

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра общей и экспериментальной физики

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент

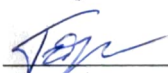

подпись _____ О.Н. Чайковская
« 28 » _____ 2023 г.

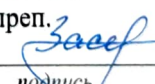
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОТБОРА И АНАЛИЗА
ИСПАРЕНИЙ С КОЖИ МЕТОДАМИ ТГЦ-СПЕКТРОСКОПИИ

по направлению подготовки 03.03.02 Физика
направленность (профиль) «Фундаментальная физика»

Тюленина Яна Андреевна

Руководители ВКР
канд. физ.-мат. наук, доцент


подпись _____ А.В. Борисов

ст.преп.

подпись _____ В.С. Заседатель

« 8 » _____ 2023 г.

Автор работы
студент группы № 051960


подпись _____ Я.А. Тюленина

« 8 » _____ 2023 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент

подпись О.Н. Чайковская
« 06 » 02 2023 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы бакалавра обучающегося
Тюлениной Яне Андреевне

Фамилия Имя Отчество обучающегося
по направлению подготовки 03.03.02 Физика, направленность (профиль)
«Фундаментальная физика»

1 Тема выпускной квалификационной работы

Исследование перспективных материалов для отбора и анализа испарений с кожи
методами ТГц-спектроскопии

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:

а) в учебный офис / деканат – 15.06.2023 б) в ГЭК – 15.06.2023

3 Исходные данные к работе:

Объект исследования – Аэрогель и ватные диски

Предмет исследования – Абсорбционные свойства аэрогеля и ватных дисков

Цель исследования – исследование различных абсорбционных материалов для отбора
кожных испарений с помощью ТГц-спектроскопии для
выявления различных патологий

Задачи:

1) Разработать методику забора проб кожных испарений с помощью ватных дисков
и аэрогеля

2) Получить спектры поглощения для полученных проб

3) Изучить метод главных компонент и применить к имеющимся данным

4) Получить графическое представление данных в координатах различных главных
компонент

Методы исследования:

ТГц-спектроскопия и метод главных компонент

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, –

Кафедра общей и экспериментальной физики ФФ ТГУ

4 Краткое содержание работы

1) Обзор литературы по теме исследования

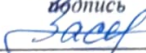
2) Обзор применяемого оборудования

3) Методика проведения эксперимента

4) Получение экспериментальных данных и их анализ

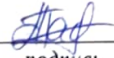
Руководители выпускной квалификационной работы

канд. физ.-мат. наук, доцент, ФФ ТГУ
должность, место работы
ст. преп., ФФ ТГУ
должность, место работы

 / А.В. Борисов
подпись *И.О. Фамилия*
 / В.С. Заседатель
подпись *И.О. Фамилия*

Задание принял к исполнению

Студент группы №051960 НИ ТГУ
должность, место работы

 / Я.А. Тюленина
подпись *И.О. Фамилия*

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа «Исследование перспективных материалов для отбора и анализа испарений с кожи методами ТГц-спектроскопии» состоит из 44 страниц печатного текста, 26 рисунков, и 27 источников использованной литературы.

Ключевые слова: биомаркеры, аэрогель, абсорбент, кожные испарения, газовая проба, ТГц-спектроскопия, метод главных компонент.

Объектом исследования являются аэрогель и ватные диски.

Предмет исследования – абсорбционные свойства аэрогеля и ваты.

Цель работы: исследование различных абсорбционных материалов для отбора кожных испарений с помощью ТГц-спектроскопии для выявления различных патологий.

В ходе работы:

- 1) Разработана методика забора проб кожных испарений с помощью ватных дисков и аэрогеля
- 2) Получены спектры поглощения для полученных проб
- 3) Изучен метод главных компонент и применён к имеющимся данным
- 4) Получено графическое представление данных в координатах различных главных компонент

Поскольку анализ биологических газовых проб, таких как выдыхаемый воздух и кожные испарения могут служить методами неинвазивного анализа различных патологий и состояний, актуальность данной работы заключается в необходимости разработки методов отбора и хранения биологических газовых проб с целью их дальнейшего исследования.

Способы исследования: ТГц-спектроскопия, метод главных компонент.

В результате работы разработана методика забора проб кожных испарений, получены спектры поглощения для полученных из эксперимента проб и графическое представление этих данных в координатах различных главных компонент.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Теоретический обзор.....	5
1.1 Биомаркеры в диагностике заболеваний.....	5
1.2 Аэрогель как абсорбент.....	9
1.3 Терагерцовая спектроскопия	14
1.4 Метод главных компонент.....	19
2 Практическая часть	21
2.1 Оборудование для эксперимента.....	21
2.2 Методика эксперимента.....	23
2.3 Получение экспериментальных данных	24
2.4 Анализ данных.....	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	41

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, активно развиваются направления исследований, связанные с определением состава кожных испарений с помощью высокочувствительного газового анализа. Человеческий организм в процессе жизнедеятельности выделяет множество различных веществ, которые могут использоваться в качестве биомаркеров различных состояний. Для определения таких веществ используется неионизирующее, длинноволновое терагерцевое излучение, с помощью которого возможно идентифицировать многие молекулы и исследовать быстропротекающие процессы, что позволяет, исследуя газовые пробы, определять на ранних стадиях различные патологии в организме. К тому же, само получение газовых проб не является сложной задачей, что делает это направление очень перспективным.

Анализ биологических газовых проб, таких как выдыхаемый воздух и кожные испарения могут служить методами неинвазивного анализа различных патологий и состояний. В используемые на данный момент спектрометры для анализа газовых проб невозможно поместить часть тела или кожи и получить хороший результат для последующего анализа. Необходимо снять пробу кожных испарений с организма и лишь после этого приступить к её анализу. Таким образом, отбор и хранение биологических проб с целью их дальнейшего исследования является одной из актуальных задач, проводимых в этой области исследований.

Исходя из вышесказанного, целью работы является исследование различных абсорбционных материалов для отбора кожных испарений с помощью ТГц-спектроскопии для выявления различных патологий.

Для достижения данной цели поставлены следующие задачи:

- 5) Разработать методику забора проб кожных испарений с помощью ватных дисков и аэрогеля
- 6) Получить спектры поглощения для полученных проб
- 7) Изучить метод главных компонент и применить к имеющимся данным

8) Получить графическое представление данных в координатах различных главных компонент

Для исследования выбраны два материала, которые способны выступать в качестве абсорбентов. Первым является аэрогель – твердый материал, состоящий из очень маленьких частиц диоксида кремния, соединенных в хаотические цепочки и образующие сеть мезопор. Данный материал имеет очень низкую плотность и благодаря такой структуре его можно использовать в качестве абсорбента. Используемый нами в исследовании аэрогель имеет плотность $0,2 \text{ г/см}^3$ и состоит на 80% из воздуха и на 20% из диоксида кремния.

Второй используемый нами материал – это косметические ватные диски из нетканого материала, которые так же могут использоваться в качестве абсорбента. Преимущество данного материала может оказаться в его доступности.

1 Теоретический обзор

1.1 Биомаркеры в диагностике заболеваний

Биологический маркер или биомаркер в контексте биомедицины представляет собой индикатор какого-либо биологического состояния. Находясь в продуктах жизнедеятельности, таких как пот, кровь, моча, мягкие ткани, выдыхаемый воздух, и др., они являются средством для изучения нормальных и патогенных биологических процессов, происходящих в организме, а также реакций на различное терапевтическое вмешательство [1].

В медицинской практике на данный момент активно используются анализы различных продуктов жизнедеятельности на определённые биомаркеры. Хотя ещё не приобрело массовости использование газовых проб для диагностики заболеваний, но уже имеется понимание о необходимости брать во внимание биохимический фенотип или метаболом. Метаболом является набором низкомолекулярных промежуточных и конечных продуктов обмена веществ, называемых метаболитами [2]. В последнее время наблюдается большое количество исследований, связанных с изучением и определением состава выдыхаемого человеком воздуха и кожных испарений с помощью высокочувствительного газового анализа [3].

Летучие органические соединения, которые образуются в организме человека в результате дыхания и потоотделения, являются характерными биомаркерами. Такие летучие соединения представляют собой молекулы, в основе которых находится углерод с высоким давлением паров и их можно разделить на два класса – экзогенные и эндогенные. Первые являются результатом попавших в организм из внешней среды веществ, например, лекарственные средства. После попадания в организм, они метаболизируются до летучего соединения и выходят с выдыхаемым воздухом. Вторые же образуются из биомолекул внутри клеток человека после их деградации. Эта категория летучих соединений имеет больший интерес со стороны медицины, поскольку такие соединения как водород и метан могут вырабатываться в

кишечнике и дыхательных путях бактериями, что может дать информацию о внутреннем состоянии организма. Но это не значит, что первая категория никак не используется в медицине. Используя поглощенные соединения, возможно измерять фенотипическую активность ферментов, наблюдая за их метаболитами [2].

Как уже было упомянуто, организм человека выделяет большое количество различных веществ, которые можно использовать в качестве биомаркеров различных заболеваний, и различные исследования сегодня направлены на нахождение способа ранней диагностики заболеваний, таких как рак, астма, почечная недостаточность и др., поскольку при патологиях меняется концентрация летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе и кожных испарениях [4].

Однако несмотря на интенсивность исследований в данном направлении, закономерности между различными биомаркерами и физиологическими процессами в организме на данный момент изучены слабо. Это связано с большим разнообразием физиологических и биохимических процессов, происходящих в организме человека, а также со множеством факторов, которые определяют особенность образования и выделения этих веществ. И как следствие, изучение газообразных молекул затруднено за счет выше описанных факторов. Это так же касается и испарений с поверхности кожи. На ней расположены потовые (экринные и апокриновые) и сальные железы, поэтому их выделения вносят главный вклад в испарения с кожи. Помимо них в кожных испарениях так же присутствуют гормоны и популяции бактерий поверхности кожи. И, пожалуй, самым очевидным кожным испарением является пот. Всего с поверхности кожи выделяется порядка 250 химических веществ.

Пот человека в состоянии покоя на 98-99% состоит из воды. Оставшиеся проценты включают в себя азотистые вещества, такие как мочевины, мочевая кислота, аминокислоты серин и гистидин, креатинин, аммиак, другие соединения: глюкоза, стероидные гормоны, витамины, летучие жирные

кислоты, холестерин, парные эфиросерные кислоты, мыла, ароматические оксикислоты и др. [5]. В стандартных условиях вместе с потом выделяется примерно 360 мг азота в сутки, а содержание гистамина в нем порой бывает больше, чем в крови. А вот концентрация натрия и калия в поте меньше, чем в крови. Этот факт говорит о задержании этих веществ в потовых железах, однако в больших количествах калий содержится только в начале потоотделения, уменьшаясь при продолжении. К тому же, у некоторых лиц вместе с потом очень активно выделяются хлориды, что часто приводит к недостатку в организме хлористого натрия.

Регулируют потоотделение человека в основном гормоны, такие как вазопрессин, гормоны щитовидной железы, а также половые стероиды, но помимо них контроль потовых желез так же осуществляет нервная система за счет реакции терморецепторов органов на температуру окружающей среды, перегрев организма при физической нагрузке, а также на горячую или острую пищу, лихорадку или эмоциональные переживания. Данные рецепторы отправляют сигнал по нервным путям в мозг, а уже он отправляет сигнал соответствующим нервным волокнам, стимулирующим секрецию пота в железе, и всё это происходит без осознания человека. Стоит отметить, что здоровый человек имеет неодинаковый состав пота на разных участках кожи, более солёный на шее и почти пресный на бёдрах, голеньях и тыльной стороне кистей. От состояния здоровья человека, а также от продуктов, которые он потребляет зависит содержание минеральных и органических веществ в поте. Например, даже если человек просто не солит пищу, его пот становится менее солёным, а также всем известно, что при физической нагрузке возрастает количество молочной кислоты. Так же, при заболеваниях печени в поте увеличивается содержание желчных кислот, а при сахарном диабете глюкозы.

Как было сказано выше, при патологических состояниях организма, например, ожирение, сахарный диабет, дисбиоз кишечника и др., концентрации различных веществ в выделяемых организмом жидкостях и газах, изменяется. Исследуя данную область, были определены вещества,

относящиеся к тому или иному заболеванию и выступающие как биомаркеры этих заболеваний. Так, аммиак соответствует тяжелым заболеваниям печени и уремии, а ацетон – ожирению, эндогенной интоксикации, а также сахарному диабету. Для последнего так же выделены и другие маркеры - это этанол и изотопические модификации CO_2 , образующиеся при метаболизме глюкозы.

Что же касается кожных заболеваний, их биомаркером принято считать меру кислотности кожи. Мера кислотности (pH) нормальной кожи составляет 5,5, что соответствует кислой реакции, pH равный 3,8-5,6 соответствует секретам эккринных желез, а pH = 6,2-6,9 апокриновых. При этом нормальный pH равен 7,0 [6].

