

В. Г. Петрук¹
 С. М. Кватернюк¹
 Д. Р. Латуша¹
 М. П. Максименко¹
 С. В. Гавадза¹

СЕЛЕКТИВНІ БІОСЕНСОРИ НА ОСНОВІ ГРАФЕНУ В ЕКОЛОГІЧНОМУ МОНІТОРИНГУ

¹Вінницький національний технічний університет

Проведено комплексний аналіз фізико-хімічних властивостей різних форм графену (CVD-графен, GO, rGO, LIG), механізмів трансдукції та стратегій функціоналізації поверхні (зокрема, за допомогою ДНК-аптамерів). Застосовано методи математичного моделювання для аналізу роботи GFET-біосенсора. Розрахунки базуються на рівнянні Дірака для безмасових ферміонів, дрейфово-дифузійній моделі провідності, ізотермі Хілла-Ленгмюра та враховують вплив квантової ємності графену. Систематизовано аналітичні характеристики графенових сенсорів для виявлення важких металів, пестицидів та патогенів. Розроблена математична модель GFET дозволила кількісно оцінити вплив екранування Дебая на чутливість пристрою в рідких середовищах. Встановлено, що для уникнення втрати сигналу довжина рецепторного шару (аптамера) повинна становити 2...3 нм, а іонна сила розчину не має перевищувати 10 мМ. Визначено оптимальне вікно стабільності сенсора (рН 6,0...6,2), що запобігає денатурації аптамера та гідролізу іонів металу. Моделювання підтвердило можливість досягнення межі виявлення (LOD) на рівні 0,1 нМ, а розрахований коефіцієнт селективності доводить високу специфічність сенсора до іонів свинцю навіть у присутності фонових електролітів. Обґрунтовано перспективність використання графенових біосенсорів як альтернативи традиційним аналітичним методам. Показано, що інтеграція масивів GFET з технологіями Інтернету речей (IoT) та алгоритмами штучного інтелекту (нейронні мережі, глибоке навчання) дозволяє створити високоефективні системи для безперервного екологічного моніторингу якості водних ресурсів та атмосферного повітря в режимі реального часу.

Ключові слова: графен, селективний біосенсор, екологічний моніторинг, важкі метали, математичне моделювання

Вступ

Еволюція промислового виробництва, інтенсифікація аграрного сектору та стрімка урбанізація у XXI столітті призвели до безпрецедентного антропогенного навантаження на глобальні екосистеми. Забруднення водних ресурсів, ґрунтів та атмосфери важкими металами, пестицидами, патогенними мікроорганізмами та токсичними газами становить критичну загрозу не лише для біорізноманіття, але й для здоров'я людини, спричиняючи ріст хронічних та нейродегенеративних захворювань. Традиційні аналітичні методи, такі як високоефективна рідинна хроматографія, мас-спектрометрія або атомно-абсорбційна спектроскопія, хоча і забезпечують високу точність, характеризуються значними обмеженнями: високою вартістю, необхідністю тривалої пробопідготовки, залученням кваліфікованого персоналу та неможливістю проведення аналізу в режимі реального часу безпосередньо на місці події. У цьому контексті біосенсори на основі графену пропонують революційну альтернативу, поєднуючи високу селективність біологічних молекул з унікальними фізико-хімічними властивостями наноматеріалів [1]—[4].

Графен, як двовимірна алотропна модифікація вуглецю, має екстремально велику питому площу поверхні, що дозволяє кожному атому безпосередньо контактувати з аналітом. Його виняткова електропровідність та рухливість носіїв заряду створюють передумови для детекції навіть поодиноких молекул забруднювачів, забезпечуючи межі виявлення на рівні фемтомолярних концентрацій.

Метою роботи є аналіз технологій графенових біосенсорів, розробка та дослідження математичної моделі графенового польового транзистора (GFET) на прикладі моніторингу свинцю у воді.

Постановка задачі

У роботі поставлено такі завдання:

- проаналізувати фізико-хімічні властивості різних форм графену та їх вплив на аналітичні характеристики сенсорів.
- розглянути механізми функціонування основних типів графенових біосенсорів.
- охарактеризувати стратегії функціоналізації поверхні графену для забезпечення високої селективності та стабільності пристроїв.
- узагальнити практичні результати застосування сенсорів для екологічного моніторингу на прикладі якості води та атмосферного повітря.
- розробити та проаналізувати математичну модель графенового біосенсора на основі польового транзистора, на прикладі екологічного моніторингу сполук свинцю у воді.
- проаналізувати інтеграцію біосенсорів з технологіями IoT та штучним інтелектом.

Аналіз останніх досягнень та публікацій

Термін «графен» охоплює широку родину вуглецевих наноматеріалів, кожен з яких має унікальну електронну структуру, хімічну реактивність та морфологію. Вибір конкретної форми — від ідеального моношару до квантових точок чи пористої 3D-структури — є визначальним фактором, що диктує механізм трансдукції сигналу та аналітичні характеристики пристрою.

Чистий графен, отриманий методом хімічного осадження з парової фази (CVD), є моношаром атомів вуглецю з sp^2 -гібридизацією. Його ключовою особливістю є унікальна зонна структура, де валентна зона та зона провідності дотикаються в точках Дірака, формуючи напівметал з нульовою забороненою зоною [5]. Висока рухливість носіїв заряду та низький рівень електричного шуму роблять CVD-графен еталонним матеріалом для польових транзисторів. Оскільки кожен атом знаходиться на поверхні, найменші зміни локального електричного поля під час адсорбції аналіту викликають значні зміни провідності.

Оксид графену (GO) є продуктом окислювальної ексфоліації графіту, зазвичай за методом Хаммера, і характеризується наявністю великої кількості кисневмісних груп: епоксидних, гідроксильних на базальній площині та карбоксильних на краях. Завдяки цим групам GO стає сильним діелектриком, проте вони надають йому чудову гідрофільність та здатність до ковалентної іммобілізації біорецепторів [3].

