

УДК 543.555

## ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ МЕТОДА БЕСКОНТАКТНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ

© 2024 г. Е. А. Юськина<sup>a</sup>, В. В. Панчук<sup>a, b</sup>, Д. О. Кирсанов<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии  
Университетский просп. 26, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Россия

<sup>b</sup>Институт аналитического приборостроения Российской академии наук  
ул. Ивана Черных, 31–33, Санкт-Петербург, 198095, Россия

\*E-mail: d.kirsanov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Создание химических сенсорных устройств, работающих в бесконтактном режиме, является актуальной задачей в связи с потребностью различных отраслей промышленности в быстром, простом и недорогом определении химического состава сред неинвазивным способом. Одним из перспективных направлений при разработке аналитических устройств с такими характеристиками является использование высокочастотных электрических сигналов. В обзоре рассматривается эволюция метода высокочастотной бесконтактной кондуктометрии, а также других методов и устройств, работающих на аналогичных физических принципах (диэлектрической спектроскопии, микроволновых сенсоров, С4D-детекторов).

**Ключевые слова:** электромагнитный сенсор, высокие частоты, кондуктометрия, микроволновые сенсоры, диэлектрическая спектроскопия, С4D детектор.

DOI: 10.31857/S0044450224060017, EDN: tvyoys

В настоящее время происходит бурное развитие отраслей аналитической химии, связанных с разработкой сенсорных устройств, что обусловлено запросом со стороны экономики на быстрое, простое и недорогое определение химического состава различных сред. Химические сенсоры и мультисенсорные системы, разработанные к настоящему времени, нашли широкое применение в медицинской диагностике, в контроле технологических процессов, а также в экологическом мониторинге. Отдельный интерес представляет разработка бесконтактных химических сенсоров, которые позволяли бы получать информацию о химическом составе анализируемых сред без физического контакта чувствительных элементов сенсора с образцом. При создании таких сенсоров (это могут быть оптические химические сенсоры или электрохимические сенсоры) могут применяться различные принципы. Один из таких принципов — использование радиочастотного электромагнитного излучения (~10 кГц–300 ГГц), поскольку источники и регистраторы такого излучения могут быть реализованы на доступной и недорогой компонентной базе.

Такие методы исторически были предложены одними из первых для создания бесконтактных сенсоров, и до сих пор это направление является весьма перспективным.

Одним из первых бесконтактных методов измерений в низкочастотном диапазоне стал метод безэлектродной или бесконтактной кондуктометрии, широко изучавшийся в 1950–60-х гг. [1]. Метод измерения на низких частотах применялся в основном для оценки солености воды и в настоящее время мало востребован [2].

В середине XX в. был предложен другой вариант метода бесконтактной кондуктометрии — высокочастотная бесконтактная кондуктометрия. Устройства работали на высоких частотах (50 кГц/1 МГц–300 МГц), а регистрируемый электрический сигнал сложным образом зависел от проводимости образца, диэлектрической проницаемости, магнитных свойств и емкости цепи. Поскольку аналитический сигнал являлся сложной функцией многих параметров, а также из-за трудностей с математической обработкой данных, эти приборы применялись только для кондуктометрического титрования, где катушка

индуктивности наматывалась на бюретку. Необходимо подчеркнуть, что в ряде работ отмечалось, что с середины прошлого века до 1980-х гг. оба метода редко использовались в аналитической практике [3].

В дальнейшем идеи метода бесконтактной кондуктометрии легли в основу целого ряда экспериментальных подходов, которые сейчас активно используются в аналитической химии. К ним относятся диэлектрическая спектроскопия, микроволновые сенсоры и С4D-детекторы (емкостно-связанный бесконтактный детектор проводимости). В табл. 1 дана их краткая характеристика. Цель данного обзора — обсуждение развития этих методов и их возможностей в аналитической химии.

### БЕСКОНТАКТНАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Первое описание метода бесконтактной кондуктометрии было дано в отчете об экспериментах, проведенных в 1920 г., “Демонстрация индукционных токов, получаемых в электролитах без электродов” [32].

Существует две частотные области, в которых измерения электропроводности могут проводиться в бесконтактном режиме [3]. В 1947 г. был разработан метод безэлектродной кондуктометрии или низкочастотной кондуктометрии (~20 кГц), при котором измерения проводились без непосредственного контакта электродов с анализируемым раствором [1]. Было показано, что безэлектродный метод дает результаты, идентичные полученным при “классическом” контактном методе кондуктометрии, но без помех, вызванных поляризацией контактирующих электродов.

Устройства состояли из соединенных между собой тороидов генератора и приемника, а генерацию сигнала осуществляли переменным током звуковых частот (рис. 1). Ток, проходящий через тороиды, зависел от проводимости раствора.

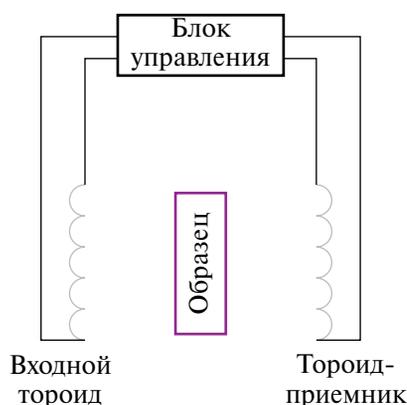


Рис. 1. Общая схема детектора, основанного на методе бесконтактной кондуктометрии.

Наиболее ранние применения данного варианта метода бесконтактной кондуктометрии были связаны с измерением солености воды на различных глубинах океана [2], определением содержания различных электролитов в морской воде [4]. Эти приборы также использовались для определения эквивалентной проводимости растворов солей при высоких концентрациях [5–7] и для мониторинга концентрации азотной кислоты в радиоактивных отходах [8].

