

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE
Odesa I. I. Mechnikov National University

СЕНСОРНА ЕЛЕКТРОНІКА І МІКРОСИСТЕМНІ ТЕХНОЛОГІЇ 2025 – Т. 22, № 1

Науково-технічний журнал

Заснований 13.11.2003 року
Виходить 4 рази на рік

УДК 681.586

Засновник Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова

За підтримки Українського фізичного
товариства і Академії наук вищої школи
України

Ідентифікатор медіа: R30-03678
(zareestrovano Natsionalnoyu Radoyu
Ukrayini z pytany telobachennya
i radiomovlennya vid 28.03.2024 za № 1050)

Журнал входить до переліку фахових видань
ВАК України з фізико-математичних,
технічних та біологічних наук

Журнал реферується українським рефера-
тивним журналом «Джерело» та індексується
у міжнародних базах Index Copernicus Inter-
national Journals Master List, Directory of Re-
search Journal Indexing, General Impact Factor,
Crossref і EBSCO

Видається за рішенням Вченої ради
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
Протокол № 8 від 25.03.2025 р.

Адреса редакції:
вул. Всеволода Змієнка, 2, МННФТЦ (НДЛІ-3),
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, Одеса, 65082, Україна
Тел./Факс: +38(048)723-34-61

SENSOR ELECTRONICS AND MICROSYSTEM TECHNOLOGIES 2025 – VOL. 22, No. 1

Scientific and Technical Journal

Established on 13.11.2003
Published 4 times a year

UDC 681.586

Founded by Odesa I. I. Mechnikov
National University

With the support of the Ukrainian Physical
Society and Higher School Academy of Sciences
of Ukraine

The Media Identifier: R30-03678
(registered by the National Council on
Television and Radio Broadcasting of Ukraine
as of 28.03.2024, No.1050)

The journal is included in the Category B
of the List of Specialist Scientific Publications
of Ukraine in physical and mathematical,
engineering and biological sciences

The journal is abstracted in the Ukrainian
journal of abstracts “Dzherelo” and indexed
in international databases Index Copernicus
International Journals Master List, Directory of
Research Journal Indexing, General Impact
Factor, Crossref and EBSCO

Published as per the resolution of the Academic
Council of Odesa I. I. Mechnikov National
University
Minutes No.8 dated 25.03.2025

Editorial Board address:
2 Vsevoloda Zmiiienka, ISEPTC (RL-3),
Odesa I. I. Mechnikov National University,
Odesa, 65082, Ukraine
Tel/Fax: +38(048)723-34-61

Редакційна колегія

Головний редактор – **В. А. Сминтина**
Заступник головного редактора – **Я. І. Лепіх**
А. П. Балабан (Одеса, Україна) –
відповідальний секретар

О. Є. Беляєв (Київ, Україна)
В. Г. Вербицький (Київ, Україна)
Б. М. Галкін (Одеса, Україна)
Ю. О. Гунченко (Одеса, Україна)
А. Д'Аміко (Рим, Італія)
Н. Жаффрезік-Рено (Ліон, Франція)
С. В. Дзядевич (Київ, Україна)
Г. В. Єльська (Київ, Україна)
В. О. Іваниця (Одеса, Україна)
О. М. Калашніков (Ноттінгем, Велика Британія)
О. В. Коваленко (Дніпро, Україна)
І. А. Кравченко (Одеса, Україна)
С. В. Ленков (Київ, Україна)
Є. В. Малахов (Одеса, Україна)
А. Медвідь (Ріга, Латвія)
А. С. Опанасюк (Суми, Україна)
С. М. Рябченко (Київ, Україна)
В. А. Скришевський (Київ, Україна)
М. Ф. Стародуб (Київ, Україна)
М. В. Стріха (Київ, Україна)
А. Чаудхрі (Чандігар, Індія)
Є. М. Шерегій (Жешув, Польща)

Editorial Board

Editor-in-Chief – **V. A. Smyntyna**
Vice Editor-in-Chief – **Ya. I. Lepikh**
A. P. Balaban (Odesa, Ukraine) –
Responsible Editor

A. E. Belyaev (Kyiv, Ukraine)
V. G. Verbitsky (Kyiv, Ukraine)
B. M. Galkin (Odesa, Ukraine)
Yu. O. Gunchenko (Odesa, Ukraine)
A. D'Amiko (Rome, Italy)
N. Jaffrezik-Renault (Lyon, France)
S. V. Dzyadevych (Kyiv, Ukraine)
G. V. Elskaya (Kyiv, Ukraine)
V. O. Ivanytsia (Odesa, Ukraine)
O. M. Kalashnikov (Nottingham, United Kingdom)
O. V. Kovalenko (Dnipro, Ukraine)
I. A. Kravchenko (Odesa, Ukraine)
S. V. Lenkov (Kyiv, Ukraine)
E. V. Malakhov (Odesa, Ukraine)
Arturs Medvids (Riga, Latvia)
A. S. Opanasyuk (Sumy, Ukraine)
S. M. Ryabchenko (Kyiv, Ukraine)
V. A. Skryshevsky (Kyiv, Ukraine)
N. F. Starodub (Kyiv, Ukraine)
M. V. Strikha (Kyiv, Ukraine)
A. Chaundhri (Chandigarh, India)
E. M. Sheregii (Rzeszow, Poland)

Науковий редактор випуску
та відповідальний за випуск – **Я. І. Лепіх**

ЗМІСТ CONTENTS

Акустoeлектронні сенсори Acoustoelectronic sensors

Ya. I. Lepikh

PROPAGATION OF SURFACE
ACOUSTIC WAVES IN A LAYERED
STRUCTURE SOLID – LIQUID – SOLID.

Я. І. Леніх

ПОШИРЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ АКУС-
ТИЧНИХ ХВИЛЬ В ШАРУВАТІЙ
СТРУКТУРІ ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА –
ТВЕРДЕ ТІЛО 4

Біосенсори Biosensors

*Kseniia Berketa, Olga Saiapina,
Lyubov Fayura, Andriy Sibirny,
Sergiy Dzyadevych, Oleksandr Soldatkin*

ADAPTATION OF MONOENZYME
CONDUCTOMETRIC BIOSENSOR FOR
HIGHLY SENSITIVE DETERMINATION
OF ARGININE IN DIETARY
SUPPLEMENTS 10

*Ксенія Беркета, Ольга Саяпіна,
Любов Фаяура, Андрій Сибірний,
Сергій Дзядевич, Олександр Солдаткін*
АДАПТАЦІЯ МОНОФЕРМЕНТНОГО
КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА
ДЛЯ ВИСОКОЧУТЛИВОГО
ВИЗНАЧЕННЯ АРГІНІНУ В ДІСТИЧНИХ
ДОБАВКАХ

*D. O. Mruga, Y. R. Vakhovskyi,
S. V. Dzyadevych, O. O. Soldatkin*
DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION
OF A MULTIFUNCTIONAL BIOSENSOR
FOR DETERMINATION OF PYRUVATE
CONCENTRATION AND/OR ALT
ACTIVITY IN AQUEOUS SAMPLES 26

*Д. О. Мруга, Є.Р. Ваховський,
С. В. Дзядевич, О.О. Солдаткін*
РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ
МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНОГО
БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ
КОНЦЕНТРАЦІЇ ПІРУВАТУ ТА/АБО
АКТИВНОСТІ АЛТ У ВОДНИХ ЗРАЗКАХ

Матеріали для сенсорів Sensor materials

*S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva, H.
von Seggern, Yu. A. Nitsuk*

INTERRELATION BETWEEN
PYROELECTRIC PROPERTIES
AND RESIDUAL POLARIZATION IN
POLYVINYLLIDE FLUORIDE INTENDED
FOR MAKING PYROELECTRIC
SENSORS 38

*С. Н. Федосов, О. Є. Сергєєва,
Х. фон Зеггерн, Ю. А. Ніцук*
ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ
ПІРОЕЛЕКТРИЧНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА
ЗАЛИШКОВОЮ ПОЛЯРИЗАЦІЄЮ
В ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДІ,
ПРИЗНАЧЕНОМУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ
ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ СЕНСОРІВ

O. V. Kuznietsov, I. M. Gnilitzkyi
OPTIMIZATION OF THE INTERFACIAL
RESISTANCE OF SUPERCAPACITORS
BY FORMING LASER-INDUCED
PERIODIC STRUCTURES ON CURRENT
COLLECTORS 44

О. В. Кузнєцов, Я. М. Гнілицький
ОПТИМІЗАЦІЯ МІЖФАЗНОГО
ОПОРУ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ
ШЛЯХОМ ФОРМУВАННЯ ЛАЗЕРНО-
ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ
СТРУКТУР НА СТРУМОЗБИРАЧАХ

**Ювілейна XX Міжнародна Фреїківська
конференція з фізики і технології тонких
плівки та наносистем (ICPTTFN-XX) ... 53**

**Інформація для авторів. Вимоги
до оформлення статей у журнал..... 55**

**Information for authors.
Paper preparation requirements 58**

АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

PACS: 43.60.VX, 68.60.BS

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325651>ПОШИРЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ АКУСТИЧНИХ ХВИЛЬ В ШАРУВАТІЙ
СТРУКТУРІ ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА – ТВЕРДЕ ТІЛО*Я. І. Леніх*

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України
при ОНУ імені І. І. Мечникова; Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Всеволода Змієнка, 2, м. Одеса, 65082, Україна.
E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Анотація. Досліджено особливості поширення поверхневих акустичних хвиль (ПАХ) в дискретно шаруватій структурі тверде тіло – рідина – тверде тіло (ТРТ). Встановлені умови трансформації ПАХ Релея в інші типи хвиль, які можуть локалізуватися в рідкому шарі, в пластинах – звукопроводах як хвиля витоку у моді поперечної хвилі маючи характер комплексної величини. Отримано значення для швидкостей поздовжньої і зсувної хвиль, пов'язаних з основними фізичними константами матеріалів пластин, рідини і геометрією шаруватої структури. Вказуються можливі застосування таких структур в системах різного призначення як сенсори чи інші електронні пристрої.

Ключові слова: шарувата структура тверде тіло – рідина – тверде тіло, поверхневі акустичні хвилі

Вступ

З великої різноманітності типів ПАХ найбільш повно в теоретичному та експериментальному плані досліджено хвилі Релея, що пояснюється великими перспективами їх практичного застосування в акустoeлектронних пристроях та у зв'язку з можливістю використання добре розвинених методів їх виготовлення за планарною технологією мікроелектроніки [1-3]. У шаруватих середовищах ПАХ вивчалися переважно у зв'язку із завданнями сейсмоакустики [4]. Причому розглядалися головним чином безперервно-шаруваті структури. І лише за останній час появилася інтерес до таких робіт, здебільшого теоретичних, при-

свячених дослідженню ПАХ у рідких шарах, з обох сторін, що межують із твердими тілами [5-7], тобто, у дискретно шаруватих структурах, у яких властивості середовища змінюються під час переходу межі розділу стрибком. У роботі [8] розглянуто задачу трансформації хвиль Релея у витікаючу хвилю на межі твердого тіла та рідини, і проведено розрахунок параметрів нормальних хвиль у структурі тверде тіло – рідина – тверде тіло (ТРТ). Зроблено припущення про можливе використання ефектів, що виникають при поширенні у структурі ТРТ у біологічних та медичних дослідженнях щільності рідини.

Оскільки в таких системах за деяких умов з'являється можливість перетворення релеївської хвилі в хвилі інших типів, що мають інші характеристики, то, природно, виникла ідея використання цього явища для створення керованих акустoeлектронних пристроїв, що і буде розглянуто в даній статті.

Постановка задачі і дослідження

Геометрія задачі поширення ПАХ у структурі ТРТ представлена схематично на рис. 1.

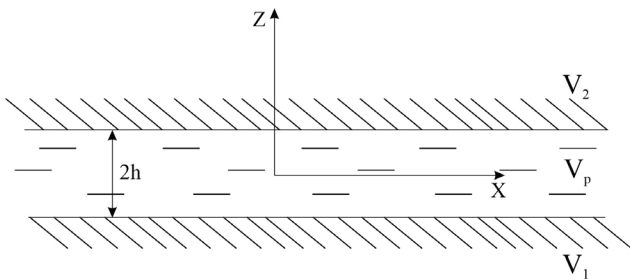


Рис. 1. Геометрія задачі про поширення ПАХ у шаруватій структурі ТРТ. h - половина товщини шару рідини, V_1 - швидкість ПАХ у нижній пластині, V_2 - швидкість ПАХ у верхній пластині, V_p - швидкість акустичної хвилі в рідкому шарі.

У загальному випадку швидкість поширення ПАХ у п'єзоелектричній підкладці має величину V_1 , у рідині – V_p і верхній пластині – V_2 . Теоретично в такій структурі можуть існувати різні типи хвиль, точне визначення яких можна отримати шляхом вирішення досить складних рівнянь. У разі $V_p < V_1$ і V_2 хвилі локалізуються в рідкому шарі (при досить великій його товщині $2h$). Енергія хвилі проникає у середовище із меншою швидкістю, тобто, якщо $V_1 < V_p < V_2$ то буде мати місце витік ПАХ у верхню пластину. Хвиля витіку буде поширюватися у формі поперечної хвилі, тобто V_p у другому випадку і є по суті комплексною величиною, а уявна її частина визначає ступінь витіку акустичної хвилі, що поширюється в рідині, у верхню пластину.

Точні характеристики поширення акустичної хвилі в такій структурі можна отримати, визначивши для кожного середовища фізичні константи: для твердого середовища знизу λ_1 ,

μ_1 і ρ_1 , для рідини λ_p і ρ_p , і для верхньої – λ_2 , μ_2 і ρ_2 , а також враховуючи залежність швидкості акустичної хвилі в рідині від товщини її шару відносно довжини хвилі λ . По суті, задача зводиться до розв'язання дисперсійного рівняння, що описує акустичне поле в дискретношаровій структурі.

Вибравши початок координат у середині рідкого шару, розглядаючи випадок поширення плоскої хвилі в напрямку x , швидкість поширення, яка не залежить від y , але залежить від товщини шару в довжинах хвиль, може бути отримана з дисперсійного рівняння [1], що приймає для нашого випадку вигляд:

$$\left\{ \Psi - \operatorname{ctg} kh \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} \left\{ \Psi + \operatorname{tg} kh \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} =$$

$$= (\Psi - \Phi) \left\{ \Psi - \frac{1}{2} \left[\operatorname{ctg} kh \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} - \operatorname{tg} kh \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right] \right\}, \quad (1)$$

$$\text{де } \Phi = \frac{\rho_1}{\rho_p} \left(\frac{V_{1t}}{V} \right)^4 \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \left\{ \frac{2 - \left(\frac{V}{V_{1t}} \right)^2}{\left[1 - \left(\frac{V}{V_{1t}} \right)^2 \right]^{1/2}} - 4 \left[1 - \left(\frac{V}{V_{1t}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\};$$

$$\Psi = \frac{\rho_2}{\rho_p} \left(\frac{V_{2t}}{V} \right)^4 \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \left\{ \frac{2 - \left(\frac{V}{V_{2t}} \right)^2}{\left[1 - \left(\frac{V}{V_{2t}} \right)^2 \right]^{1/2}} - 4 \left[1 - \left(\frac{V}{V_{2t}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\};$$

V_{1l} та V_{2l} – швидкості поздовжньої хвилі в першій та другій пластинах;

V_{1t} і V_{2t} – швидкості зсувної хвилі в першій та другій пластинах;

$V_p = (\lambda_p / \rho_p)^{1/2}$ – швидкість хвилі в рідині;

V і k – відповідно фазова швидкість і хвильове число шаруватої системи.

Швидкості поздовжньої V_l та зсувної V_t хвилі у твердих середовищах 1 і 2 можуть бути виражені через основні фізичні константи, як

$$V_l = \left(\frac{\lambda_{1,2} + 2\mu_{1,2}}{\rho_{1,2}} \right)^{1/2}; \quad V_t = \left(\frac{\mu_{1,2}}{\rho_{1,2}} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Щоб дослідити характеристики акустичного поля дискретно-шарової структури необхідно розв'язати рівняння (2) відносно фазової швидкості V , спрямованої по осі x і виразити її через параметр h , що є половиною товщини шару рідини.

Однак задачу можна суттєво спростити, вважаючи величини швидкостей V_1 , V_p і V_2 , а точніше їх співвідношення відомим.

Як тверде тіло верхнього і нижнього напівпросторів приймаємо кварц (п'єзокварцова пластина з зустрічно-штирьовим перетворюва-

чем (ЗШП) і плавлений кварц), а як рідина – воду, що задовольняє більшості практичних задач. Тоді рівняння (1) набуде вигляду

$$\left\{ \Psi - ctg kh \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} \left\{ \Psi + tg kh \left[\left(\frac{V}{V_p} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\} = 0. \quad (3)$$

Результати чисельних розрахунків для структури кварц – вода – кварц, тобто, коли верхній та нижній шари однакові, представлено на рис. 2 суцільними лініями.

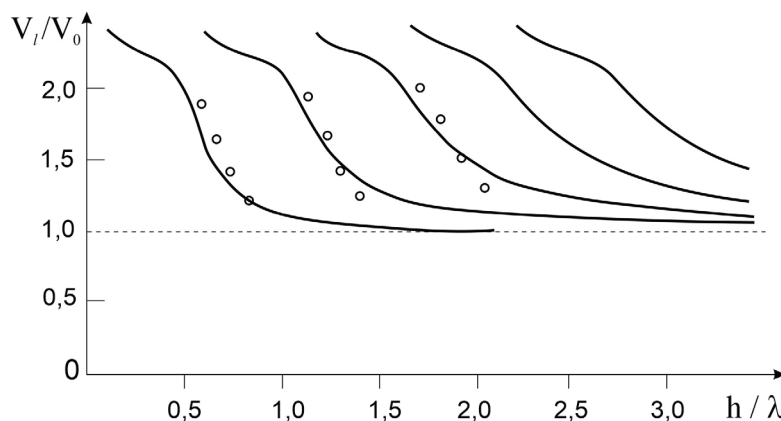


Рис. 2. Дисперсія швидкості акустичної хвилі для різних товщин шару рідини у структурі кварц – вода – кварц.

По осі ординат відкладені значення, нормованої швидкості у воді, а по осі абсцис – нормована по довжині хвилі товщина шару води.

Експериментальні дослідження поширення акустичних хвиль у шаруватій структурі із шаром рідини між двома кварцовими пластинами – звукопроводами проводились за схемою, структурно представленою на рис. 3. Нижня підкладка являла собою кварцовий звукопровід з нанесеними на робочу поверхню тонкоплівковими методами вхідним та вихідним ЗШП.

Для більш чіткого визначення центральної частоти та зручності електричних вимірювань один з ЗШП був аподизований з огинаючою за функцією Хеммінга. Товщина шару рідини задавалася на початку товщиною прокладок між пластинами, а в подальшому – спеціальним пристроєм, що проводить юстування мікро-

переміщення. У процесі досліджень вимірювалися центральна частота ($f = 30$ МГц), рівень сигналу, товщина зазору між пластинами (товщина шару рідини) (рис. 3).

Схема вимірювального стенду структурно представлена рис. 4. Використання вимірювань приладу для дослідження амплітудно-частотних характеристик типу Х1-49 дозволило додатково контролювати ширший спектр сигналів, включаючи сигнали вторинних ефектів, що виникають при поширенні акустичних хвиль в структурі ТРТ.

Було розглянуто кілька якісно відмінних випадків. Насамперед – граничні. Без рідкого шару на вихідному ЗШП фіксувався звичайний сигнал пристрою на ПАХ, визначений топологією ЗШП і властивостями кварцового звукопроводу. При нанесенні шару (краплі) рідини без другої (верхньої) пластини основний сигнал істотно пригнічувався, що зрозумі-

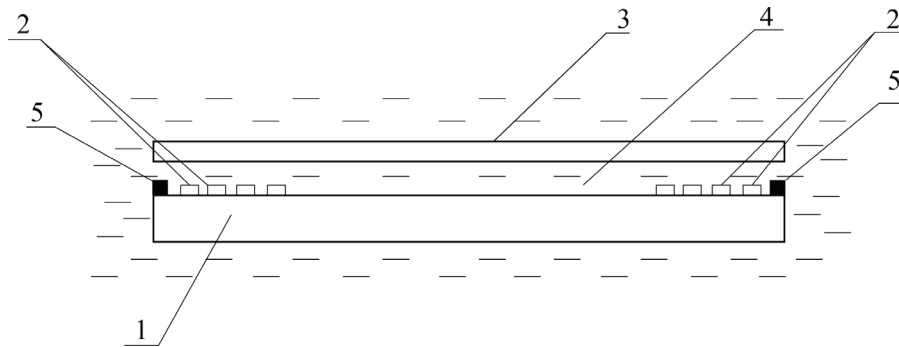


Рис. 3. Схема досліджуваної структури кварц – вода – плавлений кварц. 1 - п'єзокварц, 2 - входний та вихідний ЗШП, 3 - плавлений кварц, 4 - вода, 5 - опорна прокладка.

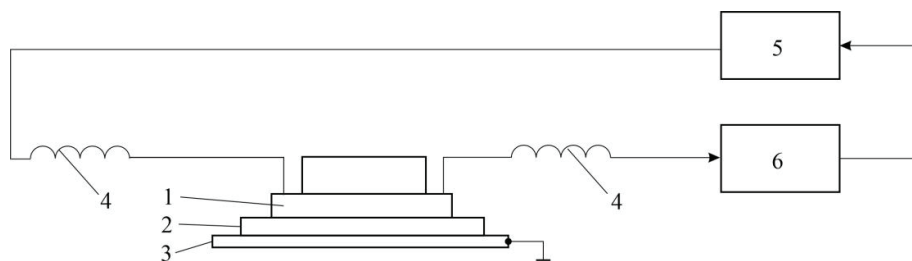


Рис. 4. Вимірний стенд для досліджень поширення ПАХ у структурі ТРТ. 1 - п'єзоелектричний звукопровід з ЗШП; 2 - діелектрична пластина; 3 - предметний столик; 4 - узгоджувальні індуктивності; 5 - підсилювач УЗ-38; 6 - вимірювач АЧХ ХІ-49.

міло з фізичних міркувань. При наближенні верхньої пластини до нижньої та утворення шаруватої структури кварц - вода - кварц і подальшій зміні товщини шару спостерігалася відповідна зміна параметрів вихідного сигналу. Якісно результати експерименту поширення акустичних хвиль можна класифікувати трьома ситуаціями.

Хвиля з витоком. Це відповідає випадку, коли $h / \lambda \ll 1$. При цьому швидкість хвилі в рідині V_p близька до швидкості ПАХ у верхній пластині. Напрямок її поширення відносно нормалі до поверхні пластини визначається кутом $\alpha = \arcsin(V_2/V_p)$. Оскільки верхня пластина має паралельні грані, поперечна хвиля, що поширюється в ній, буде відбиватися від верхньої її поверхні і перетворюватися в ПАХ на межі з рідиною. Підтвердженням існування такої моди хвилі є часове запізнення сигналу по відношенню до часу приходу основного сигналу у відсутності шару рідини, а також його залежність від товщини верхньої пластини. Товщина

пластини має бути досить великою, щоб у ній не виникли багаторазові відбиття, або не збуджувалися хвилі Лява.

Локалізована хвиля. Якщо верхня пластина виконана з того ж матеріалу, що і нижня, швидкість в шарі рідини V_p буде менше швидкості зсувної хвилі в обох твердих середовищах.

Витікаюча чи локалізована хвиля. У цьому випадку товщину шару рідини можна порівняти з довжиною хвилі $h = \lambda$. Швидкість у шарі може змінюватись в залежності від його товщини у значних межах – від швидкості звуку у воді до швидкості ПАХ у кварці.

Слід зауважити, що поряд зі зміною часових характеристик локалізованої хвилі спостерігалася і зміна амплітуди сигналу, що може бути обумовлено фазовими співвідношеннями хвилі в рідкому шарі і відбитої від межі верхньої пластини.

Результати експериментальних досліджень локалізованої хвилі показані точками на

рис. 2, звідки видно хорошу їхню узгодженість з теоретичними розрахунками.

Явище перетворення швидкостей акустичних хвиль має істотний характер і може бути використане для практичних цілей. На цьому принципі можуть бути побудовані датчики вимірювання товщини плівкових покриттів, які можуть використовуватися в технології мікроелектроніки, а також при вимірюванні параметрів різних рідин.

У ході експериментів зі створення керованих пристроїв з використанням шаруватої структури було відзначено вплив на ефективність перетворення властивостей рідини. Встановлено, зокрема, що водний розчин етилового спирту ($\approx 10\%$) є кращою робочою рідиною при практичній реалізації керування у виконанні приладу. Однією з причин є краща змочуваність робочих поверхонь пластин, а також розширення робочого діапазону температур пристрою. Крім того, це підтверджує можливість про застосування цього явища для вимірювань щільності рідин.

Висновки

1. В результаті дослідження поширення ПАХ в шаруватій структурі тверде тіло - рідина - тверде тіло встановлені особливості трансформації типів хвиль залежні від фізичних параметрів матеріалів шаруватої структури.

2. Показана можливість впливати на характеристики ПАХ шляхом вибору рідини з різними властивостями і геометрією шаруватої структури.

3. Вказана можливість використання структури ТРТ для створення сенсорів.

Список використаної літератури

[1]. Poverhnostnye akusticheskie volny. Pod red. A.Olinera. Per. s angl. pod red. I. S. Reza.-M.: Mir, 1981.-390 s. (*In Russian*).

[2]. Morgan D. Ustrojstva obrabotki signalov na poverhnostnyh akusticheskikh volnah. Per. s angl. pod red. S. I. Baskakova.-M.: Radio i svyaz', 1990.-416 s. (*In Russian*).

[3]. Lepikh Ya. I., Olikh Ya. M., Bieliaiev O. Ye. Obiemyi metod zbudzhennia kvazipozdovzhnikh akustychnykh khvyl u sharuvatykh strukturakh // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2021 – Vol. 18, No. 4.-P. 4 – 10. DOI: 10.18524/1815-7459.2021.4.248176. (*In Ukrainian*).

