

Interferencinių medžiagų įtakos amperometriniam jutikliui matematinis modeliavimas

Liana Stonkienė¹, Feliksas Ivanauskas², Albertas Malinauskas³

¹ *Vilniaus universitetas, Matematikos ir informatikos institutas*

Akademijos g. 4, LT-08663 Vilnius

² *Vilniaus Universitetas, Matematikos ir informatikos fakultetas*

Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius

³ *Fizinių ir technologijos mokslų centras*

Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius

E. paštas: liana.stonkiene@mii.vu.lt, feliksas.ivanauskas@mif.vu.lt

E. paštas: albertas.malinauskas@chi.lt

Santrauka. Straipsnyje nagrinėjama trijų netiesinių reakcijos – difuzijos lygčių sistema. Ji aprašo pašalinių interferencinių (trukdančių) medžiagų įtaką amperometrinio jutiklio atsakui. Uždavinys sprendžiamas baigtinių skirtumų metodu.

Raktiniai žodžiai: reakcija-difuzija, matematinis modeliavimas, jutiklis.

Įvadas

Matematinis modelis aprašomas reakcijos – difuzijos lygtimis su netiesiniais nariais ir sprendžiamas baigtinių skirtumų metodu. Analizuojamos kokybinės diferencialinių lygčių sistemos sprendinio savybės. Tiriama jutiklio atsako priklausomybė nuo interferencinių medžiagų koncentracijos ir jų atsiradimo laiko bei cheminės reakcijos greičio. Uždavinys sprendžiamas su skirtingoms pradinėmis ir kraštinėmis sąlygomis.

1 Matematinis modelis

Amperometrinių (bio)jutiklių modeliavimas yra nagrinėjamas darbuose [1, 2, 4, 5]. Čia bus laikoma, kad modifikatoriaus sluoksnyje, esančiame ant jutiklio paviršiaus, vyksta difunduojančio iš tirpalo reagento (kuris kartu yra analitė) R redokso sąveika su sluoksnyje esančiais krūvio nešėjais (elektronais ar skylėmis) n : $R+n = P$. Krūvio nešėjai yra nuolat papildomi iš elektrodo, o jų sunaudojimo greitis sudaro amperometrinių atsaką. Be to, laikoma, kad tokia pat redokso sąveika vyksta ir su pašaline tirpale esančia medžiaga (interferencine medžiaga) C : $C+n = Q$. Pastarosios reakcijos pasekoje mažėja efektyvi krūvio nešėjų koncentracija modifikatoriaus sluoksnyje, ir tuo pačiu mažėja jutiklio atsakas į analitę R .

Šiame straipsnyje nagrinėjame interferuojančios medžiagos įtaką jutiklio atsakui. Cheminį procesą aprašo sistema:

$$\begin{cases} \frac{\partial R}{\partial t} = D \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - k_1 R n, \\ \frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - k_1 R n - k_2 C n, \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_2 C n, \quad x \in]0, d[, t > 0, \end{cases} \quad (1)$$

čia x ir t – erdvės ir laiko koordinatės atitinkamai, $R(x, t)$, $n(x, t)$, $C(x, t)$ – reagento, krūvio nešėjo (tik modifikatoriaus sluoksnyje) ir interferuojančios medžiagos koncentracija atitinkamai, d – modifikatoriaus sluoksnio storis, D , D_n , D_C – reagento, krūvio nešėjo ir interferuojančios medžiagos difuzijos koeficientai, k_1 , k_2 – cheminės reakcijos tarp krūvio nešėjo ir atitinkamai reagento ir interferento greičiai.

Pradinės ($t = 0$) ir kraštinės ($t > 0$) sąlygos dviem pirmosioms sistemos (1) lygtims:

$$\begin{aligned} R(0, x) &= \begin{cases} R_0, & x = d, \\ 0, & x \in [0, d[, \end{cases} & \frac{\partial R(t, 0)}{\partial x} &= 0, & R(t, d) &= R_0, \\ n(0, x) &= n_0, \quad x \in [0, d[, & n(t, 0) &= n_0, & \frac{\partial n(t, d)}{\partial x} &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Trečiajai sistemos (1) lygčiai naudojami trys pradinių ($t = 0$) ir kraštinių ($t > 0$) sąlygų atvejai:

$$C(0, x) = \begin{cases} C_0, & x = d, \\ 0, & x \in [0, d[, \end{cases} \quad \frac{\partial C(t, 0)}{\partial x} = 0, \quad C(t, d) = C_0, \quad (3)$$

$$C(0, x) = C_0, \quad x \in [0, d[, \quad \frac{\partial C(t, 0)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C(t, d)}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

$$C(0, x) = C_0, \quad x \in [0, d[, \quad \frac{\partial C(t, 0)}{\partial x} = 0, \quad \begin{cases} C(t, d) = C_0, & 0 < t \leq \alpha T, \\ \frac{\partial C(t, d)}{\partial x} = 0, & t > \alpha T, \end{cases} \quad (5)$$