Відновлений оксид графену (rGO) отримують шляхом термічного, хімічного або електрохімічного відновлення GO, що призводить до часткового відновлення π -кон'югованої системи та електропровідності. rGO є компромісним матеріалом, що поєднує достатню провідність для електрохімічних застосувань з наявністю активних центрів (крайових дефектів), які прискорюють кінетику перенесення електронів [6].

Лазерно-індукований графен (LIG) є тривимірною пористою графеновою піною, що утворюється шляхом прямого лазерного скрайбування полімерних прекурсорів на повітрі. Цей процес є одностадійним і не вимагає масок чи токсичних реагентів. Унікальна 3D-структура LIG забезпечує розвинену питому площу поверхні, що полегшує дифузію газів та електролітів. Гнучкість та механічна міцність LIG дозволяють інтегрувати такі сенсори у носимі пристрої для моніторингу в реальному часі [7].

Таблиця 1

Порівняльна характеристика форм графену для екологічної сенсорики

Форма графену	Метод отримання	Ключова перевага	Основне застосування
CVD-графен	Хімічне осадження	Висока рухливість носіїв, низький шум	GFET-сенсори (ДНК, білки)
GO	Метод Хаммера	Гідрофільність, легка функціоналізація	Оптичні сенсори, імуносенсори
rGO	Відновлення GO	Електрокаталітична активність	Електрохімічна вольтамперометрія
GQDs	Гідротермальний синтез	Яскрава фотолюмінесценція	Флуоресцентні зонди, імейджинг
LIG	Лазерне скрайбування	3D-пористість, дешевизна	Газові сенсори, носимі пристрої

Ефективність біосенсора визначається здатністю трансдуктора перетворювати подію біохімічного розпізнавання у вимірюваний електричний або оптичний сигнал. Графен виступає як універсальний матеріал для різних типів трансдукції.

Електрохімічні методи посідають домінуючу позицію у створенні портативних пристроїв для екологічного моніторингу. У цих системах графен виконує роль електродного матеріалу, що сприяє інтенсифікації перенесення електронів між аналітом та поверхнею електроду. Механізм дії базується на зміні електричних параметрів (струму, потенціалу або імпедансу) на межі поділу електрод-електроліт під час окисно-відновних реакцій. Використання нанокompatитів графену з металевими наночастинками (Au, Pt, Bi) створює синергетичний ефект, знижуючи перенапругу реакцій та підвищуючи чутливість до важких металів та пестицидів. Електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIS) дозволяє реєструвати зміни опору переносу заряду у разі зв'язування молекул забруднювача, що забезпечує безмітковий аналіз [3].

Польові транзистори на основі графену (GFET) вважаються однією з найперспективніших платформ завдяки надзвичайно високій чутливості до змін поверхневого потенціалу. У типовій конфігурації моношар графену слугує провідним каналом між електродами витоку та стоку. Адсорбція заряджених молекул аналіту на поверхні каналу діє як «хімічний затвор», змінюючи концентрацію носіїв заряду. Оскільки графен є двовимірним матеріалом товщиною в один атом, електричне поле від адсорбованих частинок проникає безпосередньо в об'єм провідника. Це призводить до зсуву точки Дірака на вольт-амперній характеристиці, що є основним аналітичним сигналом. Чутливість GFET досягає фемтомолярних рівнів, проте в рідких середовищах вона обмежена екрануванням Дебая, що вимагає використання коротких рецепторних молекул, таких як аптамери [8].

Оптичні сенсори на основі графену використовують його взаємодію зі світлом та унікальні електронні властивості. У разі використання поверхневого плазмонного резонансу (SPR) нанесення шару графену на металеву плівку покращує характеристики сенсора за рахунок збільшення площі для іммобілізації та посилення еванесцентного поля. У випадку поверхнево-підсиленого раманівського розсіювання (SERS) графен забезпечує хімічне посилення сигналу за рахунок перенесення заряду між рівнем Фермі графену та молекулярними орбіталями аналіту, що дозволяє отримувати «відбитки пальців» органічних забруднювачів [3], [8].

Незважаючи на високу чутливість, чистий графен позбавлений внутрішньої селективності. Трансформація графенового перетворювача у специфічний біосенсор вимагає контрольованої модифікації його поверхні біорозпізнавальними елементами [6].

Ковалентна модифікація передбачає створення міцних хімічних зв'язків, зазвичай через карбоксильні групи GO з використанням EDC/NHS-зшивання. Це забезпечує стабільність, але може призводити до порушення sp^2 -структури графену та зниження його провідності. Нековалентна модифікація використовує лінкерні молекули, такі як похідні пірену (наприклад, PBASE), які приєднуються до графену через π - π стекинг. Це дозволяє зберегти унікальні електронні властивості графену, забезпечуючи при цьому надійну фіксацію антитіл або аптамерів [9].

Антитіла залишаються стандартом для забезпечення високої специфічності, працюючи за принципом «ключ-замок» [10]. Проте їхня схильність до денатурації у разі змін pH та температури обмежує термін придатності сенсорів. ДНК-аптамери — синтетичні олігонуклеотиди — набувають все більшого поширення в екологічному моніторингу завдяки високій стабільності, можливості оборотної денатурації та малому розміру, що критично для GFET-сенсорів. Ферменти, активність яких інгібується токсикантами, використовуються для детекції пестицидів, де зміна каталітичного струму прямо корелює з концентрацією забруднювача. Окремим перспективним напрямком є використання молекулярно-імпринтованих полімерів (MIP) — синтетичних аналогів антитіл, які є винятково стабільними в агресивних стічних водах [11], [12].