[4]. Lepikh Ya.I., Fastykovsky P.P., Glauberman M.A. Autonomous seismic sensor with a new temporal method of a moving person detection// 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies, ELIT 2021, Proceedings, 2021, pp. 14–17 <https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501092>.

[5]. Plesskij V. P., Ten Yu. A. Sdvigovye poverhnostnye akusticheskie volny na granice povernutogo Y-sreza kvarca s vyazkoj sredoj// Akust. zh-l.-1985.-T.31, № 4.-S.553-554. (*In Russian*).

[6]. Lyppe T., Doucet J. Generation et observation de lynde de Stoneley a l'interface plane eau-metal// Acustica.-1987.-Vol.64.-№ 1.-P.46-49.

[7]. Arikon O., Telatar E., Alatar A. Reflection coefficient null of acoustic waves at a liquid anisotropic-solid interface// J.Acoust. Soc. Amer.-1989.-Vol.85.-№ 1.-P.1-10.

[8]. Arapov A.V., Goncharov V.S. Transformaciya voln Releya v vytekayushchuyu na granice tverdogo tela i zhidkosti// Akusticheskij zh-l.-1989.-T.35, Vyp.3.-S.541.-543. (*In Russian*).

Стаття надійшла до редакції 20.02.2025 р.

PACS: 43.60.VX, 68.60.BS

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325651>

PROPAGATION OF SURFACE ACOUSTIC WAVES IN A LAYERED STRUCTURE SOLID – LIQUID – SOLID

Ya. I. Lepikh

Interdepartmental Scientific-Educational Physics and Technical Center of the MES and NAS of Ukraine
at Odesa I. I. Mechnikov National University; Odesa I. I. Mechnikov National University,

2 Vsevoloda Zmiiienka St, Odesa, 65082, Ukraine.

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Abstract. The features of the propagation of surface acoustic waves (SAW) in discretely layered structures solid – liquid – solid (SLS) are investigated. The conditions for the transformation of Rayleigh SAV into other types of waves that can be localized in a liquid layer, in sound-conducting plates as a leakage wave in the transverse wave mode having the character of a complex quantity are established. The values for the velocities of longitudinal and shear waves are obtained, related to the basic physical constants of the materials of the plates, liquid and the geometry of the layered structure. Possible applications of such structures in systems for various purposes as sensors or other electronic devices are indicated.

Keywords: layered structure solid – liquid – solid, surface acoustic waves

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК: 543.555+577.15+543.06

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325652>

АДАПТАЦІЯ МОНОФЕРМЕНТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИСОКОЧУТЛИВОГО ВИЗНАЧЕННЯ АРГІНІНУ В ДІЄТИЧНИХ ДОБАВКАХ

*Ксенія Беркета^{1,2}, Ольга Саяпіна¹, Любов Фаюра³, Андрій Сибірний^{3,4}, Сергій Дзядевич^{1,2},
Олександр Солдаткін^{1,5}*

¹ Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, вул. Заболотного, 150,
м. Київ, 03680, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64,
м. Київ, 01003, Україна

³ Інститут біології клітини НАН України, вул. Драгоманова 14/16, м. Львів, 79005, Україна

⁴ Жешувський університет, вул. Зельверовича 4, м. Жешув, 35601, Польща

⁵ Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, Берестейський проспект, 37,
м. Київ, 03056, Україна

E-mail: ksenya.berketa.10@gmail.com, osayapina4@gmail.com, fayural@gmail.com,
sibirny@yahoo.com, dzyad@yahoo.com, soldatkinsasha@gmail.com

Анотація. У роботі описано розробку та адаптацію моноферментного кондуктометричного біосенсора для визначення аргініну в фармацевтичних зразках. Біосенсор виготовлений шляхом іммобілізації рекомбінантної аргініндеїмінази (АДІ) на кондуктометричних електродах з використанням ковалентного зшивання в парах глутарового альдегіду. Для досягнення максимальної чутливості розробленого біосенсора до аргініну досліджено вплив параметрів робочого буферного розчину, таких як рН, буферна ємність, іонна сила, температура і концентрація білка на роботу біосенсора.

Досліджено відтворюваність сигналу та стабільність при зберіганні біосенсора з використанням оптимізованого складу буферного розчину. Аналітичні характеристики розробленого біосенсора свідчили про перспективність його застосування при аналізі концентрації аргініну в реальних зразках. Для апробації біосенсора проведено визначення аргініну в різних харчових добавках. Обрано найбільш ефективну методику біосенсорного аналізу реальних зразків, а саме метод стандартних додавань. Вивчено, як змінюється відтворюваність безперервної роботи біосенсора під час аналізу концентрації аргініну в реальних зразках та вплив різних варіантів пробопідготовки на точність визначення аргініну. Доведено, що біосенсорні результати гарно корелюють з методами іонообмінної хроматографії та спектрофотометричного аналізу.

Розроблений та адаптований в роботі біосенсор є ефективним для точного визначення аргініну в дієтичних добавках, призначених для корекції його дефіциту в організмі людини.

Ключові слова: аргінін, моноферментний біосенсор, аргініндеїміназа, кондуктометричний перетворювач, аналіз реальних зразків

ВСТУП

Сьогодні лікування та профілактика дефіциту основних поживних і біологічно активних речовин в організмі людини має важливе значення для відновлення основних функцій організму, і тому має все ширше використовуватися в медицині з лікувальною та реабілітаційною метою. Однією із сполук, яка відіграє особливу роль у ряді процесів синтезу в організмі, є умовно незамінна амінокислота L-аргінін. Відомо, що в організмі здорової людини аргінін може синтезуватися з L-глутаміну, тоді як в організмі недоношених дітей, людей похилого віку, а також при деяких станах і захворюваннях він не виробляється або виробляється в недостатній кількості [1, 2].

В організмі людини аргінін входить до складу пептидів і білків, виступає попередником сечовини, проліну, глутамату, креатину, агматину, L-орнітину, L-цитруліну, γ -аміномасляної кислоти і є єдиним попередником оксиду азоту NO. Важливо відзначити, що дефіцит аргініну є ключовим етапом у низці механізмів, що призводять до розвитку ендотеліальної дисфункції та дефіциту NO при ряді патологій. Тому лікарські засоби та БАДи на основі L-аргініну сьогодні широко використовуються для профілактики та лікування всіх проявів ендотеліальної дисфункції атеросклеротичного походження (серцевої, церебральної, периферичної), гіпертензії (артеріальної, легеневої, ниркової), печінкових та шкірних захворюваннях, імунодефіцитних станах, остеоартрозах [3–8], а також у посттравматичний і післяопераційний періоди для швидкого загоєння ран, опіків і пошкоджень. Оскільки контроль якості харчових продуктів і біологічно активних добавок не завжди здійснюється на належному рівні або не здійснюється взагалі, можливість проведення точного, селективного і швидкого визначення концентрації аргініну є актуальною для забезпечення належного контролю їхньої якості. У свою чергу, такий контроль може стати основою для впровадження спрощеної процедури дослідження якості аргінін-вмістної продукції, призначеної для підтримки здоров'я та/або задоволення гострої потреби організму в аргініні.

На сьогодні найбільш поширеними методами визначення аргініну в лабораторній практиці є такі методи як іонообмінна та високоефективна рідинна хроматографія [9, 10], флуориметричний [11], хемілюмінесцентний [12], спектрофотометричний аналіз [13, 14], каплярний електрофорез [15], мас-спектрометрія [16]. Окрему групу методів, які також широко застосовуються, становлять ферментативні методи [17–20]. Описані на сьогодні ферментативні методики аналізу найчастіше базуються на одній або кількох реакціях перетворення аргініну за участю аргінази, уреази та глутаматдегідрогенази [17], аргініндегімінзи, аргініносукцинатсинтази, піруватфосфатдікінази, піруватоксидази та пероксидази хрому [19], аргінази та уреази [20] або аргініндегімінзи [18].

Незважаючи на гарні аналітичні характеристики, застосування традиційних, інструментальних методів аналізу багатокомпонентних проб, таких як харчові продукти та БАДи, часто вимагає тривалої пробопідготовки, наявності висококваліфікованого персоналу, використання дорогих реактивів, дорогого та громіздкого обладнання. Враховуючи вищезазначене, перехід до швидких, портативних, але водночас надійних і відносно дешевих методів і приладів для визначення аргініну є досить актуальним напрямком сучасної лабораторної практики.

Як було показано раніше, методи аналізу, які використовують біоматеріали у поєднанні з електрохімічними, оптичними чи іншими системами вимірювання сигналу, мають великі перспективи [21]. До таких методів належать електрохімічні біосенсиори, які порівняно з іншими типами сенсорних систем характеризуються відносно простою технологією виготовлення та використання, швидкістю аналізу та обробки результатів, широким спектром речовин, які можна визначити.

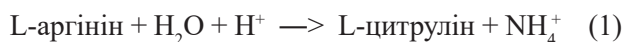
На сьогодні найбільш відомі біосенсорні системи для визначення аргініну виготовлені на основі реакцій розщеплення аргініну за участі таких ферментів як аргініндегімінза, аргіназа, уреаза, L-аргініндекарбоксилаза та різних типів фізичних перетворювачів (ампе-

рометричних або кондуктометричних перетворювачів, рН-чутливих польових транзисторів та іоноселективних електродів) [22–25].

Більшість біосенсорів для визначення аргініну, що описані в літературі, розроблені на основі мультиферментних систем та демонструють обмежений потенціал для аналізу реальних зразків [26–32]. Враховуючи переваги одноферментних біосенсорів порівняно з мультиферментними (набагато вища або абсолютна селективність до цільового аналіту, нижча вартість і простіша процедура розробки та виготовлення біоселективних елементів), зрозуміло, що використання одноферментних біосенсорів для аналізу концентрації аргініну у реальних зразках є більш доречним і актуальним.

У цій роботі розроблено новий кондуктометричний біосенсор для визначення L-аргініну на основі рекомбінантної аргініндеїмінази (АДІ), яка розщеплює аргінін в наступній реакції:

АДІ (ЕС3.5.3.6)



Основним вимірюваним параметром даного біосенсора є зміна провідності розчину (ΔG) у приелектродному шарі кондуктометричного перетворювача внаслідок зміни концентрації та рухливості іонів у розчині під час ферментативного розщеплення молекули аргініну.

В роботі був використаний високостабільний фермент аргініндеїміназа з *Mycoplasma hominis*, отриманий на основі модифікованого протоколу синтезу [33]. Для отримання необхідного ферментного препарату було сконструйовано рекомбінантний штам *E. coli*, що надекспресує АДІ-кодуючий ген *M. hominis*. Цей ферментний препарат характеризувався високою питомою активністю протягом 5 років при зберіганні при +4 °С.

Робота була направлена на проведення серії оптимізацій, спрямованих на розробку високочутливого біосенсора на основі АДІ з *Mycoplasma hominis*, який можна використовувати для визначення L-аргініну в реальних

зразках. Як контрольні методи використовувалися спектрофотометрія та іонно-обмінна хроматографія.

Результати, отримані в рамках роботи, були ретельно вивчені та проаналізовані, а також оцінено перспективність використання такого біосенсора для визначення концентрації аргініну у фармацевтичних зразках.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Матеріали

Для роботи використовували препарат рекомбінантної аргініндеїмінази (ЕС 3.5.3.6) із *Mycoplasma hominis*, експресованої в клітинах *Escherichia coli*, з об'ємною активністю 147 од.акт./мл, бичачий сироватковий альбумін (БСА, фракція V), 25% водний розчин глутарового альдегіду (ГА), L-аргінін, інші амінокислоти, лимонна та аскорбінова кислоти виробництва «Sigma-Aldrich» (Китай, Бельгія, США, Великобританія), гліцерин виробництва «Макрохім» (Україна). NaCl отримано від «Sigma-Aldrich» (США). Як зразки фармацевтичних препаратів для контролю концентрації аргініну використовували капсули «L-аргінін» від Solgar Inc. (США), капсули «L-аргінін» від Now Foods Corp. (США) та капсули «L-аргінін» від ТОВ «Еліт-Фарм» (Україна).

В якості буферного розчину використовували однокомпонентний фосфатний буфер на основі KH_2PO_4 . Всі інші хімічні речовини, використані в роботі, були вітчизняного виробництва та ступеню чистоти х.ч. або ч.д.а. Для приготування розчинів використовували дистильовану або ультрачисту воду.

Кондуктометричні перетворювачі та вимірювальне обладнання для біосенсорного аналізу

Як фізичні перетворювачі використовувалися кондуктометричні датчики, виготовлені за нашими рекомендаціями в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова (м. Київ, Україна). Кожен з них складався з двох пар тонкошарових гребінчастих електродів, виготовлених методом вакуумного напилен-

ня золота на непровідну підкладку із ситалу (геометричні розміри підкладки – 5×30 мм). Для покращення адгезії золотого шару до ситалу між ними наносили допоміжний шар хрому товщиною 5 нм. Електроди перетворювача мали гребінчасту геометрію з товщиною шару золота близько 150 нм. Площа чутливої поверхні кожної пари електродів становила близько 3 мм^2 , а відстань між растровими пальцями і ширина самих пальців – близько 20 мкм. Вимірювання проводились в дифе-

ренційному режимі для реєстрації змін електропровідності, що виникають в розчині при електродного простору біосенсора внаслідок ферментативної реакції (рис. 1а).

Під час створення біоселективного елементу біосенсора чутлива поверхня однієї пари електродів використовувалась для нанесення робочої мембрани на основі аргініндеїмінази (чутлива пара електродів W), тоді як поверхня іншої пари використовувалась для нанесення референтної мембрани на основі лише БСА

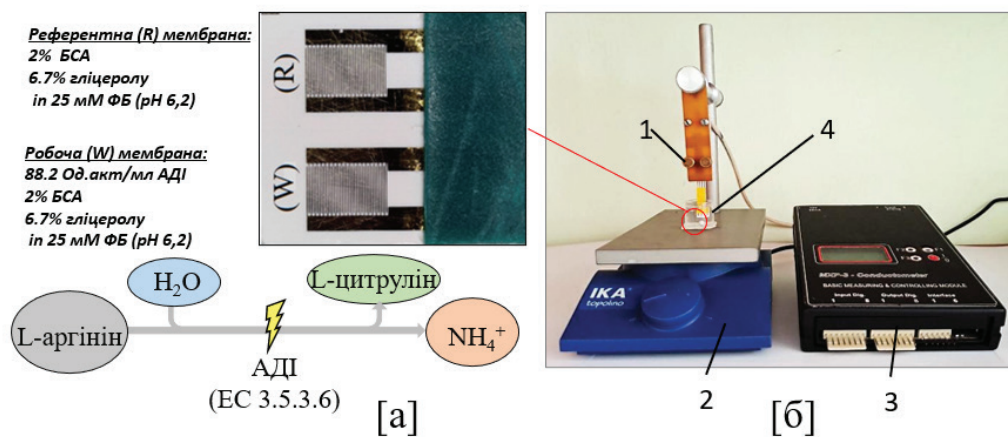


Рис. 1. Схема портативного кондуктометричного аналізатора [а] та зовнішній вигляд кондуктометричної установки [б]. 1 – Тримач біосенсора, 2 – магнітний перемішувач, 3 – кондуктометричний аналізатор, 4 – вимірювальна комірка з робочим розчином.

(референтна пара R). Обидві мембрани біосенсора (робоча та референтна) для найкращої роботи диференційного режиму містили однакову кількість білку.

Біосенсорні вимірювання проводили з використанням двох кондуктометричних вимірювальних систем – портативної та стаціонарної.

Портативний прилад для кондуктометричних вимірювань складався з диференційного кондуктометра, розробленого спільно з Інститутом електродинаміки НАН України (м. Київ), електродотримача, з'єднувальних елементів для сполучення всіх компонентів системи, комп'ютера та відповідного програмного забезпечення. У такій системі кондуктометричні перетворювачі підключалися до компенсаційної мостової схеми змінного струму з амплітудою напруги – 14 мВ і частотою 66 кГц.

Структурне зображення компенсаційної мостової схеми диференційного кондуктометра та детальний опис пристрою наведені в [34, 35]. Зовнішній вигляд кондуктометричної установки представлений на рис. 1б.

Дослідження впливу параметрів робочого розчину на функціонування біосенсора проводили на стаціонарній вимірювальній установці для кондуктометричних вимірювань [36]. У попередніх роботах ця установка широко використовувалася при розробці різноманітних кондуктометричних ферментних біосенсорів [37]. При використанні стаціонарної установки змінна напруга амплітудою 10 мВ і частотою 100 кГц від генератора сигналів ГЗ–118 подається на дві пари електродів кондуктометричного перетворювача. Більш детально зі схемою цієї установки можна ознайомитися в попередніх роботах [36, 37].

Виготовлення біоселективного елементу

Робоча та референтна мембрани біосенсора виготовлялись методом ковалентного зшивання біфункціональним агентом – глутаровим альдегідом. Для приготування робочої мембрани біосенсора розчин аргініндеїмінази з концентрацією 88,2 од.акт./мл і розчин БСА (масова частка в розчині 2%) гомогенізували в 25 мМ фосфатному буферному розчині (рН 6,2), що містить 6,7% гліцерину. Розчин для приготування референтної мембрани містив таку ж сумарну кількість білка, як і розчин для робочої мембрани, але частка АДІ була замінена на БСА. Кожен із цих розчинів наносили на чутливу поверхню однієї з пар електродів кондуктометричного перетворювача і розподіляли по ній до утворення однорідного тонкого шару. Імобілізацію проводили в ексикаторі в насичених парах глутарового альдегіду. Час імобілізації становив 30 хвилин. Після імобілізації біосенсор висушували на повітрі протягом 10 хв, а потім промивали свіжими порціями фосфатного буферного розчину протягом 10–15 хв для видалення незв'язаних компонентів біомембран. Між вимірюваннями біосенсор зберігали в сухому стані за температури +4 °С.

Методики проведення біосенсорних вимірювань

Вимірювання проводили за кімнатної температури у відкритій вимірювальній комірці (2 мл), заповненій робочим буферним розчином (5 мМ фосфатний буферний розчин, рН 6,2) при постійному перемішуванні. Необхідну концентрацію модельного розчину аргініну для вимірювань в комірці отримували шляхом додавання аліквот стокового розчину аргініну до буферного розчину. Неспецифічні зміни вихідного сигналу, пов'язані з локальними змінами температури, рН і випадковими електричними струмами, усувалися за допомогою використання диференційного режиму вимірювання.

Для вимірювання концентрації L-аргініну в реальних зразках використовували та порівнювали три методи визначення невідомих концентрацій L-аргініну: класичний біосенсорний

метод з використанням калібрувальної кривої, метод стандартних додавань і спрощений метод аналізу за пропорцією.

При використанні методу калібрувальної кривої спочатку отримували калібрувальну криву біосенсора та визначали її лінійний діапазон. Виходячи з лінійного діапазону роботи біосенсора вибирали коефіцієнт розведення зразка. Відгуки біосенсора отримували для кожної аліквоти зразка в кількох повторях ($n=3-5$), розраховували середнє значення та рівняння кривої ($y=a+bx$), що відповідає лінійному робочому діапазону калібрувальної кривої, після чого розраховували концентрацію аргініну в вимірювальних комірках.

При використанні методу стандартних додавань відгук біосенсора спочатку отримували на аліквоту зразка, а потім на кілька аліквот модельного розчину L-аргініну відомої концентрації (три послідовні додавання). Таким чином отримувалось чотири послідовні відгуки, з яких будували графік таким чином, що відгук на досліджуваний зразок відкладали на осі у. Лінійна екстраполяція цього графіка в результаті перетинала вісь x у точці, що відповідає концентрації L-аргініна в вимірювальній комірці.

Використовуючи спрощений метод аналізу за пропорцією, ми отримували відгук біосенсора на додавання аліквоти зразка, а потім додавали одну аліквоту стокового розчину L-аргініну. Далі порівнювали отримані відгуки за пропорцією та розраховували концентрацію L-аргініна в зразку з урахуванням його розведення. Цей метод найпростіший з попередніх, але його точність часто буває недостатньою.

Відповідно, з використанням кожної з цих трьох методик, отримували концентрацію аргініну у вимірювальній комірці після додавання в неї реального зразку. Далі перераховували вміст аргініну в зразку, враховуючи коефіцієнт розведення.

Методики попередньої підготовки зразків до вимірювання

Було використано та перевірено 3 методики попередньої підготовки зразків до вимірю-

вання. Кожна з них починалась з розведення вмісту капсули фармацевтичного препарату в 20 мл буферного розчину. Після цього, в першому випадку подальшої передпідготовки не проводилось, в другому – проводили фільтрування отриманого розчину через фільтри 1 мкм і 0,22 мкм (№ за кат. 729228, Chromafil Xtra, Macherey-Nagel, Німеччина та кат. № CE0459, Millex GP, Merck Millipore, Ірландія, відповідно), в третьому – розчин центрифугували при 12000 об/хв протягом 10 хв на центрифугі MicroMed-8.10 (Україна). Одразу після цього отримані розчини використовували для аналізу впливу процесу попередньої підготовки зразків на результати аналізу реальних зразків.

Референтні методи визначення аргініну в фармацевтичних препаратах

Паралельно з біосенсорним аналізом для визначення концентрації аргініну в дієтичних добавках використовували два контрольні методи, а саме спектрофотометричний аналіз та іонно-обмінну хроматографію. Для визначення концентрації аргініну в реальних зразках ферментативним спектрофотометричним методом використовували L-arginine Assay Kit (Sigma Aldrich, Німеччина), до складу якого входили буфер для аналізу, суміш ферментів, суміш А, суміш Б, суміш для очищення зразків і стандартний розчин аргініну. Аналіз проводили згідно з протоколом, наданим виробником.

Кількісне визначення вмісту аргініну в досліджуваних зразках методом хроматографії проводила незалежна лабораторія ТОВ «Експертний центр діагностики та лабораторного забезпечення «Biolights» (м. Київ, Україна). Використовували метод іонообмінної хроматографії з катіонообмінною колонкою та постколонковою дериватизацією нінгідрином. Визначення проводили при довжині хвилі 570 нм. Температура дериватизації становила 130°C.

Для обробки експериментальних даних, отриманих в ході роботи, використовували стандартні методи варіаційної статистики. Дослідження проводили щонайменше в 3–5 повторях. При статистичній обробці результатів визначали середнє арифметичне та його стан-

дартне відхилення, дані вважали достовірними при $p < 0,05$. Обробку даних та розрахунки проводили за допомогою графічного редактора OriginLab (OriginPro версія 8.5).

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз основних аналітичних характеристик кондуктометричного біосенсора на основі аргініндеїмінази

Першим етапом адаптації біосенсора на основі аргініндеїмінази для визначення аргініну в зразках фармацевтичних препаратів стало дослідження та узагальнення його основних аналітичних характеристик. Для цього аналізувались типові відгуки біосенсора на основі АДІ (рис. 2). Шляхом аналізу базової лінії біосенсора було визначено шум і дрейф сигналу, розрахована мінімальна межа детекції біосенсора (рис. 3). Цей параметр був розрахований на основі типового відгуку біосенсора на аргінін, а потім підтверджений експериментально як мінімальна концентрація аргініну, при якій відгук біосенсора перевищує базовий рівень шуму втричі. Таким чином, мінімальна межа детекції становила 2 мкМ. Також було визначено що середній час відгуку становив 1–1,5 хв, а тривалість усієї процедури аналізу – лише 8 хв.

Для подальшого вивчення параметрів біосенсора для аналізу L-аргініну в модельних розчинах була побудована детальна калібрувальна крива (рис. 3).

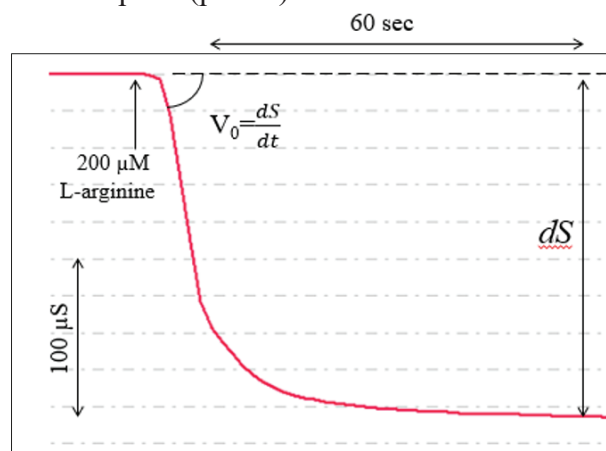


Рис. 2. Типовий відгук біосенсора на додавання 1 мМ аргініну в 5 мМ фосфатний буферний розчин, рН 6,2.

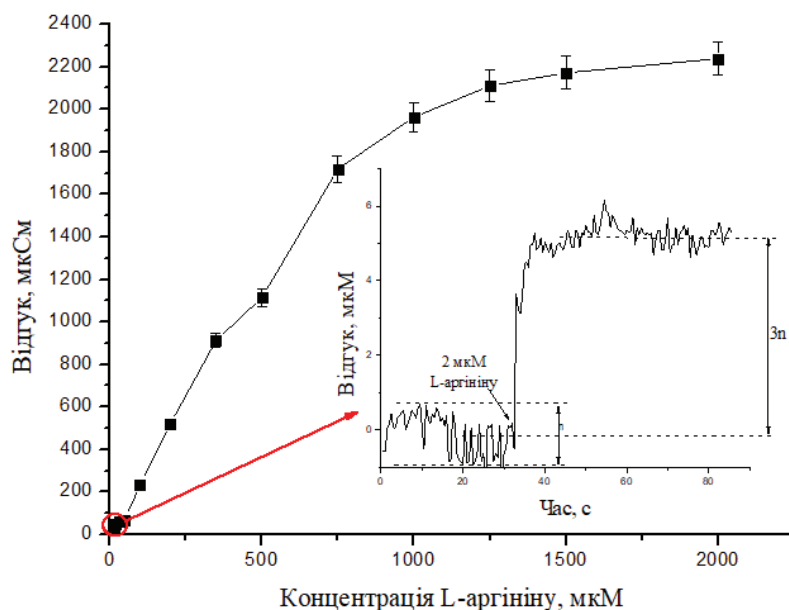


Рис. 3. Калібрувальна крива із розрахунком мінімальної границі визначення концентрації аргініну. Вимірювання проводили в 5 мМ фосфатному буфері, рН 6,2.

