

## ГЕНЕРАЦИЯ $H_2O_2$ В ВОДЕ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКИМ МИКРОВОЛНОВЫМ РАЗРЯДОМ В АРГОНОВОЙ АТМОСФЕРЕ

А. М. Давыдов<sup>1</sup>, В. В. Гудкова<sup>1</sup>, К. В. Артемьев<sup>1</sup>, В. А. Титов<sup>1,2</sup>

*В работе представлены результаты обработки воды с помощью импульсно-периодического микроволнового капиллярного разряда в аргоновой атмосфере. Исследована динамика накопления в жидкой фазе долгоживущих активных форм кислорода и азота ( $H_2O_2$ ,  $HNO_2$ ,  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ ) и изменения pH в процессе обработки. Показано, что основным продуктом в жидкой фазе является  $H_2O_2$ . Изменение pH связано с образованием  $HNO_2$ ,  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ . Сделаны оценки энергетической эффективности наработки пероксида водорода, полученные значения сопоставлены с соответствующими данными для непрерывного СВЧ-разряда.*

**Ключевые слова:** импульсный СВЧ-разряд, плазмохимия, вода, пероксид водорода, нитрат-ионы, нитрит-ионы.

*Введение.* В настоящее время широкомасштабно развиваются исследования, посвященные применению газовых разрядов атмосферного давления, контактирующих с жидкостями, для решения медицинских и сельскохозяйственных задач, что возможно благодаря плазмохимическим реакциям, приводящим к образованию активных форм кислорода и азота [1]. Жидкости, обработанные газовыми разрядами, обладают дезинфицирующими свойствами [2], эффективно воздействуют на раковые клетки [3], могут быть использованы для интенсификации роста растений и при борьбе с фитопатогенами [4].

Действие газовых разрядов на жидкость имеет сложный многофакторный характер [5]. Одно из важных направлений исследований связано с анализом реакций, которые

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: freaman@mail.ru.

<sup>2</sup> Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, 153045 Россия, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

приводят к образованию стабильных соединений, сохраняющихся в растворе длительное время. В основном это пероксид водорода, нитрит- и нитрат-ионы [6]. Для работы с биологическими объектами, которые чувствительны к влиянию примесей, необходимо осуществлять “чистую” обработку растворов, не загрязняя их, в частности, продуктами растворения или эрозии электродов. С этой целью был выполнен ряд исследований воздействия СВЧ-разряда на воду [7–12]. Так, в работах [7–10] предложен способ обработки воды факелом непрерывного СВЧ-разряда в потоке аргона при мощности около 900 Вт. Методом иодометрического титрования была найдена концентрация пероксида водорода в воде после обработки ( $\sim 3 \times 10^{-3}$  моль/л) [7], а по электропроводности обработанной воды сделана оценка концентрации  $\text{HNO}_3$  ( $\sim 3 \times 10^{-4}$  моль/л) [8]. Испытания полученных растворов при проращивании семян пшеницы, огурца, редиса показали, что лучшим стимулирующим действием обладают растворы, разбавленные до концентрации пероксида водорода  $4 \times 10^{-5}$  моль/л. При более высоких концентрациях  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \times 10^{-2}$  растворы блокируют развитие растений [11]. Подробно исследовано воздействие на воду факельного СВЧ-разряда при атмосферном давлении в струе аргона, с окружающим ее потоком водяного пара [12]. Мощность СВЧ-генератора в этих экспериментах составляла 1200 Вт. Было найдено, что концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе ограничена величиной  $4.5 \times 10^{-2}$  г/л ( $\sim 1.3 \times 10^{-3}$  моль/л).

