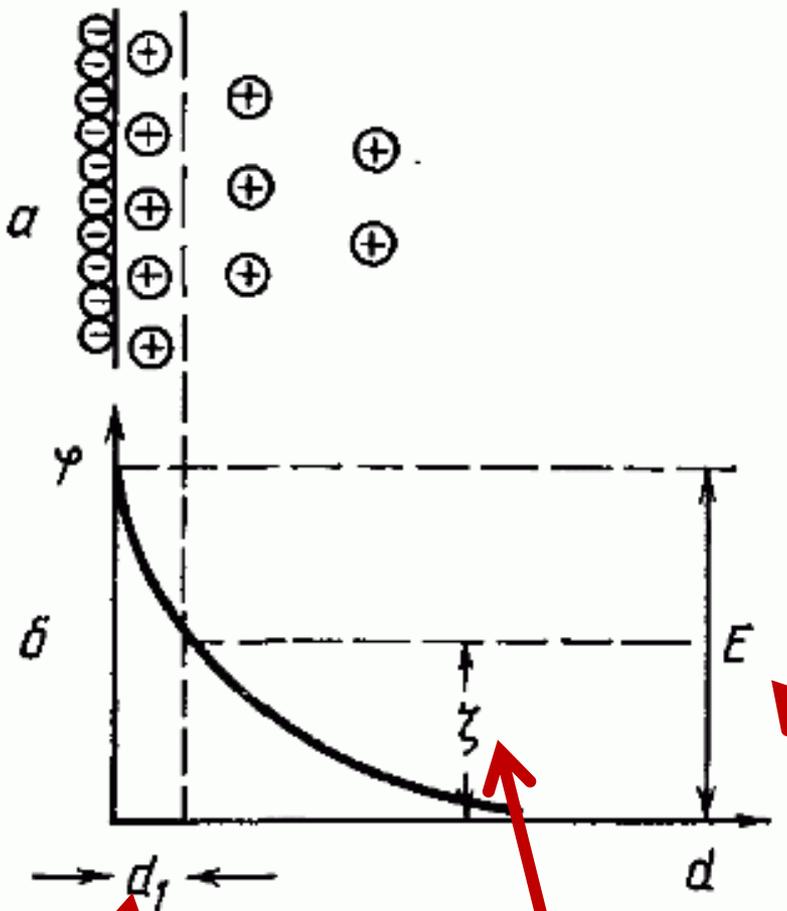
- Гидроксильные
- Карбонильные
- Пептидные

- ? 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)

Анионы чаще, т.к. меньше степень гидратации

Адсорбционный слой (d_1)

Электрокинетический потенциал (ξ)

*a – 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

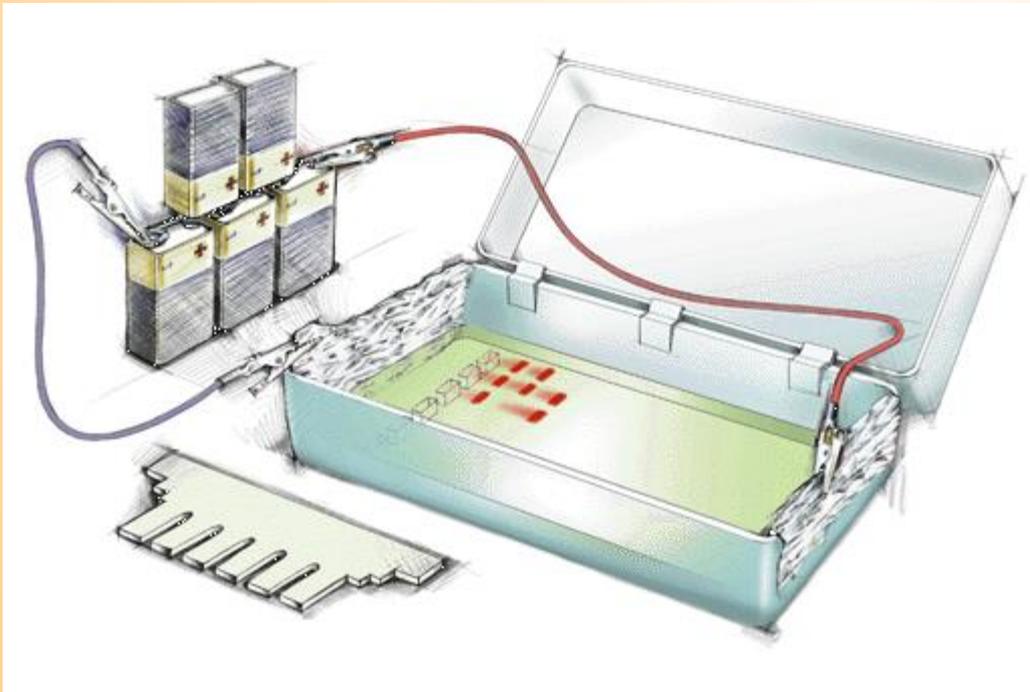
- При увеличении концентрации ионов в дисп.среде толщина диффузионного слоя уменьшается и уменьшается дзета-потенциал
- рН, в случае с диссоциацией ионогенных групп

