

УДК 681.2.083

© И. Р. Галль, Н. Р. Галль, 2024

Л-ДИЭЛЬКОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ — ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И БИОСИСТЕМ

Среди проводимых в последние годы Лидией Николаевной Галль работ по изучению свойств воды необходимо особо выделить творчески адаптированный ею для решения данного класса задач метод Л-диэлькометрии. Данный метод, в частности, позволил определять для веществ, растворенных в воде, энергии дальних связей сольватной оболочки в виде характерной квазиспектральной структуры, получаемой при измерении диэлектрических свойств растворов в зависимости от частоты радиочастотного сигнала для области низких частот. В списке работ Л.Н. Галль можно найти ее многочисленные публикации, посвященные данной тематике. В 2024 г. в лаборатории Л.Н. Галль планировался большой цикл работ по методу Л-диэлькометрии под ее руководством и при ее непосредственном участии. К сожалению, этим планам не суждено было осуществиться. Памяти нашего научного руководителя и вдохновителя посвящают эту публикацию авторы.

Кл. сл.: диэлькометрия, растворы, вода, биосистемы, наноассоциаты, сольватация

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач современной биофизики является изучение надмолекулярной структуры биоактивных молекул в нативных водных растворах, по возможности *in vivo*. В растворах биомолекул, как многих других растворах, происходят многообразные физико-химические процессы, включая микрорасслаивание [1], образование ассоциатов [2–4]. На сегодня отсутствуют физические методы, позволяющие изучать эти эффекты напрямую, но в ряде случаев эти эффекты доступны косвенному изучению, особенно на модельных системах [5].

Целый ряд интересных результатов был получен с помощью ИК-спектроскопии высокого разрешения [1] и ЯМР-спектроскопии [6], а также методом лазерного светорассеяния. Он позволяет не только визуализировать образование ассоциатов в водных растворах, но и определить соотношения между ними по размерам [2].

Отметим, что проведенные исследования сильно изменили представление о высокоразбавленных растворах. Если еще два десятилетия тому назад считалось, что растворы предельно низкой концентрации практически ничем не отличаются от чистых растворителей, то сейчас доказано, что это не совсем так [1, 2]. Многие растворы биоактивных веществ даже в очень низкой концентрации включают в себя весьма крупные ассоциаты,

размером в десятки, а иногда и в сотни нанометров. А.И. Коновалов назвал их наноассоциатами [2]. Распределение по размерам этих ассоциатов непрямым образом зависит от степени разбавления. В среднем их размер составляет 200–400 нм.

Структуры же значительно меньших размеров методом лазерного светорассеяния выявить невозможно. Также невозможно получить информацию об энергетической составляющей процессов, происходящих при образовании таких структур.

Метод низкочастотной индуктивной диэлькометрии (Л-диэлькометрии), предложенный еще в 80-х гг. в МГУ школой В.Ф. Киселева [7] и усовершенствованный Л.П. Семихиной [4], а затем группой Л.Н. Галль [8, 9], может дать косвенную, но весьма надежную информацию о наличии надмолекулярных структур в воде. Он основан на измерении спектральных зависимостей диэлектрических потерь от частоты электромагнитного поля в низкочастотном, недоступном другим методам диапазоне. Этот метод позволяет наблюдать результаты структурообразования воды, находящейся в контакте с инициатором этого процесса: ионом, молекулой, поверхностью твердого тела ("стенки") и т.д.

Целью настоящей работы является обсуждение достоинств и ограничений данного метода на примере цикла работ, выполненных в последние несколько лет в ИАП РАН группой Лидии Николаевны Галль.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МЕТОДА

В методе L-диэлькометрии диэлектрические жидкости помещаются в слабое вихревое электрическое поле соленоидальной катушки индуктивности (L-ячейки), входящей в последовательный колебательный LC-контур измерителя добротности (куметра). Вторым элементом контура является образцовый высокодобротный конденсатор переменной емкости, обеспечивающий настройку контура в резонанс на частоте питающего напряжения. Катушка индуктивности выполняется в виде соленоида с отверстием по оси, в который вставляется стеклянная

пробирка с исследуемым раствором-пробой (см. рис. 1, а). На рис. 1 представлено построение L-ячейки и характер измерительной процедуры. Как показано в [7] на основе анализа уравнений Максвелла применительно к данной системе, при величинах добротности $Q > 20$ изменение величины емкости C , необходимой для настройки контура в резонанс, определяется только реактивными параметрами ячейки, причем изменение реактивной части диэлектрической константы пробы прямо пропорционально величине ΔC . Активная часть диэлектрической константы может быть вычислена из изменения добротности катушки.

