

ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗАТОР ЕЛАН-3Д ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вступ

Люмінесцентні та електрохімічні методи аналізу займають провідну роль у медичних, лабораторних та клінічних дослідженнях. Сукупність таких факторів, як легкість автоматизації, простота методик, низька собівартість, високі метрологічні показники обумовлюють пріоритет при обранні того чи іншого аналітичного методу. Серед люмінесцентних методів дослідження широко поширеним є метод хемілюмінесцентного аналізу, що зумовлено його високою чутливістю. Оскільки аналітичним сигналом є світло, що виникає під час хімічної реакції з участю речовини, що досліджується (аналіта), то можливе детектування відгуку системи на рівні одиниць фотонів за секунду [1]. До недоліків метода можна віднести неможливість керування аналітичною реакцією, а саме, після додавання реагентів, відразу виникаюча хімічна реакція йде некеровано, тому частіше за все реагенти додаються безпосередньо в детекторну зону, що ускладнює конструкцію апарату. У відмінність від цього електрохімічні (ЕХ) методи, насамперед, вольтамперометричні, дозволяють проводити аналіз за програмою, що повністю визначається експериментатором. Це забезпечує можливість повторювати експеримент та отримувати відтворювані результати [2]. Досягнення у мініатюризації електродних систем та керуючої електроніки дозволяють розробляти на базі цього методу вельми малорозмірні аналітичні пристрої, до рівня лабораторії на чіпі. Недоліком електрохімічного методу аналізу є низька у порівнянні з хемілюмінесцентним методом межа детектування. Поєднати переваги обох зазначених методів та значною мірою позбутися їхніх недоліків дозволяє метод електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) аналізу. Сутність даного методу полягає в генерації світла під час хімічної реакції між частками, що утворюються в електродних редокс реакціях при проведенні електролізу розчину. Таким чином, аналітична реакція має місце тільки тоді, коли буде подано збуджуючий електричний сигнал. Відсутність спонтанної ЕХЛ, різна природа збуджуючого (електричного) та аналітичного (оптичного) сигналів усуває наявність фонових шумів у аналітичному сигналі та дозволяє отримати низьку межу детектування на рівні 10^{-10} М і менше [3 - 6]. При цьому проблема методологічної складності ЕХЛ аналізу вирішується на сучасному рівні шляхом автоматизації процесу дослідження, та компенсується значно кращою чутливістю, селективністю, більш низькою межею визначення речовин, що досягаються в аналізі.

Не зважаючи на суттєві переваги ЕХЛ аналізу над багатьма іншими методами, на цей час перелік комерційного обладнання для ЕХЛ досліджень суттєво обмежений. Більшість такого обладнання призначена для проведення клінічних та лабораторних досліджень методами імунного ЕХЛ аналізу за стандартними методиками та не дозволяють вносити будь які зміни в процедуру аналізу.

Перший комерційний пристрій для проточного ЕХЛ аналізу ORIGIN був розроблений фірмою Igen International, Inc. (потім BioVeris, нині частина корпорації Roche Diagnostics) у 1994 році [6, 7]. Цей пристрій був призначений для вимірювання інтенсивності ЕХЛ маркерів (біпіридилний комплекс рутенію $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ або його похідні), нанесених на поверхню магнітних мікрокульок в присутності співреагенту – трипропіламіну (ТПА). До недавнього часу на ринку були доступні три моделі ЕХЛ-аналізаторів М-серії від BioVeris Corp.: однопоточні M1M, M1MR та багатопоточний M-384 [6]. Слід відмітити, що аналізатор M1MR може бути обладнаний програмним забезпеченням, що дозволяє розробку нових протоколів аналізу.

Іншим типом ЕХЛ аналізаторів, що використовують одноразові багатолуночні планшети з друкованими вуглецевими електродами, є Sector Imager та Sector PR Reader фірми Meso Scale Discovery. Кожна лунка містить декілька зон зв'язування, що селективно реагують з ві-

дповідними аналітами. ЕХЛ сигнал генерується з використанням аналогу $Ru(bpy)_3^{2+}$ - мітки $Ru(bpy)_3^{2+}$ -(4-метил сульфонат) та ТПА або подібного співреагенту, а світло реєструється CCD камерою (Sector Imager) або лінійкою фотодіодів (Sector PR Reader) [4, 8].