Величину дзета 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.

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

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, γ — 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, μ_p — подвижность частиц, k_B — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

Величина подвижности μ_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

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

Уравнение Смолуховского

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

- v – скорость передвижения частиц
 ε - Диэлектрическая проницаемость
 E - Градиент потенциала внешнего электрического поля
 ζ - 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 ζ -потенциала на границах скольжения всех частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания противостоят процессам агрегации.

ζ -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных зольей.

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.

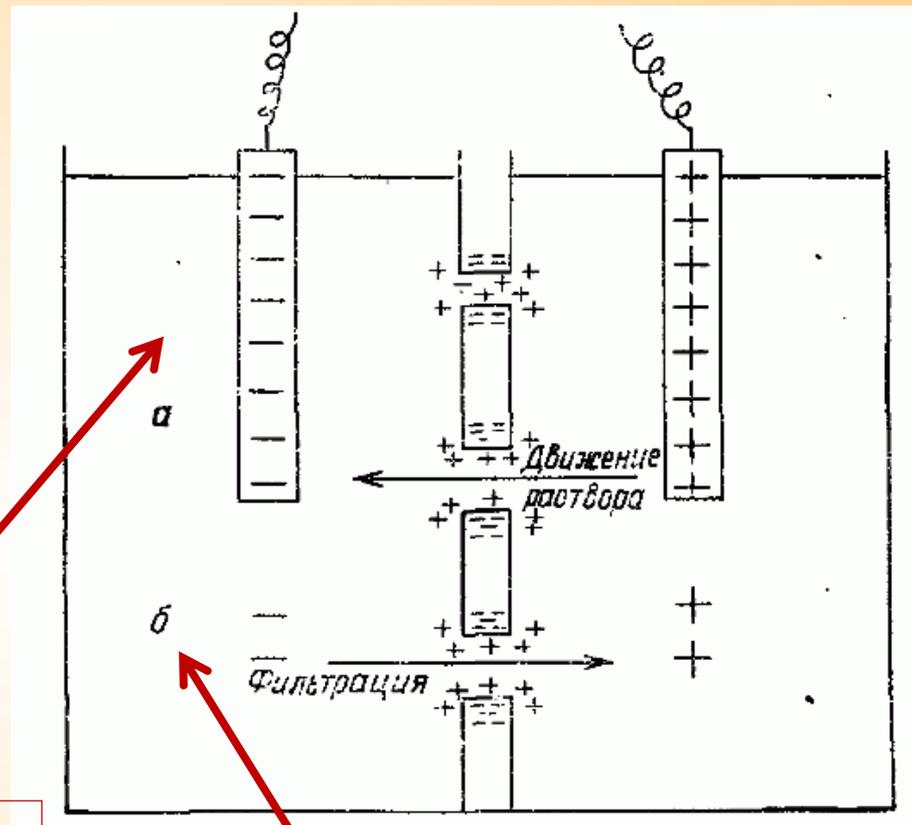
Дзета-потенциал бактериальных клеток

- 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 коленях 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