čia $T = 0,6$ s – tyrimo trukmė, $0 < \alpha \leq 1$. (1) diferencialinio uždavinio sprendinys egzistuoja, yra vienintelis ir pakankamai glodus, nes sistemos sprendiniui galioja apriorinis tvėrmės dėsnis dėl koeficientų D , D_n , D_C , k_1 , k_2 teigiamumo. Jutiklio atsakas yra elektros srovės stipris, kuris laiko momentu t užrašomas:

$$i(t) = -n_e F D_n \frac{\partial n(0, t)}{\partial x}, \quad (6)$$

čia $n_e = 1$ yra elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius, F – Faradėjaus konstanta, $F = 96485$ C/mol, x – erdvinė koordinatė, statmena elektrodo paviršiui kryptimi.

2 Skaitinis sprendimo metodas

Matematinis modelis sprendžiamas baigtinių skirtumų metodu. Pasirinkus erdvės ir laiko koordinatinių diskretizavimo žingsnius h ir τ , sudaromas diskretusis tinklas

$\omega_h \times \omega_\tau$ [1, 3]:

$$\begin{aligned}\omega_h &= \{x_i: x_i = ih, i = 0, 1, \dots, N, hN = d\}, \\ \omega_\tau &= \{t_j: t_j = j\tau, j = 0, 1, \dots, M, \tau M = T\}.\end{aligned}$$

Diferencialinių lygčių sistema (1) kiekviename tinklo linių susikirtimo taške (x_i, t_j) keičiama skirtuminėmis lygtimis:

$$\begin{aligned}\frac{R_i^{j+1} - R_i^j}{\tau} &= D \frac{R_{i+1}^j - 2R_i^j + R_{i-1}^j}{h^2} - k_1 R_i^j n_i^j, \\ \frac{n_i^{j+1} - n_i^j}{\tau} &= D_n \frac{n_{i+1}^j - 2n_i^j + n_{i-1}^j}{h^2} - k_1 R_i^j n_i^j - k_2 C_i^j n_i^j, \\ \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\tau} &= D_C \frac{C_{i+1}^j - 2C_i^j + C_{i-1}^j}{h^2} - k_2 C_i^j n_i^j, \\ i &= 1, \dots, N-1, \quad j = 0, \dots, M-1.\end{aligned}$$

Pradinės ir kraštinės sąlygos (2) aproksimuojamos taip:

$$\begin{aligned}R_i^0 &= 0, \quad i = 0, \dots, N-1, \\ R_N^0 &= R_0, \quad R_0^j = R_1^j, \quad R_N^j = R_0, \quad j = 1, \dots, M, \\ n_i^0 &= n_0, \quad i = 0, \dots, N, \quad n_0^j = n_0, \quad n_{N-1}^j = n_N^j, \quad j = 1, \dots, M.\end{aligned}$$

Pradinės ir kraštinės sąlygos (3)-(5) aproksimuojamos taip:

$$\begin{aligned}C_i^0 &= 0, \quad i = 0, \dots, N-1, \\ C_N^0 &= C_0, \quad C_0^j = C_1^j, \quad C_N^j = C_0, \quad j = 1, \dots, M, \\ C_i^0 &= C_0, \quad i = 0, \dots, N, \quad C_0^j = C_1^j, \quad C_{N-1}^j = C_N^j, \quad j = 1, \dots, M, \\ C_i^0 &= C_0, \quad i = 0, \dots, N, \quad C_0^j = C_1^j, \quad j = 1, \dots, M, \\ \begin{cases} C_N^j &= C_0, \quad j = 1, \dots, \alpha M, \\ C_{N-1}^j &= C_N^j, \quad j = \alpha M + 1, \dots, M. \end{cases}\end{aligned}$$

Išreikštinės schemos stabilumas garantuojamas parinkus žingsnius susietus nelygybe:

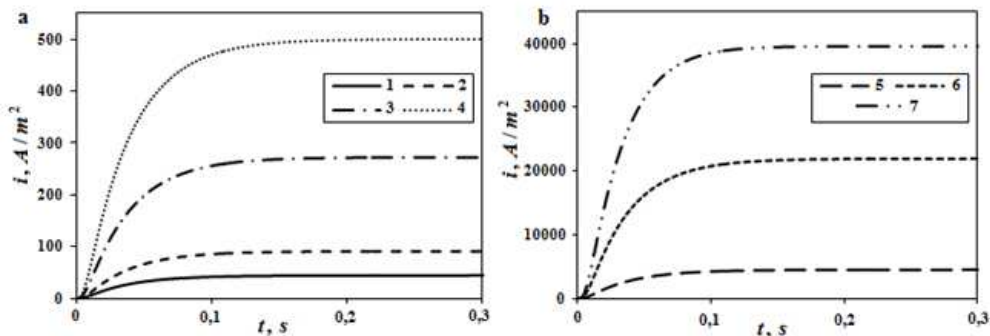
$$\tau \leq \min \left\{ \frac{h^2}{2D}, \frac{h^2}{2D_n}, \frac{h^2}{2D_C} \right\}.$$

Jutiklio srovės stipris (6) aproksimuojamas taip:

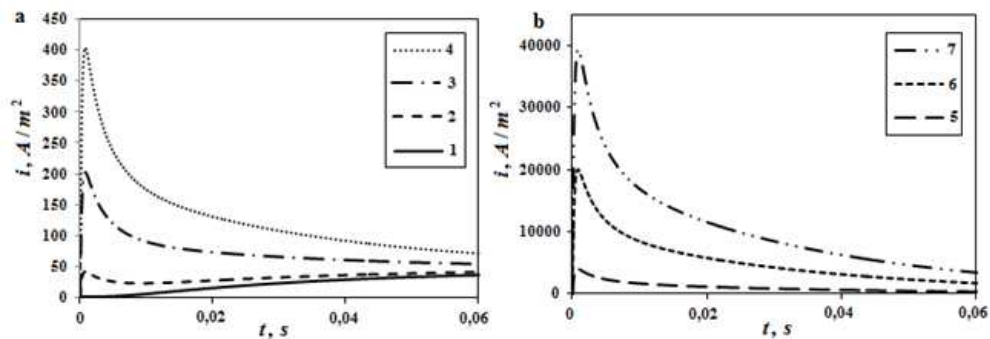
$$i_j = -n_e F D_n \frac{n_1^j - n_0^j}{h}, \quad j = 0, \dots, M.$$

3 Rezultatai

Skaičiavimuose buvo naudojamos šios parametrų reikšmės [4]: $d = 10^{-5}$ m, $h = 2 \cdot 10^{-6}$ m, $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ s, $D = D_n = D_C = 10^{-9}$ m² s⁻¹, $n_0 = 4 \cdot 10^3$ mol m⁻³, $k_1 = k_2 = 1$ m³ mol⁻¹ s⁻¹.



1 pav. Srovės stiprio $i(t)$ priklausomybė nuo laiko t su skirtingomis interferento koncentracijomis $C_0 = 0$ (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 100 (5), 500 (6), 1000 (7) $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, kai $R_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Pradinio laiko momentu interferento nėra, vėliau jis patenka visą tyrimo laiką (uždavinio sprendinys su sąlygomis (2), (3)).



2 pav. Srovės stiprio $i(t)$ priklausomybė nuo laiko t su skirtingomis pradinėmis interferento koncentracijomis $C_0 = 0$ (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 100 (5), 500 (6), 1000 (7) $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, kai $R_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Interferentas patenka tik pradinio laiko momentu (uždavinio sprendinys su sąlygomis (2), (4)).

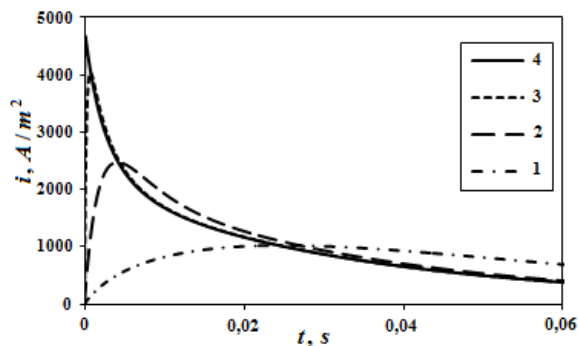
4 Išvados

Naudojant [4] darbe pasiūlytas parametru reikšmes nagrinėjamam modeliui, nustatyta interferencinių medžiagų įtaka jutiklio atsakui.