Ще одна ЕХЛ система з капілярним електрофоретичним розділенням проб розроблена в Інституті прикладної хімії Чанчуня (Китай) та виробляється фірмою Xi'an Remax Electronic Co. Ltd. [9, 10].

Метою даної роботи є розробка відповідного програмно-апаратного комплексу, що повністю забезпечує проведення електрохімічних та ЕХЛ досліджень рідких об'єктів, включаючи біологічні проби, та дозволяє проводити дослідження нових електродних матеріалів, що можуть застосовуватися для побудови електрохімічних та електрохемілюмінесцентних сенсорів. Відмінність даної розробки від існуючих – повний контроль та автоматизація процедури аналізу з можливістю зміни як електрохімічної програми збудження ЕХЛ, так і компонентів ЕХЛ композиції та електродів ячейки.

Розроблений комплекс було застосовано для дослідження ЕХЛ властивостей плоских прозорих ІТО (indium-tin oxide) електродів, на поверхню яких методом Ленгмюра-Блоджетт було нанесено плівки поліметилметаакрилату з молекулами органічних люмінофорів. Такий вибір об'єкту дослідження пов'язаний з високим аналітичним потенціалом ЕХЛ аналізу з використанням іммобілізованих люмінофорів [5, 6, 11, 12].

Аналізатор для дослідження ЕХЛ

Всі електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження в даній роботі проводилися за допомогою розробленого комплексу ЕЛАН-3d, структурна схема якого наведена на рис. 1. До складу комплексу входять три основних модуля: модуль керування електрохімічними та оптичними вимірюваннями, персональний комп'ютер та плата вводу-виводу інформації Advantech PCI-1711.

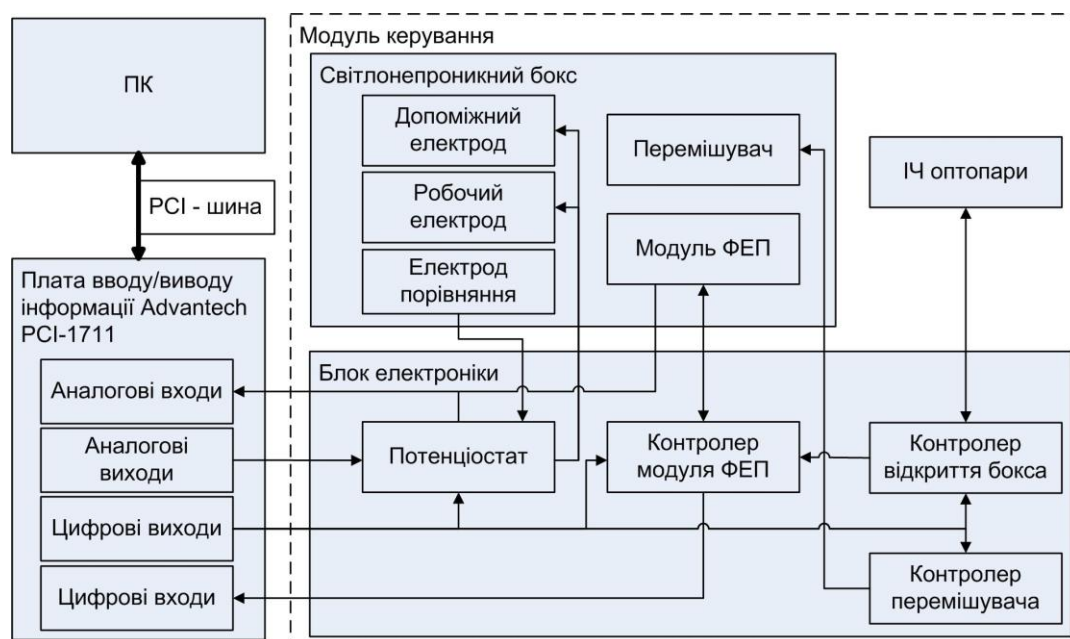


Рис. 1

Керування комплексу ЕЛАН-3d здійснюється за допомогою персонального комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням та розміщеної на PCI шині плати вводу-виводу інформації PCI-1711 серії PC-LabCard фірми Advantech Co., Ltd [13]. Такі плати збору даних широко використовуються для автоматизації промислового та лабораторного обладнання, вводу та виводу цифрової та аналогової інформації, управління різноманітними процесами та пристроями. За допомогою інтерфейсного кабелю плату поєднано з модулем керування.

