

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHE- NOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

УДК 532.538; 539.21; 621.38

ЭКСПРЕСС АНАЛИЗАТОР ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Л. Кукла, А. В. Мамыкин, А. С. Майстренко, О. С. Павлюченко

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины
03028, Киев-28, просп. Науки 41, тел. (044) 265-23-32, e-mail: kukla@isp.kiev.ua

Экспресс анализатор параметров функциональных материалов на основе метода импедансной спектроскопии

А. Л. Кукла, А. В. Мамыкин, А. С. Майстренко, О. С. Павлюченко

Аннотация. Разработан портативный автоматизированный импедансный анализатор характеристик функциональных материалов. Разработана методика определения ряда физико-химических параметров исследуемых материалов путем проведения кондуктометрических и диэлькометрических измерений и анализа эквивалентных электрических схем измерительной системы. Продемонстрирована возможность использования указанного устройства как сенсорного преобразователя биохимического типа.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, диэлектриметрия, электрохимическая ячейка, эквивалентная электрическая цепь

Експрес аналізатор параметрів функціональних матеріалів на основі методу імпедансної спектроскопії

О. Л. Кукла, А. В. Мамыкин, А. С. Майстренко, О. С. Павлюченко

Анотація. Розроблено портативний автоматизований імпедансний аналізатор характеристик функціональних матеріалів. Розроблена методика визначення ряду фізико-хімічних параметрів досліджуваних матеріалів шляхом проведення кондуктометричних та діелькометричних вимірювань і аналізу еквівалентних електричних схем вимірювальної системи. Продемонстровано можливість використання вказаного пристрою як сенсорного перетворювача біохімічного типу.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, діелькометрія, електрохімічна комірка, еквівалентний електричний ланцюг

Express analyzer of functional materials parameters based on the impedance spectroscopy method

A. L. Kukla, A. V. Mamykin, A. S. Maistrenko, A. S. Pavluchenko

Abstract. The portable automated analyzer of characteristics of functional materials is created. The method for determining a number of physico-chemical parameters of the materials by means of conductometric and dielcometric measurements and analysis of equivalent electrical circuits of the measuring system is developed. The possibility of use of this device as a sensor transducer of biochemical type is demonstrated.

Keywords: impedance spectroscopy, dielcometry, electrochemical cell, equivalent electric circuit

Вступление

Электрохимические методы исследований давно обосновались в арсенале современных способов определения различных физико-химических величин вследствие их высокой чувствительности, точности, быстроте проведения анализа и возможности автоматизации измерений. В общем случае под электрохимическими методами понимают способы качественного и количественного анализа функциональных материалов, находящихся в газообразном, жидком или твердом состоянии, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на ее границе с электродом [1, 2]. При этом производится анализ процессов, проходящих в электрохимической цепи, одним из способов описания которой является моделирование электрической эквивалентной схемы из простейших элементов, в первую очередь, сопротивлений и емкостей. Конкретный вид эквивалентной схемы зависит от конструкции электрохимической ячейки, наличия и вида электродной реакции, области рабочих частот. Проводя экспериментальные измерения импеданса исследуемой ячейки как функции частоты, и сопоставляя их с расчетной зависимостью, можно получить данные о численном значении отдельных элементов эквивалентной схемы, определяющих физико-химические характеристики исследуемых материалов [3]. Подобный анализ лежит в основе методик, основанных на измерении их электропроводности (кондуктометрия) и диэлектрической проницаемости (диэлькометрия), отражающих изменения указанных параметров в зависимости от изменения концентрации, структуры или состава

межэлектродной среды и широко используемых не только в научных, но и в прикладных целях. В частности, распространение получили методики определения общего солевого содержания растворов [3], содержания влаги в функциональных материалах [4, 5], исследования диэлектрических характеристик и чистоты органических веществ (углеводородных и нефтепродуктов, масел и органических растворителей) [6-9], детектирования токсических примесей в различных материалах [10, 11].

Основным ограничением для широкого применения метода импедансной спектроскопии при исследовании физико-химических характеристик различных функциональных материалов является потребность в сложном измерительном оборудовании. На практике для импедансных измерений используются стандартные RLC-измерители, которые хотя и допускают возможность автоматизации проводимых измерений, однако являются довольно громоздкими, дорогостоящими приборами. Последнее обстоятельство ограничивает возможность их применения в прикладных исследованиях, часто проводимых в нестационарных условиях. Поэтому существует необходимость в недорогом, компактном автоматизированном измерителе и создании на его основе экспресс-анализатора физико-химических характеристик материалов.

В работе [12] был описан разработанный нами портативный импедансный анализатор, используемый для идентификации марок водно-спиртовых напитков на основе измерения и анализа частотных характеристик импеданса анализируемых растворов в диапазоне частот 0.5 - 10⁵ Гц.

