# УДК 615.47: 681.785: 535.379: 612.015 ШВИДКІСНИЙ ЛІЧИЛЬНИК ІМПУЛЬСІВ ДЛЯ АНАЛІТИЧНИХ СЕНСОРНИХ СИСТЕМ

## СНІЖКО Д.В.

Розробляється високошвидкісний лічильник імпульсів з подвійним інтерфейсом для інтеграції сенсора з детектором оптичного випромінювання, що має імпульсний вихід. Відмінністю конструкції є висока інтеграція периферійних модулів у обраному ARM-мікроконтролері STM32F407, застосованому для побудови лічильника. Завдяки його продуктивності ефективно вирішується задача системної інтеграції сенсора на базі ультрамікроелектродів з фотоелектронним помножувачем для реалізації методу електрогенерованої хемілюмінесценції (ЕХЛ). Висока тимчасова роздільна здатність до 10 мкс підтримує методи вимірювання, засновані на швидкій поляризації електродів.

**Ключові слова:** підрахунок імпульсів, фотопомножувач, ультраслабке світло, електрогенерована хемілюмінесценція, ультрамікроелектрод.

**Keywords:** Pulse counting, photomultiplier tube, ultraweak light, electrogenerated chemiluminescence, ultramicroelectrode.

#### Вступ

Електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ) є привабливим аналітичним методом [1-3]. Явище випромінювання світла в момент електролізу розчину можна використовувати для дослідження хімічного складу проби. Наноматеріали, біологічні молекули, дослідження швидких кінетичних електрохімічних процесів вимагають вдосконалення в часовій та просторовій роздільній здатності вимірювальних приладів. Режим підрахунку фотонів при роботі фотоелектронних помножувачів (ФЕП) має можливості для перевірки вимірювань слабкого світла, близьких до максимальних можливостей, що є актуальним для багатьох аналітичних завдань в різних галузях науки і техніки: біоінженерії, енергетиці, фізиці частинок, хімічному аналізі. Можливість виявлення світлових потоків у широкому динамічному діапазоні дозволяє отримати безпрецедентну точність оптичних вимірювань. Інтеграція цієї техніки реєстрації з відповідними електрохімічними приладами відкриває можливості до створення нових сенсорних систем, що базуються на методі реєстрації ультраслабкого світла в режимі підрахунку фотонів для електрохімічної реакції. Випромінювання світла є результатом взаємодії генерованих іонів, що є ключовим фактором для виявлення окремого акту реакції в розчині [4-7]. Електрогенерована хемілюмінесценція має великий потенціал для застосування в задачах реєстрації одномолекулярних та одночастинкових актів [8-10].

На ринку доступні лічильники фотонів, наприклад, SR400 фірми Stanford Research Systems та С8855-01 – це лічильник з інтерфейсом USB від Нататати photonics, Inc. Обидва ці пристрої мають переваги та недоліки. SR400 підтримує синтез аналогового сигналу та роботу з кількома вимірювальними каналами для конкретних режимів роботи, коли в тандемі використовується декілька ФЕП. С8855-01 підтримує USB-інтерфейс та живлення модуля ФЕП.

Метою роботи є створення апарату з набором характеристик, необхідних для вимірювання ЕХЛ: підтримка подвійного інтерфейсу з аналоговим та цифровим виходом, точна робота без втрати імпульсу або мертвого часу. Використання сучасного мікроконтролера ARM ефективно вирішує завдання підрахунку фотонів в компактних розмірах. Функціональність апарату добре адаптована для інтеграції до систем при проведенні ЕХЛ вимірювань.

Задачі дослідження: розробка структурної схеми апарату, обговорення взаємодії його складових елементів, програмне забезпечення ARM контролера заборонованого апарату, тестування характеристик приладу за допомогою контрольновимірювального обладнання, проведення та обговорення результатів досліджень методом ЕХЛ з застосуванням мікроелектродів.

#### Опис конструкції

Апарат «Pulsar» (рис. 1) призначено для керування роботою ФЕП в режимі лічби імпульсів для реєстрації надслабкого випромінення.



