

УДК 551.510.534:621.383.52

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ВОДЫ

**Маслюк Л.Н., Самойлов А.В., Ушенин Ю.В., Христосенко Р.В.**

*Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарёва НАН Украины, г. Киев  
E-mail: ushyury@mail.rul*

### Введение

Обычно для исследования тонких диэлектрических пленок на твердых подложках используют оптические методы – эллипсометрию, спектроскопию в видимой и ИК области, поверхностный плазмонный резонанс [1-4].

Одним из наиболее чувствительных физических эффектов, применяемых в сенсорной технике, является поверхностный плазмонный резонанс, который использует тонкие золотые пленки в качестве плазмон-поддерживающего слоя. Приборы, основанные на явлении поверхностного плазмонного резонанса, в настоящее время производятся многими фирмами [5]

Разработанные в ИФП им. В.Е.Лашкарёва НАНУ спектрометры плазмонного резонанса (СПР) серии «Плазмон» [6] используются во многих научно-исследовательских организациях г. Киева и в ряде зарубежных организаций. Чаще всего СПР используется в качестве биосенсора для регистрации взаимодействия типа антиген-антитело (см. например [7]), однако имеется и ряд других применений этих приборов. Так, «Плазмоны» применяются для электрохимических исследований, изучения процессов полимеризации различных веществ [8], образования интерметаллических соединений [9] и т.д. В настоящее время предпринимаются попытки использования СПР «Плазмон» для биологических исследований на уровне клеток и диагностики онкозаболеваний головного мозга человека [10].

Эффект поверхностного плазмонного резонанса заключается в поглощении электромагнитной энергии светового луча

p-поляризации плазменными колебаниями свободных электронов в тонкой пленке хорошего проводника (золота). Он наблюдается при полном внутреннем отражении от границы исследуемой среды (жидкость или газ). Для возникновения резонанса необходимо, чтобы продольная составляющая волнового вектора падающей световой волны  $k_{ph} = \omega/c \cdot \cos \phi_i$  совпала с волновым вектором плазмона  $k_{sp}$ , который зависит от диэлектрической постоянной среды, контактирующей с золотой поверхностью:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)\epsilon_a}{\epsilon_a + \epsilon(\omega)}}, \quad (1)$$

В случае  $k_{ph} = k_{sp}$  возникает резонанс, при котором амплитуда электрического поля в среде увеличивается в 20-100 раз. В СПР явление плазмонного резонанса регистрируется как резкое уменьшение интенсивности света, отраженного от покрытого исследуемой средой слоя проводника.

Диэлектрическая постоянная среды, как известно, является функцией структурных связей вещества, поэтому представляется логичной попытка использования СПР для исследования структуры воды.

### Эксперимент

Идея эксперимента была позаимствована нами в [11].

Для экспериментов использовался СПР спектрометр серии «Плазмон», разработанный в Институте физики полупроводников. Прибор позволяет исследовать кинетику изменения показателя прелом-

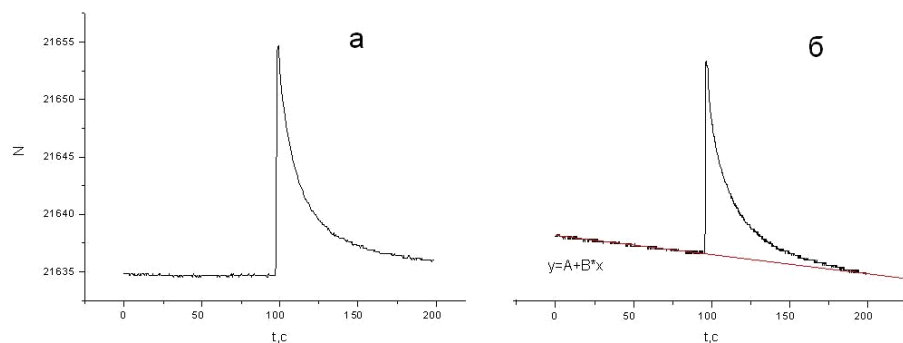


Рис 1. Кинетические кривые реакции воды после ее перемешивания, время приведено в секундах, показатель преломления в относительных единицах

ления исследуемой жидкости.

Эксперименты проводились следующим образом. Исследуемой водой заполнялась кювета прибора и выдерживалась в спокойном состоянии некоторое время до установления ровной базовой линии. Затем вода в кювете резко перемешивалась и наблюдалась кинетика восстановления базовой линии. Типичные кинетические кривые показаны на рис. 1. Момент резкого вертикального всплеска кривых соответствует перемешиванию воды. После перемешивания наблюдается постепенное возвращение к состоянию, которое было до перемешивания.