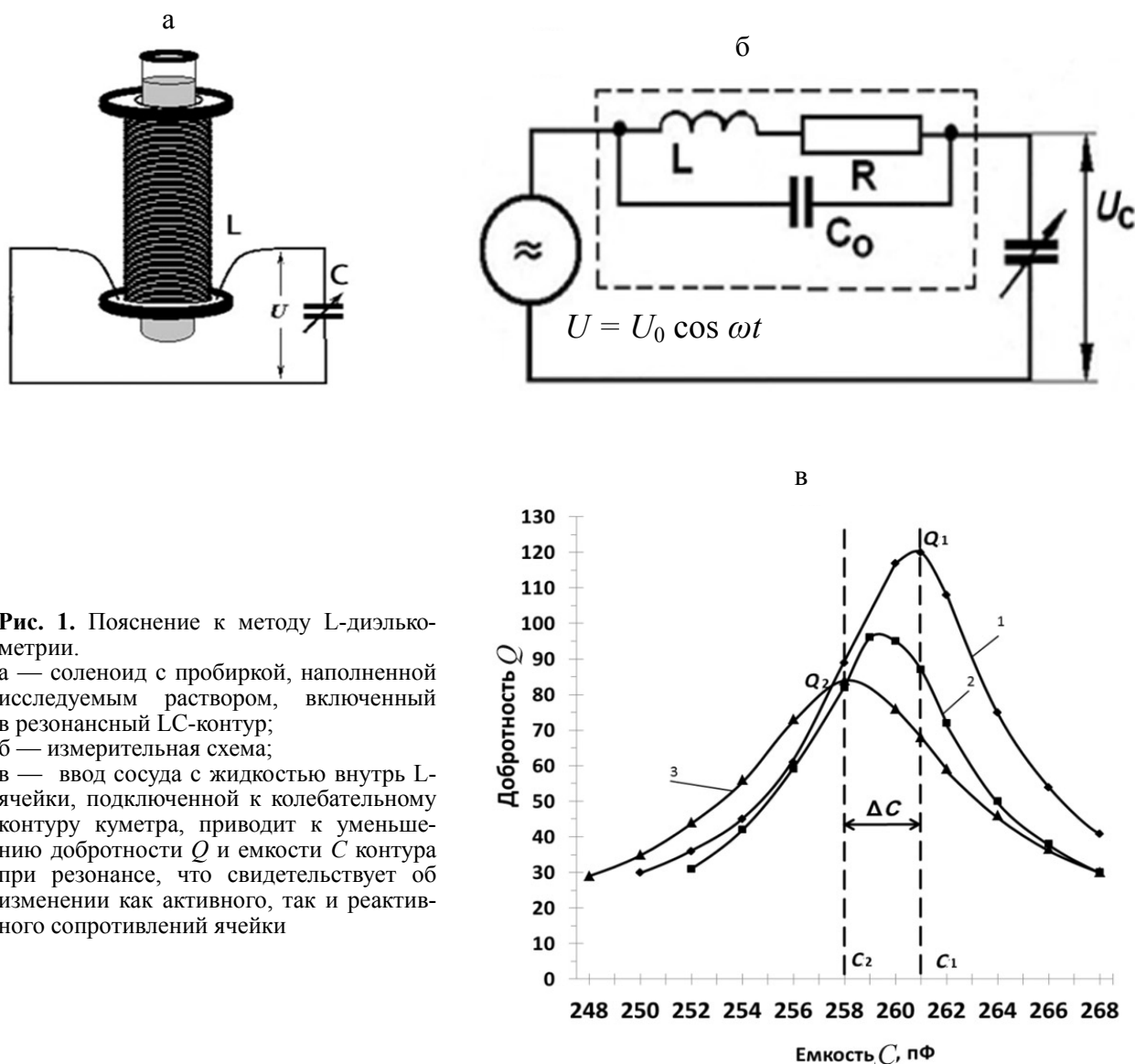


Рис. 1. Пояснение к методу L-диэлькометрии.

а — соленоид с пробиркой, наполненной исследуемым раствором, включенный в резонансный LC-контур;
б — измерительная схема;
в — ввод сосуда с жидкостью внутрь L-ячейки, подключенной к колебательному контуру куметра, приводит к уменьшению добротности Q и емкости C контура при резонансе, что свидетельствует об изменении как активного, так и реактивного сопротивлений ячейки

Табл. Параметры катушек индуктивности

Параметр	Номер катушки			
	1	2	3	4
Число витков, n	3450	1585	1110	580
Число слоев	23	11	7	3
Сопротивление R , Ом	36.6	25.7	14.1	5.1
Индуктивность L , мГн	51	32	9.6	1.03
Собственная емкость C_0 , пФ	16	8.5	7.8	6
Частотные пределы, кГц	15–106	43–155	77–270	240–810

С целью избежать проблем абсолютной калибровки измерений в [4] предложено использовать величину тангенса угла диэлектрических потерь, представляющего собой отношение активной части диэлектрической константы для раствора, помещенного в катушку индуктивности, к ее реактивной части, $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$. Для любой из катушек индуктивности в интервале частот, в котором для нее может наблюдаться резонанс, эта величина может быть найдена по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1 Q_{f1} (1 + C_0 / C_1)^2 - C_2 Q_{f2} (1 + C_0 / C_2)^2}{(C_1 - C_2) Q_{f1} Q_{f2} (1 + C_0 / C_1) (1 + C_0 / C_2)}, \quad (1)$$

где Q_1 и C_1 — добротность контура без пробы и емкость подстроечного конденсатора в момент резонанса, а Q_2 и C_2 — те же параметры контура в резонансе при наличии пробы. Собственная емкость катушек C_0 лежит в интервале 5–16 пФ (см. таблицу), а емкость подстроечного конденсатора C — в интервале 40–450 пФ. Это означает, что для расчета $\operatorname{tg} \delta$ можно использовать упрощенную формулу

$$\operatorname{tg} \delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / Q_1 Q_2 (C_1 - C_2). \quad (2)$$

При величинах $Q \geq 20$ и имеющихся значениях C_0 ошибка в определении $\operatorname{tg} \delta$, вычисляемого по формуле (2), не превышает 1–2% по сравнению с ее величиной, вычисляемой по формуле (1).

ПРИБОРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Результаты, полученные в работах [4, 7], недостаточны для решения главной задачи — получения специфических данных о надмолекулярных структурах, образующихся в растворах. Для этого в группе Л.Н. Галль было проведено усовершенствование метода, направленное на получение более высокого разрешения по частоте.

Был разработан и изготовлен комплект измерительных катушек индуктивности одинакового

геометрического размера со значениями индуктивности, обеспечивающими перекрывание диапазонов измерения частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и ε_L растворов в рабочем диапазоне 40–800 кГц. Катушки наматывались медной проволокой на диэлектрический каркас из материала с минимальной величиной собственной диэлектрической проницаемости ε_k , в качестве которого был использован фторопласт-4 с $\varepsilon_k \approx 2$ практически во всем диапазоне изменения частот (40–800 кГц). Диаметр каркаса катушек — 30 мм, его длина — 200 мм; внутренний диаметр отверстия в каркасе 26 мм, что позволяет использовать для растворов стандартные пробирки, плотно фиксированные в катушке. Поскольку точность измерений, основанная на изменении как активной, так и реактивной составляющих импеданса катушки с пробой, напрямую зависит от ее паразитных параметров — сопротивления R и собственной емкости C_0 , они при изготовлении катушек минимизировались при одновременной максимизации индуктивности L .

При реализации метода огромную роль играет корректность электрических измерений, в первую очередь высокое качество питающей синусоиды во всем диапазоне частот и добротность измерительной системы. Для этого использовались стандартные куметры ВМ-560 фирмы "Тесла" (Чехословакия) [10], обеспечивающие необходимые параметры за счет использования двух высокодобротных конденсаторов переменной емкости в измерительных цепях. Внешний вид куметра с установленной катушкой и сами катушки представлены на рис. 2.

Параметры катушек, изготовленных для комплекса изучения структурирования воды, представлены в таблице.

Обычно зависимость $\operatorname{tg} \delta$ измеряется в широком частотном диапазоне, что требует использования нескольких катушек. При этом на границах несколько экспериментальных точек определяются на двух катушках для корректного сшивания

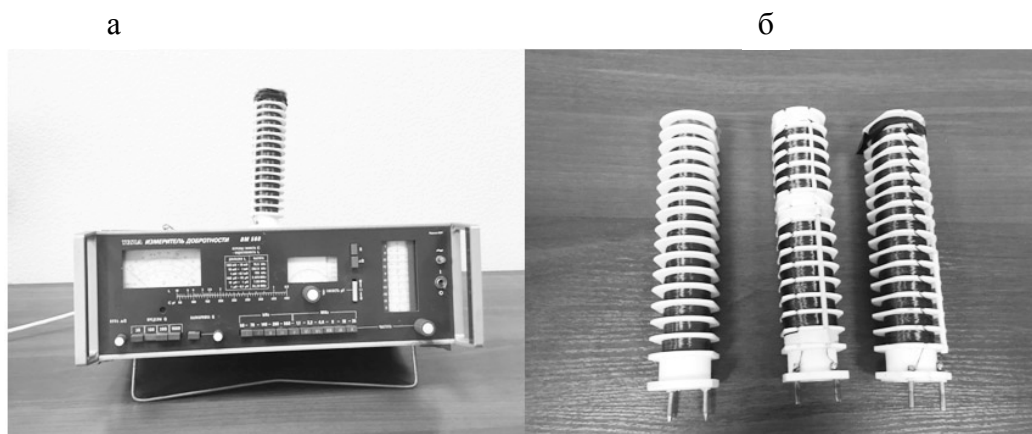


Рис. 2. Куметр BM-560 с ячейкой индуктивности (а) и комплект из трех ячеек, используемых для измерений в диапазоне частоты 70–800 кГц (б)

данных. Во всех случаях разница в экспериментальных данных для соседних катушек не превышала 5%.