Рис. 1. Зовнішній вигляд «Pulsar»

Цей пристрій повністю сумісний з ФЕП модулями Нататаtsu Photonics, а також іншими датчиками різних виробників з імпульсним виходом. Для побудови апарату обрано високоінтегрований мікроконтролер ARM 7 STM32F407. Цей контролер характеризується високою продуктивністю, завдяки конвеєру зчитування команд з флешпам'яті, що дозволяє працювати МК без затримок до частоти 168 МГц.



Рис. 2. Схема апарату «Pulsar»

Адаптивний прискорювач пам'яті в режимі реального часу реалізує зчитування інструкцій у кеші черги попередньої вибірки, що збільшує швидкість виконання програми з флеш-пам'яті. Це мінімізує затримку виконання команд з флеш-пам'яті та забезпечує продуктивність МК. Наявність високошвидкісного лічильника, контролера DMA, модулів USB та ЦАП забезпечує високу придатність до створення пристрою з мінімумом зовнішніх електронних компонентів.

Основною функцією пристрою є збір імпульсного сигналу. Він підраховує кожен імпульс з мінімальною тривалістю 6 нс. Це означає, що апарат накопичує кількість імпульсів за встановлений час, який називається періодом затвора. Дані про підрахунок трансформуються в адекватну форму. У запропонованому апараті реалізовано дві можливості. Результат підрахунку передається як цифровий потік даних, і синхронно генерується аналоговий сигнал, що виробляється прямим цифровим синтезом (ПЩС).

Для реалізації запропонованої функціональності задіяні внутрішні блоки мікроконтролерів, які показані на блок-схемі (рис. 2). Відмінною рисою таймерів ARM є робота як лічильника з каналом захоплення зовнішнього сигналу. Таймер TIM1 використовувався для захоплення імпульсного сигналу, порт таймера був налаштований як вхідний, а резистор термінатора 50 Ом був доданий на сигнальну лінію від модуля ФЕП. Таймер ТІМ1 керується системною тактовою частотою 168 МГц, що дозволяє підтримувати збір сигналу до 84 МГц. Це відповідає тривалості імпульсу 6 нс з паузою 6 нс. Цього достатньо для роботи з більшістю модулів ФЕП.

TIM1 – це 16-розрядний таймер з флагом переповнення. Останній використовується для аналізу даних, які зчитуються з лічильника TIM1 без зупинки таймера. Якщо виявлено переповнення, то це означає необхідність перерахунку даних, що зчитані з буфера TIM1.

Для мінімізації коливання періодів часу контролер DMA управляє потоком даних в реалізованому апараті. Таймер TIM6 синхронізує період для зчитування даних з таймера TIM1. Контролер DMA виконує передачу даних з регістра таймера TIM1 в буфер SRAM (оперативної пам'яті). Після передачі даних контролер DMA активує переривання для виклику функції обробки даних. Кілька шин в системі та запит DMA високого пріоритету запобігають затримці часу на передачу даних. Основний час роботи зменшується завдяки DMA операціям, що виділяє більше вільного процесорного часу для обробки даних. У функції обробника переривання передачі даних DMA програма включає елемент керування переповненням лічильника. Після зчитування таймера TIM1 передача даних ділиться на два потоки. Один – це потік даних підрахунку, переданий як цифрова інформація на ПК, інший – перетворення даних в аналоговий сигнал. Амплітуда напруги аналогового сигналу є пропорційною миттєвій швидкості потоку фотонів.

Передача цифрових даних на ПК здійснюється через USB з подвійною буферизацією. Завершення DMA передачі між регістром таймера ТІМ1 та SRAM активує переривання, його функція-обробник передає дані таймера з SRAM до буфера FIFO, розміщеного в SRAM. Цей буфер можна контролювати програмно. Вбудований USB-модуль у вибраному МК має власний контролер DMA та 1,25 кбайт буфера FIFO для передачі даних, тому вони накопичуються в SRAM і передаються в буфер USB-модуля. Транзакції даних на USB контролюються головним ПК, який вивільняє буфер USB. Програмне забезпечення заповнює лише програмний буфер FIFO. Транзакція даних між модулем USB та SRAM контролюється контролером USB DMA.