Безэлектродный метод измерения электропроводности получил широкое распространение в химической промышленности в 1980-х гг. Этот принцип применялся для определения аналитов в агрессивных средах, поскольку коррозионные, высокотемпературные, насыщенные твердыми частицами, маслами или жирами растворы не мешали измерениям, как в случае контактных детекторов [3]. Так, для измерений методом безэлектродной низкочастотной кондуктометрии применялся детектор, состоящий из двух герметичных тороидов, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Один тороид создает электрическое поле в растворе, а другой выступает в роли приемника переменного тока, индуцированного в растворе электролита. Эквивалентную электрическую схему ячейки можно сравнить с преобразователем, в котором тороиды образуют первичную и вторичную обмотки, а сердечник заменен соединительным контуром, который является проводящим раствором. Тороиды покрыты химически стойким фторопластом или другим термостойким непроводящим материалом. Преимущество этого метода заключается в том, что любые осадки, прилипающие к стенкам детектора, практически не влияют на измеряемую проводимость. Заметное изменение проводимости раствора может возникнуть лишь в том случае, если осадки вытеснят значительный объем анализируемого раствора.

Недостатками метода безэлектродной низкочастотной кондуктометрии являются размер детектора и большой объем пробы. Самый маленький безэлектродный детектор, разработанный к 1985 г., имеет диаметр около 3.6 см, а объем раствора должен составлять несколько сотен миллилитров; для детектора диаметром ~9 см требуются литры анализируемого раствора [3].

### ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ БЕСКОНТАКТНАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ

Другим вариантом метода бесконтактной кондуктометрии является высокочастотная кондуктометрия (область частот, измеряемых в мегагерцах), также называемая осциллографией, которая широко изучалась в 1952–1965 гг. [9]. В варианте высокочастотной кондуктометрии электроды имеют форму металлических листов

**Таблица 1.** История развития метода бесконтактной кондуктометрии

Метод	Годы	Применение	Литература
Бесконтактная кондуктометрия	1940–1960	Оценка солености воды на различных глубинках океана	[2]
		Определение различных электролитов в морской воде	[4]
		Определение эквивалентной проводимости солей при высоких концентрациях	[5–7]
		Мониторинг концентрации $\text{HNO}_3$ в радиоактивных отходах	[8]
	1980-е	Определение аналитов в агрессивных средах	[3]
Высокочастотная бесконтактная кондуктометрия	1950-е (осциллография)	Определение солесодержания природной воды	[9]
		Кондуктометрическое титрование: кислотно-основное титрование, осадительное титрование, комплексометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование	[9–11]
		Использование в хроматографии при измерении обменной емкости колонок, заполненных ионообменниками	[9]
Микроволновые сенсоры	с 1990	Определение молекулярных структур и дипольных моментов	[12]
		Анализ и контроль качества питьевой воды в режиме реального времени	[13]
		Выявление загрязнения поверхностных вод	[14]
		Определение $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NaNO}_3$ , $\text{KNO}_3$ в воде	[15]
		Определение $\text{NaCl}$ , $\text{KCl}$ , $\text{MgCl}_2$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в водных растворах	[16, 17]
		Определение содержания глюкозы	[18]
		Анализ многокомпонентных двухфазных смесей	[19]
		Биомедицинские применения,	[20]
Диэлектрическая спектроскопия	1980-е – настоящее время	Анализ клеточных культур и микроорганизмов	[21, 22]
		Приборы для контроля качества пищевых продуктов	[23, 24]
С4D детектор	1998 – настоящее время	Определение катионов с помощью КЭ-С4D технологии	[25–27]
		Определение анионов с помощью КЭС4D технологии	[28]
		Микрофлюидное бумажное аналитическое устройство	[29, 30]
		Электрический датчик роста бактерий с помощью детектора С4D	[31]

или полос на внешней стороне ячейки, которую изготавливают из изоляционного материала, например стекла. Либо образец в стеклянном сосуде помещают внутрь индукционной катушки, которая является частью цепи (рис. 2). Стекло в этом случае играет роль диэлектрика в конденсаторе. Сопротивление конденсатора на высокой частоте настолько низкое, что переменный ток свободно проходит в образец, и регистрируемый сигнал становится сложной функцией сопротивления раствора, его диэлектрической проницаемости и емкости цепи.

Как уже отмечалось, при всей своей простоте и удобстве метод высокочастотной бесконтактной кондуктометрии ранее активно не использовался

в аналитической химии [3]. Это связано прежде всего с тем, что сигнал детектора зависел не только от электропроводности, но и от магнитных, емкостных и диэлектрических свойств образца. Точность оценки электропроводности в этом случае снижалась из-за отсутствия математических способов учета этих влияний, метод применялся в основном для кондуктометрического титрования. Однако в середине XX века было проведено несколько экспериментов по изучению возможностей данного метода.

Во-первых, экспериментально было показано, что эффективная полная электропроводность и емкость изолированной ячейки, содержащей раствор электролита, изменяются как с концен-



Рис. 2. Общая схема детектора, основанного на методе высокочастотной бесконтактной кондуктометрии.

трацией, так и с частотой. Это позволило получить спектр: частотную зависимость аналитического сигнала от набора различных факторов, включая проводимость и диэлектрическую проницаемость. Кроме того, были проведены эксперименты по изучению зависимости частоты от концентрации электролита. Экспериментально показано, что такая зависимость имеет S-образную форму, что связано с изменением диэлектрической проницаемости раствора. Кроме того, экспериментально установлено, что отклик высокочастотного детектора зависит только от удельного сопротивления раствора и изменений, происходящих в растворе, и не зависит от типа электролита. Этот факт подтвержден с тремя различными типами электролитов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [10, 33].

Таким образом, несмотря на сложность получаемого сигнала, в те годы было проведено множество экспериментов по выяснению факторов, влияющих на аналитический сигнал, и найдены некоторые практические применения этого метода.

В 1952 г. опубликована работа [34] по определению содержания воды в спиртах методом высокочастотной кондуктометрии. Предложен бесконтактный датчик на основе катушки индуктивности, подключенной к генератору высокочастотного электрического поля на частоте  $\sim 6$  кГц. Наиболее точные результаты получены для системы  $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ . Предложенный метод рекомендован для рутинного применения в производстве спирта [34].