Теоретично, лінійна ділянка цієї калібрувальної кривої може бути використана надалі для аналізу концентрації аргініну в реальних зразках.

Побудовану калібрувальну криву аналізували стосовно її динамічного діапазону аналізу аргініну (до 2000 мкМ). У свою чергу, лінійний робочий діапазон біосенсора на основі АДІ знаходився в діапазоні від 20 до 750 мкМ аргініну і описувався наступним рівнянням:

$$G = 4,396 + 2,273 \times C, \quad (2)$$

де G – відгук біосенсора на додавання аліквоти аргініну до вимірювальної комірки (мкСм), а C – концентрація доданого L-аргініну (мкМ), $R^2 = 0,995$.

Для успішного застосування новоствореного біосенсора на практиці, необхідно вивчити його стабільність під час роботи та зберігання. У нашій попередній роботі [38], яка була присвячена початковому етапу розробки біосенсора на основі АДІ, ми не заглиблювалися в детальну оптимізацію біосенсора для визначення аргініну в реальних зразках, але деякі основні параметри було перевірено. На-

приклад, відтворюваність сигналу біосенсора на основі АДІ під час безперервної роботи виконували шляхом моніторингу його відгуків на єдину концентрацію аргініну (1,5 мМ) протягом кількох годин. Показано, що відносне стандартне відхилення сигналів біосенсора під час експерименту становило лише 6,1%. Також попередньо було перевірено, як змінюється чутливість біосенсора до аргініну при тривалому зберіганні в різних умовах. Стабільність біосенсора при зберіганні досліджували протягом місяця. Встановлено, що біосенсор на основі АДІ найкраще зберігається при температурі -18°C (зберігалось 80% початкової активності сенсора) після місяця зберігання [38].

В цій роботі досліджено операційну стабільність біосенсора, що є також важливим показником успішного функціонування. Для цього протягом двох тижнів проводились вимірювання перші 4 дні кожного дня, надалі через кожні 3 дні. Щоразу отримували 6–7 відгуків на однакову концентрацію субстрату (рис. 4). Між вимірюваннями біосенсор зберігали в сухому стані при $+4^\circ\text{C}$. Як видно з рис. 4, біосенсор характеризувався прийнятною стабільністю роботи протягом перших трьох днів вико-

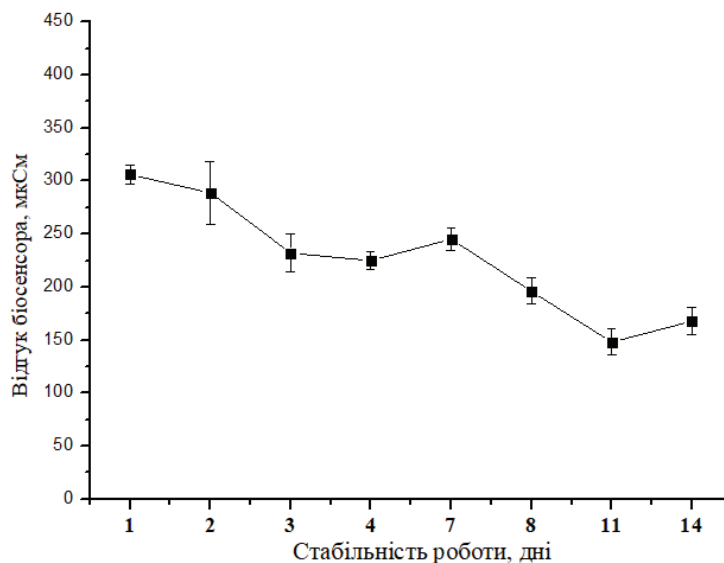


Рис. 4. Операційна стабільність роботи біосенсора на основі АДІ протягом 14 днів. Відгуки біосенсора на 0,25 мМ L-аргініну в 5 мМ фосфатному буфері, рН 6,2.

ристання; після першого тижня роботи середнє значення відгуку біосенсора знизилося на 20%, а після закінчення експерименту (через два тижні) – на 45%. В цілому можна вважати, що розроблений біосенсор характеризується гарною операційною стабільністю роботи за тривалого використання.

Одним із найважливіших критеріїв перспективності подальшого використання розробленого біосенсора для аналізу реальних

зразків є його селективність щодо можливих інтерферентів. Для визначення даного параметру ми досліджували чутливість розробленого біосенсора до ряду протеїногенних амінокислот, що можуть бути в зразках фармацевтичних препаратів у порівнянні з його чутливістю до аргініну (рис. 5). Відгуки біосенсора розраховували у відсотках, де за 100% приймали відгук біосенсора на L-аргінін такої ж концентрації.

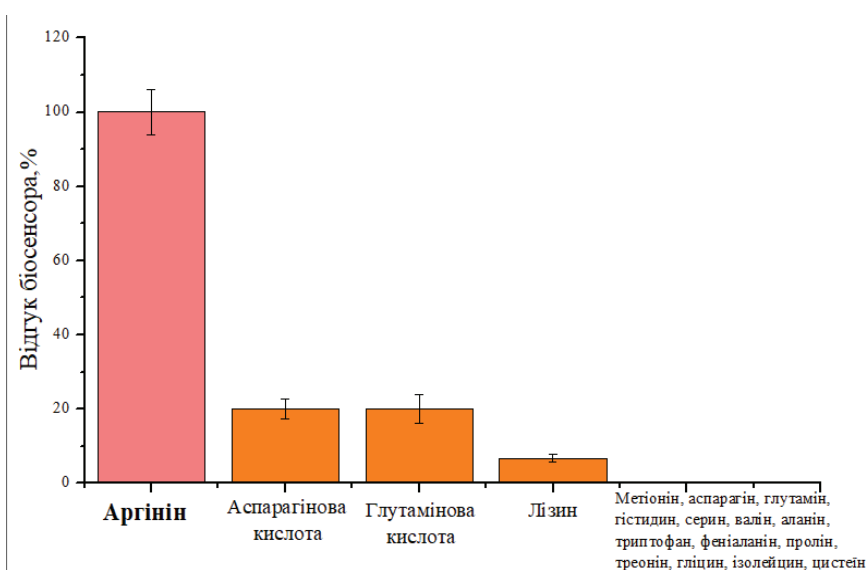


Рис. 5. Селективність біосенсора на основі аргініндеїмінази. Відгуки біосенсора на 100 мкМ речовин в 5 мМ фосфатному буфері, рН 6,2.

Це дослідження показало, що у біосенсора не виникало реакції на більшість протеїногенних амінокислот, за винятком L-лізину, аспарагінової та глутамінової кислот. Відгуки біосенсора на вищезазначені сполуки становили <20% відгуку на L-аргінін. На нашу думку, дані результати можуть бути пов'язані з не-селективною зміною провідності досліджуваного розчину, спричиненою обмеженнями диференційного режиму, оскільки додавання великої концентрації високозаряджених молекул може викликати значне збільшення фонові провідності розчину, яке важко компенсувати не ідеальним диференційним режимом.

Крім того, в рамках вивчення селективності розробленого біосенсора, була перевірена чутливість біосенсора до деяких електроактивних речовин, які можуть бути присутніми в продуктах харчування, а саме до аскорбінової та лимонної кислот. Величина відгуку біосенсора на лимонну кислоту становила 133,3%, а на аскорбінову кислоту – 53,3% відносно відгуку біосенсора на таку ж концентрацію L-аргініну. Очевидно, що такі відгуки біосенсора є неінформативними і також зумовлені обмеженнями диференційного режиму вимірювання, оскільки ці органічні кислоти викликають значне підвищення фонові провідності досліджуваного розчину.

Оскільки присутність цих кислот у реальних зразках може дати неспецифічне завищення результату аналізу при визначенні концентрації L-аргініну, важливо контролювати присутність цих речовин перед проведенням аналізу. За їх наявності ми вважаємо за доцільне використовувати додаткові мембрани на поверхні кондуктометричного перетворювача, які б служили механічним бар'єром для проникнення таких речовин до поверхні перетворювача і тим самим мінімізували б їх внесок у фонову провідність в розчині в приелектродному шарі біосенсора. На нашу думку, однією з можливих речовин для використання в якості мембрани може бути поліфенілендіамін, який у наших попередніх роботах дав змогу значно підвищити селективність амперометричних електродів [39, 40].

З метою оцінити перспективність розробленого біосенсора для практичного застосування, необхідно було оцінити його основні аналітичні характеристики. Відповідно проведено аналіз відгуків, калібрувальної кривої, стабільності та селективності біосенсора при роботі в робочому розчині оптимізованого складу. Усі основні аналітичні характеристики розробленого біосенсора були зібрані в табл. 1.

Таким чином, ліміт детекції біосенсора становив 2 мкМ, лінійний діапазон роботи –

Таблиця 1.

Основні аналітичні характеристики кондуктометричного біосенсора на основі аргініндеїмінази

Лінійний діапазон, мкМ	Чутливість мкСм/мМ	Межа виявлення, мкМ	Шум базової лінії, мкСм/хв	Час відгуку, хв	Час аналізу, хв	RSD, %
20,0–750,0	1927,0	2,0	1,6	1,0–1,5	8,0	6,1

від 20 до 750 мкМ, а динамічний – від 0 до 2000 мкМ. Чутливість біосенсора до L-аргініну становить 1927 мкСм/мкМ, а шум та дрейф базової лінії складають 1,6 мкСм/хв та 0,72 мкСм/хв відповідно. Отримані аналітичні характеристики підтверджують перспективність біосенсора для подальшого кількісного аналізу L-аргініну в зразках фармацевтичних зразків.

Визначення аргініну в реальних зразках за допомогою кондуктометричного біосенсора на основі АДІ

Першим етапом було досліджено вплив різних процедур підготовки проб на результати біосенсорних вимірювань. Визначення проводилось для одного із зразків, а саме для харчової добавки «L-аргінін 500 мг» виробництва «Solgar Vitamin and Herb». Ми порівнювали результати

вимірювання в зразку без попередньої пробопідготовки (тільки перенесення вмісту капсули в розчин) і після наступних варіантів обробки зразка з метою видалення сполук, які можуть

впливати на точність визначення аргініну: (1) фільтрування та (2) центрифугування. Результати біосенсорного визначення аргініну в зразку після пробопідготовки представлені в рис. 6.

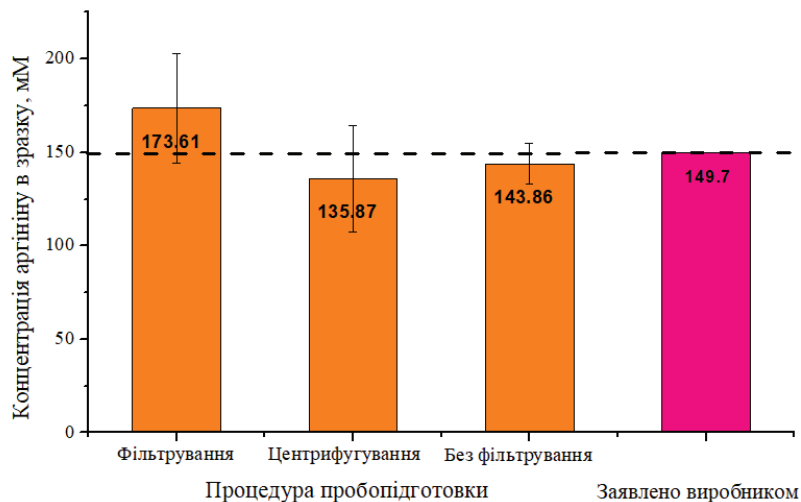


Рис. 6. Вплив різних методів пробопідготовки на результати біосенсорного визначення L-аргініну в капсулах фармацевтичних препаратів. Вимірювання в 5 мМ фосфатному буфері, рН 6,2.

Отримані дані дозволяють зробити висновки, що фільтрація зразка перед аналізом призводить до попереднього концентрування зразка і, таким чином, до завищення результату вимірювання аргініну. Порівнюючи дані біосенсорного визначення для нефільтрованої проби та вміст аргініну заявлений виробником, можна припустити, що для отримання достовірного результату аналізу достатньо розведення проби без її подальшої додаткової обробки.

Варто також зазначити, що центрифугування нефільтрованого зразка також було непотрібним прийомом, оскільки воно призводило до деякого заниження результату вимірювання, очевидно, через затримку фільтром певної кількості L-аргініну з розчину. З проведеного дослідження можна зробити висновок, що використання розробленого біосенсора для аналізу капсул фармацевтичних зразків не вимагає додаткових процедур підготовки зразків що дає перевагу біосенсорному методу аналізу порівняно з традиційними аналітичними методами.

Апробацію кондуктометричного біосенсора на основі аргініндеїмінази під час аналізу реальних зразків проведено шляхом визначення концентрації L-аргініну в трьох видах аргінінвмісних біологічно активних добавок, а саме в капсулах «L-аргінін» виробництва ТОВ «Еліт-Фарм» (Дніпро, Україна), капсулах «L-аргінін 500 мг» виробництва «Now Foods» (США) та капсулах «L-аргінін 500 мг» виробництва «Solgar Vitamin and Herb» (США). Перед аналізом вміст кожної капсули розчиняли в 5 мМ фосфатному буферному розчині (рН 6,2). Для визначення невідомих концентрацій аргініну в зразках було випробувано три біосенсорні методи (див. розділ матеріали та методи). Для вибору найкращого біосенсорного методу для визначення концентрації аргініну в зразку «Solgar Vitamin and Herb» було проведено 5 серій вимірювань усіма трьома методами (Рис. 7).

Як видно з рис. 7, метод з використанням калібрувальної кривої виявився найбільш неточним у порівнянні з даними, заявленими

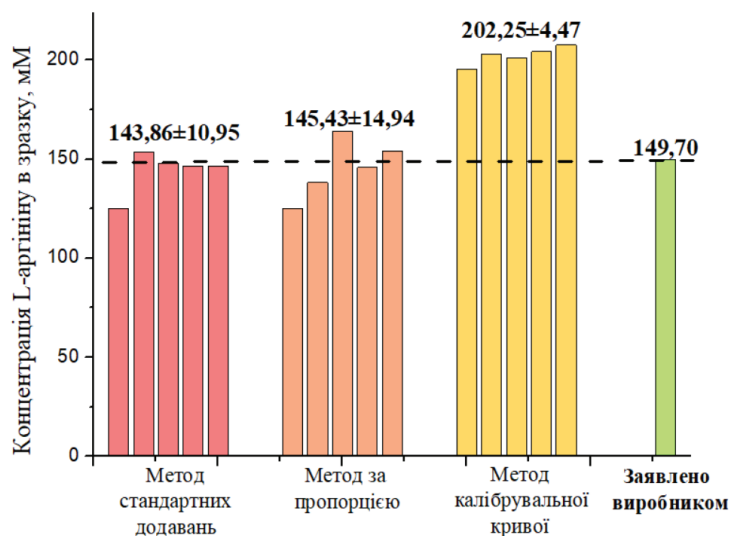


Рис. 7. Результати визначення концентрації L-аргініну у фармацевтичному зразку з використанням трьох біосенсорних методів. Вимірювання проводили в 5 мМ фосфатному буфері, рН 6,2.

виробником, що можна пояснити тим, що цей метод не враховує вплив матриці реального зразка. Метод розрахунку з використанням пропорції, як і очікувалося, був досить точним в розрахунку середнього значення, проте похибка вимірювання була найбільшою.

Для подальших експериментів було вирішено використовувати метод стандартних додавань, оскільки результати визначення аргініну цим методом показали гарну кореляцію з заявленою виробником концентрацією, а похибка вимірювання була в межах норми. Однак, при використанні даного методу (стандартних додавань) треба контролювати аби всі послідовні відгуки (стандартні додавання відомих концентрацій аргініну) були в межах лінійного діапазону роботи біосенсора.

Відомо, що при роботі біосенсорів з реальними зразками відтворюваність результатів погіршується порівняно з роботою в модельних розчинах. Відповідно, необхідним етапом роботи було дослідження стабільності (відтворюваності) процедури вимірювання концентрації аргініну в реальних зразках. Для цього протягом одного робочого дня було проведено серію біосенсорних вимірювань концентрації аргініну в зразку «Solgar Vitamin and Herb». Визначення концентрації аргініну в реально-

му зразку проводили 15 разів одним і тим же біосенсором. При цьому відносне стандартне відхилення становило 10,8%, порівняно з 6,2% для вимірювання аліквот модельного розчину, проте це добре відомий ефект для аналізу реальних зразків, зокрема фармацевтичних (рис. 8). Однак, дана величина похибки є допустимою для подальшого використання біосенсора для вимірювання реальних зразків.

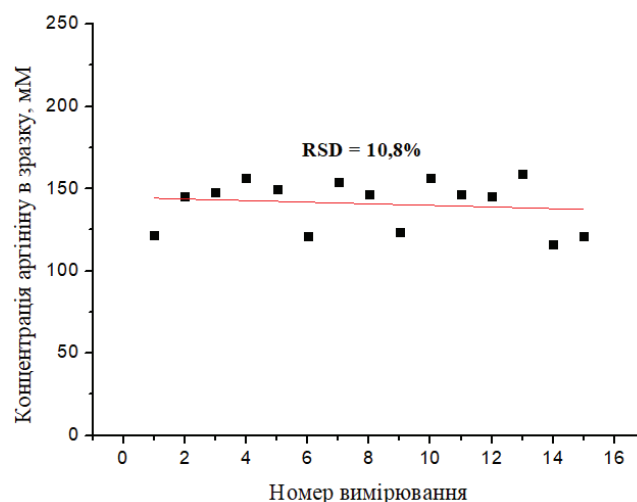


Рис. 8. Відтворюваність результатів вимірювання концентрації аргініну у реальному зразку біосенсором на основі АДІ. Вимірювання в 5 мМ фосфатному буфері, рН 6,2 (метод стандартних додавань (500-кратне розведення)).

Для контролю результатів біосенсорного вимірювання та даних, наданих виробниками, концентрацію аргініну в фармацевтичних зразках також визначали двома контрольними методами – методом іонообмінної хроматографії (проведено незалежною лабораторією Експертного центру діагностики та лабораторного забезпечення «Biolights») та спектрофотометричним методом (виконувалось з використан-

ням реактивів та методики використання комерційного набору МАК370, «Sigma-Aldrich»). Результати біосенсорного визначення аргініну в капсулах БАД у порівнянні з результатами контрольних методів та даними, заявленими виробниками, наведені на рис. 9.

Аналізуючи результати аналізу зразків фармацевтичних препаратів усіма трьома методами було розраховано коефіцієнти кореляції

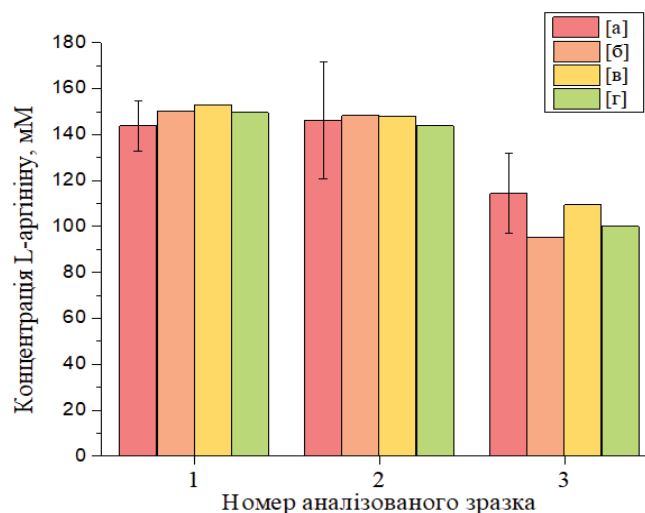


Рис. 9. Порівняння даних визначення концентрації L-аргініну у зразках БАДів, отриманих за допомогою біосенсорного методу ($n = 5$) та контрольних методів. Зразки БАД: 1 – «L-аргінін 500 мг» («Solgar Vitamin and Herb»); 2 – «L-аргінін 500 мг» («Now Foods»); 3 – «L-аргінін» (ТОВ «Еліт-Фарм»). [а]- біосенсорний метод, [б]- іонно-обмінна хроматографія, [в]- спектрофотометричний метод, [г]-заявлено виробником.

між різними методиками. На підставі розрахованих коефіцієнтів кореляції встановлено, що результати визначення L-аргініну біосенсором на основі аргініндеїмінази добре корелюють як з даними, отриманими методом іонообмінної хроматографії, так і з результатами спектрофотометричного дослідження. метод; коефіцієнти кореляції становили $R^2=0,987$ та $R^2=0,997$ відповідно. Отримана майже ідеальна кореляція між усіма методами вказує на те, що концентрації аргініну в фармацевтичних зразках правильно вказані і виробниками.

ВИСНОВКИ

Дана робота була спрямована на розробку, адаптацію та оптимізацію нового моноферментного кондуктометричного біосенсора для визначення аргініну в фармацевтичних

препаратах. Біосенсор створений на основі рекомбінантної АДІ з *Mycoplasma hominis* і призначений для точного визначення концентрації аргініну в дієтичних добавках. Біосенсор було створено шляхом іммобілізації АДІ на чутливій поверхні гребінчастих електродів кондуктометричного перетворювача з використанням методики ковалентного зв'язування за допомогою глутарового альдегіду.

В процесі дослідження було перевірено відтворюваність сигналу біосенсора при вимірюванні модельного розчину аргінініну та при вимірюванні вмісту аргініну в реальних зразках в буферному розчині з оптимізованим складом. Біосенсор характеризувався хорошою відтворюваністю відгуків на додавання модельного розчину аргінініну ($RSD=6,1\%$) і при вимірюваннях реальних зразків ($RSD=10,8\%$).

З метою перевірки можливість подальшого застосування розробленого біосенсора для діагностики аргініну у фармацевтичних зразках, було проаналізовано його аналітичні характеристики. Лінійний діапазон роботи біосенсора при цьому становив 20–750 мкМ, мінімальна межа визначення – 2 мкМ. Середня тривалість аналізу становила 8 хвилин.

Концентрацію аргініну у фармацевтичних зразках визначали біосенсорним методом стандартних додавань, оскільки в ході експериментальної роботи він виявився найбільш ефективним і точним. Також, було проведено вибір методу попередньої обробки зразків та визначено, що найбільш оптимальним підходом є просте розчинення вмісту капсули фармацевтичного препарату в дистильованій воді без будь-якої подальшої додаткової обробки.

Встановлено, що результати визначення L-аргініну біосенсором на основі аргініндеїмінази добре корелюють як з даними, отриманими методом іонообмінної хроматографії, так і з результатами спектрофотометричного методу; коефіцієнти кореляції становили 0,987 та 0,997 відповідно.

Таким чином, кондуктометричний біосенсор на основі аргініндеїмінази із *M. hominis* можна розглядати як перспективний аналітичний інструмент для високочутливого визначення концентрації L-аргініну в широкому спектрі реальних фармацевтичних зразків.

ПОДЯКИ

Частина роботи виконана в рамках виконання робіт за напрямком використання бюджетних коштів «Підтримка пріоритетних для держави наукових досліджень і науково-технічних (експериментальних) розробок» бюджетної програми КПКВК 6541230 (договір 2/9–2025). Робота була також підтримана грантом Фонду Саймонса № 1030279 (Сергій Дзядевич та Олександр Солдаткін). Автори також висловлюють подяку Сергію Ярмолюку (Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ, Україна) за люб'язне надання зразків біологічно активних добавок для проведення аналізу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. C. Tomlinson, M. Rafii, R. O. Ball, P. B. Pencharz. Arginine can be synthesized from enteral proline in healthy adult humans // *J. Nutr.*, 141, pp. 1432–1436 (2011).

[2]. E. S. Köhler, S. Sankaranarayanan, C. J. Van Ginneken, P. Van Dijk, J. L. M. Vermeulen, J. M. Ruijter, W. H. Lamers, E. Bruder. The human neonatal small intestine has the potential for arginine synthesis; developmental changes in the expression of arginine-synthesizing and -catabolizing enzymes // *BMC Dev. Biol.*, 8, pp. 1–15 (2008).

[3]. R. Yatsyshyn, M. Sukhorebska. Improving efficiency of treatment of patients suffering from osteoarthritis with co-existent abdominal obesity secondary to dyslipidemia // *Galician Med. J.*, 22, pp. 92–96 (2015).

[4]. J. George, S. Ben Shmuel, A. Roth, I. Herz, S. Izraelov, V. Deutsch, G. Keren, H. Miller. L-arginine attenuates lymphocyte activation and anti-oxidized LDL antibody levels in patients undergoing angioplasty // *Atherosclerosis*, 174, pp. 323–327 (2004).

[5]. F. Moutaouakil, H. El Otmani, H. Fadel, F. Sefrioui, I. Slassi. L-arginine efficiency in MELAS syndrome. A case report // *Rev. Neurol. (Paris)*, 165, pp. 482–485 (2009).

[6]. R. K. Oka, A. Szuba, J. C. Giacomini, J. P. Cooke. A pilot study of L-arginine supplementation on functional capacity in peripheral arterial disease // *Vasc. Med.*, 10(3), pp. 265–274 (2005).

[7]. M. Ozsoy, Y. Ozsoy, T. Coskun, K. Naml, A. Var, B. Özyurt. The effects of L-arginine on liver damage in experimental acute cholestasis: an immunohistochemical study // *HPB Surg.*, 2011, Article ID306069 (2011).

[8]. J. K. Yoon, A. E. Frankel, L. G. Feun, S. Ekmekcioglu, K. B. Kim. Arginine deprivation therapy for malignant melanoma // *Clin. Pharmacol.*, 5, pp. 11–19 (2013).