Перетворення даних в аналоговий сигнал включає його попередню обробку. Кожен етап обробки даних є необов'язковим і залежить від набору параметрів експерименту. На початку, відповідно до потреб, використовується корекція лінійності сенсорної лічильної характеристики. Це актуально для інтенсивних потоків фотонів, коли один імпульс може задовольнити реєстраційні пари фотонів з великою ймовірністю. Це явище є загальним і коригується відповідно до можливостей підрахунку електроніки ФЕП та параметрів вихідного імпульсу ФЕП модуля.

Наступним кроком є цифрова фільтрація. У реалізованому фільтрі низьких частот аналоговий сигнал узгоджується із системою збору, підключеною до «Pulsar». Для цього використовується додатковий канал для збору даних у потенціостаті, пристрою для електрохімічних вимірювань. Після цифрового фільтра дані для ПЦС потрапляють до вбудованого ЦАП. Він має лише 12-бітну роздільну здатність, але правильний вибіра коефіцієнта перетворення дозволяє ефективно використовувати можливості ЦАП. Частота дискретизації аналогового сигналу становить 10 кГц, для максимальної швидкості підрахунку 84 МГц становить 8400 відліків за певний період, а АЦП може запропонувати роздільну здатність 4096 рівнів. Відповідно, оскільки інтенсивний сигнал трапляється не часто, тому перетворення сигналу можливе без втрати.

Робота ЦАП не так сильно синхронізується, як період зчитування даних, оскільки ЦПС є функцією обробки даних. Частота дискретизації сигналу ЦПС становить 10 кГц, а коливання часу при виклику цієї функції незначне. Можливостей вбудованого ЦАП обраного МК достатньо для забезпечення відповідної точності ЦПС в розробленому апараті.

Вихід ЦАП буферизується операційним підсилювачем, який масштабує сигнал до динамічного діапазону 10 В; таким чином, роздільна здатність сигналу підключеної системи збору даних використовується повністю.

Апарат має вихідний апаратний фільтр для придушення ефекту дискретизації на виході. Вихідний фільтр низьких частот виключає ефект частоти вибірки даних до ЦАП із фіксованою швидкістю передачі даних у 10 кГц. Оскільки частота дискретизації для ЦПС є постійною, то вихідний фільтр оптимізований для роботи з частотою відсічення 1 кГц. Фільтр Баттерворта шостого порядку має придушення в -120 дБ на частоті 10 кГц. Цього достатньо для багатьох вимірювань синтезованого сигналу, навіть системами з 16-бітною роздільною здатністю. Характеристика передачі змінного струму вихідного фільтра (рис. 3) виміряна за допомогою генератора довільної форми DG3121A фірми Rigol, Со та цифрового осцилографа Rigol DS1204B.



Рис. 3. Осцилограма з фільтра НЧ апарату "Пульсар", як відгук на вхідний синусоїдальний сигнал із розгорткою частоти від 1 до 10 кГц (експоненціальний характер розгортки частоти)

Потенціостати мають різні технічні характеристики, такі як смуга пропускання, частота дискретизації та наявність вхідного фільтра згладжування. Це вимагає від вихідного сигналу ЦАП погодження з параметрами системи збору. Цілісність сигналу в системі забезпечується узгодженням між спектром сигналу та можливостями передачі вимірювального каналу. Високочастотні компоненти слід придушити. Це завлання вирішується низькочастотними фільтрами згладжування. У «Pulsar» фільтрування здійснюється у двох місцях. Апаратний фільтр оптимізований до смуги пропускання 1 кГц, додаткове обмеження в спектрі сигналу забезпечує програмний фільтр. Він пристосований до системи збору даних і може змінювати глибину фільтрації до 4000 вибірок, що становить до 0,4 с.

Лічба імпульсів вільна від втрати імпульсу або "мертвого" часу за рахунок неперервної роботи таймера ТІМ1, технології подвійної буферизації, прямого доступу до пам'яті, використання векторизованого багаторівневого контролера переривань. Процес підрахунку, проведений за допомогою точного апаратного контролю періоду опитувань таймера, дозволяє виконувати точні вимірювання.