Авторы работы [9] описали ряд применений метода высокочастотной кондуктометрии в хро-

матографии, например для измерения обменной емкости колонок с ионообменниками, для оценки поверхности пятен в бумажной хроматографии и при определении содержания природных вод. Метод высокочастотной кондуктометрии также может применяться для определения конечной точки титрования в методе кислотно-основного, осадительного, комплексонометрического и окислительно-восстановительного титрования. Высокочастотное кондуктометрическое титрование можно применять для определения кислот и оснований Льюиса (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{SnCl}_4$ ) в органических средах в ацетонитриле и бензоле [11].

В работе [35] предложена классификация методов кондуктометрического высокочастотного титрования, основанная на измеряемых параметрах. В соответствии с этой классификацией можно выделить три группы методов:

- приборы, отклик которых зависит от изменения высокочастотной проводимости или диэлектрических потерь;
- устройства, в которых происходит изменение емкости и на основании этого возникает аналитический сигнал;
- приборы, которые дают сигнал, зависящий как от емкости, так и от высокочастотной проводимости.

## МИКРОВОЛНОВЫЕ СЕНСОРЫ

Одно из новых направлений исследований, в котором используются идеи метода высокочастотной бесконтактной кондуктометрии, — микроволновые сенсоры. Устройства работают в микроволновом диапазоне частот. Их принцип действия основан на определении свойств молекулы в результате ее взаимодействия (поглощения, пропускания, отражения, рассеяния) с электромагнитными волнами в диапазоне частот от 300 МГц до 300 ГГц. Любое изменение геометрической структуры или типа молекулы приводит к изменению проницаемости материала и, соответственно, спектра микроволнового излучения. Метод применим для изучения твердых тел, жидкостей, газов и суспензий [12, 36, 37].

Традиционно микроволновая спектроскопия используется для определения молекулярных структур и дипольных моментов, однако метод имеет некоторые области применения и в аналитической химии. Стоит отметить, что микроволновые сенсоры для количественного анализа веществ имеют ряд преимуществ: неdestructивность, низкую стоимость приборов, высокую чувствительность и возможность измерений в режиме онлайн. В работе [13] предложены сенсоры на основе микроволнового излучения для контроля качества питьевой воды в режиме реального времени. Авторы работы [14] описывают ми-

кроволюнный сенсор, работающий в диапазоне частот 200–2000 МГц, для обнаружения загрязнения поверхностных вод в режиме реального времени. Экспериментальная установка состояла из генератора и приемника излучения, усилителя мощности и векторного анализатора цепей. Показано, что система дает различный отклик на чистую воду и растворы  $ZnSO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$  в диапазоне концентраций 2–4 мг/л.

В работе [38] рассмотрено применение гибкого микроволнового сенсора, работающего в диапазоне частот 1–15 ГГц, для анализа качества воды. Авторы получили спектры водных растворов неорганических солей:  $CuCl$ ,  $MnCl_2$ ,  $KCl$  в сантиметри и децимолярном диапазоне концентраций и показали, что каждый образец имеет уникальный отклик на микроволновый сигнал. При этом процедура измерения предполагает проведение анализа в непрерывном режиме. Схожий принцип использован для определения примесей серебра ( $AgCl/Ag_2O$ ) в водной суспензии в работе [39]. Несмотря на то, что практическая значимость этого исследования не вполне очевидна, авторы показали зависимость аналитического сигнала от размера частиц в анализируемом растворе. В работе [40] предложен микроволновый датчик на основе копланарного волновода с электрическим колебательным контуром, реализованным в виде встречно-штыревого конденсатора. Устройство позволяет получать спектры  $PO_4^{3-}/NO_3^-$  в диапазоне частот от 1 до 5 ГГц, диапазон рабочих концентраций сенсора составляет 0–1000 мг/л.

Микроволновые сенсоры могут применяться в качестве детектирующих элементов в микрофлюидных устройствах. В работе [15] исследовалась возможность использования бесконтактного сенсора на частоте 500 МГц в сочетании с хемометрической обработкой данных для определения неорганических солей в водных растворах. Датчик состоял из спирального индуктора и конденсатора. Такой подход использован для определения содержания  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$  и  $KNO_3$  в диапазоне 0–100 мМ. В работах [16, 17] описан бесконтактный планарный микроволновый сенсор, работающий в диапазоне частот 0.5 ГГц–2.2 ГГц, для обнаружения  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$  в водных растворах. Предложенный сенсор пригоден для обнаружения неорганических солей в диапазоне концентраций от 4 до 20 мас.%. Кроме того, данный сенсор в сочетании с методом главных компонент позволил различить неорганические и органические вещества в растворах. Эти же авторы разработали микроволновый сенсор для неинвазивного измерения уровня глюкозы в водных растворах в диапазоне концентраций 0–150 мг/дл [18]. Сенсор выполнен на основе планарного встречно-штыревого конденсатора, оснащенного резонатором с разрезным кольцом

(HCSRR – hexagonal complementary split-ring resonator). Предложенный микроволновый сенсор работает в диапазоне частот 1–5 ГГц и имеет довольно простую конструкцию.

В литературе имеется мало сведений о применении подобных сенсорных устройств для анализа сложных многокомпонентных реальных объектов. Однако, например, в работе [19] показаны возможности микроволнового резонаторного сенсора в анализе двухфазных смесей, состоящих из несмешивающихся жидкостей. Предложенный сенсор применяли для определения содержания воды в нефти, когда жидкости не эмульгированы и образец существует в виде двухфазной системы. Устройство работает в диапазоне частот 1.5–10 ГГц, при этом обрабатывается многомерный спектр (сдвиг частот различных гармоник резонатора) вместо использования только одной резонансной частоты, как это принято при работе с “классическими” микроволновыми сенсорами. В обзоре [20] рассмотрены некоторые биомедицинские приложения электромагнитных резонансных сенсоров, такие как мониторинг роста бактерий, определение жизнеспособных/нежизнеспособных клеток, обнаружение чередования буферного раствора и клеток в микрофлюидных каналах, анализ мышечной ткани, мониторинг гемодинамики. Биологические ткани прозрачны для излучения радиочастотного диапазона, поэтому применение этой технологии в определенных областях достаточно эффективно.