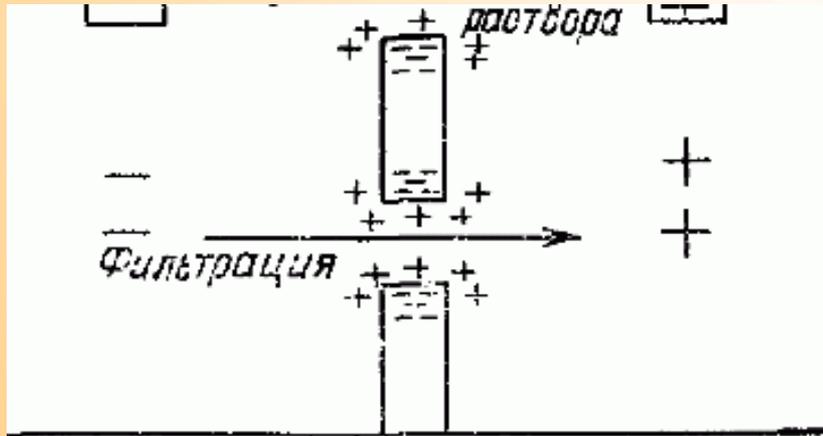
хлорид калия

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.

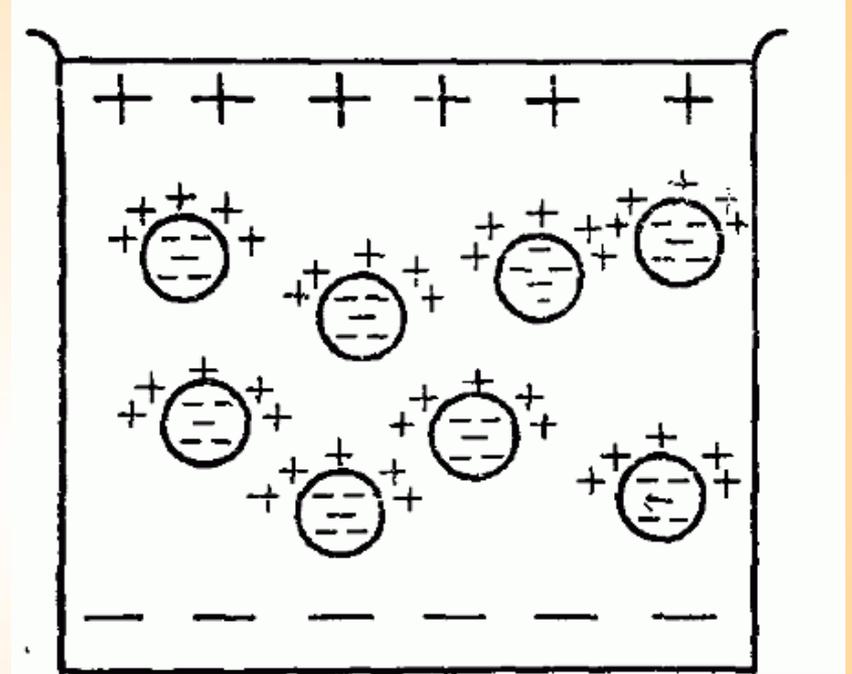


Если повысим гидростатического давления в левой половине сосуда вызвать фильтрацию жидкости в правую половину, то между ними возникает разность потенциалов, при этом жид. справа от перегородки будет с положит. потенциалом по отношению к жид. слева