При грибковых заболеваниях pH возрастает с 5,5 до 6 (слабокислая реакция), при экземе – до 6,5 (почти нейтральная реакция), при угревой болезни – до 7 (нейтральная). Таким образом, изменение природы и количества летучих соединений в выделяемых организмом жидкостях и газах можно брать как индикатор некоторых патологий, однако химические вещества могут значительно варьироваться от индивидуума к индивидууму, что порождает своего рода личный химический отпечаток. Этот факт нашел применение и в судебно-медицинской экспертизе. Пот и его следы используются для установления принадлежности предметов одежды определенному человеку. Для определения видовой принадлежности пота используют реакцию встречного иммуноэлектрофореза, а групповой – реакции абсорбции – элюции и смешанной агглютинации, аналогично определению группы крови. При этом в поте обследуемого человека качественно групповые антигены всегда соответствуют группе крови [7].

1.2 Аэрогель как абсорбент

На данный момент не существует технологий, способных дать качественный результат анализа при помещении части тела в спектрометр. И вообще говоря, помещение части тела в прибор затруднительно. Поэтому для анализа состава кожных испарений необходимо сначала собрать материал и лишь потом приступить к его исследованию. При изучении различных абсорбентов, которые можно было бы использовать для данной задачи, особое внимание заслуживают аэрогели.

Около 60 лет назад началось развитие науки в сфере получения аэрогелей и в последние 20 лет активно ведутся исследования по получению аэрогелей на основе углеродных соединений. Аэрогель, по существу, является гелем с замещенной жидкой фазой на газообразную. Зачастую, аэрогель называют “замороженным дымом” благодаря его внешнему виду, отсюда и его название: от латинского aer – воздух, а gelatus – замороженный. В настоящее время распространены аэрогели в основном из аморфного диоксида кремния, а также из глинозёмов, оксидов хрома и олова, обладают очень низкой плотностью и имеют уникальные свойства. На ощупь они похожи на пенопласт – твёрдую лёгкую пену, но при этом очень прочны. Один такой образец выдерживает нагрузку в 2000 раз больше своего веса, хотя и при более серьезной нагрузке имеет свойство трескаться [8].

Аэрогели являются пористым материалом, и в классификации материалов относятся к мезопористым. Их структура состоит из совокупности глобул, которые имеют размер порядка нескольких нанометров, соединенных друг с другом сетью заполненных воздухом мезопор. Так получается, что очень тонкие стенки в несколько нанометров создают трёхмерный лабиринт из полостей и слоев. Полости имеют диаметр порядка 2-50 нанометров и занимают чаще всего 95% и более объёма, что говорит о том, что данный материал на 95% и более состоит из воздуха. Плотность же оценивается от 1 до 150 кг/м³ [9].

Исходный материал для аэрогелей можно определить из его названия – это гели. На самом деле любые гели имеют два компонента: твёрдая и жидкая фазы. Твёрдая фаза, имея характерный размер как раз порядка 10 нанометров, пронизывает весь образец, представляя собой непрерывную пористую структуру, а жидкая фаза заполняет образующиеся поры. Гель можно сравнить с поролоновой губкой. Если удалить из этой губки всю жидкость, мы получим сухую губку с порами, заполненными воздухом. Идейно, это и есть аэрогель, однако, для его получения недостаточно просто высушить гель. На практике оказывается, что при испарении жидкой фазы из геля, его объем начинает резко уменьшаться и в результате получается маленький образец сухого вещества с плотностью, значительно превышающей плотность аэрогеля. Тут стоит обратить внимание на то, что модель с губкой отличается от аэрогеля размером пор, эта разница составляет около пяти порядков. Ключевой момент состоит в том, что при испарении жидкой фазы, в определенный момент она перестает полностью заполнять поры, за счет чего появляется граница между жидкостью и её парами, перемешанными с воздухом. На границе жидкости действуют силы поверхностного натяжения, приводящие ко взаимодействию поверхности пор и самой жидкости. Поверхность жидкости приобретает вогнутую форму при хорошей смачиваемости стенок пор и на них действует сила, которая тянет их внутрь сосуда. Сама величина этой силы не зависит от размера поры, однако толщина стенок поры в рассмотренной нами губке гораздо толще, чем в геле. Таким образом получается, что удельная сила и в геле, и в губке одинаковые, но действуют они на стенки различной толщины, и соответственно, тонкие стенки геля не выдерживают высыхание, в отличие от стенок губки.

Решение данной проблемы в получении аэрогеля было найдено Самуэлем Кистлером в 1931 году. Идея состоит в избавлении от поверхности жидкости и связанных с ней сил натяжения. Если проводить нагревание достаточно долго, то при достижении определенных значений температуры и давления, называемых критическими, плотность пара и плотность жидкости

сравнивается и между ними исчезнет граница раздела фаз. Вместе с этим исчезнут и силы поверхностного натяжения. То есть внутри каждой поры геля в таком состоянии находится очень плотный газ и если начать понижение давления ниже критического, при этом оставляя температуру выше критической, то этот плотный пар постепенно выйдет из геля без конденсации. После этого можно понижать температуру, пока остатки пара не покинут гель и не останется сухой аэрогель, заполненный воздухом. Этот процесс, описанный выше, называется суперкритической сушкой [10].

Что касается твёрдой составляющей аэрогеля, для её изготовления можно использовать разные материалы, такие как диоксид кремния, или силикагель, углерод, оксиды металлов и др. Аэрогель из диоксида кремния, еще называемый кварцевым аэрогелем, имеет голубоватый оттенок из-за релеевского рассеяния света на нанопорах и практически прозрачен. Он имеет очень низкую теплопроводность, высокую хрупкость, однако достаточно твёрдый. Аэрогель на основе кварца, пожалуй, самый известный из аэрогелей и уже применяется в множестве сфер жизни человека. Например, данный аэрогель используется в гранулах внутри бумажных пакетиков-осушителей, а также в кошачьих туалетах.

Другой аэрогель, на основе карбона, непрозрачен, имеет высокую пористость и проводит электричество. Последнее качество делает его очень популярным материалом для изготовления ионистров с большой ёмкостью порядка тысячи фарад. Помимо этого, аэрогель из карбона в инфракрасном диапазоне поглощает практически всё излучение.

Изготовленные из оксидов металлов, аэрогели широко используются для создания катализаторов. А при использовании модифицирующих добавок для состава твердой фазы аэрогеля, можно опционально изменять его свойства [11].

Как уже было отмечено, наиболее распространенными являются кварцевые аэрогели. Минимальная плотность их вакуумированной версии в 1000 раз меньше плотности воды и даже меньше плотности воздуха в 1,2 раза.

Такие аэрогели пропускают свет в мягком ультрафиолете, в видимом и инфракрасном излучении, однако в последнем присутствуют типичные для кварца, который получают обезвоживанием силикагелей, полосы гидроксила при 3500 см^{-1} и 1600 см^{-1} .

Аэрогель обладает следующими свойствами:

1. Низкая теплопроводность, меньше чем теплопроводность воздуха, что делает его уникальным теплоизолятором, являющимся в 2-5 раз эффективнее традиционных изоляторов.
2. Высокая прочность, позволяющая выдерживать нагрузку в 2000 раз больше своего веса.
3. Высокая пористость. Имеет плотность $1,9\text{ кг/м}^3$, что является рекордом по самой малой плотности среди твёрдых тел.
4. Устойчив к деформации. Имеет самое низкое значение скорости звука для твердого материала, при этом одновременно это значение ниже скорости звука в газах. Данный факт является большим преимуществом при создании материалов для шумоизоляции.
5. Высокая гидрофобность.
6. Негорючий, в следствии чего может использоваться для огнезащиты каких-либо конструкций.
7. Прекрасный сорбент, оказывающийся на порядок эффективнее большинства современных сорбционных материалов. Поскольку объем пор внутри аэрогеля значительно превышает занимаемый объем самим образцом, его внутренняя ёмкость может использоваться для хранения различных веществ.
8. Экологичность. Аэрогель безопасен для окружающей среды и человека.
9. Устойчив к щелочам, кислотам и растворам.
10. Регулируемый химический состав. В состав аэрогеля легко вводятся различные добавки, что свидетельствует о возможности нахождения новых вариантов его использования.

Кроме разнообразных технических применений, которые вытекают из большого количества полезных свойств аэрогеля, он также используется в проекте «Стардаст» как материал для ловушек космической пыли. Так же благодаря показателю преломления, занимающего промежуточное положение между показателями преломления газообразных и жидких (твёрдых) веществ, он используется в качестве радиатора в черенковских детекторах заряженных частиц. Ещё аэрогели могут использоваться как газовые и жидкостные фильтры, а аэрогель на основе оксида железа с алюминиевыми наночастицами может случить как взрывчатка [12].

Применение аэрогеля:

- 1) панели на основе кремеземного аэрогеля;
- 2) стекло на основе аэрогеля;
- 3) в научных исследованиях в области ядерной физики;
- 4) для звукоизоляции;
- 5) для теплоизоляции зданий, сооружений, складов, холодильников, нефтепроводов, труб, прочих объектов и оборудования;
- 6) для огнезащиты.

К принципиальным недостаткам аэрогеля относится лишь дороговизна операций и приемов по его изготовлению. Но также учёных заботит тот факт, что аэрогель имеет оттенок желтого и светло-голубого на разных фонах и не является полностью прозрачным, что не даёт массово использовать его в качестве остекления. Таким образом, на данный момент учёными и инженерами по всему миру решаются две задачи, связанные с аэрогелем. Первая заключается в удешевлении производства, а вторая в нахождении способа получить полностью прозрачный аэрогель [13].

Итак, благодаря тому, что некоторые аэрогели являются отличным сорбентом, можно использовать его при заборе газовой пробы кожных испарений человека. К тому же для терагерцевого излучения сам аэрогель является прозрачным, что делает возможным помещение данной пробы в

прибор для снятия данных. Данное излучение является неионизирующим, длинноволновым и позволяет идентифицировать многие молекулы и исследовать быстропротекающие процессы.

1.3 Терагерцовая спектроскопия

Терагерцовая (ТГц) спектроскопия изучает интервал частот электромагнитного спектра между инфракрасным излучением и микроволновым. Волны этого диапазона, которые также называют Т-лучами, находятся в пределах от 0.1 до 10 ТГц.

Терагерцовая спектроскопия является перспективным инструментом во многих областях жизни человека, особенно в научной, а также военной и гражданской областях. Активно развиваются методы зондирования фемтосекундными лидарными системами в данном диапазоне, что связано с нелинейными эффектами при распространении импульсов в атмосфере [14].

Особое значение терагерцовая спектроскопия приобретает в медицине, поскольку является отличным способом для характеристики большого количества биологических молекул. К тому же, фотоны в данном диапазоне излучения обладают очень низкой энергией, что на фоне уже существующих методов в медицине, даёт ощутимое преимущество терагерцовой визуализации, поскольку не несёт опасности ионизации для биологических систем. Благодаря своим свойствам, она позволяет проводить быстрые неинвазивные исследования, и сейчас уже получены спектры поглощения многих органических молекул в терагерцовой области, более того, уже было показано, что в терагерцевом диапазоне злокачественные образования имеют коэффициент преломления значительно больше в сравнении со здоровыми тканями, что делает данный способ перспективным инструментом для неинвазивной ранней диагностики.

Немаловажным оказывается и тот факт, что терагерцовая спектроскопия позволяет анализировать взаимодействия как внутримолекулярные, так и взаимодействия между молекулами. Так, данная область содержит информацию о вращательных и низкочастотных колебательных режимах биологических молекул посредством линий поглощения, а также о деформациях водородных связей. Колебательные и электронные свойства молекул позволяет исследовать широкая частотная полоса, обеспеченная когерентной терагерцовой спектроскопией во временной области. Однако, одновременно и главным препятствием, и информативной особенностью этого частотного интервала оказывается вода, которая в данном диапазоне обладает интенсивным поглощением. Данная особенность делает проникновение в биологические ткани излучения ограниченным, но если посмотреть на имеющуюся картину под другим углом, то окажется, что изучение колебательных процессов, возникающих при взаимодействии друг с другом молекул воды и других молекулярных систем, позволяет получить о биологических системах новую информацию [15, 16].

Несмотря на огромное количество положительных и полезных свойств, а также на перспективность направления, у него так же имеются свои слабые стороны и препятствия. Основными являются эффективные источники и детекторы в области терагерцового излучения. Это связано с тем промежуточным положением диапазона, в котором и электронный, и оптический методы генерации оказываются связаны. Ещё одна проблема связана с дифракционными ограничениями. Современные оптические терагерцевые системы, основанные на линзах и зеркалах без эндоскопов, а также эффективных оптических волноводов, обладают низким пространственным разрешением. Это резко ограничивает возможные применения терагерцовых технологий в биомедицине. К тому же, широкие сигнатуры веществ в биологических тканях вносят сложности в решение задачи об определении отдельных соединений с помощью спектроскопии данного диапазона [16].