[9]. Separation and determination of the amino acids by ion exchange column chromatography applying postcolumn derivatization // *Acta Universitatis Sapientiae, Alimentaria*, Volume 1 (2008).

- [10]. V. Gopalakrishnan, P. J. Burton, T. F. Blaschke. High-performance liquid chromatographic assay for the quantitation of L-arginine in human plasma // *Anal. Chem.*, 68(20), pp. 3520–3523 (1996).
- [11]. M.A. Parniak, G. Lange, T. Viswanatha. Quantitative determination of monosubstituted guanidines: a comparative study of different procedures // *J. Biochem. Biophys. Methods*, 7(4), pp. 267–276 (1983).
- [12]. M.E. Gange, P.S. Francis, J.W. Costin, N.W. Barnett, S.W. Lewis. Determination of arginine in dietary supplements // *J. Sci. Food Agric.*, 85(7), pp. 1217–1221 (2015).
- [13]. Y. Tahboub. A predictive-kinetic method for the quantitation of amino acids with ninhydrin // *Anal. Chim. Acta*, (1985).
- [14]. H.A.A. Medien. Spectrophotometric method for determination and kinetics of amino acids through their reaction with syringaldehyde // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 54(2), pp. 359–365 (1998).
- [15]. A. Zinellu, S. Sotgia, L. Deiana, C. Carru. Quantification of arginine and dimethylated arginines in human plasma by field-amplified sample injection capillary electrophoresis UV detection // *Methods Mol. Biol.*, 984, pp. 131–138 (2013).
- [16]. J. Martens-Lobenhoffer, S.M. Bode-Böger. Simultaneous detection of arginine, asymmetric dimethylarginine, symmetric dimethylarginine, and citrulline in human plasma and urine applying liquid chromatography–mass spectrometry with very straightforward sample preparation // *J. Chromatogr. B*, 798(2), pp. 231–239 (2003).
- [17]. R.M. De Orduña. Quantitative determination of L-arginine by enzymatic end-point analysis // *J. Agric. Food Chem.*, 49(1), pp. 549–552 (2001).
- [18]. N. Y. Stasyuk, G. Z. Gayda, L. R. Fayura, Y. R. Boretskyy, M. V. Gonchar, A. A. Sibirny. Novel arginine deiminase-based method to assay L-arginine in beverages // *Food Chem.*, 201, pp. 320–326 (2016).
- [19]. M. Kameya, Y. Asano. Rapid enzymatic assays for L-citrulline and L-arginine based on the platform of pyrophosphate detection // *Enzyme Microb. Technol.*, 57, pp. 36–41 (2014).
- [20]. N. Stasyuk, G. Gayda, H. Yepremyan, A. Stepien, M. Gonchar. Fluorometric enzymatic assay of L-arginine // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 170, pp. 184–190 (2017).
- [21]. M. Holzinger, A. Le Goff, S. Cosnier. Nanomaterials for biosensing applications: A review // *Front. Chem.*, 2, Article 108707 (2014).
- [22]. N. Verma, A. K. Singh, M. Singh. L-arginine biosensors: A comprehensive review // *Biochem. Biophys. Reports*, 12, pp. 228–239 (2017).
- [23]. N. Y. Stasyuk, G. Z. Gayda, A. E. Zakalskiy, L. R. Fayura, O. M. Zakalska, Sibirny, M. Nisnevitch, M. V. Gonchar. Amperometric biosensors for L-arginine and creatinine assay based on recombinant deiminases and ammonium-sensitive Cu/Zn(Hg) S nanoparticles // *Talanta*, 238, Article 122996 (2022).
- [24]. N. Stasyuk, G. Gayda, O. Demkiv, L. Darmohray, M. Gonchar, M. Nisnevitch. Amperometric biosensors for L-arginine determination based on L-arginine oxidase and peroxidase-like nanozymes // *Appl. Sci.*, 11(15), Article 7024 (2021).
- [25]. G. Gayda, N. Stasyuk, A. Zakalskiy, M. Gonchar, E. Katz. Arginine-hydrolyzing enzymes for electrochemical biosensors // *Curr. Opin. Electrochem.*, 33, Article 100941 (2022).
- [26]. O. V. Soldatkina, O. O. Soldatkin, T. P. Velychko, V. O. Prilipko, M. A. Kuibida, S. V. Dzyadevych. Conductometric biosensor for arginine determination in pharmaceuticals // *Bioelectrochemistry*, 124, pp. 40–46 (2018).
- [27]. N. Stasyuk, O. Smutok, G. Gayda, B. Vus, Y. Koval'chuk, M. Gonchar. Bi-enzyme L-arginine-selective amperometric biosensor based on ammonium-sensing polyaniline-modified electrode // *Biosens. Bioelectron.*, 37(1), pp. 46–52 (2012).
- [28]. N. Stasyuk, O. Smutok, G. Gayda, M. Gonchar, Y. Koval'chuk. A new bi-enzyme potentiometric sensor for arginine analysis based on recombinant human arginase I and commercial

- urease // *J. Mater. Sci. Eng. A*, 1, pp. 819–827 (2011).
- [29]. N. Y. Stasyuk, G. Z. Gayda, M. V. Gonchar. L-arginine-selective microbial amperometric sensor based on recombinant yeast cells over-producing human liver arginase I // *Sensors Actuators B Chem.*, 204, pp. 515–521 (2014).
- [30]. T. Berninger, C. Bliem, E. Piccinini, O. Azzaroni, W. Knoll. Cascading reaction of arginase and urease on a graphene-based FET for ultrasensitive, real-time detection of arginine // *Biosens. Bioelectron.*, 115, pp. 104–110 (2018).
- [31]. O. Y. Saiapina, S. V. Dzyadevych, N. Jaffrezic-Renault, O. P. Soldatkin. Development and optimization of a novel conductometric bi-enzyme biosensor for L-arginine determination // *Talanta*, 92, pp. 58–64 (2012).
- [32]. O. Y. Saiapina, S. V. Dzyadevych, N. Jaffrezic-Renault. Potentiality of application of the conductometric L-arginine biosensors for the real sample analysis // *Biopolym. Cell*, 28, pp. 441–448 (2012).
- [33]. S. Misawa, M. Aoshima, H. Takaku, M. Matsumoto, H. Hayashi. High-level expression of Mycoplasma arginine deiminase in Escherichia coli and its efficient renaturation as an anti-tumor enzyme // *J. Biotechnol.*, 36(2), pp. 145–155 (1994).
- [34]. S. Ghosh, K. Martin Sagayam, D. Halder, L. J. Johnston, Z. J. Jakubek, S. Beck, V. G. Melnyk, A. D. Vasylenko, L. N. Semenycheva, O. V. Slitskiy, O. Y. Saiapina, S. V. Dzyadevych. Solutions for enhancement of sensitivity and metrological reliability of conductometric biosensor systems // *Eng. Res. Express*, 3(4), Article 045008 (2021).
- [35]. S. V. Dzyadevych, V. G. Melnyk, P. I. Borshchov, S. V. Dzyadevych, O. Y. Saiapina, O. D. Vasylenko. Article in Technical Electrodynamics // *Tech. Electrodyn.*, 2021, pp. 68–75
- [36]. O. O. Soldatkin, V. M. Peshkova, S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, N. Jaffrezic-Renault, A. V. El'skaya. Novel sucrose three-enzyme conductometric biosensor // *Mater. Sci. Eng. C*, 28(7), pp. 959–964 (2008).
- [37]. O. O. Soldatkin, O. F. Sosovskaya, I. V. Benilova, M. V. Gonchar, Y. I. Korpan. Enzymatic conductometric sensor for formaldehyde detection in model samples // *Biopolym. Cell*, 21(6), pp. 425–432 (2005).
- [38]. K. O. Berketa, O. Y. Saiapina, L. R. Fayura, A. A. Sibirny, S. V. Dzyadevych, O. O. Soldatkin. Development of conductometric arginine-sensitive biosensor based on arginine deiminase // *Sens. Electron. Microsyst. Technol.*, 20(1), pp. 36–53 (2023).
- [39]. I. S. Kucherenko. Characteristics and optimal working conditions of amperometric biosensor for adenosine triphosphate determination // *Biotechnol. Acta*, 7(1), pp. 66–74 (2014).
- [40]. D. Yu. Kucherenko, D. V. Siediuko, D. V. Knyzhnykova, I. S. Kucherenko, O. O. Soldatkin, A. P. Soldatkin. Optimization of the choline-sensitive biosensor for work in biological liquids // *Sens. Electron. Microsyst. Technol.*, 13(4), pp. 50–60 (2016).

Стаття надійшла до редакції 11.02.2025 р.

UDC: 543.555+577.15+543.06

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325652>

ADAPTATION OF MONOENZYME CONDUCTOMETRIC BIOSENSOR FOR HIGHLY SENSITIVE DETERMINATION OF ARGININE IN DIETARY SUPPLEMENTS

*Kseniia Berketa^{1,2}, Olga Saiapina¹, Lyubov Fayura³, Andriy Sibirny^{3,4}, Sergiy Dzyadevych^{1,2},
Oleksandr Soldatkin^{1,5}*

¹ Institute of Molecular Biology and Genetics of NASU, 150 Akademika Zabolotnoho St,
Kyiv, 03680, Ukraine

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska St, Kyiv, 01003, Ukraine,

³ Institute of Cell Biology of NASU, 14/16 Drahomanova St, Lviv, 79005, Ukraine,

⁴ Rzeszow University, 4 Zelverovyha St, Rzeszow, 35601, Poland

⁵ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,
37 Beresteyskyi Ave, Kyiv, 03056, Ukraine

E-mail: ksenya.berketa.10@gmail.com, osayapina4@gmail.com, fayural@gmail.com,
sibirny@yahoo.com, dzyad@yahoo.com, soldatkinsasha@gmail.com

Abstract. The work describes the development of a monoenzyme conductometric biosensor for the determination of arginine in pharmaceutical samples. The biosensor was created by immobilizing recombinant arginine deiminase (ADI) on electrodes using covalent crosslinking in glutaraldehyde vapours. To achieve maximum sensitivity, the influence of the working buffer solution parameters, such as pH, buffer capacity, ionic strength, temperature, and protein concentration, on the operation of the biosensor was investigated.

The analytical characteristics, signal reproducibility, and storage stability of the biosensor with the optimized buffer solution were studied. To test the biosensor, arginine in food additives was determined using the standard addition biosensor method. The work shows that the results correlate well with ion-exchange chromatography and enzymatic spectrophotometric analysis. The influence of different sample preparation options on the accuracy of arginine determination was also studied.

The biosensor is effective for the accurate determination of arginine in dietary supplements intended to correct its deficiency.

Keywords: arginine, monoenzyme biosensor, arginine deiminase, conductometric transducer, real samples analysis

РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПІРУВАТУ ТА/АБО АКТИВНОСТІ АЛТ У ВОДНИХ ЗРАЗКАХ

Д. О. Мруга¹, Є. Р. Ваховський^{1,2}, С. В. Дзядевич^{1,2}, О. О. Солдаткін^{1,3}

¹ Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, вул. Заболотного, 150,
м. Київ, 03680, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64,
м. Київ, 01003, Україна

³ Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, Берестейський проспект, 37,
м. Київ, 03056, Україна

E-mail: darynamruga@gmail.com; genyru93@gmail.com;
dzyad@yahoo.com; alex_sold@yahoo.com

Анотація. В роботі розроблено та оптимізовано амперометричний біосенсор для високочутливого та селективного визначення концентрації пірувату та показано принципову можливість його використання для аналізу активності аланін амінотрансферази (АЛТ). Як перетворювач було використано платиновий дисковий електрод, біоселективний елемент створено на основі ензиму піруватоксидаза та фотополімеру PVA-SBQ. В роботі проаналізовано вплив параметрів розчину (буферна ємність, рН, йонна сила), вивчено селективність біосенсора відносно інтерферуючих речовин та відтворюваність відгуків ($RSD = 12,66\%$). Також було проаналізовано основні аналітичні характеристики біосенсора (лінійний діапазон 10–500 мкМ пірувату, чутливість 66 нА/мМ, межа визначення 1,57 мкМ). Отримані дані свідчать про перспективність застосування розробленого біосенсора для визначення пірувату у біологічних зразках. Зрештою було побудовано калібрувальну криву величини відгуку розробленого піруват-чутливого біосенсора від вмісту АЛТ.

Ключові слова: аналітична хімія, біосенсор, піруват оксидаза, аланін амінотрансфераза, ензим, амперометрія

ВСТУП

Піруват ($C_3H_4O_3$) – ключовий метаболіт, що залучений в провідні енергетичні шляхи (метаболізм глюкози, включно з гліколізом і глікогенезом) [1]. Піруват бере участь у клітинному диханні (як в аеробному, так і в анаеробному середовищі) [2], біосинтезі жирних кислот і циклі лимонної кислоти [3], та підтримуванні балансу (гомеостазу) амінокислот [4]. Крім того, піруват необхідний для підтримки клітинного окисно-відновного балансу [5], слугуючи попередником ацетил-СоА, який входить у цикл Кребса [6]. Нормальні концентрації пірувату в біологічних рідинах становлять 40–100 мкМ [7]. Аномальні концентрації пірувату пов'язують

із рядом захворювань, зокрема, зростання вмісту може спричинятись енцефалокардіоміопатією, лейкоенцефалопатією, спиноцеребелярною атаксією [8]. В якості монобіомаркера він майже не застосовується, однак доволі великою діагностичною вагою володіє співвідношення концентрацій лактату до пірувату, оскільки вони асоційовані з гострою печінковою недостатністю [9], розладом аутичного спектру [10], лактоацидозом [11], порушенням тканинної перфузії [12], тканинною гіпоксією при циркулярному та септичному шоці [13], мігренню [14] тощо.

Піруват також є продуктом роботи діагностично важливого ферменту аланінамінотранс-

ферази (АЛТ), що означає, що рівень пірувату в крові може корелювати із концентраціями АЛТ в організмі людини. АЛТ головним чином міститься в печінці, проте також в невеликих концентраціях присутня в скелетних м'язах, м'язах серця та нирках. Підвищені концентрації цього ферменту здебільшого пов'язані із дисфункцією печінки (гепатит, цироз, жирова хвороба печінки) [15]. Це підкреслює важливість точного та надійного моніторингу концентрації пірувату та АЛТ для діагностичних і дослідницьких цілей.

Традиційні методи вимірювання пірувату та АЛТ, такі як спектрофотометричні або флюорометричні аналізи [16, 17, 18], високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) і мас-спектрометрія (МС) [19, 20], забезпечують високу чутливість і специфічність. Однак ці методи часто передбачають складну підготовку зразків, високі експлуатаційні витрати та тривалий час аналізу, що робить їх непрактичними для швидкого моніторингу в режимі реального часу, особливо в місцях надання першої медичної допомоги.

Амперометричні біосенсиори пропонують багатообіцяючу альтернативу традиційним методам виявлення пірувату через їхню простоту, низьку вартість, швидкий час аналізу та здатність забезпечувати моніторинг в реальному часі. При розробці біосенсорів для виявлення пірувату найчастіше застосовується піруватоксидаза (ПОкс), яка каталізує окисне декарбоксілювання пірувату з утворенням перекису водню (H_2O_2) і вуглекислого газу (CO_2). Інколи також використовується лактатдегідрогеназа (яка каталізує реакцію окиснення лактату до пірувату з використанням NADH [22] та неензиматичне декарбоксілювання пірувату в поєднанні з пероксидазою хрону (HRP) [23]. Для визначення АЛТ зазвичай застосовуються різноманітні амперометричні біосенсиори на основі глутамат оксидази [24, 25], або піруватоксидази [26].

Поточні розробки піруват- та/або АЛТ-чутливих біосенсорів зосереджені на підвищенні чутливості, селективності та стабільності. Прогрес у використанні наноматеріалів, таких

як графен [27, 28], вуглецеві нанотрубки [29, 30] та наночастинки різних металів [31, 32, 33], значно покращив ефективність перенесення електронів та іммобілізації ферментів, що призвело до покращення продуктивності сенсорів. Також для покращення селективності біосенсорів використовують додаткові полімерні мембрани [34, 35]. Найбільш ефективною є напівпроникна мембрана на основі полі-мета-фенілендіаміну, що дозволяє майже повністю прибрати вплив електроактивних інтерферентів на роботу біосенсора [36]. Однак, незважаючи на ці досягнення, багато параметрів (особливо довгострокова стабільність, відтворюваність роботи з біологічними рідинами, мінімізація впливу матриці реального зразку, тощо) вимагають подальшої оптимізації, що обмежує широке застосування біосенсорів для визначення як пірувату, так і АЛТ у клінічній практиці.

Таким чином, дана робота спрямована на вирішення зазначених проблем шляхом створення та оптимізації нового біосенсора для виявлення концентрації пірувату та/або активності АЛТ, що зможе використовуватись в клінічній діагностиці.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Матеріали

Для створення біосенсора було використано фермент піруватоксидаза (ПОкс), отриманий з *Aerococcus viridans*, (Sigma-Aldrich, Японія), полівініловий спирт із стерил піридинієвими групами (PVA-SBQ), HEPES (Sigma-Aldrich, США), мета-фенілендіамін (Sigma-Aldrich, Китай). Як субстрат було використано піруват натрію (Sigma-Aldrich, Японія). Розчин нітрату магнію (Sigma-Aldrich) був використаний в якості кофактора ПОкс, тіамін пірофосфат (ТПФ) (Sigma-Aldrich, США) як кофермент та калій дигідрофосфат («ХІМЛАБОРРЕАКТИВ», Україна) як додатковий субстрат ферментативної реакції. Нанесення напівпроникної мембрани відбувалось з використанням мета-фенілендіаміну (Sigma-Aldrich, Китай). Для перевірки селективності було використано електроактивні речовини: аскорбінова кислота (Sigma-Aldrich), дофамін гідрохлорид (Sigma-Aldrich, Германия),

лимонна кислота (Sigma-Aldrich, Австрія), сечовина (Sigma-Aldrich, США) та деякі амінокислоти: L-метіонін (Sigma-Aldrich, Японія), L-аргінін (Sigma-Aldrich, Японія), L-лізин (Sigma-Aldrich, Китай) та L-цистеїн (Sigma-Aldrich, Японія).

Для вимірювання активності АЛТ використали фермент глутамат-піруват трансаміназу, 129,87 од.акт./мл, отриманий із серця свині (Sigma-Aldrich, США). Біосенсорне визначення активності АЛТ також потребувало піридоксальфосфату (П5Ф) (Sigma-Aldrich, Італія), α -кетоглутарату (Sigma-Aldrich, Китай) та L-аланіну (Sigma-Aldrich, Китай) в якості коферментів.

Інші неорганічні сполуки, що використовувалися протягом експерименту (зокрема пероксид водню, етиловий спирт) були вітчизняного виробництва та мали ступінь чистоти «х.ч.» та «ч.д.а.».

Конструкція амперометричного перетворювача

В якості перетворювача було використано платиновий дисковий електрод. Для виготовлення даного електроду в скляний капіляр було запаяно платиновий дріт ($d = 0,4\text{mm}$), переріз якого в подальшому слугував робочою поверхнею електрода. Використовуючи легкоплавкий сплав на основі вісмуту (сплав Вуда) платиновий дріт був поєднаний із внутрішнім срібним провідником ($d = 0,2\text{mm}$). З протилежного кінця капіляра до внутрішнього провідника було припаяно контакт для підключення вимірювальної системи та герметизовано внутрішній простір капіляру за допомогою епоксидної смоли. Перед безпосереднім використанням амперометричного перетворювача його робоча ділянка була відшліфована за допомогою шліфувального паперу та пасти з оксиду алюмінію різної фракції (0,3 та 0,05 мкм). Перед нанесенням біоселективного елементу поверхню обов'язково знежирували спиртовим розчином і промивали дистильованою водою.

Схема установки для амперометричних вимірювань

Для проведення вимірювань використовувалась триелектродна система амперометрич-

ного аналізу, яка включала робочі електроди, додатковий платиновий електрод та електрод порівняння. Робочі електроди виступали в якості анода, на якому розкладався виділений в ході реакції H_2O_2 . Додатковий платиновий електрод (катод) за рахунок більшої площі поверхні, яка взаємодіє з розчином, замикав електричне коло та забезпечував ефективні процеси відновлення складових робочого розчину. Електрод порівняння (Ag/AgCl) слугував умовною точкою відліку при прикладанні потенціалу, за рахунок поверхні, яка постійно оновлюється і, відповідно, має постійний заряд. Всі електроди підключались до потенціостату PalmSens (Palm Instruments BV, Нідерланди) через 8-канальний PalmSens multiplexer, котрий дозволяв отримувати сигнал з кількох робочих електродів одночасно. Більш детально з схемою амперометричного методу можна ознайомитись в попередніх роботах [37].

Методика нанесення поліфенілендіамінової мембрани

Для формування ПФД мембрани попередньо відшліфований амперометричний електрод занурювали в закриту від світла комірку з 4мМ розчином мономерів мета-фенілендіаміну у в 25мМ HEPES буфері, pH 7,4, де методом циклічної вольтамперометрії мета-фенілендіамін електрополімеризувався на поверхні платинового електроду. Процес відбувався протягом 20–30 циклів, в ході яких потенціал змінювався від 0 до 1000 мВ, зі швидкістю зміни потенціалу 50 мВ/с та кроком 5 мВ. Процес продовжувався доки вольтамперограми майже не відрізнялися одна від одної, що свідчило про повне покриття поверхні електрода шаром полі-мета-фенілендіаміну. Далі перевірялась цілісність мембрани, шляхом внесення в комірку електроактивної речовини. Відсутність відгуку на інтерференти свідчила про якісне нанесення ПФД мембрани.

Методика нанесення біоселективного елементу

При виготовленні біоселективного елементу біосенсора за основу брався метод заключення ферменту в полімері (PVA-SBQ) шляхом фото-

полімеризації. Перед іммобілізацією, готувався ферментний гель, що містив ПОкс (4,86 од. акт./мкл), 5% БСА та 10% гліцерин. Гліцерин додавали задля забезпечення стабільності фермента, пластичності мембрани і попередження передчасного її висихання. БСА стабілізував фермент та збільшував щільність мембрани, забезпечуючи менше вимивання ферменту протягом використання біосенсора. Всі компоненти гелю були розчинені у 25мМ HEPES буфері, рН 7,4 через його стабільність та інертність по відношенню до піруват оксидази. Наступним кроком було змішування даного гелю із водним розчином PVA-SBQ (19,8%) в співвідношенні 1:2. Отриману суміш одразу наносили на чутливу поверхню електрода і полімеризували за допомогою УФ лампи ($\lambda = 365$ нм) (Vilber, Китай) з прикладеною потужністю 2,4 Дж. Перед використанням біосенсори промивались 2–3 рази по 3 хвилини в робочому буферному розчині. Після завершення описаної процедури біосенсор вважався готовим до використання.

Методика вимірювання пірувату

Вимірювання проводились за кімнатної температури у відкритій комірці об'ємом 4,5 мл, при постійному перемішуванні та постійному прикладеному потенціалі +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння, що відповідає оптимальному потенціалу окиснення пероксиду водню на платиновому аноді. В якості робочого буфера використовувався 25мМ HEPES з рН 7,4, а концентрації субстратів, кофакторів та коферментів забезпечувались внесенням аліквот відповідних концентрованих розчинів. Речовини вносились у вимірювальну комірку в однаковому порядку з метою стандартизації процесу: калій фосфат, тіамін пірофосфат та магній нітрат. Після додавання всіх необхідних для перебігу реакції речовин, обов'язковим було очікування стабілізації базової лінії для зниження похибки вимірювання. Результати зареєстровані за допомогою потенціостата інтерпретувались наступним чином: відгук біосенсора на внесення пірувату – це різниця між базовим струмом та стабілізованим значенням струму після внесення пірувату у вимірювальну комірку.

Вимірювання проводились в однакових умовах, якщо не було зазначено іншого: концентрація фосфат іонів – 5 мМ, тіамін пірофосфату – 2 мМ, магнію – 0,5мМ; у 25 мМ HEPES буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Усі дослідження проводились по 4–5 разів, і представлені результати є їх середнім значенням. Всі розрахунки проводились в програмі OriginLab OriginPro 8.5.

Методика вимірювання АЛТ

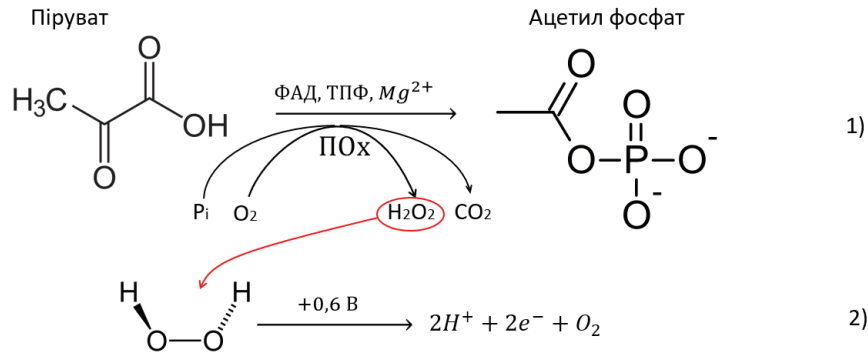
Вимірювання проводились за умов, описаних в пункті «Методика вимірювання пірувату». Речовини вносились в комірку в однаковому порядку: калій фосфат, тіамін пірофосфат, магній нітрат, піридоксальфосфат (П5Ф), α -кетоглутарат та аланін. Після додавання речовин необхідних для протікання реакції необхідним було очікування стабілізації базової лінії для зниження похибки вимірювання. Результати фіксувались за допомогою потенціостата та інтерпретувались наступним чином: було взято лінійні відрізки відгуку біосенсора за однаковий час (1хв) та порахована різниця сили струму для кожного із відрізків.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Принцип роботи біосенсора

Принцип роботи біосенсора заснований на ферментативній реакції декарбоксилювання в біоселективній мембрані за участю ПОх (1), в результаті якої утворюється електрохімічно активна речовина пероксид водню. Субстратом для даної ензиматичної реакції слугував піруват та неорганічні фосфати, що в присутності кисню перетворювались на ацетилфосфат, CO_2 та пероксид водню. Окрім субстратів для нормального протікання даної реакції необхідна присутність тіамін пірофосфату в якості коферменту, та іонів магнію як кофактору реакції.