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

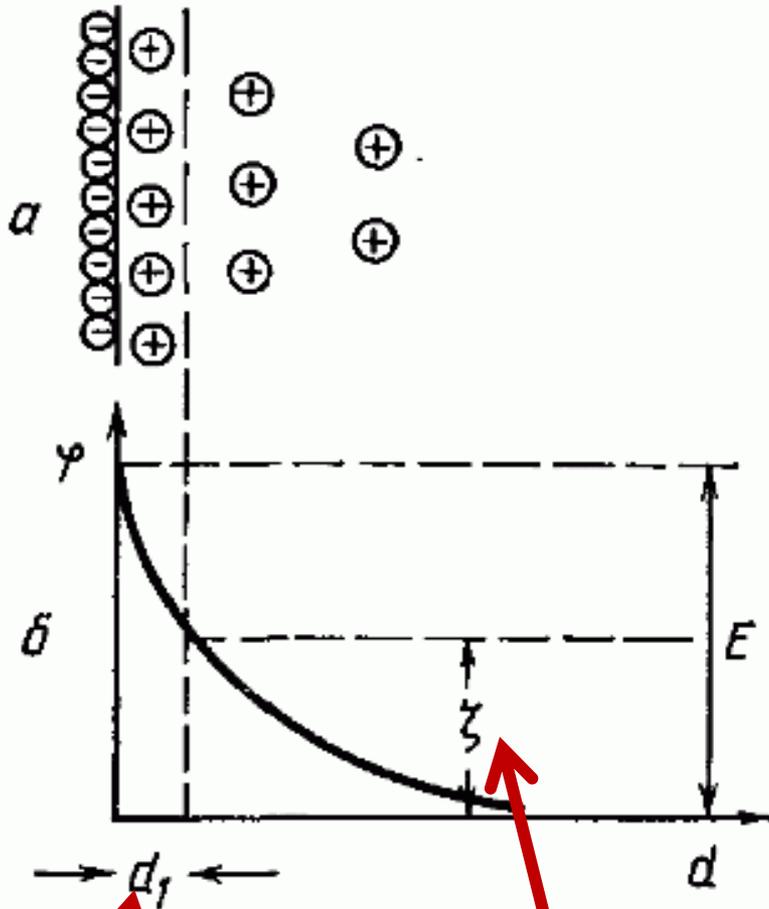
Форм эл. крови, удельный вес которых больше плазмы будут оседать на дно сосуда.

Катионы (противоионы дифф.слоя) отстают от движения фэж, поэтому нижние слои приобретают отрицательный заряд, а верхние положительный

Агглютинация

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

Силы притяжения
(кохезионные силы)



Электростатический потенциал (E)

Адсорбционный
слой (d_1)

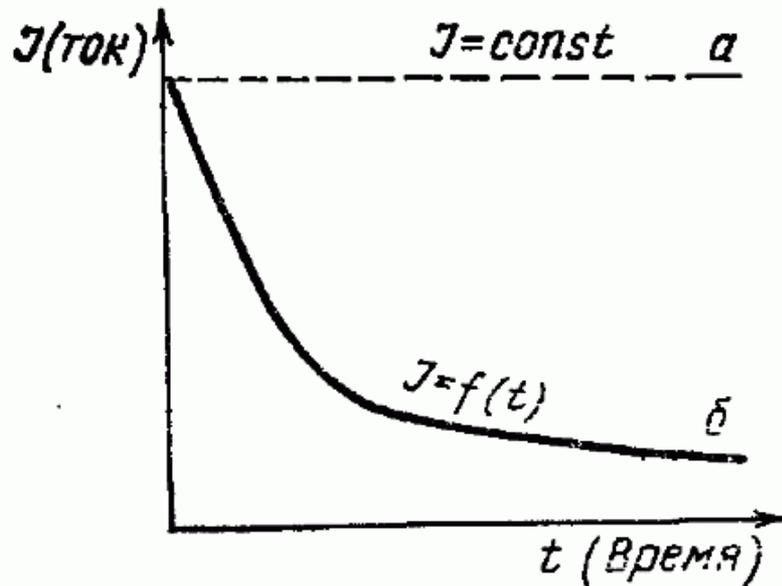
Электрокинетический
потенциал (ξ)

*a – структура ДЭС
б – падение потенциала*

Электропроводность клеток и тканей для постоянного тока

- Электропроводность $L=1/R$
- Сопротивление $R=r/l/S$
- Разность потенциалов $U=IR$

Электропроводность клеток и тканей для постоянного тока



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

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

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

Виды поляризации

- Связанные заряды под действием поля могут 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