Особенности терагерцового (ТГц) диапазона:

1. Твердые тела, жидкости, различные водные растворы, смеси, а также биологические ткани и химические соединения в разной агрегации – для этих сред характерные признаки и особенности оказываются в терагерцовом диапазоне.
2. Характерные признаки перечисленных выше сред используются в качестве селективной диагностики, что делает терагерцовую спектроскопию существенно отличной от широко используемых сейчас методов, в которых используется локальное значение усредненной характеристики для вещества в качестве диагностики. Для рентгена и ультразвука этой характеристикой является плотность, для магниторезонансной томографии – концентрация спинов и т.п.
3. В отличие от инфракрасного или видимого излучения, терагерцовый диапазон имеет ощутимо меньшее Релеевское рассеяние, и по сравнению с характеристиками первых, именно в терагерцовом диапазоне меньшими коэффициентами поглощения обладает большое число сред. Помимо этого, в пространственном разрешении, которое определяется критерием Аббе, терагерцовое излучение имеет преимущество над микроволновым излучением.
4. Важность относительно различных применений в самых разных областях определяют спектральные свойства терагерцовой спектроскопии. К этим областям относятся области безопасности, фармацевтике, различных биомедицинских технологий, в том числе и нанотехнологиях, микроэлектронике и наноэлектронике, астрономии, космической связи, а также области контроля продуктов питания, мониторинга климата и т.д.
5. Неинвазивность терагерцового излучения, что означает, что вредные для биологических объектов свойства отсутствуют у данного излучения [17].

Области применения терагерцевого излучения:

- 1) Исследование материалов,
- 2) Неразрушающий контроль,
- 3) Фармацевтическая промышленность,
- 4) Медицинская техника,
- 5) Производство полупроводников,
- 6) Средства обеспечения безопасности.

На рисунке 1 представлена схема системы генерации и детектирования терагерцевого излучения, которая построена на принципе накачки и зондирования. Этот принцип основан на расщеплении пучка фемтосекундного лазера на две части, что является достаточно распространенным способом работы импульсных систем. Одна часть разделенного пучка – это пучок накачки, который используется для генерации импульса, а вторая – пучок зондирования. Последний реализует временное стробирование и сканирование. Для получения профиля терагерцевого импульса происходит стробирование детектора с помощью линии задержки. А затем, с помощью преобразований Фурье в частотное, или по-другому спектральное, представление преобразуется временной профиль данного импульса.

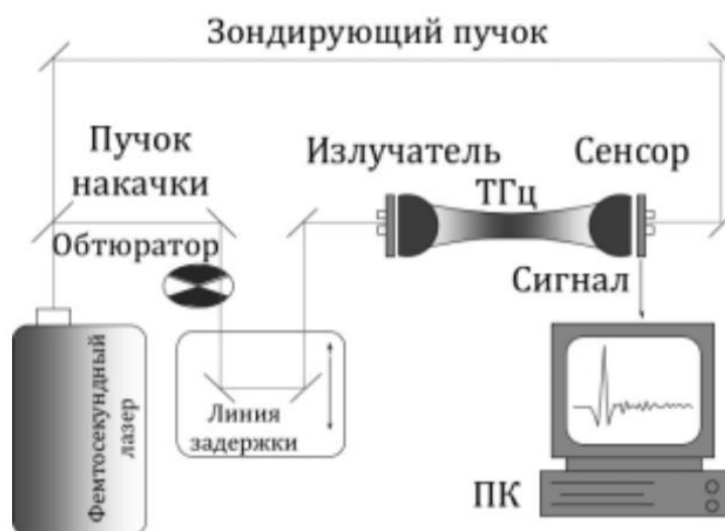


Рисунок 1. Импульсная установка для генерации и детектирования ТГц

На рисунке 2 представлен эскиз фотопроводящей антенны, а также показано использование такой антенны для генерации ТГц импульсов. Фотопроводящая антенна представляет собой, пожалуй, самые часто используемые узлы для генерации и детектирования терагерцовых волн. Она генерирует и регистрирует импульсы ТГц диапазона с помощью носителей заряда, которые имеют непродолжительное время жизни и индуцируются сверхкороткими лазерными импульсами. Само устройство фотопроводящей антенны представляет собой два металлических электрода с зазором между ними, которые нанесены на полупроводниковую, и являющуюся полуизолирующей, подложку. При генерации ТГц импульса, электрическое напряжение подается на электроды, и энергия электричества запасается между электродами, в области зазора, поскольку подложка полуизолирующая. Являясь быстродействующими переключателями, замыкающими электрический контур, сверхкороткие лазерные импульсы способствуют генерации ТГц импульса в результате ускоренного движения носителей в полупроводнике.

Как и в качестве излучателя, аналогично фотопроводящая антенна применяется в качестве ТГц детектора. Однако, есть отличие и оно является существенным. При использовании фотопроводящей антенны в качестве детектора, её электроды подключаются к датчику тока, а не к источнику питания. Электрическое поле между электродами фотопроводящей антенны в установке для детектирования и генерации терагерцовых волн, представленной на рисунке 1, может быть изменено регулированием времени задержки между ТГц импульсом и оптическим зондирующим импульсом с помощью стробирующего оптического импульса в любой заданный момент времени [18].

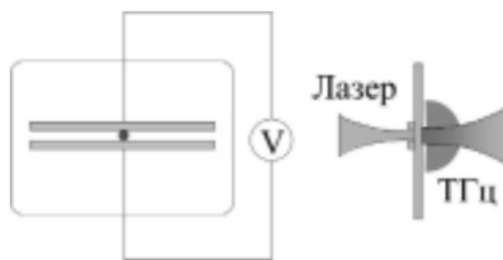


Рисунок 2. Фотопроводящая антенна и диаграмма направленности ТГц излучения фотопроводящей антенны

1.4 Метод главных компонент

Для анализа результатов, полученных с помощью ТГц спектроскопии, применяют разные методы. Одним из таких является метод главных компонент.

Метод главных компонент используется для уменьшения размерности данных при условии потери минимального количества информации. Данный метод имеет достаточно простую и логичную конструкцию, что выделяет его из всех методов, которые позволяют обобщать значения простых признаков, при этом при его применении становится понятной общая идея факторного анализа [19, 20].

Метод главных компонент применяется к данным в виде таблицы, то есть к матрице. Принято называть строки такой матрицы образцами, а столбцы переменными. Сама цель такого метода – это извлечение из большого количества данных качественно важную информацию, но при различных постановках задачи эта информация может отличаться. Оставшаяся неинформативная часть называется шумом. Шум практически всегда присутствует в данных эксперимента, его природа может быть различной, поэтому бессистемный отброс данных и оставление лишь нескольких, на

первый взгляд, характерных точек данных может привести к утере большого количества информации из полученного набора.

Используя геометрическую интерпретацию, можно проиллюстрировать действие метода главных компонент. Для простоты возьмем две переменные и изобразим эти данные на плоскости. Получим координатную плоскость с изображенными на ней точками данных. Если провести через эти точки прямую вдоль максимального изменения данных, мы получим первую главную компоненту – PC1 (от названия на английском языке Principal Component Analysis, PCA). Аналогично получаем вторую главную компоненту PC2. Далее, проводя анализ данных в уже новых координатах, можно уменьшить размерность данных путем отбрасывания тех главных компонент, которые дают минимальный и неощутимый вклад в описание данных – то есть являются шумом при определенной точности. В двумерном случае такие действия могут быть излишними, хотя зачастую полезными, однако в случаях, когда данные находятся в 50, 100 и более мерном пространстве, без уменьшения размерности выделение полезной информации из данных становится практически невозможным [21].

Таким образом, метод главных компонент сводится к последовательному выделению первой главной компоненты с максимальной дисперсией, второй, которая имеет вторую по величине дисперсию, третьей и т.д. и последующим анализом вклада полученных компонент в описание набора данных.

2 Практическая часть

2.1 Оборудование для эксперимента

В практической части данной работы проводилась экспериментальная обработка образцов испарений с кожи с помощью метода терагерцевой спектроскопии. Для этого применялся спектрометр «Т-Срес» фирмы EKSPLA (рисунок 3), который позволяет получать данные, содержащие информацию о структуре и о спектроскопических характеристиках. Данный спектрометр позволяет сканировать различные образы, как в твердом, так и в жидком состоянии, но размером не больше 20*20 мм. При этом пространственное разрешение примерно 1мм.



Рисунок 3. Спектрометр «Т-Срес» фирмы EKSPLA

Опишем принцип работы данного спектрометра (рис.4). Для генерации и регистрации ТГц излучения используется фотопроводящая антенна, освещаемая очень короткими лазерными импульсами. Генерируются импульсы лазером накачки с выходной мощностью не более 100 мВт на длине волны 1050 ± 40 нм, с длительностью 10 – 150 фс и с частотой следования порядка 30 – 100 МГц.

Луч накачки делится на два пучка, попадая на диафрагменный делитель, обозначенный на рисунке 4 как BS1, коэффициент для этого деления связан соотношением 55:45. Зеркала M1 и M2 направляют луч через линию быстрой

задержки на излучатель, а линза L1 фокусирует луч накачки в зазор на фотопроводящей антенне.

Линия медленной задержки состоит из углового отражателя, который полый внутри, или призмы PR4 на шаговом двигателе, а также неподвижно закрепленной призмы PR3 или зеркал. На линию медленной задержки направляется второй пучок луча накачки. После этого луч направляется на антенну детектора зеркалом M3, а линза L2 фокусирует луч накачки в зазор на фотопроводящей антенне. Линия медленной задержки требуется только в некоторых случаях, когда необходимо высокое спектральное разрешение или же имеются очень толстые образцы.

Волновой фронт электрического поля ТГц излучения формирует сканирование линией быстрой задержки с частотой 10 Гц. Спектральное содержание ТГц излучения даёт взятое от волнового фронта преобразование Фурье, а спектр поглощения исследуемого вещества даёт сравнение спектров с и без образца на пути распространения ТГц излучения. Для получения лучшего отношения сигнал/шум усреднение может производиться по 1024 отсканированным кривым [25].

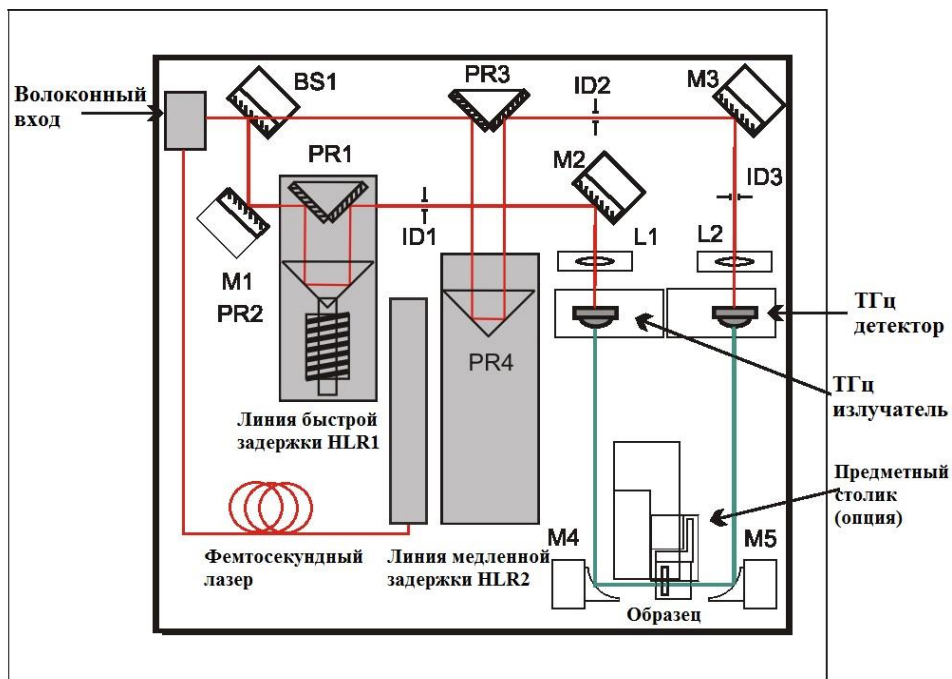


Рисунок 4. Оптическая схема спектрометра T-Spec

2.2 Методика эксперимента

Применялась следующая методика работы.

1. При работе с одним образцом аэрогеля, бралась пластина толщиной 5мм. Снимался референсный сигнал с воздуха и снимались данные с чистого образца по 4-м точкам (поскольку образец неоднородный). Затем образец размещался на предплечье на 5 минут и закреплялся бинтом, после чего с него вновь снимались данные. Так же с этого образца снимались данные после 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 минут закрепления на предплечье, так же по 4-м точкам.

Дополнительно снимались данные с образца после 40 минут по 24-м точкам и измерения повторялись через 78 часов для проверки деградации пробы.

2. При работе с отдельными образцами, так же брались пластины аэрогеля толщиной 5мм. Сначала проводилось снятие референсного сигнала с каждого образца, затем один образец размещался на предплечье на 5, другой на 10, и остальные соответственно на 15, 20, 25, 30, 35 и 40 минут. После этого вновь снимался сигнал с каждого образца.

Дополнительно снимались данные с образцов, закрепленных на предплечье на 5 и 40 минут по 40 точкам и измерения повторялись через 78 часов.

3. При работе с одним образцом ватного диска, снимался референсный сигнал с воздуха и снимались данные с чистого образца. Затем диск размещался на предплечье на 5 минут, после чего с него вновь снимались данные. Так же с этого образца снимались данные после 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 минут закрепления на предплечье.

2.3 Получение экспериментальных данных

В проведенном эксперименте получены экспериментальные данные по спектрам поглощения испарений с поверхности кожи человека. С использованием одного образца аэрогеля были сняты данные через каждые 5 минут нахождения на предплечье. Всего с данного образца было снято 8 измерений. Результат представлен на рисунке 5. При использовании отдельных образцов для различных значений времени получены результаты, представленные на рисунке 6.