До того ж, використання графену у мікроелектроніці, у контексті циркулярної економіки зменшує викиди токсичних речовин у разі утилізації електронних відходів та сприяє можливості вторинного використання сировини отриманої з цих відходів [13].

Графенові біосенсори демонструють ефективність у виявленні ультранизьких концентрацій токсикантів у воді, повітрі та ґрунті, часто перевершуючи можливості стаціонарних лабораторних приладів за швидкістю та портативністю.

Проаналізуємо основні сфери застосування біосенсорів на основі графену в екологічному моніторингу:

– *Моніторинг важких металів у водних ресурсах:*

Забруднення свинцем, ртуттю та кадмієм є критичною проблемою через їхню нейротоксичність та здатність до біоаккумуляції.

Свинець (Pb^{2+}) — Інтеграція GFET з ДНК-аптамерами (ТВА) дозволила досягти межі виявлення свинцю 61 фМ, що значно нижче нормативів ВООЗ (72 нМ). Використання нанокompatитів

Bi/AuNPs/rGO забезпечує одночасне визначення свинцю та кадмію методом анодної інверсійної вольтамперометрії з високою точністю в реальних зразках річкової води [9].

Ртуть (Hg^{2+}) — Селективність базується на специфічному зв'язуванні іонів ртуті між залишками тиміну в ДНК-зондах. Використання GFET, модифікованих Т-збагаченими аптамерами, дозволяє детектувати ртуть на рівні пікомоль [9].

Кадмій та арсен — Сенсори на основі LIG, модифіковані вісмутом та Nafion, показали межу виявлення кадмію 0,25 мкг/л у ґрунтових водах [9].

– *Детекція пестицидів та патогенів:*

Для виявлення фосфорорганічних пестицидів (наприклад, хлорпірифосу) використовуються біосенсори на основі інгібування ферменту ацетилхолінестерази. GFET-сенсори з іммобілізованою AChE продемонстрували рекордну чутливість з LOD 1,8 фМ. Гібридні сенсори на основі графену та Mxene здатні детектувати гербіцид атразин у проточному режимі з часом відгуку менше 1 с. Для детекції патогенів, таких як *E. coli* або сальмонела, використовуються «графаги» — поєднання графену з бактеріофагами, що забезпечують специфічне розпізнавання бактерій на рівні 1 КУО/мл [14].

– *Газовий моніторинг атмосферного повітря:*

Графенові хемірезистивні сенсори здатні працювати за кімнатної температури, виявляючи токсичні гази NO_2 , NH_3 та леткі органічні сполуки. Механізм базується на прямому перенесенні заряду: NO_2 діє як акцептор електронів, а NH_3 — як донор. Використання гібридних структур ZnO/графен дозволяє виявляти етанол на рівні 100 ppb. Для підвищення селективності у вологому повітрі застосовують покриття з полімерів внутрішньої мікропористості (PIM), які діють як молекулярні сита [15].

Таблиця 2

Порівняння аналітичних характеристик графенових сенсорів для екологічного моніторингу

Аналіт	Тип перетворювача	Рецептор	LOD	Середовище
Свинець	GFET	Аптамер TBA	61 фМ	Питна вода
Ртуть	Електрохімічний	T-rich ДНК	0,16 фМ	Річкова вода
Хлорпірифос	GFET	Фермент AChE	1,8 фМ	Стічні води
Діоксид азоту	Хемірезистор	Чистий графен	0,7 ppb	Атмосфера
<i>E. coli</i>	Електрохімічний	Графаги	1 КУО/мл	Вода/продукти

Математична модель графенового польового транзистора на прикладі вимірювання концентрації іонів свинцю у водному середовищі

Для глибокого розуміння роботи біосенсорів на основі графенових польових транзисторів необхідний аналіз електронної структури графену. Графен є напівметалом з нульовою забороненою зоною, де енергетична дисперсія поблизу точок Дірака є лінійною. Поведінка носіїв заряду описується рівнянням Дірака для безмасових ферміонів [16]

$$E = \pm \hbar v_F |k|, \quad (1)$$

де \hbar — зведена стала Планка; $v_F \approx 10^6$ м/с — швидкість Фермі; k — хвильовий вектор.

Ключовим параметром є низька щільність станів (DOS) поблизу точки електронейтральності, завдяки чому рівень Фермі E_F є надзвичайно чутливим до мінімальних змін поверхневого заряду, викликаних адсорбцією аналіту.

Струм сток–витік (I_{ds}) у графеновому каналі описується моделлю дрейфу-дифузії, яка враховує амбіполярний характер провідності та наявність залишкових носіїв заряду, що виникають через неоднорідності підкладки [17]

$$I_{ds} = \frac{W}{L} q \mu V_{ds} \sqrt{n_{ind}^2 + n_0^2}, \quad (2)$$

де W — ширина графенового каналу; L — довжина графенового каналу; q — елементарний заряд електрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); μ — рухливість носіїв заряду (електрони або дірки); V_{ds} — напруга сток-витік; n_{ind} — індукована концентрація носіїв заряду; n_0 — залишкова концентрація носіїв заряду.

Концентрація вільних носіїв заряду у графені мінімальна у разі напруги в точці Дірака (точка електронейтральності). Проте, через теплові збурення, дефекти підкладки та неоднорідності у

графені завжди залишаються «електронно-діркові калюжі» (puddles) та певна концентрація залишкових носіїв заряду n_0 [10].

Концентрація носіїв заряду, індукована затвором, визначається за формулою [10]

$$n_{ind} = \frac{C_T |V_g - V_{Dirac}|}{q}, \quad (3)$$

де C_T — загальна ємність системи; V_g — напруга; прикладена безпосередньо до затвора; V_{Dirac} — напруга в точці Дірака.