Сделанные улучшения позволили получать спектроподобные частотные зависимости $\lg \delta$ с пиками, специфичными по положению в отношении источников структурирования: растворов электролитов — солей LiNO_3 , NaCl , KCl и CsCl , растворов биологически активных веществ — глутатиона (трипептида) и фенозана калия, листьев хлорофитума и кресс-салата. В ряде случаев метод позволил получать экстремально высокие чувствительности, вплоть до уровня сотых частей ppt.

ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калибровочные измерения

Для проверки воспроизводимости измерений каждый цикл начинался с измерения частотной зависимости $\lg \delta$ для свежеприготовленного бидистиллята. Метод оказался очень чувствительным к качеству воду и использованных пробирок, а измерения бидистиллята позволяли отбраковывать пробирки, из которых происходила экстракция загрязнителей [8]. Для воспроизведения устойчивых результатов в диэлькометрических измерениях все коммерческие пробирки должны быть тщательно промерены с использованием свежего бидистиллята, а пробирки с браком отсеяны.

Повторяемость кривых для свежеприготовленного бидистиллята высока: кривые, снятые на разных пробирках, в разное время суток и различных помещениях, ложатся одна на другую с точностью порядка 5–6%. Это делает возможным применять только что приготовленный бидистиллят как образец для настройки прибора и использовать его как

тест наличия наводок из-за радиоэлектронных устройств, функционирующих поблизости.

Растворы солей щелочных металлов

Известно, что процессы переноса в водных растворах электролитов сильно зависят от взаимодействия молекул воды с продуктами диссоциации солей — катионов и анионов. Уже более 60 лет тому назад было показано [11], что ряд ионов уменьшает подвижность ближайших к ним молекул воды, а некоторые, наоборот, увеличивают ее. Это явление было названо, соответственно, положительной и отрицательной гидратацией. Особенности гидратации характеризуются координационным числом иона, под которым понимается среднее число постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих в растворе его непосредственное окружение. Для изучения гидратации ионов металлов и координационных чисел ионов в химии традиционно использовался термохимический метод, основанный на измерении интегральной теплоты растворения солей в воде и в водных растворах кислот.

Оказалось, что ионы Li^+ и Na^+ обладают положительной гидратацией, в то время как ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ и большинство анионов — отрицательной. Эта точка зрения в настоящее время доказана множеством экспериментов с применением весьма совершенных современных методов [12, Гл. 7, с. 417–500]. Считая, что ионы переориентируют только ближайшие к ним молекулы воды, основатель этих исследований О.Я. Самойлов утверждал, что "состояние исследованных ионов в разбавленных растворах в смысле окружения молекулами воды соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора".

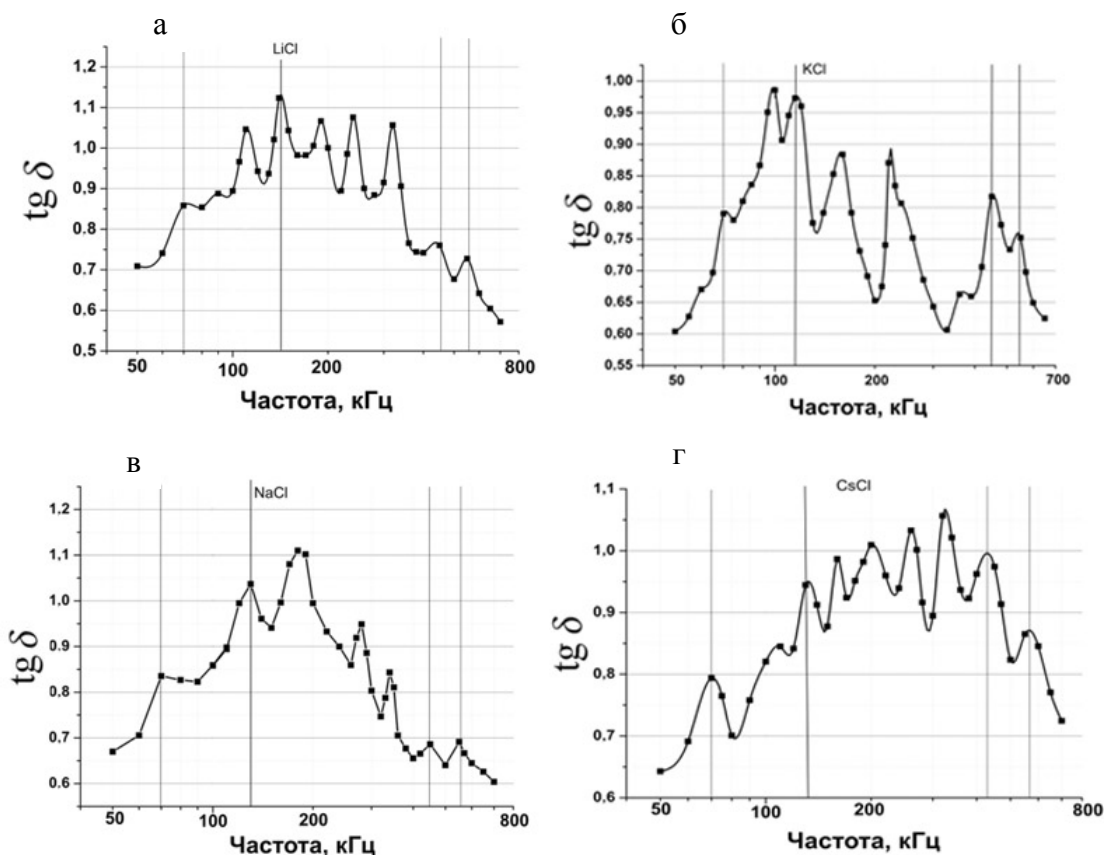


Рис. 3. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для солей (а) LiCl, (б) KCl, (в) NaCl, и (г) CsCl при концентрациях 10^{-4} М. Пики, отнесенные к действию аниона Cl^- , на этих спектрах выделены вертикальными линиями

Однако термохимический метод позволяет исследовать растворы до концентраций не ниже, чем 10^{-3} М, и указанное заключение, по существу, относится, соответственно, только к достаточно высоким концентрациям растворов электролитов [11].

Экспериментально были исследованы частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для солей всех четырех металлов первой группы (Li, Na, K, Cs) и ряда анионов (Cl^- , OH^-). Во всех случаях получались спектроподобные кривые с выраженными пиками, положение которых определялось природой катиона и аниона, причем для каждого катиона и аниона можно было выбрать набор пиков, строго специфичных именно для него, которые хорошо воспроизводились.

На рис. 3 для примера представлены зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для солей LiCl, NaCl, KCl и CsCl при концентрациях 10^{-4} М. Пики, отнесенные к действию аниона Cl^- , на этих спектрах выделены вертикальными

линиями [13]. Детально эти вопросы рассмотрены в публикациях [9, 13]. Наиболее важные результаты кратко сформулированы ниже.

1. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов солей металлов первой группы 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 $10^{-3} \div 10^{-6}$ М, что свидетельствует о независимости наблюдаемого структурированного характера растворов от концентрации. Однако интенсивности пиков существенно зависят от концентрации и наиболее выражено проявляются при ее величине порядка 10^{-4} М.

3. В настоящее время не удастся однозначно связать наблюдаемые пики с теми или иными процессами в растворе, возможно только выдвижение ряда гипотез [9].

