

смешении не превышала 40 °С, и получают 100,0 г жидкого ферментного препарата.

Таблица

Протеолитическая активность ферментных препаратов

№	Анализируемый препарат	Способ приготовления раствора, (содержание чистого фермента)	Активность, ЕД
1	Исходный панкреатин 4Х (Merck)	100 мг панкреатина в 500 мл воды (0,2 мг/мл)	100
2	Ферментные таблетки фирмы Vaush & Lomb	1 таблетка в 10 мл воды (объем контейнера)	100
3	Ферментные таблетки фирмы Alcon	то же	50
4	"Ликонтин-Ф"	4,0 г препарата в 100 мл воды или 10 капель препарата (0,4 мл) в 10 мл воды (0,2 мг/мл)	100
5	"Ликонтин-Ф" через 3 месяца хранения	то же	100
6	"Ликонтин-Ф" через 6 месяцев хранения	то же	100
7	"Ликонтин-Ф" через 9 месяцев хранения	то же	100
8	"Ликонтин-Ф" через 12 месяцев хранения	то же	100

Протеолитическую активность образцов препарата в единицах действия (ЕД), в сравнении

Ozerov A.A., Gnatiuk V.P., Brel A.K., Derevianchenko A.I., Lebedev F.B. "Likontin-F" – the first Russian liquid formulation for the enzymatic cleaning of the soft contact lenses // Vestnik of Volgograd State Medical University. – 2005. – № 3(15). – P. 32–34.

The first Russian highly stable enzymatic solution for the deleting of peptide deposits from the soft lenses surface was prepared. The formulation contains pancreatinum and borate buffer in polyethylene glycol – glycerol – aqua solution.

УДК 541.8; 537.226

## СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА БАРИЯ

З.А. Филимонова, Е.С. Верстаков, А.К. Лященко\*

Кафедра физики с высшей математикой, информатикой, медицинской аппаратурой ВолГМУ, Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, г. Москва\*

Водные растворы нитрата бария занимают промежуточное положение между растворами нитратов других щелочноземельных металлов и нитратов щелочных металлов. Из-за большого ионного радиуса (радиус иона бария  $\approx 139$  пм) и невысокой поверхностной плотности заряда ион бария может быть отнесен к слабо гидратирующим катионам. Нитрат-анион является ионом, для которого характерна отрицательная гидратация. В растворах нитрата бария во всей области концентраций (вплоть до насыщения) присутствует исходная тетраэдрическая структура воды [3]. Параметры диэлектрической релаксации таких растворов отражают суммарные изменения степени свя-

с чистым исходным панкреатином 4Х производства фирмы Merck и известными таблетированными ферментными препаратами определяли по методике, описанной в Государственной фармакопее СССР X издания (Ст. 362. Панкреатин). Разработанный препарат, соответствующий приведенному примеру, был также подвергнут анализу после 3, 6, 9 и 12 месяцев естественного хранения в прозрачной полиэтиленовой таре на рассеянном свете при комнатной температуре (таблица).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что разработанный препарат по уровню своей протеолитической активности не уступает таблетированным ферментным препаратам фирм Vaush & Lomb и Alcon и полностью сохраняет эту активность в течение 1 года хранения. Клиническое использование препарата "Ликонтин-Ф" в Российской Федерации в течение 5 последних лет подтвердило его высокую эффективность и безопасность для пациентов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гриффите Х. // Вестн. оптометрии. – 2005. – № 1. – С. 36–41.
2. Патент РФ № 2174878 (2001) / Бюл. изобр. – 2001. – № 29. – С. 18–20.
3. Петрович Ю.А., Терехина Н.А. // Вопросы мед. химии. – 1990. – Т. 36, № 3 – С. 13–18.
4. Щеклик Э. Клиническая ферментология. – Варшава, 1966. – 320 с.

занности и структурированности исходной сетки водородных связей под действием катионов и анионов.

Метод диэлектрической СВЧ-спектроскопии в последнее время находит применение в медицинских исследованиях и признается вполне перспективным [4]. Данный метод имеет ряд преимуществ, отличающих его от других методов исследования (малый объем исследуемого материала (до 0,05 см<sup>3</sup>), быстрота измерения, возможность исследования лабораторного объекта без какой-либо предварительной фиксации, дешевизна, простота).