В рассмотренных работах использован непрерывный факельный СВЧ-разряд. В то же время представляет интерес применение импульсного СВЧ-разряда для обработки жидкости (воды). В данной работе в качестве источника химически активных частиц в жидкой фазе использован капиллярный импульсный СВЧ-разряд [13, 14] в потоке аргона при атмосферном давлении. Цель представленных здесь экспериментов – оценить эффективность генерации пероксида водорода, а также возможность появления в воде нитрит- и нитрат-ионов при действии на нее СВЧ-разряда атмосферного давления в потоке аргона при атмосферном давлении. Интерес именно к этим соединениям обусловлен тем, что пероксид водорода увеличивает скорость прорастания семян, изменяя проводимость семенной оболочки, что позволяет поглощать больше кислорода [15]. В свою очередь, нитраты являются необходимыми компонентами азотного питания растений, без которых невозможны процессы биохимического синтеза белка.

*Экспериментальная часть.* В качестве источника микроволновой энергии использовали бытовой магнетрон с частотой 2.46 ГГц. Источником питания магнетрона служил высоковольтный генератор прямоугольных импульсов с возможностью регулировки длительности импульса ( $t_{\text{и}}$ ), частоты следования импульсов ( $f$ ) и анодного напря-

жения магнетрона ( $U_{\text{анод}}$ ). Для вычисления микроволновой мощности измерялся анодный ток магнетрона и анодное напряжение, КПД магнетрона брали равным 0.7. В экспериментах использовался режим  $t_{\text{и}} = 33$  мкс при частоте следования импульсов  $f = 50$  Гц. Расчетная импульсная микроволновая мощность  $P_{\text{иСВЧ}} = 2$  кВт, расчетная средняя мощность микроволнового излучения  $P_{\text{срСВЧ}} = 3.3$  Вт. Отраженная микроволновая мощность не измерялась. В связи с этим рассчитанная удельная поглощенная мощность может отличаться от реальной.

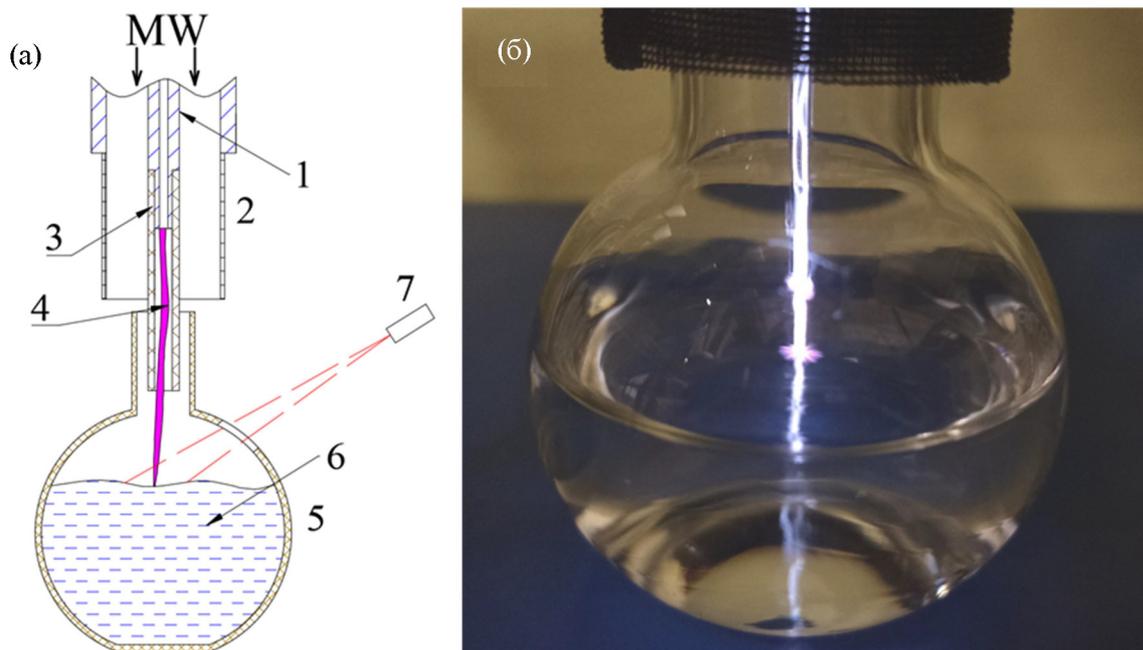


Рис. 1: Схема эксперимента (а) и интегральная за несколько импульсов фотография разряда (б).