Зсув напруги Дірака ΔV_{Dirac} є основним аналітичним сигналом, що прямо корелює з кількістю адсорбованих молекул.

Загальна ємність системи C_T на межі розділу «графен–електроліт» моделюється як послідовне з'єднання ємності подвійного електричного шару C_{EDL} , ємності шару біорецепторів C_p та квантової ємності графену C_Q [18]

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{EDL} + C_p} + \frac{1}{C_Q}, \quad (4)$$

де C_T — загальна ємність системи; C_{EDL} — ємність подвійного електричного шару; C_p — ємність шару біорецепторів; C_Q — квантова ємності графену.

При цьому квантова ємність графену визначається таким чином [18]:

$$C_Q = q^2 \frac{dn}{dE_F}, \quad (5)$$

де $\frac{dn}{dE_F}$ — густина станів (DOS) на рівні Фермі E_F .

Квантова ємність C_Q відображає термодинамічну зміну густини носіїв зі зміною хімічного потенціалу і стає мінімальною в точці Дірака. Нехтування C_Q у моделях призводить до значної переоцінки чутливості сенсора.

Сайт зв'язування (binding site) — це дискретна, просторово обмежена ділянка на поверхні або в структурі біорозпізнавального елемента (рецептора), яка має специфічну конфігурацію та хімічну спорідненість до молекули-аналіту, що дозволяє формувати стабільний комплекс через нековалентні взаємодії. Сайт має унікальний набір функціональних груп (амінокислотних залишків, нуклеотидів тощо), розташованих таким чином, щоб забезпечити «молекулярне розпізнавання» лише конкретного цільового аналіту. Кожен сайт звичайно розрахований на зв'язування однієї молекули або іона аналіту. Відношення кількості сайтів до кількості молекул рецептора визначає валентність біосенсорного шару. Взаємодія в межах сайту характеризується константою дисоціації K_d . Що нижче значення K_d , то вища спорідненість сайту до аналіту. В моделях адсорбції на поверхні сенсора сайти розглядаються як точки на площині з певною поверхневою густиною. Взаємодія між аналітом та рецепторним шаром описується ізотермою Хілла–Ленгмюра, яка пов'язує концентрацію аналіту C з часткою зайнятих сайтів θ [19]

$$\theta = \frac{C^n}{K_d^n + C^n}, \quad (6)$$

де K_d — рівноважна константа дисоціації; n — коефіцієнт Хілла.

Для GFET аналітичний сигнал, тобто відповідний зсув напруги Дірака [19]

$$\Delta V_{Dirac} = \frac{z_{eff} q N_S \theta}{C_T}, \quad (7)$$

де z_{eff} — ефективний заряд комплексу; N_S — поверхнева щільність рецепторів; θ — частка зайнятих сайтів; C_T — загальна ємність системи.

Вольтамперна характеристика (рис. 1) графенового польового транзистора, як біосенсора іонів свинцю розрахована для таких параметрів: $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; $W = 10$ мкм; $L = 10$ мкм; $\mu = 1500 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$; $V_{ds} = 0,1$ В; $C_{EDL} = 5 \cdot 10^{-2}$ Ф/м²; $C_Q = 2 \cdot 10^{-2}$ Ф/м²; $C_p = 1 \cdot 10^{-2}$ Ф/м²;

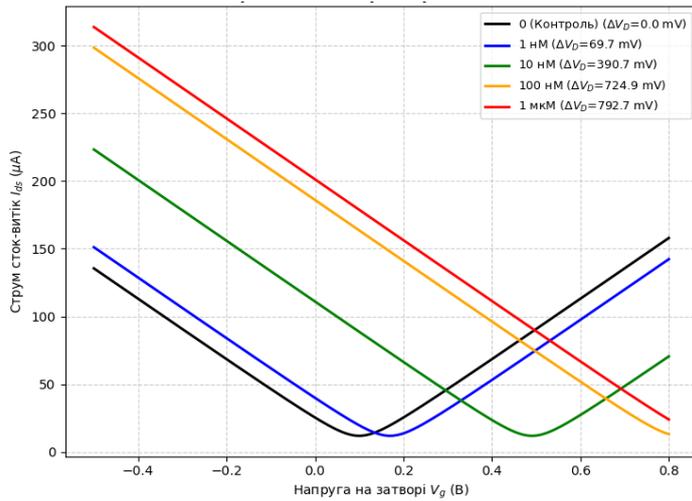


Рис. 1. Вольтамперна характеристика графенового польового транзистора як біосенсора іонів свинцю

ною екранування Дебая λ_D [18]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A q^2 I}}, \quad (8)$$

де ϵ_0 — електрична стала ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); ϵ_r — відносна діелектрична проникність розчинника; k_B — стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T — абсолютна температура в Кельвінах К; N_A — стала

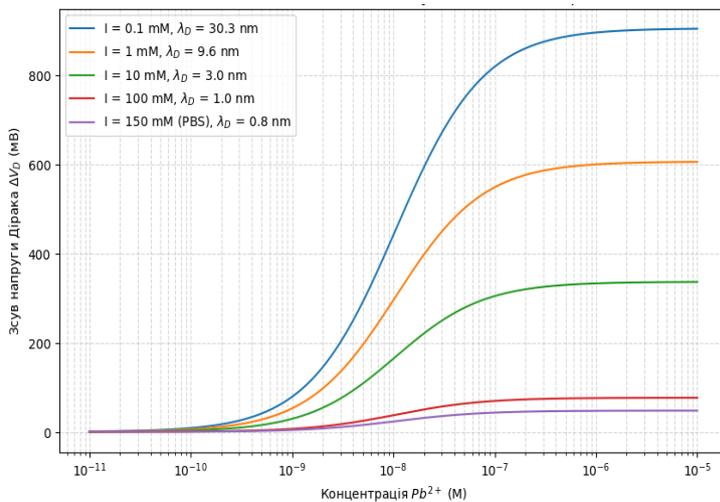


Рис. 2. Вплив іонної сили на відгук біосенсора під час вимірювання концентрації свинцю у водному середовищі

клад, довгого аптамеру довжиною 6 нм) перевищує λ_D , подія зв'язування відбувається поза зоною чутливості, і сигнал екранується на $> 99\%$. Це зумовлює необхідність використання коротких аптамерних послідовностей (2...3 нм) або попереднього розведення проб деіонізованою водою.