Структурна організація комплексу зумовлена необхідністю забезпечення наступних функцій, необхідних для проведення ЕХ та ЕХЛ досліджень: потенціостатування трьохелектродної ячейки, одночасний вимір емісії фотонів та струму, що протікає через робочий електрод, з їх прив'язкою до сигналу збудження (потенціал робочого електроду відносно потенціалу розчину). Окрім цього додатково для забезпечення більшої функціональності приладу реалізується можливість відключення допоміжного електроду та електроду порівняння. Відключення допоміжного електроду дозволяє вимірювати рівноважний потенціал робочого електроду. Можливість відключення електроду порівняння дозволяє знизити ризик виходу з ладу електроніки потенціостата під дією статичної електрики, оскільки електрод порівняння підключено до підсилювача з високим імпедансом. Ця ситуація може виникнути під час проведення маніпуляцій з електрохімічною ячейкою як то заміни електродів або розчину, додавання реагентів тощо.

Реєстрація оптичного сигналу в системі здійснюється за допомогою модуля фотоелектронного помножувача (ФЕП) фірми Hamamatsu H5784-20 (робочий діапазон довжин хвиль 300 - 920 нм). Особливостями останнього є висока чутливість, мініатюрність, низька споживча потужність, наявність вбудованих джерела високовольтного живлення та перетворювача фотострум-напруга, легкість інсталяції та керування. Зважаючи на високу вартість та чутливість до інтенсивного зовнішнього опромінення модуля ФЕП в комплексі ЕЛАН-3d передбачено функції захисту помножувача від нештатного режиму експлуатації при знятій кришці світлонепроникного боксу. Це реалізовано за допомогою схеми контролю положення кришки боксу на базі оптичних датчиків, яка відключає модуль ФЕП у разі відкриття боксу. Окрім цього, модуль ФЕП обладнано захисним пелюстковим затвором, що дозволяє закривати фотокатод помножувача для захисту від можливої деструктивної дії зовнішнього світла, коли фотоприймач не експлуатується. Це також дозволяє проводити контроль темного струму ФЕП без необхідності вилучення зразка зі світлонепроникного боксу, що є важливою функцією контролю характеристик роботи модуля ФЕП.

До основних технічних характеристик комплексу слід віднести можливість роботи з трьохелектродною ЕХ- або ЕХЛ-ячейкою, здійснювати поляризацію допоміжного електроду в діапазоні ± 10 В струмом до 10 мА, при цьому забезпечується дискретизація зміни потенціалу в 1 мВ. Використання чутливих операційних підсилювачів з МОН-транзисторами на вході забезпечує вимірювання аналітичного струмового сигналу, що проходить через ячейку, від 1 нА. Це дозволяє здійснювати високоточне потенціостатування ячейки, що є важливим у дотриманні відповідності аналітичної техніки до обраних ЕХ- та ЕХЛ-методик. Використання модуля ФЕП з струмовою схемою реєстрації оптичного сигналу з інтегрованим пікоамперним операційним підсилювачем для перетворення фотострум-напруга та наявність схеми керування вбудованим джерелом високовольтного живлення дозволяє проводити дослідження оптичного сигналу з динамічним діапазоном до 7 порядків величини (70 дБ), при цьому максимальна чутливість фотокатода сягає значення 78 мА/Вт при 680 нм. Завдяки цьому має можливість досліджувати широкий спектр аналітичних реакцій, що супроводжуються як високим, так і слабким рівнем випромінювання оптичного аналітичного сигналу.