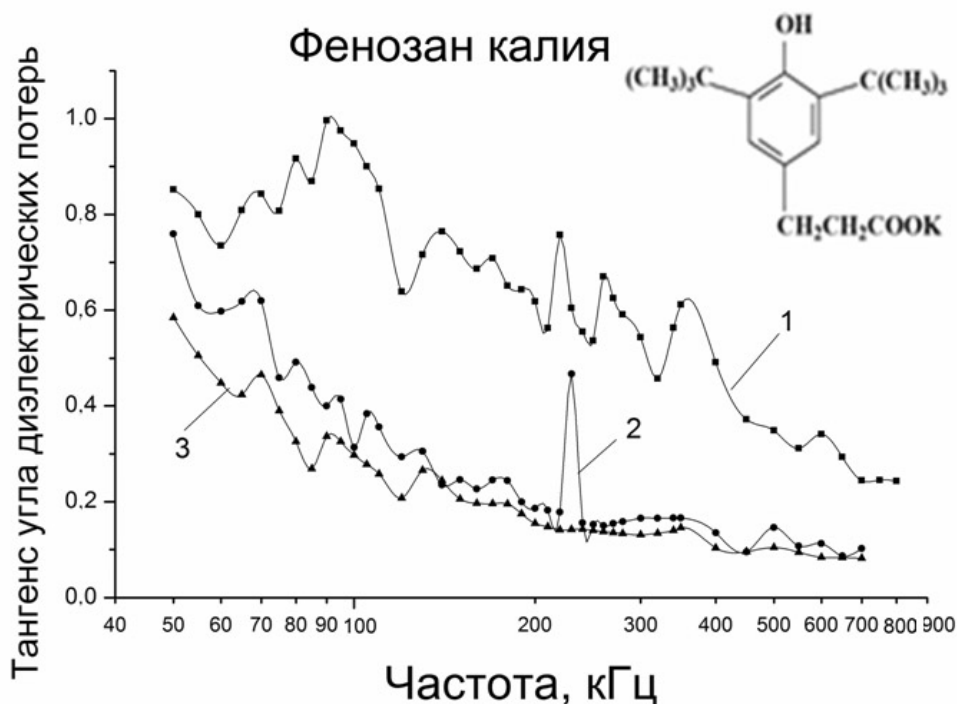


Рис. 4. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta(f)$ для водного раствора фенозана калия для трех концентраций (1) $1 \cdot 10^{-4}$, (2) $1 \cdot 10^{-6}$ и (3) $1 \cdot 10^{-16}$ М, выдержанных сутки после разведения.

На врезке представлена структурная формула фенозана калия

Растворы биоактивных молекул

Водные растворы биоактивных молекул, в отличие от ионов электролитов, демонстрируют способность к структурированию воды в широком диапазоне концентраций, которые отражаются в диэлькометрических измерениях как выраженные пики.

На рис. 4 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta(f)$ для водного раствора фенозана калия для трех концентраций: $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-16}$ М, выдержанных сутки после разведения. Структурная формула фенозана калия представлена на врезке рис. 4.

Как видно, выраженный пик сохраняется вплоть до очень низких концентраций (10^{-16} М), что демонстрирует чрезвычайно высокую чувствительность метода, правда, носящую избирательный характер. По мере окисления реактива пики исчезают.

Аналогичные результаты получены и для глутатиона — одной из главных тиолсодержащих молекул живого организма. Для свежеразведенного раствора характерны два пика, связанные, видимо, со структурированием воды тиоловой группой

глутатиона, находящегося в водном растворе. По мере его окисления пики уменьшаются и через 3 дня практически исчезают, что хорошо совпадает с масс-спектрометрическими данными об окислении глутатиона.

Живые системы: листья кресс-салата и хлорофитума

Большой интерес представляло изучение живых систем *in vivo*, в качестве которых использовались листья растений в условиях искусственной засухи. При выполнении исследования проводились измерения частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для срезанных листьев, непосредственно помещенных в пробирку. Между измерениями листья изымались из пробирки и располагались в лабораторном помещении для подсушивания. Уменьшение количества воды в растении фиксировалось взвешиванием, которое проводилось перед каждым измерением. Этот процесс выполнялся вплоть до полного высушивания растения, пока растение не высохнет. Время для полного высыхания кресс-салата составляло не более 3 дней, а для листьев

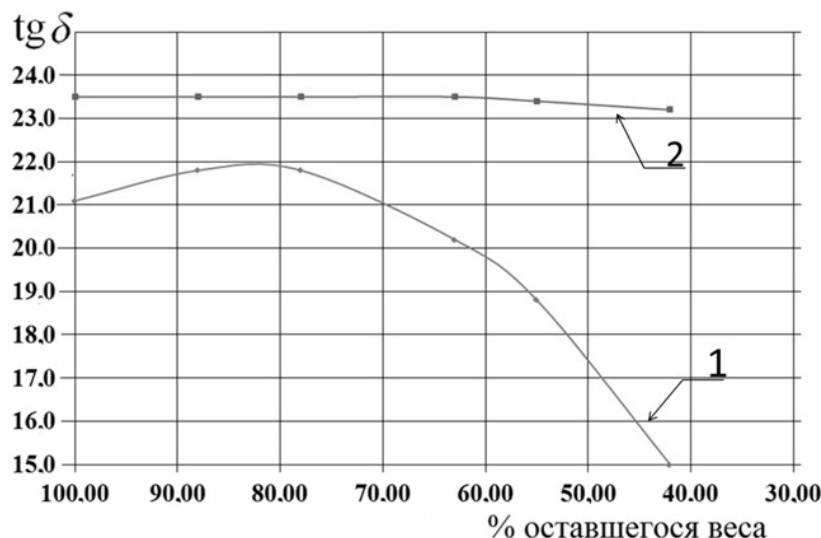


Рис. 5. Изменение величины $\text{tg } \delta$ для пиков с частотами 145 кГц (1) и частотами 110 и 220 кГц (2)

хлорофитума — порядка 1 месяца (детально указанные результаты представлены в работе [14, 15]).

Наиболее важные результаты были получены при исследовании хлорофитума. В спектре свеже-срезанных листьев наблюдаются три выраженных пика: на частотах 110, 145 и 220 кГц. Для идентификации этих пиков пока недостаточно данных, но можно отметить, что пики $\text{tg } \delta$ на частотах 110 и 220 кГц (рис. 5, индекс 2), несмотря на высыхание зеленой массы и потерю ею веса, длительное время практически не изменялись по высоте, в то время как пик $\text{tg } \delta$ на частоте 145 кГц (рис. 5, индекс 1) вначале несколько возрастал, а затем резко падал еще до окончания полного высыхания. Это позволяет считать, что эти пики относятся к структурам воды разного происхождения. Эти данные представлены на рис. 5.

Ранее этот пик на частоте 145 кГц в модельном растворе NaCl [14] был идентифицирован как пик, соответствующий напряжению сетки водородных связей дистиллированной воды ионом Na^+ . Для исследуемых растений такой пик представляет сумму структур, создаваемых ионом Na^+ в цитоплазме клеток и межклеточной жидкости всех растений в пробирке. Как следует из рисунка, этот пик вначале несколько возрастает, а затем уменьшается по высоте и при потере более 50% воды практически выходит за пределы измерения. Аналогично ведут себя пики на частотах 190 кГц и 350 кГц, которые по этому признаку можно также отнести к водным структурам, созданным какими-либо ионами.