Електромагнітні перешкоди є великою проблемою при чутливих електричних вимірах. Щоб уникнути проникнення шуму до вимірювальної системи, «Pulsar» та ПК взаємодіють через ізольований інтерфейс USB. Інтегральна інтерфейсна мікросхема ADuM4160 забезпечує високу електромагнітну ізоляцію підключеного обладнання.

Реалізація протоколу віртуального СОМ-порту (VCP) спрощує інтеграцію пристрою ло вимірювальних систем. Отже, програмне забезпечення потенціостата може контролювати роботу «Pulsar» через VCP, наприклад, програмне забезпечення Nova для управління потенціостатами Autolab фірми Metrohm. Параметри роботи «Pulsar» та відображення результатів вимірювань задаються в програмному забезпеченні управління потенціостатом, що усуває потреби в додатковому програмному забезпеченні.

Лічильник "Pulsar" повністю сумісний з USB 2.0 і підключається в режимі "Повношвидкісний" через електрично ізольований інтерфейс до ПК. Наявність гальванічної розв'язки між лічильником та комп'ютером може покращити електромагнітну сумісність інтегрованого обладнання, захищаючи від електромагнітних перешкод на головному комп'ютері.

"Pulsar" підтримує опції програмних та апаратних тригерів. Програмне управління активує збір даних за допомогою команди через USB. Інша можливість – апаратний тригер. Зовнішній сигнал використовується як тригерний сигнал для активації лічильника, який залишається в стані очікування після встановлення параметра. Функція обробника цього сигналу переривання має пригнічену операцію ініціалізації стека, тому затримка активації надзвичайно мала. Період 6 тактів – це максимальна часова затримка для переривання процесу в ARM та 3 команди активації переривання (3 такти) на початку функції обробника переривань, тобто затримка складає 53,6 нс. Початкове відключення будь-яких переривань гарантує синхронізацію активації двох таймерів у наступних двох послідовних командах. Після запуску таймерів мікроконтролер поновлює обробку переривань:

\_\_disable\_irq(); TIM1->CR1 |= TIM\_CR1\_CEN; TIM6->CR1 |= TIM\_CR1\_CEN; \_\_enable\_irq();

Крім того, в «Pulsar» реалізована функція самоперевірки. Таймер ТІМ2 налаштовується на створення послідовності імпульсів з певною швидкістю. Конфігурація таймера ТІМ1 дозволяє змінювати джерело сигналу захоплення з одного виводу на інший, який підключений до вихідного сигналу з таймера ТІМ2. Ефективність підрахунку перевіряється шляхом задоволення кількості підрахованих імпульсів таймером ТІМ1 до кількості сформованих імпульсів ТІМ2. Обидва таймери залежать від системного тактового сигналу, тому для перевірки продуктивності краще використовувати зовнішній генератор імпульсів, наприклад, генератор довільної форми DG3121A фірми Rigol, Co. Останній був використаний при вивченні продуктивності розробленого пристрою для підрахунку імпульсів та перевірки функції генерації аналогового сигналу. Залучення точного вольтметра Rigol DM 3068, цифрового осцилографа Rigol DS1204B та вимірювання в реальній аналітичній системі забезпечили тестування статичних параметрів, а також динамічних характеристик розробленого апарату. Було доведено відсутність втрати імпульсу при різних частотах імпульсів, включаючи змінні частоти. Форма аналогового сигналу відбиває кількість імпульсів у кожному періоді опитування.

Додатковою особливістю апарату "Pulsar" є подача живлення для підключеного модуля ФЕП. Наприклад, модулі H-7828, H-10682 фірми Hamamatsu мають напругу живлення 5 В. Джерело живлення базується на лінійному регуляторі. Для управління джерелом живлення 5В для ФЕП в апараті є кнопка живлення із вбудованим світлодіодним індикатором. Він забезпечує ручний контроль живлення ФЕП. Живлення активується лише разом із програмною командою, оскільки кнопка послідовно підключається до джерела напруги, керованого МК.

В апараті є 4 світлодіоди, що вказують на стан апарату. Ініціалізація контролера закінчується світлом на помаранчевому світлодіоді «On». Підключення до USB позначається блимаючим синім світлодіодом "USB". Червоний світлодіод «Source» вказує на отриману команду на ввімкнення живлення ФЕП, а на команду на вимкнення ПМТ – вимкнення світлодіода. Зелений світлодіодний індикатор "Run" починає світитися після отримання повного набору параметрів для пристрою, і його швидке блимання активується разом із збором даних. Після вимірювання індикатор "Run" вимикається.