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Выявить особенности изменения диэлектри-

(15)

ческих характеристик водных растворов нитрата бария в зависимости от концентрации и температуры и установить связь этих изменений с характером структурных изменений по данным СВЧ-спектроскопии.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  выполняли методом цилиндрического стерженька в волноводе [8]. Методика измерений подробно изложена в [2]. Секцию образца, снабженную водяной рубашкой, термостатировали с помощью термостата U-10 с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Для измерений использовали стеклянные капилляры с внутренними диаметрами 0,6–1,1 мм (для 3,4 ГГц – 2,8 мм). Так как, использовался относительный метод измерений, капилляры градуировались по литературным данным для воды [7]. Температуру в капилляре контролировали с помощью термопары медь-константан. Ошибки в определении высокочастотной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и общих диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ) составляли 1,5–2,0 % и 2,5–3,0 % соответственно.

Растворы для исследования готовили весовым методом из бидистиллята и соли нитрата бария квалификации "х.ч." (реактивы "Реахим") без дополнительной очистки.

Удельную электропроводность, необходимую для учета ионной составляющей диэлектрических потерь, измеряли в U-образной стеклянной ячейке с гладкими платиновыми электродами цифровым измерителем E7-8 на частоте 1 кГц. Ячейку калибровали по 1М раствору KCl. Постоянная ячейки составляла порядка  $10^4 \text{ м}^{-1}$ . Термостатирование ячейки осуществляли в термостате U-8 с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Погрешность измерения электропроводности не превышала  $\pm 0,5 \%$ . Ионную составляющую  $\epsilon''_i$  диэлектрических потерь, обусловленную "сквозной" проводимостью растворов электролитов, оценивали по формуле  $\epsilon''_i(\omega) = \sigma(0)/\epsilon_0\omega$  [6], где  $\sigma(0)$  – низкочастотная удельная электропроводность, экспериментально измеренная на частоте 1 кГц,  $\epsilon_0$  – электрическая константа,  $\omega$  – круговая частота, для которой определялись ионные потери. С учетом дисперсионных явлений диэлектрическая проницаемость рассматривалась как комплексная величина  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ . Дипольная составляющая диэлектрических потерь  $\epsilon''_d$  определялась по формуле  $\epsilon''_d = \epsilon'' - \epsilon''_i$ . Данные измерений  $\sigma$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\epsilon''_i$ ,  $\epsilon''_d$  растворов табулированы.

Статическую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_s$  определяли методом круговой экстраполяции диаграммы Коула-Коула  $\epsilon''_d(\epsilon')$  на нулевую частоту.

Активационные характеристики (изменения энтальпии  $\Delta H_\epsilon^{++}$  свободной энергии Гиббса  $\Delta G_\epsilon^{++}$  и энтропии  $\Delta S_\epsilon^{++}$ ) процесса релаксации растворов для 298К рассчитывали с использованием соотношений теории абсолютных скоростей реакций [1]. Погрешности в определении  $\tau$  составили 5–10 %,  $\Delta H_\epsilon^{++}$  – 15–20 %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные диэлектрические спектры комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов нитрата бария для интервала частот 7,0–23,5 ГГц, который соответствует максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды и водных растворов. Они описаны с помощью релаксационной модели Коула-Коула. Как и в случае растворов щелочных металлов [5, 9], принималось  $\epsilon_\infty = 5,0$ . Расчеты проводились в двух вариантах (с учетом и без учета данных, полученных на 3,4 ГГц).

В таблице приведены полученные данные диэлектрических и релаксационных параметров исследованных растворов, из которых следует, что, как и в других растворах электролитов,  $\epsilon_s$  уменьшается при увеличении концентрации. Это наблюдается при всех температурах (рис. 2).

Наибольшее уменьшение  $\tau$  имеет место при 283 К. Это связано с тем, что нарушение ориентационного порядка под действием ионов больше при пониженной температуре, когда структура воды наиболее выражена. При 313 К  $\tau$  несколько увеличивается в концентрированных растворах.