В большинстве образцов базовая линия выравнивалась за несколько минут

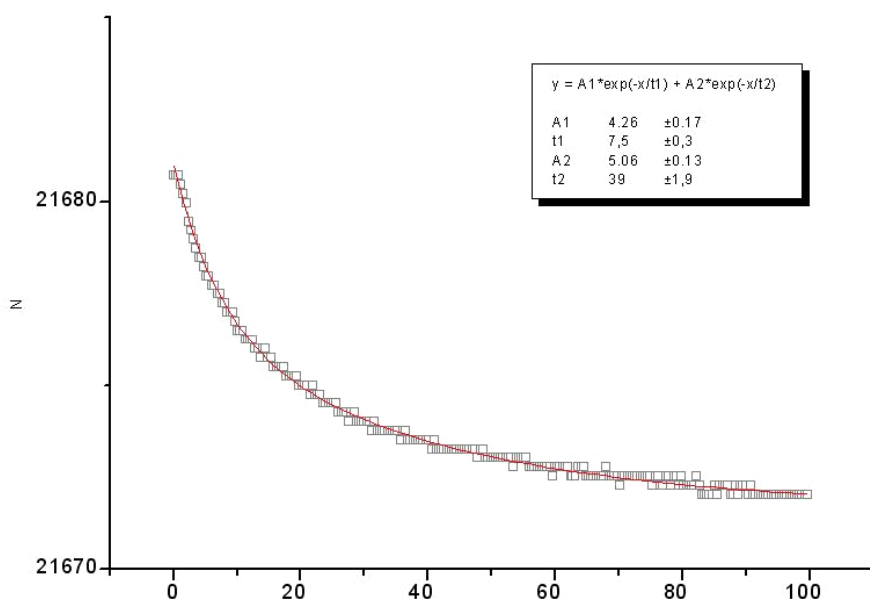


Рис 2. Кинетика восстановления структуры дистиллированной воды.

(рис. 1а). Но не всегда удавалось дождаться установления горизонтальной базовой линии. В некоторых образцах процесс ее установки затягивался на значительное время (2 суток и более). В этом случае определялся наклон базовой линии и учиты-

вался в дальнейшем при обработке результатов (рис. 1б).

Описанные измерения были проведены для веществ, перечисленных в таблице 1. Минеральные и питьевые воды брались негазированные.

#### Экспериментальные результаты

Было установлено, что кинетика релаксации показателя преломления жидкости после ее перемешивания хорошо описывается суммой двух экспонент. Для примера на рис. 2 приведен рисунок релаксационной части кинетики для дистиллированной воды, а в табл. 2 параметры аппроксимационных кривых. При аппроксимации двумя экспонентами отличие от реальной кривой (в пересчете

на показатель преломления) составляет не более  $2 \cdot 10^{-7}$ . Однако, вполне удовлетворительные результаты получаются при аппроксимации кинетики одной экспонентой. При этом отличие от экспериментальной кривой возрастает до величины  $1 \cdot 10^{-6}$ , что является вполне приемлемым для «первого подхода». Уравнение экспоненты ( $y = A \cdot \exp(-t/\tau)$ )

Таблица 1 время, для минеральных вод «Ной» и «Старый Миргород» и обработанной серебром дистиллированной воды, определенные в разных экспериментах константы релаксации, отличаются друг от друга существенно.

№	Вещество	Примечания
1	Дистиллированная вода	
2	«Серебряная» дистиллированная вода	
3	Спирт этиловый	
4	Физраствор	
5	Раствор Рингера	
6	«Альпика»	Талая вода
7	«Старый Миргород»	Питьевая вода
8	«Серебряная» вода Ной	Обработанная питьевая вода
9	«Vittel»	Минеральная вода
10	Деионизованная вода	
11	«Ной»	Питьевая вода

Таблица 2 Определенные для разных веществ константы релаксации также заметно отличаются друг от друга. Наиболее медленно релаксирует дистиллированная вода, а наиболее быстро она же, но обработанная серебром.