Целью данной работы была апробация указанного импедансного анализатора как физического преобразователя кондуктометрического типа и разработка соответствующих методик определения физико-химических параметров ряда функциональных материалов на основе расчета и анализа эквивалентных электрических схем измерительной системы.

Теоретические основы создания анализатора

При использовании жидкостных электродов протекающий на электродах окислительно-восстановительный процесс в наиболее простом случае моделируется схемой Рэндлса-Эршлера [6], при этом предполагается, что электрохимический процесс не сопровождается адсорбцией на электродах электрохимически активных веществ и последующей химической реакцией. Электрохимическая ячейка с двумя металлическими электродами и раствором электролита между ними в этом случае представляется (рис.1) состоящей из сопротивления исследуемого раствора R_r и двух приэлектродных цепей, состоящих из параллельно включенных емкости двойного заряженного слоя C_d и сопротивления переносу заряда R_s последовательно с Варбурговским импедансом W [13]:

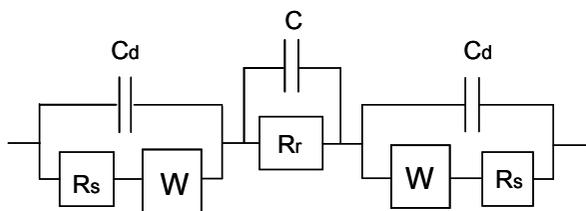


Рис.1. Эквивалентная схема двухэлектродной контактной электрохимической ячейки.

Рассмотрим входящие в эту схему элементы. Поскольку скорость релаксации двойного электрического слоя достаточно велика, то считается, что величина C_d , так же как и сопротивление электролита R_r , не зависит от частоты переменного тока (по крайней мере, вплоть до мегагерцового диапазона). Некоторые заряженные частицы могут проходить через

двойной электрический слой, испытывая при этом определенное сопротивление переносу R_s , и вызывать электрохимические реакции на поверхности электродов. Если n – число участвующих в электродном процессе электронов, i_{ob} – плотность тока обмена, то сопротивление переносу [13] имеет вид $R_s = \frac{RT}{nFi_{ob}}$, где T – абсолютная температура; R – газовая постоянная; F – число Фарадея, и не зависит от частоты переменного тока. Инерционные диффузионные потоки ионов электролита из объема к поверхности электрода и обратный от электрода в объем электролита моделируются диффузионным импедансом Варбурга W , несущим реактивную составляющую. Этот импеданс зависит

от частоты переменного тока и описывается выражением [13]: $W = \frac{RT}{(nF)^2 \sqrt{\omega D}}$, где D – коэффициент диффузии, ω – круговая частота. Интенсивность процессов, описываемых Варбурговским импедансом, уменьшается с ростом частоты переменного тока. Практические исследования показывают, что на частотах более 10 Гц влиянием импеданса W можно пренебречь. С другой стороны, при измерениях на достаточно высоких частотах (выше 10 кГц) для указанной выше эквивалентной схемы необходимо учитывать также геометрическую емкость C между электродами.

В случае двух плоских электродов величина C определяется из соотношения $C = \epsilon \epsilon_0 S/d$, где ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость, ϵ – диэлектрическая проницаемость межэлектродного вещества (раствора электролита), S – площадь электродов, d – расстояние между ними. В рассматриваемой нами эквивалентной схеме емкость C включается параллельно сопротивлению раствора R_r .

Таким образом, в диапазоне частот более 10 Гц импеданс электрохимической ячейки определяется сопротивлением раствора R_r , емкостью двойного электрического слоя C_d , сопротивлением переносу заряда R_s и высокочастотной межэлектродной емкостью C . Исходя из этого можно получить следующие модельные зависимости для действительной ReZ и мнимой

ImZ частей полного импеданса рассматриваемой ячейки:

$$ReZ(\omega) = \frac{2C^2 Rr^2 Rs \omega^2 + RrCd^2 Rs^2 \omega^2 + 2Rs + Rr}{(C^2 Rr^2 \omega^2 + 1)(Cd^2 Rs^2 \omega^2 + 1)}, \quad (1)$$

$$ImZ(\omega) = -\frac{\omega(2C^2 CdRr^2 Rs^2 \omega^2 + CCd^2 Rr^2 Rs^2 \omega^2 + CRr^2 + 2CdRs^2)}{(C^2 Rr^2 \omega + 1)(Cd^2 Rs^2 \omega^2 + 1)}. \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) можно упростить, разбив рассматриваемый частотный диапазон на низкочастотную и высокочастотную области, в каждой из которых они будут иметь более простой вид. Так, в низкочастотной области (10 Гц – 10 кГц) при расчёте импеданса можно не учитывать межэлектродную емкость C , соответственно выражения (1) и (2) преобразуются в (3) и (4). При этом, если выполняется условие $R_r \gg R_s \parallel Z(C_d)$, в котором правая часть обозначает модуль импеданса параллельно соединенных элементов R_s и C_d , то выражение (3) переходит в (5):