На рис. 1 приведена схема эксперимента по обработке воды (б) с помощью микроволнового капиллярного импульсного разряда (4). Использован вариант коаксиального волновода с укороченным центральным электродом (1) (внутренний электрод короче внешнего). Внешний электрод (2) – сетка с ячейками ( $1 \times 1$  мм<sup>2</sup>), размер которых обеспечивает практически полную экранировку микроволнового излучения и позволяет осуществлять визуальное наблюдение за разрядом и измерение его параметров. Внутренний электрод выполнен полым и служил одновременно газопроводом. Продолжением внутреннего электрода служила припаянная к нему медицинская игла (диаметр  $\sim 1$  мм), на которую надевался кварцевый капилляр (3). Внутренний диаметр капилляра  $d_c = 1.2 - 1.5$  мм. Расстояние от торца кварцевого капилляра до поверхности воды

составляло 7–8 мм. В качестве рабочей камеры использовалась стеклянная химическая колба объемом 50 мл (5), в которую наливали 40 мл воды, а остальной газовой объем продували аргоном для удаления воздуха. Расход аргона (1-й сорт, чистота 99.987%) составлял 0.33 л/мин. Система не изолирована от атмосферы и аргон, поступающий в колбу через капилляр, выходил в окружающее пространство через горловину колбы.

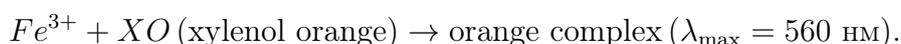
В экспериментах использовалась вода с начальной проводимостью 0.06 мкСм/см и начальным значением  $pH$  5.6–5.8. Отличие  $pH$  от 7 обусловлено наличием растворенного  $CO_2$ .

При генерации микроволнового излучения разряд инициировался на конце иглы и за время микроволнового импульса, распространялся в кварцевом капилляре, а после и в газовом пространстве колбы, достигая поверхности воды. Длина части разряда внутри кварцевого капилляра  $\sim 6$  см, снаружи  $\sim 7$ –8 мм.

Спектры излучения регистрировали из области контакта разряда с водой и прилегающей к ней части разряда. Оптическая система (7) состояла из фокусирующей кварцевой линзы, кварцевого световода и оптических спектрометров Avantes с ПЗС линейкой на три диапазона длин волн: 215–388 нм, 375–528 нм с разрешением 0.1 нм и 515–750 нм с разрешением 0.17 нм. Для первых двух диапазонов использовали время экспозиции спектрометра 5 секунд с усреднением по 10 экспозициям. Для третьего диапазона время экспозиции составляло 2 секунды с усреднением по 10 экспозициям.

Концентрации пероксида водорода и нитритов измеряли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр HACH LANGE DR-5000 с разрешением 1 нм) с использованием химических зондов. Методы основаны на селективных реакциях Фентона [16] и Грисса [17] с пероксидом водорода и нитрит-ионами, соответственно. Измерительную систему предварительно калибровали по растворам с известной концентрацией определяемых соединений.

При измерении концентрации пероксида водорода добавляли реактив FOX (“ferrous oxidation in xylenol orange”), содержащий ионы железа в степени окисления +2. Под действием пероксида водорода происходит окисление ионов железа до степени окисления +3. В присутствии ион-селективного красителя ксиленола оранжевого образуется комплекс  $Fe^{3+}$  с этим красителем и в спектре пропускания раствора появляется полоса с максимумом поглощения в интервале 550–600 нм. В наших экспериментах регистрировалось поглощение на длине волны  $\lambda_{max} = 560$  нм:



Для определения суммарной концентрации  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}_2^-$  в жидкости использовался реактив Грисса. Реакция Грисса основана на способности нитритов диазотировать сульфаниловую кислоту с образованием розового азокрасителя, концентрацию которого находили по оптической плотности раствора на длине волны 525 нм.