Наоборот, пик на частоте 110 кГц практически не изменяется по величине $\text{tg } \delta$ диэлектрических

потерь почти до полного высыхания зеленой массы. Интересно, что для хлорофитума наблюдалось следующее: для листьев, внешне полностью засохших, диэлькометр тем не менее показывал наличие воды — в спектре сохранялось несколько пиков, почти не изменившихся по величине. Пучок этих внешне засохших листьев был поставлен в воду, и несколько листьев вновь позеленели. После этого в спектре $\text{tg } \delta$ этих листьев вновь появились ранее исчезнувшие пики, относящиеся, как следует из эксперимента, к свободной воде, напряженной ионами.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Вода в клетках и между клетками растений находится в структурированном состоянии, создаваемом как ионами электролитов, в первую очередь натрия, так и, видимо, биоактивными молекулами.

2. Можно предположить, что в живых растениях наблюдаются два состояния структурированной воды: свободное, структурированное электролитами, и связанное, структурированное биополимерами.

3. Длительное, почти до полного высыхания растения, сохранение неизменными по величине ряда пиков в спектре тангенса диэлектрических потерь позволяет подтвердить их связь с биополимерами в цитоплазме и отнести второе состояние структурированной воды в живом к эффекту гидратации биополимеров.

4. Гидратация биополимеров с образованием стержневых энергонапряженных фрактальных кристаллических связей, описанных в работах Н.А. Бульenkova и его учеников, между биополи-

мерами в цитоплазме живых клеток и между клетками может являться полноценной физической моделью при изучении межклеточного транспорта воды и передачи энергетических сигналов в живом организме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют, что сложные линейчатые спектральные зависимости, получаемые в L-ячейке, отражают реальные физические процессы в водном растворе и являются их индикаторами. Сам факт немонокотных частотных зависимостей тангенса диэлектрических потерь в области частот в десятки и сотни кГц является совершенно нетривиальным и требует развития физических моделей для объяснения наблюдаемого спектрального эффекта.

Интерпретация этого эффекта требует одновременной разработки как количественных теоретических представлений о структуризации молекул воды растворенными ионами и молекулами, так и корректного теоретического описания радиотехнической схемы используемой экспериментальной ячейки. На сегодняшний день теория такой ячейки отсутствует, и ее разработка остается сложной научной задачей, выходящей за пределы настоящей статьи. Что же касается структурирования воды, то такая модель была нами предложена [15], и факт немонокотности частотной зависимости $\tan \delta$ с формированием выраженных пиков, специфичных по отношению к растворенному веществу и его концентрации, может рассматриваться как одно из ее подтверждений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Жуковский М.А. Сравнительное исследование структуры микрорасплаивающихся растворов вода – диоксан и вода – диметилсульфоксид // ЖСХ. 1993. Т. 34, № 4. С. 83–88. URL: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/24822/>
2. Коновалов А.И. Образование наноразмерных молекулярных ансамблей в высокоразбавленных водных растворах // Вестник РАН. 2013. Т. 83, № 12. С. 1076–1082. URL: https://web.archive.org/web/20140727230151/http://ras.ru/publishing/raserald/raserald_articleinfo.aspx?articleid=4007dd61-2a30-423c-be69-e181c26cc4ad
3. Рыжкина И.С., Еникеев К.М., Тимошева А.П., Пашинова Т.Н., Лукашенко С.С., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. Агрегация амфифильных аминотетрапирро-
ванных каликс резорцинаренов и неонного поверхностно-активного вещества Тритон-X-100 в органических растворителях // Известия академии наук. 2004. Т. 53, № 7. С. 1470. URL: <http://www.russchembull.ru/rus/index.php3?id=10&idi=229&state=&rc=0&idp=0&action=showfull&type=%CF%EE%EB%ED%FB%E5%20%F1%F2%E0%F2%FC%E8>
4. Семихина Л.П. Индуктивный метод определения диэлектрических свойств жидкостей // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 83–87. URL: <http://iairas.ru/mag/2005/abst3.php#abst9>
5. Галль Л.Н., Галль Н.Р. Новый подход к проблеме биоэнергетики — новые методы исследований в науках о жизни // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 2. С. 52–60. URL: <http://iairas.ru/mag/2008/abst2.php#abst9>
6. Хохлова Л.П., Бочкарева М.А. Водный обмен растений: итоги ЯМР исследований // Ученые записки Казанского государственного университета. 2009. Т. 151, № 4. С. 73–103. URL: https://kpfu.ru/portal/docs/F1503188584/151_4_est_8.pdf
7. Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. О влиянии слабых магнитных полей и СВЧ-излучения на некоторые диэлектрические и оптические свойства воды и водных растворов // Ж. теор. и эксп. химии. 1988. № 3. С. 330–334. URL: <https://istina.fnkerr.ru/publications/article/1083290/>
8. Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р. Низкочастотная индуктивная диэлькометрия – информативный метод для изучения структурирования воды в водных растворах // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 1. С. 26–33. URL: <http://iairas.ru/mag/2016/abst1.php#abst3>
9. Галль Л.Н., Бердников А.С., Галль И.Р., Максимов С.И., Галль Н.Р. Структурные изменения и появление элементарных пиков в низкочастотных спектрах диэлектрического поглощения разбавленных водных растворах электролитов // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, № 7. С. 983–988. DOI: 10.31857/S0044453722070135
10. Куметр ВМ-560. Описание и принцип действия. ТЕСЛА Брно, ЧССР, 1986. 110 с. URL: <https://studfile.net/preview/9983925/>
11. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов, АН СССР, Ин-т общей и неорганической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с.
12. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 544 с.
13. Галль Л.Н., Бердников А.С., Галль И.Р., Галль Н.Р. Диэлькометрические измерения структурных изменений в разбавленных водных растворах соединений натрия // Научное приборостроение. 2020. Т. 30, № 2. С. 3–9. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst2.php#abst1>

14. Галль Л.Н., Кулешова Т.Э., Галль Н.Р., Бердников А.С., Галль И.Р. О физико-химических свойствах воды в цитоплазме клеток растений // Журнал физической химии. 2023. Т. 97, № 1. С. 8–12.
DOI: 10.31857/S0044453723010089
15. Галль Л.Н., Галль Н.Р. К вопросу о природе аномальных физико-химических свойств сильно разбавленных водных растворов // Доклады РАН. 2015. Т. 461, № 6. С. 673–676. DOI: 10.7868/S0869565215120142

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Галль И.Р.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Галль Н.Р.)

Контакты: Галль Иван Ростиславович,
vanyagall@gmail.com

Материал поступил в редакцию 21.10.2024

HIGH-RESOLUTION L-DIELCOMETRY — AN EFFECTIVE METHOD FOR STUDYING AQUEOUS SOLUTIONS AND BIOLOGICAL SYSTEMS

I. R. Gall¹, N. R. Gall²

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

²*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, Russia*

Among the works carried out by Lidia Nikolaevna Gall to study the properties of water in recent years, it is necessary to highlight the L-dielcometry method, which she creatively adapted to solve this class of problems. This method, in particular, made it possible to determine for substances dissolved in water the energies of long-range bonds of the solvate shell in the form of a characteristic quasi-spectral structure obtained by measuring the dielectric properties of solutions depending on the frequency of the radio frequency signal for the low-frequency region. A large series of works on the L-dielcometry method was planned under her leadership and with her direct participation in 2024. Unfortunately, these plans were not destined to come true. The authors dedicate this publication to the memory of our scientific supervisor and inspirer.