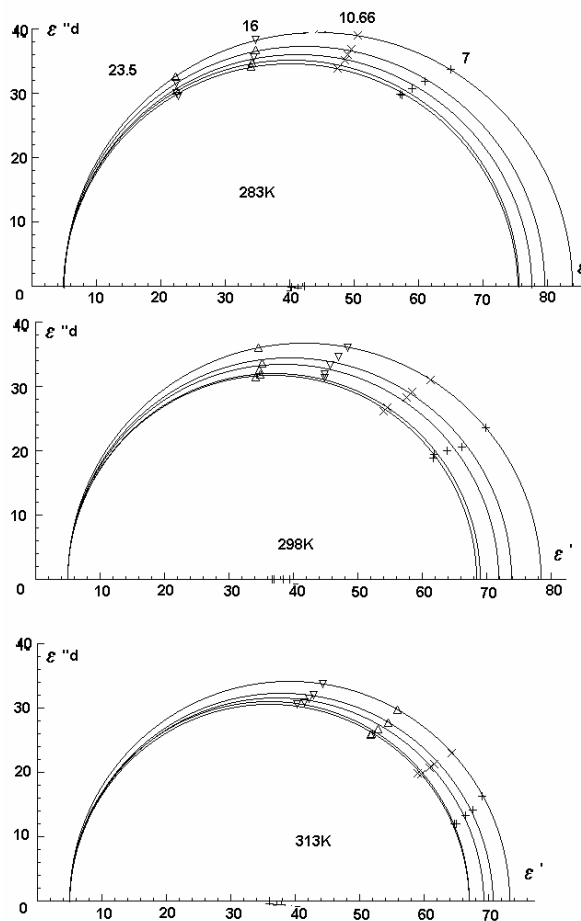


Рис. 1. Диаграммы Коула-Коула для водных растворов нитрата бария при температурах 283, 298 и 313 К (концентрации 0,11; 0,20; 0,31 и 0,34 моль/кг воды). Частоты, на которых произведены измерения, 7,0, 10,66, 16,0 и 23,5 ГГц

Параметры диэлектрической релаксации водных растворов Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

m, моль/кг H <sub>2</sub> O	τ, пс			ε <sub>s</sub>			ΔH <sub>ε</sub> <sup>++</sup> кДж/моль
	283 К	298 К	313 К	283 К	298 К	313 К	
0	12,8	8,25	5,8	84,0	78,4	73,2	16,9
0,11	12,5/11,2	7,8/8,1	5,9/5,7	79,7/80,5	73,7/76,3	70,6/69,8	15,8/16,8
0,20	12,3/12,6	7,7/8,1	6,0/5,7	77,6/80,8	71,7/75,1	69,2/68,3	15,2/16,4
0,31	12,2/11,2	7,6/7,4	6,1/5,7	75,6/79,4	69,2/69,4	67,0/66,8	14,3/16,2
0,34	12,3/11,1	7,7/7,4	6,1/5,9	75,3/76,6	68,3/68,5	66,7/66,3	14,7/15,6

П р и м е ч а н и е. Через дробь указаны диэлектрические характеристики, полученные в разных вариантах расчета (без учета данных на 3,4 ГГц / с учетом).