$$ReZ(\omega) = \frac{R_r C_d^2 R_s^2 \omega^2 + 2R_s + R_r}{C_d^2 R_s^2 \omega^2 + 1}, \quad (3)$$

$$ImZ(\omega) = -\frac{2C_d R_s^2 \omega}{C_d^2 R_s^2 \omega^2 + 1}, \quad (4)$$

при $R_r \gg R_s \parallel Z$,

$$ReZ(\omega) = R_r. \quad (5)$$

Влияние геометрической межэлектродной емкости C начинает существенно сказываться лишь при частотах более 10 кГц (ее величина становится порядка десятков пФ/см²), при этом вклад в импеданс емкости двойного электрического слоя C_d (порядка единиц мкФ/см²) и шунтируемого ею сопротивления R_s в этой области частот будет минимален. Таким образом, в высокочастотной области выше 10 кГц представленная выше эквивалентная схема преобразуется в простейшую цепь с параллельно включенными емкостью C и сопротивлением R_r , и соответственно, выражения для активной и реактивной составляющих импеданса преобразуются в (6) и (7):

$$ReZ(\omega) = \frac{Rr}{C^2 Rr^2 \omega^2 + 1}, \quad (6)$$

$$ImZ(\omega) = -\frac{CRr^2 \omega}{C^2 Rr^2 \omega^2 + 1}. \quad (7)$$

Полученные модельные выражения будут использованы нами в дальнейшем при численном расчете входящих в них параметров путем сравнения с экспериментально измеренными зависимостями полного импеданса рассматриваемой электрохимической системы. В частности, при проведении кондуктометрических исследований (где важно следить за изменением проводимости раствора R_r) могут быть использованы выражения (3)-(5), а при диэлькометрических исследованиях (в которых важна роль межэлектродной емкости C , а значит, диэлектрической постоянной раствора) необходимо использовать выражения (6)-(7). Однако четкие границы частотных диапазонов, где выполняются зависимости (3)-(7), зависят как от конструкции электрохимической ячейки, так и от параметров исследуемого раствора, поэтому в каждом конкретном случае должны подбираться отдельно.

Функциональная схема анализатора

Блок-схема измерителя приведена на рис.2. Микропроцессорное устройство (МПУ) осуществляет генерацию цифровых значений синусоидального сигнала требуемой частоты. Эти значения посредством цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) трансформируются в ступенчатый синусоидальный аналоговый сигнал, поступающий на вход фильтра низких частот, выделяющего основную гармонику. Полученный синусоидальный сигнал прикладывается к входу исследуемой электрохимической ячейки (имеющей полный импеданс Z), которая совместно с нагрузочным резистором R_n формирует делитель напряжения. Входной сигнал считывается с входа ячейки, выходной сигнал снимается с резистивной нагрузки R_n : $U_{вых} = U_{вх} R_n / (Z + R_n)$, где $U_{вых}$ и $U_{вх}$ - комплексные значения напряжений на входе и выходе делителя. Для получения минимальной погрешности измерения величина резистора нагрузки выбирается по порядку равной величине искомого импеданса Z . Входной и выходной сигналы синхронно оцифровываются двухканальным АЦП и полученные дискретные значения поступают на дальнейшую обработку в сопряженный ПК,

где посредством цифровой фильтрации определяются их амплитуды и фазовый сдвиг [12].

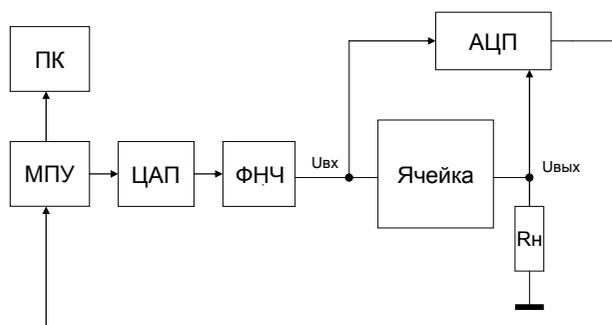


Рис.2. Блок-схема анализатора, где обозначены: ПК — персональный компьютер, МПУ — микропроцессорное устройство, ЦАП — цифро-аналоговый преобразователь, ФНЧ — фильтр низких частот, АЦП — аналого-цифровой преобразователь, Rн — нагрузочное сопротивление.