В работе [41] показано применение микроволновой спектроскопии (рабочий диапазон частот сенсора 100 МГц–40 ГГц) для определения содержания мочевины/воды в молоке, поскольку добавление мочевины является одним из способов фальсификации коровьего молока. Предполагается, что большое количество воды в коровьем молоке может взаимодействовать с мочевиной, образуя кластеры вода–мочевина, что приводит к изменению диэлектрической проницаемости молока.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

На основе физических принципов, аналогичных методу высокочастотной бесконтактной кондуктометрии, работает метод диэлектрической спектроскопии, в котором анализируется изменение диэлектрической проницаемости образцов на различных частотах переменного электрического тока (рис. 3). Метод применяется для изучения свойств неорганических солей в водных растворах, для создания биосенсоров и сенсоров для контроля качества пищевых продуктов. Так, авторы работы [23] разработали сенсор для определения классов качества свиного мяса. Проведена оценка применимости диэлектрических спектров для определения классов качества мяса

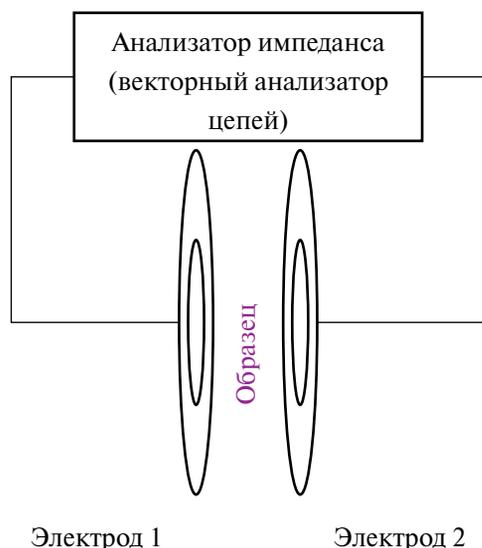


Рис. 3. Общая схема экспериментальной установки для реализации метода диэлектрической спектроскопии.

(PSE/ Pale, Soft and Exudative – бледное, мягкое и эксудативное, DFD/ Dark, Firm and Dry – темное, твердое и сухое, RFN/ Red Firm and Non-exudative – красное твердое и неэксудативное) в мышцах умерших свиней. Авторами получены диэлектрические спектры в диапазоне 100 Гц–0.4 МГц. Показано, что диэлектрические свойства мяса в процессе старения отличаются для разных классов качества мяса. Также показано, что для получения аналитической информации можно пользоваться только некоторыми частотами из спектра (140 Гц, 500 Гц и 300 кГц).

В работе [24] продемонстрировано применение диэлектрической спектроскопии для определения начала различных стадий молочнокислого свертывания молока с помощью коммерчески доступного векторного анализатора цепей (VNA/ Vector Network Analyzer), работающего в диапазоне частот 100 МГц–20 ГГц. Подобные анализаторы используются для генерации переменного тока различных частот и в других аналогичных методах. Следует отметить относительно высокую стоимость оборудования для реализации метода.

Ряд работ в области диэлектрической спектроскопии направлен на исследование бактерий и клеток. Для биологических проб зависимость аналитического сигнала от диэлектрической проницаемости среды имеет сложный характер. Электрические свойства анализируемой среды можно охарактеризовать, как правило, двумя параметрами: диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) и проводимостью ( $\sigma$ ). На частотах  $< 1$  ГГц электрические свойства ионных растворов не зависят от частоты, и могут быть оценены путем измерения емкости  $C$  и проводимости  $G$  образца, удер-

живаемого между двумя плоскопараллельными электродами площадью  $A$ , разделенными расстоянием  $d$ . В отличие от простых ионных растворов, электрические свойства биологических клеток и микробных суспензий сильно зависят от частоты: их диэлектрическая проницаемость увеличивается, а проводимость уменьшается при уменьшении частоты, при которой проводятся измерения. Это связано с тем, что потенциал в электрическом поле либо накапливается, либо теряется, т.е. проводимость и диэлектрическая проницаемость взаимосвязаны [21].

В случае если электрические свойства вещества сильно зависят от частоты, то такое явление называют диэлектрической дисперсией. Согласно данным [42–44], биологические клетки, включая микроорганизмы, в целом обладают тремя основными дисперсиями в диапазоне от 0 Гц до 1 ГГц, известными как  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -дисперсии:

- $\alpha$ -дисперсия обусловлена тангенциальным потоком ионов через поверхности клеток;
- $\beta$ -дисперсия возникает в результате накопления заряда на клеточных мембранах из-за эффекта Максвелла–Вагнера;
- $\delta$ -дисперсия связана с вращением боковых цепей макромолекул и “связанной” воды;
- $\gamma$ -дисперсия обусловлена дипольным вращением малых молекул, особенно воды.

Биологические материалы могут демонстрировать довольно большие дисперсии, особенно на низких частотах [21].

Простейшая интерпретация метода диэлектрической спектроскопии основана на оценке величины  $\beta$ -дисперсии в радиочастотном диапазоне. Клетки ведут себя как крошечный конденсатор, и сигнал таких сенсоров линейно коррелирует с объемной долей биомассы: чем больше концентрация биологического материала, тем меньше проводимость ( $G$ ) среды и больше емкость цепи ( $C$ ). Увеличение макроскопической емкости связано с тем, что электрические заряды не могут пересечь клеточную мембрану в диапазоне низких частот из-за изоляции проводящей цитоплазмы. На значения получаемого аналитического сигнала (т.е. изменение  $\beta$ -дисперсии) могут оказывать влияние и другие процессы, связанные со строением клетки: поступательное и вращательное движения мембранных липидов и белков, наличие двойных электрических слоев, возникающих на поверхности клетки. Тем не менее считается, что диэлектрические свойства биологических клеток в радиочастотном диапазоне определяются лишь зарядом “статической” емкости относительно ионопроницаемой клеточной мембраны [21].