Прикладення потенціалу 0,6 В до електрода спричиняло руйнування молекул пероксиду водню, згідно схеми реакції (2). Окиснення пероксиду водню супроводжувалось вивільненням вільних електронів, які залучались в електричне коло системи і спричиняли зростання сили стру-



му в системі, яке в подальшому реєструвалось за допомогою потенціостату і візуалізувалось за допомогою спеціального програмного забезпечення. На рис. 1 приведено типовий відгук біосенсора на послідовне внесення різних концентрацій пірувату в робочу комірку.

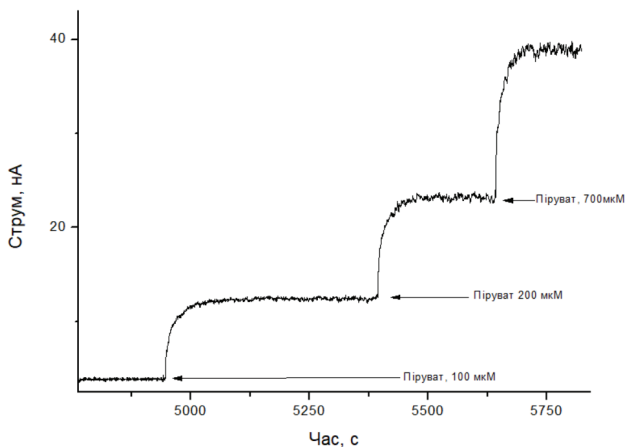


Рис. 1. Реальні приклади відгуків біосенсора на різні концентрації пірувату. Вимірювання проводили в 25 мМ HEPES буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Стрілками позначено концентрацію пірувату в комірці.

Дослідження впливу параметрів розчину на роботу біосенсора

Для оптимальної роботи біосенсора важливим фактором є параметри робочого буферу, оскільки саме в ньому протікають біохімічні реакції та забезпечуються необхідні конформації молекул та процеси пасивної дифузії. До параметрів робочого буфера можна віднести тип буферу, буферну ємність, рН, іонну силу, температуру та насиченість киснем.

Одним із найважливіших параметрів буферної системи, що впливає на роботу ферментних біосенсорів, є її рН, оскільки через іонізацію функціональних груп третинна форма і активність ферментів змінюється при різних рН. Розроблений біосенсор планується застосовувати для вимірювання концентрації пірувату в зразках сироватки крові, відповідно, в якості робочого рН було обрано 7,4 (рН сироватки крові становить 7,35–7,45). Однак для підтвердження ефективності роботи біосенсора на основі ПОх за такого рН, було перевірено вплив рН на його функціонування (рис. 2). Показано, що відгуки біосенсора при роботі в буферному розчині з рН 7,4 майже максимальні за величиною і дозволяють в подальшому застосовувати біосенсор для визначення пірувату в крові.

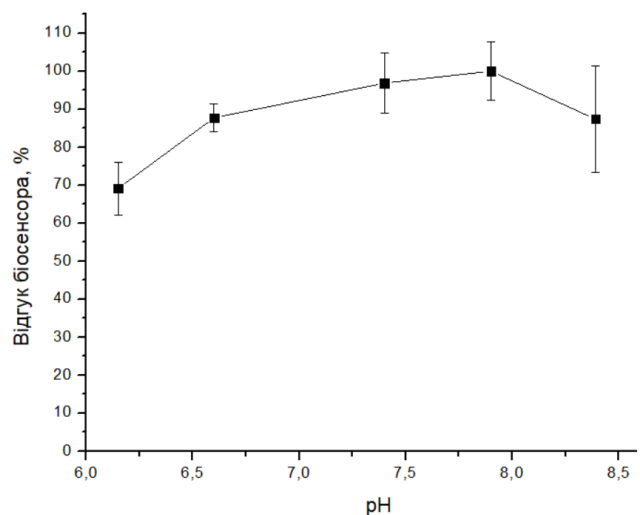


Рис. 2. Залежність величини відгуку біосенсора на додавання 1 мМ пірувату від рН 25 мМ HEPES робочого буферу. За 100% прийнятий максимальний відгук біосенсора.

Для підтримання сталого рН необхідна наявність правильної буферної системи. В якості робочого буфера ми вибрали HEPES, оскільки цей буфер має мінімальний вплив на зміну йонної сили розчину за рахунок нейтрального заряду молекули HEPES і, відповідно, не впливає на активність ферменту. HEPES відзначається високою стабільністю за різних температур, не розкладається та не взаємодіє з киснем, що важливо для ферментів, що каталізують окиснення. Також, на відміну від фосфатного буферу, HEPES не зв'язує бівалентні іони металів (Mg^{2+} , Mn^{2+}), що необхідні для роботи ПОкс, та стабілізує кофермент ТПФ [38].

Окрім вибору типу буферної системи необхідно було підібрати концентрацію HEPES для

забезпечення оптимальної буферної ємності. Експериментальні дані (рис. 3) показали, що найбільший відгук піруват-чутливого біосенсора спостерігається при концентрації HEPES 100 мМ. Такі результати пов'язані зі здатністю висококонцентрованого буферу підтримувати сталий рН в ході ферментативної реакції. Однак, така висока концентрація буферу спричиняє надмірну регуляцію рН в зоні активного центру ферменту, що ускладнює його доступ до вільних протонів, залучених у ферментативну реакцію. Це було підтверджено експериментально (рис. 3) і показано, що найвища швидкість реакції спостерігається при 25 мМ HEPES (31 секунда в 25 мМ буферному розчині порівняно з 169 секундами в 100 мМ буферному розчині).

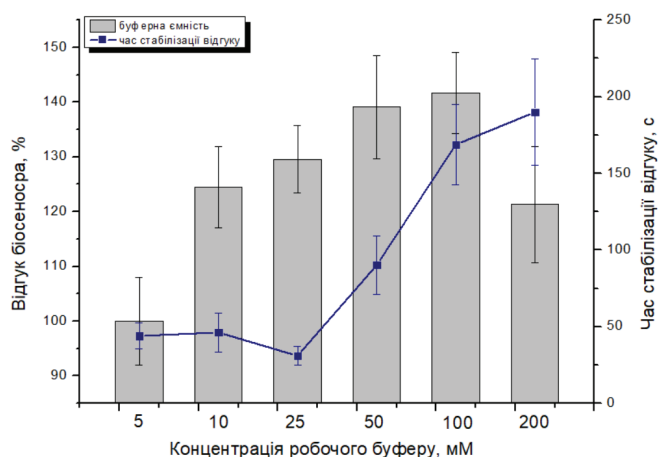


Рис. 3. Залежність величини та часу стабілізації відгуку біосенсора на додавання 300 мкМ пірувату від концентрації робочого буферного розчину. За 100% прийнятий відгук біосенсора в 5 мМ буферному розчині.

При цьому величина відгуку біосенсора при 25 мМ становить 91,5% від максимальної величини відгуку, що є достатньо високим показником. Крім того використання менш концентрованого буферу економічно вигідніше для практичного застосування. Відповідно, для подальшої роботи було вирішено використовувати 25 мМ HEPES в якості буферного розчину.

Відомо, що в крові наявна велика кількість вільних іонів (282,5 ммоль/л) [39], які можуть впливати на рН, стабільність конформації ферменту, константи зв'язування учасників фермен-

тативної реакції та інше, тому було вирішено перевірити вплив іонної сили на роботу біосенсора (рис. 4). Для цього було проаналізовано величину відгуків біосенсора в присутності різних концентрацій NaCl (10–200 мМ) (враховуючи майже цілковиту дисоціацію солі [40] можна вважати, що $[NaCl] = [Na^+] = [Cl^-]$ і при дисоціації n ммоль солі NaCl в розчині утворилось $2n$ іонів). Було встановлено, що, присутність заряджених іонів у великій концентрації спричиняла значне падіння відгуку біосенсора (порядка 40,7% від початкового при додаванні

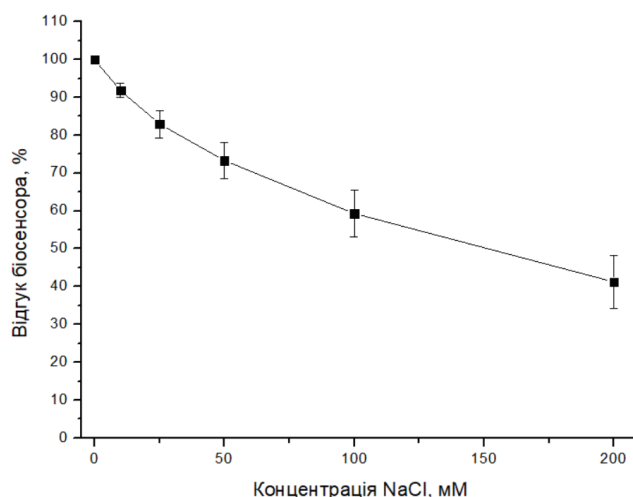


Рис. 4. Залежність величини відгуку біосенсора на додавання 1 мМ пірувату від концентрації йонів солі в 25 мМ HEPES буферному розчині, рН 7,4. За 100% прийнятий максимальний відгук біосенсора.

у вимірювальну комірку 100 мМ NaCl). Однак, враховуючи 10-кратне розведення реальних зразків очікувана концентрація солей в комірни становитиме 10 мМ, відповідно падіння відгуків біосенсора може становитиме до 12,6%, що можна вважати незначним впливом.

Вивчення селективності біосенсора

При застосуванні біосенсора для вимірювання концентрацій пірувату у біологічних рідинах, наприклад сироватці крові, необхідно забезпечити його максимальну селективність, оскільки на поверхні платинового робочого сенсора може окиснюватись не лише перекис водню (що утворюється в рамках ферментативної реакції), а й інші молекули, що містяться в крові, наприклад, аскорбінова кислота. Щоб попередити потрапляння сторонніх речовин на поверхню біосенсора та запобігти виникненню неспецифічного відгуку було вирішено застосувати напівпроникну полімерну мембрану з поліфенілендіаміну (ПФД мембрану). Дана мембрана утворює пори достатні для проникнення перекису водню, проте затримує молекули більшого розміру. Формування ПФД мембрани відбувалось за рахунок циклічного прикладання потенціалу до поверхні електроду (Рис. 5). Однакові характеристики вольтамперограм свідчать про повне покриття поверхні

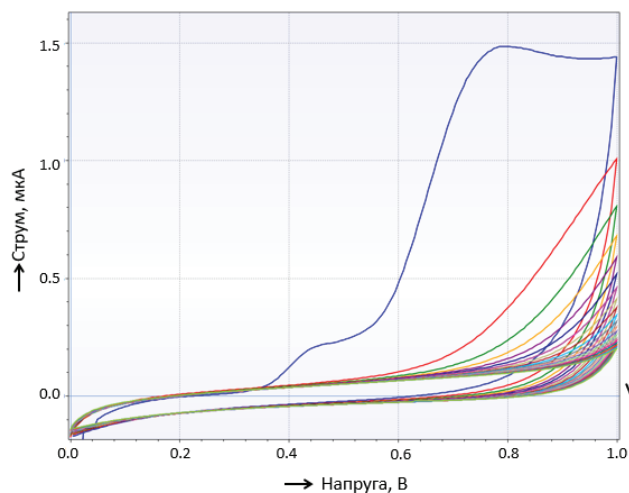


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми, отримані при формуванні ПФД-мембрани на платиновому дисковому електроді, впродовж 30 циклів. Стрілка вниз вказує на напрям вольтамперограм. Потенціал змінювався в межах від 0 до 1000 мВ, швидкість – 50 мВ/с, крок – 5 мВ.

амперометричного сенсора шаром полі-мета-фенілендіаміну.

Після нанесення додаткової полімерної мембрани необхідно було дослідити селективність біосенсора з метою оцінити перспективність його подальшого застосування при роботі з реальними біологічними рідинами. Проведено дослідження впливу ряду речовин, таких як сечовина, аскорбінова та лимонна кислоти, дофамін й деякі амінокислоти (аланін, аргінін, метіонін, лізин, цистеїн) на роботу біосенсора (рис. 6).

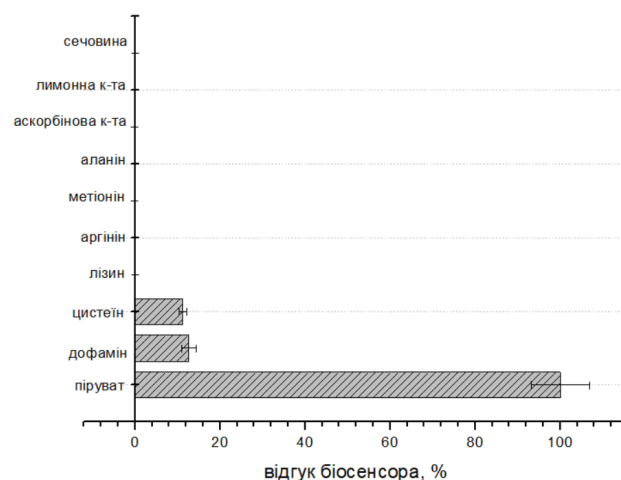


Рис. 6. Відгуки біосенсора на додавання у аналізований розчин різних інтерферуєчих речовин в концентрації 100мкМ. За 100% прийнятий відгук біосенсора на піруват.

Показано, що згадані речовини не спричиняють відгуку біосенсора, або відгук значно нижчий за відгук на основний аналіт (піруват).

Дослідження відтворюваності відгуків біосенсора при безперервній роботі

Оскільки для будь якого аналітичного приладу, зокрема і біосенсора, ключовим аналітичним параметром є точність і повторюваність результатів, було вирішено дослідити відтворюваність величини відгуків розробленого біосенсора при безперервній роботі. Відповідно, протягом одного робочого дня отримувались відгуки розробленого біосенсора на додавання в аналізований розчин 100 мкМ пірувату. В рамках експерименту було зареєстровано 26 вимірів концентрації пірувату з використанням одного біосенсора (рис. 7.). Середнє квадратичне відхилення склало 12,66%

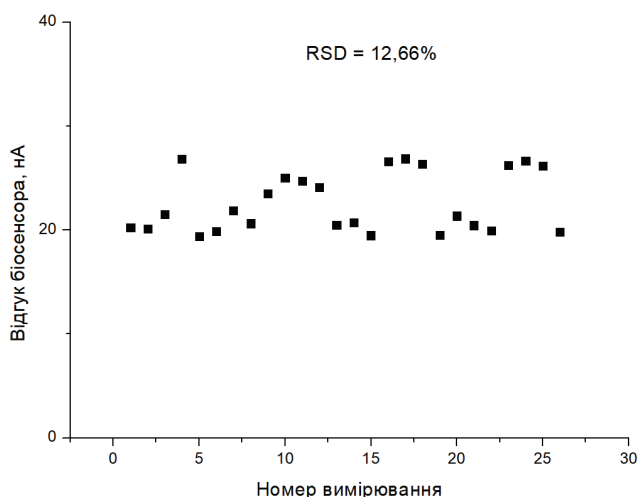


Рис. 7. Відтворюваність величини відгуків біосенсора. Концентрація пірувату – 100 мкМ.

Перевірка аналітичних характеристик оптимізованого біосенсора

Аналітичні характеристики біосенсора були визначені та проаналізовані. Мінімальна межа визначення пірувату склала 1,57 мкМ, що дозволяє визначати концентрації пірувату в розведених зразках біологічних рідин. Лінійний діапазон роботи розробленого біосенсора був від 10 до 500 мкМ пірувату, чутливість – 66 нА/мМ (рис. 8). Лінійна ділянка калібрувальної кривої описується рівнянням прямої $I = 0,09 \cdot C + 8,87$ ($R^2 = 0,9806$), де I величина

відгуку (нА), а C – концентрація аналіту (мМ). Такий лінійний діапазон потенційно дозволяє проводити вимірювання в біологічних зразках із нормальним рівнем пірувату (40–100 мкМ) [7], так і патологічним рівнем (>100 мкМ) [41]. Час стабілізації відгуку після внесення аналіту склав 90 ± 16 с. Прогнозована тривалість аналізу, від моменту отримання досліджуваної речовини до визначення концентрації пірувату, складає приблизно 25 хвилин, однак при автоматизації системи даний параметр теоретично можна зменшити до кількох хвилин.

Отримані аналітичні характеристики біосенсора свідчать про потенційну можливість подальшого його застосування при аналізі концентрацій пірувату у складних багатокомпонентних біологічних зразках.

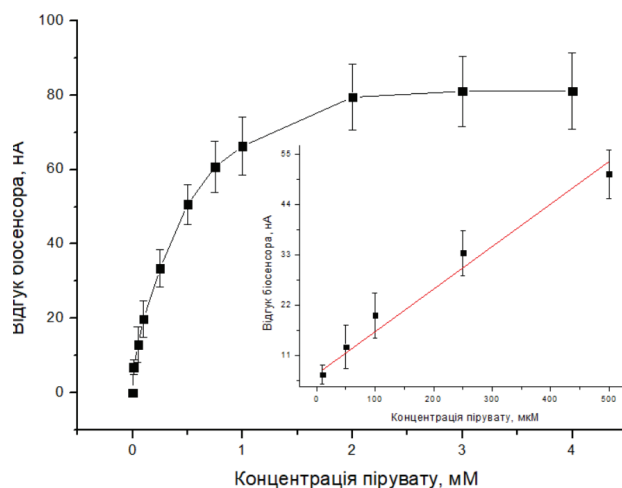
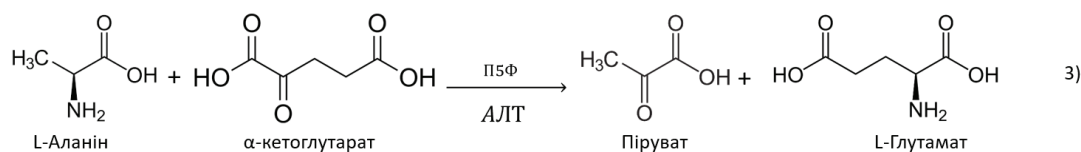


Рис. 8. Калібрувальна крива розробленого біосенсора для визначення концентрації пірувату на основі ПОкс. Вимірювання проводили в HEPES буфері, pH 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння.

Вимірювання активності АЛТ за допомогою розробленого біосенсора

Відомо, що в результаті дії ферменту аланін аміотрансферази (АЛТ) виділяється піруват (3), що теоретично дозволяє використовувати розроблений піруват-чутливий біосенсор для аналізу вмісту цього ферменту. Відповідно необхідно було підтвердити можливість застосування розробленого біосенсора для визначення активності АЛТ в розчині.



Субстратами даної ензиматичної реакції є L-аланін та α -кетоглутарат, що в ході реакції перетворюються на піруват та L-глутамат. Окрім субстратів для коректної роботи АЛТ необхідний піридоксальфосфат (П5Ф) в якості коферменту. Було отримано первинні відгуки біосенсора на додавання у вимірювальну комірку АЛТ, її субстратів та коферменту (рис. 9 А). Також було показано, що при додаванні різних концентрацій АЛТ змінюється швидкість зміни струму, зареєстрованої розробленим біосенсором. На основі отриманих даних було побудова-

но калібрувальну криву біосенсора для аналізу активності АЛТ (рис. 9 Б). Як можна бачити з рис. 9 Б, навіть без додаткової оптимізації даного біосенсора та без вибору оптимальних концентрацій субстратів АЛТ, лінійний діапазон біосенсора дозволяв визначати активність АЛТ від 5 до 500 од.акт./л.

Отримана лінійна залежність величини відгуку біосенсора від концентрації АЛТ в розчині свідчить, що даний біосенсор в подальшому можна адаптувати та оптимізувати для вимірювання активності АЛТ в біологічних зразках.

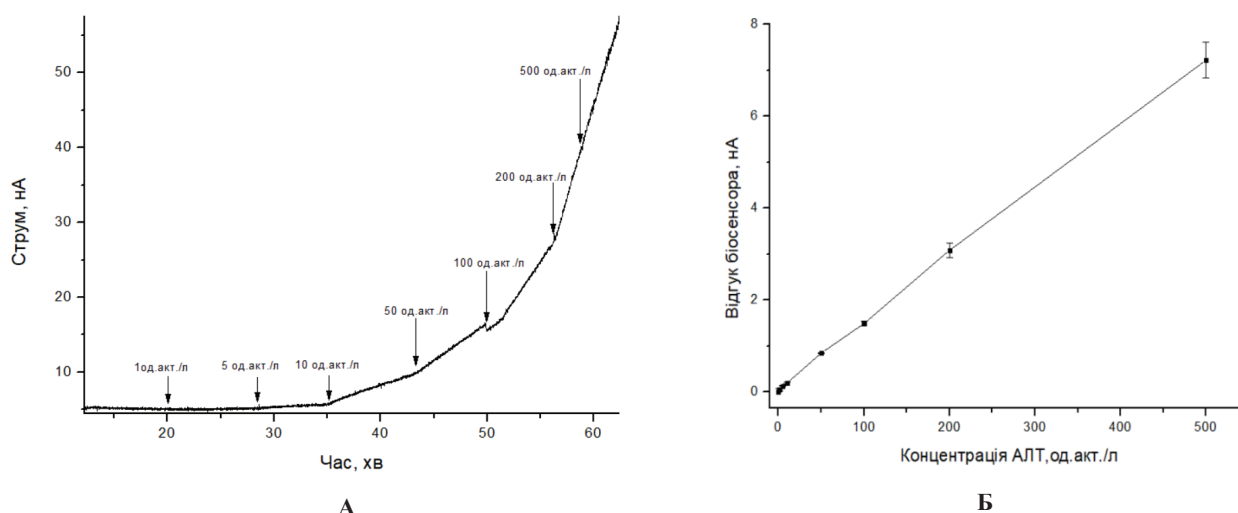


Рис. 9. Реальний вигляд відгуків біосенсора на АЛТ (а) та калібрувальна крива (б) біосенсора для визначення концентрації АЛТ на основі ПОкс. Вимірювання проводили в НЕРЕС буфері, рН 7,4, за постійного потенціалу +0,6 В відносно Ag/AgCl електрода порівняння, концентрація аланіну – 6 мМ, піридоксаль фосфату – 50 мкМ, α -кетоглутарату – 50 мкМ. Стрілками позначено концентрацію АЛТ в комірці.

ВИСНОВКИ

В роботі розроблено біосенсор для селективного визначення пірувату у складних біологічних рідинах. Як електрохімічний перетворювач використано платиновий дисковий електрод, біоселективний елемент базувався на ферменті піруват оксидаза, іммобілізованому шляхом включення в фотополімер PVA-SBQ. Додаткова ПФД мембрана була використана для покращення селективності біосенсора.

В ході адаптації розробленого біосенсора для роботи зі складними біологічними рідинами, було проаналізовано вплив рН на роботу біоселективного елементу, найвищі результати показано при рН 7,9, однак в якості робочого рН було взято 7,4, оскільки таке значення більш фізіологічне і дозволить знизити коливання характеристик робочого буферу при роботі з реальними зразками. Також було підібрано оптимальну концентрацію буферного розчину

(25 mM HEPES), проаналізовано вплив вільних іонів на роботу біосенсора. Дослідження селективності продемонструвало, що величина відгуку біосенсора на аналіт значно перевищувала відгуки на низку інтерферентів різної природи.

Дослідження аналітичних характеристик розробленого піруват-чутливого біосенсора показало, що лінійний діапазон складає 10–500 мкМ пірувату, а мінімальна межа детекції – 1,57 мкМ, що дозволяє детектувати як нормальні, так і патологічні рівні пірувату в сироватці.

Продемонстровано потенційну можливість застосування розробленого біосенсора для визначення активності аланін амінотрансферази, що підтверджено калібрувальною кривою величини відгуків біосенсора в залежності від її рівня активності в робочому розчині (в межах 5–500 од.акт./л).

Розроблений біосенсор характеризується аналітичними характеристиками, достатніми для його подальшого застосування для роботи з реальними зразками як для визначення пірувату, так і активності аланін амінотрансферази.

ПОДЯКИ

Роботу виконано в рамках проєкту № 225067 програми «Ukrainian-Swiss Joint Research Projects: Call for Proposals 2023».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. L. R. Gray, S. C. Tompkins, E. B. Taylor. Regulation of pyruvate metabolism and human disease // *Cell. Mol. Life Sci.*, 71, pp. 2577–2604 (2014).

[2]. Q. Jin. Energy conservation of anaerobic respiration // *Am. J. Sci.*, 312(6), pp. 573–628 (2012).

[3]. J. R. Williamson, R. H. Cooper. Regulation of the citric acid cycle in mammalian systems // *FEBS Lett.*, 117, pp. K73-K85 (1980).

[4]. K. Hayamizu. Amino acids and energy metabolism: an overview // *Sustained Energy for Enhanced Human Functions and Activity*, pp. 339–349 (2017).

[5]. D. A. Cappel, S. Deja, J. A. Duarte, et al. Pyruvate-carboxylase-mediated anaplerosis promotes antioxidant capacity by sustaining TCA

cycle and redox metabolism in liver // *Cell Metab.*, 29(6), pp. 1291–1305 (2019).

[6]. I. Gout. Coenzyme A, protein CoAlation and redox regulation in mammalian cells // *Biochem. Soc. Trans.*, 46(3), pp. 721–728 (2018).

[7]. C. A. Burtis, E. R. Ashwood, D. E. Bruns. *Tietz Textbook of Clinical Chemistry and Molecular Diagnostics*. 5th ed. Saunders, Elsevier Medicine (2011).

[8]. MedGen – Increased serum pyruvate (Concept Id: C1849488). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/medgen/376596>.