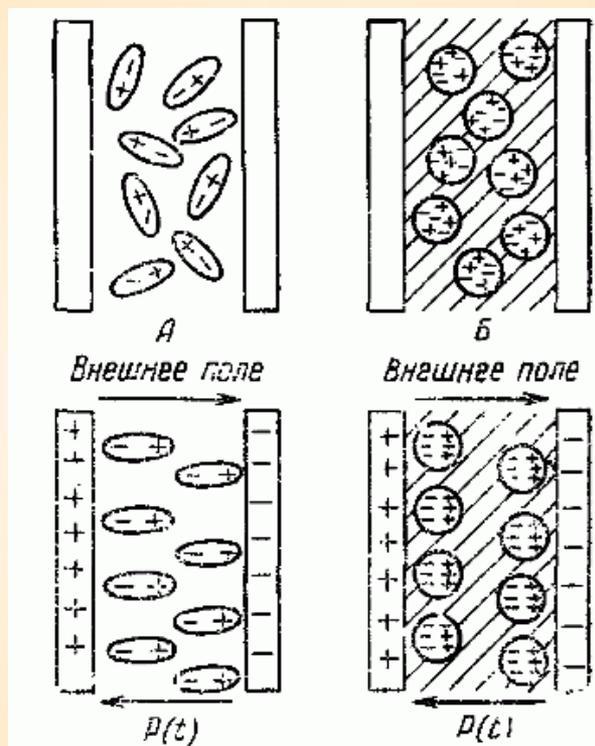


Рис. 39. Схема возникновения дипольной (А) и макроструктурной (Б) поляризации вещества при наложении электрического поля.

Виды поляризации

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

Электропроводность клеток и тканей для переменного тока

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

- 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

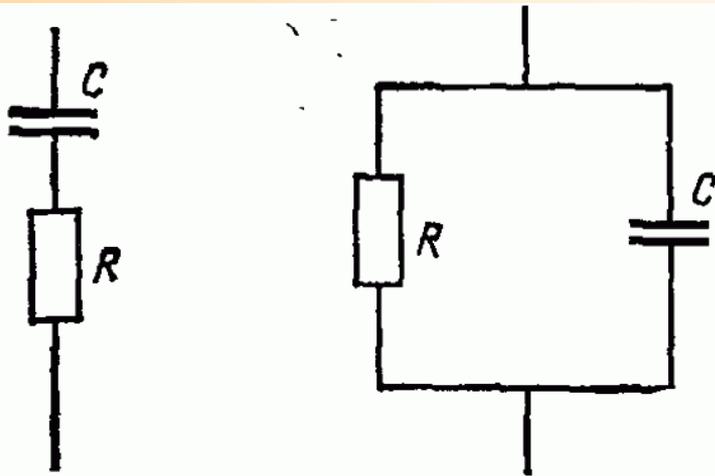
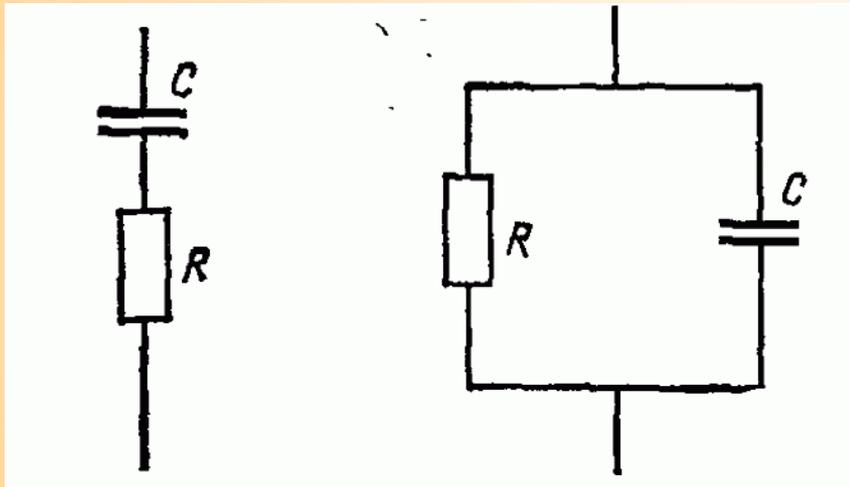


Рис. 40. Эквивалентные электрические схемы биологических объектов.