Важливою особливістю комплексу є наявність світлозахисного боксу, де розміщується кварцова ячейка у спеціальній системі кріплення, роз'єми для підключення електродів ячейки, модуль ФЕП на рухомій підставці, система газогонів для підведення захисної аргонової атмосфери до ячейки. Система кріплення електродів виконана у вигляді ексцентричних зажимів для швидкого встановлення електродів різної товщини та конфігурації. Необхідність в цьому зумовлена потребою у дослідженнях різних електродів, що мають плоску конструкцію, яка найбільш зручна при побудові тонкошарових сенсорів.

Програмне забезпечення аналізатора

Керування комплексом ЕЛАН-3d здійснюється повністю за допомогою спеціально написаного для цього програмного забезпечення (ПЗ). Зв'язок між ПЗ комплексу та модулем керування здійснюється через плату Advantech PCI-1711 за допомогою її драйвера. До складу

основних функцій, які покладені на ПЗ комплексу ЕЛАН-3d входять: встановлення параметрів експерименту та синтез відповідної програми розгортки потенціалу робочого електрода електрохімічної комірки; видача синтезованої потенціальної програми під час експерименту та збір даних (електрохімічний струм, оптичний сигнал ЕХЛ та деякі допоміжні); обробка та відображення зібраних даних, навігація серед зібраних даних та їх збереження в файл з необхідною додатковою інформацією; контроль деяких інших елементів комплексу (підключення/відключення електродів, керування роботою модуля ФЕП, детектування перевантаження потенціостата, переповнення АЦП, розриву в ланцюзі електрода порівняння, визначення рівноважного потенціалу редокс системи і т.п.).

ПЗ комплексу ЕЛАН-3d реалізує ЕХ та ЕХЛ дослідження та аналіз методом циклічної вольтамперометрії, тобто потенціал робочого електрода лінійно змінюється з початкового значення до потенціалу реверса (анодного чи катодного), а потім повертається назад з певною швидкістю розгортки. Швидкість розгортки потенціалу може сягати значення 10 V/s , при цьому шаг зміни потенціалу складає $1,24 \text{ mV}$. В залежності від потреби розгортка потенціалу може здійснюватись в один бік (анодний чи катодний) від початкового значення (половина циклу), або в обидва боки (повний цикл). Кількість циклів при цьому обмежена значенням 1000, що практично більш ніж достатньо для реальних задач. Для зручності користування програма розгортки графічно відображається у вікні налаштування параметрів експерименту (рис. 2).

