

УДК 535.016

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СХЕМЫ КРЕЧМАНА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИЗКИХ  
КОНЦЕНТРАЦИЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ****Молькова Елена Александровна,**

Младший научный сотрудник

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

bronkos627@gmail.com

**Аннотация**

В работе были получены результаты воздействия водных растворов перекиси водорода с концентрациями  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  М на поверхность двойной пленки Au-AgI и  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  М на поверхность пленки Au-Ag. Продемонстрировано влияние используемых концентраций водного раствора перекиси водорода на условия возбуждения поверхностного плазмонного резонанса. Показано, что данная методика может быть применима для оценки малых концентраций перекиси водорода в водном растворе.

**Ключевые слова:** поверхностная электромагнитная волна, схема Кречмана, водный раствор перекиси водорода.

**USING THE KRETSCHMANN CONFIGURATION TO DETECT LOW  
CONCENTRATIONS OF HYDROGEN PEROXIDE IN SOLUTION****Molkova Elena Alexandrovna,**

Junior researcher

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

bronkos627@gmail.com

**ABSTRACT**

The results of the effect of aqueous solutions of hydrogen peroxide with concentrations of  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  M on the surface of the Au-AgI double film and  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  M on film Au-Ag were obtained. The effect of the concentrations of an aqueous solution of hydrogen peroxide used on the conditions of excitation of the surface plasmon resonance is demonstrated. It is shown that technique can be used to estimate small concentrations of hydrogen peroxide in an aqueous solution.

**Keywords:** surface electromagnetic wave, Kretschmann configuration, aqueous solution of hydrogen peroxide.

## Введение

Перекись водорода ( $H_2O_2$ ) является ключевым окислительно-восстановительным промежуточным продуктом, образующимся в клетках. Несмотря на то, что  $H_2O_2$  очень простая молекула, она играет ключевую роль в клеточной сигнализации [1]. В отличие от чрезвычайно короткоживущего супероксида, перекись водорода может существовать до нескольких секунд в водных растворах, подвергается разложению и все анализы должны выполняться достаточно быстро после отбора проб. При этом скорость разложения пероксида водорода зависит еще и от наличия примесей в растворе. Среди существующих методов измерений жидких сред, основанных на различных физических принципах, для измерения растворов пероксида водорода применяются различные оптические, масс-спектрометрические методы, атомной адсорбции, атомной флуоресценции, хемилюминисценции и др [2].

Для измерения растворов  $H_2O_2$  сверхмалой концентрации мы использовали методику возбуждения поверхностной плазмонной волны на границе раздела Au-AgI-водный раствор  $H_2O_2$  и Au-Ag-водный раствор  $H_2O_2$ . Применяемая нами методика является достаточно простой в реализации и не требует специальной пробоподготовки. При использовании спектроскопии поверхностных электромагнитных волн особенно удобно исследовать водные растворы в узком приповерхностном слое на границе раздела металл-диэлектрическая среда.

В эксперименте точность измерения угла возбуждения может ограничиваться углом расхождения возбуждающего поверхностную волну лазерного пучка. Чувствительность методики, основанной на возбуждении плазмонной электронной волны в геометрии Кретчмана, составляет величину примерно  $10^{-3}$  RIU (единиц показателя преломления) [3]. При исследовании свойств жидкости даже при разрешающей способности  $10^{-3}$  RIU можно получить большую чувствительность за счёт того, что поле поверхностной электромагнитной волны будет распространяться в области формирования переходного двойного электрического слоя [4]. Известно, что наиболее эффективными металлами для возбуждения плазмонной электронной волны являются золото и серебро. Золото обладает химической инертностью ко многим водным растворам, в сравнении с серебром имеющим небольшую химическую активность в водных средах [5]. В связи с этим, мы выбрали эти материалы для пленок с целью исследования возможности детектирования веществ в сильно разбавленных растворах.

## Материалы и методы исследования

Методика основана на регистрации изменения сигнала во времени. Скорость изменения сигнала зависит от состава раствора и концентрации растворенных веществ. Эта зависимость может быть использована для оценки малых концентраций вещества. Нами было показано, что использование этой методики позволяет видеть отличия в концентрациях вплоть до  $10^{-10}$  М. Показателем таких изменений является тангенс угла наклона прямой, аппроксимирующей эту зависимость.

Измерения производились на экспериментальной установке, которая включает в себя оптическую систему для возбуждения плазмонного резонанса, призму с нанесенным слоем Au-Ag или Au-AgI, кюветы для раствора и устройство сбора и обработки данных.

Коллимированный р-поляризованный пучок лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм проецируется на чувствительный слой призмы. Отраженный свет попадает в фотоприемник, сигнал с которого вводится для обработки в компьютер. Угол возбуждения поверхностной плазмонной волны соответствует  $53.4^\circ$ . Чувствительный слой наносился на поверхность стекла при помощи магнетронного напыления. Сканирование проводилось в диапазоне углов от  $51^\circ$  до  $59^\circ$ , при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Частота сканирования составляла во всех случаях 1 скан в 8 мин с перерывами между сканами 8 мин в первые 3 часа и 20 мин в

последующие. Шаг углового смещения столика составлял  $0.00125^\circ$ , объем кюветы  $10\text{см}^3$ . Вид измерительной установки показан на рис.1.