- Активное сопротивление
 $R=r/l/S$
- Реактивное сопротивление
 $R_x=1/\omega C$

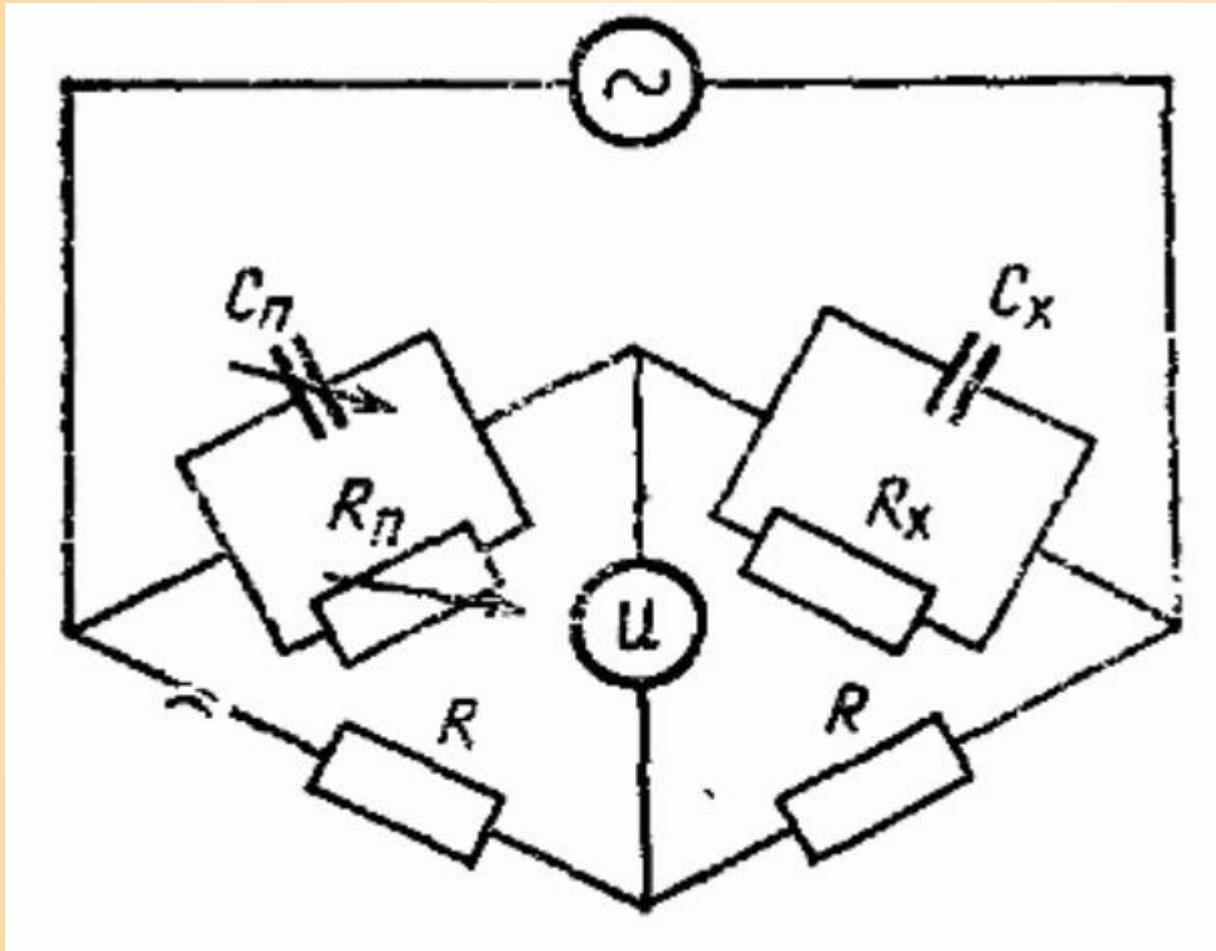
Электропроводность клеток и тканей для переменного тока