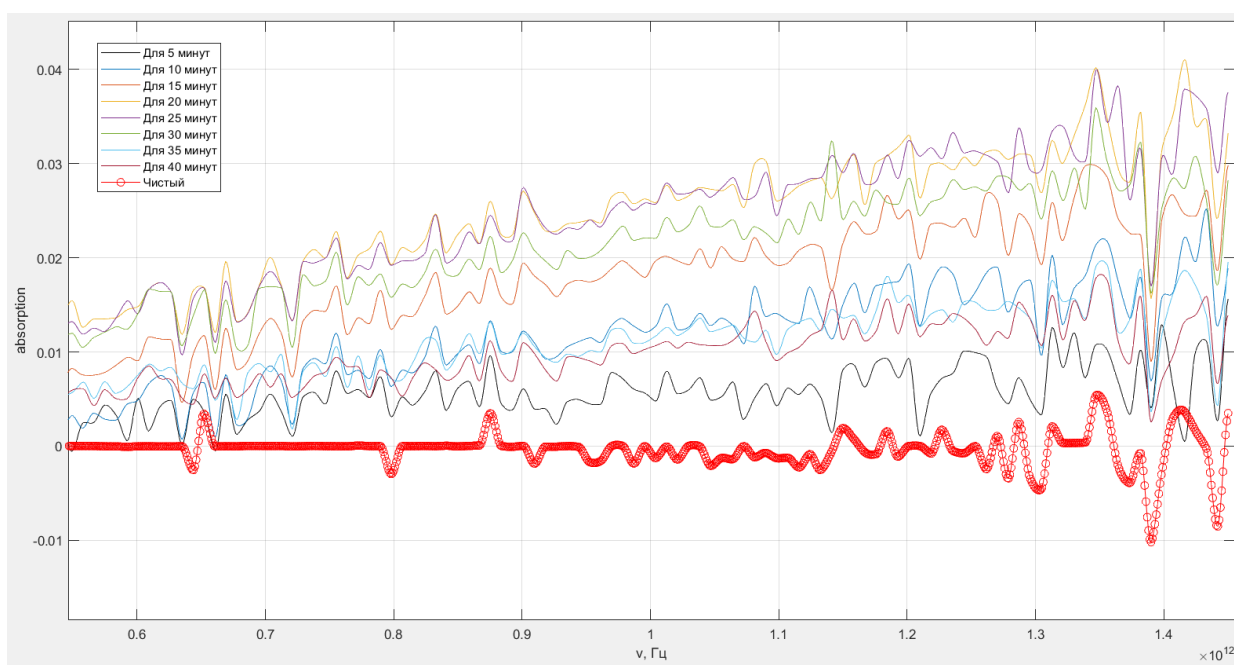


Рисунок 5. Спектры поглощения одного образца аэрогеля с испарениями с кожи при разном времени выдержки на предплечье

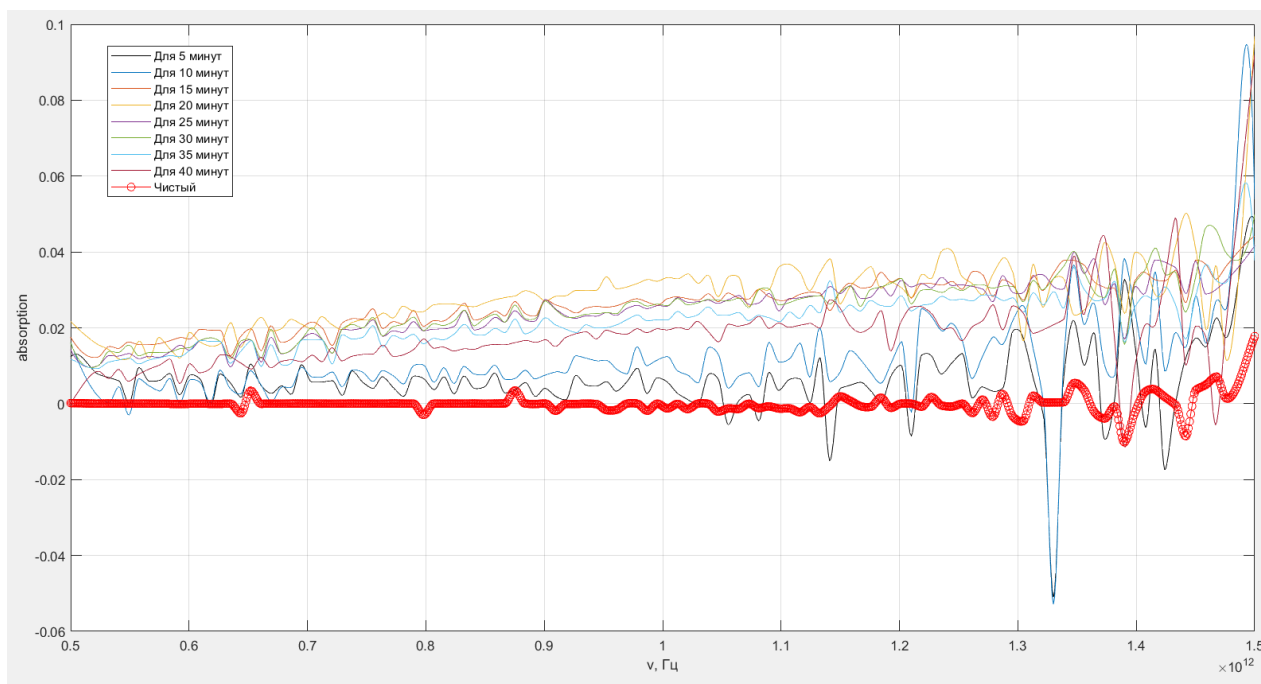


Рисунок 6. Спектры поглощения испарений с поверхности кожи, полученные при использовании различных образцов аэрогеля для каждого времени выдержки

Из данных графиков мы можем видеть, что в спектрах для разных значений времени выдержки на предплечье присутствуют отличия, причем и в случае использования различных образцов аэрогеля для разных времен, и в случае использования одного образца для всех времен выдержки. Из полученного результата можем убедиться в прозрачности аэрогеля для ТГц-излучения и предположить, что данный материал можно использовать для сбора кожных испарений.

Так же в области от 1,3 ТГц присутствует большое число помех, поэтому эта область в анализе не рассматривается.

После повторного снятия данных с образцов через 78 часов, получены следующие графики (рисунки 7 и 8).

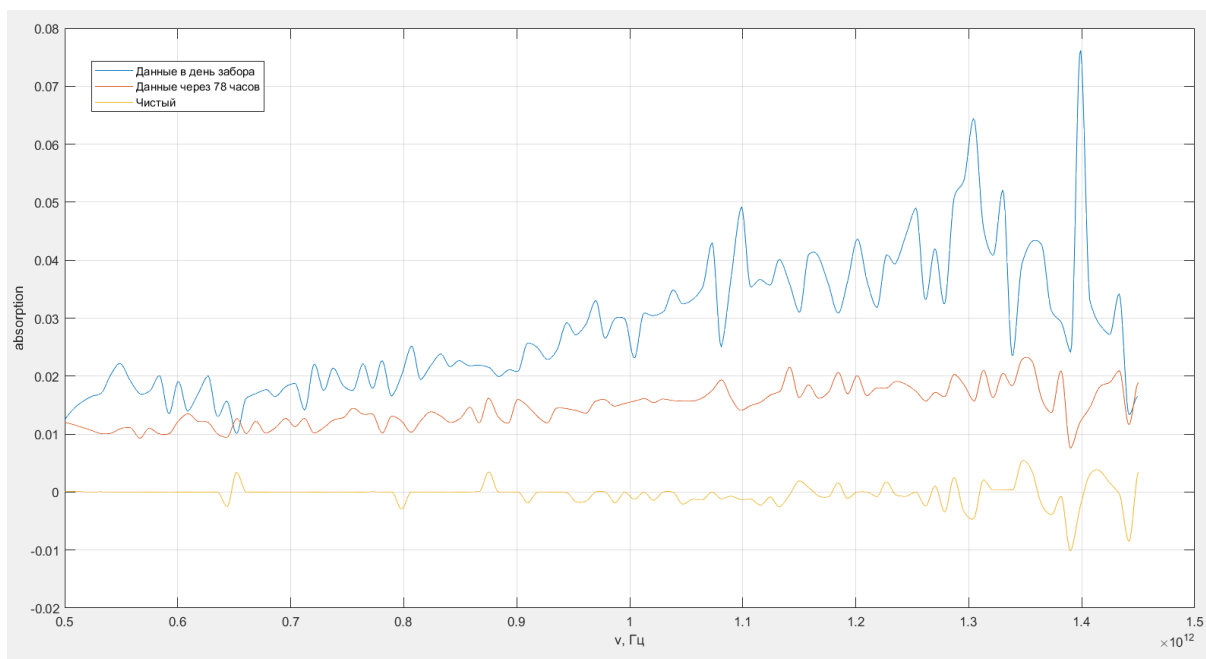


Рисунок 7. Спектры поглощения испарений с поверхности кожи в образце, выдержанном на предплечье 40 минут, в день снятия пробы и через 78 часов в сравнении с чистым образцом

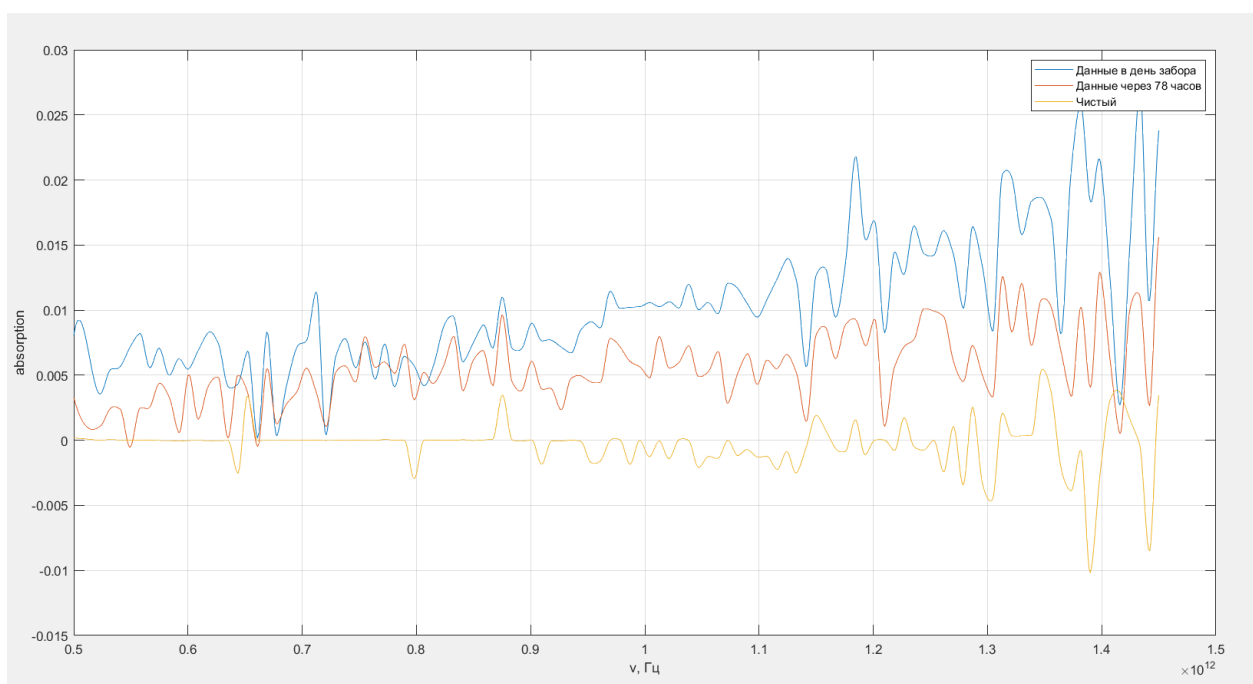


Рисунок 8. Спектры поглощения испарений с поверхности кожи в образце, выдержанном на предплечье 5 минут, в день снятия пробы и через 78 часов в сравнении с чистым образцом

Из данных графиков мы можем сделать вывод о том, что за 78 часов проба деградирует, однако её спектр по-прежнему явно отличается от спектра чистого образца, поэтому вполне возможно использование пробы спустя это время.

При работе с ватными дисками были получены спектры поглощения испарений с кожи при времени выдержки от 5 до 40 минут. Из графика (рисунок 9) можно видеть, что он аналогичен подобным графикам для аэрогеля, однако на ватных дисках наблюдается сильный разброс в спектрах с частичным перекрытием, что может говорить о том, что ватные диски справляются с задачей хуже и могут не дать однозначной картины при анализе проб.