Параметры аппроксимационных кривых,  $\tau = 21,2$  с

$$y = A1 \cdot \exp(-t/\tau1) + A2 \cdot \exp(-t/\tau2)$$

№ изм.	A1	$\Delta A1$	$\tau1, c$	$\Delta \tau1, c$	A2	$\Delta A2$	$\tau 2, c$	$\Delta \tau2, c$
1	2,8	$\pm 0,3$	7,8	$\pm 0,9$	4,9	$\pm 0,3$	31,0	$\pm 2,0$
2	3,14	$\pm 0,11$	6,1	$\pm 0,3$	5,33	$\pm 0,09$	36,5	$\pm 1,2$
3	4,26	$\pm 0,16$	7,5	$\pm 0,3$	5,06	$\pm 0,13$	39,0	$\pm 1,9$

$$y = A \cdot \exp(-t/\tau)$$

№ изм.	A	$\Delta A1$	$\tau, c$	$\Delta \tau, c$
1	7,72	$\pm 0,04$	22,6	$\pm 0,3$
2	6,53	$\pm 0,03$	21,3	$\pm 0,2$
3	8,77	$\pm 0,04$	21,2	$\pm 0,2$
4	6,83	$\pm 0,03$	19,9	$\pm 0,2$
5	7,1	$\pm 0,04$	22,2	$\pm 0,3$
6	7,88	$\pm 0,04$	19,7	$\pm 0,2$

имеет два параметра, амплитуду (A) и показатель релаксации ( $\tau$ ). Как показали эксперименты, величина амплитуды значительно зависит от интенсивности процесса перемешивания жидкости, которую трудно стандартизировать. Поэтому в дальнейшем определялся только один параметр - показатель релаксации.

Как уже указывалось, измерения процесса релаксации после перемешивания были проделаны с 11 жидкостями, перечисленными в таблице 1. Для каждого вещества измерения проводились по несколько раз. Результаты измерений в виде гистограмм приведены на рис. 3.

Обращает на себя внимание, что для разных веществ повторяемость результатов получалась разная. Так, для дистиллированной и деионизованной воды, спирта этилового, физраствора, раствора Рингера разброс значений показателя релаксации, определенного в разных измерениях, был небольшим. В то же

весьма заметно. В одних случаях (дистиллированная вода) серебро существенно изменяет параметры релаксации, в других (вода «Ной») параметры практически не меняются, но существенно возрастает повторяемость результатов от измерения к измерению.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Существует несколько моделей жидкой воды: модели малых агрегатов, смешанные модели, модели пустот и модели искаженных водородных связей [12] и т.д. Все они сходятся в том, что жидкая вода образует некие упорядоченные структуры одного или нескольких видов  $(H_2O)_n$ , за счет так называемых водородных связей. В случае растворов вид структур зависит и от примесей (например, для примесей заряженных частиц характерно не только создание водородных связей, но и частичное выстраивание молекул вокруг за счет электромагнитных взаимодействий, а для соедине-

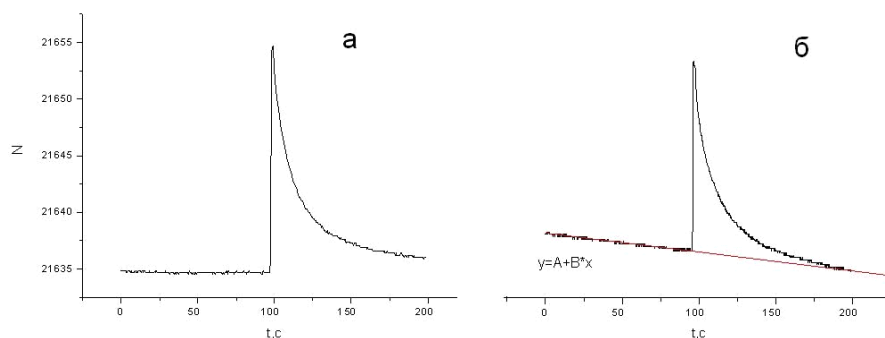


Рис. 3. Показатели релаксации для различных веществ.

ний вида водород-металл первой группы – создание водородных связей вида  $\text{Me}^+ \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}^+ \cdots \text{Y}^-$ ). Как известно, энергия водородной связи составляет примерно 0.3..0.5 eV, что сопоставимо с kT при комнатной температуре. Поэтому водородные связи не могут быть долговечными. Однако, несмотря на то, что время существования каждого конкретного образования порядка времени жизни водородной связи ( $10^{-15}$ - $10^{-16}$  с), процентная доля образований конкретного вида практически постоянна для данной жидкости при данной температуре.