Подобный подход, основанный на методе высокочастотной диэлектрической спектроскопии, применен в 2018 г. для классификации двух типов бактерий: *Bacillus Subtilis* (грамположительная

бактерия) и *E. coli* (грамотрицательная бактерия) [22]. В работе для генерации сигнала использовался коммерческий мультиметр Agilent E8362B. Прибор работал в диапазоне частот от 0.01 Гц до 20 ГГц, а в области частот от 14 до 18 ГГц наблюдались видимые различия в спектрах для двух типов бактерий. Различия в спектрах обусловлены отличающимися электропроводностями для грамположительных и грамотрицательных бактерий. Поверхность бактериальных клеток содержит полисахариды и гликопротеины S-слоя, в то время как их клеточные мембраны обладают липидными бислоями с характерной электрофизиологией, обусловленной наличием воды в различных связанных формах ( $\delta$ ,  $\gamma$ -дисперсии). Основной причиной более высокой электропроводности у грамположительных бактерий является их выступающая клеточная стенка и отсутствие внешнего слоя липидной мембраны [45]. Электропроводность грамположительных и отрицательных бактерий может варьироваться в зависимости от их формы, состава и геометрии каждого субклеточного слоя, где они получают возможность для селективной поляризации. Помимо типа бактерий, на аналитический сигнал влияет также размер/форма самой бактерии. Размер *E. coli* составляет примерно 0.50–2.00  $\mu\text{m}$ , а *B. subtilis* — 1.00–10.0  $\mu\text{m}$  [45]. Приведенные выше параметры могут быть использованы в качестве маркеров для простого и быстрого распознавания различных видов бактерий.

Диэлектрическая спектроскопия имеет ряд преимуществ перед традиционными оптическими методами определения количества бактерий (помимо возможности бесконтактного обнаружения). Закон Бугера—Ламберта—Бера дает некорректные результаты для определения биологических клеток при концентрациях более  $\sim 1$  мг/мл, в то время как значения высокочастотной проницаемости линейно зависят от концентрации клеток в диапазоне до 100 мг/мл. Анализ бактерий методом молекулярной спектрофотометрии в мутных или окрашенных растворах также приводит к некорректному определению оптической плотности, т.е. этот метод, в отличие от диэлектрической спектроскопии, не подходит, например, для изучения влияния наночастиц на рост бактерий. Кроме того, метод диэлектрической спектроскопии можно применять для получения кривых роста бактерий и отслеживания гибели клеток в культуральной среде после химических, гидродинамических и других бактериальных стрессов. Подход основан на различии диэлектрических свойств жизнеспособных и мертвых клеток, возникающем после воздействия на бактериальную культуру. Живые клетки имеют неповрежденные мембраны, и поэтому их собственная проводимость обычно выше, чем у мертвых клеток [46].

Заметным недостатком микроволновых сенсоров и диэлектрической спектроскопии является использование частот в гигагерцовом диапазоне, требующих дорогостоящих векторных анализаторов цепей и анализаторов импеданса. Преимуществом является применение для анализа информационно насыщенного гигагерцового диапазона частот.

## C4D ДЕТЕКТОРЫ

В 1998 г. [47, 48] двумя независимыми научными группами разработана технология C4D (емкостно-связанный бесконтактный детектор проводимости, capacitively coupled contactless conductivity detection). Обычно технология C4D используется в трубчатой конструкции, где два электрода располагаются вокруг измерительной ячейки (например, стеклянного капилляра или полимерной трубки) с небольшим зазором и не находятся в непосредственном контакте с исследуемым раствором (рис. 4). Переменное напряжение подается на первый электрод, а второй служит приемником для генерируемого переменного тока. В настоящее время C4D-детекторы применяются в качестве детекторов в капиллярном электрофорезе (КЭ) для определения различных ионов. Так, например, в работе [25] показаны возможности технологии КЭ-C4D для определения катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{K}^{+}$  в биодизельном топливе с пределами обнаружения в диапазоне от 0.06 до 0.6 мг/л. В работе [49] продемонстрировано применение аналогичной технологии для определения шести различных неорганических и органических катионов ( $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ ,  $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^{+}$ ) в реальных объектах анализа: трех биодизельных топливах и маслах с пределами обнаружения в диапазоне 0.001–0.005 мг/л. Авторы работы [26] показали применимость КЭ-C4D для одновременного определения 14 редкоземельных элементов (РЗЭ) с пределами обнаружения около 0.24 мг/л. В работе [27] исследована первая полностью автоматизированная

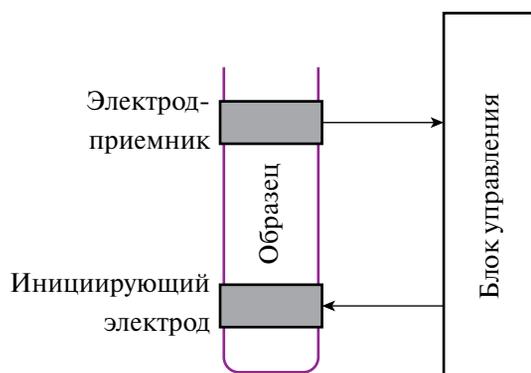


Рис. 4. Общая схема C4D-детектора.

система капиллярного электрофореза на основе бесконтактного кондуктометрического детектирования для определения  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в микромолярных концентрациях. Также показано, что данная концепция применима и для определения неорганических анионов в реальных объектах анализа. Так, пять анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) были определены с помощью КЭ-С4D в оливковом масле с пределом обнаружения от 0.01 до 0.7 мг/кг [28].

В последнее время этот тип сенсоров широко применяется для решения и других аналитических задач. В работе [50] продемонстрировано микрофлюидное определение NaCl в водных растворах с помощью технологии С4D. Авторы описали сенсорное устройство, которое определяет проводимость анализируемого раствора в микрофлюидном потоке на основе сдвига резонансной частоты. Устройство работает за счет взаимной индуктивной связи между считывающей катушкой и индуктором. Результаты экспериментов показали, что детектор хорошо работает в диапазоне концентраций 0.01–1 М.

В исследовании [29] представлена разработка бесконтактного сенсора проводимости с емкостной связью, изготовленного на печатной плате, в качестве детектора для бумажных микрофлюидных устройств. Авторы объединяют два перспективных направления аналитической химии: бесконтактные сенсорные устройства и их миниатюризацию. Устройство нашло применение для определения сульфита в соках и винах. Для измерения электропроводности на верхнюю часть С4D-детектора помещают полоску обычной бумаги (20 × 25 мм), на которую затем дозируют небольшой объем аналита (100 мкл). Аналогичный принцип применяли для контроля поглощения газа влажной бумагой с целью определения содержания карбонатов в цементном порошке [30].