Величина импеданса Z выражается следующим образом: $Z = (U_{вх}/U_{вых} - 1)R_n$. Подставив в него выражения для напряжений $U_{вх} = A \cdot \exp(-j\omega t)$, $U_{вых} = B \cdot \exp(-j(\omega t + \Delta\phi))$, получаем расчетную формулу для Z :

$$Z = \left(\frac{A}{B} \times \exp(j \times \Delta\phi) - 1\right) \times R_n, \quad (8)$$

здесь A и B — амплитуды входного и выходного напряжения, $\Delta\phi$ — сдвиг фазы между ними. Таким образом, зная амплитуды и фазовый сдвиг указанных напряжений, вычисляется искомый импеданс исследуемой электрохимической ячейки.

Экспериментальная часть

Применение двухэлектродной электрохимической ячейки позволяет использовать описываемый анализатор для исследования материалов, связанных с определением их электропроводности и диэлектрической проницаемости. Ниже описаны примеры использования анализатора в следующих задачах: а) для определения содержания влаги в различных материалах, в частности, в спиртовых растворах и органических растворителях, основанного на том, что величина диэлектрической проницаемости воды много больше соответствующего параметра для большинства

исследуемых жидкостей, б) при разработке биосенсоров кондуктометрического типа, основанных на свойстве растворов изменять свою электропроводность под действием широкого спектра ферментативных реакций, в) при диагностике посеребренной воды и напитков.

Определение содержания воды в этаноле

Определение содержания воды в органических растворителях обычно проводят по методу Фишера или путём измерения плотности растворителя (ареометрический метод). В основе метода Фишера лежит химическая реакция между водой, содержащейся в пробе, и компонентами реактива Фишера. Данная методика подразумевает наличие процедуры отбора пробы, причём проба при этом безвозвратно теряется. При определении содержания воды ареометрическим методом, кроме процедуры отбора пробы, требуется также учет температурных поправок путем использования специальных таблиц. Несмотря на свою простоту, оба эти метода являются чисто лабораторными и не допускают автоматизации проводимых измерений. Этим недостатком лишён диэлектрический метод [4], поскольку сохраняет химический состав пробы, может быть использован непосредственно внутри технологического цикла, и допускает процедуру автоматизации измерений, при которой, в частности, можно учитывать температурные зависимости.

В качестве объекта исследований в работе была использована смесь этанола и дистиллированной воды, взятая в разных объемных концентрациях этанола (от 0 до 96 об.%). Объемная концентрация спирта контролировалась по ГОСТ 3639-79 «Растворы водно-спиртовые» с точностью до 0.06 об.% спирта. Измерения проводились при температуре 20°C в электрохимической ячейке с двумя плоскими металлическими (золотыми) электродами площадью порядка 1 см² и расстоянием между ними около 2 мм. Частотные зависимости активной и реактивной составляющей импеданса такой контактной электрохимической ячейки, заполненной исследуемыми водно-спиртовыми растворами разных объемных концентраций, изображены на рис.3.

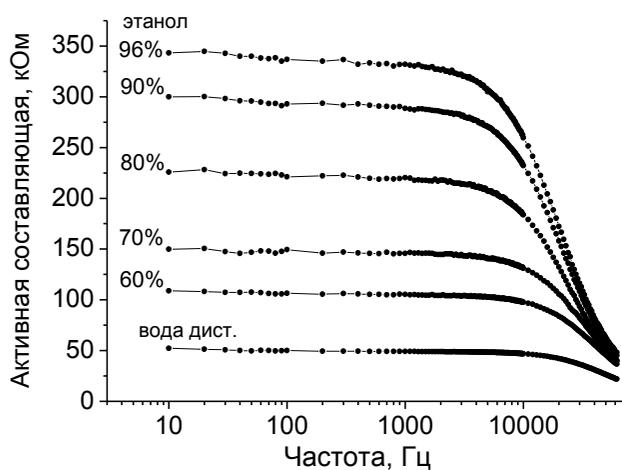


Рис.3 (а)

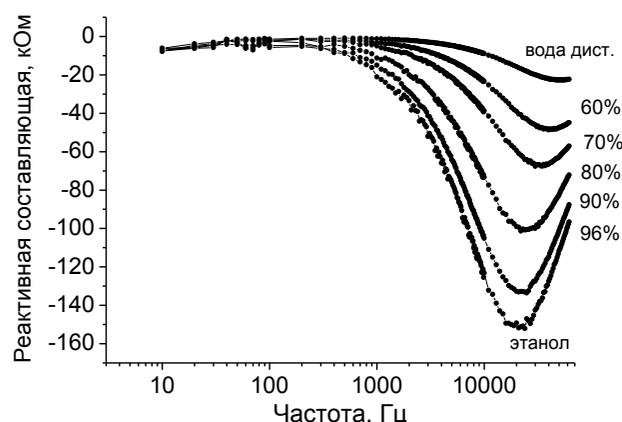


Рис.3 (б)

Рис.3. Экспериментальные частотные зависимости активной (а) и реактивной (б) составляющих импеданса электрохимической ячейки, содержащей разные водно-спиртовые растворы с указанным процентным содержанием спиртовой компоненты; измерения проводились при температуре 18° С.

