РАЗДЕЛ III. ФИЗИКА

Джанабекова Р.Х., Ким М.С.

ГКР-активные подложки на основе наночастиц серебра для определения ПАУ

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/sr-10-06-2020-13

idsp: sciencerussia-10-06-2020-13

Аннотация

В работе сообщается о возможности определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на подложках, покрытых наночастицами серебра, стабилизированных цетилтриметиламмония бромидом. Показано, что цетилтриметиламмония бромид выполняет роль не только стабилизатора наночастиц металла, но также и роль модифицирующего агента, способствующего концентрации гидрофобных молекул ПАУ вблизи наночастиц серебра. Наименьшая определяемая масса антрацена и коэффициент усиления ГКР-активной подложки составили $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $2,5 \cdot 10^4$ соответственно.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, полициклические ароматические углеводороды, антрацен, наночастицы серебра, цетилтриметиламмония бромид

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – органические соединения, состоящие из трех или более конденсированных ароматических колец. ПАУ относятся к сильным загрязнителям окружающей среды. В основном они образуются и выделяются при переработке нефти, сжигании нефтепродуктов и угля. Большинство органических загрязнителей обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. Несмотря на то, что ПАУ выделяются в окружающую среду в небольших количествах, они достаточно устойчивы к внешнему воздействию и способны накапливаться в почве, в воде и в биологических тканях до опасных концентраций [1-2]. В настоящее время для обнаружения ПАУ преимущественно используются хроматографические методы. Данные методы обладают высокой чувствительностью и стабильностью, однако для выполнения анализа требуется длительная и сложная пробоподготовка [1-3].

Перспективной альтернативой хроматографическим методам определения ПАУ становится спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). ГКР основано на значительном усилении электромагнитного поля, индуцированного наночастицами благородных металлов, в результате плазмонного резонанса. Усиление электромагнитного поля на расстояниях до нескольких десятков нанометров от наночастиц металлов значительно увеличивает изменения в поляризации электронного облака и, следовательно, сигнала комбинационного рассеяния [4, 5].

Известно [6], что ГКР активные молекулы проявляют хорошее сродство к металлам, что приводит к их сближению с плазмонными наночастицами. И основная масса имеющихся на настоящее время разработок и коммерческих ГКР сенсоров ориентирована именно на такие аналиты. В то же время существует целый ряд органических соединений, гидрофобные молекулы которых из-за низкого сродства к металлам не сорбируются на активной поверхности «традиционных» ГКР подложек и не могут быть определены данным методом. Именно к такой категории «нетрадиционных» аналитов и относятся молекулы ПАУ.

В последнее время исследователями предпринимаются значительные усилия для разработки методов, способствующих применению ГКР в обнаружении

«нетрадиционных» аналитов. Для этих целей металлические наноструктуры модифицируют веществами, способствующими адсорбции гидрофобных молекул вблизи плазмонных наночастиц. В качестве модификаторов достаточно успешно используются алкантиолы [7], каликсарены [8], циклодекстрины [9].

Целью данной работы является исследование возможности применения наночастиц серебра (НЧ Ag) в комплексе с цетилтриметиламмония бромидом (ЦТАБ) для определения ПАУ методом гигантского комбинационного рассеяния. ЦТАБ – это катионное поверхностно-активное вещество, которое достаточно часто применяется для контролируемого синтеза наночастиц серебра и золота в качестве стабилизирующего агента для предотвращения агрегации наночастиц. С другой стороны, наличие длинного углеводородного «хвоста» в молекуле ЦТАБ способствует солюбилизации гидрофобных молекул, в результате чего молекулы ПАУ концентрируются и удерживаются вблизи наночастиц металла [10] и, таким образом, оказываются в зоне плазмонного поля.

В представленной работе НЧ Ag получены методом восстановления нитрата серебра боргидридом натрия. Для стабилизации наночастиц использован цетилтриметиламмония бромид. Синтез выполнен по методике, предложенной в работе [10]. Спектр поглощения синтезированного аквазоля в видимой области с максимумом на 417 нм свидетельствует об образовании плазмонных наночастиц серебра [11]. Исследование НЧ Ag методом динамического рассеяния света показало наличие в растворе частиц размером от 1 до 18 нм.