В работе [31] предложен автоматический электрический датчик роста бактерий (EBGS — electrical bacterial growth sensor) на основе С4D-детектора. Авторами получена зависимость нормированного значения кажущейся проводимости от времени инкубации, показано влияние токсических и стрессовых воздействий химических веществ на рост бактериальных культур. Данная технология может быть актуальной во многих областях: медицинские исследования, клиническая диагностика, биотехнологическая промышленность и экологический мониторинг.

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ МНОГОМЕРНЫХ ДАнных В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ

В связи со сложной природой регистрируемых сигналов в высокочастотных электрических полях

и их зависимостью от многочисленных свойств образца (проводимости, диэлектрической проницаемости, емкостных и магнитных свойств и т.д.) применение многомерных методов обработки данных представляется перспективным направлением для этих методов. Это может способствовать извлечению более ценной аналитической информации из одних и тех же инструментальных сигналов и привести к решению более сложных аналитических задач. Действительно, ряд исследований подтверждает это утверждение. В работе [51] сочетались хемометрическая обработка данных и микроволновые диэлектрические спектры при анализе состава пищевых продуктов. Детектор позволял определять содержание воды, белка, NaCl и фосфора в различных пищевых продуктах: курице, свинине, креветках, треске, рыбных смесях, сельди. Детектор работал в диапазоне частот от 0.2 до 12 ГГц, а при обработке данных использовали сигналы на 31 различной частоте. В работе [52] продемонстрировано успешное сочетание диэлектрической спектроскопии и хемометрики для обнаружения фальсификации виноградного сиропа. Устройство работало в диапазоне частот 0–150 МГц и оказалось способным обнаруживать различные фальсификаты, такие как финиковый сироп, виноградная паста, смесь водных растворов сахаров, на основе различий в их диэлектрической проницаемости. Для предварительной обработки данных применяли метод главных компонент, позволяющий кластеризовать различные классы фальсификатов. Далее классифицировали фальсификаты с использованием метода опорных векторов и линейного дискриминантного анализа, что дало 100%-ную точность. В работе [53] описано определение доли нефти в эмульсиях типа “масло-в-воде” с различным содержанием солей с помощью диэлектрической спектроскопии (0.2–6 ГГц) в сочетании с хемометрической обработкой данных. В различных смесях “масло-в-воде” удалось оценить содержание неорганических солей в диапазоне концентраций 0.17–5 М. В нашей работе [54] этот подход получил дальнейшее развитие; было предложено простое и недорогое устройство на основе катушки индуктивности, работающее в диапазоне 2–112 МГц и имеющее множество возможных аналитических применений. Детектор — своеобразный гибрид высокочастотной бесконтактной кондуктометрии и упрощенной диэлектрической спектроскопии. Измерительной ячейкой служит катушка индуктивности, намотанная на дно стандартной центрифужной пробирки, что позволяет проводить быстрые бесконтактные измерения. Регистрируемый сигнал зависит от диэлектрической проницаемости, магнитных свойств, емкости, поляризуемости и проводимости образца. Многомерная обработка данных позволила определять содержание неорганических солей в водном растворе,

определять физические свойства органических соединений (дипольный момент), количественно оценивать интегральные показатели качества (содержание жира в молоке, %), распознавать сложные биологические среды, содержащие различные культуры бактерий и раковых клеток.

Такая комбинация методов высокочастотных электрических сенсоров с обработкой многомерных данных представляется весьма перспективной и может позволить решить некоторые сложные аналитические задачи простым и изящным способом.

\* \* \*

Идеи высокочастотных бесконтактных измерений применительно к химическому анализу, впервые высказанные в середине XX в., сегодня преобразовались в несколько быстро развивающихся направлений исследований: микроволновые сенсоры, методы диэлектрической спектроскопии и С4D-детекторы. Каждое направление имеет свои особенности, но всех их объединяет возможность бесконтактных измерений, широко востребованная в современной аналитической химии. С помощью подобных устройств в настоящее время предложены способы анализа самого широкого круга объектов: водные растворы, биологические культуральные среды, многофазные системы, биологические ткани. Возможности современной компонентной базы микроэлектроники и методов обработки данных способствуют развитию новых аналитических приложений этого класса анализаторов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-23-00114.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Relis M.* An Electrodeless Method for Measuring the Low-Frequency Conductivity of Electrolytes. M.S. Thesis. Cambridge: Mass. Institute of Technology, 1947.
2. *Brown N.L., Hamon B.V.* An inductive salinometer // *Deep Sea Res.* 1961. V. 8. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0146-6313\(61\)90015-6](https://doi.org/10.1016/0146-6313(61)90015-6)
3. *Light T.S.* Electrodeless conductivity / *Electrochemistry, Past and Present.* United States: ACS Symposium Series, 1989. V. 390. P. 429. <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0390.ch029>
4. *Park K.*, Partial equivalent conductance of electrolytes in sea water // *Deep Sea Res.* 1964. V. 11. P. 729. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(64\)90946-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(64)90946-5)
5. *Calvert R., Cornelius J.A., Griffiths V.S., Stock D.I.* The determination of the electrical conductivities of some concentrated electrolyte solutions using a transformer bridge // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. P. 47. <https://doi.org/10.1021/j150559a013>
6. *Lavagnino B., Alby B.* Differential transformer for resistance measurements // *Ann. Chim.* 1959. V. 49. P. 1272.
7. *Gupta S.R., Hills, G.J. J.* A precision electrode-less conductance cell // *Sci. Instrum.* 1956. V. 33. P. 313.
8. *Johnson C.M., Hart G.E.* Improved electrodeless toroidal conductivity analyzer // *Anal. Instrum.* 1967. V. 4. P. 23.
9. *Pungor E.* Conductometry and oscillometry // *J. Electroanal. Chem.* 1962. V. 3. P. 289. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(62\)85022-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(62)85022-0)
10. *Hall J. L.* High-frequency titration theoretical and practical aspects // *Anal. Chem.* 1952. V. 28. № 8. P. 1240. <https://doi.org/10.1021/ac60068a002>
11. *Hitchcock E.T., Elving P.J.* Lewis acid-base titrations employing megacycle-frequency oscillators: Titration involving stannic chloride in acetonitrile and benzene solution // *Anal. Chim. Acta.* 1963. V. 28. P. 301. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)87237-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87237-2)
12. *Ateeq M., Wylie S., Al-Shammaa A., Al-Nageim H.* Microwave spectroscopy: A potential technique to analyse bitumen dielectric and physical properties // *Meas. Sci. Technol.* 2012. V. 23. Article 085503. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/8/085503>
13. *Yaroshenko I., Kirsanov D., Marjanovic M., Lieberzeit P.A., Korostynska O., Mason A., et al.* Real-time water quality monitoring with chemical sensors // *Sensors.* 2020. V. 20. P. 1. <https://doi.org/10.3390/s20123432>
14. *Tang P., Zhao L., Ren L., Zhao Z., Yao Y.* Real time monitoring of surface water pollution using microwave system // *J. Electromagn. Waves Appl.* 2008. V. 22. P. 767. <https://doi.org/10.1163/156939308784159570>
15. *Liang Y., Ma M., Zhang F., Liu F., Lu T., Liu Z., Li Y.* Wireless microfluidic sensor for metal ion detection in water // *ACS Omega.* 2021. V. 6. P. 9302. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00941>
16. *Harnsoongnoen S., Wanthong A.* A non-contact planar microwave sensor for detection of high-salinity water containing NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *Sens. Actuators B.* 2021. V. 331. Article 129355. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129355>
17. *Harnsoongnoen S., Wanthong A., Charoen-In U., Siritaratiwat A.* Planar microwave sensor for detection and discrimination of aqueous organic and inorganic solutions // *Sens. Actuators B.* 2018. V. 271. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.077>
18. *Harnsoongnoen S., Buranrat B.* Advances in a microwave sensor-type interdigital capacitor with a hexagonal complementary split-ring resonator for glucose level measurement // *Chemosensors.* 2023. V. 11. P. 257. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040257>