Одним з найскладніших викликів є забезпечення селективності у присутності фонових електролітів, концентрація яких може у $10^5 \dots 10^6$ разів перевищувати рівень цільового токсиканту.

Досліджено вплив на вимірювання концентрації Pb^{2+} наявності у водному середовищі іонів Mg^{2+} (рис. 3).

Для кількісної оцінки здатності розрізняти іони використовується потенціометричний коефіцієнт селективності біосенсора K_{sel} , який визначається відношенням констант дисоціації [21]

$$N_S = 5 \cdot 10^{16} \text{ 1/м}^2; K_d = 10,5 \cdot 10^{-9}; z_{eff} = 1,5; n = 1; n_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ 1/м}^2; V_{Dirac} = 0,1 \text{ В.}$$

Кінетичне моделювання показує, що час досягнення рівноваги критично залежить від концентрації. За ультранизких концентрацій (~ 1 нМ) час відгуку може перевищувати 10 хвилин, що необхідно враховувати під час розробки протоколів експрес-аналізу.

У рідинних середовищах чутливість польових транзисторів фундаментально обмежена екрануванням заряду протіонами електроліту. Електричне поле від зарядженої молекули аналізу експоненційно затухає з відстанню від поверхні графену. Ефективна дистанція, на якій сенсор «бачить» заряд, визначається довжи-

Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); I — іонна сила розчину.

Іонна сила розчину I розраховується за формулою [20]

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (9)$$

де c_i — концентрація іонів; z_i — валентність (зарядове число) іона (для Mg^{2+} це +2).

Розраховані характеристики впливу іонної сили на відгук біосенсора під час вимірювання концентрації свинцю у водному середовищі проілюстровані на рис. 2.

За високої іонної сили, характерної для морської води або нерозбавлених стічних вод (~ 150 мМ), λ_D становить менше 1 нм.

Якщо розмір рецепторного шару (наприклад, довгого аптамеру довжиною 6 нм) перевищує λ_D , подія зв'язування відбувається поза зоною чутливості, і сигнал екранується на $> 99\%$. Це зумовлює необхідність використання коротких аптамерних послідовностей (2...3 нм) або попереднього розведення проб деіонізованою водою.

$$K_{sel Pb, Mg} = \frac{K_{d, Pb}}{K_{d, Mg}}, \quad (10)$$

де $K_{d, Pb}$ — константа дисоціації свинцю; $K_{d, Mg}$ — константа дисоціації магнію.

Для аптамера ТВА розрахований коефіцієнт селективності $1,05 \cdot 10^{-5}$ свідчить про те, що біосенсор у 95238 разів чутливіший до свинцю ніж до магнію. Це значення забезпечує надійну роботу пристрою в умовах помірної жорсткості води.

Робоче вікно стабільності сенсора на важкі метали обмежене двома факторами:

1. Нижня межа ($pH \approx 5,0$) — протонування азотистих основ ДНК призводить до руйнування структури G-квадруплекса та втрати афінності до свинцю.

2. Верхня межа ($pH \approx 6,8$) — початок ступінчастого гідролізу іонів металів та випадання нерозчинного гідроксиду, що призводить до хибно-негативних результатів. Оптимальним діапазоном для проведення вимірювань визначено pH 6,0...6,2, що вимагає використання відповідних буферних систем (наприклад, MES або низькоконцентрований HEPES).

Розраховані характеристики GFET-біосенсора до впливу на вимірюванні концентрації Pb^{2+} зміни pH розчину показано на рис. 4.

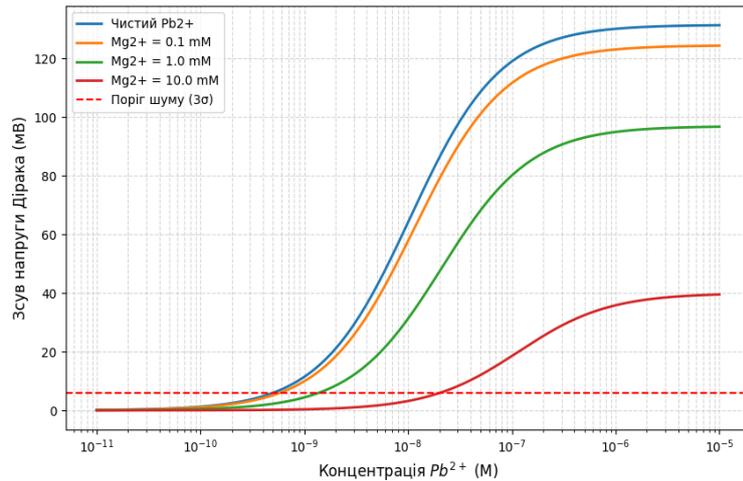


Рис. 3. Аналіз селективності GFET до впливу на вимірюванні концентрації Pb^{2+} наявності у водному середовищі іонів Mg^{2+}

