

БІОСЕНСОРИ

BIOSENSORS

УДК 681.2.08

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265297

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТРІЇ І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

В. Г. Мельник¹, П. І. Борщов¹, О. Д. Василенко¹, О. Л. Ламеко¹, С. В. Дзядевич²

¹Інститут електродинаміки НАН України, пр. Перемоги 56, м. Київ-57, 03057, Україна.
E-mail: melnik@ied.org.ua

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150, 03680,
м. Київ, Україна, E-mail: dzyad@yahoo.com

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТРІЇ І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

В. Г. Мельник, П. І. Борщов, О. Д. Василенко, О. Л. Ламеко, С. В. Дзядевич

Анотація. Запропоновано простий алгоритм визначення сукупності параметрів еквівалентних схем імпедансу планарного кондуктометричного перетворювача з зустрічно-гребінчастою топологією, що складається з міжелектродного та фарадеївського імпедансів. Досліджено частотні характеристики параметрів імпедансу зразків перетворювачів та електричного еквівалента з усередненими значеннями параметрів. Розроблена та перевірена на серії зразків перетворювачів методика визначення параметрів трьохелементної еквівалентної схеми, що включає опір розчину, ємність подвійного шару та опір переносу заряду. Визначено оптимальні робочі частоти імпедансометричного каналу, розроблено його схеми. Демонструється методика оцінки параметрів імпедансу Варбурга зразків перетворювачів. Отримані в роботі результати дозволяють визначати оптимальний робочий діапазон частот біосенсорних систем, та зменшити похибки від впливу фарадеївського імпедансу. Показана можливість розширення функцій таких перетворювачів за рахунок використання параметрів імпедансу приелектродного шару в якості інформативних.

Ключові слова: сенсор, кондуктометрія, двохелектродний електрохімічний перетворювач, подвійний шар, імпеданс

DETERMINATION OF FARADAY IMPEDANCE PARAMETERS TO INCREASE ACCURACY IN CONDUCTOMETRY AND OBTAIN ADDITIONAL DATA

V. G. Melnyk, P. I. Borshchov, O. D. Vasylenko, O. L. Lameko, S. V. Dzyadevyc

Abstract. A simple algorithm for determining the set of parameters of the equivalent circuits of the impedance of a planar conductometric transducer with an interdigital comb topology, consisting of interelectrode and Faraday impedances is proposed. The frequency characteristics of the impedance parameters of the transducer samples and the electrical equivalent with averaged values of the parameters have been studied. A technique for determining the parameters of a three-element equivalent circuit, including solution resistance, double layer capacitance, and charge transfer resistance, has been developed and tested on a series of transducer samples. The optimal operating frequencies of the impedance-measuring channel are determined, and its schemes are developed. A technique for estimating the parameters of the Warburg impedance of transducer samples is demonstrated. The results obtained in the work make it possible to determine the optimal operating frequency range of biosensor systems and reduce errors from the influence of the Faraday impedance. The possibility of extending the functions of such transducers by using the near-electrode layer impedance parameters as informative ones is shown.

Keywords: sensor, conductometry, two-electrode electrochemical transducer, double layer, impedance

Вступ

Планарні імпедансні перетворювачі з двома зустрічно-гребінцевими електродами успішно застосовують в кондуктометричних біосенсорних системах, де інформативним параметром є локальна (в межах біоселективного елемента, нанесеного на перетворювач) зміна

електропровідності ΔG_s буферного розчину між електродами. На рис. 1 представлено конструкцію диференційного кондуктометричного біосенсора і еквівалентну схему його перетворювача [1, 2]. На рис. 1б зображено повну схему з еквівалентами приелектродних шарів обох електродів, а на рис. 1в – схема

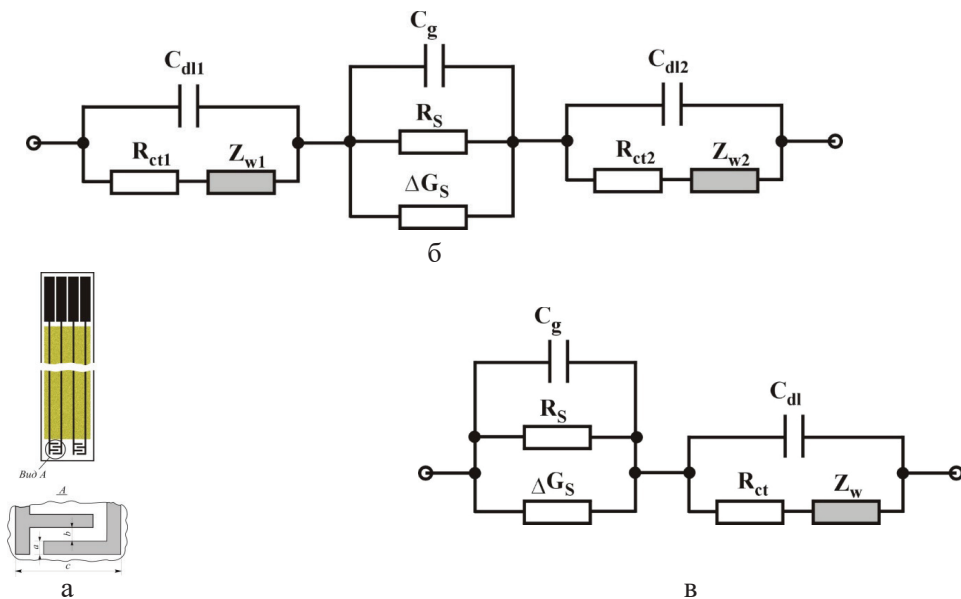


Рис. 1. Диференційний кондуктометричний сенсор (а) та еквівалентні схеми перетворювачів: повна і з об'єднанням приелектродних параметрів (б, в).

з об'єднанням відповідних параметрів фарадівських імпедансів обох електродів, що має місце при їх вимірюванні.

ΔG_s є складовою всієї активної провідності області розчину, яка відповідає опорі R_s в еквівалентній схемі перетворювача. Цей опір шунтується міжелектродною ємністю C_g . Зміну ΔG_s визначають диференціальним методом за допомогою мостового кола змінного струму, в яке включають диференційний сенсор з двома такими перетворювачами: селективним робочим і референсним, що не має біоселективного елемента [2, 3]. В такому пристрої неінформативні приелектродні складові їх повного імпедансу (ємність подвійного шару C_{dl} , опір переносу заряду R_{ct} , імпеданс Варбурга Z_w), а також міжелектродна ємність C_g і постійна частина R_s взаємно компенсуються в функції перетворення моста, якщо ці параметри перетворювачів ідентичні. В реальних сенсорах повну ідентичність приелектродних параметрів важко забезпечити. Тому неможливо в повній мірі реалізувати перевагу диференційного сенсора – глибоке придушення синфазної завади від змін фонових параметрів, зокрема, змін електропровідності буферного розчину. Це викликає появу похибки вимірювання. Для зменшення похибок, пов'язаних з різницею неінформативних параметрів сенсорів, мостове коло балансують тим чи іншим методом.