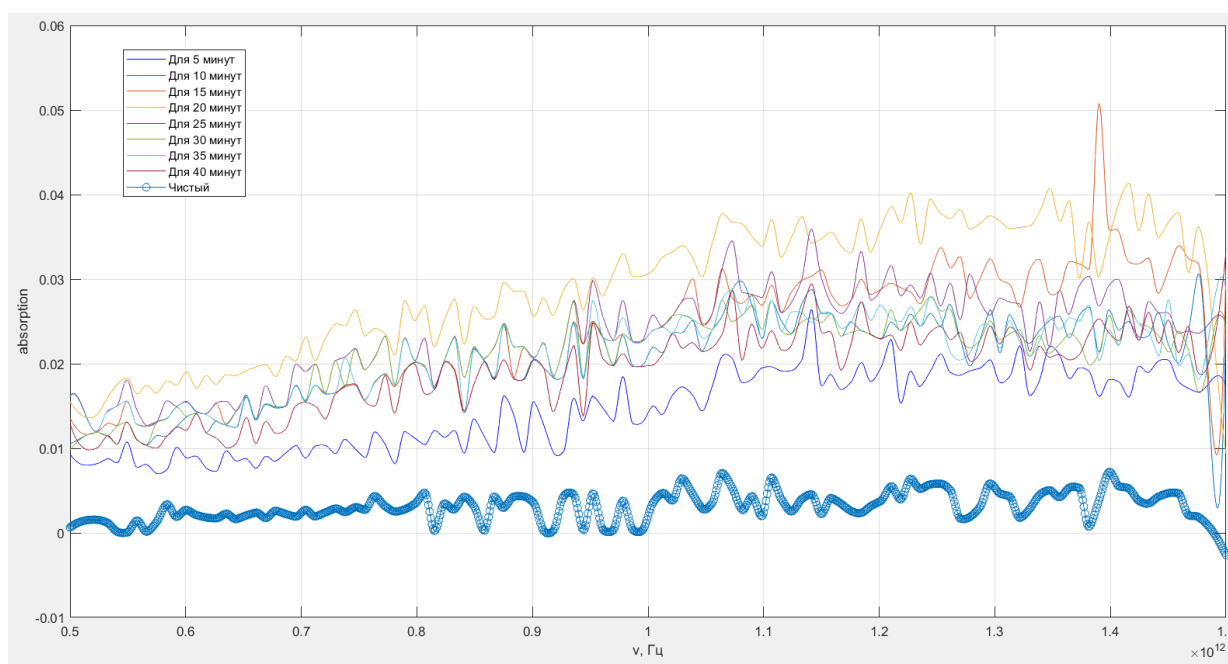


Рисунок 9. Спектры поглощения одного образца ватного диска с испарениями с кожи при разном времени выдержки на предплечье

2.4 Анализ данных

Полученные из эксперимента спектры являются сложными многокомпонентными спектрами смеси различных веществ, поэтому для анализа отличий в спектрах был применен метод главных компонент. С помощью этого метода построены графические представления данных в координатных осях различных главных компонент с целью анализа полученных данных.

Для начала рассмотрим аэрогель. На рисунке 10 представлены данные спектров аэрогеля для чистого образца и образцов, выдержанных на предплечье 5 минут и 40 минут. Синим цветом на рисунке указан чистый образец, зеленым и красным цветом соответственно образцы для 5 и 40 минут выдержки. Мы видим, что точки образуют три облака данных без перекрытий, что говорит нам о том, что данные разных групп явно отличаются друг от друга.

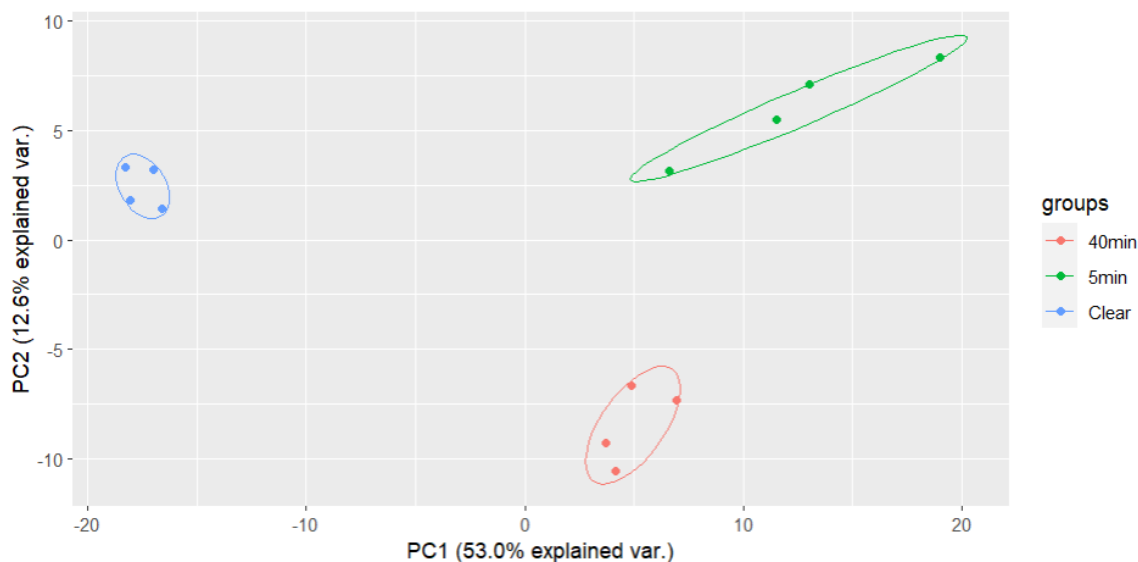


Рисунок 10 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 5 минут и 40 минут, в координатах первой и второй главных компонент

При рассмотрении тех же спектров аэрогеля, но в координатах первой и какой-нибудь ещё главных компонент, например, первой и четвертой (рисунок 11), можно заметить, что облака точек, соответствующие образцам, выдержанным на предплечье 5 и 40 минут, частично перекрывают друг друга, что говорит о том, что данные этих спектров отличаются друг от друга не сильно. Точки же, соответствующие чистому образцу, четко разделяются с остальными облаками точек, что говорит о явных отличиях данных чистого образца и образцов, выдержанных 5 и 40 минут на предплечье.

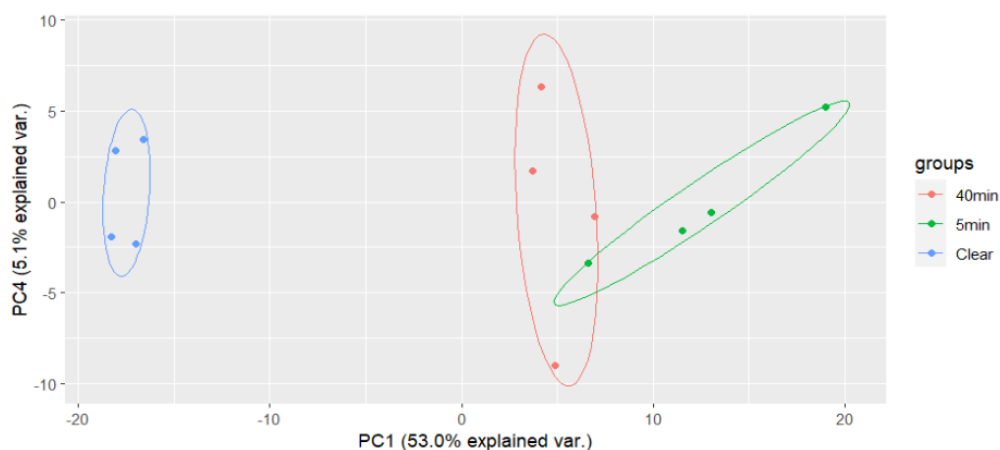


Рисунок 11 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 5 минут и 40 минут, в координатах первой и четвертой главных компонент

Если же рассмотреть графики в координатах других компонент, исключая первую, например, третьей и четвертой (рисунок 12), то на них взаимное расположение точек данных будет иное. Точки расположены в одной и той же области. Это говорит нам о том, что эти компоненты не содержат в себе признаки, качественно отличающие данные этих групп друг от друга. Соответственно, подавляющая часть качественных отличий рассмотренных групп содержится в первой главной компоненте.

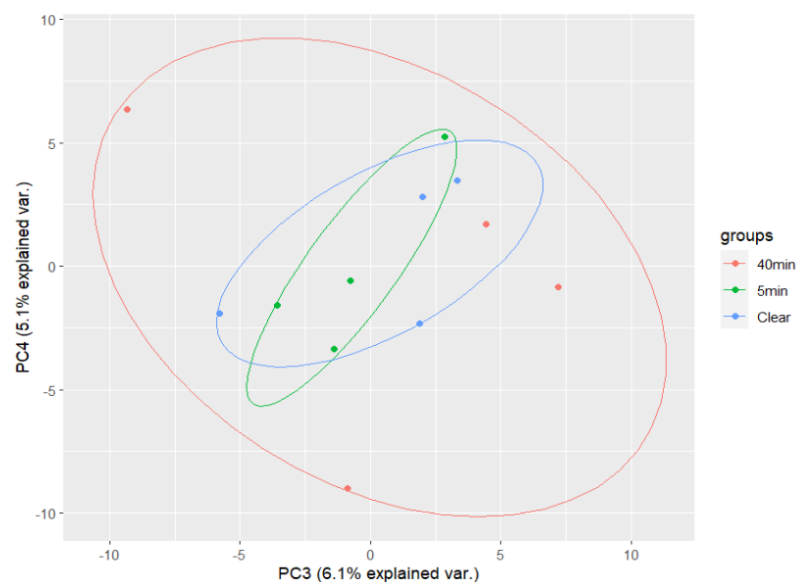


Рисунок 12 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 5 минут и 40 минут, в координатах третьей и четвертой главных компонент

Рассмотрим так же взаимное расположение данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 10 и 40 минут, в координатах различных главных компонент (рисунки 13, 14, 15).

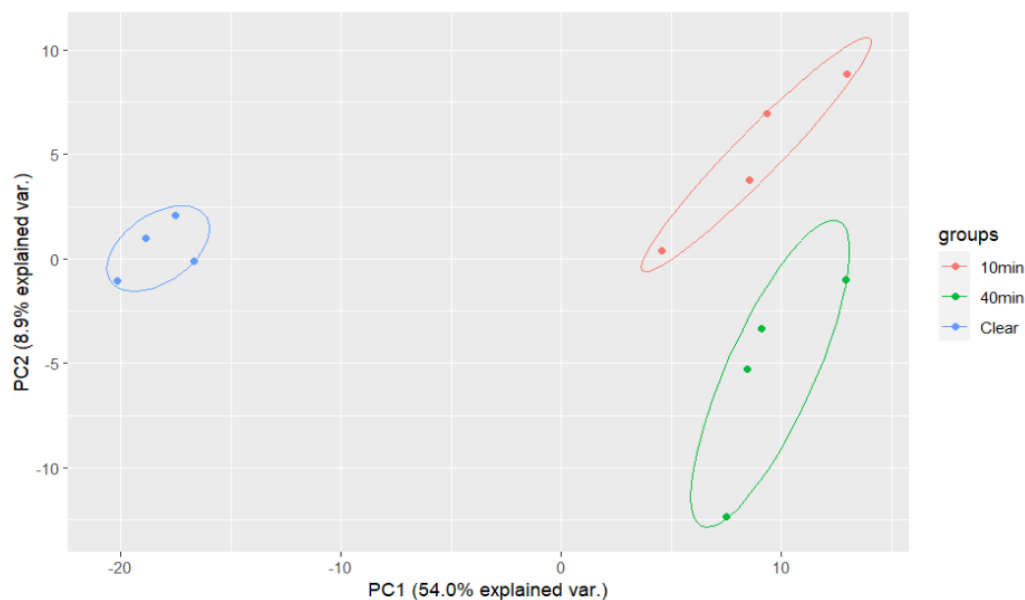


Рисунок 13 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 10 минут и 40 минут, в координатах первой и второй главных компонент

При рассмотрении упомянутых выше спектров в координатах первой и второй главных компонент (рисунок 13) видно, что данные разделяются на три группы, однако облака точек, соответствующие данным с образцов, выдержанным 10 и 40 минут на предплечье находятся достаточно близко, хотя и не перекрывают друг друга. Рассматривая же эти данные в координатах первой и ещё какой-нибудь главной компоненты, например, четвертой (рисунок 14) уже видно явное перекрытие областей для данных с образцов, которые прикладывались к предплечью.

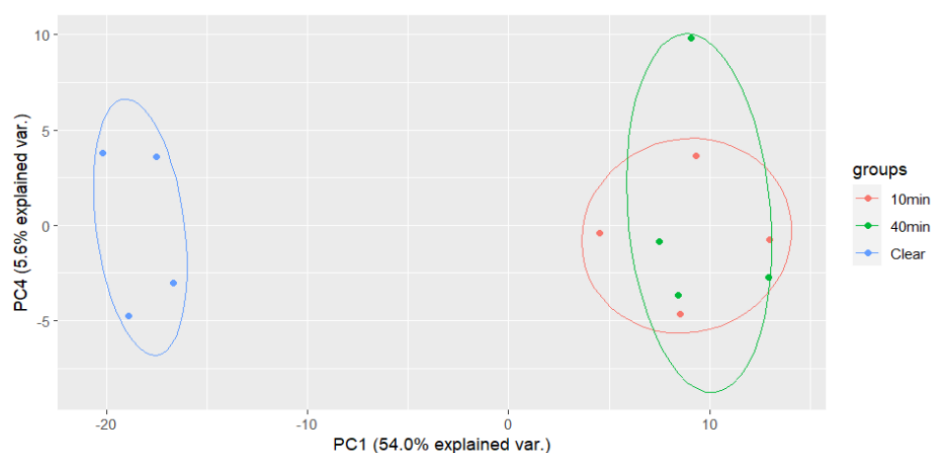


Рисунок 14 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 10 минут и 40 минут, в координатах первой и четвертой главных компонент

В координатах же других главных компонент, не включающих первую, наблюдается наложение областей всех рассматриваемых спектров друг на друга. Пример представлен на рисунке 15 в координатах третьей и четвертой главной компоненты. Данная картина говорит о том, что в рассматриваемых главных компонентах содержится мало или не содержится совсем признаков качественных отличий групп друг от друга.