В соответствии с приведенными выше формулами для области низких частот (10 Гц – 1 кГц) импеданс рассматриваемой электрохимической ячейки описывается выражениями (3)- (4) и определяется сопротивлением водно-спиртовой смеси R_p , емкостью двойного электрического слоя C_d и сопротивлением переносу заряда R_s . Поскольку в исследованиях используются смеси дистиллированной воды (с удельным сопротивлением порядка 300 кОм см) и ректифицированного спирта (порядка 3000 кОм×см), величина сопротивления получаемого раствора R_p оказывается значительно больше, чем величина $R_s \parallel Z(C_d)$, поэтому выражение (3) должно трансформироваться в

(5), из которого следует, что активная составляющая импеданса выражается лишь сопротивлением раствора. Это предположение подтверждается экспериментально (см. рис.3,а): в рассматриваемой области частот сопротивление практически не меняется, а уровни полки соответствуют значениям сопротивлений R_p указанных водно-спиртовых смесей с разным объемным соотношением компонент.

Как было указано выше, в более высокочастотном частотном диапазоне 10 кГц – 100 кГц поведение импеданса электрохимической ячейки определяется лишь двумя параметрами — сопротивлением раствора R_p и межэлектродной емкостью C . Величины этих параметров можно легко найти из решения системы уравнений (6)-(7), куда они входят, предварительно измерив значения импеданса на двух фиксированных частотах из указанной области. Однако на практике использовался более точный (и в то же время более надежный) способ определения этих параметров. Экспериментально измерялись спектральные зависимости импеданса во всей частотной области. Затем, принимая начальное значение R_p по уровню полки кривой (рис.3,а), по остальной части кривой действительной составляющей импеданса находилась величина емкости C путем сравнения экспериментальной и теоретической кривых и минимизации функции невязки методом наименьших квадратов. Далее, принимая полученные значения как стартовые, с помощью аналогичной процедуры подгонки по мнимой составляющей импеданса они уточнялись. Результирующие значения искомых параметров определялись как усредненные по обеим кривым.

Найденная величина межэлектродной емкости пересчитывалась в диэлектрическую проницаемость раствора $\epsilon = \epsilon_g C / C_g$, где ϵ_g и C_g — диэлектрическая проницаемость дистиллированной воды и, соответственно, емкость плоской ячейки с водой. Далее была построена зависимость диэлектрической проницаемости исследуемой водно-спиртовой смеси от объемной концентрации спирта (рис.4). Необходимо отметить, что переход от емкости к диэлектрической проницаемости осуществлял-

ся для исключения зависимости последней, как результирующего калибровочного параметра, от конструктивных и габаритных особенностей измерительной ячейки. Полученная зависимость хорошо описывалась уравнением прямой:

$$\varepsilon = \alpha - \beta \times N \quad (9)$$

где N — объемная концентрация этанола, коэффициенты линейной аппроксимации $\alpha=81.1\pm 0,2$ отн. ед., $\beta=0.566\pm 0.003$ отн. ед./%.

Представленная на рис.4 линия фактически представляет собой калибровочную зависимость для определения процентного содержания этанола в водно-спиртовой смеси. Погрешность определения компонент смеси при этом соответствовала погрешности определения межэлектродной емкости, и в случае использования описанного выше анализатора составляла не более $\pm 0.5\%$, что вполне достаточно для многих прикладных задач.

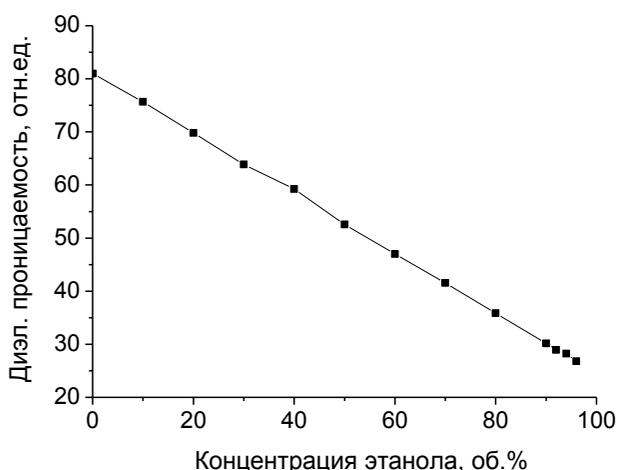


Рис.4. Калибровочная зависимость диэлектрической проницаемости водно-спиртового раствора от процентного содержания спирта в смеси, полученная при температуре 18 °С.