19. *Baghelani M., Hosseini N., Daneshmand M.* Non-contact real-time water and brine concentration monitoring in crude oil based on multi-variable analysis of microwave resonators // *Measurement*. 2021. V. 177. Article 109286. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109286>
20. *Carr A.R., Chan Y.J., Reuel N.F.* Contact-Free, Passive, electromagnetic resonant sensors for enclosed biomedical applications: A perspective on opportunities and challenges // *ACS Sens.* 2023. V. 8. P. 943. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c02552>
21. *Markx G.H., Davey C.L.* The dielectric properties of biological cells at radiofrequencies: Applications in biotechnology // *Enzyme Microb. Technol.* 1999. V. 25. P. 161. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(99\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(99)00008-3)
22. *Russel M., Sophocleous M., JiaJia S., Xu W., Xiao L., Maskow T., et al.* High-frequency, dielectric spectroscopy for the detection of electrophysiological/biophysical differences in different bacteria types and concentrations // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1028. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.045>
23. *Castro-Giráldez M., Botella P., Toldrá F., Fito P.* Low-frequency dielectric spectrum to determine pork meat quality // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2010. V. 11. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2010.01.011>
24. *Harindran A., Madhurima V.* On the efficacy of dielectric spectroscopy in the identification of onset of the various stages in lactic acid coagulation of milk // *J. Microw. Power Electromagn. Energy.* 2020. V. 54. P. 161. <https://doi.org/10.1080/08327823.2020.1755484>
25. *Nogueira T., do Lago C.L.* Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection // *Microchem. J.* 2011. V. 99. P. 267. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.014>
26. *Nguyen T.A.H., Nguyen V.R., Le D.D., Nguyen T.T.B., Cao V.H., Nguyen T.K.D., et al.* Simultaneous determination of rare earth elements in ore and anti-corrosion coating samples using a portable capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1457. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.050>
27. *Drevinskas T., Mora M.F., Ferreira Santos M.S., Noell A.C., Willis P.A.* Submersible capillary electrophoresis analyzer: A proof-of-concept demonstration of an in situ instrument for future missions to ocean worlds // *Anal. Chem.* 2023. V. 95. № 27. P. 10249. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00572>
28. *Travassos Lemos M.A., Cassella R.J., de Jesus D.P.* A simple analytical method for determining inorganic anions and formate in virgin olive oils by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection // *Food Control.* 2015. V. 57. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.04.026>
29. *Fukana N., Sonsa-ard T., Chantipmanee N., Hauser P.C., Wilairat P., Nacapricha D.* Contactless conductivity sensor as detector for microfluidic paper-based analytical device with application to unique rapid method for quantifying sulfite preservative // *Sens. Actuators B.* 2021. V. 339. Article 129838. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129838>
30. *Sonsa-ard T., Chantipmanee N., Fukana N., Hauser P.C., Wilairat P., Nacapricha D.* Contactless conductivity sensor employing moist paper as absorbent for in-situ detection of generated carbon dioxide gas // *Anal. Chim.* 2020. V. 1118. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.044>
31. *Zhang X., Jiang X., Yang Q., Wang X., Zhang Y., Zhao J., et al.* Online monitoring of bacterial growth with an electrical sensor // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. P. 6006. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01214>
32. *Piccard A., Frivold A.* Demonstration de courants d'induction produits sans électrodes dans électrolyte // *Archives des Sciences Physiques et Naturelles.* 1920. V. 5. № 2.
33. *Forman J., Crisp D.* The radio-frequency absorption spectra of solutions of electrolytes // *Trans. Faraday Soc.* 1946. V. 42. P. 186. <https://doi.org/10.1039/TF946420A186>
34. *West P.W., Senisei P., Burkhalter T.S.* Determination of water in alcohols by means of high-frequency oscillators // *Anal. Chem.* 1952. V. 28. № 8. P. 1250. <https://doi.org/10.1021/AC60068A006>
35. *Reilley C.N., Mccurdy W.H. JR.* Principles of high frequency titrimetry // *Anal. Chem.* 1953. V. 25. № 1. P. 86. <https://doi.org/10.1021/ac60073a014>
36. *Mason A., Wylie S., Korostynska O., Cordova-lopez L. E., Al-Shamma'a A. I.* Flexible e-textile sensors for realtime health monitoring at microwave frequencies // *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.* 2014. V. 7. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.21307/ijssis-2017-644>
37. *Goh J.H., Mason A., Al-Shamma'a A.I., Field M., Browning P.* Lactate detection using microwave spectroscopy for in situ medical applications // *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.* 2011. V. 4. № 3. P. 338. <https://doi.org/10.21307/ijssis-2017-443>
38. *Korostynska O., Mason A., Al-Shamma'a A.I.* Flexible microwave sensors for real-time analysis of water contaminants // *J. Electromagn. Waves Appl.* 2013. V. 27. № 16. P. 2075. <https://doi.org/10.1080/09205071.2013.832393>
39. *Ateeq M., Shaw A., Garrett R., Dickson P.* A proof of concept study on utilising a non-invasive microwave analysis technique to characterise silver based materials in aqueous solution // *Sens. Imaging.* 2017. V. 18. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11220-017-0162-y>
40. *Harnsoongnoen S., Wanthong A., Charoen-In U., Siritaratiwat A.* Microwave sensor for nitrate and phosphate concentration sensing // *IEEE Sens. J.* 2019. V. 19. P. 2950. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2890462>
41. *Zhao K., Liu Y., Zhang Q.* Dielectric behavior of adulterated milk with urea and water // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 273. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.133>