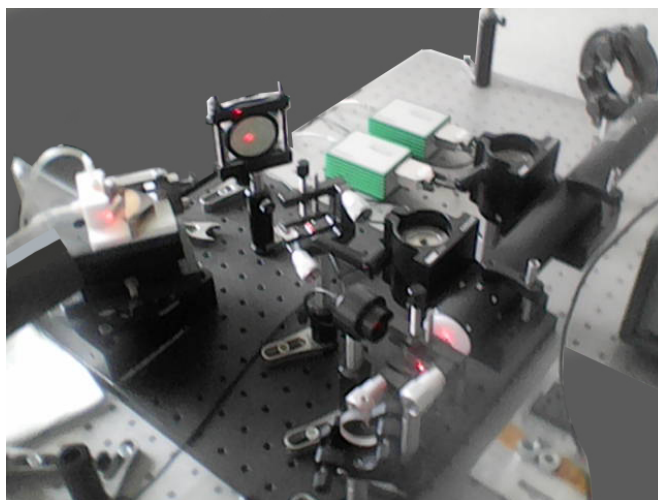


Рис.1. Вид измерительной установки для возбуждения поверхностной электромагнитной волны.

#### Результаты и их обсуждение

В первом случае измерения проводились на двухслойной пленке Au-AgI. Золотая пленка была покрыта слоем AgI толщиной около 40 нм. Такое покрытие было выбрано в предположении, что AgI будет сильнее взаимодействовать с растворенным  $\text{H}_2\text{O}_2$  и позволит нам увидеть более низкие концентрации вещества. Однако, из рис.2. видно, что водные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрациями  $10^{-8}\text{ М}$ ,  $10^{-6}\text{ М}$  слабо влияют на динамику сдвига резонансного минимума угла возбуждения и только при концентрации  $10^{-4}\text{ М}$  наблюдался заметный эффект. Действительно, значение тангенса угла наклона прямой при концентрации раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-4}\text{ М}$  на порядок выше, чем в случае с концентрациями  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-8}\text{ М}$  и  $10^{-6}\text{ М}$ . Так, увеличение концентрации раствора приводит к более быстрому изменению сигнала во времени. И соответственно к увеличению тангенса наклона прямой, аппроксимирующей это изменение. Первоначально, для перекиси водорода с концентрацией  $10^{-8}\text{ М}$  значение тангенса наклона прямой было 0.000538, то для концентрации  $10^{-4}\text{ М}$  уже 0.00985.

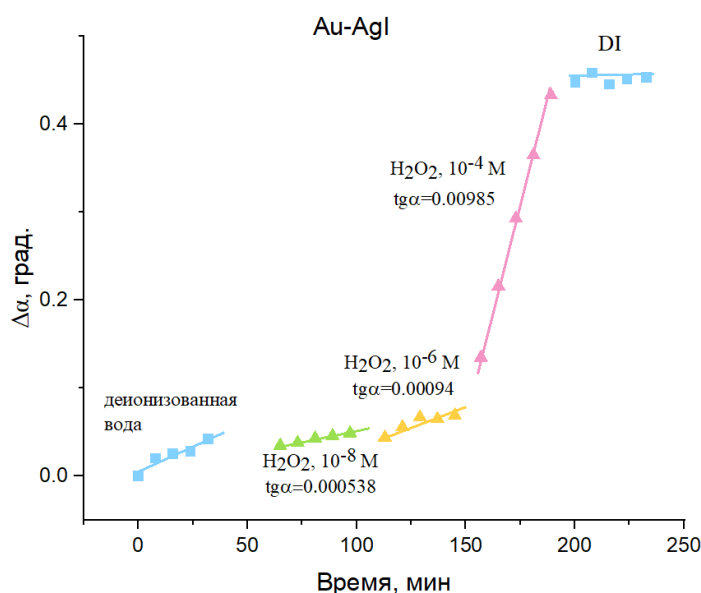


Рис.2. Кинетика сдвига минимума угла возбуждения поверхностной электромагнитной волны при воздействии растворов  $H_2O_2$  на поверхность пленки Au-AgI.

Во втором случае измерения проводились с использованием слоя Au-Ag для растворов с концентрацией  $H_2O_2$  от  $10^{-10}$  М до  $10^{-8}$  М. Видно, что пленка Au-Ag более чувствительна к меньшим концентрациям перекиси водорода, чем пленка Au-AgI и позволяет наблюдать сдвиг резонансного минимума угла возбуждения даже концентрации  $H_2O_2$   $10^{-10}$  М. Здесь мы также наблюдаем увеличение скорости изменения сигнала с увеличением концентрации пероксида. Тангенс угла наклона увеличивается с 0.00076 для концентрации  $10^{-10}$  М до 0.00158 для концентрации  $10^{-8}$  М. После раствора с концентрацией  $10^{-8}$  М в кювету была залита деионизованная вода. В этом случае положение минимума поглощения не совпадает с минимумом для исходной деионизованной воды. Это связано с тем, что поверхность пленки серебра изменилась после взаимодействия с раствором перекиси водорода. Из-за маленькой концентрации перекиси водорода процесс протекает длительно и занимает несколько часов.