При виконанні кондуктометричних вимірювань введення в розчин досліджуваної речовини викликає біохімічну реакцію в мембрані на робочому перетворювачі, що локально змінює електропровідність розчину на ΔG_s . При цьому на виході мостового кола змінюється (пропорційно до ΔG_s) складова залишкового сигналу нерівноваги, що синфазна з напругою на R_s . Калібрування цієї зміни досягається при балансуванні моста шляхом нормування параметрів тестового сигналу на опорі R_s .

Крім кондуктометричних біосенсорів, що базуються на генерації носіїв заряду в міжелектродному просторі, розроблено біосенсори на основі фізико-хімічних ефектів, які змінюють компоненти C_{dl} і R_{ct} еквівалентної схеми перетворювача [4–8]. Принципи побудови кондуктометричної біосенсорної системи можуть

бути застосовані для визначення інформативних змін також і цих параметрів. Відмінність полягає в тому, що при балансуванні мостового кола необхідно нормувати тестовий сигнал на приелектродних елементах еквівалентної схеми.

Якщо інформативною є зміна C_{dl} , то під дією аналізу змінюється квадратурна до тестової напруги складова сигналу нерівноваги мосту. Якщо інформативним є елемент R_{ct} , то, відповідно, при зміні провідності ΔG_{ct} пропорційно змінюється синфазна складова сигналу нерівноваги мосту. Імпедансні вимірювання виконуються за 2^x -елементною еквівалентною схемою перетворювача, імпеданс якої представляється послідовно з'єднаними активним опором R_E та опором ємності C_E . Для отримання хорошої чутливості мостової схеми, інформативний параметр повної еквівалентної схеми повинен вносити переважний вклад в один з цих параметрів 2^x -елементної схеми. Це вимагає оптимізації параметрів перетворювачів, робочої частоти, концентрації і рН буферного розчину відповідно до завдання вимірювань. Для достатньо точного визначення C_{dl} і R_{ct} може бути необхідна відповідна корекція топології і матеріалів електродів, зокрема для зниження впливу імпедансу Варбурга. Досягнення значного перевищення вкладу значення R_{ct} над вкладом R_s в еквівалентному активному опорі R_E не завжди можливе. При цьому необхідна корекція відгуку вимірювального каналу по співвідношенню їх значень в повній еквівалентній схемі перетворювача.

Метою роботи є підвищення точності кондуктометричних вимірювань за рахунок зменшення і врахування впливу параметрів приелектродного шару та визначення можливості їх використання для отримання додаткової інформації.

Нижче розглядається простий алгоритм визначення R_{ct} , C_{dl} і R_s , а також оцінка параметрів Z_w розрахунковим шляхом. Представлені схеми вимірювальних засобів, що дозволяють отримувати вихідні дані для таких розрахунків – параметри 2^x -елементної схеми заміщення двохелектродного імпедансного перетворювача на двох частотах, що значно

відрізняються. Визначається оптимальний частотний діапазон для досягнення максимальної точності вимірювань.

1. Визначення параметрів еквівалентної схеми заміщення планарних імпедансометричних перетворювачів із зустрічно-гребінцевою топологією

Дослідження характеристик імпедансних перетворювачів, що використовуються в кондуктометричних біосенсорних системах

Вимірювати параметри двохелементної еквівалентної схеми об'єкта з комплексним опором можна на одній частоті тестового сигналу, розділивши вихідний сигнал вимірювального кола на дві складові: синфазну і квадратурну з тестовим сигналом. Первинні дані вимірювань відповідають послідовній або паралельній еквівалентній схемі, в залежності від використовуваного метода перетворення параметрів комплексного опору і, відповідно, схеми та алгоритму роботи вимірювального каналу. Шляхом обчислень ці дані можуть перераховуватись від одної еквівалентної схеми до іншої. Для того, щоб визначити конфігурацію реальної еквівалентної схеми об'єкта, потрібно виміряти параметри її імпедансу на двох частотах. При послідовній еквівалентній схемі тангенс фазового кута $\text{tg}\varphi$ дорівнює $1/R\omega C$ і зменшується пропорційно частоті, а при паралельній еквівалентній схемі він дорівнює $R\omega C$ і зростає пропорційно зростанню частоти. Для еквівалентних схем, що містять більше двох компонентів, зазначена пропорційність порушується. Для визначення вказаних параметрів необхідно мати результати вимірювань на більшій кількості частот. Зокрема, цьому присвячена робота [9]. Значення цих параметрів можуть бути отримані шляхом вирішення системи рівнянь [10]. Можливий і інший шлях – побудова моста змінного струму з числом зразкових мір більше двох і зі складним алгоритмом врівноваження, наприклад [10–12]. Однак, обидва зазначені методи занадто складні для застосування в біосенсорних сис-

темах. Крім того, вони непридатні, якщо в реальній схемі заміщення об'єкта присутні частотозалежні компоненти. В електрохімічних об'єктах такою компонентою є імпеданс Варбурга.

Для більш широкого застосування двохелектродних імпедансних перетворювачів були визначені параметри їх реальної еквівалентної схеми за результатами вимірювань параметрів послідовної двоелементної схеми в широкому діапазоні частот, що включає оптимальні робочі частоти кондуктометричних систем. Використовувались перетворювачі з золотими електродами, що мають зустрічно-гребінчасту топологію з розмірами електродної решітки 1,5 x 2 мм при параметрах гребінки 20 x 20 мкм. Дослідження проводилися за допомогою моста змінного струму P5083 на частотах 1, 3, 10, 30, 70, 100 кГц з декількома екземплярами перетворювачів у фосфатному буферному розчині з концентраціями 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 мМ при робочих напругах не вище 0,05 В (значимого впливу варіацій цієї напруги на результати вимірювань не було зафіксовано).

Отримані результати вимірювань абсолютних (R , C) і відносного ($\text{tg}\varphi$) параметрів імпедансних перетворювачів послужили основою для оцінки значень параметрів багатоелементної схеми заміщення, яка включає опір розчину, міжелектродну ємність, ємність подвійного приелектродного шару, опір перенесення зарядів і імпеданс Варбурга.

Розрахунок параметрів еквівалентної схеми імпедансометричного перетворювача

Типова повна еквівалентна схема використовуваних в кондуктометрії гребінчастих двохелектродних імпедансних перетворювачів добре відома, як і значення її основного для кондуктометрії параметра – опору розчину. Але для наших досліджень необхідно знати також його співвідношення з іншими параметрами цієї схеми. Це потрібно для створення електричного еквівалента перетворювача, частотна характеристика якого в області використовуваних робочих частот (30–100 кГц) близька до усереднених частотних характеристик реальних перетворювачів біосенсорів. Такий електричний еквівалент був створений раніше

шляхом експериментального підбирання значень елементів. Її схема і частотні характеристики разом з характеристиками кількох типів імпедансних перетворювачів показані на рис. 2. На цьому рисунку і далі по тексту

параметри компонентів схеми еквівалента, що відповідають параметрам приелектродного імпедансу R_{ct} , C_{dl} та опору розчину R_s і міжелектродної ємності C_g , позначаються як R_n , C_n , R_p і C_g відповідно.