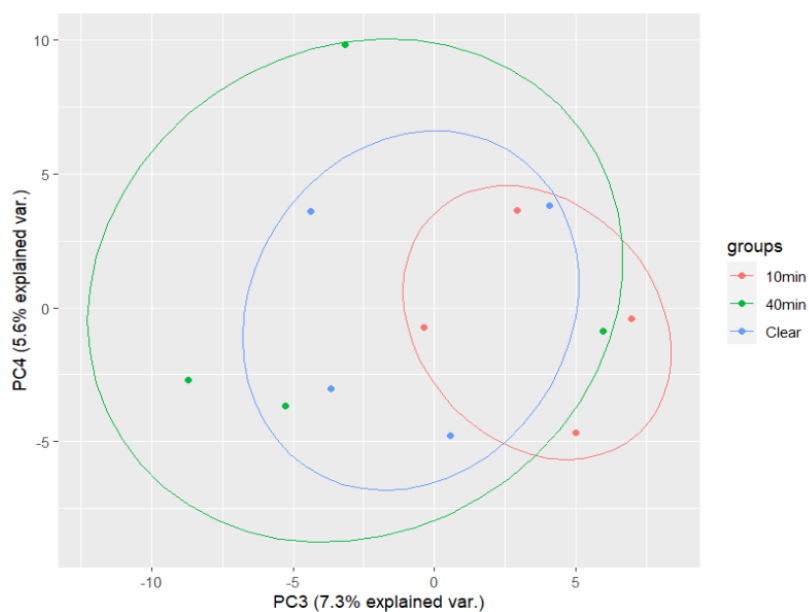


Рисунок 15 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 10 минут и 40 минут, в координатах третьей и четвертой главных компонент

Аналогичная двум предыдущим ситуация складывается и при рассмотрении в различных главных компонентах данных спектров для чистого образца аэрогеля и образцов, выдержанных на предплечье 25 и 40 минут. Рисунки 16 и 17 подтверждают, что данные чистого образца отличаются от данных образцов, соответствующих выдержки в 25 и 40 минут, в свою очередь последние на графиках находятся друг от друга не сильно далеко (рисунок 16) или же перекрывают друг друга (рисунок 17), что говорит о качественно незначительных отличиях. Что касается представления в координатах других главных компонент, исключая первую (рисунок 18), вновь наблюдается перекрытие областей всех групп, что указывает на незначительность или же отсутствие в рассматриваемых главных компонентах признаков, качественно отличающих группы друг от друга.

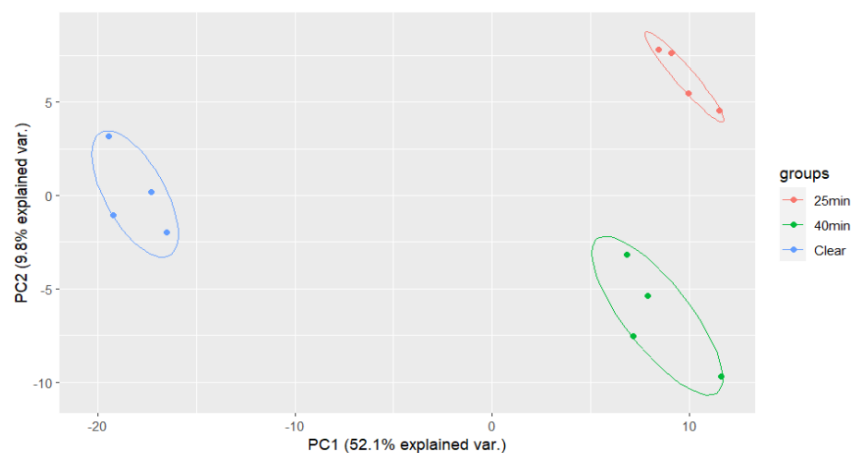


Рисунок 16 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 25 минут и 40 минут, в координатах первой и второй главных компонент

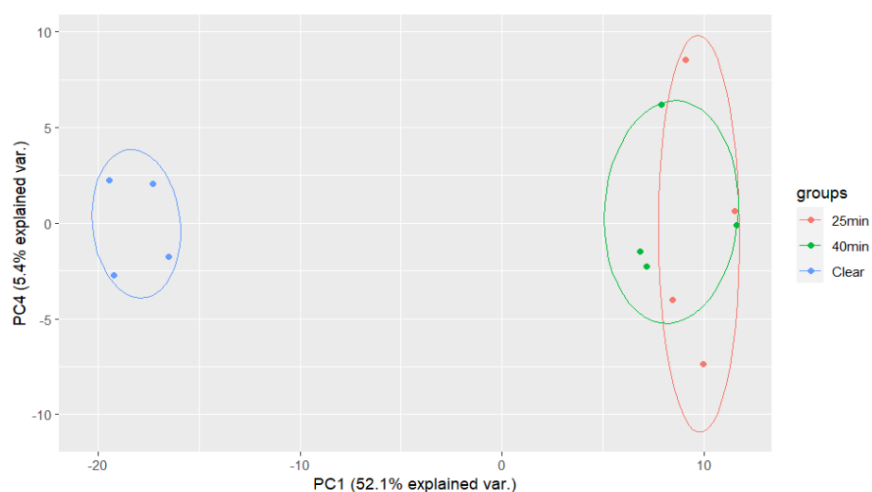


Рисунок 17 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 25 минут и 40 минут, в координатах первой и четвертой главных компонент

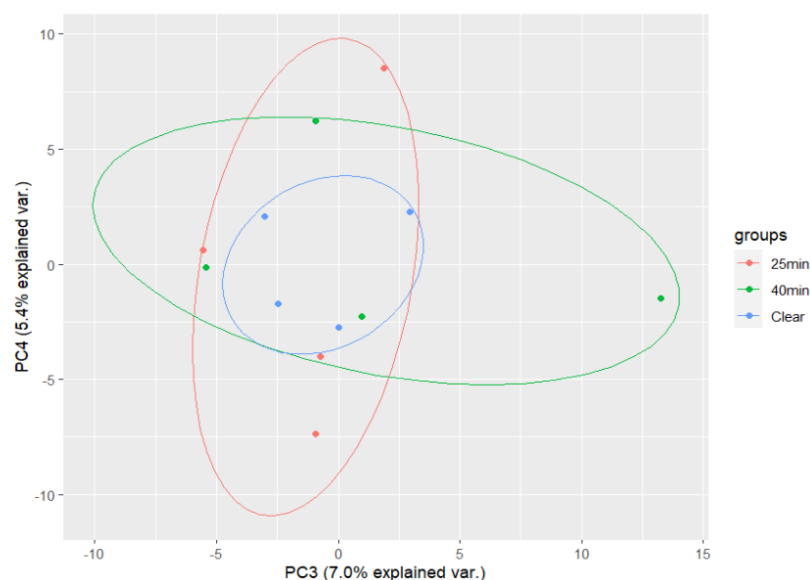


Рисунок 18 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 25 минут и 40 минут, в координатах третьей и четвертой главных компонент

Теперь обратимся к рассмотрению данных спектров ватных дисков. На рисунке 19 представлены данные чистого спектра и спектров после выдержки на предплечье в течении 5 и 40 минут в координатах первой и второй главных компонент. Из этого рисунка видно, что точки, соответствующие определенным спектрам, находятся достаточно близко друг к другу, но несмотря на это можно проследить разделение данных различных спектров.

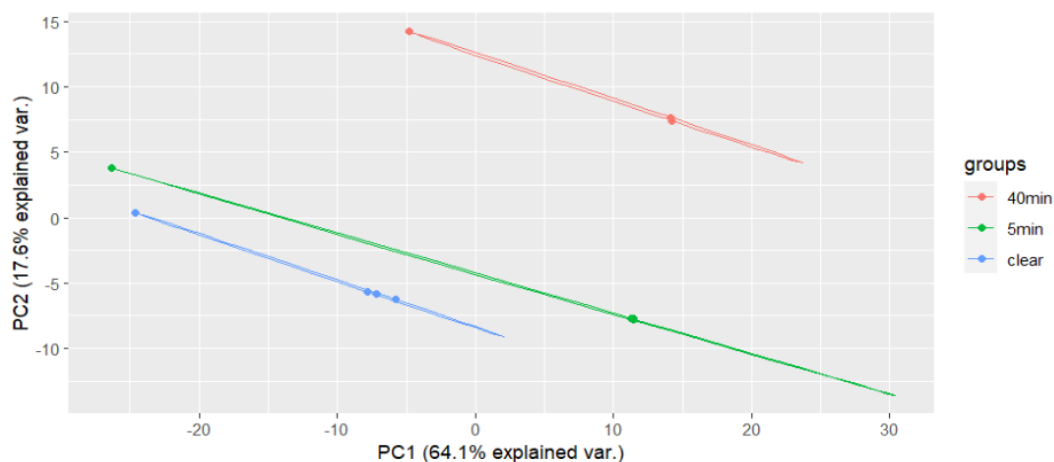


Рисунок 19 – Представление данных спектров ватных дисков, соответствующих чистому спектру и спектрам после выдержки на предплечье в течении 5 минут и 40 минут, в координатах первой и второй главных компонент

На рисунке 20 представлены те же данные, но в координатах других главных компонент. На графике в координатах второй и третьей главных компонент наблюдается разделение на группы, хоть и близко расположенные, а на графике в координатах первой и четвертой главных компонент видно наложение одной группы на другую, что может говорить об отсутствии в четвертой главной компоненте признаков, качественно отличающих данные спектры.

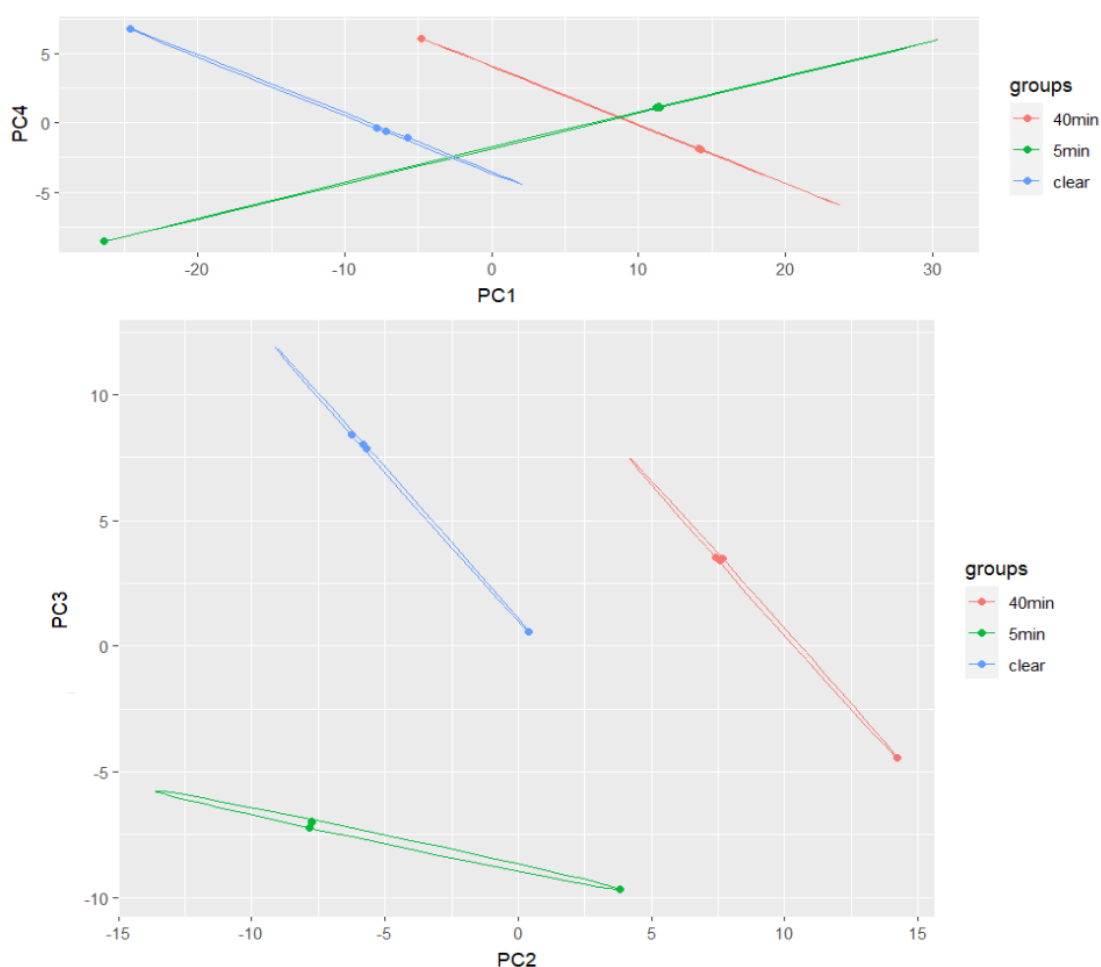


Рисунок 20 – Представление данных спектров ватных дисков, соответствующих чистому спектру и спектрам после выдержки на предплечье в течении 5 минут и 40 минут, в координатах первой и четвертой, и второй и третьей главных компонент

Для данных чистого спектра и спектров после выдержки образца ватного диска на предплечье в течении 10 и 40 минут наблюдается аналогичная картина (рисунки 21 и 22). Соответствующие данные спектров находятся

близко друг к другу, а на рисунке 22 наблюдается так же перекрытие областей рассматриваемых групп друг другом, что вновь может говорить об отсутствии в четвертой главной компоненте признаков качественного отличия рассматриваемых спектров.