[9]. A. G. Feldman, R. J. Sokol, R. M. Hardison, et al. Lactate and lactate: pyruvate ratio in the diagnosis and outcomes of pediatric acute liver failure // *J. Pediatr.*, 182, pp. 217–222 (2017).

[10]. M. Oh, S. A. Kim, H. J. Yoo. Higher lactate level and lactate-to-pyruvate ratio in autism spectrum disorder // *Exp. Neurobiol.*, 29(4), pp. 314 (2020).

[11]. F. G. Debray, G. A. Mitchell, P. Allard, et al. Diagnostic accuracy of blood lactate-to-pyruvate molar ratio in the differential diagnosis of congenital lactic acidosis // *Clin. Chem.*, 53(5), pp. 916–921 (2007).

[12]. M. Suistomaa, E. Ruokonen, A. Kari, J. Takala. Time-pattern of lactate and lactate to pyruvate ratio in the first 24 hours of intensive care emergency admissions // *Shock*, 14(1), pp. 8–12 (2000).

[13]. R. Rimachi, F. B. De Carvahlo, C. Orellano-Jimenez, et al. Lactate/pyruvate ratio as a marker of tissue hypoxia in circulatory and septic shock // *Anaesth. Intensive Care*, 40(3), pp. 427–432 (2012).

[14]. Y. Altunkaynak, M. Ozturk, D. H. Ertem, et al. Serum lactic acid and pyruvic acid levels in patients with migraine and tension-type headache // *Dusunen Adam J. Psychiatry Neurol. Sci.*, 26(3), pp. 276 (2013).

[15]. K. Moriles, M. Zubair, S. Azer. Alanine Aminotransferase (ALT) Test // *StatPearls* (2024).

[16]. R. J. Henry, N. Chiamori, O. J. Golub, S. Berkman. Revised spectrophotometric methods for the determination of glutamic-oxalacetic transaminase, glutamic-pyruvic transaminase, and lactic acid dehydrogenase // *Am. J. Clin. Pathol.*, 34(4_ts), pp. 381–398 (1960).

- [17]. T. Laursen, P.F. Hansen. A fluorimetric method for measuring the activity in serum of the enzyme glutamic pyruvic transaminase // *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 10(1), pp. 53–58 (1958).
- [18]. A. Zhu, R. Romero, H. R. Petty. A sensitive fluorimetric assay for pyruvate // *Anal. Biochem.*, 396(1), pp. 146–151 (2010).
- [19]. G. Wu, L. Jiang, J. Guo, et al. The study of alanine transaminase activity in tissues of silkworm (*Bombyx mori*) via direct analysis in real-time (DART) mass spectrometry // *Molecules*, 28(10), 4131 (2023).
- [20]. F. Wolff, C. El Khattabi, F. Bourdon, D. Willems. Comparison of high-performance liquid chromatography with fluorescence detection versus enzymatic assay to measure blood pyruvate in clinical practice // *Clin. Biochem.*, 42(10–11), pp. 1099–1103 (2009).
- [21]. C. S. Pundir, M. Malik, R. Chaudhary. Quantification of pyruvate with special emphasis on biosensors: A review. *Microchem. J.*, 146, pp. 1102–1112 (2019).
- [22]. B.F. Howell, S. McCune, R. Schaffer. Lactate-to-pyruvate or pyruvate-to-lactate assay for lactate dehydrogenase: a re-examination. *Clin. Chem.*, 25(2), pp. 269–272 (1979).
- [23]. L. Yang, N. Wu, R. Bai, et al. A novel strategy for the detection of pyruvate in fermentation processes based on well-distributed enzyme-inorganic hybrid nanoflowers on thiol graphene modified gold electrodes. *Electrochim. Acta*, 427, p. 140855 (2022).
- [24]. M. Jamal, O. Worsfold, T. McCormac, E. Dempsey. A stable and selective electrochemical biosensor for the liver enzyme alanine aminotransferase (ALT). *Biosens. Bioelectron.*, 24(9), pp. 2926–2930 (2009).
- [25]. J. B. la Cour, S. Generelli, L. Barbe, O. T. Guenat. Low-cost disposable ALT electrochemical microsenors for in-vitro hepatotoxic assessment. *Sens. Actuators B: Chem.*, 228, pp. 360–365 (2016).
- [26]. C. J. Hsueh, J. H. Wang, L. Dai, C. C. Liu. Determination of alanine aminotransferase with an electrochemical nano Ir-C biosensor for the screening of liver diseases. *Biosensors*, 1(3), pp. 107–117 (2011).
- [27]. Y. Zhao, X. Geng, X. Zhou, et al. A novel high-stability bioelectrochemical sensor based on sol-gel immobilization of lactate dehydrogenase and AuNPs-rGO signal enhancement for serum pyruvate detection. *Anal. Chim. Acta*, 1265, p. 341335 (2023).
- [28]. D. Jiang, C. Li, T. Liu, et al. A regular nanostructured dithiolene metal complex film for ultrasensitive biosensing of liver enzyme. *Sens. Actuators B: Chem.*, 241, pp. 860–867 (2017).
- [29]. R. J. Leote, M. E. Ghica, C. M. Brett. Pyruvate oxidase biosensors based on glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes and poly (neutral red) synthesized in ethaline deep eutectic solvent. *Electroanalysis*, 34(4), pp. 724–734 (2022).
- [30]. J. Wang. Carbon nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis*, 17(1), pp. 7–14 (2005).
- [31]. M. S. Kilic, İ. Dikkulak, S. K. Uru. A novel polycaprolactone film-coated electrode incorporating aluminum nanoparticles for pyruvate biosensing in clinical diagnosis. *Microchem. J.*, 204, p. 111083 (2024).
- [32]. M. Malik, R. Chaudhary, C. S. Pundir. An improved enzyme nanoparticles based amperometric pyruvate biosensor for detection of pyruvate in serum. *Enzyme Microb. Technol.*, 123, pp. 30–38 (2019).
- [33]. C. J. Hsueh, J. H. Wang, L. Dai, C. C. Liu. Determination of alanine aminotransferase with an electrochemical nano Ir-C biosensor for the screening of liver diseases. *Biosensors*, 1(3), pp. 107–117 (2011).
- [34]. C. A. Cordeiro, M. G. De Vries, T. I. Cremers, B. H. Westerink. The role of surface availability in membrane-induced selectivity for amperometric enzyme-based biosensors. *Sens. Actuators B: Chem.*, 223, pp. 679–688 (2016).
- [35]. T. N. T. Thuy, T. T. C. Tseng. A micro-platinum wire biosensor for fast and selective detection of alanine aminotransferase. *Sensors*, 16(6), p. 767 (2016).
- [36]. O. V. Soldatkina, I. S. Kucherenko, V. M. Pyeshkova, et al. Improvement of amperometric transducer selectivity using nanosized phenylenediamine films. *Nanoscale Res. Lett.*, 12, pp. 1–8 (2017).

[37]. D. O. Mruha, D. Yu. Kucherenko, T. O. Borisova, et al. Rozrobka ta optymizatsiia konstruktsii amperometrychnoho biosensora na osnovi hlutamatoksydazy dlia analizu hlutamatu v syrovatsi krovi. *Sens. Electron. Microsyst. Technol.*, 17(2), pp. 35–49 (2020).

[38]. C. M. Ferreira, I. S. Pinto, E. V. Soares, H. M. Soares. (Un) suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions—a review. *RSC Adv.*, 5(39), pp. 30989–31003 (2015).

[39]. N. Nezafati, F. Moztaezadeh, S. Hesarak. Surface reactivity and in vitro biological evaluation

of sol gel derived silver/calcium silicophosphate bioactive glass. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 17, pp. 746–754 (2012).

[40]. R. Heyrovská. Equations for Densities and Dissociation Constant of NaCl(aq) at 25 °C from ‘Zero to Saturation’ Based on Partial Dissociation. *J. Electrochem. Soc.*, 144(7), pp. 2380–2384 (1997). <https://doi.org/10.1149/1.1837822>

[41]. Increased serum pyruvate (Concept Id: C1849488) – MedGen – NCBI. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/medgen/376596>

Стаття надійшла до редакції 11.03.2025 р.

PACS: 543.553, 577.15, 543.06

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325653>

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF A MULTIFUNCTIONAL BIOSENSOR FOR DETERMINATION OF PYRUVATE CONCENTRATION AND/OR ALT ACTIVITY IN AQUEOUS SAMPLES

D. O. Mruga¹, Y. R. Vakhovskiy^{1,2}, S. V. Dzyadevych^{1,2}, O. O. Soldatkin^{1,3}

¹ Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, 150 Akademika Zabolotnoho St, Kyiv, 03680, Ukraine

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska St, Kyiv, 01601, Ukraine

³ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 37 Beresteyskyi Ave, Kyiv, 03056, Ukraine

E-mail: darynamruga@gmail.com; genyurd93@gmail.com; dzyad@yahoo.com; alex_sold@yahoo.com

Abstract. In this work, an amperometric biosensor for highly sensitive and selective determination of pyruvate concentration was developed and optimized and the feasibility of its use for the analysis of alanine aminotransferase (ALT) activity was demonstrated. A platinum disk electrode was used as a transducer, and the bioselective element was based on pyruvate oxidase and PVA-SBQ photopolymer. The influence of solution parameters (buffer capacity, pH, ionic strength) was analyzed, the selectivity of the biosensor towards interferents and the reproducibility of responses (RSD = 12.66%) were studied. The main analytical characteristics of the biosensor were also analyzed (linear range of 10–500 μ M pyruvate, sensitivity 66 nA/mM, limit of detection 1.57 μ M). The obtained data indicate the prospects of using the developed biosensor for the determination of pyruvate in biological samples. Finally, a calibration curve of the response of the developed pyruvate-sensitive biosensor on the ALT content was created.

Keywords: analytical chemistry, biosensor, pyruvate oxidase, alanine aminotransferase, enzyme

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

PACS: 07.07.Df, 77.80.-e, 77.70.+a:

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325654>

INTERRELATION BETWEEN PYROELECTRIC PROPERTIES AND RESIDUAL POLARIZATION IN POLYVINYLIDE FLUORIDE INTENDED FOR MAKING PYROELECTRIC SENSORS

S. N. Fedosov¹, A. E. Sergeeva¹, H. von Seggern², Yu. A. Nitsuk³

¹Department of Physical & Mathematical Sciences, Odesa National University of Technology,
112 Kanatna St, Odesa, 65039, Ukraine, snfedosov@ukr.net

²Department of Materials and Earth Sciences, Technical University of Darmstadt, 25 Merck St,
Darmstadt, 64283, Germany

³Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Vsevoloda Zmiiienka St, Odesa, 65082, Ukraine

Abstract. Pyroelectricity and fractional thermally stimulated depolarization currents (TSDC) were experimentally studied in polyvinylidene fluoride (PVDF) films poled by application of high DC field at room temperature. The obtained polarization is found to be less thermally stable than the correlated compensating charge. It is demonstrated by investigation of the charge balance and the pyroelectric coefficient measured during cooling in a fractional experiment, that trapped polarization-compensating charge is responsible for a partial realignment of polarization during cooling.

The polarization and the volume charges in PVDF samples poled by application of a high field at room temperature are not thermally frozen. All processes of their buildup and relaxation are interrelated. If there is any polarization, it is necessarily compensated by trapped charges.

The intention of the paper is to investigate in more depth the nature of the residual polarization in PVDF by comparing TSDC during successive heating of the poled samples to higher and higher temperatures (fractional TSDC) with pyroelectric currents obtained during the subsequent cooling the sample in each thermal cycle.

It has been found that the poled PVDF samples should be conditioned by heating to 80 °C and cooling down for obtaining the stable pyrocoefficient.

Keywords: pyroelectric sensors, PVDF, thermally stimulated depolarization current, ferroelectricity, polarization

Introduction

Solid-state sensors and detectors are widely used in measurement technology to convert non-electric physical quantities into electrical ones. One of the important areas of solid-state electronics is the development of sensors based on ferroelectric polymer films, the increased interest

in which is due to the possibility of their wide application as active elements of piezoelectric and pyroelectric sensors. The most known and promising ferroelectric polymer is polyvinylidene fluoride (PVDF) [1].

PVDF is a semicrystalline material in which ferroelectric crystallites are combined with an

amorphous phase occupying about 50% of the volume. When the melt is cooled, the molecular chains fold, forming plate-like crystals (lamellae), in which sections of macromolecular chains are arranged in a zigzag pattern [2]. The crystallites are brick-like blocks located parallel to the direction of mechanical drawing [2] having a length of 5.9–7.6 nm, a height of 2.5 nm, and a thickness of 3.7 nm. They are separated by gaps (0.4–0.7 nm) of the amorphous phase consisting of 1–3 polymer chains [3].

The polymer chain of PVDF consists of $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ units, which have a dipole moment of $\mu=7 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (2.1 D), due to the spatially symmetric arrangement of H and F atoms [2]. Polymorphism is characteristic of PVDF. In the crystallites of the α -phase formed during the crystallization of PVDF from the melt [4], the chains are arranged antiparallel, and the total dipole moment per unit volume is zero, i.e. the α -phase is non-polar.

When PVDF is orientationally drawn by 3–4 times [1], the α -phase is partially transformed into the polar β -phase, which has spontaneous polarization ($P_o=130 \text{ } \mu\text{C}/\text{m}^2$), the direction of

which can be changed under the action of an electric field. The ratio between the α - and β -phases depends on mechanical drawing and heat treatment [5], as well as on the electric field strength [1].

EXPERIMENTAL DETAILS

We studied biaxially oriented ferroelectric polymer PVDF thin films from the Kureha Co. having thickness of $12.5 \text{ } \mu\text{m}$. The degree of crystallinity according to the manufacturer was $(47 \pm 3)\%$. The crystallites sizes according to the results of X-ray analysis have the following values: $L_\alpha = 96 \pm 6 \text{ } \text{\AA}$, $L_\beta = 70 \pm 8 \text{ } \text{\AA}$.

Transmission and reflection spectra of the films in the range of $400\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ were studied using the FT-IR Perkin-Elmer 1750 spectrometer with Fourier transform in order to determine the relation between non-polar α -phase and ferroelectric β -phase. Judging by the magnitude of 535 cm^{-1} and 510 cm^{-1} peaks, it was found that the ratio 30:70 was between α and β in Kureha Co. films and remained unchanged after poling.

The diagram of the experimental setup used in this study is shown in Fig. 1 and is described elsewhere [6].

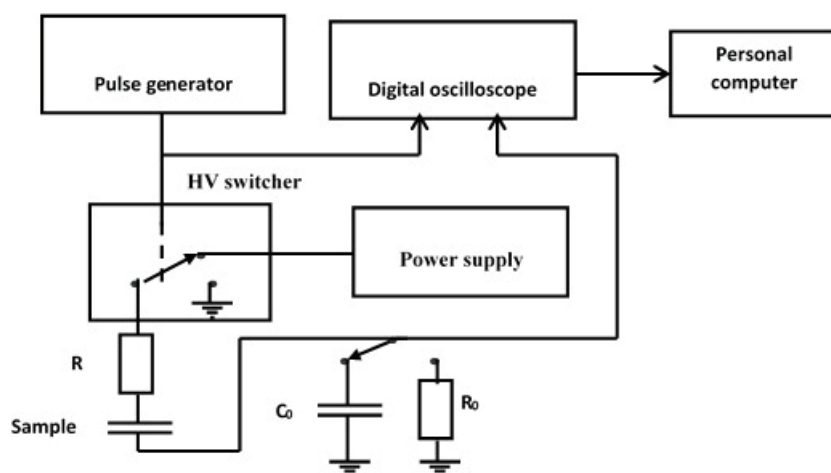


Fig. 1 Experimental setup.

Gold electrodes of 0.2 cm^2 were deposited by cathode sputtering on both sides of the sample. Poling was performed at $U_o=2 \text{ kV}$ ($E=160 \text{ MV/m}$) during $\tau=20 \text{ s}$. The residual ferroelectric polarization $P_r=6.1 \pm 0.2 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ after poling was measured by processing displacement currents. Then the sample was short-circuited and

stored in the short-circuited condition for 8 h. The isothermal depolarization current was measured at 20°C .

Fractional TSDC consisted in 4 sections. The samples were heated from 20°C with the heating rate $\beta_h=4 \text{ K/min}$ to the maximal temperature of the section $t_1=60^\circ\text{C}$, $t_2=105^\circ\text{C}$,

$t_3=140^\circ\text{C}$ and $t_4=185^\circ\text{C}$. Then the samples were linearly cooled with cooling rate $\beta_c=20\text{ K/min}$ to the initial temperature of 20°C . Pyroelectricity was measured during cooling segments of the fractions.

ISOTHERMAL RELAXATION AFTER POLING. If the relaxation is due to intrinsic conductivity g , the current decreases exponentially with the characteristic Maxwell relaxation time $\tau=\varepsilon_o\varepsilon/g$. The observed in Fig. 2 decay is not exponential, as if τ increases with storing time.

The process can be formally characterized by the exponential decay with a time dependent relaxation time $\tau(t)$

$$I = I_o \exp\left(-\frac{t}{\tau(t)}\right). \quad (1)$$

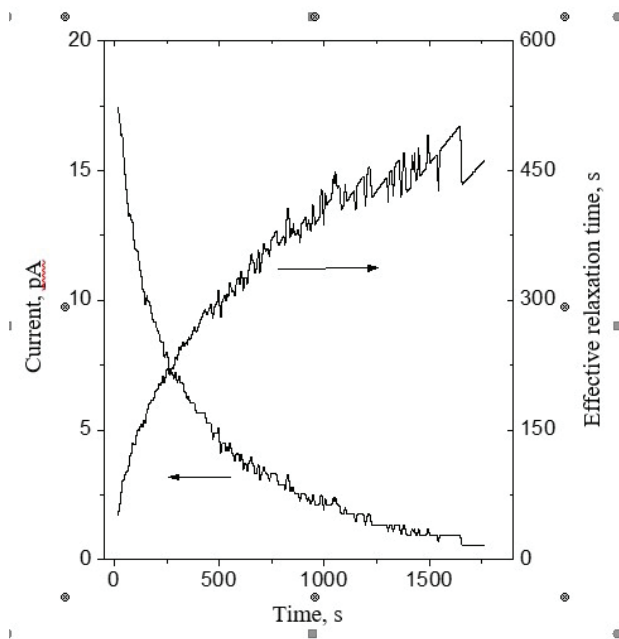


Fig. 2. Isothermal relaxation current and time dependence of the characteristic relaxation constant.

It is seen that τ increases from 50 to 450 s during 2000 s of storing indicating that the relaxation is caused not by the intrinsic conductivity, which would result in a constant τ , but rather by the charge carriers injected from electrodes during poling.

After storing for a long time, the isothermal current finally decays to zero indicating that not only the average field, but also local fields become

zero everywhere in the sample. This condition has to be fulfilled before starting the TSDC experiments.

TSD CURRENTS. The TSD current is caused by relaxation of the residual polarization P and the compensating space charge σ

$$I(t) = A\beta_h \left(\frac{d\sigma}{dT} - \frac{dP}{dT} \right). \quad (2)$$

Assuming that the relaxations of σ and P are first order processes with characteristic time constants τ_σ and τ_p and related activation energies E_σ and E_p , one obtains

$$I(T) = A\beta_h \left(\frac{\sigma}{\tau_\sigma \exp(-E_\sigma/kT)} - \frac{P}{\tau_p \exp(-E_p/kT)} \right). \quad (3)$$

By analyzing the expressions (1–3) and TSD currents shown in Fig. 3 we made the following conclusions:

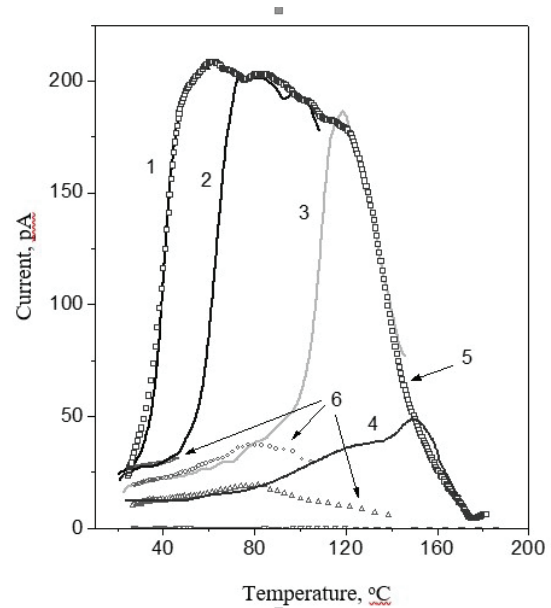


Fig. 3. Fractional TSD currents (1–4) measured during the heating fractions. Also shown are (5) overall TSD and (6) the pyroelectric currents.

– The TSD current at any moment reflects the interrelation between $\sigma(T)$ and $P(T)$.

– The direction of the TSDC is opposite to the poling current, so dipoles are less stable than the trapped charges. The relaxation process is controlled by the stability of the polarization.

– If σ could immediately follow the decay of P , there would be not any TSD current.

– It is not appropriate to derive the value of P_r from the integral of the TSD current. Indeed, $P_r=6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, while the integral of the complete TSD current is only $(1.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2)$.

RESIDUAL POLARIZATION AND PYROELECTRICITY. The pyroelectric coefficient p obtained from the subsequent cycle and shown in Fig. 4 becomes lower when the poled sample is heated and cooled back down. Since p is proportional to P_r , it means that P_r irreversibly decreases with heating. The initial value of the polarization $P_r=6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ corresponds to the pyrocoefficient $p=25 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. After heating to 60°C p decreases to $21.5 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ (at 20°C), after the 2nd cycle $p=14 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$, after the 3rd one $p=6 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. The data are sufficient to derive the temperature dependence of P_r shown in Fig. 4.

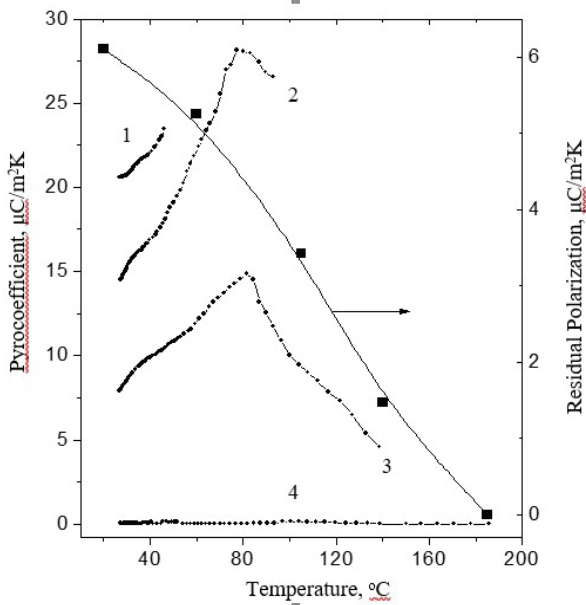


Fig. 4. Pyroelectric coefficients measured during cooling fractions of the TSDC experiments compared to the temperature dependence of the residual polarization.

It is interesting to disclose the behavior of the polarization during the fractional TSDC experiments. The question is what would happen if the polarization during the TSDC experiment becomes “over-compensated” by the charge?

Such a situation arises when the heating gives place to cooling. During the subsequent cooling the polarization P is adjusting rapidly to the value of the charge σ . Thus, a part of the relaxed polarization is restored during the cooling to re-establish the equilibrium condition $\sigma=P$, so that the next cycle of the TSDC begins with the polarization equal to the charge at the end of the preceding cycle as shown schematically in Fig. 5.

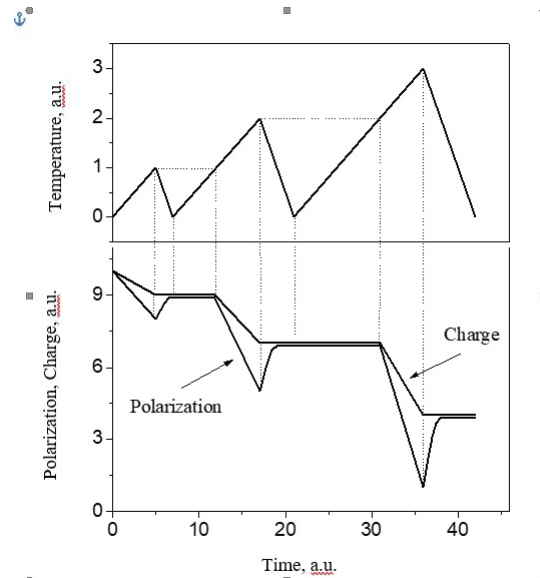


Fig. 5. Schematic diagram showing dynamic of the charge and the polarization during the fractional TSDC experiments.

PARTIAL RESTORATION OF POLARIZATION. A part of the already relaxed residual polarization is restored after completion of the fractional heating. This is proven by the temperature dependence of the pyroelectric current measured during the cooling parts of the TSDC cycles. In the 2nd and 3rd cycles p increases during the cooling down to 80°C indicating an increasing polarization. The decrease of p at lower temperatures might be caused by thermal compression of the sample.

It appeared that the temperature of 80°C seems to be characteristic for PVDF, but the origin is not clear yet.

CONCLUSION

1. The isothermal relaxation in short-circuited PVDF poled at room temperature is caused not by

the intrinsic conductivity, but rather by charge carriers injected during poling.

2. The dipole polarization in PVDF is less thermally stable than the compensating charge. However, a piece of the already relaxed polarization is restored during the cooling parts of the TSDC fractions in order to re-establish the equilibrium between the polarization and the charge.

3. In order to guarantee reversibility of the pyroelectricity, it is recommended to condition the poled PVDF samples by heating to 80 °C and cooling down.

4. The residual polarization and pyroelectricity irreversibly decrease if the poled PVDF is heated to higher temperature than that to which the sample was previously exposed.

References

[1]. G. M. Sessler (editor) *Electrets* [3rd Edition] (in Two Volumes): Volume 1 ISBN10: 1885540078 / ISBN13: 9781885540072, Published by Electrostatic Applications, Laplacian Press 437 p. (1999).