Расчет концентраций  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}_2^-$  производился из их суммарной, определяемой в эксперименте, а также измеряемого значения  $pH$  по формуле:

$$pH = pK_a(\text{HNO}_2) + \log_{10} \left( \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \right),$$

где  $pK_a(\text{HNO}_2)$  – показатель константы диссоциации азотистой кислоты, равный 3.3 (25 °C) [18].

Для измерения концентрации нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  в жидкости использовали ион-селективный электрод ЭЛИС-121NO3. Водородный показатель ( $pH$ ) определяли с помощью  $pH$ -электрода OHAUS Starter STPURE.

Исходную воду объемом 40 мл в колбе с узким горлом обрабатывали 15, 30, 60, 120, 180 и 270 минут. На основании средней микроволновой мощности вычисляли удельный энерговклад.

Зависимость концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  от удельного энерговклада представлены на рис. 2(а) и 2(б).

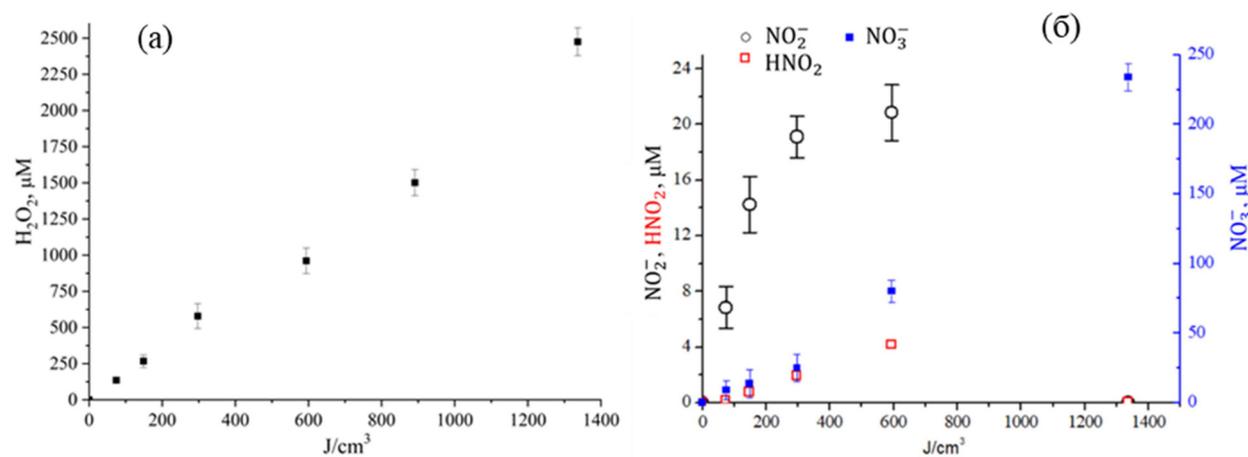


Рис. 2: Зависимость концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  (а),  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  (б) в воде от удельного энерговклада.

На рис. 3 представлены значения  $pH$ , найденные экспериментально и вычисленные по сумме концентраций  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ . Так как на каждый из этих ионов приходится

протон  $H^+$  :  $pH = -\log_{10}([NO_2^-] + [NO_3^-])$ . Расчетные значения хорошо согласуются с результатами измерений.