В качестве основы для ГКР-активных подложек использованы кварцевые стекла размером 15×20 мм. На подготовленную поверхность стекол наносили небольшое количество коллоидного серебра и распределяли по поверхности стеклянной палочкой. Приготовленная таким образом пленка высушивалась при комнатной температуре на воздухе.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) измерялись на сканирующем лазерном рамановском спектрометре Confotec MR 520. Для возбуждения КР спектров использовали лазер с излучением на 532 нм. Мощность лазера на образце составляла 2,2 мВт, время накопления спектров – 10 с. В качестве аналита были использованы этанольные растворы антрацена. Для измерения спектров комбинационного рассеяния, на поверхность подготовленной ГКР-подложки капали 5 мкл соответствующего раствора антрацена, капля высушивалась в естественных условиях.

На рисунке 1 представлены спектр КР кристаллического антрацена и ГКР спектры самой подложки и антрацена (раствор $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), нанесенного на эту подложку.

Рисунок 1 - КР спектры кристаллического антрацена (1), ГКР спектры раствора антрацена ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на ГКР-подложке (2) и ГКР-подложки (3)

ГКР спектр подложки характеризуется двумя основными полосами частотного сдвига на 760 и 1450 см^{-1} , которые принадлежат ЦТАБ [12]. Полученный КР спектр кристаллического антрацена имеет характеристические полосы средней и высокой интенсивности на 397 , 756 , 1260 , 1400 и 1562 см^{-1} . В ГКР спектре антрацена ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на подложке отчетливо наблюдаются полосы, принадлежащие как антрацену (397 , 1260 , 1400 и 1562 см^{-1}), так и ЦТАБ (760 , 1450 см^{-1}). Полоса частотного сдвига антрацена на 756 см^{-1} совпадает с полосой ЦТАБ на 760 см^{-1} и не может быть использована в аналитических целях.

Поскольку подложка демонстрирует достаточно интенсивные полосы комбинационного сдвига ЦТАБ, то необходимо подобрать оптимальное количество наносимого на подложку аквазоля серебра с тем, чтобы сигнал ГКР ЦТАБ не мешал проявлению характеристических полос антрацена. Для этого на кварцевые стекла были нанесены разные объемы коллоидного серебра. Рисунок 2 представляет фото и спектры поглощения приготовленных ГКР-подложек. Как видно из спектров поглощения, полоса плазмонного резонанса наночастиц серебра на подложках сдвинута в длинноволновую область относительно наночастиц серебра в растворе.

Рисунок 2 – Фото (а) и спектры поглощения ГКР-активных подложек с разным объемом нанесенного коллоидного серебра

На рисунке 3 показаны ГКР спектры антрацена ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на подложках с разным количеством нанесенного коллоидного серебра. Полученные спектры демонстрируют, что с уменьшением объема наносимого аквазоля характеристические полосы антрацена проявляются более выражено.

Рисунок 3 – ГКР спектры антрацена на подложках с разным объемом нанесения аквазоля серебра: 1-15 мкл, 2- 30 мкл, 3 – 50 мкл

Для проведения концентрационных измерений ГКР подложки готовили нанесением 15 мкл коллоидного серебра с последующим распределением по поверхности. Для выявления минимальной определяемой концентрации антрацена были измерены ГКР спектры растворов в диапазоне $2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$ моль/л (рисунок 4).

Рисунок 4 – ГКР спектры антрацена для растворов с разной концентрацией, моль/л: 1 – $2 \cdot 10^{-4}$, 2 – $5 \cdot 10^{-5}$, 3 – $5 \cdot 10^{-6}$, 4 – $2,5 \cdot 10^{-6}$, 5 – 10^{-6}

Для определения содержания антрацена, в качестве аналитической полосы наиболее подходящей является интенсивная полоса на 1400 см^{-1} . Как видно из рисунка 4, данная полоса отчетливо наблюдается в ГКР спектрах антрацена для растворов $2 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В ГКР спектре антрацена с концентрацией 10^{-6} моль/л характеристическая полоса на 1400 см^{-1} практически не обнаруживается. Таким образом, концентрация $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л – наименьшая, при которой определяется антрацен на приготовленных ГКР-подложках. Наименьшая определяемая масса антрацена (НОМ) составила $5,7 \cdot 10^{-18}$ г, коэффициент усиления (КУ) спектра комбинационного рассеяния антрацена на исследуемой подложке составил $2,5 \cdot 10^4$. НОМ и КУ рассчитаны по формулам:

$$\text{НОМ} = CVA/A_0 \quad \text{КУ} = N_{\text{крист}} I_{\text{ГКР}} / N_{\text{поверх}} I_{\text{КР}},$$