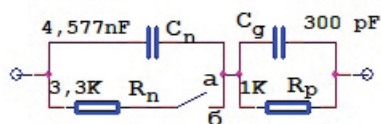


Рис. 2а

Рис. 2. Схема електричного еквівалента кондуктометричного перетворювача та частотні характеристики планарних перетворювачів кондуктометричних біосенсорів.

В наведеній схемі є дві послідовно включені частини з паралельно з'єднаними конденсатором і резистором. Перша з них C_n , R_n моделює імпеданс приелектродних шарів перетворювача, а друга – імпеданс розчину в міжелектродному просторі. Значення параметрів цієї 4-елементної схеми вказані на рис. 2а. Зна-

чення параметрів загального імпедансу R_E і C_E екземпляру такого еквіваленту, що використовувався і цих дослідженнях, які були отримані вимірюваннями за послідовною 2^x-елементною схемою заміщення в широкому діапазоні частот при відключеному і підключеному R_n , показані в Таблиці 1. (а і б відповідно).

Таблиця 1

Параметри електричного еквіваленту кондуктометричного перетворювача з відключеним (а) та підключеним (б) еквівалентом опору переносу заряду.

Таблиця 1а

Робоча частота	1 кГц	3 кГц	10 кГц	30 кГц	100 кГц
R_E , kOhm	1,004	1,0022	1,0028	1,0019	0,976
C_E , nF	4,577	4,574	4,548	4,358	3,016
tgφ	34,67	11,57	3,489	1,215	0,540

Таблиця 1б.

Робоча частота	1 кГц	3 кГц	10 кГц	30 кГц	70 кГц	100 кГц
R_E , kOhm	4,302	4,078	2,741	1,362	1,063	1,011
C_E , nF	500,9	59,7	9,465	4,865	3,7	3,046
tgφ	0,074	0,218	0,613	0,800	0,578	0,517

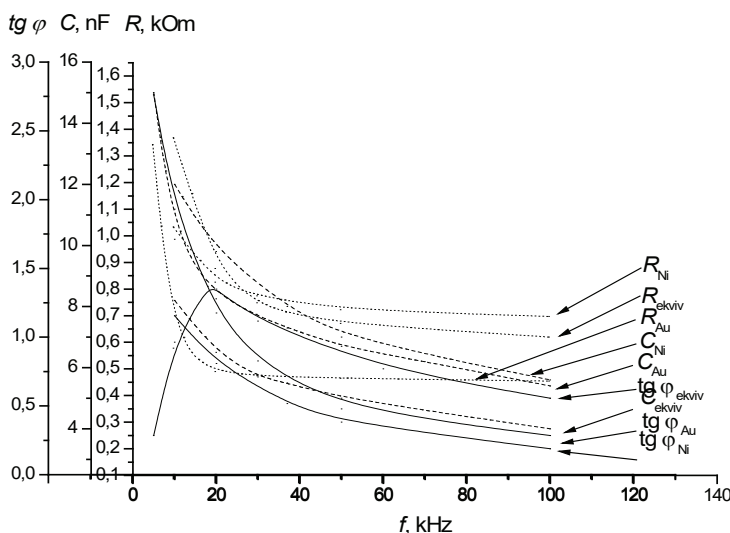


Рис. 2б

Аналіз зміни $\text{tg}\phi$ з ростом частоти в таблиці 1б показує, що двохелементна схема заміщення чотирьох-елементного еквівалента ближче до паралельної в діапазоні 1–10 кГц (за рахунок малого вкладу R_p і C_g в загальний імпеданс), в діапазоні 30–70 кГц вона ближче до послідовної RC схеми (за рахунок відносного зменшення в ньому частки R_n). При збільшенні частоти вище 70 кГц помітно зростає вплив міжелектродної ємності C_g , тому вона знову поступово наближається до переважно паралельної (за рахунок зниження вкладу C_n , і R_n в загальний імпеданс).

Оскільки вимірювання проводилися за послідовною схемою заміщення об'єкта вимірювання, дві зазначені вище складові частини його імпедансу з паралельним з'єднанням RC-елементів перетворюються при цьому в їх еквівалентні (на частоті вимірювання) послідовні RC-ланцюжки. Далі вони будуть позначатися C_{noc} , R_{ne} , C_{ge} , R_{pe} . Вирази для такого перетворення широко відомі:

$$R_{noc} = \frac{R_{nap}}{1 + (\omega C_{nap} R_{nap})^2}; C_{noc} = C_{nap} \left[1 + \frac{1}{(\omega C_{nap} R_{nap})^2} \right] \quad (1)$$

Для перерахунку параметрів послідовного RC-з'єднання в еквівалентне на тій же частоті паралельне з'єднання таких елементів можуть використовуватись вирази:

$$R_{nap} = R_{noc} \left[1 + \frac{1}{(\omega C_{noc} R_{noc})^2} \right]; C_{nap} = \frac{C_{noc}}{1 + (\omega C_{noc} R_{noc})^2} \quad (2)$$

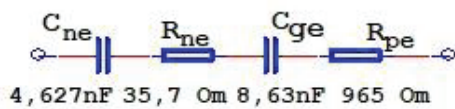


Рис. 3а

Частота	R_{pe} (к)	R_{ne} (к)	C_{ge} (нФ)	C_{ne} (нФ)
30 кГц	0,997	0,357	92,6	5,13
10 кГц	1,000	1,722	230	9,57

Рис. 3б

Рис. 3. Результат перетворення параметрів схеми електричного еквівалента в еквівалентний послідовний ланцюжок для частоти 100 кГц (а) та 30 і 10 кГц (б).

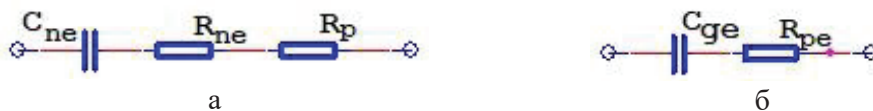


Рис. 4. Спрощені схеми електричного еквіваленту.

Результат перетворення параметрів схеми на рис. 2а в еквівалентний послідовний ланцюжок для частоти 100 кГц показані на рис. 3а. На рис. 3б дано результати розрахунків на частотах 30 і 10 кГц.

Ці розрахункові значення параметрів добре узгоджуються з експериментальними даними в таблиці 1б.

На частотах близько 30 кГц і вище схема на рис. 3а може бути спрощена до показаної на рис. 4а, а на частотах вище 100 кГц – до показаної на рис. 4б. На частотах значно вище 100 кГц значення C_{ge} буде визначатись головним чином ємністю C_g , а також паразитними реактивностями конструкції та ліній підключення перетворювача.

Показане спрощення пов'язане з тим, що на частотах близько 30 кГц $C_{ge} \gg C_{ne}$, але R_{ne} має велике значення, а на частотах вище 100кГц, $R_{ne} \ll R_p$, а C_{ge} має порівняні значення з C_{ne} . Тенденція збільшення $\text{tg}\phi$ з частотою для даної схеми починається зі 120 кГц. На цій частоті приелектродна ємність C_n перерахована з послідовного з'єднання з R_p в паралельне, стає рівною C_g , і з подальшим зростанням частоти швидко зменшується у порівнянні з C_g . Це означає, що реальна еквівалентна схема еквівалента перетворювача наближається до паралельного з'єднання C_g і R_p ($C_{ge} < C_{ne}$).