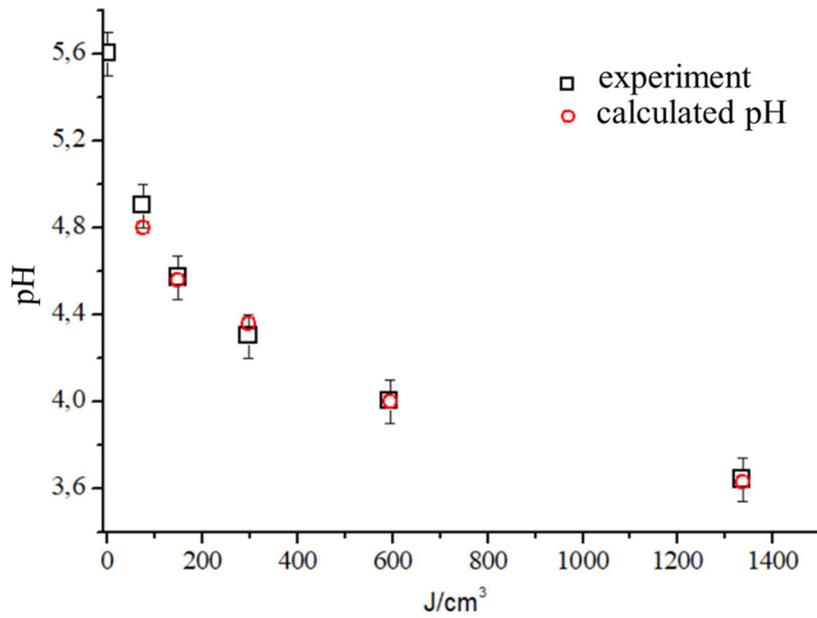


Рис. 3: Зависимость  $pH$  жидкости от удельного энерговклада.

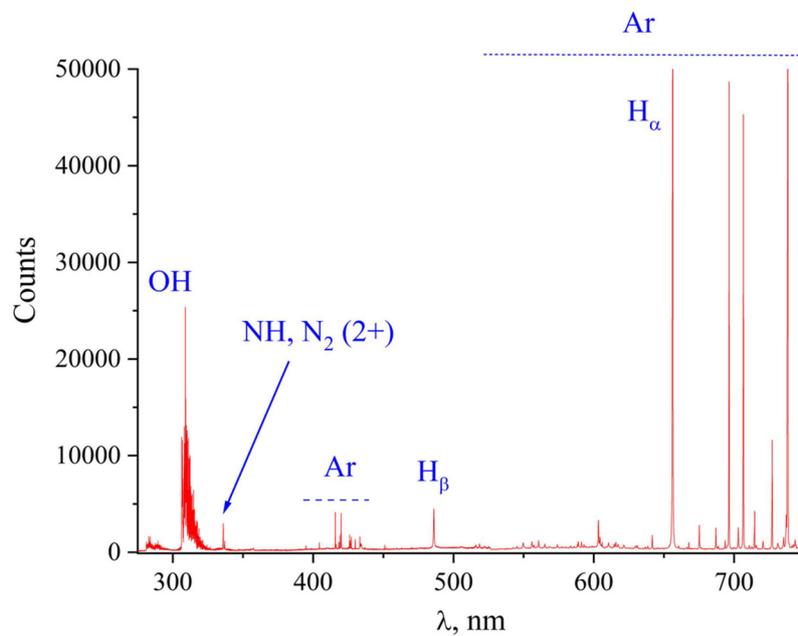


Рис. 4: Эмиссионный оптический спектр из области контакта разряда с водой.

Эмиссионные спектры разряда были получены для трех диапазонов длин волн 215–388 нм, 375–528 нм и 515–750 нм. Общий спектр (рис. 4) получен путем нормировки спектров друг относительно друга по непрерывному континууму в перекрывающихся диапазонах длин волн 375–388 нм и 515–528 нм. В спектре излучения разряда представлены линии атомов аргона, водорода ( $H_\alpha$  и  $H_\beta$ ) и полосы гидроксил-радикала  $OH(A-X)$ . В УФ-области присутствуют слабые молекулярные полосы  $NH(A-X)$  и  $N_2(C-B)$ . Полуширина линии  $H_\beta$ , с учетом поправки на разрешение спектрометра 0.1 нм, составляет 0.46 нм, что соответствует концентрации электронов  $3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [19].

*Обсуждение результатов и выводы.* Наличие в спектре полосы  $OH$ , а также линий атомарного водорода и кислорода ( $\lambda = 777 \text{ нм}$ , на рисунке не показано) говорит о присутствии в разряде продуктов диссоциации воды, которые могут приводить к образованию  $H_2O_2$ . Наличие полос  $NH$  и второй положительной системы азота в спектрах говорит о присутствии азота в газовой фазе, что впоследствии приводит к образованию нитритов и нитратов в воде. Появление соединений азота может быть обусловлено: наличием примеси азота в используемом аргоне; выделением азота, растворенного в исходной воде; возможным газообменом с окружающей атмосферой из-за негерметичности колбы.