[2]. S. Bauer and S. B. Lang. Pyroelectric polymer electrets // *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 3(5), pp. 647–676 (1996), doi: 10.1109/94.544186.

[3]. E. L. V. Lewis, J. M. Ward. A study of the mechanical anisotropy in shear of high-draw, low-draw, and voided polyvinylidene fluoride // *Polymer Physics*, 27(7), pp. 1375–1388 (1989) doi: 10.1002/polb.1989.090270701.

[4]. G. T. Davies, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst. Electric Field-Induced Phase Changes in PVDF // *J. Appl. Phys.*, 49(10), pp. 4998–5002 (1987) doi: 10.1063/1.324446.

[5] I. Yu. Dmitriev, V. K. Lavrentyev, and G. K. Elyashevich. Polymorphic Transformations in Poly(vinylidene fluoride) Films during Orientation // *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Ser. A*, 48(3) pp. 447–453 (2006), doi: 10.1134/S0965545X06030084.

[6]. H. von Seggern and S. Fedosov. A novel displacement component in PVDF and its role in ferroelectric switching // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 7(4), pp. 543–550 (2000), doi: 10.1109/94.868075.

Стаття надійшла до редакції 16.01.2025 р.

PACS: 07.07.Df, 77.80.-e, 77.70.+a:

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325654>

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ ПІРОЕЛЕКТРИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ЗАЛИШКОВОЮ ПОЛЯРИЗАЦІЄЮ В ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДІ, ПРИЗНАЧЕНОМУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ СЕНСОРІВ

С. Н. Федосов¹, О. Є. Сергєєва¹, Х. фон Зеггерн², Ю. А. Ніцук³

¹Кафедра фізико-математичних наук Одеського національного технологічного університету,
вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, Україна, snfedosov@ukr.net

²Кафедра матеріалознавства та наук про Землю Технічного університету Дармштадта,
вул. Мерк, 25, м. Дармштадт, 64283, Німеччина

³Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Всеволода Змієнка, 2,
м. Одеса, 65082, Україна

Анотація. Піроелектрика та фракційні термостимульовані струми деполіризації (ТСД) були експериментально вивчені в плівках полівініліденфториду (ПВДФ), електризованих шляхом застосування сильного постійного поля при кімнатній температурі. Отримана поляризація виявилась менш термічно стабільною, ніж корельований компенсуючий заряд. Дослідженням балансу заряду та піроелектричного коефіцієнта, виміряного під час охолодження у фракційному експерименті, показано, що захоплений компенсуючий поляризацію заряд відповідає за часткову перебудову поляризації під час охолодження.

Поляризація та об'ємні заряди у зразках ПВДФ, поляризованих застосуванням сильного поля при кімнатній температурі, не є термічно замороженими. Всі процеси їх зростання і релаксації взаємопов'язані. Якщо поляризація існує, то вона обов'язково компенсується захопленими зарядами.

Мета статті полягає в більш глибокому дослідженні природи залишкової поляризації в ПВДФ шляхом порівняння ТСД під час послідовного нагрівання поляризованих зразків до все вищих і вищих температур (фракційна ТСД) з піроелектричними струмами, отриманими під час подальшого охолодження зразка в кожному тепловому циклі.

Встановлено, що поляризовані зразки ПВДФ необхідно кондиціонувати шляхом нагрівання до 80 °С та охолодження для отримання стабільного пірокоефіцієнта.

Ключові слова: піроелектричні сенсори, ПВДФ, термостимульований струм деполізації, сегнетоелектрики, поляризація.

PACS: 81.16.-c, 82.47.Uv, 73.40.Ns, 81.40.Tv
DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325655>

ОПТИМІЗАЦІЯ МІЖФАЗНОГО ОПОРУ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ ШЛЯХОМ ФОРМУВАННЯ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА СТРУМОЗБИРАЧАХ

О. В. Кузнєцов^{1,2}, Я. М. Гніліцький^{1,2}

¹ Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12,
м. Львів, 79013, Україна

oleksandr.v.kuznietsov@lpnu.ua, yaroslav.m.hnilitskyi@lpnu.ua

² ТОВ «НовіНано Лаб», вул. Пастернака, 5, м. Львів, 79018, Україна
oleksandr.v.kuznietsov@lpnu.ua, yaroslav.m.hnilitskyi@lpnu.ua

Анотація. Об'єктом дослідження є суперконденсатори, зокрема їхні колектори та методи зменшення міжфазного опору на межі між колектором і активним матеріалом за допомогою формування лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС). Міжфазний опір між колектором і активним матеріалом призводить до енергетичних втрат та зменшення питомої потужності пристрою. У ході досліджень було встановлено, що ЛППС можуть значно покращити електрохімічні характеристики суперконденсаторів. Основні ефекти покращення електрохімічних характеристик пояснюються кількома факторами. Утворені лазером періодичні структури сприяють збільшенню площі контакту між електродним матеріалом та колектором, що зменшує питомий опір. Лазерна обробка спричиняє певні хімічні зміни на поверхні струмозбирача, що може сприяти поліпшенню електропровідності та хімічної стабільності контакту. Для успішного впровадження методу необхідно оптимізувати інтеграцію лазерної обробки у виробничий цикл. Важливими залишаються питання економічної доцільності та масштабування технології, проте суттєве зниження внутрішніх опорів відкриває перспективу для підвищення питомої потужності суперконденсаторів різних типів. Метод лазерної обробки не потребує використання додаткових реагентів чи багатокомпонентних підшарів, що спрощує виробництво й робить цей підхід привабливим для комерційного застосування.

Ключові слова: наноструктури, лазерна обробка матеріалів, суперконденсатори, струмозбирачі, поверхнева модифікація

1. Вступ

Сучасні енергетичні системи вимагають високоефективних пристроїв для накопичення енергії, серед яких суперконденсатори займають важливе місце завдяки своїй високій потужності, тривалому терміну служби та швидкому зарядженню [1,2,3]. Проте одним із головних обмежень широкого впровадження суперконденсаторів є їхній міжфазний опір на межі колектор-електрод, який впливає на ефективність енергопередачі та загальні характеристики пристрою. Зменшення міжфазного опору є актуальною задачею для підвищення продуктивності суперконденсаторів та забез-

печення їхньої надійності в промислових і побутових застосуваннях [4, 5].

Багато досліджень присвячено вивченню способів зменшення міжфазного опору шляхом модифікації електродних матеріалів, використання проміжних шарів або зміни складу електроліту [3]. Наприклад, застосування вуглецевих наноматеріалів та металевих покриттів показало певне покращення характеристик суперконденсаторів [6,7], проте ці методи є технологічно складними та затратними. Одним із перспективних підходів є використання лазерної обробки струмозбирачів, що дозволяє створювати наноструктуровану поверхню,

здатну покращувати адгезію електродного матеріалу та зменшувати контактний опір.

Морфологія поверхні є одним з ключових факторів контролю оптичних, змочувальних, механічних, біологічних, хімічних та інших властивостей твердих поверхонь [8–10]. Поверхні модифіковані наноструктурами, в особливості ЛППС, мають ряд важливих переваг та приваблюють можливістю швидко та безконтактно наноструктурувати поверхню на макро-, мікро- й нанорівні одним процесом. На відміну від традиційних літографічних чи хімічних методів, вони не потребують масок, додаткових реагентів чи багатоетапних технологічних процедур [10].

Раніше вже було проведено дослідження модифікації поверхні колекторів суперконденсаторів за допомогою пікосекундних лазерних імпульсів [11]. В цій роботі автори змінили морфологію поверхні колекторів утворюючи пірамідки. Було показано що після лазерної обробки колекторів суперконденсаторів опір комірки зменшився у два рази, порівняно з комірками що були зібрані з колекторів з необробленою поверхнею. Також за рахунок обробки було збільшено ємність та покращено стабільність та довговчність суперконденсаторів. Крім того дослідження показали що лазерна обробка посилила механічне зчеплення між колектором і вуглецевим шаром. І навіть після 100 годин термічного шоку при температурах від -20°C до 80°C модифіковані колектори продемонстрували лише незначне зниження міцності зчеплення, що свідчить про їхню довговічність у суворих умовах експлуатації.

У цій роботі буде проведена спроба покращити алюмінієвий струмозбірник суперконденсатора за рахунок фемтосекундної лазерної обробки поверхні з утворенням ЛППС. Цей підхід має значний потенціал для масштабного впровадження в промислових умовах, відкриваючи нові можливості для розвитку технологій збереження енергії.

ЛППС на колекторах відкривають широкі перспективи для зменшення міжфазного опору у суперконденсаторах. Формування таких структур дає змогу суттєво впливати на рельєф поверхні металевих матеріалів, збільшуючи ефективну площу контакту із активним шаром та електролітом. У процесі лазерної обробки відбувається локальне плавлення та швидке охолодження, що призводить до появи регулярних нанорельєфних утворень, орієнтованих відповідно до поляризаційної осі випромінювання [12]. Це не лише змінює топографію колектора, а й може впливати на його поверхневий склад і створювати додаткові центри адгезії для електродного матеріалу.

2. Матеріали і методи

Було зроблено декілька партій електродів з високоякісного активованого вугілля Norit Supra, де колектором слугувала оброблена фемтосекундним лазером Al фольга. Для досліджень було утворено ЛППС на поверхні фольги у середовищах повітря та азоту.

2.1. Лазерні параметри

Зразки оброблялись фемтосекундним лазером Yb: KGW (модель Pharos 20 W, LightConversion, Вільнюс, Литва). На рис. 1

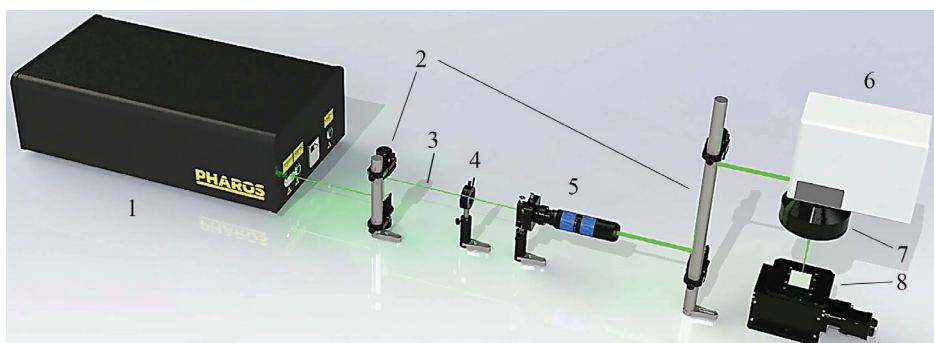


Рис. 1. Схема лазерної установки. 1 – фемтосекундний лазер «Pharos», 2 – перископи з дзеркалами, 3 – лазерний промінь, 3 – напівхвильова пластина, 5 – розширювач лазерного пучка, 6 – гальво-сканер, 7 – F-тета-лінза, 8 – моторизований столик по осі z.

показана схема лазерної установки для обробки матеріалу [13].

При обробці використовувався лазерний пучок з довжиною хвилі $\lambda=1030$ нм, лазер був налаштований на потужність 3,2 Вт, з енергією за імпульс 16 мкДж, частота імпульсів була 200 кГц, крок між лініями сканування був 10 мкм, швидкість – 1 м/с. Діаметр лазерної плями на поверхні матеріалу у фокусі дорівнював 75 мкм. Було пороховано що при скануванні на одну точку потрапляло біля 15 імпульсів (112,5 якщо враховувати накладання між лініями сканування), а флюєнс дорівнював 0,362 Дж/см². Параметри лазерної обробки і в повітрі і в азоті, були однаковими. Для обробки у азоті використовувалась газова камера, у яку подавався газ під тиском 9,5 бар.

2.2. Виготовлення електродних компонентів

До активованого вугілля Norit Supra було додано $\approx 5\%$ зв'язуючого, для того щоб матеріал не розсипався, та зпресовано до тонкої плівки. Отримані вугільні електроди були приклеєні до колектора за допомогою провідного клею. На оброблену алюмінієву фольгу було нанесено та розтерто клей та покладено в пічку для засихання. Клей виготовили наступним чином: зв'язуюче розчиняли у ДМА з додаванням сажі, для провідності, та розмішували все це до густої однорідної маси.

На рис. 2 показано процес збирання електродної пари для досліджень. Спочатку алюмінієву фольгу, обробляли лазером у середовищах повітря та азоту, потім на оброблену



Рис. 2. Процес створення електропари.

поверхню наносили провідний клей та пресували сажову плівку. Після цього обтирали її для створення електрода.

При виготовленні електродних компонентів сажову плівку до фольги пресували з тиском 5 тон при температурі 120 °C протягом 1 хв.

Для досліджень електродних компонентів використовувався електроліт Na_2SO_4 .

2.3. СЕМ і ЕІС

Результати експерименту вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США).

У Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) проводилася за допомогою комплексу Autolab PGSTAT12/FRA-2 (ECO CHEMIE, Нідерланди) після 10 попередніх (формульних) циклів заряджання-розряджання.

2.4. Розрахунки основних параметрів

Ємність C розраховувалась за формулою:

$$C = \frac{2 I t_d}{m_{\text{еф}} U_{\text{max}}}, \quad (1)$$

де I – сила струму при якому відбувалась розрядка, t_d – час розрядки, $m_{\text{еф}}$ – вага активної речовини $m_{\text{еф}} = m_{\text{ел}} - m_{\text{зв}}$, $m_{\text{ел}}$ – вага елект-

рода, $m_{зв}$ – вага звязуючого (5% від маси електрода), U_{max} – напруга до якої був заряджена комірка з двох електродів.

Кулонівська ефективність η розраховувалась за формулою:

$$\eta = \frac{Q_{розр}}{Q_{зар}}, \quad (2)$$

де $Q_{розр} = I_{розр} t_{розр}$ – загальна кількість заряду що була винесена при розрядці, де $Q_{зар} = I_{зар} t_{зар}$ – загальна кількість заряду що була внесена при зарядці, $I_{розр}/I_{зар}$ – струм при якому відбувалися розрядка/зарядка, $t_{розр}/t_{зар}$ – час за який відбувалися розрядка/зарядка.

Опір R визначався за формулою

$$R = \frac{\Delta U}{2I}, \quad (3)$$

де $\Delta U = U_{max} - U_{min}$ – спад напруги при розряджанні комірки, що визначався за допомогою різниці U_{max} – напруга до якої заряджалась комірка та U_{min} – що визначалась за допомогою перетину двох проведених ліній, одна по точкам розряду, а інша по вертикально по максимуму напруги.

3. Результати і обговорення

Для проведення експерименту було взято промислову алюмінієву фольгу. У ході дослідження було проведено багато варіацій режимів лазерної обробки. Експерименти охоплювали широкий діапазон параметрів, включаючи потужність лазера, енергію за імпульс, різні кроки між лініями лазерного сканування та швидкість сканування. У результаті було відібрано режим при якому утворювались найякісніші ЛППС.

СЕМ-зображення (Рис. 3) чітко показують формування періодичних нанорельєфів на поверхні струмозбірника, що є характерною ознакою утворення ЛППС. Водночас, крім утворених наноструктур, можна побачити затемнені «смуги» або заглибини, що періодично повторюються, зумовлені вищою локальною енергією, яка надходила в зону опромінення через гаусову форму лазерного пучка. У цих ділянках поверхня зазнає інтенсивнішого на-

грівання, що призводить до більш вираженого плавлення та наступного швидкого охолодження металу. Цей процес стимулює появу додаткових хвильових утворень на макрорівні. Таким чином, спільна дія згаданих чинників формує різнорівневу наномікроструктуру: дрібний регулярний рельєф ЛППС накладається на більші заглибини, сформовані під впливом нерівномірного розподілу енергії. Така комбінація може мати позитивний вплив на адгезію та загальний контакт між струмозбирачем та активним матеріалом у подальшому, адже забезпечує збільшену площу взаємодії та потенційно зменшує міжфазний опір. Також варто відзначити відсутність значних ознак оплавлення чи тріщиноутворення, що свідчить про оптимальність обраних параметрів обробки.

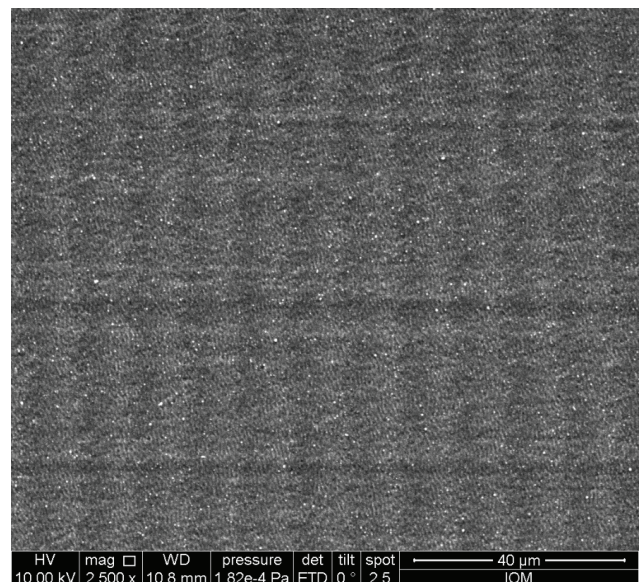


Рис. 3. СЕМ зображення утворених ЛППС на поверхні струмозбірника, при обробці у повітрі.

У ході досліджень було зроблено по 5 комірок з колекторами обробленими ЛППС у повітрі, та у азоті. Одержані та розраховані значення зарядно-переносного опору, омичного опору, ємності та кулонівської ефективності було внесено до таблиці № 1. Усі значення в таблиці є осередненими.

За результатами таблиці можна зробити висновок, що обробка електродів у середовищі азоту забезпечує нижчий омичний опір і менший загальний (або зарядно-переносний)

Табл. 1

Отримані результати досліджень опору

Обробка	R_s (середн.), Ом	R (середн.), Ом	C (середн.), Ф/г	η (середн.)
Повітря	$1,019 \pm 0,183$	$70,37 \pm 15,81$	$39,92 \pm 11,59$	$96,37 \pm 0,94$
Азот	$0,753 \pm 0,177$	$23,17 \pm 4,29$	$42,64 \pm 8,58$	$95,51 \pm 0,47$
Необроблена	3,4	187,9	-	-

опір порівняно з обробкою в повітрі. Зокрема, у зразків, оброблених у азоті, найменше значення омичного опору R_s становить 0,753 Ом, а загальний опір R – 23,17 Ом, що значно нижче, ніж у зразків, оброблених у повітрі (1,019 Ом та 70,37 Ом відповідно). Водночас, ємність у зразків, оброблених у азоті, трохи вища ($42,64 \pm 8,58$ Ф/г), ніж у зразків, оброблених у повітрі ($39,92 \pm 11,59$ Ф/г), що свідчить про їхню кращу здатність накопичувати заряд. Кулонівська ефективність у більшості досліджуваних зразків перебуває на рівні 95–97%, що відображає стабільність зарядно-розрядних процесів. Для порівняння, необроблений зразок має значно вищі опори ($R_s = 3,4$ Ом, $R = 187,9$ Ом), що підтверджує корисний вплив лазерної модифікації поверхні електродів як у повітрі, так і в азоті, причому азот дає пере-

вагу з погляду провідності та ємності. Слід зауважити, що ємність є досить малою для суперконденсатора у всіх зібраних комірках, можливо, через відсутність термовакуумної відкачки, яка допомагає зменшити вміст небажаних летких речовин, таких як адсорбована волога.

Для графіків вольтамперної характеристики було вибрано по три зразки комірок з більш наближеними даними до середніх значень показаних в табл. 1. Зі спостережень за вольтамперними кривими зразків, оброблених у повітрі (рис. 4), видно, що вони характеризуються типовою для подвійношарових систем формою, проте помітний певний нахил і немає ідеально «прямокутного» виду. Це свідчить про наявність не лише чисто ємнісної складової, а й певної поляризації та внутрішнього опору. Графіки загалом симетричні при заряді

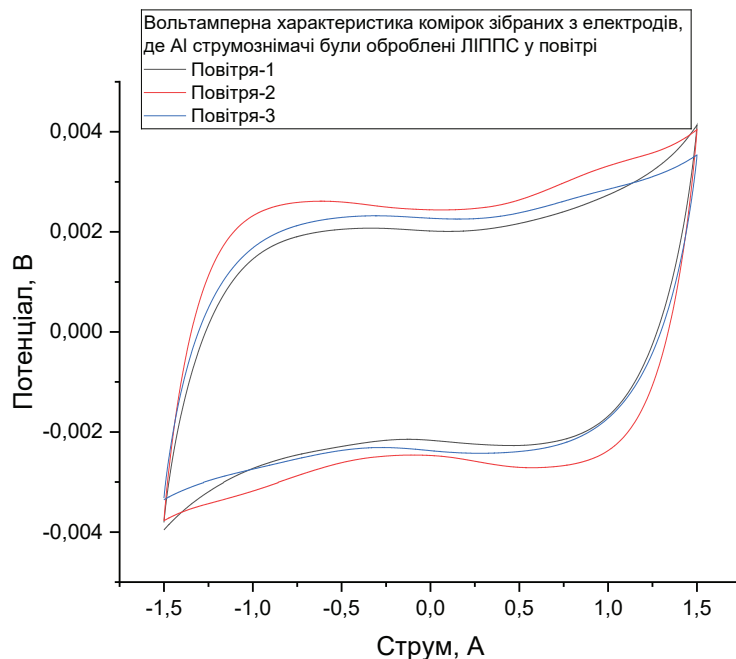


Рис. 4. Вольтамперна характеристика комірок зібраних з електродів, де Al струмознімачі були оброблені ЛППС у повітрі.

й розряді, що свідчить про стабільну роботу комірки.

На вольтамперних характеристиках зразків, у яких струмознімачі були оброблені в середовищі азоту (рис. 5), крива має більш «прямокутну» форму порівняно з обробкою у повітрі. Це вказує на менший внутрішній опір і більш виражену ємнісну поведінку, тобто система наближається до ідеального подвійного шару. Водночас у деяких випадках на цих CV-кривих можуть бути помітні слабкі «плечі», або пікові особливості, що говорить про наявність певних псевдо-Фарадеївських процесів.

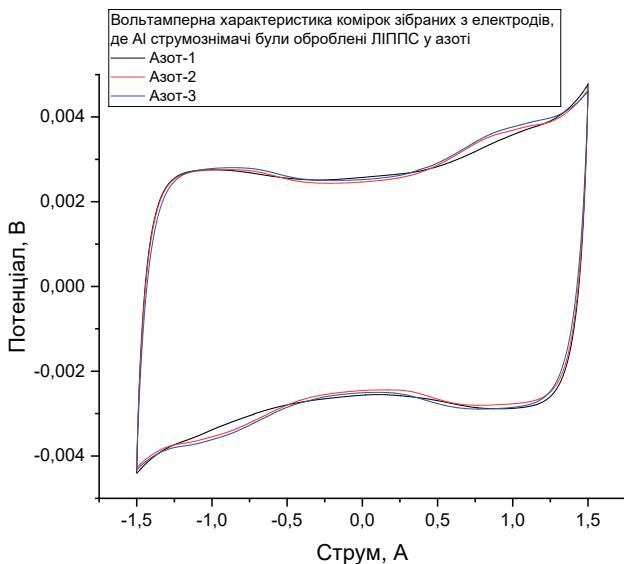


Рис. 5. Вольтамперна характеристика комірок зібраних з електродів, де Al струмознімачі були оброблені ЛППС у азоті.

Зокрема, під час лазерної обробки в азотному середовищі може формуватися тонкий шар нітридів чи змінених оксидів (Al–N, Al–O–N тощо), які в розчині здатні брати участь у зворотних реакціях окиснення-відновлення. Якщо ці пікові особливості стабільні й не спричиняють сильного зсуву потенціалу з часом, вони можуть навіть підвищувати ефективну ємність. Утім загальний вигляд «прямокутнішої» кривої без різких максимумів свідчить, що основний внесок у накопичення заряду робить саме подвійний електричний шар, а внутрішня поляризація колектора зведена до мінімуму. Така форма ВАХ відбивається

і на нижчих омичних опорах, а також більш рівномірному розподілі потенціалу під час циклічного заряджання-розряджання.

Для трьох зразків «Азот» бачимо мінімальні відхилення одне від одного, а от у серії «Повітря» криві трохи більш «розтягнуті», є помітніша різниця між зразками, а також відчутніший нахил ділянок заряду-розряду. Це зумовлено тим, що лазерна обробка в атмосфері повітря відбувається менш контрольовано й більш хаотично, ніж у середовищі азоту. Коли зразок нагрівається лазером, на його поверхні може інтенсивно утворюватися оксидний шар. У повітрі цей процес практично не регулюється, що ускладнює відтворюваність.

Покращення провідності при використанні ЛППС може бути пов'язане з тим, що утворення періодичних структур зменшує R_0

і кількість мікропорожнин і дефектів, де відбувається накопичення опору. У разі інтенсивної взаємодії лазера з поверхнею може спостерігатися часткове видалення оксидних шарів або їхня реконструкція, що також впливає на контактні властивості [11]. Оскільки в багатьох металах наявність оксидів суттєво збільшує міжфазний опір, мінімізація цих шарів приводить до підвищення ефективності струмопровідності. Завдяки вивіреним параметрам лазерної обробки (довжині хвилі, частоті слідування імпульсів, тривалості та енергії імпульсу) можна цілеспрямовано змінювати структуру поверхні та її хімічний склад.

Випробування на реальних комірках демонструють, що застосування ЛППС сприяє рівномірнішому розподілу електроліту, оскільки сформовані рельєфи зменшують поверхневий натяг і покращують змочуваність. Це не лише знижує опір перенесенню зарядів, а й забезпечує міцніше зчеплення активного шару з колектором, що важливо для довготривалої стабільності пристрою [11]. У свою чергу, поліпшення контакту між активним шаром та колектором дає змогу ефективніше передавати енергію і скорочувати втрати під час заряджання та розряджання суперконденсатора. Отже, впровадження ЛППС на металевих колекторах є перспективним методом покращень струмозбірників.