Визначення параметрів трьохелементної еквівалентної схеми кондуктометричного перетворювача біосенсорного аналізатора

Аналіз частотних характеристик реальних кондуктометричних перетворювачів та їх

електричного еквівалента за чотирьохелементною схемою заміщення показує, що ці характеристики різко розходяться нижче 30 кГц. Це пояснюється зростанням впливу імпедансу Варбурга при зниженні частоти тестового сигналу [1]. Тому використовувати в кондуктометричному аналізі частоти нижче 30 кГц не раціонально також і з цієї причини, а не тільки через зростання $\tan\phi$ і пов'язаних з цим погіршенням метрологічних характеристик вимірювального каналу, як вказувалось в [3, 13]. Вище 100 кГц еквівалентна схема перетворювача спрощується до двохелементної, але різко зростають проблеми, пов'язані з фазовими похибками у вимірювальному каналі і іншим впливом нестабільних паразитних реактивностей. Погіршується технологічність і значно зростає вартість апаратури. Тому діапазон частот 30–100 кГц є найбільш придатним для кондуктометрії.

Якщо частота тестових сигналів в режимі кондуктометричних вимірювань не перевищує 70 кГц, вплив міжелектродної ємності C_g перетворювача на визначення опору переносу заряду не перевищує 5% і ним можна знехтувати. При цьому схема заміщення на цих частотах з високою достовірністю може вважатись трьохелементною.

В той же час, як показано вище (таблиця 1б, рис. 3б та 4а), опір переносу заряду на цих частотах може змінювати результати перетворення параметрів імпедансу за двохелементною схемою на помітну величину, що залежить від кількох чинників. В зв'язку з цим, питання визначення цього (третього) параметра імпедансу перетворювача є дуже актуальним для підвищення точності і достовірності кондуктометричних вимірювань з двохелектродними перетворювачами. Розглянемо детальніше це питання.

З Таблиці 1б видно, що різниця вимірюваного загального активного опору R_E електричного еквівалента кондуктометричного перетворювача на частотах 100 і 30 кГц складає близько 350 Ом. Таке ж значення для R_{nc} на частоті 30 кГц, яке наведено на рис. 3б, отримано розрахунковим шляхом, використовуючи значення R_n та C_n у формулі (1).

Аналогічним шляхом, визначивши різницю R_E реального кондуктометричного перетворювача на цих частотах (його R_{cte}), можна отримати значення R_{ct} для трьохелементної еквівалентної схеми зображеної на рис. 5.

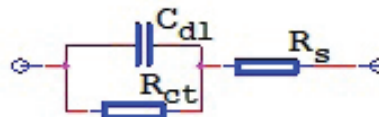


Рис. 5. Трьохелементна еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача.

Для цих вимірювань необхідні прилади, що мають робочі частоти 30 кГц, 50–70 кГц (оптимальні для кондуктометричних вимірювань) і 100 кГц.

З використанням даних визначення концентраційних характеристик декількох перетворювачів були розраховані значення R_{ct} (рис. 5) при концентраціях буферного розчину 3, 5, 10, 15, 20 мМ на робочій частоті 30 кГц. Отримані результати представлені в табл. 2. Для цих розрахунків використана спрощена формула перетворення:

$$R_{ct} = \frac{1}{R_{cte} \omega^2 C_E^2}, \quad (3)$$

яка в даному випадку забезпечує достатню точність обчислень і простіше для їх реалізації в апаратурі аналізатора.

Таблиця 2.

Значення опору переносу заряду перетворювачів з золотими електродами

Конц. розчину	опір переносу зарядів R_{ct} (в кОм), розрахований для семи перетворювачів:							
	2(пр)	2(лів)	5(пр)	5(лів)	7(пр)	7(лів)	8(пр)	8(лів)
3мМ	2,94	5	7	н/д	5	6,7	8,2	8,2
5 мМ	4,7	н/д	7,3	7,1	6,5	7,8	8,1	8,1
10 мМ	6,2	н/д	7,1	7,1	6	5,9	7,1	7,6
15 мМ	5	н/д	н/д	6,1	5,5	5,5	н/д	5,5
20 мМ	3,5	н/д	4,1	н/д	4,35	н/д	4,3	4,3

Отримання комплексу досить точних концентраційних характеристик кількох пар перетворювачів є складним за процедурою і тривалим у часі процесом, що критичний до змін температури, коливань концентрації та забруднення розчину та електродів перетворювачів. Тому деякі дані в цій таблиці відсутні або є сумнівними. Довіри заслуговують значення, що близькі для лівого і правого перетворювачів одної диференційної пари та схожі для різних пар. Зокрема, це пари № 5 і № 8, а також частина даних для пари № 7.

Наведені в табл. 2 дані можуть бути використані для розрахунків параметрів інших елементів еквівалентної схеми кондуктометричних перетворювачів в діапазоні можливих робочих частот. Це дозволяє оцінити похибки, що вносяться до результату вимірювання інформативних параметрів імпедансу перетворювача і розробити методи їхньої корекції. Наведені дані також показують, що при використанні біоселективного елемента, який змінює параметр R_{ct} перетворювача, принципово можлива кількісна оцінка виходу біохімічної реакції, в тому числі диференційним методом. Аналогічним чином можуть бути отримані значення параметра C_{dl} – приелектродної ємності подвійного шару. Однак значення цього параметру повної еквівалентної схеми імпедансних перетворювачів на їх робочих частотах є близьким до вимірюваних значень C_E , тому доцільно по такій самій методиці визначати еквівалентне значення C_{ge} міжелектродної єм-

ності і коректувати використовуючи отримані значення C_E як послідовного з'єднання C_{dl} і C_{ge} :

$$C_{dl} = \frac{C_E C_{ge}}{C_{ge} - C_E}$$

Вимірювальні схеми для визначення параметрів імпедансних перетворювачів

На рис. 6 представлена схема запропонованого вимірювального каналу, що дозволяє визначати зміни локальної провідності розчину в робочому (біоселективному) перетворювачі S_x диференціального біосенсора або зміни його приелектродної ємності по відношенню до цих параметрів референсного перетворювача S_o . Схема базується на застосуванні мостового кола з порівнянням струмів на його виході за допомогою перетворювача струм/напруга I/U, синхронного детектора SD та вольтметра V. До складу моста входять два ідентичних електрохімічних перетворювача S_x та S_o , суматор Σ та інвертор «-1», масштабний перетворювач K, перемикач SW1 вимірюваного параметра ΔG_x або ΔC_x , фазообертач на 90° « $\pi/2$ ». Міст живиться синусоїдальною напругою U_G , генератора G, який також виробляє синфазну і квадратурну до U_G напруги U_{IF} і U_{QF} . Мостова схема балансується шляхом компенсації падіння напруги на одному із елементів послідовної схеми заміщення робочого перетворювача S_x (другий перетворювач при цій операції відключається). У випадку кондуктометричної комірки це стабілізує тестову напругу на ак-