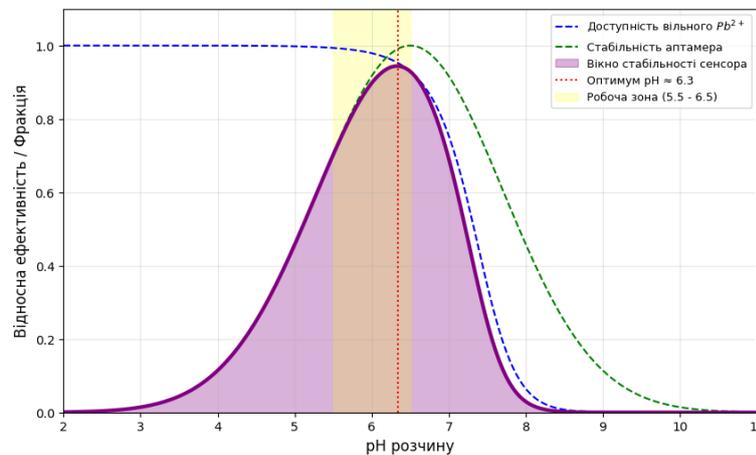


Рис. 4. Аналіз вікна стабільності GFET-біосенсора до впливу на вимірюванні концентрації Pb^{2+} зміни pH розчину

Таблиця 3

Оптимізовані параметри експлуатації GFET-біосенсора

Параметр	Оптимальне значення	Вплив на межу виявлення (LOD)
pH	5,5...6,5	Збільшення LOD
Іонна сила	< 10 мМ	Зменшення сигналу
Шум V_{noise}	< 2,0 мВ	Визначає поріг 3σ (6 мВ)
Довжина аптамера	2...3 нм	Обов'язкова умова для потрапляння в межі λ_D

Межа виявлення (LOD) є мінімальною концентрацією, яку можна достовірно відрізнити від фону. У GFET-сенсорах ідеальна крива відгуку спотворюється тепловим шумом та фліккер-шумом. Типовий рівень шуму в рідинних системах становить $V_{noise} \approx 1,0...3,0$ мВ. Згідно з критерієм IUPAC, мінімальний корисний сигнал має перевищувати рівень шуму в три рази: $\Delta V_{min} = 3 \cdot V_{noise}$. LOD розраховується за інвертованою ізотермою Хілла–Ленгмюра [19]

$$LOD = K_d \sqrt{\frac{3 \cdot V_{noise}}{\Delta V_{max} - 3 \cdot V_{noise}}}, \quad (11)$$

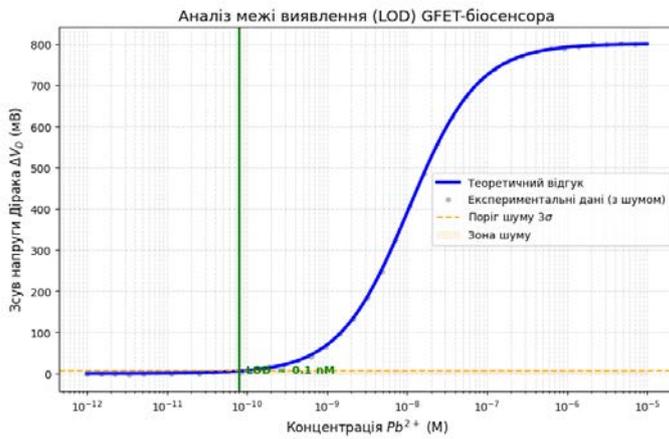


Рис. 5. Аналіз межі виявлення забруднення свинцем у водному середовищі за допомогою GFET-біосенсора

де K_d — константа дисоціації; V_{noise} — рівень шуму; ΔV_{max} — максимальний зсув за повного заповнення рецепторів.

Результати моделювання межі виявлення забруднення свинцем у водному середовищі за допомогою GFET-біосенсора, параметри якого вказані раніше показано на рис. 5.

Моделювання показує, що для GFET біосенсора для визначення забруднення свинцем у водному середовищі, якщо $K_{d,Pb} = 10,5$ нМ та рівні шуму 2 мВ, теоретична LOD становить 0,1 нМ, що підтверджує можливість детекції слідових концентрацій забруднювачів.

Інтеграція з технологіями IoT та штучним інтелектом

Тенденція 2024—2025 років полягає у переході від дискретних сенсорів до інтелектуальних систем моніторингу, що використовують можливості бездротового зв'язку та хмарних обчислень. Алгоритми штучного інтелекту дозволяють вирішувати фундаментальні проблеми біосенсоріки, такі як шум, дрейф базової лінії та перехресна чутливість [22]—[24]:

- нейронні мережі використовуються для класифікації якості води та розрізнення сигналів від суміші іонів металів з точністю понад 92 %.
- глибоке навчання в комбінації з методом головних компонент дозволяє проводити надійний прогноз концентрацій забруднювачів у стічних водах у реальному часі, досягаючи точності 98,4 %.
- машинне навчання прискорює пошук оптимальних модифікаторів поверхні, скорочуючи цикл розробки біосенсорів.

Система моніторингу повинна включати такі рівні:

1. Сенсорний рівень — масиви GFET або електрохімічних електродів, інтегровані з мікроконтролерами (наприклад, ESP32).
2. Мережевий рівень — передача даних через Wi-Fi, LoRaWAN або 5G на хмарні платформи (Adafruit IO, ThingSpeak).
3. Аналітичний рівень — хмарна обробка великих даних, предиктивна аналітика та генерація автоматичних сповіщень у разі виявлення забруднення. Це дозволяє створювати прогностичні моделі водних об'єктів для оперативного управління екологічними ризиками [25].