Keywords: dielcometry, solutions, water, biosystems, nanoassociates, solvation

REFERENCES

1. Zhukovskiy A.P., Rovnov N.V., Zhukovskiy M.A. [Comparative Study of the Structure of Water-Dioxane and Water-Dimethyl Sulfoxide Microlayer Solutions]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of Structural Chemistry], 1993, vol. 34, no. 4, pp. 83–88. (In Russ.).
URL: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/24822/>
2. Konovalov A.I. [Formation of nanoscale molecular ensembles in highly diluted aqueous solutions]. *Vestnik RAN* [Bulletin of the RAS], 2013, vol. 83, no. 12, pp. 1076–1082. (In Russ.). URL: https://web.archive.org/web/20140727230151/http://ras.ru/publishing/ras Herald/ras Herald_articleinfo.aspx?articleid=4007dd61-2a30-423c-be69-e181c26cc4ad
3. Ryzhkina I.S., Enikeev K.M., Timosheva A.P., Pashitova T.N., Lukashenko S.S., Kudryavzeva L.A., Konovalov A.I. [Agregaziya amfifimil'nykh aminometilirovannykh kaliks rezorzinarenov i neionnogo poverchnostno-aktivnogo veshchestva Triton-Ch-100 v organicheskikh rastvoritelyach]. *Izvestiya akademii nauk* [News of the Academy of Sciences], 2004, vol. 53, no. 7, pp. 1470. (In Russ.). URL: <http://www.russchembull.ru/rus/index.php3?id=10&idi=229&state=&rc=0&idp=0&action=showfull&type=%CF%EE%EB%ED%FB%E5%20%F1%F2%E0%F2%FC%E8>
4. Semichina L.P. [An Inductive Method for Determination of Dielectric Properties of Liquids]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2005, vol. 15, no. 3, pp. 83–87. (In Russ.).
URL: <http://iairas.ru/mag/2005/abst3.php#abst9>
5. Gall' L.N., Gall' N.R. [A new approach to the bioenergy problem — new research methods in the sciences about life]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2008, vol. 18, no. 2, pp. 52–60. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2008/abst2.php#abst9>
6. Chochlova L.P., Bochkareva M.A. [Water exchange of plants: results of NMR studies]. *Uchenye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta* [Scientific notes of Kazan State University], 2009, vol. 151, no. 4, pp. 73–103. (In Russ.). URL: https://kpfu.ru/portal/docs/F1503188584/151_4_est_8.pdf

7. Kiselev V.F., Salezkiy A.M., Semichina L.P. [On the influence of weak magnetic fields and microwave radiation for some dielectric and optical properties of water and aqueous solutions]. *Zh. teor. i eksp. khimii* [J. theor. and exp. chemistry], 1988, no. 3, pp. 330–334. (In Russ.). URL: <https://istina.finkerr.ru/publications/article/1083290/>
8. Gall' L.N., Maksimov S.I., Skuridina T.S., Gall' N.R. [Low-frequency inductive dielmety is an informative method for studying the structuring of water in aqueous solutions]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 1, pp. 26–33. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-26-1-i2633
9. Gall' L.N., Berdnikov A.S., Gall' I.R., Maksimov S.I., Gall' N.R. [Structural Changes and Occurrence of Elemental Peaks in Low-Frequency Dielectric Absorption Spectra of Dilute Aqueous Electrolyte Solutions]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2022, vol. 96, no. 7, pp. 983–988. (In Russ.). DOI: 10.31857/S0044453722070135
10. *Kumetr VM-560. Opisanie i prinzip deystviya* [Kumetr VM-560. Description and principle of operation]. TESLA Brno, ChSSR, 1986. 110 p. (In Russ.). URL: <https://studfile.net/preview/9983925/>
11. Samoylov O.Ya. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidrataziya ionov* [Structure of aqueous electrolyte solutions and hydration of ions]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1957. 179 p. (In Russ.).
12. A.Yu. Zivadze, ed. *Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz* [Structural self-organization in solutions and at the interface]. Moscow, Izd-vo LKI, 2008. 544 p. (In Russ.).
13. Gall' L.N., Berdnikov A.S., Gall' I.R., Gall' N.R. [Dielectric measurements of structural changes in dilute aqueous solutions of sodium compounds]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 2, pp. 3–9. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst2.php#abst1>
14. Gall' L.N., Kuleshova T.E., Gall' N.R., Berdnikov A.S., Gall' I.R. [On physicochemical properties of water in plant cell cytoplasm]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 2023, vol. 97, no. 1, pp. 8–12. DOI: 10.31857/S0044453723010089 (In Russ.).
15. Gall' L.N., Gall' N.R. [To the question of the nature of abnormal physicochemical properties of highly diluted aqueous solutions]. *Doklady RAN* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2015, vol. 461, no. 6, pp. 673–676. DOI: 10.7868/S0869565215120142 (In Russ.).

Contacts: Gall' Ivan Rostislavovich,
vanyagall@gmail.com

Article received by the editorial office on 21.10.2024

INTRODUCTION

One of the key tasks of modern biophysics is the study of the supramolecular structure of bioactive molecules in native aqueous solutions, if possible *in vivo*. In solutions of biomolecules, as in many other solutions, a variety of physicochemical processes occur, including microstratification [1], the formation of associates [2–4]. At present, there are no physical methods that allow us to study these effects directly, but in a number of cases these effects are accessible to indirect study, especially in model systems [5].

A number of interesting results were obtained using high-resolution IR spectroscopy [1] and NMR spectroscopy [6], as well as the laser light scattering method. It allows not only to visualize the formation of associates in aqueous solutions, but also to determine the ratios between them by size [2].

It should be noted that the studies conducted have greatly changed the concept of very dilute solutions. If two decades ago it was believed that solutions of extremely low concentration are practically no different from pure solvents, it has now been proven that this is not entirely true [1, 2]. Many solutions of bioactive substances, even in very low concentrations, include very large associates, tens and sometimes hundreds of nanometers in size. A.I. Konovalov called them nanoassociates [2]. The size distribution of these associates indirectly depends on the degree of dilution. On average, their size is 200–400 nm.

However, structures of significantly smaller sizes cannot be detected by the laser light scattering method. It is also impossible to obtain information about the energy component of the processes occurring during the formation of such structures.

The method of low-frequency inductive dielcometry (L-dielcometry), proposed back in the 80s at Moscow State University by the V.F. Kiselev' school of thought [7] and improved by L.P. Semikhina [4], and then by the group of L.N. Gall [8, 9], can provide indirect, but very reliable information on the presence of supramolecular structures in water. It is based on measuring the spectral dependences of dielectric losses on the frequency of the electromagnetic field in a low-frequency range inaccessible to other methods. This method allows one to observe the results of the formation of structures in water in contact with the initiator of this process: an ion, a molecule, the surface of a solid ("wall"), etc.

The aim of this work is to discuss the advantages and limitations of this method using the example of a series of works carried out at the IAP RAS by the group of Lidiya Nikolaevna Gall in the last few years.