Результати проведеного дослідження можуть бути використані для вдосконалення технологій виготовлення струмознімачів суперконденсаторів та інших електрохімічних пристроїв накопичення енергії, зокрема для підвищення їх довговічності, питомої ємності й енергетичної ефективності. З'ясування впливу різних середовищ (повітря та азоту) під час лазерної обробки дає змогу краще контролювати структуру й хімічний склад поверхні, що відкриває шлях до підвищення стабільності й уніфікації процесу виготовлення. Крім того, результати можуть знайти застосування у виготовленні сенсорів і компонентів мікроелектроніки, де потрібний високий ступінь точності й відтворюваності поверхневих шарів.

Якщо порівняти лазерні методи наноструктурування з хімічними, у контексті екологічної безпеки та сталої технології, лазерна обробка поверхні може мати переваги перед традиційними хімічними методами. Перше, застосування лазера дозволяє скоротити або повністю уникнути використання агресивних реактивів і отримання шкідливих побічних продуктів. Це сприяє зменшенню забруднення довкілля, оскільки відсутні етапи хімічної утилізації та мінімізується ризик потрапляння токсичних відходів у навколишнє середовище. Крім того, лазерна обробка є висококаліброваним процесом, що має нижче споживання матеріалів і зменшує кількість відходів в процесі виготовлення порівняно з традиційними технологіями травлення. Важливим аспектом також є енергетична ефективність, завдяки швидкості обробки та точній фокусувальній здатності лазерних систем загальний час дії на зразок може бути скорочено, що впливає на зменшення сукупного енергоспоживання.

Загалом, лазерний метод можна розглядати як більш екологічно безпечну альтернативу традиційним хімічним технологіям, що робить його перспективним для застосування у виробництві та дослідницьких проєктах, орієнтованих на зниження екологічного навантаження.

Під час виконання дослідження мали місце кілька об'єктивних чинників, що впливали

на отримані результати. По-перше, кількість зразків не була достатньо великою, щоб надати широке статистичне охоплення. По-друге, не було проведено термовакуумної відкачки для видалення зайвої вологи. Крім того, не було показано дослідів на аналіз хімічного складу поверхні.

У майбутньому доцільно глибше вивчити механізми можливих утворень нітридно-оксидних шарів під час роботи в різних газових середовищах, а також їхній вплив на електрохімічні властивості. Перспективним є використання інших інертних або реактивних газів (аргону, водню, аміаку тощо) й дослідження їхньої здатності формувати специфічні поверхневі структури. Окрім того, розширення аналізу методами SEM, TEM, XRD, XPS дасть змогу детальніше окреслити кореляцію між морфологією поверхні, її складом і отриманими електрохімічними характеристиками. Такий підхід допоможе розробити універсальні рекомендації для створення високоефективних електродів та подальшої інтеграції цих технологій у промисловість.

Висновок

У ході дослідження було здійснено фемтосекундну лазерну обробку алюмінієвих колекторів у двох середовищах (повітрі та азоті) з формуванням на поверхні структур типу ЛППС. Проведені вимірювання вольтамперних характеристик, імпедансу та розрахунки основних електрохімічних параметрів засвідчили, що колектори з лазерною обробкою мають істотно нижчі опори порівняно з необробленим алюмінієм. Зокрема, в окремих випадках омичний опір зменшився на 70% при лазерній обробці колектора у повітрі та на 78% при лазерній обробці у азоті відносно контрольного зразка без обробки. Зарядно-переносний опір також суттєво знизився: на 63% при лазерній обробці у повітрі та на 88% при лазерній обробці у азоті. Отримані результати підтверджують позитивний вплив лазерної модифікації на провідність алюмінієвих колекторів, зокрема у середовищі азоту, що демонструє найкращі показники зниження опору.

Отримані результати пояснюються тим, що лазерна обробка в інертному середовищі (азоті) відбувається більш контрольовано: знижуються некеровані процеси окиснення, також можливим є формування нітридних й окисдно-нітридних шарів, які могли б поліпшити електрохімічні властивості колектора. У повітрі так само спостерігається покращення, проте менше передбачуване.

Практична корисність полягає в можливості застосування контрольованої лазерної обробки для створення струмознімачів зі зменшеним внутрішнім опором, що є важливим для суперконденсаторів та інших пристроїв накопичення енергії

Список використаної літератури

- [1]. M. Liu, J. C. Liu, Y. Zhang, X. Han, H. Li, Z. H. Huang, T. Ma. Current collectors for supercapacitors: objectives, modification methods and challenges // *ChemElectroChem*, 12(1), e202400513 (2025).
- [2]. C. Lamiel, I. Hussain, X. Ma, K. Zhang. Properties, functions, and challenges: current collectors // *Materials Today Chemistry*, 26, 101152 (2022).
- [3]. A. Abdisattar, M. Yeleuov, C. Daulbayev, K. Askaruly, A. Tolynbekov, A. Taurbekov, N. Prikhodko. Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors // *Electrochemistry Communications*, 142, 107373 (2022).
- [4]. K. D. Verma, et al. Characteristics of current collector materials for supercapacitors // *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, pp. 327–340 (2020).
- [5]. O. Kuznietsov, I. Gnilitskyi, F. Ivashchyshyn. Femtosecond laser infusion of graphite coating into aluminum foil // *Welding and Related Technologies*, pp. 92–95 (2025). CRC Press.
- [6]. J. J. Vilatela, R. Marcilla. Tough electrodes: carbon nanotube fibers as the ultimate current collectors/active material for energy management devices // *Chemistry of Materials*, 27(20), pp. 6901–6917 (2015).
- [7]. X. T. Sun, et al. Laser irradiation of graphite foils as robust current collectors for high-mass loaded electrodes of supercapacitors // *Rare Metals*, 41(12), pp. 4094–4103 (2022).
- [8]. K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces // *Soft Matter*, 4(10), pp. 1943–1963 (2008).
- [9]. I. Hussain, S. Sahoo, M. S. Sayed, M. Ahmad, M. S. Javed, C. Lamiel, K. Zhang. Hollow nano- and microstructures: mechanism, composition, applications, and factors affecting morphology and performance // *Coordination Chemistry Reviews*, 458, 214429 (2022).
- [10]. J. Bonse, S. V. Kirner, J. Krüger. Laser-induced periodic surface structures (ЛІПІПС) // *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering*, pp. 1–59 (2020).
- [11]. Y. Huang, Y. Li, Q. Gong, G. Zhao, P. Zheng, J. Bai, C. Nan. Hierarchically mesostructured aluminum current collector for enhancing the performance of supercapacitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(19), pp. 16572–16580 (2018).
- [12]. J. Bonse, S. Gräf. Maxwell meets Marangoni – a review of theories on laser-induced periodic surface structures // *Laser & Photonics Reviews*, 14(10), 2000215 (2020).
- [13]. O. V. Kuznietsov, G. D. Tsibidis, A. V. Demchishin, A. A. Demchishin, V. Babizhetskyy, I. Saldan, I. Gnilitskyi. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on 2D Ti-Fe multilayer condensates // *Nanomaterials*, 11(2), 316 (2021).

Стаття надійшла до редакції 14.02.2025 р.

PACS: 81.16.-c, 82.47.Uv, 73.40.Ns, 81.40.Tv
DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.1.325655>

OPTIMIZATION OF THE INTERFACIAL RESISTANCE OF SUPERCAPACITORS BY FORMING LASER-INDUCED PERIODIC STRUCTURES ON CURRENT COLLECTORS

O. V. Kuznietsov^{1,2}, I. M. Gnilitskyi^{1,2}

¹ Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera St, Lviv, 79013, Ukraine

oleksandr.v.kuznietsov@lpnu.ua, yaroslav.m.hnilitskyi@lpnu.ua

² "NoviNano Lab" LLC, 5 Pasternaka St, Lviv, 79018, Ukraine

oleksandr.v.kuznietsov@lpnu.ua, yaroslav.m.hnilitskyi@lpnu.ua

Abstract. The object of the study is supercapacitors, particularly their collectors and methods for reducing interfacial resistance at the boundary between the collector and the active material by forming laser-induced periodic surface structures (LIPSS). Interfacial resistance between the collector and the active material leads to energy losses and a decrease in the specific power of the device. The study established that LIPSS can significantly improve the electrochemical characteristics of supercapacitors. The primary effects of improved electrochemical characteristics are explained by several factors. The periodic structures formed by the laser contribute to an increase in the contact area between the electrode material and the collector, thereby reducing specific resistance. Laser processing induces certain chemical changes on the surface of the current collector, which may enhance electrical conductivity and chemical stability of the contact. For the successful implementation of this method, it is necessary to optimize the integration of laser processing into the production cycle. Economic feasibility and technology scaling remain crucial considerations; however, the significant reduction in internal resistances opens up prospects for increasing the specific power of various types of supercapacitors. The laser processing method does not require the use of additional reagents or multi-component sublayers, which simplifies production and makes this approach attractive for commercial application.

Keywords: nanostructures, laser material processing, supercapacitors, current collectors, surface modification

ЮВІЛЕЙНА XX МІЖНАРОДНА ФРЕЇКІВСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З ФІЗИКИ І ТЕХНОЛОГІЇ ТОНКИХ ПЛІВОК ТА НАНОСИСТЕМ (ICPTTFN-XX)



<https://conference.pnu.edu.ua/icpttfn/>

Дата проведення: 06–10 жовтня 2025 р.

Місце проведення: м. Івано-Франківськ, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (вул. Шевченка, 57)

Організатор: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника МОН України

Співорганізатори:

- Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ
- Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ
- Академія Наук Вищої Школи України
- Українське фізичне товариство

Важливі дати:

- 10.09.2025** – кінцевий термін подання тез
01.10.2023 – Завершення проплати реєстраційного внеску для онлайн участі
06.10.2023 – Завершення проплати реєстраційного внеску для очної участі
06.10.2023 – реєстрація учасників, відкриття конференції
06–10.10.2023 – Сесії конференції

Тематика конференції:

1. Thin films technology and research methods.	1. Технологія тонких плівок і методи їх дослідження.
2. Theoretical investigation: thin films and nanomaterials.	2. Теоретичні дослідження: тонкі плівки та наноматеріали.
3. Physical-chemical properties of thin films.	3. Фізико-хімічні властивості тонких плівок.
4. Nano- and thin films applications: energy, biotechnology & medicine, defense, space, etc.	4. Застосування нано- та тонких плівок: енергетика, біотехнології та медицина, оборона, космос тощо.
5. Functional crystalline materials and materials with nano-inclusions.	5. Функціональні кристалічні матеріали та матеріали з нановключеннями.
6. Nano- and Thin films: History of inventions and features of University's educational programs.	6. Нано- та тонкі плівки: історія винаходів та особливості освітніх програм університету.

Історія конференцій з фізики і технології тонких плівок розпочинається у 1975 році.

За ініціативи Українського фізичного товариства та Організаційного комітету, з 2017 року Конференція носить ім'я її засновника, відомого українського вченого, професора Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Дмитра Фреїка.

Тематика конференції присвячена різним аспектам тонкоплівкового та наноструктурного матеріалознавства: технологією тонких плівок, нанотехнологіями, наноматеріалами та квантово-розмірними структурами, фізико-хімічними властивостями плівок і наноструктур, підходами щодо фізичного та математичного моделювання нанорозмірних об'єктів (аналітичного та комп'ютерного), а також прикладними аспектами даних проблем – тонкоплівковими елементами електронних пристроїв, зокрема пристроями фотоелектроніки, спінтроніки, наноелектроніки та нанофотоніки.

У 2025 році до тематики конференції розширено позиції, пов'язані із прикладними досягненнями у дослідженнях тонких плівок, наноструктурованих матеріалів.

Саме актуальність тематики зробила конференцію широко відомою як в Україні, так і поза її межами. У різний час учасниками конференції були вчені зі світовим іменем з Німеччини, Японії, Польщі, США та багатьох інших держав. Цього року, важливі доробки будуть презентовані також не лише українськими вченими, яких серед учасників є більшість, але й дослідниками з інших країн. Попередньо дали згоду дослідники із Університету Уоріка, Ковентрі, Великобританія, Університету Бен-Гуріона в Негеві (Беер-Шева, Ізраїль), Університету Білефельда (Білефельд, Німеччина), Університету Карнегі-Меллона (Піттсбург, Пенсільванія, США), Жешувського університету (Жешув, Польща).

Традиційно, матеріали конференції публікуються у спеціальному випуску одного із спеціалізованих журналів. У попередні роки це був журнал *Materials Today: Proceeding* (видавництво Elsevier).

Регістрація тез доповідей:



Зважаючи на важливість безпеки учасників, засідання будуть відбуватися очно та паралельно онлайн.

До організаційного традиційно входять відомі українські та закордонні вчені:

<https://conference.pnu.edu.ua/icpttfn/organizing-committee/>

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ У ЖУРНАЛ

Журнал «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології» публікує статті, короткі повідомлення, листи до Редакції, а також коментарі, що містять результати фундаментальних і прикладних досліджень, за наступними напрямками:

1. Фізичні, хімічні та інші явища, на основі яких можуть бути створені сенсори
2. Проектування і математичне моделювання сенсорів
3. Сенсори фізичних величин
4. Оптичні, оптоелектронні і радіаційні сенсори
5. Акустоелектронні сенсори
6. Хімічні сенсори
7. Біосенсори
8. Наносенсори (фізика, матеріали, технологія)
9. Матеріали для сенсорів
10. Технологія виробництва сенсорів
11. Сенсори та інформаційні системи
12. Мікросистемні та нанотехнології (MST, LIGA-технологія та ін.)
13. Деградація, метрологія і сертифікація сенсорів

Журнал публікує також замовлені огляди з актуальних питань, що відповідають його тематиці, поточну інформацію – хроніку, персоналії, платні рекламні повідомлення, оголошення щодо конференцій.

Основний текст статті повинен відповідати вимогам Постанови Президії ВАК України від 15.01.2003 р. № 7–05/1 (Бюлетень ВАК України 1, 2003 р.) і бути структурованим. Матеріали, що надсилаються до Редакції, повинні бути написані з максимальною ясністю і чіткістю викладу тексту. У поданому рукописі повинна бути обґрунтована актуальність розв’язуваної задачі, сформульована мета дослідження, міститися оригінальна частина і висновки, що забезпечують розуміння суті отриманих результатів і їх новизну. Автори повинні уникати необґрунтованого введення нових термінів і вузькопрофільних жаргонних висловів.

Редакція журналу просить авторів при направленні статей до друку керуватися наступними правилами:

1. Рукописи повинні надсилатися у двох примірниках українською або англійською мовою і супроводжуватися файлами тексту і малюнків. Рукописи, які пропонуються авторами з України до видання англійською мовою обов’язково доповнюються україномовною. Електронна копія може бути надіслана електронною поштою.
2. Прийнятні формати тексту: MS Word (rtf, doc, docx).
3. Прийнятні графічні формати для рисунків: EPS, TIFF, BMP, PCX, WMF, MS Word і MS Graf, JPEG. Рисунки, які створені за допомогою програмного забезпечення для математичних і статистичних обчислень, повинні бути перетворені до одного з цих форматів.
4. На статті авторів з України мають бути експертні висновки про можливість відкритого друку.

Рукописи надсилати за адресою:

Лепіх Ярослав Ілліч,
Заст. гол. редактора,
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, МННФТЦ (НДЛІ-3),
вул. Всеволода Змієнка, 2,
м. Одеса, 65082, Україна.

Телефон / факс +38(048) 723–34–61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
<http://semst.onu.edu.ua>

Здійснюється анонімне рецензування рукописів статей.

Правила підготовки рукопису:

Рукописи повинні супроводжуватися офіційним листом, підписаним керівником установи, де була виконана робота. Це правило не стосується робіт представлених авторами із закордону чи міжнародними групами авторів.

Авторське право переходить Видавцю.

Титульний аркуш:

1. PACS – у верхньому лівому куті. Допускається декілька відділених комами кодів. Якщо ніякі коди класифікації не позначені, код(и) буде(-уть) визначено Редакційною Колегією.

2. Назва роботи (по центру, прописними літерами, шрифт 14pt, жирно).

3. Прізвище (-а) автора(-ів) (по центру, шрифт 12pt).

4. Назва установи, повна адреса, телефони і факси, e-mail для кожного автора, нижче, через один інтервал, окремим рядком (по центру, шрифт 12pt).

5. Анотація: до 2000 символів.

6. Ключові слова: їхня кількість не повинна перевищувати восьми слів. В особливих випадках можна використовувати терміни з двома – чи трьома словами. Ці слова повинні бути розміщені під анотацією і написані тією самою мовою.

П.п. 2,3,4,5,6 послідовно викласти українською та англійською мовами.

Для авторів з закордону, які не володіють українською мовою, пп. 2–5 викладаються англійською мовою.

7. Текст статті повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, на білому папері формату А4. Поля: зліва – 3см, справа – 1,5см, вверху і знизу – 2,5см. Шрифт 12pt. Підзаголовки, якщо вони є, повинні бути надруковані прописними літерами, жирно.

Рівняння повинні бути введені, використовуючи MS Equation Editor або MathType. Роботи з рукописними вставками не приймаються. Таблиці повинні бути представлені на окремих аркушах у форматі відповідних текстових форматів (див. вище), чи у форматі тексту (з колонками, відділеними інтервалами, комами, крапкам з комою, чи знаками табулювання).

8. У кінці тексту статті указати прізвища, імена та по батькові усіх авторів, поштову адресу, телефон, факс, e-mail (для кореспонденції).

9. Список літератури повинен бути надрукований через 1,5 інтервали, з літературою, пронуме-

рованою в порядку її появи в тексті. Бібліографія друкується лише латиницею (кирилиця подається в транслітерації). Порядок оформлення літератури повинен відповідати вимогам Акредитаційної комісії України, наприклад:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J. A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

10. Виносок, якщо можливо, бажано уникати.

Приймаються тільки високоякісні рисунки. Написи і символи повинні бути надруковані усередині рисунку. Негативи, слайди, і діапозитиви не приймаються.

Кожен рисунок повинен бути розташований у тексті статті після посилання на нього та мати розмір, що не перевищує 160x200 мм. Для тексту на рисунках використовуйте шрифт 10pt. Одиниці виміру повинні бути позначені після коми (не в круглих дужках). Усі рисунки повинні бути пронумеровані в порядку їх появи в тексті, з частинами позначеними як (а), (б), і т. д. Розміщення номерів рисунків і напису усередині малюнків не дозволяються.

11. Стаття має бути підписана автором (усіма авторами) з зазначенням дати на останній сторінці.

Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

12. Датою надходження статті вважається день, коли до редколегії надійшов остаточний варіант статті після рецензування.

Після одержання коректури статті автор повинен виправити лише помилки (чітко, синьою або чорною ручкою неправильно закреслити, а поряд з цим на полі написати правильний варіант) і терміново відіслати статтю на адресу редколегії електронною поштою.

Підпис автора у кінці статті означає, що автор передає права на видання своєї статті редакції. Автор гарантує, що стаття оригінальна; ні стаття, ні рисунки до неї не були опубліковані в інших виданнях.

Відхилені статті не повертаються.

ДО УВАГИ АВТОРІВ

*Міжнародна агенція ISSN встановила скорочену назву нашого журналу
«**Sens. elektron. mikrosist. tehnol.**»*

*Просимо Вас у своїх посиланнях і бібліографічних даних статей використовувати
саме таку назву оскільки по ній буде здійснюватися посилання на Вашу статтю.*

INFORMATION FOR AUTHORS. PAPER PREPARATION REQUIREMENTS

Journal «Sensor Electronics and Microsystems Technologies» publishes articles, brief messages, letters to Editors, and comments containing results of fundamental and applied researches, on the following directions:

1. Physical, chemical and other phenomena, as the bases of sensors
2. Sensors design and mathematical modeling
3. Physical sensors
4. Optical, optoelectronic and radiation sensors
5. Acoustoelectronic sensors
6. Chemical sensors
7. Biosensors
8. Nanosensors (physics, materials, technology)
9. Sensor materials
10. Sensors production technologies
11. Sensors and information systems
12. Microsystems and nano- technologies (MST, LIGA-technologies et al.)
13. Sensor's degradation, metrology and certification

The journal publishes the custom-made reviews on actual questions appropriate to the mentioned subjects, current information – chronicle, special papers devoted to known scientists, paid advertising messages, conferences announcements.

The basic article text should meet the SAC Ukraine Presidium Decree requirements from 15.01.2003 № 7-05/1 (SAC Bulletin № 1, 2003) and be structured. The materials sent to Editors, should be written with the maximal text presentation clearness and accuracy. In the submitted manuscript the actuality of problem should be reflected, the purpose of the work should be formulated. It must contain an original part and conclusions providing the received results

essence and their novelty understanding. The authors should avoid the new terms and narrowprofile jargon phrase unreasonable introduction.

Journal Edition asks authors at a direction of articles in a print to be guided by the following rules:

1. Manuscripts should be submitted in duplicate in Ukrainian or English, a hard copy and supplemented with a text file and figures. Manuscripts which are offered by authors from Ukraine to the edition in English are necessarily supplemented by Ukrainian version. An electronic copy may be submitted by e-mail.
2. Acceptable text formats: MS Word (rtf, doc, docx).
3. Acceptable graphic formats for figures: EPS, TIFF, BMP, PCX, CDR, WMF, MS Word and MS Graf, JPEG. Figures created using software for mathematical and statistical calculations should be converted to one of these formats.
4. For articles of authors from Ukraine there should be expert conclusions about an opportunity of an open print.

Manuscripts should be sent to:

Lepikh Yaroslav Illich,
Vice Editor-in-Chief, Odesa National
I. I. Mechnikov University, ISEPTC (RL-3),
2 Vsevoloda Zmiiienka St, Odesa,
65082, Ukraine.

Phone/fax +38(048) 723-34-61,
E-mail: semst-journal@onu.edu.ua,
http://semst.onu.edu.ua

All manuscripts are subject to blind peer reviewing.

The manuscript preparation rules:

The manuscripts should be supplemented with the Official letter signed by a chief manager of the institution where the work was performed. This rule does not apply to papers submitted by authors from abroad or international groups of authors.

Copyright transfer to the Publisher.

Title Page:

1. PACS in the top left corner. Several comma-separated codes are allowed. If no classification codes are indicated, the code(s) will be assigned by the Editorial Board.

2. Title of the paper (central, capital, bold, 14pt).

3. Name (–s) of the author(–s) below, in one space (central, normal face, 12pt).

4. Name of affiliated institution, full address, phone and fax numbers, e-mail addresses (if available) for each author below, in one space (central, normal face, 12pt).

5. Abstract: up to 2000 characters.

6. Keywords: its amount must not exceed eight words. In the specific cases it is acceptable to use two- or three-word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Items 2,3,4,5,6 must be presented in series in Ukrainian and English languages.

For authors from abroad which do not know Ukrainian languages, items 2–5 may be presented only in English.

7. Article text should be printed 1,5-spaced on white paper A4 format with a 12pt, margins: left – 3sm, right – 1,5, upper and lower – 2,5sm. Titles of the sections if it is present should be typed bold, capitals.

Equations should be entered using MS Equation Editor or MathType. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when the first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate text formats (see above), or in the text format (with columns separated by interval, commas, or tabulation characters).

8. At the article text end one must indicate surnames, names and patronymics of all authors, the mail address, the phone, a fax, e-mail (for the correspondence).

9. List of references should be 1,5-spaced, with references numbered in order of their appearance in the text. The bibliography is printed only by the roman type (cyrillics represents in transliteration).

The literature registration order should conform to Accreditation Commission of Ukraine requirements, for example:

[1]. I. M. Cidilkovskii. *Elektrony i dyrki v poluprovodnikah*. Nauka, M. 450 s. (1972).

[2]. J. A. Hall. Imaging tubes. Chap. 14 in *The Infrared Handbook*, Eds. W. W. Wolfe, G. J. Zissis, pp. 132–176, ERIM, Ann Arbor, MI (1978).

[3]. N. Blutzer, A. S. Jensen. Current readout of infrared detectors // *Opt. Eng.*, 26(3), pp. 241–248 (1987).

10. Footnotes should be avoided if possible.

Only high-quality pictures can be accepted. Inscriptions and symbols should be printed inside picture. Negatives, and slides are not accepted.

Each figure should be printed on a separate page and have a size not exceeding 160x200 mm. For text inside figures, use 10pt. Measurement units should be indicated after a comma (not in blankets). All figures are to be numbered in order of its appearance in the text, with sections denoted as (a), (b), etc. Placing the figure numbers and captions inside figures is not allowed.

11. The article must be signed by author (all authors) with the date indication on the last page.

Authors bear full responsibility for irreproachable language make out of the text, especially for a correct scientific terminology (it should be verified under terminological dictionaries of the appropriate speciality).

12. The date of article acceptance is that one when the final variant comes to the publisher after a prepublication review.

After obtaining the proof sheet the author should correct mistakes (clearly cancel incorrect variant with blue or black ink and put the correct variant on border) and send urgently the revised variant to the editor by e-mail.

Author's signature at the article end vouches that author grants a copyright to the publisher. Author vouches that the work has not been published elsewhere, either completely, or in part and has not been submitted to another journal.

Not accepted manuscripts will not be returned.

TO AUTHORS' ATTENTION

*The ISSN abbreviation of the journal's title is
"Sens. elektron. mikrosist. tehnol."
Please, use the specified abbreviated title in your references and
bibliography to have your article properly referred to and cited.*

Комп'ютерна верстка – В. Вітвицька

Підписано до друку 28.03.2025 р. Формат 60×84/8.
Ум.-друк. арк. 6,93. Тираж 50 прим.
Зам. № 2943.

Видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
Тел.: (048) 723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua

Виготовлювач:

Видавничий дім «Гельветика»
вул. Інглезі, 6/1, м. Одеса, 65101, Україна
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 7623 від 22.06.2022 р
Тел.: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08
E-mail: mailbox@helvetica.ua

Надруковано з готового оригінал-макета