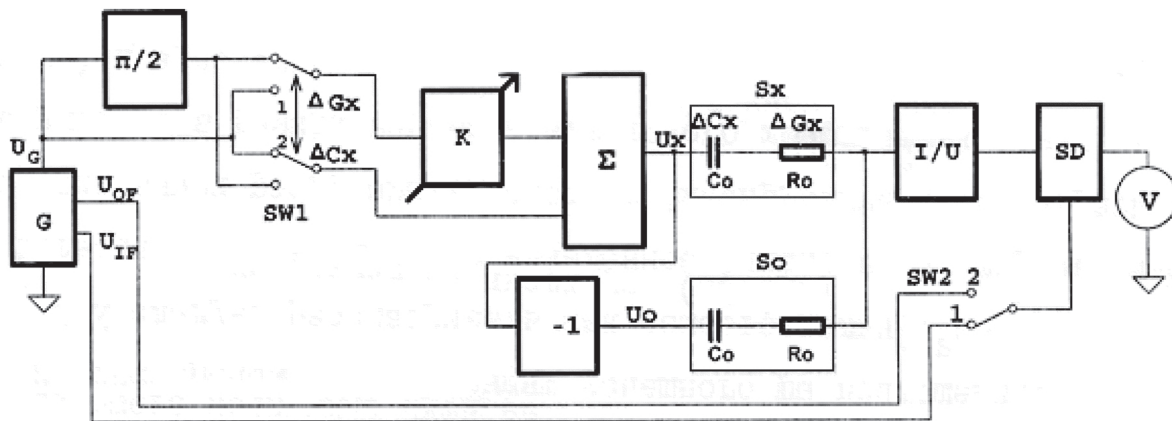


Рис. 6. Вимірювальний канал для визначення зміни локальної провідності розчину в біоселективному перетворювачі або зміни його приелектродної ємності.

тивному опорі перетворювача (вона при цьому дорівнює U_G) і дозволяє точно визначити його зміни, тобто локальні зміни електропровідності розчину в робочому перетворювачі [13]. При підключеному референсному перетворювачі досягається точне визначення цієї локальної зміни в умовах зміни фонові електропровідності в комірці. Компенсація напруги на ємності здійснюється формуванням напруги U_x шляхом додавання до напруги U_G квадратурної до неї складової, що регулюється масштабним перетворювачем К. При досягненні балансу схеми значення К дорівнює тангенсу фазового кута перетворювача.

Якщо інформативним сигналом є зміна приелектродної ємності C_{dl} робочого перетворювача, аналогічним чином стабілізується тестова напруга на приелектродному шарі розчину в обох перетворювачах, що забезпечує точне визначення вказаної зміни ємності. Також при цьому можливо визначати зміни R_{ct} робочого перетворювача, якщо вони є інформативними. Вибір реактивного чи активного опору приелектродного шару в якості інформативного параметру здійснюється переключенням опорної напруги синхронного детектора SD (відповідно U_{QF} або U_{IF}) перемикачем SW2.

Для вимірювання як R_s , так і C_{dl} або R_{ct} в якості інформативного параметра може використовуватись уніфікований базовий модуль МХР-3 [14] з новим вимірювальним блоком, розрахованим на роботу з гребінчастими ім-

педансними перетворювачами. Його мостове вимірювальне коло представлено на рис. 7.

До складу схеми входять:

- інтегратор INT з перемиканням постійної часу інтегрування, який виконує функцію фазообертача на 90° на двох частотах, на яких можуть проводитися вимірювання. Перемикання інтегратора при зміні робочої частоти проводиться ключем К1;

- суматор S1 напруги генератора тестових сигналів U_{sin} і вихідної напруги інтегратора, яка змінюється по амплітуді цифро-аналоговим перетворювачем базового модуля, який підключається через зв'язки, позначені InC (його вхід) і Out1 (вихід);

- суматор S2 3-х напруг: інвертованої інвертором базового модуля (вхід In21, вихід Out2) і неінвертованої напруги інтегратора з вихідною напругою суматора S1; до складу цього суматора входить ЦАП балансування моста (ЦАП-Б), який налаштований таким чином, щоб регулювання складової вихідного сигналу S2, яка квадратурна до напруги генератора, могло б виконуватися як на її збільшення, так і на зменшення;

- ключі К2 і К3 для підключення відповідно робочого (C_{sa} , R_{sa}) і референсного (C_{sp} , R_{sp}) перетворювачів диференціального сенсора;

- перетворювач струм-напруга (ПЧН), який виконує функцію формувача вихідного сигналу моста, що подається на входи синхронного детектора базового модуля (Vx1 і Vx2);

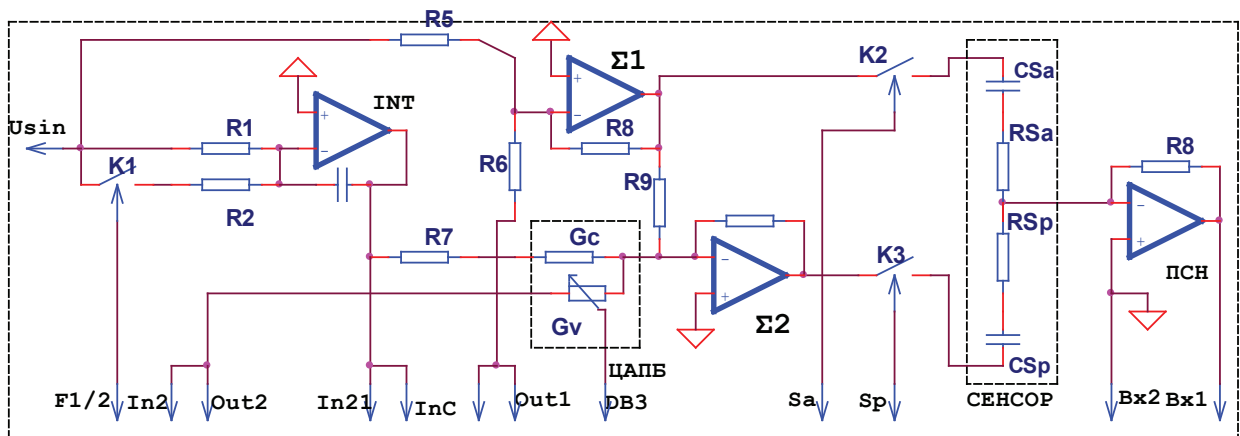


Рис. 7. Вимірювальний блок з гребінчастими кондуктометричними перетворювачами для використання з уніфікованим імпедансометричним модулем.

– для управління ключами і цифро-аналоговим перетворювачем на входи описаної схеми з базового модуля подаються сигнали управління F1/2, Sa, Sp, DB3.

Розроблене вимірювальне коло дозволяє визначати окремо дійсні ReZs і уявні ImZs складові імпедансу робочого і референсного перетворювачів (активний опір і ємність) на двох частотах. Шляхом компенсації квадратурної до Usin складової вихідного сигналу моста цифро-аналоговим перетворювачем базового модуля можуть бути визначені тангенси фазових кутів перетворювачів. Ці вимірювання можуть виконуватися прямим перетворенням вихідного сигналу моста при підключенні відповідного перетворювача. Шляхом додаткового балансування моста за допомогою ЦАП-Б (при підключенні обох перетворювачів) після вищезазначеної компенсації квадратурної складової вихідного сигналу при підключеному робочому перетворювачі може бути визначена з високою точністю різниця ємностей робочого і референсного перетворювачів, що дозволяє отримувати додаткову інформацію про процеси в біосенсорі.