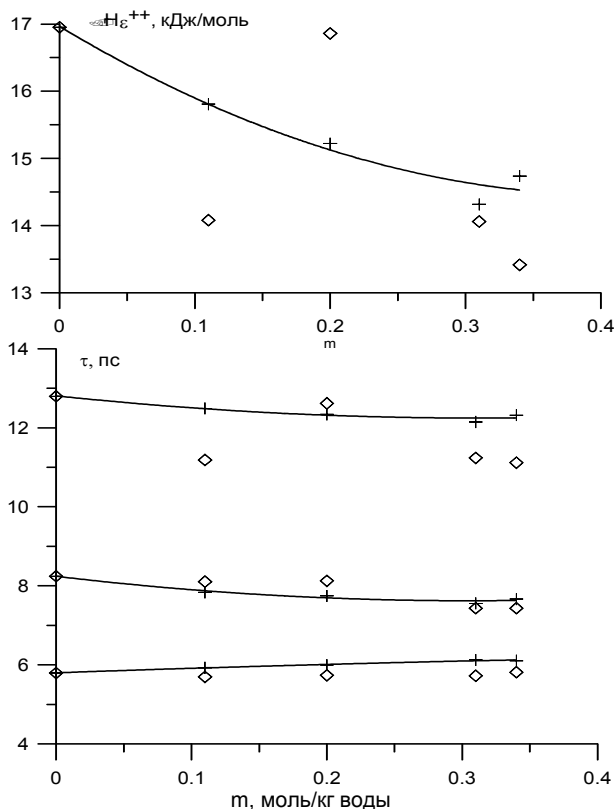


Рис. 2. Концентрационные зависимости энтальпии активации  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  и времени релаксации  $\tau$  при 283, 293 и 313 К (верхняя, средняя и нижняя линии соответственно) водных растворов нитрата бария. Значком (+) отмечены данные, полученные без учета данных, полученных на 3,4 ГГц

При 298 и 313 К изменения  $\tau$  под действием ионов бария полностью компенсируют нарушающее влияние на воду нитрат-ионов, обладающих отрицательной гидратацией.

В таблице приведены также данные расчета  $\tau$  и  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  в случае, когда учитывались данные, полученные на 3,4 ГГц. При этом значения  $\tau$  и  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  отличаются не сильно (на грани точности измерений) и не меняют общий характер зависимостей. В целом изменения времени и энтальпии

активации диэлектрической релаксации свидетельствуют о суммарном нарушающем влиянии ионов на структуру воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены концентрационные зависимости микроволновых диэлектрических свойств водных растворов нитрата бария в области частот 3,4–23,5 ГГц и в интервале температур 283–313 К. Определены диэлектрические параметры растворов: статическая диэлектрическая константа ( $\epsilon_s$ ), время ( $\tau$ ) и активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации ( $\Delta H_{\epsilon}^{++}$ ). При переходе от воды к растворам наблюдается уменьшение статической диэлектрической проницаемости и времени диэлектрической релаксации для всех исследованных растворов, что связано с влиянием ионов на подвижность воды в гидратных оболочках. Эффект действия ионов исчезает с увеличением температуры.

Авторы выражают свою признательность проф. В.С., д-р хим. наук Лилееву А.С. Харьковину и Д.В. Логиновой за помощь в проведении экспериментальных исследований.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: И.Л. – 1948. – 583 с.
2. Засецкий А.Ю., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39. – С. 1035.
3. Концентрированные и насыщенные растворы. Гл. 3. / Отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2002. – С. 93–118. (Серия "Проблемы химии растворов").
4. Телюк О.О., Хурасев Б.Ф. // Актуальные вопросы дерматовенерологии. – Курск, 2004. – С. 46–49.
5. Филимонова З.А., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 12. – С. 2055–2061.
6. Barthel J., Buchner R., Munsterer M., Electrolyte data collection. Part2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. DECHEMA Chemistry Data Series. – 1995. – Vol. 12. – P. 2.
7. Kaatze U., Uhlendorf V. // Z. Phys. Chem. – 1981. – Vol. 126. – P. 151–165.
8. Le Bot J. // C. R. Acad. Sci. 1953. – Vol. 236, № 5 – P. 469.
9. Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A.K. // J. of Mol. Liq. – 2003. – Vol. 103–104. – P. 299–308.

Filimonova Z.A., Verstakov E.S., Lyashchenko A.K. Dielectric parameters of aqueous solutions of barium nitrate in a microwave range // Vestnik of Volgograd State Medical University. – 2005. – № 3(15). – P. 34–36.

Aqueous solutions of barium nitrate are studied using the method of dielectric spectroscopy. The temperature dependencies of complex dielectric permittivity of barium nitrate are investigated at a frequency varying from 3,4–23,5 GHz within a wide concentration range at temperatures of 283–313 K. The parameters of the dielectric relaxation process are determined: static constant, relaxation time and parameter of distribution of relaxation time.