42. *Harris C.M., Kell D.B.* The estimation of microbial biomass // *Biosensors*. 1985. V. 1. P. 17. [https://doi.org/10.1016/0265-928X\(85\)85005-7](https://doi.org/10.1016/0265-928X(85)85005-7)
43. *Grant E.H., Sheppard R.J., South G.P.* Dielectric Behaviour of Biological Molecules in Solution. London: Oxford University Press, 1978. P. 237.
44. *Pethig R.* Dielectric properties of biological materials: Biophysical and medical applications // *IEEE Trans. Electr. Insul.* 1984. V. 19. № 5. P. 453. <https://doi.org/10.1109/TEI.1984.298769>
45. *Fernandez R.E., Rohani A., Farmehini V., Swami N.S.* Review: Microbial analysis in dielectrophoretic microfluidic systems // *Anal. Chim. Acta.* 2017. V. 966. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.024>
46. *Harris C.M., Todd R.W., Bungard S.J., Lovitt R.W., Morris J.G., Kell D.B.* Dielectric permittivity of microbial suspensions at radio frequencies: A novel method for the real-time estimation of microbial biomass // *Enzyme Microb. Technol.* 1987. V. 9. P. 181. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(87\)90075-5](https://doi.org/10.1016/0141-0229(87)90075-5)
47. *Zemann A.J., Schnell E., Volgger D., Bonn G.K.* Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 563. <https://doi.org/10.1021/ac9707592>
48. *Fracassi da Silva J.A., do Lago C.L.* An oscillometric detector for capillary electrophoresis // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 4339. <https://doi.org/10.1021/ac980185g>
49. *Feng Z., Li F., Huang Y., Gao J., Hu J., Xu Y.* Simultaneous quantitative analysis of six cations in three biodiesel and their feedstock oils by an ion-exchange chromatography system without chemical suppression // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 3921. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01574>
50. *Hoang B.A., Tran Thanh H., Nguyen Thi Ngoc, Pham Ngoc T., K. Do Trung, Le N.T., et al.* A wireless passive capacitively coupled contactless conductivity detection (WPC4D) for microfluidic flow monitoring // *IEEE Sensors*. 2021. P. 2. <https://doi.org/10.1109/SENSOR47087.2021.9639815>
51. *Kent M., Knöchel R., Daschner F., Berger U.-K.* Composition of foods including added water using microwavedielectricspectra // *Food Control*. V.12. P.467. [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(01\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(01)00021-4)
52. *Naderi-Boldaji M., Mishra P., Ahmad-pour-Samani M., Ghasemi-Varnamkhas-ti, M., Ghanbarian D., Izadi Z.* Potential of two dielectric spectroscopy techniques and chemometric analyses for detection of adulteration in grape syrup // *Measurement*. 2018. V. 127. P. 518. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.06.015>
53. *Regier M., Yu X., Ghio S., Danner T., Schubert H.* Dielectric spectroscopy and principal component analysis as a method for oil fraction determination in oil-in-water-emulsions with varying salt content / *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing* / Ed. Willert-Porada M. Springer, 2006. P. 129. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-32944-2\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-540-32944-2_15)
54. *Yuskina E., Makarov N., Khaydukova M., Filatenkova T., Shamova O., Semenov V., Panchuk V., Kirsanov D.* A simple contactless high-frequency electromagnetic sensor: Proof of concept // *Anal. Chem.* 2022. V. 94. № 35. P. 11978. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c02067>

---



---

## OVERVIEWS

---



---

### EVOLUTION OF CONTACTLESS CONDUCTOMETRY METHODS

**E. A. Yuskina<sup>a</sup>, V. V. Panchuk<sup>a, b</sup>, D. O. Kirsanov<sup>\*, a</sup>**

<sup>a</sup>*St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, 198504 St. Petersburg, Peterhof, Russia*

<sup>b</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 198095 St. Petersburg, Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: d.kirsanov@gmail.com*

Received November 1, 2023. Revised December 12, 2023. Accepted December 12, 2023.

**Abstract.** The development of chemical sensor devices operating in non-contact mode is of primary interest due to the demand from various industries for a fast, simple and inexpensive determination of chemical composition in different media in a non-invasive way. One of the promising directions for the development of analytical devices with such characteristics is the use of high-frequency electrical signals. The paper discusses the evolution of high-frequency contactless conductometry method, likewise other methods and devices operating on similar physical principles (dielectric spectroscopy, microwave sensors, C4D detectors).

**Keywords:** electromagnetic sensor, high frequencies, conductometry, microwave sensors, dielectric spectroscopy, C4D detector.