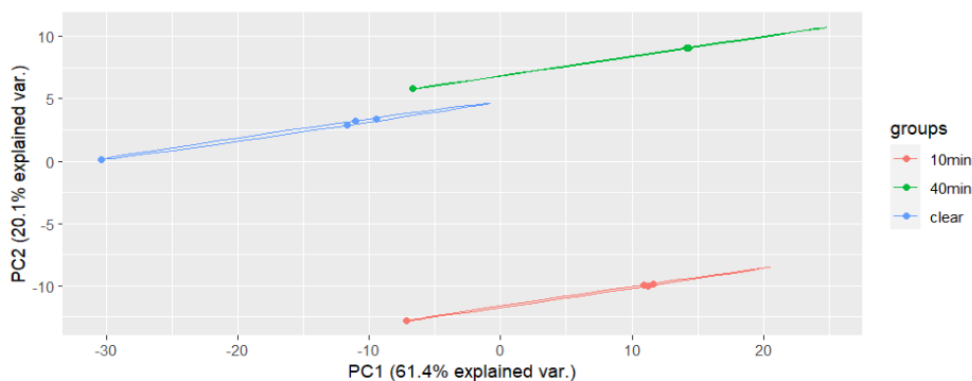


Рисунок 21 – Представление данных спектров ватных дисков, соответствующих чистому спектру и спектрам после выдержки на предплечье в течении 10 минут и 40 минут, в координатах первой и второй главных компонент

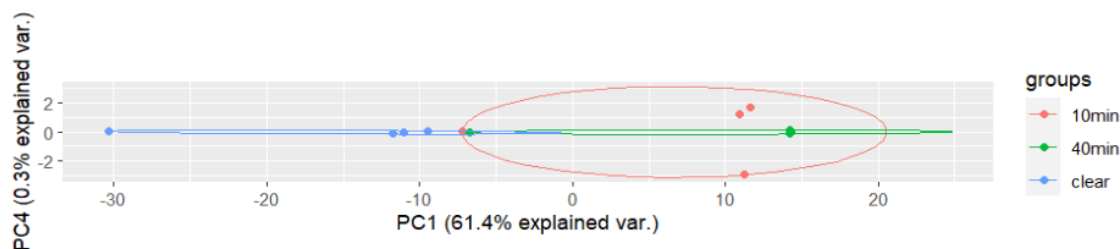


Рисунок 22 – Представление данных спектров ватных дисков, соответствующих чистому спектру и спектрам после выдержки на предплечье в течении 10 минут и 40 минут, в координатах первой и четвертой главных компонент

Для данных чистого спектра и спектров, выдержанных на предплечье 25 и 40 минут на рисунках 23 и 24 наблюдается аналогичная предыдущим двум ситуациям картина.

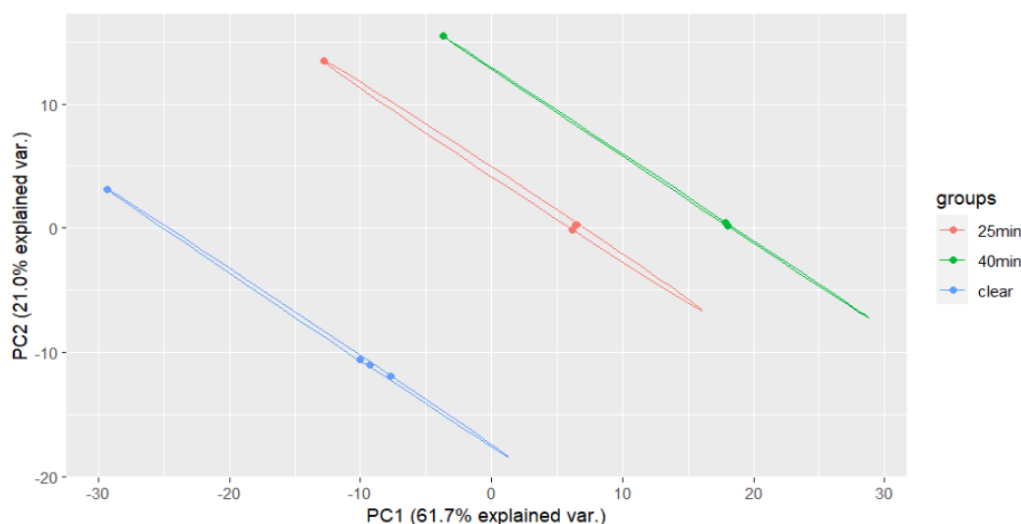


Рисунок 23 – Представление данных спектров ватных дисков, соответствующих чистому спектру и спектрам после выдержки на предплечье в течении 25 минут и 40 минут, в координатах первой и второй главных компонент

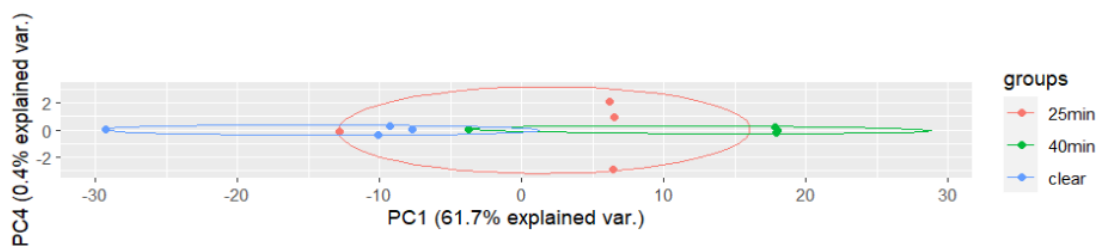


Рисунок 24 – Представление данных спектров ватных дисков, соответствующих чистому спектру и спектрам после выдержки на предплечье в течении 25 минут и 40 минут, в координатах первой и четвертой главных компонент

Обобщая всё вышесказанное, можно сделать вывод о том, что пробы аэрогеля содержат в себе данные о кожных испарениях и могут применяться для дальнейшего анализа, причем достаточное время выдержки образца на поверхности кожи 5-10 минут. Что касается ватных дисков – исходя из полученных результатов, данный материал накапливает в себе кожные испарения, и также может использоваться для поставленных задач, однако его использование требует специальных мер по хранению и дополнительных исследований.

Для анализа проб аэрогеля через 78 часов после снятия рассмотрим данные спектра в день снятия и через 78 часов для образца, выдержанного на предплечье 5 минут в сравнении с чистым образцом. На рисунке 25 можем видеть, что точки, соответствующие чистому спектру, чётко разделяются с точками, соответствующими спектрам, выдержанным на предплечье. При этом, можно видеть, что области, соответствующие спектрам в день снятия пробы и через 78 часов, находятся недалеко друг от друга или же вовсе накладываются друг на друга, что говорит о незначительных отличиях данных спектров.

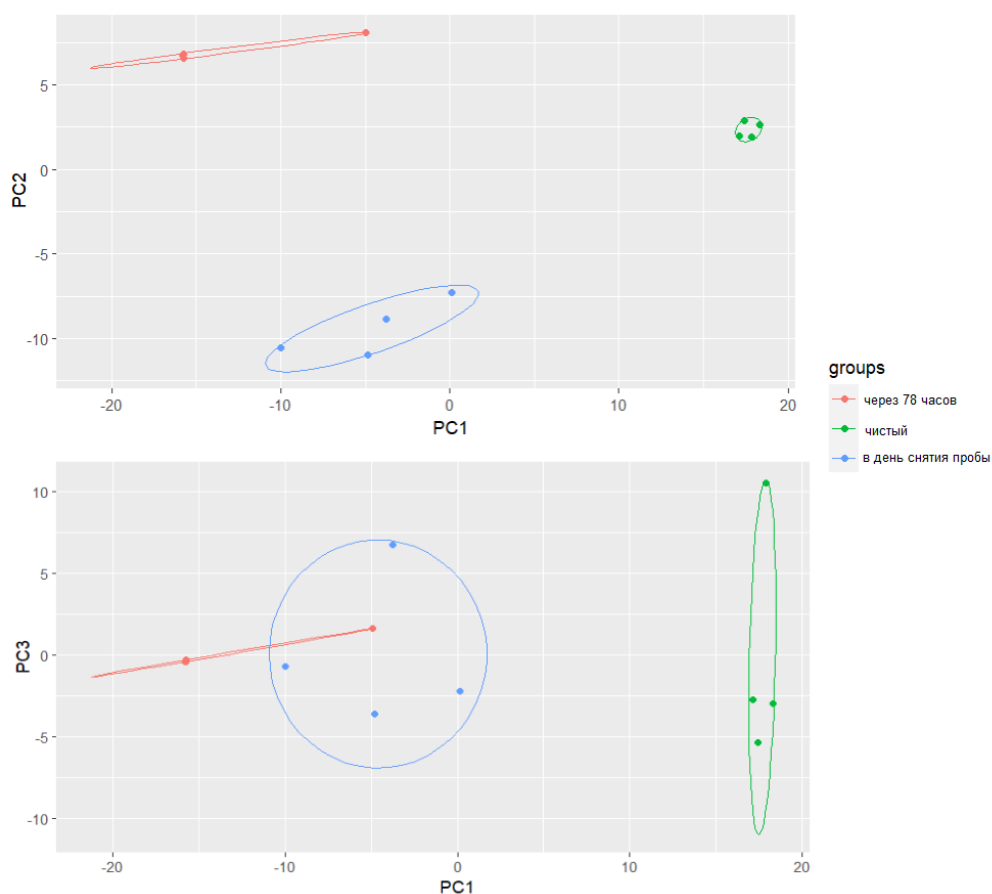


Рисунок 25 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому спектру, спектру в день снятия для образца, выдержанного 5 минут, и этого же образца через 78 часов в координатах первой и второй, а также первой и третьей главных компонент

На рисунке 26 представлены данные спектров аэрогеля, соответствующие чистому образцу и образцам, выдержанным на предплечье 40 минут. Здесь можно наблюдать картину, аналогичную предыдущему случаю. Можно говорить о том, что спектры в день снятия и через 78 часов отличаются друг от друга незначительно, при этом имея четкие отличия от чистого образца.

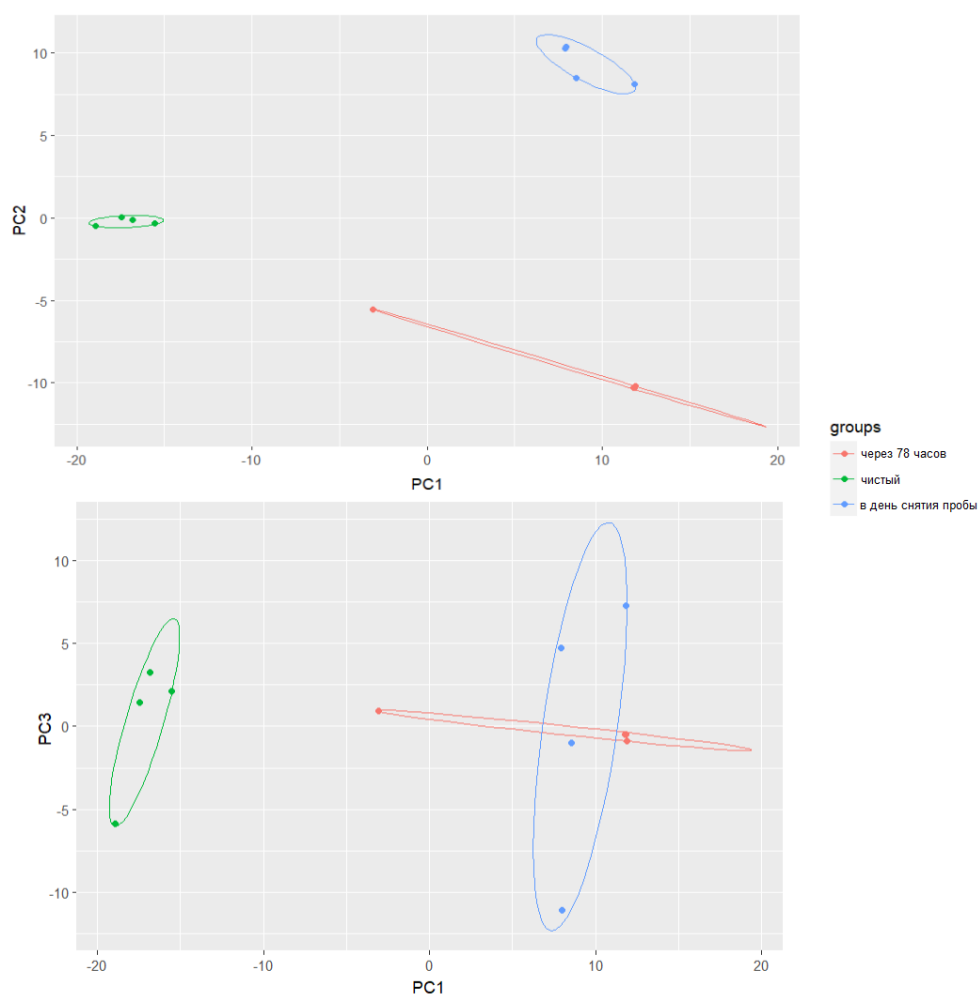


Рисунок 26 – Представление данных спектров аэрогеля, соответствующих чистому спектру, спектру в день снятия для образца, выдержанного 40 минут, и этого же образца через 78 часов в координатах первой и второй, а также первой и третьей главных компонент

Таким образом, можно говорить о том, что через 78 часов после снятия проба остается пригодной для дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании было рассмотрено применение терагерцевой лазерной спектроскопии в целях изучения испарений с поверхности кожи, с помощью образцов аэрогеля и ватных дисков получены спектры поглощения испарений с поверхности кожи.