Малая энергия водородных связей позволяет легко разрывать их, нарушая уже установившуюся структуру воды. Именно это мы делаем, перемешивая исследуемую жидкость. После перемешивания жидкость стремится восстановить свою структуру. Кинетику этого процесса мы фиксируем с помощью спектрометра плазмонного резонанса.

Факт хорошей аппроксимации кинетики восстановления структуры воды двумя экспонентами наводит на мысль, что реально происходит одновременно два процесса структурирования воды, быстрый и медленный.

В заключение отметим некоторое несоответствие наших данных и данных, полученных в [11]. Авторы этой работы сообщали, что изменение показателя преломления дистиллированной воды при ее перемешивании составляет величину порядка  $1 \cdot 10^{-5}$ , в то время как у нас эта величина получилась порядка  $1 \cdot 10^{-3}$ . Эта существенная разница может быть

следствием существенно разных методов регистрации. Авторы [11] применяли для регистрации интерферометр Майкельсона, который «видит» изменения во всем объеме воды в кювете, в то время как применяемый нами метод

чувствует структуру только очень тонкого, прилегающего к золоту, слоя толщиной порядка 0,5 мкм. Представляется вероятным, что процесс структуризации в приповерхностной области происходит иначе, чем в объеме.

### Выводы

Проведенный эксперимент показал возможность исследований процессов структуризации жидкостей с помощью сенсоров, основанных на явлении поверхностного плазмонного резонанса. Предлагаемый метод позволяет количественно оценивать процесс восстановления структуры жидкости в реальном времени. Преимуществами применения спектрометров плазмонного резонанса серии «Плазмон» являются их высокая чувствительность, возможность регулировки и стабилизации температуры исследуемого образца, относительно невысокая стоимость, доступность и компактность спектрометров. При необходимости спектрометры могут работать в полевых условиях в автономном режиме.

### Литература

1. Z.Salamon, H.A.Macleod, G.Tollin Surface plasmon resonance spectroscopy as a tool for investigating the biochemical and biophysical properties of membrane protein systems 1 theoretical principles, *Boichim. Biophys. Acta* 1331 (1997) 117-129.
2. W.L.Barns, A.Dereux, T.W.Ebesen, Surface plasmon subwave-length optics, *Nature* 424 (2003) 824-830.

3. J.Homola, S.S.Yee, G.Gauglitz Surface plasmon resonance sensors: review *Sensors and Actuators B, Chem* 54 (1999) 3-15.
4. O.V.Rengevich, Yu.M.Shirshov, Yu.V.Ushenin, A.G.Beketov Separate determination of thickness and optical parameters by surface plasmon resonance: accuracy consideration *Semiconductor Physics, Quantum Electronics&Optoelectronics* 1999, v.2 N 2, p. 28-35.
5. R.Mukhopadhyay Surface plasmon resonance instruments diversify *Analytical chemistry* [ August 1, 2005, p. 313a-317a
6. Ширшов Ю.М., Венгер Є.Ф., Прохорович А.В., Мацас Є.П., Чегель В.І., Ушенін Ю.В. Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення Патент 46018 (2002) Україна, МПК G 01N 21/55
7. Загородняя С.Д., Нестерова Н.В., Головань А.В., Баранова Г.В., Ушенин Ю.В. Использование оптического биосенсора для детекции антител к вирусу Эпштейн-Барр в сыворотке крови больных *Лабораторная диагностика*, 1(39).2007, с.26-30, Киев, 2007
8. Ю. М. Ширшов, О. Ю. Посудиевский, А. В. Самойлов, Е. Р. Суровцева, Ю. В. Ушенин, Р. В. Христосенко, Е. Ф. Венгер, В. М. Мирский Определение оптических констант тонких пленок полианилина с помощью поверхностного плазмонного резонанса, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. – 43, 2008 с.67-73
9. M. Vasjari, Yu. M. Shirshov, A.V. Samoylov and V. M. Mirsky SPR investigation of mercury reduction and oxidation on thin gold electrodes *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol. 605, № 1, 2007, pp. 73-76
10. Гридина Н.Я., Розуменко В.Д., Ушенин Ю.В. Дифференциальная диагностика нейрохирургической патологии головного мозга с помощью показателей поверхностного плазмонного резонанса на периферической крови пациентов *Матеріали Конференції нейрохірургів України „Нові технології в нейрохірургії”*. Український нейрохірургічний журнал.-2006.-№1; с.32
11. Пристрій для виявлення матеріального носія енергоінформаційного впливу., Підкамінь Л.Й., Тези доповідей конференції Сенсорна електроніка „Сенсор-2008”, Одеса, 2008, с.65-67
12. Д. Эйзенберг, В. Кауцман «Структура и свойства воды», Ленинград, Гидрометеоиздат, 1975 с 258-270