Важливою особливістю цього вимірювального кола є можливість проводити всі перераховані види вимірювань на двох частотах. Ця функція дозволяє обчислити ще один параметр еквівалентної схеми перетворювача – R_{ct} , тобто визначити її параметри за трьох-елементною схемою заміщення. Це забезпечує розширення функціональних можливостей та підвищення точності вимірювань (особливо при високих концентраціях досліджуваних розчинів).

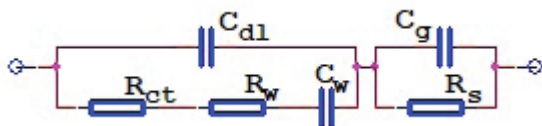


Рис. 8а

2. Оцінка значень параметрів імпедансу Варбурга в кондуктометричних перетворювачах з планарними зустрічно-гребінчастими електродами

Крім чотирьох елементів розглянутої вище еквівалентної схеми, що застосовується в біосенсорах кондуктометричних перетворювачів, загальноприйнята [1, 8, 15] повна схема електрохімічної комірки містить імпеданс Варбурга, який відображає відносно повільні процеси дифузії електроактивних частинок. У спрощеному вигляді цей імпеданс представляють послідовним з'єднанням активного опору і ємності, значення яких залежать від частоти. Цей ланцюжок в еквівалентній схемі перетворювача включений послідовно з опором R_{ct} . Імпеданс Варбурга в ідеальному випадку визначається як:

$$Z_w(j\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \cdot (1 - j), \quad (4)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга.

Його вплив проявляється на низьких частотах, зокрема, в характеристиках, які використовуються в біосенсорах (рис. 2). Це швидке зростання R , C і $\text{tg}\phi$ при зменшенні частоти нижче 30 кГц. Еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача, що включає імпеданс Варбурга, представлена на рис. 8. Отримані при вимірах параметри представляються схемою на рис. 8б (див. також рис. 3).

Вище була розглянута методика переходу від вимірювань на частотах 100 і 30 кГц

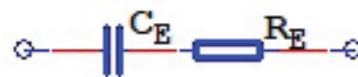


Рис. 8б

Рис. 8. Еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача, що включає імпеданс Варбурга; повна (а) і еквівалентна при вимірюваннях за двохелементною схемою (б).

параметрів двоелементної послідовної еквівалентної схеми імпедансного перетворювача до його трьохелементної або чотирьохелементної схеми (рис. 5 і 2). Маючи отримане при цьому значення R_{ct} можна зробити зворотний перехід від параметрів схеми на рис. 8б до параметрів схеми на рис. 8а. Для цього можуть використовуватися вирази (1) і (2). Послідовність таких перетворень показано на рис 9.

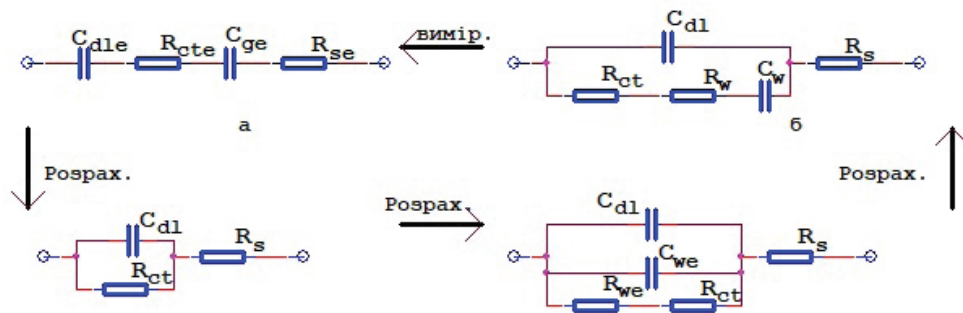


Рис. 9. Послідовність перетворень для визначення параметрів імпедансу Фарадея.

лені в табл. 3. Їх вимірювання проводилося в фосфатному буферному розчині з концентрацією 5 мМ.

Таблиця 3

Параметри кондуктометричного перетворювача в діапазоні частот

Ч-та, кГц парам.	1	3	10	30	70	100
R_E , кОм	7,48	4,01	1,78	1,186	1,054	1,026
C_E , нФ	10,05	7,13	5,24	4,5	3,95	3,65
tgφ	2,12	1,86	1,71	0,99	0,545	0,426

За результатами вимірювань на частотах 100 і 30 кГц було визначено значення R_{cte} , R_s і C_E (рис. 10а). Використовуючи вираз (2), були отримані значення параметрів в схемі рис. 10б на частоті 30 кГц (було прийнято, що імпеданс Варбурга на частотах 30 кГц і вище

Від схеми на рис. 3 та на рис. 9а через схему на рис. 5 (для частоти 30 кГц), з урахуванням імпедансу Варбурга можна перейти до схеми на рис. 9б (об'єкт, що вимірюється).

Для прикладу розрахунків із серії досліджених сенсорів був обраний правий кондуктометричний перетворювач диференціального датчика № 8 (таблиця 2). Значення його параметрів в діапазоні частот 1–100 кГц представ-

можна не враховувати). Розрахунок параметрів імпедансу Варбурга проводився з використанням даних на частотах 10 та 100 кГц, що наведені в таблиці 3. Спочатку, за алгоритмом, показаним на рис. 9, з використанням формул перерахунку послідовного з'єднання в паралельне, був здійснений перехід від схеми на рис. 11а (відповідає частоті 10 кГц) до схеми на рис. 11б. При цьому також визначалась різниця значень R_{ct} та C_{dl} на частотах 10 та 100 кГц для визначення C_{we} та R_{we} .

Значення еквівалентних для цієї схеми параметрів імпедансу Варбурга C_{WE} і R_{WE} отримуюмо з виразів (2):

$$C_{WE} + C_{dl} = \frac{C_E}{1 + \omega^2 C_E^2 R_{cte}^2}; R_{WE} + R = R_{cte} + \frac{R_{cte}}{\omega^2 C_E^2 R_{cte}^2}.$$

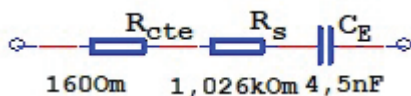


Рис. 10а

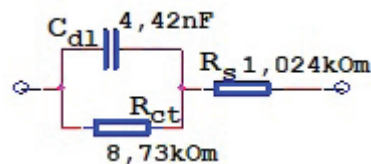


Рис. 10б

Рис. 10. Перетворення еквівалентних схем при визначенні параметрів R_{cte} , R_s і C_E .