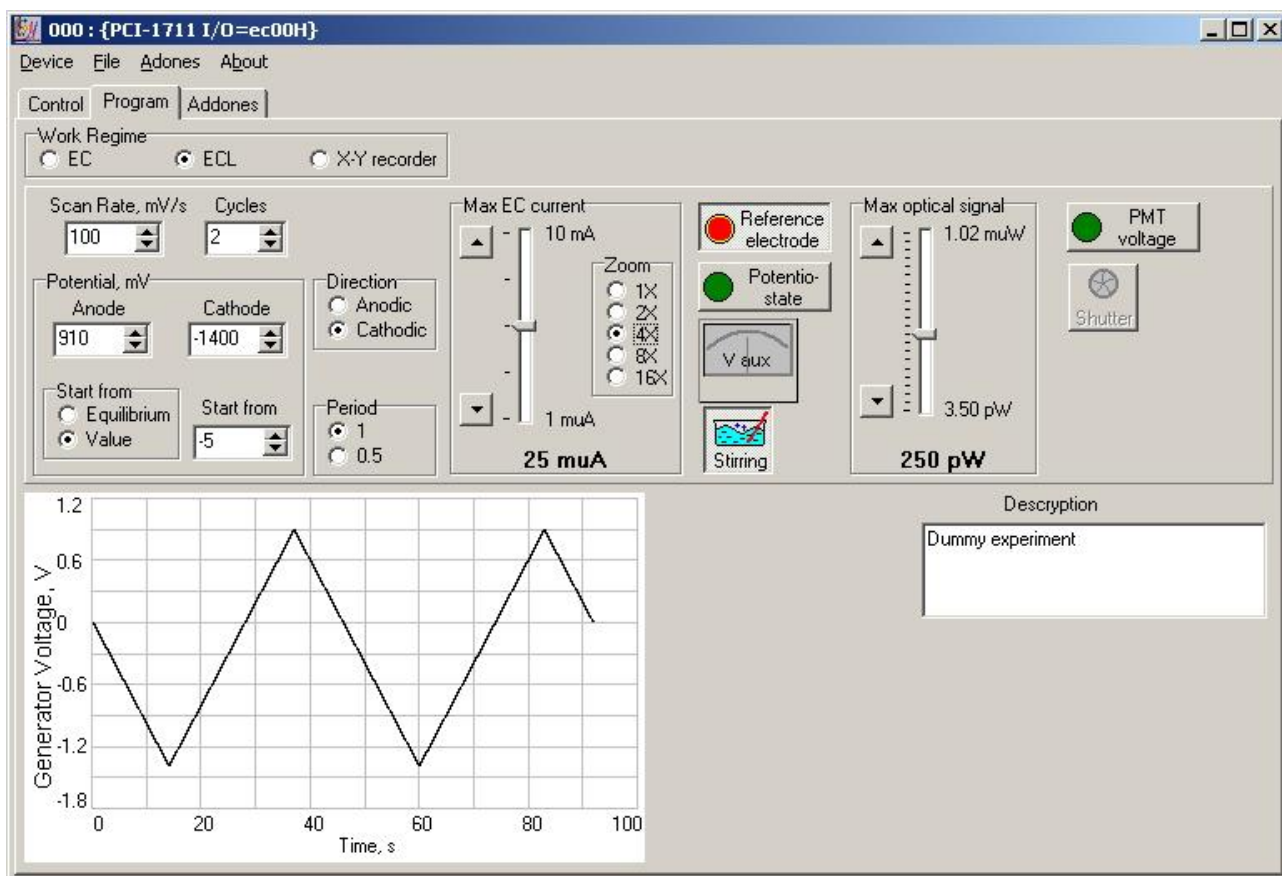


Рис. 2

В залежності від обраного режиму роботи на панелі результатів відображаються один (електрохімічні) або два (електрохімічні та ЕХЛ) набори даних. Для зручності проведення експериментів на графічній панелі окрім результатів останнього дослідження можливе відображення всіх, лише обраних або n останніх результатів. Крім того можливо додавати до переліку відображених результатів дані, завантажені з зовнішнього файлу на жорсткому диску комп'ютера. Також для зменшення шумів та спрощення аналізу даних є можливість їх фільтрації при відображенні кількома простими методами.

Калібрування роботи аналізатора ЕЛАН-3d

Для перевірки правильності роботи системи потенціостатування комплексу ЕЛАН-3d періодично проводиться електрохімічне дослідження зразкової редокс-системи, яка має добру електрохімічну зворотність та відомі властивості. Серед зворотних редокс систем для дослідження нових електродних матеріалів використовується пара феріціанід/ фероціанід калію ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$) [14], яка була застосована для калібрування комплексу ЕЛАН-3d.

Отримані результати циклічної вольтамперометрії для тест системи (1 мМ $K_3Fe(CN)_6$ + 1 мМ $K_4Fe(CN)_6$ в H_2O , фоновий електроліт 10 мМ $LiClO_4$) на платиновому електроді при швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с представлені на рис. 3. Для дослідженої системи різниця потенціалів піків складає величину $\Delta E_p=126$ мВ, стандартний потенціал реакції $E_0=230$ мВ відносно Ag/AgCl, що досить добре узгоджується з результатами інших досліджень цієї системи за подібних умов ([15], $\Delta E_p = 95 \div 115$ мВ для різного стану поверхні електрода, $E_0=220$ мВ відносно насиченого каломельного електрода).