Висновки

Розроблено математичну модель GFET-біосенсора, яка на основі рівняння Дірака для безмасових ферміонів, дрейфово-дифузійної моделі провідності та ізотерми Хілла–Ленгмюра адекватно описує процеси перетворення сигналу. Кількісно оцінено вплив екранування Дебая на чутливість сенсора у рідких середовищах. Встановлено, що для уникнення втрати аналітичного сигналу довжина рецепторного шару (ДНК-аптамера) повинна складати 2...3 нм, а вимірювання доцільно проводити за іонної сили розчину, що не перевищує 10 мМ. Визначено оптимальні експлуатаційні параметри пристрою. Робоче вікно стабільності сенсора знаходиться у вузькому діапазоні рН 6,0...6,2, що запобігає протонуванню азотистих основ аптамера та хибнонегативним результатам через гідроліз іонів свинцю. Підтверджено високі аналітичні характеристики графенових сенсорів. Моделювання показало, що за умови рівня шуму в системі до 2,0 мВ, теоретична межа виявлення (LOD) іонів свинцю становить 0,1 нМ. Розрахований коефіцієнт селективності засвідчив, що сенсор у понад 95 тис. разів чутливіший до цільового аналіту (Pb^{2+}) ніж до фонових електролітів (Mg^{2+}). Обґрунтовано перспективність інтеграції GFET-масивів з технологіями IoT та штучним інтелектом. Використання нейронних мереж та алгоритмів глибокого навчання дозволяє ефективно компенсувати апаратні шуми, усувати перехресну чутливість та створювати високоточні предиктивні системи для безперервного моніторингу якості водних ресурсів у режимі реального часу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] A. M. Teli, S. M. Mane, S. A. Beknalkar, R. K. Mishra, W. Jeon, and J. C. Shin, "Graphene-Based Gas Sensors: State-of-the-Art Developments for Gas Sensing Applications," *Micromachines*, vol. 16, no. 8, p. 916, Aug. 2025. <https://doi.org/10.3390/mi16080916>.
- [2] M. A. Zafar, D. Waligo, O. K. Varghese, and M. V. Jacob, "Advances in graphene-based electrochemical biosensors for on-site pesticide detection," *Front. Carbon*, vol. 2, pp. 1325970, Nov. 2023. <https://doi.org/10.3389/frcarb.2023.1325970>.
- [3] Y.-T. Wang, et al., "A comprehensive review of graphene-based biosensors: Fabrication, applications, characterization and future perspectives — A review," *APL Bioengineering*, vol. 9, no. 3, pp. 031504, Sep. 2025. <https://doi.org/10.1063/5.0266596>.
- [4] C.-W. Huang, C. Lin, M. K. Nguyen, A. Hussain, X.-T. Bui, and H. H. Ngo, "A review of biosensors for environmental monitoring: principle, application, and corresponding achievement of sustainable development goals," *Bioengineered*, vol. 14, no. 1, pp. 58-80, Dec. 2023. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2095089>.
- [5] O. Moldovan, B. Iñiguez, M. J. Deen, and L. F. Marsal, "Graphene electronic sensors – review of recent developments and future challenges," *IET Circuits, Devices & Syst*, vol. 9, no. 6, pp. 446-453, Nov. 2015. <https://doi.org/10.1049/iet-cds.2015.0259>.
- [6] N. Alzate-Carvajal, and A. Luican-Mayer, "Functionalized Graphene Surfaces for Selective Gas Sensing," *ACS Omega*, vol. 5, no. 34, pp. 21320-21329, Sep. 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02861>.
- [7] R. Pereira, et al., "Cost-Effective Fabrication of Laser-Induced Graphene Electrochemical Cell for NADH Detection," *ACS Omega*, vol. 10, no. 41, pp. 48100-48110, Oct. 2025. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c04282>.
- [8] H. Kitadai, M. Yuan, Y. Ma, and X. Ling, "Graphene-Based Environmental Sensors: Electrical and Optical Devices," *Molecules*, vol. 26, no. 8, p. 2165, Apr. 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26082165>.
- [9] M. Saqib, et al., "Electrochemical Detection of Heavy Metals Using Graphene-Based Sensors: Advances, Meta-Analysis, Toxicity, and Sustainable Development Challenges," *Biosensors*, vol. 15, no. 8, p. 505, Aug. 2025. <https://doi.org/10.3390/bios15080505>.
- [10] M. Akbari, M. J. Shahbazzadeh, L. La Spada, and A. Khajehzadeh, "The Graphene Field Effect Transistor Modeling Based on an Optimized Ambipolar Virtual Source Model for DNA Detection," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 17, p. 8114, Aug. 2021. <https://doi.org/10.3390/app11178114>.
- [11] J. P. Ramoso, M. Rasekh, and W. Balachandran, "Graphene-Based Biosensors: Enabling the Next Generation of Diagnostic Technologies — A Review," *Biosensors*, vol. 15, no. 9, p. 586, Sep. 2025. <https://doi.org/10.3390/bios15090586>.
- [12] G. Song, H. Han, and Z. Ma, "Anti-Fouling Strategies of Electrochemical Sensors for Tumor Markers," *Sensors*, vol. 23, no. 11, p. 5202, May 2023. <https://doi.org/10.3390/s23115202>.
- [13] V. G. Petruk, et al., "Analysis of the Promising Thin Film Materials for Graphene — Based Solar Panels in Decarbonization and Circular Economy Processes," *Visnyk of Vinnytsia Politechnical Institute*, vol. 182, no. 5, pp. 17-24, 2025. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2025-182-5-17-24>.
- [14] S. Wei, Y. Dou, S. Song, and T. Li, "Functionalized-Graphene Field Effect Transistor-Based Biosensor for Ultrasensitive and Label-Free Detection of β -Galactosidase Produced by *Escherichia coli*," *Biosensors*, vol. 13, no. 10, p. 925, Oct. 2023. <https://doi.org/10.3390/bios13100925>.
- [15] D. M. Goodwin, M. Carta, M. M. Ali, D. Gillard, and O. J. Guy, "Enhanced Nitrogen Dioxide Detection Using Resistive Graphene-Based Electronic Sensors Modified with Polymers of Intrinsic Microporosity," *ACS Sens.*, vol. 10, no. 2, pp. 1378-1386, Feb. 2025. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c03291>.
- [16] M. Khan, K. Indykiewicz, P. Tam, and A. Yurgens, "High Mobility Graphene on EVA/PET," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 3, p. 331, Jan. 2022. <https://doi.org/10.3390/nano12030331>.
- [17] K. Aran, B. Goldsmith, and M. Moarefian, "Applications of Graphene Field Effect Biosensors for Biological Sensing," in *Trends in Biosensing Research: Advances, Challenges and Applications*, F. Lisdat and N. Plumeré, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2024, pp. 37-70. https://doi.org/10.1007/10_2024_252.
- [18] J. Li, P. H. Q. Pham, W. Zhou, T. D. Pham, and P. J. Burke, "Carbon-Nanotube–Electrolyte Interface: Quantum and Electric Double Layer Capacitance," *ACS Nano*, vol. 12, no. 10, pp. 9763-9774, Oct. 2018. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01427>.
- [19] Y. Dong, A. Lee, D. K. Ban, K. Wang, and P. Bandaru, "Femtomolar Level-Specific Detection of Lead Ions in Aqueous Environments, Using Aptamer-Derivatized Graphene Field-Effect Transistors," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 2228-2235, Feb. 2023. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c05542>.
- [20] S. Mukherjee, et al., "A Graphene and Aptamer Based Liquid Gated FET-Like Electrochemical Biosensor to Detect Adenosine Triphosphate," *IEEE Trans. on Nanobioscience*, vol. 14, no. 8, pp. 967-972, Dec. 2015. <https://doi.org/10.1109/TNB.2015.2501364>.
- [21] X. Wang, Z. Hao, T. R. Olsen, W. Zhang, and Q. Lin, "Measurements of aptamer–protein binding kinetics using graphene field-effect transistors," *Nanoscale*, vol. 11, no. 26, pp. 12573-12581, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9NR02797A>.
- [22] R. J. S. Banicod, N. Tabassum, D.-M. Jo, A. Javaid, Y.-M. Kim, and F. Khan, "Integration of Artificial Intelligence in Biosensors for Enhanced Detection of Foodborne Pathogens," *Biosensors*, vol. 15, no. 10, p. 690, Oct. 2025. <https://doi.org/10.3390/bios15100690>.
- [23] M. A. Hussain, "Integrating environmental sensors and IoT for real-time detection of heavy metal pollutants in aquatic ecosystems," *IJAM*, vol. 38, no. 5, pp. 1428-1445, Nov. 2025. <https://doi.org/10.12732/ijam.v38i5.1339>.
- [24] J. Parthasarathy, S. S. Kumar, and J. Sundararajan, "AI-driven graphene-based electrochemical sensors for predictive detection of heavy metals in wastewater," *Microchemical Journal*, vol. 221, p. 116839, Feb. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2026.116839>.
- [25] B. G. Chansi, M. Mir Wani, and T. Basu, "AI-Assisted Biosensors for Environmental Pollutant Monitoring," in *Biosensors for Environmental Analysis and Monitoring*, Kiran, Ed., Cham: Springer Nature Switzerland, 2026, pp. 113-151. https://doi.org/10.1007/978-3-032-09430-8_5.