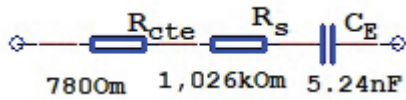


Рис. 11а

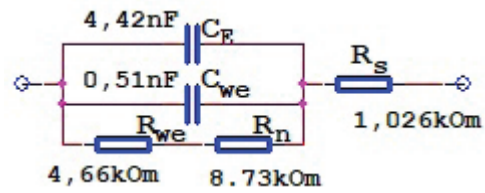


Рис. 11б

Рис. 11. Перетворення еквівалентних схем при визначенні параметрів Z_w .

Перехід від схеми на рис. 11б до реальної еквівалентної схеми кондуктометричного перетворювача з параметрами імпедансу Варбурга (рис. 12) здійснюється перетворенням паралельного з'єднання C_{we} з послідовно з'єднаними R_{ct} і R_{we} в їх послідовне з'єднання з використанням виразів (1):

$$C_W = C_{WE} + \frac{C_{WE}}{\omega^2 C_{WE}^2 (R_{WE} + R_{ct})^2}; R_W + R_{ct} = \frac{R_{WE} + R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{WE}^2 + R_{ct}^2}$$

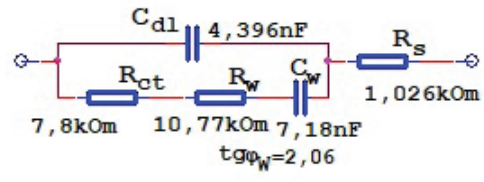
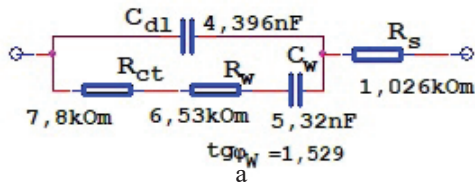
Тангенс фазового кута імпедансу Варбурга при отриманих його значеннях визначається виразом $tg\varphi_W = \frac{1}{\omega C} R_W$ і в даному випадку він

дорівнює 1,14, що близько до його очікуваного значення.



Рис. 12. Реальна еквівалентна схеми кондуктометричного перетворювача з параметрами імпедансу Варбурга на частоті 10 кГц.

На рис. 13 представлений отриманий за такою методикою перехід від результатів вимірювання параметрів R_s та C_s двоелементної



б

Рис. 13. Реальна еквівалентна схема кондуктометричного перетворювача з параметрами імпедансу Варбурга на частотах 3кГц і 10 кГц.

еквівалентної схеми до повної (5-елементної схеми) на частотах 3 кГц (а) і 1 кГц (б).

В процесі проведення представлених обчислень визначаються різниці значень величин на крутому підйомі їхніх частотних характеристик на частоті 3 кГц та, особливо, 1 кГц, тому точність обчислень параметрів імпедансу Варбурга на низьких частотах невисока. Однак отримані оціночні результати дають дані про область проявлення та можливий вплив імпедансу Варбурга, а також опору переносу заряду на результати вимірювання електропровідності розчину в діапазоні частот 1–100 кГц. Аналіз

тенденції змін імпедансу Варбурга в діапазоні часот 1–10 кГц, показує, що на частоті 30 кГц його вплив на виміряне значення R_s знаходиться на рівні не більше (3–5)%.

Виходячи з цього, найбільш оптимальними частотами для кондуктометричних вимірювань з сенсорами, що тут розглядалися, слід вважати діапазон 60–70 кГц. Якщо при обробці результатів перетворення R_s на цих частотах врахувати вплив R_n , складова похибки за рахунок неінформативних параметрів еквівалентної схеми перетворювача не буде перевищувати (1–2)%.

Висновки

За результатами досліджень частотних характеристик двохелектродних імпедансних електрохімічних перетворювачів на частотах від 1 до 100 кГц в розчинах з концентрацією від 3 до 20 мМ, а також досліджень їх фізичної 4^х-елементної моделі (електричного еквівалента електрохімічної комірки) показана можливість отримання 3^х-елементного представлення імпедансу перетворювачів параметрами приелектродного шару R_{ct} , C_{dl} і опору розчину R_s за вимірами по 2^х-елементній схемі на двох частотах. При цьому похибки вимірювань змін опору розчину можуть бути зменшені в кілька разів, а результати визначення R_{ct} і C_{dl} дозволяють отримати нові функціональні можливості сенсорної системи.

Розроблене вимірювальне коло для перетворення параметрів зустрічно-гребінчастих електрохімічних сенсорів дозволяє визначати окремо дійсні ReZ_E і уявні ImZ_E складові імпедансу робочого і референсного перетворювачів (активний опір і ємність) на двох частотах методом компенсації напруги на відповідних елементах їх еквівалентної схеми шляхом зрівноваження мостового кола по квадратурній або синфазній до тестової напруги складовій вихідного сигналу моста. Таке рішення може бути застосовано для визначення параметрів 3^х-елементної схеми перетворювачів.

Представлена методика оцінки опору переносу заряду і значення імпедансу Варбурга дозволяє оптимізувати робочу частоту кондуктометричних приладів, оцінити вплив неінформативних параметрів еквівалентної схеми перетворювача на точність визначення електропровідності розчину і коректувати відповідні похибки.

Досягнуте розширення функцій вимірювального кола диференціального електрохімічного сенсора може бути використано для розробки нових методів електрохімічного аналізу та для підвищення достовірності результатів вимірювань існуючими методами.

Подяка

Роботу виконано за підтримки Національної академії наук України в рамках Дер-

жавної бюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (Код: 6541030), цільової програми наукових досліджень Національної академії наук України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій».

Список використаної літератури

[1]. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application. Edited by Evgenij Barsoukov, Ross Macdonald. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.– 2005.

[2]. Dzyadevich S. V., Soldatkin O. P. Naukovi ta tehnologichni zasady stvorenniya miniaturnykh elektrohimiichnih biosensoryv.– К.: Naukova dumka, 2006.– 256 s. (in Ukrainian).

[3]. Melnyk V. G., Mihal A. A., Rubanchuk M. P. Izmeritelnyie tsepi dlya konduktometricheskikh preobrazovateley s differentsialnyimi dvuhelektroodnyimi datchikami // Tehnichna elektrodinamika.– 2008.– № 2.– S. 58–64. (in Russian).

[4]. Christine Berggren, Bjarni Bjarnason and Gillis Johansson. Capacitive Biosensors Review. Electroanalysis 2001, 13, No. 3. P. 173–180. DOI:10.1002/1521-4109(200103)13:3<173::AID-ELAN173>3.0.CO;2-B

[5]. Capacitive Biosensors and Molecularly Imprinted Electrodes. Gizem Ertürk, and Bo Mattiasson. Nicole Jaffrezic-Renault, Academic Editor. Sensors 2017, 17(2), 390; <https://doi.org/10.3390/s17020390>

[6]. Zhiliang Cheng, Erkang Wang, Xiurong Yang. Capacitive detection of glucose using molecularly imprinted polymers. Biosensors & Bioelectronics, 16 (2001), 179–185. DOI: 10.1016/s0956-5663(01)00137-3

[7]. Longitudinal Zeolite-Iron Oxide Nanocomposite Deposited Capacitance Biosensor for Interleukin-3 in Sepsis Detection Chao Chen, Subash C. B. Gopinath and Periasamy Anbu. Chen et al. Nanoscale Res Lett (2021) 16:68. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03527-w>

[8]. Grossi, M. and Riccò, B.: Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review, J. Sens. Syst., 6, 303–325, <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>, 2017.