**Резюме**

**ВИКОРИСТАННЯ СПЕКТРОМЕТРА ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СТРУКТУРУВАННЯ ВОДИ**

*Маслюк Л.Н., Самойлов А.В., Ушенин Ю.В., Христосенко Р.В.*

Показана можливість використання сенсорів, оснований на явищі поверхневого плазмонного резонансу, для дослідження структури води та інших рідин. Досліджено процес структуризації ряду різних рідин після порушення структури, що встановилась, інтенсивним розмішуванням. Показано, що пропонує мий метод дозволяє дослідити процеси зміни структури рідин практично в реальному часі з одержанням кількісних оцінок параметрів цих процесів. Дослідження проводились на спектрометрах плазмонного резонансу «Плазмон», розроблених в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України.

**Summary**

**USE OF PLASMON-RESONANCE SPECTROMETER FOR RESEARCH OF WATER STRUCTURING PROCESS**

*Maslyuk I.N., Samoylov A.V., Ushenin Yu.V., Khristosenko R.V.*

It is shown the opportunity to use sensors, which are based on the phenomenon of surface plasmon resonance, for researching the structure of water and other liquids. The process of

structurization had been investigated for a row of different liquids after infringing their structure by the intensive hashing. It is shown that the proposed method lets to research the processes of changing the structure of the liquids practically in real time with getting the quantitative estimations of parameters of these processes. The researches were conducted by surface

plasmon resonance spectrometers «Plasmon», which were developed in the V. Lashkaryov Institute of semiconductor physics, NAS of Ukraine.

*Впервые поступила в редакцию 22.06.2008 г.  
Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта  
(протокол № 4 от 27.06.2008 г.).*

УДК 543.3:546.134

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВОДЕ ДИОКСИДА ХЛОРА, ХЛОРИТ- И ХЛОРАТ-АНИОНОВ

*Петренко Н.Ф., Дервянко Т.О., Кизлова М.И.*

*УкрНИИ медицины транспорта, г. Одесса*

### Актуальность

Внедрение диоксида хлора для обеззараживания питьевой воды на Украине является перспективным направлением для реализации современных гигиенических требований к качеству питьевой воды.

Одной из важных сторон применения диоксида хлора в технологиях подготовки питьевой воды является анализ в воде остаточных концентраций диоксида хлора и его побочных продуктов – хлорит-, гипохлорит- хлорат-анионов.

При обработке воды диоксидом хлора протекают окислительно-восстановительные реакции этого окислителя с веществами, присутствующими в воде, в результате чего диоксид хлора может восстанавливаться до хлорит-, гипохлорит- и хлорид- анионов [1].

Хлорат-анион может появляться в обработанной воде в результате реакции диспропорционирования диоксида хлора в основной среде, по данным литературы в количестве, не превышающем 1 % от введенного диоксида хлора при pH воды  $\leq 9$  [2].

Особенностью анализа является совместное присутствие в воде указанных выше кислородсодержащих соединений хлора, а аналитические методы

основаны на различных окислительных свойствах этих соединений.

### Цель работы

Внедрение в практику для оперативного контроля концентраций диоксида хлора и его побочных продуктов в питьевой воде в лабораториях СЭС, водоканалов и др.

### Задачи работы

1. Анализ существующих методов определения в воде диоксида хлора, хлорит-, гипохлорит- и хлорат-анионов.
2. Усовершенствовать некоторые методы анализа, оценить их точность, воспроизводимость результатов.

Аналитические методы условно разделяют на методы контроля концентрированных растворов диоксида хлора ( $> 200$  мг/дм<sup>3</sup>) и методы контроля остаточных концентраций окислителей – диоксида хлора, хлоритов, хлора, хлоратов, суммарная концентрация которых  $\leq 0,07$  ммоль/дм<sup>3</sup>, а также классифицируют по применяемым для анализа реагентам, табл.

Йодометрический метод [3, 4, 7] чаще применяется для анализа водных растворов с концентрацией  $C_{ClO_2} > 200$  мг/дм<sup>3</sup> которые вырабатываются в генераторах диоксида хлора в концентрациях 20-30 г/дм<sup>3</sup> (контроль производитель-