В результате работы проверена методика отбора проб испарений с кожи, для этого были получены пробы кожных испарений с помощью образцов аэрогеля и ватных дисков и исследованы их спектры поглощений. Подтверждена гипотеза, что аэрогель и ватные диски являются прозрачными материалами для ТГц-излучения при его прохождении через образец.

С помощью метода главных компонент подтверждено, что исследуемые материалы содержат в себе данные о кожных испарениях, и в случае аэрогеля могут применяться для дальнейшего анализа, причем достаточное время выдержки на поверхности кожи составляет 5-10 минут. В случае же ватных дисков, они также могут использоваться для поставленных задач, однако их использование требует специальных мер по хранению и дополнительных исследований по используемым материалам и времени пригодности пробы для исследований.

Так же на основе сравнения данных спектров аэрогеля в день снятия и через 78 часов с данными чистого образца можно сделать вывод, что спустя это время проба остается пригодной для дальнейшего анализа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биомаркер / Википедия : свободная энциклопедия. – 2023. – URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Биомаркер> (дата обращения: 07.04.2023).
2. Возможности лазерной спектроскопии для мониторинга динамики изменения профиля летучих метаболитов в выдыхаемом воздухе / Ю. В. Кистенев, А. В. Шаповалов, А. В. Борисов, А. И. Князькова // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы [Электронный ресурс] : материалы XXII Международного симпозиума, 30 июня - 3 июля 2016 года, Томск : труды. Томск, 2016. С. А135-А141. URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000575427>
3. Степанов, Е. В. Лазерная оптомолекулярная медицинская диагностика / Е. В. Степанов, В. А. Миляев, Ю. Г. Селиванов // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – № 4. – С. 458–462.
4. Amann A., Al-Kateb H., Flynn C., Filipiak W., Khalid T, Osborne D, Ratcliffe N. M. Costello B de L. A review of the volatiles from the healthy human body // — №8. — 2014. — P. 014001 (29 pp.).
5. Изучение влияния различных образцов мыла, содержащих активные добавки, на функциональную активность апокриновых потовых желёз и химический состав пота человека : отчет о НИР / Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова МО РФ : рук. А.В. Самцов : испол. : Т. В. Домасёва, В. Н. Атаманчук, И. Э. Белоусова, Ю. Г. Горбунов [и др.]. – Санкт-Петербург, 2003. – 22 с.
6. Заседатель В. С. Исследование испарений с кожи с целью ранней диагностики заболеваний методами терагерцовой лазерной спектроскопии : дис. ... ст. преп. / В. С. Заседатель. – Томск, 2019. – 40 с.
7. Барсегянц Л. О. и Левченков Б. Д. Судебно-медицинская экспертиза выделений организма, с. 78, М., 1978; Калантаеская К. А. Морфология

- и физиология кожи человека, Киев, 1972; Куно Я. Перспирация у человека, пер. с англ., М., 1961; S t i i t t g e n G. Die normale und pathologische Physiologie der Haut, Jena, 1965.
8. Sultanov, F. and Mansurov, Z. 2015. About aerogels based on carbon nanomaterials. Chemical Bulletin of Kazakh National University. 76, 4 (Feb. 2015), 67-82. DOI:https://doi.org/https://doi.org/10.15328/chemb_2014_467-82.
 9. Позняк А.А. Аэрогели, их свойства и применения // 54-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР – 2018. – С. 198-201.
 10. Пять стихий: воздух Необычные свойства «голубого дыма» и других аэрогелей. — Текст : электронный // N + 1 : [сайт]. — URL: <https://nplus1.ru/material/2016/12/02/aerogel-and-its-characteristics> (дата обращения: 17.04.2023).
 11. Аэрогель. — Текст : электронный // Википедия : [сайт]. — URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Аэрогель> (дата обращения: 17.04.2023).
 12. Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля / Т. М. Петрова, Ю. Н. Пономарев, А. А. Солодов, А. М. Солодов, А. Ф. Данилюк. – DOI: 10.7868/S0370274X15010142 // Письма в ЖЭТФ – 2015. – Т.101, вып. 1. – С. 68-70.
 13. Васильева И.Л., Немова Д.В., Перспективы применения аэрогелей в строительстве// Alfabuild. 2018. №4(6). С. 135-145
 14. Кочнев З. С. Магнитно-перестраиваемый полосовой фильтр терагерцового излучения / З. С. Кочнев, Ю. В. Кистенев, А. В. Борисов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2022. Т. 65, № 10. С. 55-62.
 15. Степанов, Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха / Е.В. Степанов // Труды ИОФАН им. А. М. Прохорова. – 2005. – Т. 61. – С. 5–47.

16. ТГц спектроскопия испарений с поверхности кожи у пациентов с сахарным диабетом / А. И. Князькова, Ю. В. Кистенев, А. В. Борисов [и др.] // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы [Электронный ресурс] : материалы XXV Международного симпозиума, 30 июня - 5 июля 2019 года, Новосибирск : труды. Томск, 2019. С. А-21-А-25.
17. Царев М.В. Генерация и регистрация терагерцового излучения ультракороткими лазерными импульсами: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. – 75 с.
18. Ахманов А. С. Терагерцовая оптоэлектроника и ее применения / А. С. Ахманов, А. А. Ангелуц, А. В. Балакин, М. М. Назаров, И. А. Ожередов, Д. А. Сапожников, В. И. Соколов, Е. В. Хайдуков, А. П. Шкуринов, В. Я. Панченко. – Москва, 2015. – 785 с.
19. Метод главных компонент . — Текст : электронный // Википедия : [сайт]. — URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_главных_компонент (дата обращения: 25.04.2023).
20. Белов А.А., Баллод Б.А., Елизарова Н.Н. Теории вероятностей и математическая статистика: Учеб. / ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И.Ленина». – Иваново, 2006. – 360с. ISBN
21. Померанцев А.Л. Хемометрика в Excel: учебное пособие – Томск: Изво ТПУ, 2014. - 435 с.
22. Виноградов В.В., Виноградов А.В., Морозов М.И., Румянцева В.И., Румянцева В.И. Физико-химические методы исследования материалов – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 72 с.
23. Рамановская спектроскопия (комбинационного рассеяния). Основы, методы, применение. — Текст : электронный // CZL : Лабораторное оборудование : [сайт]. — URL: <https://www.czl.ru/tgroups/introduction-to-raman-spectroscopy/> (дата обращения: 16.05.2023).
24. Рамановская спектроскопия Углубленное изучение химических реакций. — Текст : электронный // METTLER TOLEDO Весы для

- лаборатории, производства и торговли : [сайт]. — URL: https://www.mt.com/ru/ru/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html (дата обращения: 16.05.2023).
25. Система для ТГц спектроскопии с разрешением по времени. Техническое описание и руководство пользователя // EXPLA – 2016. – 13 с.
26. Falamas, Alexandra & Cinta Pinzaru, Simona & Dehelean, Cristina & Krafft, Christoph & Popp, Juergen. (2010). Raman and FT-IR imaging of in-vivo damaged tissue induced by 7, 12-dimethylbenzanthracene (DMBA) in mouse models. ROMANIAN J. BIOPHYS. 20. 1-11.
27. Fujita, Katsumasa and Nicholas I Smith. “Label-free molecular imaging of living cells.” Molecules and cells 26 6 (2008): 530-5 .

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: Тюленина Яна Андреевна
Проверяющий: Нечаева Татьяна Сергеевна
Организация: Томский Государственный Университет
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <http://tsu.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 440
Начало загрузки: 08.06.2023 10:42:13
Длительность загрузки: 00:00:10
Имя исходного файла: ВКР_Тюленина.docx
Название документа: Исследование перспективных материалов для отбора и анализа испарений с кожи методами ТГц-спектроскопии
Размер текста: 55 кб
Тип документа: Выпускная квалификационная работа
Символов в тексте: 56154
Слов в тексте: 7008
Число предложений: 493

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 08.06.2023 10:42:24
Длительность проверки: 00:01:41
Корректировка от 08.06.2023 10:48:35
Комментарии: [Автосохраненная версия]
Поиск с учетом редактирования: да
Проверенные разделы: основная часть с. 1,3-41, содержание с. 2, библиография с. 42-45
Модули поиска: ИПС Адилет, Библиография, Сводная коллекция ЭБС, Интернет Плюс*, Сводная коллекция РГБ, Цитирование, Переводные заимствования (RuEn), Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu), Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика, Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте, Переводные заимствования по Интернету (EnRu), Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте, Переводные заимствования издательства Wiley, eLIBRARY.RU, СПС ГАРАНТ: аналитика, СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация, Медицина, Диссертации НББ, Коллекция НБУ, Перефразирования по eLIBRARY.RU, Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика, Перефразирования по Интернету, Перефразирования по Интернету (EN), Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте, Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте, Перефразирования по коллекции издательства Wiley, Патенты СССР, РФ, СНГ, СМИ России и СНГ, Шаблонные фразы, Модуль поиска "tsu", Кольцо вузов, Издательство Wiley, Переводные заимствования

СОВПАДЕНИЯ	САМОЦИТИРОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
11,41%	0%	11,55%	77,04%

Совпадения — фрагменты проверяемого текста, полностью или частично сходные с найденными источниками, за исключением фрагментов, которые система отнесла к цитированию или самоцитированию. Показатель «Совпадения» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к совпадениям, в общем объеме текста.

Самоцитирование — фрагменты проверяемого текста, совпадающие или почти совпадающие с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа. Показатель «Самоцитирования» — это доля фрагментов текста, отнесенных к самоцитированию, в общем объеме текста.

Цитирования — фрагменты проверяемого текста, которые не являются авторскими, но которые система отнесла к корректно оформленным. К цитированиям относятся также шаблонные фразы; библиография; фрагменты текста, найденные модулем поиска «СПС Гарант: нормативно-правовая документация». Показатель «Цитирования» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к цитированию, в общем объеме текста.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальный текст — фрагменты проверяемого текста, не обнаруженные ни в одном источнике и не отмеченные ни одним из модулей поиска. Показатель «Оригинальность» — это доля фрагментов проверяемого текста, отнесенных к оригинальному тексту, в общем объеме текста.

«Совпадения», «Цитирования», «Самоцитирования», «Оригинальность» являются отдельными показателями, отображаются в процентах и в сумме дают 100%, что соответствует полному тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые совпадения проверяемого документа с проиндексированными в системе источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности совпадений или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в тексте	Источник	Актуален на	Модуль поиска	Комментарии
[01]	10,42%	не указано	29 Сен 2022	Библиография	
[02]	2,78%	Терагерцовые спектры и изображения. http://elibrary.ru	10 Июн 2015	Перефразирования по eLIBRARY.RU	
[03]	2,58%	Аэрогель как использовать, аэрогель в строительстве, аэрогель к... http://mylsa.ru	08 Янв 2017	Перефразирования по Интернету	
[04]	2,39%	Одноклассники http://ok.ru	30 Янв 2017	Перефразирования по Интернету	
[05]	1,65%	К вопросу о доказательной значимости исследований пота при эк... http://elibrary.ru	29 Авг 2014	Перефразирования по eLIBRARY.RU	
[06]	1,65%	Аэрогель http://ru.wikipedia.org	29 Янв 2017	Перефразирования по Интернету	
[07]	1,47%	К ВОПРОСУ О ДИСТАНЦИОННОМ КОНТРОЛЕ ПОТОТДЕЛЕНИЯ. http://elibrary.ru	27 Окт 2019	Перефразирования по eLIBRARY.RU	
[08]	1,44%	не указано	29 Сен 2022	Шаблонные фразы	