Определение содержания мочевины в физиологических растворах

Возможности экспресс-анализатора были продемонстрированы на примере реализации уреазного кондуктометрического биосенсора для определения мочевины, содержание в крови которой является важным клиническим фактором, характеризующим функцио-

нирование почек [14]. При анализе мочевины биосенсорным методом последняя проникает в биоселективную мембрану и в результате ферментативного гидролиза расщепляется до двух ионов аммония и иона бикарбоната [15]:

Уреаза



Основой кондуктометрического способа определения мочевины являются генерируемые в результате ферментной реакции ионы, изменяющие проводимость раствора внутри биомембраны. В качестве чувствительного элемента использовалась дифференциальная пара золотых растровых электродов на ситаловой подложке (толщиной 20 мкм с зазором 20 мкм общей площадью около 2 мм²), на которые была нанесена проницаемая для раствора высокоомная мембрана с иммобилизованным ферментом [16]. Полученный кондуктометрический электрод помещался в фосфатный буфер, в котором концентрация молекул мочевины варьировалась от 0.5 до 8 мМ/л, что соответствует пределам физиологической нормы содержания в крови человека. Экспериментальные частотные зависимости активной и реактивной составляющих импеданса такого электрода представлены на рис.5. Анализ этих зависимостей показывает, что в области частот 1 кГц - 100 кГц импеданс с хорошей точностью описывается выражениями (3)-(4), т.е. определяется тремя параметрами эквивалентной схемы — сопротивлением раствора в мембране, сопротивлением переносу заряда через границу раздела с электродом и емкостью двойного заряженного слоя. Как видно, активная составляющая импеданса непосредственно зависит от концентрации мочевины в растворе (рис.5,а), в то время как реактивная составляющая практически не зависит от нее и таким образом неинформативна (рис.5,б).

Используя приведенные выше экспериментальные кривые и описывающие их выражения, была определена зависимость проводимости раствора внутри мембраны (величины, обратной сопротивлению) от концентрации мочевины (рис.6).

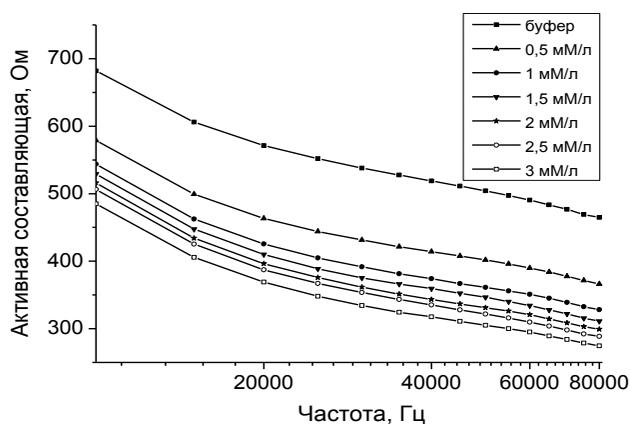


Рис.5 (а)

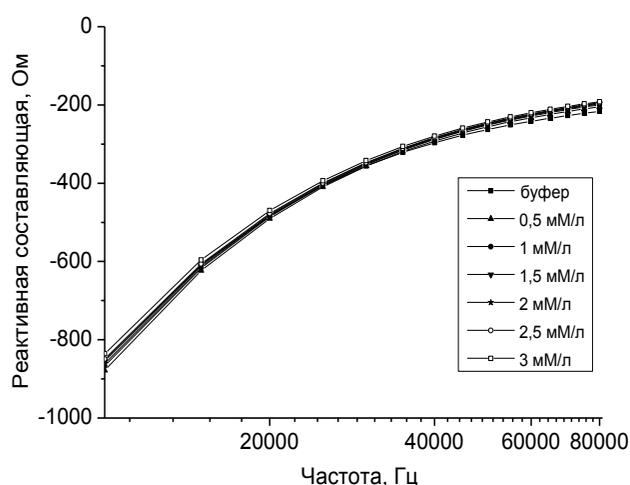


Рис.5 (б)

Рис.5. Экспериментальные частотные зависимости активной (а) и реактивной (б) составляющих импеданса кондуктометрического уреазного электрода при указанных концентрациях мочевины; измерения проводились в 5 мМ фосфатном буфере, рН 7.2 при комнатной температуре.