Равновесное с воздушной атмосферой содержание молекулярного азота в 40 мл воды  $\sim 20$  мкмоль при  $25^\circ\text{C}$  [20]. Количество молекулярного азота, поступившее из газового баллона как примесь к аргону, за 270 минут  $\sim 350\text{--}400$  мкмоль. За 270 минут обработки в 40 мл воды образовывалось 8.8 мкмоль  $NO_3^-$  и во время обработки его концентрация растет линейно. В работе [21] было продемонстрировано, что погружение капилляра в глубь воды на 8 мм приводит к практически полному отсутствию нитритов и нитратов. Объем разряда вне капилляра при этом ограничен размером воздушной каверны  $\sim 2$  мм. Стоит отметить, что объем разряда внутри капиллярной трубки значительно больше объема разряда вне капилляра как в случае погружения, так и в надводном случае. Если бы основная часть азота поступала в разряд из баллона в виде примеси к аргону, то погружение разряда в воду не должно было бы существенным образом повлиять на концентрацию соединений азота в воде. На основании сказанного можно предположить, что одним из каналов поступления азота в разряд является его десорбция из воды под действием гидродинамических возмущений от разряда и локального нагрева поверхностного слоя в месте контакта с разрядом. Таким образом, измерения

показали, что даже малые примеси азота к основному плазмообразующему газу, как и растворенного в воде азота, приводят к появлению в растворе нитрит- и нитрат-ионов, накопление которых определяет изменение  $pH$ .

Т а б л и ц а 1

Параметры	[22]	[22]	[12]	[23]	Эта работа
Разряд	СВЧ факел	СВЧ факел	СВЧ факел	СВЧ мини плазмаджет	СВЧ капиллярный разряд
Режим генерации разряда	Непре- рывный	Непре- рывный	Непре- рывный	Непре- рывный	$\tau_i = 33$ мкс, $f = 50$ Гц, $P_i = 2$ кВт
Газ	Поток аргона в воздухе	Поток аргона в воздухе	Аргон и пары воды	Поток аргона в воздухе	Поток аргона
Расход газа (l/min)	3...5	3...5	4...5 (аргон)	1.3	0.33
Воздушный зазор (mm)	15	5	15	5	7...8
Средняя мощность (W)	900	900	1200	7	3.3
Объем воды (ml)	100	100	500	3	40
Время обработки (min)	15	1	40	3	60
Концентрация $H_2O_2$ в воде ( $\mu M$ )	70	200	770	90	600
Эффективность наработки $H_2O_2$ в воде ( $\mu mol/J$ )	$8.6 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$

$\tau_i$  – длительность импульса;  $f$  – частота следования импульсов;  $P_i$  – импульсная микроволновая мощность.

Необходимо отметить, что во время работы разряда концентрации пероксида водорода, нитрит- и нитрат-ионов в жидкой фазе связаны между собой через окислительно-восстановительные реакции с участием генерируемых в жидкости под действием плаз-