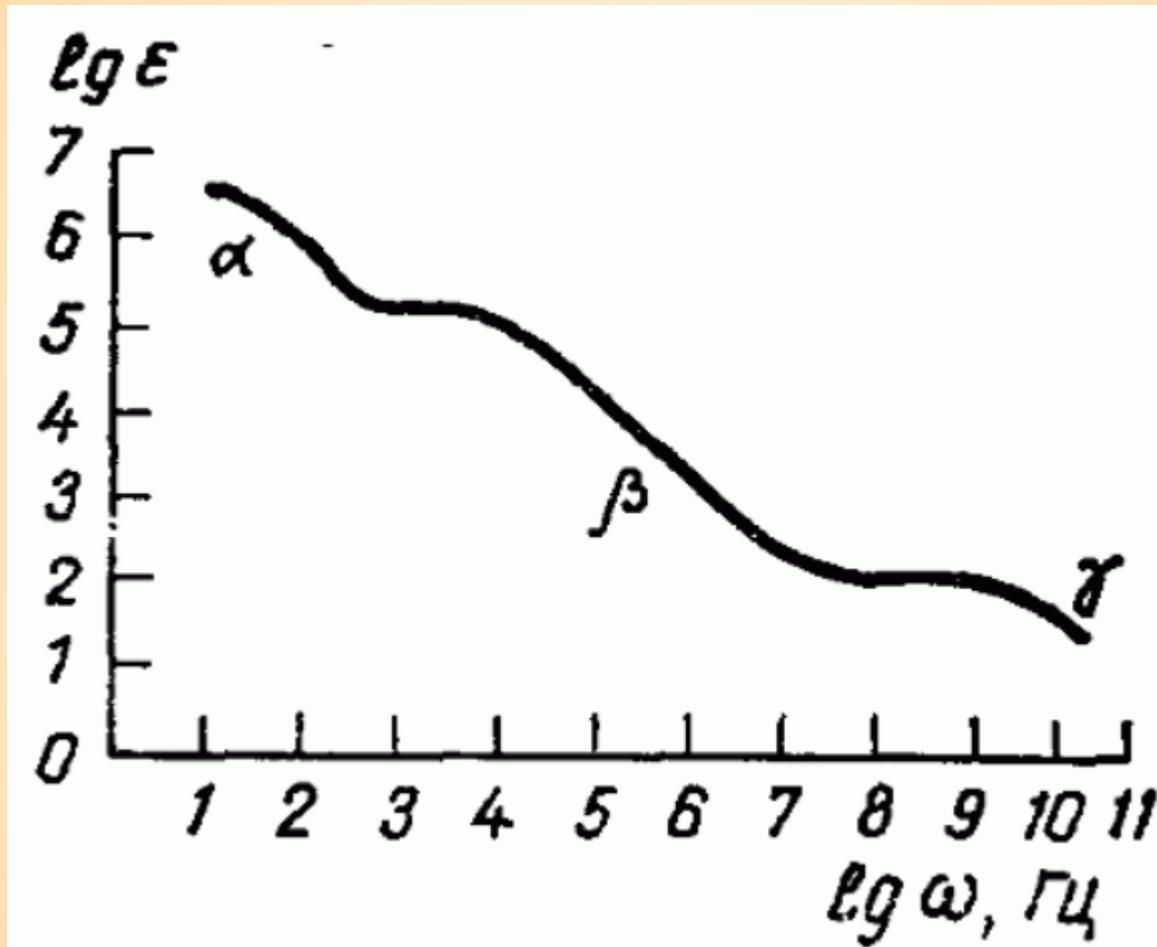
Эквивалентные электрические
схемы биологических объектов

- Суммарное сопротивление называется импедансом
- последовательное $Z=R-i/\omega C$
- Параллельное $1/Z=1/R+i\omega C$

Принципиальная схема моста для определения биоимпеданса



Дисперсия диэлектрической проницаемости мышечной ткани



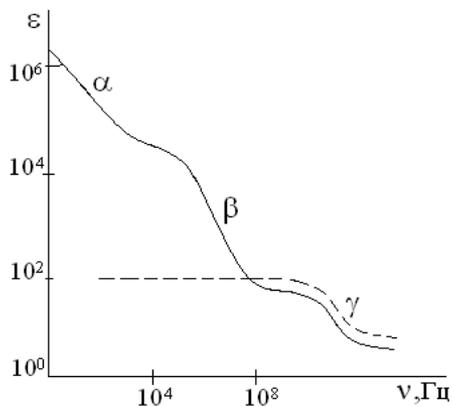


Рис. 6. Дисперсия диэлектрической проницаемости скелетной мышцы (сплошная линия): по оси абсцисс – частота (Гц); по оси ординат – диэлектрическая проницаемость. Штриховая линия – зависимость ϵ 0,85% раствора NaCl от ν .

Второй участок (β -дисперсия живых тканей) отображает изменение поляризации макромолекул по мере повышения частоты внешнего электромагнитного поля. В скелетной мышце β -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.

Первый участок (α -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- компартаментах 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 α -дисперсию вносит релаксация зарядов на фасциях, внутриорганных соединительнотканых прослойках, клеточных поверхностях

Третий участок (γ -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.