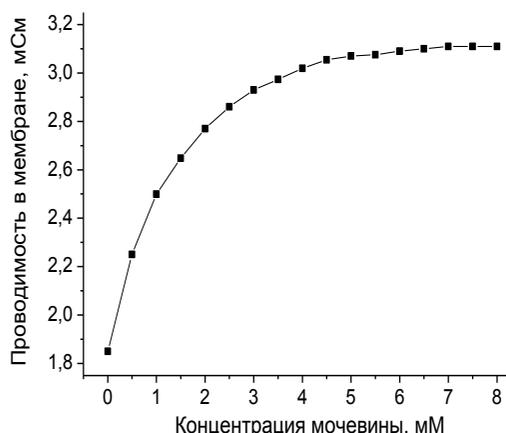


Рис.6. Калибровочная зависимость для определения концентрации мочевины по проводимости раствора внутри мембраны; измерения проводились в 5 мМ фосфатном буфере, рН 7.2 при комнатной температуре.

Видно, что наблюдается монотонный рост проводимости с насыщением при концентрациях мочевины более 4 - 5 мМ/л. Линейный диапазон изменения проводимости при этом наблюдался в диапазоне концентраций до 1 мМ/л. Используя, таким образом, характерную калибровочную зависимость (рис.6), из экспериментально измеренной проводимости ферментной мембраны можно определить концентрацию мочевины в исследуемом растворе. Точность определения мочевины при использовании рассматриваемого анализатора составляла ± 0.1 мМ/л в актуальном диапазоне концентраций 0.5–4 мМ/л.

Определение концентрации ионов серебра в водных растворах

Целительные свойства воды, приобретенные после контакта с металлическим серебром, известны с глубокой давности. Установлено, что эффект уничтожения бактерий серебром зависит от образования на поверхности металла солей и оксидов. Эти соединения, растворяясь в воде, дают определенную концентрацию ионов серебра, обуславливая ее бактерицидные свойства. Проводились также клинические исследования по использованию растворов серебра в медицине. Концентрация серебра в этих случаях изменялась от 10 до 35 мг/л. В то же время антимикробный эффект серебра на возбудителей инфекционных заболеваний, которые передаются через питьевую воду, проявляются при концентрациях серебра 0.1-0.2 мг/л (ПДК серебра в питьевой воде составляет 0.05 мг/л согласно ГОСТ 2874-73).

Существует ряд химических, фотометрических, физико-химических методов контроля концентрации серебра в водных растворах [17]. Нами же был использован для этой цели рассматриваемый импедансный анализатор. Для получения серебряного раствора использовался солевой раствор AgNO_3 в дистиллированной воде. Интерес представляли измерения ионов серебра в практически важном диапазоне концентраций от 0.05 до 20-30 мг/л.

В данном случае при проведении импедансных измерений анализировалась частотная зависимость добротности электрохимической ячейки $Q = \text{Re}(Z)/\text{Im}(Z)$ (т.е. отношения активной и реактивной составляющих

импеданса), поскольку этот параметр представлялся нам более информативным. На рис.7,а представлены частотные зависимости добротности для ячейки с чистой дистиллированной водой и с добавкой ионов серебра. С ростом частоты различие в величине добротности увеличивалось, и при частоте 1.5 кГц превышало 1.5 раза. На рис.7,б представлена зависимость величины добротности от концентрации ионов серебра, растворенного в воде. Точность определения серебра по данной калибровочной кривой была не хуже 0.05 мг/л.

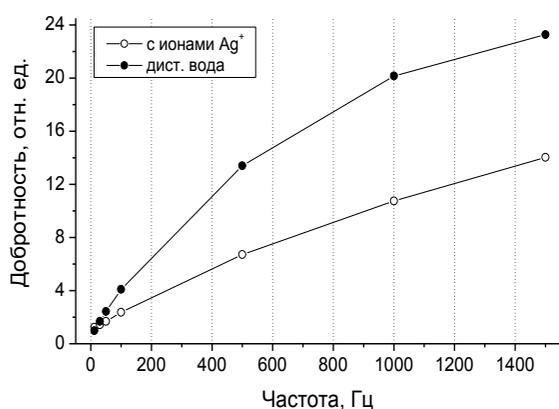


Рис.7 (а)

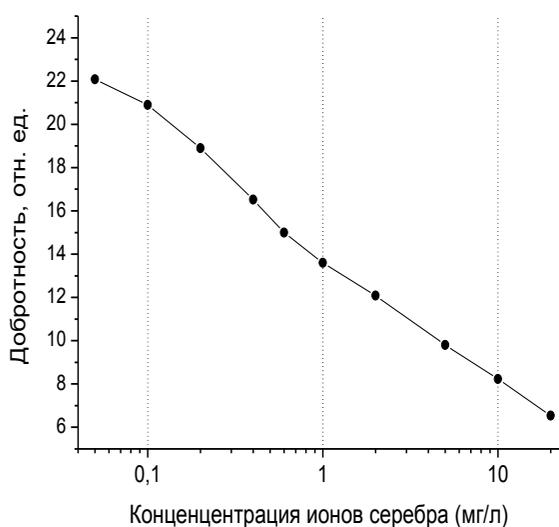


Рис.7 (б)

Рис.7. Частотные зависимости добротности для чистой дистиллированной воды и с ионами серебра концентрацией 10 мг/л (а), калибровочная зависимость для определения концентрации ионов серебра в воде в логарифмической шкале от 0.05 до 20 мг/л, измерения проводились на частоте 1.5 кГц, при комнатной температуре (б).