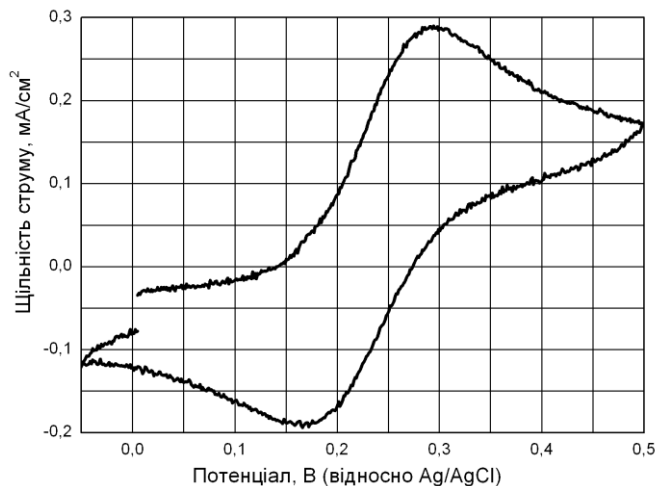


Рис. 3

Таким чином було проведено тестування роботи самого потенціостату та хлор-срібного електрода порівняння (Ag/AgCl), який було спеціально розроблено для комплексу ЕЛАН-3d на основі одноразового інсулінового шприца зі срібним штоком, вкритим шаром хлориду срібла. Таке конструктивне рішення дозволяє з одного боку досить зручно заповнювати електрод хлоридом калію та мити його, а з іншого – використовувати корпус електрода та капіляр для з'єднання з ячейкою одноразово, зважаючи на низьку вартість інсулінового шприца.

Реактиви

Реактиви для досліджень використовувалися кваліфікацією «хімічно чисті». При проведенні досліджень і проведенні модифікації електродів використовувалася бідистильована вода з провідністю у діапазоні 0,1 ÷ 0,3 См.

Для модифікації електродів за технологією Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) використовувався поліметилметаакрилат (ПММА) з довжиною ланцюга ~1 000 (молекулярна маса ~100 000), що виступав основою плівки, до якої додавалися люмінофор рубрен або діфеніланатрацен.

У ЕХ та ЕХЛ дослідженнях використовувалися: допоміжний електрод – пластина зі скловуглеця марки СУ2000 розміром 15×25×1,5 мм, що при поглибленні забезпечувала робочу площу електрода ≈ 500 мм², таким чином значно перевищуючи площу робочого електрода. Електрод порівняння – насичений Ag/AgCl, що з'єднаний з ЕХЛ-ячейкою капіляром з отвором 0,1 мм та довжиною 20 см з поліетилену медичного призначення. Робочий електрод був змінним, для нього використовувалися наступні пластини: скловуглець розміром 15×25 мм та скляна пластина з нанесеним прозорим провідниковим шаром індій-оловяного оксиду (ІТО-електрод) з поверхневою провідністю ~ 30 Ом/□.

Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження проводилися у водному розчині з концентрацією фонового електроліту $LiClO_4$ (Fluka) та сореагентом трипропіламіном (ТПА) (Fluka). Перед додаванням ТПА до розчину здійснювався барботаж аргоном (х.ч.) на протязі 10 хв для видалення розчиненого атмосферного кисню.

Модифікація ІТО-електродів моношарами

Для модифікації поверхні електродів використовувалася ванна Ленгмюра-Блоджетт LT-102 виробництва Microtestmachines, Co. (Беларусь).

Для нанесення мономолекулярної плівки готувався розчин з люмінофору та ПММА у легколетючому розчиннику. Для чого два приготовлені розчини люмінофору та ПММА у концентрації 10^{-3} М змішувались у необхідній пропорції. Потім 20 мкл аликвоти цього розчину переносилося на поверхню водної фази у ЛБ-вані площиною 300 см^2 . Після випаровування розчинника здійснювалося формування моношару стисканням плівки до поверхневого тиску 20 мН/м . Отримана плівка переносилася на поверхню електроду методом вертикального ліфту при переміщенні зразка з водної субфази до атмосфери, таким чином формувалася Z-орієнтована плівки. Відповідно вміст люмінофору у плівці складав 20 молярних % на один мономер ПММА. Після переносу кожного шару на підкладку-електрод витримувалась технологічна пауза у декілька хвилин, після чого продовжувалося нанесення наступного мономолекулярного шару плівки. Для попередження фотодеструкції плівок люмінофору (особливо рубрену) операції нанесення ЛБ-плівки та зберігання модифікованих електродів до моменту їх дослідження здійснювалося у темряві.