мы активных частиц с малыми временами жизни. В табл. 1 представлены результаты оценок эффективности генерации пероксида водорода с помощью СВЧ-разряда при различных условиях возбуждения. Следует отметить, что импульсно-периодический капиллярный СВЧ-разряд превосходит по энергетической эффективности наработки пероксида водорода в воде непрерывный факельный СВЧ-разряд. При этом наибольшие концентрации пероксида водорода наблюдаются для разрядов в аргоне при отсутствии или минимальном содержании азота и кислорода в плазмообразующем газе, когда концентрации нитрит- и нитрат-ионов в жидкой фазе минимальны. Представляется интересной возможность регулирования соотношения концентраций продуктов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ) не только через состав исходного плазмообразующего газа или способа возбуждения разряда (над поверхностью жидкости или в ее объеме), но и за счет изменения длительности и частоты следования импульсов разряда (при близости характерных времен химических реакций к длительности активной фазы разряда и длительности паузы между импульсами). Это важно, в частности, с точки зрения получения биологически активных растворов для сельскохозяйственных применений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-19-00930).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. J. Bruggeman, F. Iza, R. Brandenburg, *Plasma Sources Sci Technol* **26**, 123002 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa97af>.
- [2] I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 373001 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e1c>.
- [3] M. Laroussi, S. Bekeschus, M. Keidar, et al., *IEEE Trans. Radiat. Plasma Med. Sci.* **6**, 127 (2022). <https://doi.org/10.1109/TRPMS.2021.3135118>.
- [4] A. Khlyustova, N. Sirotkin, I. Naumova, et al., *Plasma Chem. Plasma Process* **42**, 587 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11090-022-10237-3>.
- [5] P. J. Bruggeman, A. Bogaerts, J. M. Pouvesle, et al., *J. Appl. Phys.* **130**, 200401 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0078076>.
- [6] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, et al., *Plasma Sources Sci Technol.* **25**, 053002 (2016). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>.
- [7] S. N. Andreev, L. M. Apasheva, M. K. Ashurov, et al., *Doklady Physics.* **486**, 297 (2019). <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863297-300>.
- [8] K. F. Sergeichev, N. A. Lukina, L. M. Apasheva, et al., *Russian Journal of Physical Chemistry B* **15**, 84 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010134>.

- [9] К. Ф. Сергейчев, Л. М. Апашева, Н. А. Лукина и др., *Актуальные вопросы биологической физики и химии* **7**, 369 (2022). <https://doi.org/10.29039/rusjbrs.2022.0528>.
- [10] К. Ф. Сергейчев, Н. А. Лукина, Патент на изобретение RU 2702594 C1, 08.10.2019.
- [11] Л. М. Апашева, А. В. Лобанов, Н. А. Лукина, К. Ф. Сергейчев, *Актуальные вопросы биологической физики и химии* **5**, 592 (2020).
- [12] K. F. Sergeichev, N. A. Lukina, *Plasma Phys. Rep.* **50**, 641 (2024). <https://doi.org/10.1134/S1063780X24600567>.
- [13] S. I. Gritsinin, P. A. Gushchin, A. M. Davydov, et al., *Plas. Phys. Rep.* **39**, 644 (2013). <https://doi.org/10.1134/S1063780X13070039>.
- [14] S. I. Gritsinin, A. M. Davydov, I. A. Kossyi, *Plas. Phys. Rep.* **41**, 591 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1063780X1507003X>.
- [15] E. M. Konchekov, N. Gusein-Zade, D. E. Burmistrov, et al., *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 15093 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms242015093>.
- [16] S. P. Wolff, *Methods in Enzymology* **233**, 182 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879\(94\)33021-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0076-6879(94)33021-2).
- [17] B. Tarabová, P. Lukeš, M. Janda, et al., *Plasma Process Polym.* **15**, 1800030 (2018). <https://doi.org/10.1002/ppap.201800030>.
- [18] S. E. Schwartz, W. H. White, *Transformations & Fates Advances in Environmental Science and Technology* **12**, (1983).
- [19] H. R. Griem, *Spectral line broadening by plasma* (Academic Press, New York and London, 1974).
- [20] R. Battino, T. R. Rettich, T. Tominaga, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, 563 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.555713>.
- [21] V. Gudkova, A. Davydov, M. Zimina, et al., 11th International conference on Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-11), September 15–19, 2025, Minsk, Belarus. Contributed papers p. 128. <http://ifanbel.bas-net.by/pppt-11/PPPT-11%20Contributed%20Papers.pdf>.
- [22] K. F. Sergeichev, N. A. Lukina, R. M. Sarimov, et al., *Frontiers in Physics* **8**, 614684 (2021). <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.614684>.
- [23] Ara Jo, Hea-Min Joh, Jin-Hee Bae, et al., *Int. J. Mol. Sci.* **25**, 1249 (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25021249>.

Поступила в редакцию 15 октября 2025 г.

После доработки 21 ноября 2025 г.

Принята к публикации 24 ноября 2025 г.