Выводы

В работе показана возможность реального применения разработанного импедансного анализатора для определения содержания влаги в водно-спиртовых растворах и органических растворителях, для создания биосенсоров кондуктометрического типа, при диагностике посеребренной воды и напитков. Для указанного анализатора разработаны соответствующие методики определения физико-химических параметров функциональных материалов, построенные на основе расчета эквивалентных электрических схем измерительной системы и последующего их анализа при сравнении с экспериментально измеряемыми импедансными характеристиками.

Несмотря на простоту, анализатор обеспечивает достаточную для многих прикладных исследований точность кондуктометрических и диэлькометрических измерений, что предопределяет его потенциальную возможность для определения физико-химических характеристик различных функциональных материалов.

Список использованной литературы

1. Графов Б. М., Укше Е. А., Электрохимические цепи переменного тока. — М.: Наука, 1973. — 128 с.
2. Гнедеников С. В., Синебрюхов С. Л., Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестник ДВО РАН. — 2006. — № 5. — С. 6-16.
3. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. — Hoboken, New Jersey.: Wiley, Ed. by E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, 2005. — 583 p.
4. Бланк Т. А., Экспериандова Л. П., Сидлецкий О. Ц., Касян Н. А., Острась К. С., Диэлькометрия как один из методов практической акваметрии функциональных материалов // Методы и объекты химического анализа. — 2007. — Т.2, №2. — С. 156–161.
5. Mabrook M. F., Petty M. C., A novel technique for the detection of added water to full fat milk using single frequency admittance measurements // Sensors and Actuators. — 2003. — V.B96. — P. 215–218.
6. Дрокин Н. А., Федотова А. В., Глущенко Г. А., Чурилов Г. Н., Импедансная спек-

- троскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками // ФТТ. — 2010. — Т.52, Вып.3. — С. 607–611.
7. Руднев В. А., Карножицкий П. В., Применение метода диэлькометрии при экспертном исследовании нефтепродуктов // Вісник Харківського національного університету. — 2009. — № 870, Хімія. — Вип.17 (40). — С. 172–177.
 8. Сараев Д. В., Лунев И. В., Гафарова Л. И., Юсупова Т. Н., Гусев Ю. А., Романов Г. В., Метод диэлектрической спектроскопии в исследовании диэлектрической дисперсии нефтяных масел // Структура и динамика молекулярных систем. — 2003. — Вып.10, ч.2. — С. 135–138.
 9. Руднев В. А., Бойченко А. П., Карножицкий П. В., Подход для оценки неопределённости измерений диэлектрической проницаемости неводных растворителей и их многокомпонентных смесей // Вісник Харківського національного університету. — 2010. — № 932, Хімія. — Вип.19 (42). — С. 160–169.
 10. Meini N., Kherrat R. and Jaffrezic-Renault N., Effect of Nature of Polymeric Matrix on the Impedimetric Detection of Cobalt with a Calix[6]arene Based Membrane/Gold Electrode // Sensor Letters. — 2011. — V.9. — P. 2127–2129.
 11. Zougar S., Béchiri O., Baali S., Kherrat R., Abbessi M., Jaffrezic-Renault N. and Fertikh N., Development of an Impedimetric Sensor Based on Heteropolyanions with Additional Nafion Membrane // Sensor Letters. — 2011, V.9. — P. 2287–2290.
 12. Кукла А. Л., Павлюченко А. С., Майстренко А. С., Мамыкин А. В., Импедансный анализатор для идентификации марок водно-спиртовых напитков // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2012, № 1. — С. 15–21.
 13. Дзядевич С. В., Солдаткін О. П. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. — К.: Наукова думка, 2006. — 255 с.
 14. Watson L. D., Maynard P., Cullen D. C. et al., A microelectronic conductometric biosensor // Biosensors. — 1987/88. — P. 101–115.
 15. Barhoumi H., Maaref A. and Jaffrezic-Renault N., Urea Impedimetric Biosensor Based on Modified Gold Microelectrode with 2-Amino-6-Purinethiol // Sensor Letters. — 2011. — V.9. — P. 2116–2122.
 16. Пешкова В. М., Саяпіна О. Я., Солдаткін О. О., Кукла О. Л., Дзядевич С. В., Ферментний кондуктометричний біосенсор для визначення лактози // Біотехнологія. — 2008. — Т.1, №4. — С. 76–84.
 17. Кульский Л. А., Серебряная вода. — К.: Наукова Думка, 1987. — 135 с.