DESCRIPTION OF THE EXPERIMENTAL METHOD

In the L-dielcometry method, dielectric liquids are placed in a weak vortex electric field of a solenoidal inductance coil (L-cell) included in a series oscillatory LC circuit of a quality meter (Q-meter). The second element of the circuit is a standard high-Q capacitor of variable capacitance, which ensures that the circuit is tuned to resonance at the frequency of the supply voltage. The inductance coil is made in the form of a solenoid with a hole along the axis, into which a glass test tube with the test solution sample is inserted (see Fig. 1, a). Fig. 1 shows the construction of the L-cell and the essence of the measurement procedure. As shown in [7] considering the analysis of Maxwell's equations as applied to this system, at quality factors $Q > 20$, the change in the value of the capacitance C required to tune the circuit to resonance is determined only by the reactive parameters of the cell, and the change in the reactive part of the dielectric constant of the sample is directly proportional to the value of ΔC . The active part of the dielectric constant can be calculated from the change in the quality factor of the coil.

Fig. 1. Explanation of the L-dielcometry method.

a — solenoid with a test tube filled with the test solution, included in the resonant LC circuit;
 б — measuring diagram;
 B — introducing a vessel with liquid into the L-cell connected to the oscillatory circuit of the meter leads to a decrease in the quality factor Q and the capacitance C of the circuit at resonance, which indicates a change in both the active and reactive resistances of the cell

In order to avoid problems of absolute calibration of measurements, it was proposed in [4] to use the value of the dielectric loss tangent, which is the ratio of the active part of the dielectric constant for a solution placed in an inductance coil to its reactive part, $\text{tg } \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$. For any of the inductance coils in the frequency range in which resonance can be observed for it, this value can be found by the formula:

$$\text{tg } \delta = \frac{C_1 Q_{f1} (1 + C_0 / C_1)^2 - C_2 Q_{f2} (1 + C_0 / C_2)^2}{(C_1 - C_2) Q_{f1} Q_{f2} (1 + C_0 / C_1) (1 + C_0 / C_2)}, \quad (1)$$

where Q_n and C_1 are the quality factor of the circuit without a sample and the capacitance of the variable capacitor at the moment of resonance, and Q_2 and C_2 are the same parameters of the circuit in resonance in the presence of a sample.

The intrinsic capacitance of the coils C_0 is in the range of 5–16 pF (see Tab.), and the capacitance of the variable capacitor C is in the range of 40–450 pF.

Tab. Parameters of inductor coils

This means that to calculate $\operatorname{tg} \delta$, one can use the simplified formula

$$\operatorname{tg} \delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / Q_1 Q_2 (C_1 - C_2). \quad (2)$$

For values of $Q \geq 20$ and available values of C_0 , the error in determining $\operatorname{tg} \delta$, calculated using formula (2), does not exceed 1–2% compared to its value calculated using formula (1).

INSTRUMENTAL IMPLEMENTATION

The results obtained in [4, 7] are insufficient to solve the main problem — obtaining specific data on supramolecular structures formed in solutions. For this purpose, the group of L.N. Gall carried out an improvement of the method aimed at obtaining a higher frequency resolution.

A set of measuring inductance coils of the same geometric size with inductance values providing overlapping ranges of measuring the frequency dependences of $\operatorname{tg} \delta$ and ε_L of solutions in the working range of 40–800 kHz was developed and manufactured. The coils were wound with copper wire on a dielectric frame made of a material with a minimum value of its own dielectric constant ε_k , which was fluoroplast-4 with $\varepsilon_k \approx 2$ in almost the entire range of frequency changes (40–800 kHz). The diameter of the coil frame is 30 mm, its length is 200 mm; the internal diameter of the hole in the frame is 26 mm, which allows the use of standard test tubes for solutions, tightly fixed in the coil. Since the accuracy of measurements based on changing both the active and reactive components of the impedance of the coil with the sample directly depends on its parasitic parameters — resistance R and self-capacitance C_0 , they were minimized during the manufacture of the coils while maximizing the inductance L .

When implementing the method, a huge role is given to the correctness of electrical measurements, primarily the high quality of the supply sinusoid in the entire frequency range and the quality factor of the measuring system. For this, we used standard BM-560 Q-meters from Tesla (Czechoslovakia) [10] providing the necessary parameters due to the use of two high-quality capacitors of variable capacitance in the measuring circuits. The appearance of the Q-meter with the installed coil and the coils themselves are shown in Fig. 2.

Fig. 2. The BM-560 Q-meter with an inductance cell (a) and a set of three cells used for measurements in the frequency range of 70–800 kHz (б)

The parameters of the coils manufactured for the set of equipment for studying water structuring are presented in the Tab.

Typically, the $\operatorname{tg} \delta$ dependence is measured in a wide frequency range, which requires the use of several coils. In this case, at the boundaries, several experimental points are determined on two coils for correct data stitching. In all cases, the difference in the experimental data for adjacent coils did not exceed 5%.

The improvements made it possible to obtain spectrum-like frequency dependences of $\operatorname{tg} \delta$ with peaks specific in position with respect to the sources of structuring: electrolyte solutions (LiNO_3 , NaCl, KCl, and CsCl salts), solutions of biologically active substances — glutathione (tripeptide) and potassium phenosan, chlorophytum leaves, and cross-salad. In a number of cases, the method made it possible to obtain extremely high sensitivities, down to the level of hundredths of a ppt.

EXAMPLES OF EXPERIMENTAL MEASUREMENTS AND THEIR DISCUSSION

Calibration measurements

To check the reproducibility of the measurements, each cycle began with measuring the frequency dependence of $\operatorname{tg} \delta$ for freshly prepared bidistilled water. The method turned out to be very sensitive to the quality of water and the test tubes used, and measurements of the bidistillate allowed the rejection of test tubes from which contaminants were extracted [8]. To reproduce stable results in dielectric measurements, all commercial test tubes must be carefully measured using fresh bidistillate, and test tubes with defects must be rejected.

The repeatability of the curves for freshly prepared bidistillate is high: curves recorded on different test tubes, at various time of day, and in different rooms repeat one another with an accuracy of about 5–6%. This makes it possible to use freshly prepared bidistillate as a sample for adjusting the device and to use it as a test for the presence of interference from radio-electronic devices operating nearby.

Solutions of alkali metal salts

It is known that the processes of transfer in aqueous solutions of electrolytes strongly depend on the interaction of water molecules with the products of dissociation of salts — cations and anions. More than

60 years ago, it was shown [11] that a number of ions reduce the mobility of the water molecules closest to them, while some, on the contrary, increase it. This phenomenon was called, respectively, positive and negative hydration. The hydration is characterized by the coordination number of the ion, which is understood as the average number of constantly replacing water molecules that make up its immediate environment in the solution. To study the hydration of metal ions and the coordination numbers of ions, the thermochemical method based on measuring the integral heat of dissolution of salts in water and in aqueous solutions of acids has traditionally been used in chemistry.

It turned out that Li^+ and Na^+ ions have positive hydration, while K^+ , Rb^+ , Cs^+ ions, and most anions have negative hydration. This point of view has now been proven by many experiments using highly sophisticated modern methods [12, Ch. 7, pp. 417–500]. Considering that ions reorient only the water molecules closest to them, the founder of these studies, O.Ya. Samoilov, asserted that "the state of the studied ions in dilute solutions in the sense of being surrounded by water molecules corresponds to the least possible change in the structure of water during the formation of the solution."

However, the thermochemical method allows us to study solutions up to concentrations no lower than 10^{-3} M, and the above conclusion, in essence, applies, accordingly, only to sufficiently high concentrations of electrolyte solutions [11].