где C – концентрация антрацена, V – объем раствора, нанесенного на подложку, A – площадь сфокусированного лазерного пятна на подложке, A_0 – площадь пятна капли раствора антрацена на подложке; $N_{\text{крист}}$ – число молекул кристаллического антрацена, с которых получен сигнал КР, $N_{\text{поверх}}$ – число молекул, находящихся на поверхности подложки, с которых получен сигнал ГКР, $I_{\text{КР}}$ – интенсивность сигнала комбинационного рассеяния, полученного с кристаллического антрацена, $I_{\text{ГКР}}$ – интенсивность усиленного сигнала комбинационного рассеяния, полученного с капли раствора антрацена на поверхности ГКР-подложки.

Таким образом, коллоидные наночастицы серебра, стабилизированные ЦТАБ, могут быть использованы для получения ГКР активной подложки для обнаружения ПАУ. В полученной системе ЦТАБ играет роль не только стабилизатора наночастиц серебра, но также модификатора, способствующего концентрированию и удержанию молекул ПАУ вблизи поверхности плазмонных частиц.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта BR05236691, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

1. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М.: Москва, 2000. – 432 с.
2. Plaza-Bolanos P., Frenich A.G., Vidal J.L.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends // J. Chromatogr. A. – 2010. – Vol.1217. – P.6303-6326.
3. Moret S., Conte L.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 882. – P. 245-253.
4. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy // Rev. Mod. Phys. – 1985. – Vol. 57. – P.783-826.
5. Etchegoin L. R., Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. – 633 p.
6. Шлюкер С. М. Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): аналитические, биофизические и биомедицинские приложения. М.: Техносфера, 2017. – 328 с.
7. Gu X., Tian Sh., Zhou Q. et al. SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons on a bowl-shaped silver cavity substrate. // RSC Adv.. – 2013. - Vol. 3. – P. 25989–25996.
8. Guerrini L., Garcia-Ramos J.V., Domingo C., Sanchez-Cortes S. Functionalization of Ag Nanoparticles with Dithiocarbamate Calix[4]arene As an Effective Supramolecular Host for the Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 10924 - 10926.
9. Xie Y., Wang X., Han X. et al. Sensing of polycyclic aromatic hydrocarbons with cyclodextrin inclusion complexes on silver nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. // Analyst. – 2010. – Vol. 135. - P. 1389 -1394.
10. Васильева С.Ю., Оленин А.Ю., Романовская Г.И. и др. Сорбционное концентрирование пирена наночастицами серебра и его люминесцентное определение в водных растворах. // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, №12. – С. 1244-1250.
11. Evanoff D.D. Jr. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. / D.D. Jr. Evanoff, G. Chumanov // Chem.Phys.Chem. – 2005. – Vol.6, № 7. – P. 1221-1231
12. Jiang M., Qian Zh., Zhou X. et al. CTAB micelles assisted rGO–AgNP hybrids for SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 21158-21163.

Пылаев А.П.

Поляризация света и закон Брюстера

*Снежинский физико-технический институт
(Россия, Снежинск)*

doi: 10.18411/sr-10-06-2020-14

idsp: sciencerussia-10-06-2020-14

Аннотация

На основе корпускулярного подхода к световым явлениям рассмотрена поляризация при отражении и преломлении света на границе двух диэлектриков и при прохождении света через кристаллы турмалина и исландского шпата. Установлен принцип, позволяющий определять интенсивность световых пучков, распространяющихся по выделенным направлениям в диэлектрических средах. На основе этого принципа получена зависимость интенсивности отраженного от границы двух диэлектриков светового пучка от угла падения, выражающая закон Брюстера.

Ключевые слова: Световой поток, фотоны, отражение и преломление света, двойное лучепреломление.

Введение

В настоящей работе световой поток рассматривается как поток фотонов, излучаемых возбужденными атомами вещества. Как известно, с фотонами связано периодическое электромагнитное поле, электрический **Е** и магнитный **Н** векторы которых совершают синфазные колебания во взаимно-перпендикулярных направлениях в плоскости колебаний, перпендикулярной направлению их движения.