Деякі модулі ФЕП можуть генерувати сигнал перегрузки на додатковій сигнальній лінії. Це відбувається при занадто інтенсивному освітленні ФЕП, коли технічні можливості режиму підрахунку для певного ФЕП зникають. Моніторинг сигналу перекриття запобігає помилкам зчитування даних в апараті. Встановлення цього сигналу визначається портом зовнішнього переривання і змушує пристрій передавати інформацію про стан перекриття в потоці даних.

### Тестування апарату у ЕХЛ дослідженнях

Апарат «Пульсар» був випробуваний у складі сенсорної системи для дослідження електрогенерованих хемілюмінесцентних аналізів. Модуль ФЕП H10682-210 (Hamamatsu Photonics, Японія) встановлений у розроблену світлозахисну камеру, електрохімічний сенсор був підключений до потенціостату Methrohm Autolab 128N. "Pulsar" перетворював дані підрахунку імпульсів в аналоговий сигнал із частотою дискретизації 10<sup>4</sup> вибірок/с. Цифрову фільтрацію проводили в середньому за 100 вибірками. Сканування потенціалу поляризації робочого електрода становило від 0 до 1,4 В та назад до 0 (щодо електрода порівняння Ag/AgCl) зі швидкістю розгортки 100 мВ/с. Цифровий збір даних проводили з періодом вибірок 10 мкс.

ЕХЛ досліджували у світлозахісній камері. Вимірювання проводили в циліндричній комірці об'ємом 6 мл з боросилікатного скла та з тетрафторетиленовою кришкою, яка фіксувала електродну систему. Електродом порівняння був мініатюрний електрод реакції срібло/хлорид срібла. Протиелектродом був фольгований платиновий електрод (площа поверхні 150 мм<sup>2</sup>). Робочим електродом був скловуглецевий дисковий електрод, діаметр диска становив 3 мм. Його циліндричний тетрафторетиленовий ізоляційний корпус мав зовнішній діаметр 6,5 мм. Розчином для експерименту ECL було 10 мкмоль/л трис(2,2'-біпіридил) дихлорорутенію (II) гексагідрату (придбаного у Merck) у 2 мл фосфатного буферного розчину (концентрація 0,1 M, pH = 7.0) ta 1 MM copearent трипропіламіну (придбаного у Merck).

Результати збору даних представлені на рис. 4. Аналоговий сигнал, записаний потенціостатом, відповідає відгуку ЕХЛ, отриманому в подібних умовах [11], і демонструє еквівалентну поведінку. Належне масштабування сигналів може компенсувати різницю в чутливості використаних ФЕП у цих експериментах. Невелика варіація сигналу на піку є результатом стохастичного характеру хімічної реакції. Цифровий збір імпульсного сигналу дає вищу часову роздільну здатність. Щоб побачити еквівалентність аналоговому сигналу, необхідна обробка даних, еквівалентна аналоговому каналу, для цифрових даних підрахунку. Вона включає в себе усереднення сигналу та перетворення потоку імпульсів/с у величину напруги, вольти.

Імпульсна характеристика (сіра зона) виглядає як гістограма на рис. 4, що є результатом стохастичної зміни сигналу для його швидкої вибірки. Сканування потенціалом заповнює область. Усереднення імпульсного сигналу показує ідентичність аналогового сигналу, зареєстрованого потенціостатом.