Петрук Василь Григорович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: petrukvg@gmail.com ;

Кватернюк Сергій Михайлович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: kvaternuk@vntu.edu.ua ;

Латуша Дмитро Русланович — аспірант кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: dima.latusha27@gmail.com ;

Максименко Максим Павлович — аспірант кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: obzzorator@gmail.com ;

Гавадза Сергій Вячеславович — аспірант кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: sergeygavadza@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

V. G. Petruk¹
S. M. Kvaterniuk¹
D. R. Latusha¹
M. P. Maksymenko¹
S. V. Gavadza¹

Selective Graphene-Based Biosensors in Environmental Monitoring

¹Vinnitsia National Technical University

The paper provides a comprehensive review of the physicochemical properties of various graphene forms (CVD graphene, GO, rGO, LIG), transduction mechanisms, and surface functionalization strategies, specifically focusing on DNA aptamers. Mathematical modeling methods were employed to analyze the performance of a graphene field-effect transistor (GFET) biosensor. The calculations are based on the Dirac equation for massless fermions, the drift-diffusion model of conductivity, and the Hill-Langmuir isotherm, accounting for the effects of graphene's quantum capacitance. Analytical characteristics of graphene-based sensors for the detection of heavy metals, pesticides, and pathogens are systematized. The developed GFET mathematical model enabled a quantitative assessment of the Debye screening effect on device sensitivity in liquid media. It was established that to prevent signal loss, the receptor layer (aptamer) length should be 2...3 nm, while the solution ionic strength must not exceed 10 mM. An optimal stability window (pH 6.0...6.2) was identified to prevent aptamer denaturation and metal ion hydrolysis. Modeling results confirmed a potential limit of detection (LOD) within the range of 1.5...2.0 nM, and the calculated selectivity coefficient demonstrates high sensor specificity for lead ions even in the presence of background electrolytes. The findings substantiate the prospects of graphene biosensors as an alternative to conventional analytical methods. It is shown that integrating GFET arrays with Internet of Things (IoT) technologies and artificial intelligence algorithms (neural networks, deep learning) facilitates the development of high-performance systems for continuous, real-time environmental monitoring of water quality and ambient air.

Keywords: graphene, selective biosensor, environmental monitoring, heavy metals, mathematical modeling.

Petruk Vasyl G. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: petrukvg@gmail.com ;

Kvaterniuk Serhii M. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: kvaternuk@vntu.edu.ua ;

Latusha Dmytro R. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: dima.latusha27@gmail.com ;

Maksymenko Maxim P. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: obzzorator@gmail.com ;

Gavadza Serhii V. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: sergeygavadza@gmail.com