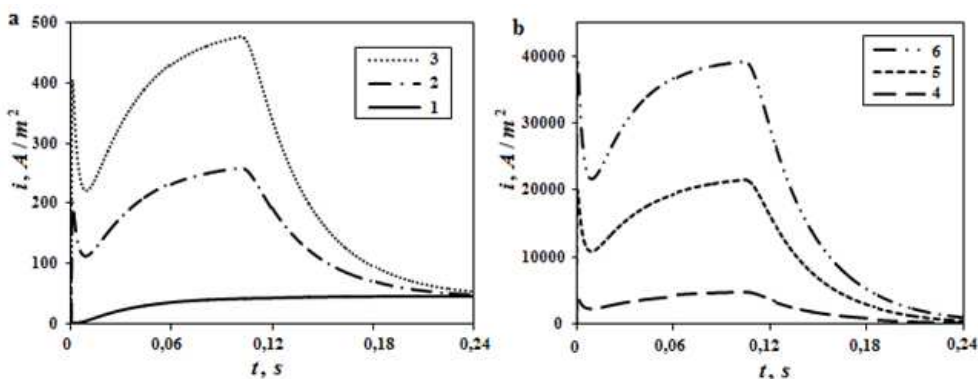
Kai pradinio laiko momentu interferento nėra, o vėliau jis patenka visą tyrimo laiką (1 pav.), nusistovėjusi srovė yra lygi maksimaliai srovei. Esant didesnei interferento koncentracijai, nusistovi didesnė srovė. Su mažesne interferento koncentracija C_0 , srovė nusistovi greičiau.

Kai interferentas patenka tik pradinio laiko momentu (2a, b pav., 3 pav.), tyrimo pradžioje iššaukiama maksimali srovė vėliau nusistovi. Bet kokia pradinė interferento koncentracija beveik neįtakoja nusistovėjusios srovės dydžio, ir ji beveik sutampa su srove, kai $C_0 = 0$. Kuo didesnis reakcijos greitis k_2 , tuo tyrimo pradžioje iššaukiama didesnė maksimali srovė.

Interferentui patenkant pradinio laiko momentu ir dar $1/6$ tyrimo laiko (4a, b pav.), įtekėjus didesniai C_0 , tyrimo pradžioje iššaukiama didesnė srovė trumpam sumažė-



3 pav. Srovės stiprio $i(t)$ priklausomybė nuo laiko t su skirtingomis cheminės reakcijos greičio konstantomis $k_2 = 10^{-2}$ (1), 10^{-1} (2), 10^0 (3), 10^1 (4) $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, kai $R_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Interferentas patenka tik pradiniu laiko momentu (uždavinio sprendinys su sąlygomis (2), (4)).



4 pav. Srovės stiprio $i(t)$ priklausomybė nuo laiko t su skirtingomis interferento koncentracijomis $C_0 = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 100 (4), 500 (5), 1000 (6) $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, kai $R_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Interferentas patenka pradiniu laiko momentu ir dar $1/6$ tyrimo laiko (uždavinio sprendinys su sąlygomis (2), (5), $\alpha = 1/6$).

ja ir netrukus pasiekia maksimalų dydį. Tik nutraukus interferento tiekimą, srovė pradeda mažėti ir nusistovi. Bet kokia interferento koncentracija beveik neįtakoja nusistovėjusios srovės dydžio ir ji beveik sutampa su srove, kai $C_0 = 0$.

Literatūra

- [1] R. Baronas, F. Ivanauskas and J. Kulys. *Mathematical Modeling of Biosensors*. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, vol. 9. Springer, 2010.
- [2] D.G. Buerk. *Biosensors: Theory and Applications*. CRC Press, 1995.
- [3] B. Kvedaras ir M. Sapagovas. *Skaičiavimo metodai*. Mintis, Vilnius, 1974.
- [4] M. Puida, A. Malinauskas and F. Ivanauskas. Modeling of electrocatalysis at conducting polymer modified electrodes: nonlinear current-concentration profiles. *J. Math. Chem.*, **49**:1151–1162, 2011.

- [5] S.L. Snyder, K.B. McAuley, P.J. McLellan and et al. Modeling the thermal stability of enzyme-based in vitro diagnostics biosensors. *Sens. Act. B Chem.*, **156**:621–630, 2011.

SUMMARY

Mathematical modeling of the influence of interfering species on the performance of an amperometric sensor

L. Stonkienė, F. Ivanauskas, A. Malinauskas

This paper presents a one-dimensional-in-space mathematical model of the amperometric sensors influenced by the presence of interfering species. The model is based on diffusion equations. Various effects regarding amperometric bias, caused by the presence of interfering species, have been analyzed.

Keywords: reaction-diffusion, mathematical modeling, sensor.