Рис. 4. ЕХЛ відгук для композиції Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> + ТПА: чорна крива – аналогове подання сигналу з роздільною здатністю 1 мс (стрілки показують напрямок сигналу при скануванні потенціалом поляризації); сіра крива – це подання цифрового сигналу з роздільною здатністю

### 10 мкс

## Тестування в ЕХЛ дослідженнях на ультрамікроелектродах

Зміна площі електрода пропорційно відбивається на випромінювання світла. Використання ультрамікроелектрода – це спосіб поліпшити електрохімічні можливості вимірювання. Спеціальні обмеження електродної системи змінюють швидкість масо-переносу речовини. Лінійна дифузія на площинний електрод перетворюється на більш ефективну напівсферичну дифузію на мініатюрний електрод. Швидший масовий транспорт до ультрамікроелектродів допомагає досягти стаціонарного режиму за коротший час. Швидка поляризація електрода може додатково мінімізувати залучений об'єм зразка до реакцій електролізу. Просторове та часове обмеження електрохімічних процесів ультрамікроелектродами використовується в електрохімічному зондуванні [12]. ФЕП як високочутливий пристрій та його швидка реакція в режимі підрахунку фотонів перспективний для використання у сучасних аналітичних завданнях, спрямованих на виявлення окремих молекул, окремих частинок та біологічних структур електрохімічними методами [4, 8-10].

Експеримент з ультрамікроелектродом проводився в електрохімічній комірці, що описано у попередньому пункті, але робочий електрод замінили на скловуглецевий ультрамікроелектрод з діаметром робочого диска 25 мкм. Ізоляційним корпусом була скляна трубка із зовнішнім діаметром 1,5 мм, витягнута до конуса з боку робочого електрода. Тестовим розчином був 0,1 мМ 9,10-дифенілантрацен (ДФА) у суміші ацетонітрилу та бензолу (об'мній пропорції 4:1) з 0,5 М тетрабутиламмоній перхлоратом, як фоновий електроліт. Хімічні речовини, включаючи розчинники, були придбані у Merck і використані як раніше. ДФА є відомим ЕХЛ-люмінофором [13] і залишається цікавим для апробації нових ідей та методів [14]. Дезоксигенація приготовленого розчину проводилася барботажем аргоном протягом 10 хвилин. «Pulsar» збирав імпульси з модуля ФЕП та передавав дані на підключений ПК. Поляризацію електродів електрохімічної комірки проводили з імпульсом окислення 1,5 В та імпульсом відновлення -1,5 В до електрода порівняння Ag/AgCl. Програма поляризації була сформована генератором довільної форми DG3121A, підключеним до розробленого надшвидкого потенціостата [12].

Отриманий ЕХЛ відгук протягом тривалого періоду спостереження (рис. 5,а) відбиває кінетику розвитку ЕХЛ реакції в об'ємі та стохастичний характер випромінювання при короткочасовому огляді (рис. 5, б, в). Протягом перших 50 мс спостерігається невелика кількість імпульсів для декількох циклів (рис. 5, в). Трохи пізніше майже кожен анодний імпульс виробляє ЕХЛ імпульс (рис. 5, в).

Підвищення інтенсивності ЕХЛ випромінення пов'язане з накопиченням катіонних радикалів поблизу робочого електрода під час електролізу. Спалах ЕХЛ спостерігається в анодний період циклу на початку. У той момент концентрація катіонів найбільша в обсязі біля електрода, вони готові до рекомбінації з новоутвореними аніонами. Катодний період у циклі поляризації електродів не має ЕХЛ випромінювання, він вимагає аніонів, що мають короткий час життя, тому аніони зникають до моменту появи нових катіонів. Катіони не можуть знайти пару для рекомбінації, тож вони накопичуються біля електрода. Дифузійні процеси збільшують об'єм залученого розчину в ЕХЛ реакцію під час продовження електролізу. Час життя іонів обмежує цю область і визначає поведінку насичення при підйомі ЕХЛ сигналу.





сів ЕХЛ); б – перші 50 мс ЕХЛ експерименту; в – період між 300 мс і 350 мс. Суцільна лінія – кількість ЕХЛ-імпульсів, пунктирна – потенціал поляризації робочого електрода

#### Висновки

Розроблена контрольно-вимірювальна апаратура придатна для реалізації нових аналітичних методів у сенсорних системах, що продемонстровано на прикладі ЕХЛ вимірювань на ультрамікроелектродах. Можливість представити емісію фотонів у двох формах сприяє легкій інтеграції ФЕП до сенсорних систем. Вихід аналогового сигналу корисний як традиційний спосіб інтеграції фотодетектора з потенціостатом. З іншого боку, паралельний збір даних у цифровій формі є способом точнішого аналізу ЕХЛ. Більш висока часова роздільна здатність та безпрецедентна чутливість допомагають досягти можливостей виявлення окремих часток та окремих молекул. Апарат "Pulsar" може поєднуватися з більшістю модулів лічби фотонів фірми Hamamatsu Photonics, що розширює можливості вибору відповідного детектора для аналітичних завдань. Продемонстрована гнучкість розробленого апарату в інтеграції з аналітичною системою демонструє корисність застосування режиму лічби фотонів у ЕХЛ вимірах.