Результати та обговорення

У дослідженнях електрохімічних та електрохемілюмінесцентних властивостей ІТО електродів, вкритих плівками Ленгмюра-Блоджетт з молекулами люмінофора, використовувався метод циклічної вольтамперометрії зі швидкістю лінійної розгортки потенціалу 100 мВ/с . У дослідженнях використовувався ТПА, як добре відомий ефективний ЕХЛ сореагент, класична гомогенна реакція ЕХЛ з яким йде за схемою окислювального відновлення [4].

В роботі проводились дослідження електрохімічних та ЕХЛ-властивостей електродів, модифікованих плівками ПММА/рубрен. Плівки показали стабільні властивості та ЕХЛ-відгук, який чітко реєструвався. Незважаючи на вузькі межі доступних у воді електродних потенціалів, інкорпорований в плівку ПММА рубрен давав стабільний сигнали ЕХЛ.

На рис. 4 наведені типові циклічна вольтамперограма (струм) та сигнал ЕХЛ (фотострум) електроду площею 75 мм^2 , модифікованого 10 моношарами ПММА з молекулами рубрену при концентрації співреагенту 10 мМ , швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с . З рисунку видно добре узгодження відгуку ЕХЛ та струму електролізу.

Таким чином іммобілізація водонерозчинних електрохемілюмінофорів в матриці на поверхні електроду дозволяє легко збуджувати їхню ЕХЛ у контакті з водним середовищем у доступній ділянці потенціалів. Це є досить суттєвим досягненням в галузі водної ЕХЛ оскільки донині в якості люмінофорів у водних умовах (в тому числі і в іммобілізованому вигляді) переважно використовувався комплекс $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ та деякі його похідні [12, 16].

Для перевірки можливості аналітичного застосування розробленого комплексу ЕЛАН-3д було проведено дослідження ЕХЛ в ЛБ плівках з рубреном від концентрації співреагенту ТПА. На рис. 5 наведено залежність інтенсивності ЕХЛ в ЛБ плівці товщиною 10 шарів від концентрації ТПА у водному розчині. Отримані результати демонструють лінійний відгук ЕХЛ

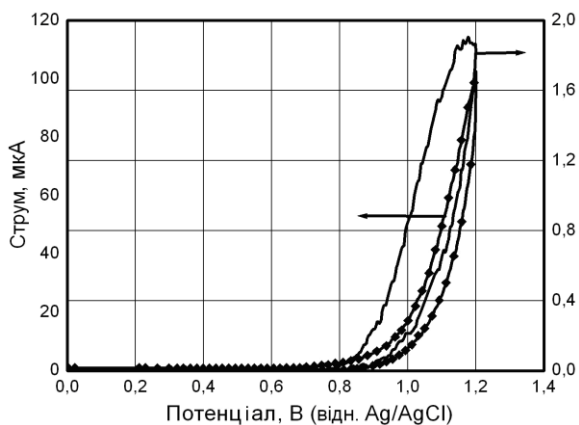


Рис. 4

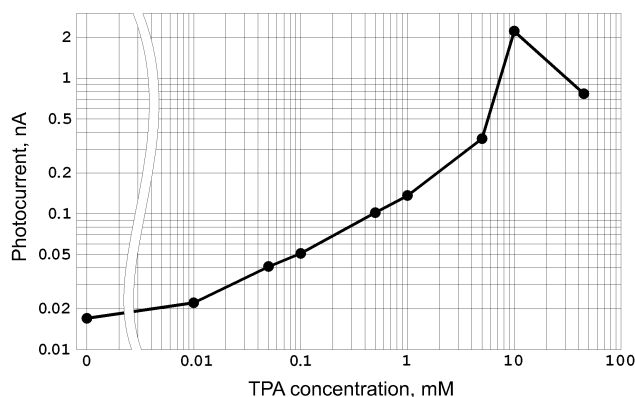


Рис. 5

в діапазоні концентрацій співреагенту $10^{-5} \div 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ з межою визначення $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (співвідношення сигнал/шум = 3). При цьому нелінійність характеристики для концентрацій ТПА більше $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ пов'язана зі збільшенням лужності розчину оскільки в досліді не використовувався буфер для підтримки величини рН на постійному рівні [17]. Не зважаючи на те, що визначення ТПА в якості аналіту на має значного практичного застосування, існує достатня кількість аналітично-значущих речовин, які є співреагентами для збудження ЕХЛ і вміст яких у розчинах може успішно аналізуватись за допомогою розробленого комплексу ЕЛАН-3d та електродів, модифікованих плавками Ленгмюра-Блоджетт з молекулами люмінофорів.