The frequency dependences of $\text{tg } \delta$ were experimentally studied for salts of all four metals of the first group (Li, Na, K, Cs) and a number of anions (Cl, OH). In all cases, spectrum-like curves with pronounced peaks were obtained; the position of peaks was determined by the nature of the cation and anion, and for each cation and anion it was possible to select a set of peaks strictly specific to it and well reproduced.

Fig. 3 shows, for example, the frequency dependences of the dielectric loss tangent for LiCl, NaCl, KCl, and CsCl salts at concentrations of 10^{-4} M. The peaks attributed to the action of the Cl anion are highlighted in these spectra by vertical lines [13]. These issues are considered in detail in publications [9, 13]. The most important results are briefly formulated below.

Fig. 3. Dependences of the dielectric loss tangent on frequency for salts (a) LiCl, (б) KCl, (в) NaCl, and (г) CsCl at concentrations of 10^{-4} M. Peaks attributed to the action of the Cl^- anion are highlighted by vertical lines in these spectra

1. The frequency dependences of the dielectric loss tangent for aqueous solutions of group I metal salts are spectral in nature; the position of the peaks on the frequency scale depends only on the chemical nature of the cation or anion but not on the composition of the salt.

2. The position of the peaks is reliably reproduced in the concentration range of $10^{-3} \div 10^{-6}$, which indicates that the observed structured nature of the solutions is independent from concentration. However, the peak intensities depend significantly on the concentration and are most pronounced at a concentration of about 10^{-4} M.

3. At present, it is not possible to unambiguously link the observed peaks with certain processes in the solution; it is only possible to put forward a number of hypotheses [9].

Solutions of bioactive molecules

Aqueous solutions of bioactive molecules, unlike electrolyte ions, demonstrate the ability to structure water in a wide range of concentrations, which are reflected in dielectric measurements as distinct peaks.

Fig. 4 shows the dependences of $\text{tg } \delta(f)$ for an aqueous solution of potassium phenosan with three concentrations: $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-6}$, and $1 \cdot 10^{-16}$ M, kept for 24 hours after dilution. The structural formula of potassium phenosan is shown in the inset in Fig. 4.

Fig. 4. Frequency dependences of $\text{tg } \delta(f)$ for an aqueous solution of potassium phenosan for three concentrations (1) $1 \cdot 10^{-4}$, (2) $1 \cdot 10^{-6}$, and (3) $1 \cdot 10^{-16}$ M, kept for 24 hours after dilution. The inset shows the structural formula of potassium phenosan

As can be seen, the distinct peak is preserved down to very low concentrations (10^{-16} M), which demonstrates the extremely high sensitivity of the method, although selective in nature. As the reagent oxidizes, the peaks disappear.

Similar results were obtained for glutathione, one of the main thiol-containing molecules of a living organism. A freshly diluted solution is characterized by two peaks, apparently associated with the structuring of water by the thiol group of glutathione in the aqueous solution. As it oxidizes, the peaks decrease and practically disappear after 3 days, which coincides well with the mass spectrometric data on glutathione oxidation.

Living systems: cross lettuce and chlorophytum leaves

Of great interest was the study of living systems *in vivo*, for which plant leaves were used under artificial

drought conditions. During the study, measurements of the frequency dependence of $\text{tg } \delta$ were carried out for cut leaves directly placed in a test tube. Between measurements, the leaves were removed from the test tube and placed in a laboratory room for drying. A decrease in the amount of water in the plant was recorded by weighing, which was carried out before each measurement. This process was carried out until the plant was completely dry. The time for complete drying of watercress was no more than 3 days, and for the leaves of chlorophytum — about 1 month (these results are presented in detail in the work [14, 15]).

The most important results were obtained in the study of chlorophytum. In the spectrum of freshly cut leaves, three pronounced peaks are observed: at frequencies of 110, 145, and 220 kHz. There are not enough data to identify these peaks, but it can be noted that the peaks of $\text{tg } \delta$ at frequencies of 110 and 220 kHz (Fig. 5, index 2), despite the drying of the herbage and its loss of weight, remained virtually unchanged in height for a long time, while the peak of $\text{tg } \delta$ at a frequency of 145 kHz (Fig. 5, index 1) initially increased somewhat and then fell sharply even before complete drying. This allows us to assume that these peaks relate to water structures of different origins. These data are presented in Fig. 5.

Fig. 5. Change in the value of $\text{tg } \delta$ for peaks with frequencies of 145 kHz (1) and frequencies of 110 and 220 kHz (2)

Previously, this peak at 145 kHz in a model NaCl solution [14] was identified as the peak corresponding to the strain of the hydrogen bond network of distilled water by the Na^+ ion. For the studied plants, such a peak represents the sum of the structures created by the Na^+ ion in the cell cytoplasm and intercellular fluid of all plants in the test tube. As follows from the figure, this peak initially increases slightly, then decreases in height and, after a loss of more than 50% of water, practically goes beyond the measurement scale. The peaks at 190 kHz and 350 kHz behave similarly, which, according to this feature, can also be attributed to water structures created by some ions.

On the contrary, the peak at 110 kHz practically does not change in the value of $\text{tg } \delta$ of dielectric losses until almost complete drying of the herbage. It is interesting that the following was observed for chlorophytum: for leaves that were outwardly completely dry, the dielectric meter nevertheless showed the presence of water: several peaks remained in the spectrum, almost unchanged in magnitude. A bunch of these outwardly dry leaves was placed in water, and several leaves turned green again. After this, the previously disappeared peaks reappeared in the $\text{tg } \delta$ spec-

trum of these leaves, which, as follows from the experiment, relate to free water strained by ions.

Thus, the following conclusions can be drawn.

1. Water in cells and between plant cells is in a structured state, created by both electrolyte ions, primarily sodium, and, apparently, bioactive molecules.

2. It can be assumed that two states of structured water are observed in living plants: free, structured by electrolytes, and bound, structured by biopolymers.

3. Long-term, almost until the plant dries out, preservation of a number of peaks in the spectrum of the dielectric loss tangent unchanged in magnitude allows us to confirm their connection with biopolymers in the cytoplasm and to attribute the second state of structured water in a living organism to the effect of biopolymer hydration.

4. Hydration of biopolymers with the formation of rod energy-intensive fractal crystalline bonds, described in the works of N.A. Bulyenkov and his students, between biopolymers in the cytoplasm of living cells and between cells can be a full-fledged physical model in the study of intercellular water transport and the transmission of energy signals in a living organism.

DISCUSSION OF RESULTS AND CONCLUSIONS

The above experimental data indicate that the complex linear spectral dependences obtained in the L-cell reflect real physical processes in an aqueous solution and are their indicators. The very fact of non-monotonic frequency dependences of the dielectric loss tangent in the frequency range of tens and hundreds of kilohertz is completely non-trivial and requires the development of physical models to explain the observed spectral effect.

Interpretation of this effect requires the simultaneous development of both quantitative theoretical concepts about the structuring of water molecules by dissolved ions and molecules and a correct theoretical description of the radio engineering diagram of the experimental cell used. To date, the theory of such a cell is absent, and its development remains a complex scientific task that is beyond the scope of this article. As for the structuring of water, we proposed such a model [15] and the fact of the non-monotonicity of the frequency dependence of $\text{tg } \delta$ with the formation of pronounced peaks specific to the dissolved substance and its concentration can be considered as one of its confirmations.