#### Література:

1. *Miao W*. Electrogenerated chemiluminescence and its biorelated applications // Chem. Rev. 2008. 108. P. 2506– 2553.

**2.** *Liu Z., Qi W., Xu G.* Recent advances in electrochemiluminescence // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44, No. 10. P. 3117 –3142.

**3.** *Muzyka K., Saqib M., Liu Z., Zhang W., Xu G.*, Progress and challenges in electrochemiluminescent aptasensors // Biosensors and Bioelectronics. 2017. 92. P. 241-258.

**4.** *Collinson M.M., Wightman R.M.* Observation of Individual Chemical Reactions in Solution // Science. 1995. 268. P. 1883-1885.

**5.** *Collinson M.M., Wightman R.M.* High-Frequency Generation of Electrochemiluminescence at Microelectrodes // Anal. Chem. 1993. 65. P. 2576-2582.

**6.** Collinson M. M., Pastore P., Maness K.M., Wightman R.M. Electrochemiluminescence Interferometry at Microelectrodes // J. Am. Chem. Soc. 1994. 116. P. 4095-4096.

**7.** *Collinson M.M., Wightman R.M.* Evaluation of Ion-Annihilation Reaction Kinetics Using High-Frequency Generation of Electrochemiluminescence // J. Phys. Chem. 1994. 98. P. 11942-11947.

**8**. *Bard A.J., Fan F.-R.F.* Electrochemical Detection of Single Molecules // Acc. Chem. Res. 1996. 29. P. 572-578.

**9.** *Fan F.-R.F., Bard A.J.* Observing Single Nanoparticle Collisions by Electrogenerated Chemiluminescence Amplification // Nano Letters. 2008. 8. P. 1746-1749.

**10.** Peng Y.-Y., Qian R.-C., Hafez M. E., Long Y.-T. Stochastic Collision Nanoelectrochemistry: A Review of Recent Developments // ChemElectroChem. 2017. 4. 1–10.

**11.** *Snizhko D., Bani-Khaled G., Muzyka K., Xu G.* Apparatus "Spark" for luminescent and electrochemiluminescent measurements // Przegląd Elektrotechniczny. 2018. Vol. 94, No 6. P. 38-42.

**12.** *Snizhko D., Kukoba A.* Ultrafast Potentiostat as Compromise between Current Sensitivity vs. Response Time // Przegląd Elektrotechniczny. 2019. 95. P. 102-107.

**13.** Santhanam K.S.V., Bard A.J. Chemiluminescence of Electrogenerated 9.10- Diphenylanthracene Anion Radical // J. Am. Chem. Soc. 1965. 87. P. 139-140.

**14.** *Omer K.M., Bard A.J.* Electrogenerated Chemiluminescence of Aromatic Hydrocarbon Nanoparticles in an Aqueous Solution // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, No. 27. P. 11575-11578.

Надійшла до редколегії 12.06.2020 **Рецензент:** д-р техн. наук, проф. Семенець В.В. Сніжко Дмитро Вікторович, канд. техн. наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки. Наукові інтереси: мікроконтролери, оптичні та хімічні сенсори, хімічна аналітика, приладобудування. Адреса: Украіїна, 61166, Харків, пр. Науки, 14. E-mail: <u>dmytro.snizhko@nure.ua</u>.

Snizhko Dmytro Viktorovich, PhD, Senior Researcher, Associate Prof., Department of Biomedical Engineering, Kharkiv National University of Radio Electronics. Area of interest: Microcontrollers, optical and chemical sensors, chemical analytics, device manufacturing. Address: Nauky ave., 14, Kharkiv, Ukraine, 61066, E-mail: <u>dmy-</u>tro.snizhko@nure.ua;