[9]. Novickij S. P., Pechnikov A. L. Povyshenie tochnosti ocenok parametrov issleduemykh ob'ektov impedans-chastotnym metodom. Science Bulletin of the NSTU Vol. 60, No.3, 2015, pp. 48–57. <http://journals.nstu.ru/vestnik> (in Russian).

[10]. Kneller V. Yu. Borovskih L. P. Opredelenie parametrov mnogoelementnykh dvuhpolyusnikov – M.: Energoizdat, 1986. 144s.: il. (in Russian).

[11]. Fedorov T. A. Sintez i uravnoveshivanie mnogoplekhikh transformatornykh mostov peremennogo toka dlya izmereniya parametrov mnogoelementnykh dvuhpolyusnikov. Diss. kand.tekhn.nauk. Ul'yanovsk 2002 g. (in Russian).

[12]. Fedorov T. A. AS SSSR No. 15998039. (in Russian).

[13]. Mel'nik V. G., Vasilenko A. D., Dudchenko A. E., Pogrebnyak V. D. Issledovaniya podavleniya sinfaznoj pomekhi v biosensornoj konduktometrichejskoj sisteme s differencial'nymi datchikami Sensorna elektronika i mikrosistemni tekhnologii. – 2014. – T.11, № 3. – S.49–61. (in Russian).

[14]. Lienkov S. V., Lepikh Ya. I., Melnyk V. H., Romanov V. O., Protsenko V. O. Intelektualni vymiriuvalni kanaly sensorynykh system – Nauka y oborona. – 2011. – № 2. – С. 36–43. https://dspace.nau.edu.ua/bitstream/NAU/36662/1/2011_2.pdf (in Ukrainian).

[15]. Metody izmerenij v elektrohimii / Pod red. Eger E., Zalkind A. Per. s angl. Pod red. Izmadzhaeva Yu. A. – M.: Mir, 1977. – T.1. (in Russian).

Стаття надійшла до редакції 03.06.2022 р.

UDC681.2.08

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265297

DETERMINATION OF FARADEI IMPEDANCE PARAMETERS TO INCREASE ACCURACY IN CONDUCTOMETRY AND OBTAINING INFORMATION

V. G. Melnyk¹, P. I. Borshchov¹, O. D. Vasylenko¹, O. L. Lameko¹, S. V. Dzyadevych²

¹Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 56 Peremohy Ave., Kyiv-57, 03057, Ukraine. E-mail: melnik@ied.org.ua

²Institute of Molecular Biology and Genetics of the National Academy of Sciences of Ukraine, vul. Zabolotnoho, 150, 03680, Kyiv, Ukraine, E-mail: dzyad@yahoo.com

Summary

Planar impedance transducers with interdigitated electrodes are used in conductometric biosensor systems, where an informative parameter is a local change in the electrical conductivity of the buffer solution between the electrodes. Biosensors have also been developed based on physicochemical effects that change the parameters of the Faraday impedance in the near-electrode layer. The presence of this impedance worsens the accuracy of measurements in conductometry. On the other hand, its parameters can also be informative. Determination of these parameters for a specific transducer during measurements allows optimizing the conditions and modes for determining the electrical conductivity of a solution and correcting the errors introduced by them and/or obtaining information about processes that change the double layer capacitance and charge transfer resistance. The paper considers a simple algorithm for determining the set of impedance parameters of two-electrode electrochemical transducer, which consists of interelectrode and Faraday impedances. The results of studies of the frequency characteristics of a series of transducers at frequencies from 1 to 100 kHz in solutions with concentrations from 3 to 20 mM are presented. The results of studies on the physical model of the electrical equivalent of an electrochemical cell consisting of four elements are given. A technique for obtaining the parameters of a three-element equivalent circuit of a conductometric transducer by performing several simple operations is presented. It is shown that the parameters of

the double layer and solution resistance can be determined from measurements using a two-element scheme at two significantly different frequencies. Schemes of measuring instruments are presented that allow obtaining initial data for the necessary calculations. An estimate of the parameters of the Warburg impedance in the indicated frequency range is given. The choice of the optimal frequency range for achieving the maximum accuracy of conductometric measurements is substantiated.

Keywords: sensor, conductometry, two-electrode electrochemical transducer, double layer, impedance

УДК 681.2.08

DOI: 10.18524/1815-7459.2022.3.265297

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ФАРАДЕЇВСЬКОГО ІМПЕДАНСУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ В КОНДУКТОМЕТРІЇ І ОТРИМАННЯ ДОДАТКОВИХ ДАНИХ

В. Г. Мельник¹, П. І. Борщов¹, О. Д. Василенко¹, О. Л. Ламеко¹, С. В. Дзядевич²

¹Інститут електродинаміки НАН України, пр. Перемоги 56, м. Київ-57, 03057, Україна.

E-mail: melnik@ied.org.ua

²Інститут молекулярної біології та генетики НАН України, вул. Заболотного, 150,
03680, м. Київ, Україна, E-mail: dzyad@yahoo.com

Реферат

Планарні імпедансні перетворювачі з зустрічно-гребінцевими електродами застосовують в кондуктометричних біосенсорних системах, де інформативним параметром є локальна зміна електропровідності буферного розчину між електродами. Також розроблено біосенсори на основі фізико-хімічних ефектів, які змінюють параметри фарадеївського імпедансу в приелектродному шарі. Наявність цих імпедансів погіршує точність вимірювань в кондуктометрії. З іншого боку, їх параметри також можуть бути інформативними. Визначення цих параметрів для конкретного перетворювача в процесі вимірювань дозволяє оптимізувати умови і режими визначення електропровідності розчину і скоректувати похибки, що ними вносяться та/або отримати інформацію про процеси, що змінюють ємність подвійного шару і опір переносу зарядів. В роботі розглядається простий алгоритм визначення сукупності параметрів імпедансу двохелектродних електрохімічних перетворювачів, що має складові міжелектродного та фарадеївського імпедансів.

Наведено результати досліджень частотних характеристик серії перетворювачів на частотах від 1 до 100 кГц в розчинах з концентрацією від 3 до 20 мМ. Подано результати досліджень на фізичній моделі електричного еквівалента електрохімічної комірки, що складається з чотирьох елементів. Представлена методика отримання параметрів трьохелементної еквівалентної схеми кондуктометричного перетворювача шляхом виконання кількох простих операцій. Показано, що параметри подвійного шару і опору розчину можна визначити за вимірами по двохелементній схемі на двох частотах, що значно відрізняються. Представлено схеми вимірювальних засобів, що дозволяють отримувати необхідні дані для приведених розрахунків. Дана оцінка параметрів імпедансу Варбурга у вказаному діапазоні частот. Обґрунтовано вибір оптимального частотного діапазону для досягнення максимальної точності кондуктометричних вимірювань.

Ключові слова: сенсор, кондуктометрія, двохелектродний електрохімічний перетворювач, подвійний шар, імпеданс.