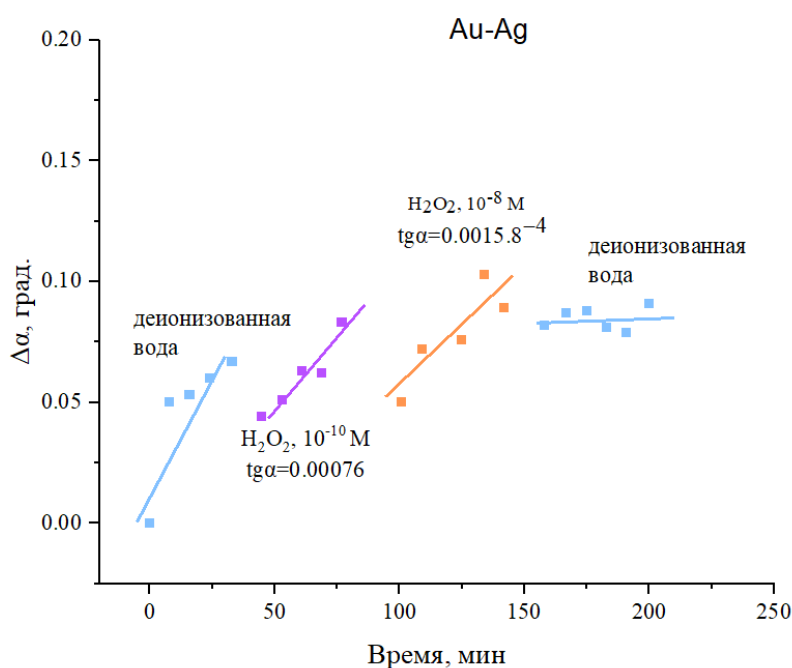


Рис.3. Кинетика сдвига минимума угла возбуждения поверхностной электромагнитной волны при воздействии растворов  $H_2O_2$  на поверхность пленки Au-Ag.

#### Выводы

Экспериментальное наблюдение кинетики изменения параметров возбуждения поверхностной электромагнитной волны в водных растворах с малыми концентрациями перекиси водорода позволяет наблюдать зависимость угла возбуждения от времени контакта водного раствора перекиси водорода с серебряной плёнкой и от его концентрации. Изменение угла составляло  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  град./мин. Полученные результаты хорошо согласуются с предположением, что химические реакции, происходящие на границе раздела фаз позволяют регистрировать сверхмалые концентрации веществ. Эти реакции изменяют состояние интерфейса и приводят к изменению параметров поверхностной электромагнитной волны. Данная методика может применяться для детектирования малых и сверхмалых концентраций различных веществ. Достигнутую чувствительность (до  $10^{-10}$  М) сложно получить другими прямыми методами измерений.

#### Список литературы:

1. Антунес Ф., Брито П. Количественная биология передачи сигналов с помощью перекиси водорода // Редокс биология. 2017. № 13. С. 1-7.

2. Усовершенствованное определение перекиси водорода и глюкозы в сыворотке крови с помощью устойчивых люминесцентных наночастиц: влияние параметров синтеза и размера частиц / З. Ферджауи [и др.] // Химия наноматериалов. 2024. №10. С. e202400078.
3. Повышение чувствительности поверхностного плазмонно-резонансного биосенсора с высокой точностью обнаружения и добротностью / М.Х. Хасиб [и др.] // 1-я Международная конференция по достижениям в области науки, инженерии и робототехники. 2019. С. 1-5.
4. Потенциалы нулевого заряда, взаимодействие металлов с водой и адсорбция органических веществ-I. Потенциалы нулевого заряда и гидрофильность металлов / А. Фрумкин [и др.] // Электрохимия. 1974. №19. С. 69-74.
5. Харута М. Когда золото не благородно: катализ с помощью наночастиц // Химические записки. 2003. №3. С. 75-87.

**References:**

1. Antunes F., Brito P. Quantitative biology of hydrogen peroxide signaling // Redox biology. 2017. № 13. pp. 1-7.
2. Ferjaoui Z., Liu J., Scherman D., Mignet N., Richard C. Improvement of hydrogen peroxide and glucose detection in serum using persistent luminescent nanoparticles: impact of synthesis parameters and particle size / Z. Ferjaoui [et al.] // Chem. Nano. Mat. 2024. №10. pp. e202400078.
3. Enhancement of sensitivity for surface plasmon resonance biosensor with higher detection accuracy and quality Factor / M.H. Hasib [et.al] // 1st International Conference on Advances in Science, Engineering and Robotics Technology. 2019. pp. 1-5.
4. Potentials of zero charge, interaction of metals with water and adsorption of organic substances-I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals / A. Frumkin [et al.] // Electrochimica Acta. 1974. №19. pp. 69-74.
5. Haruta M. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles // The chemical record. 2003. №3. pp. 75-87.