Висновки

Розроблений комплекс ЕЛАН-3D має технічні характеристики, що відповідають сучасному світовому рівню. Комплекс спрямовано переважно на дослідження нових електродних матеріалів, зокрема модифікованих різними молекулярними структурами плоских підкладок. Він надає можливість проводити розробку нових інноваційних методик аналізу та відповідного обладнання з залученням досягнень у областях новітніх матеріалів та нанотехнологій. Цей факт зумовлює перспективу використання комплексу як бази для розробки та випробувань різноманітних сенсорних пристроїв – пріоритетної задачі у області розробки сучасних аналітичних систем.

В якості прикладу можливостей розробленого устаткування було проведено дослідження електрохімічних та ЕХЛ властивостей оптично прозорих електродів з ІТО вкритих Ленгмюр-Блоджетівськими плівками з поліметилметакрилату, що містять молекули органічного люмінофору рубрену.

Робота виконана в рамках міжнародних проектів УНТЦ GE77 та 4180 (керівник д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).

Список літератури: 1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. Киев: Техніка, 1966.252 с. 2. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons, 2001.833р. 3. Рожицкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А. Электрохимическая люминесценция: монография. Харьков: ХТУРЭ, 2000. 320с. 4. Electrogenated chemiluminescence, ed by A.J. Bard. NY:Marcel Dekker, 2004. 532p. 5. K.A. Fährnich, M. Pravda, G.G. Guilbault, Recent applications of electrogenerated chemiluminescence in chemical analysis // Talanta.2001. p.531. 6. Miao W., Electrogenated chemiluminescence and its biorelated applications// Chem. Rev. 2008. v.108, pp 2506–2553. 7. Yang H., Leland J.K., Yost D., Massey R.J., Electrochemi-luminescence: a new diagnostic and research tool // Nature Biotechnology.1994.v.12.-pp.193-194. 8. Handbook of electrochemistry, ed. by Zoski C.G., Amsterdam: Elsevier, 2007.935p. 9. Yin X.-B., Dong S., Wang E., Analytical applications of the electrochemiluminescence of tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium and its derivatives //Trends Anal. Chem.-2004, v.23, pp.432-441. 10. Chiang M.T., Lu M.C., Whang C.W., A simple and low-cost electrochemiluminescence detector for capillary electrophoresis// Electrophoresis.-2003.v.24.pp.3033-3039. 11. Wei H, Wang E., Solid-state electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium // Trends in Anal. Chem.2008.v.27.pp.447-459. 12. Zholudov Yu., Snizhko D., Kukoba A., Bilash H., Rozhitskii M., Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode// Electrochimica Acta. 2008. v.54. pp.360-363. 13. PCI 1711/1731 User's manual // Datasheet. Advantech Co., Ltd., 1999. 60p. 14. Diamond electrochemistry, ed. by A. Fujishima, Y. Einaga, T.N. Rao, D.A. Tryk. NY:Elsevier, 2005. 586p. 15. Pharr C.M., Griffiths P.R., Step-Scan FT-IR spectroelectrochemical analysis of surface and solution species in the ferricyanide/ferrocyanide redox couple // Anal. Chem. 1997. v.69. pp.4665-4672. 16. Zholudov Yu.T., Rozhitskii M.M., Interlayer transfer and quenching of excitation energy in Langmuir-Blodgett films, deposited onto electrodes of electrochemiluminescent sensor// Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2007. №2. с. 28-34. 17. Leland K., Powell M.J., Electrogenated chemiluminescence: an oxidative-reduction type ECL reaction sequence using tripropyl amine // J. Electrochem. Soc. 1990. v.137.-pp.3127-3129.

Харьковский национальный университет
радиоэлектроники

Поступила в редколлегию 04.09.2009

