

ЗМЕНШЕННЯ ВПЛИВУ ОПОРІВ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ У БІОСЕНСОРНИХ КОНДУКТОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАЛЬНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧАХ

П.І. Борщов*, канд. техн. наук, **В.Г. Мельник****, докт. техн. наук
Інститут електродинаміки НАН України,
пр. Перемоги 56, Київ, 03057, Україна.
E-mail: pavbor2010@gmail.com.

У статті запропоновано подальший розвиток способу зменшення похибки вимірювання локальних змін електропровідності розчинів електролітів, обумовленої зміною фонові електропровідності вимірювального середовища. Така похибка виникає в диференційних кондуктометричних біосенсорах з робочим і референсним перетворювачами, якщо їхні електричні параметри суттєво відрізняються. На відміну від раніше відомого, в описаному способі враховується вплив приелектродних опорів переносу зарядів, який стає особливо помітним через суттєву різницю значень цих параметрів перетворювачів. Мета полягає в тому, щоб забезпечити глибоке придушення впливу фонових змін електропровідності розчинів через істотні відмінності реактивних і активних складових імпедансів пар перетворювачів сенсора, в тому числі й приелектродних опорів переносу зарядів. Розглянуто математичні вирази, що характеризують процес приведення мостового вимірювального кола у специфічний стан квазірівноваги, в якому вплив змін фонові електропровідності розчинів електролітів є мінімальним. Отримано формули для розрахунку параметрів напруги на референсному перетворювачі, що надають змогу встановлення вказаного режиму вимірювального кола. Запропоновано методику визначення опорів переносу зарядів з використанням результатів додаткових вимірювань параметрів імпедансів перетворювачів на частоті, що вище робочої. Наведено результати досліджень придушення впливу змін фонові електропровідності розчину в диференційному кондуктометричному каналі з використанням комп'ютерної моделі, які показали можливість суттєвого зниження впливу змін фонові електропровідності розчину порівняно з відомим способом. Бібл. 9, рис. 2, табл. 1.

Ключові слова: диференційний кондуктометричний біосенсор, мостове вимірювальне коло, квазірівновага.

Використання біосенсорних кондуктометричних вимірювальних перетворювачів має великі перспективи для отримання інформації щодо стану оточуючого середовища, якості матеріалів та харчових продуктів. Вони також можуть застосовуватися в біотехнологіях, в медичній та технічній діагностиці [1-5]. Широко відомі двохелектродні кондуктометричні перетворювачі на основі планарних зустрічно-гребінчастих електродів, на які нанесено селективну біохімічну мембрану [6-10]. Інформативна фізична величина за таких вимірювань – локальна зміна питомої електропровідності розчину, що обумовлено зміною концентрації заряджених часток в результаті біохімічної реакції в мембрані.

Апаратура та метод вимірювання.

Для усунення впливу неінформативних змін фонові питомої електропровідності, обумовлених змінами температури, концентрації розчину та іншими факторами впливу, застосовують диференціальні сенсори, що містять робочий перетворювач, на який нанесено активну мембрану, і референсний з пасивною мембраною, який використовується для визначення фонові електропровідності розчину. Для вимірювань ці перетворювачі підключають у мостове вимірювальне коло [11]. Структурну схему вимірювального пристрою наведено на рис. 1. Позначення блоків: ДПН – джерело постійної опорної напруги; ЦГ1, ЦГ2 – цифрові генератори ступінчастих квазисинусоїдальних напруг; S_A , S_{AR} – робочий і референсний перетворювачі сенсора; ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач; ПСН – перетворювач «струм-напруга»; СД – синхронний детектор; АЦП – аналого-цифровий перетворювач; МБК – мікропроцесорний блок керування; БКФЗ – блок керування фазовим зсувом. Позначення сигналів: U_0 , U_{01} – постійні опорні напруги цифрових генераторів; U_A , U_R – вихідні квазисинусоїдальні напруги генераторів; I_A , I_R – змінні струми через перетворювачі сенсора; ΔI – струм нерівноваги мостового вимірювального кола; U_X – напруга, пропорційна струму нерівноваги; U_S , U_Q – опорні напруги синхронного детектора (відповідно синфазна і квадратурна відносно напруги U_A); T_1 , T_2 – тактові імпульси керування генераторами; N_D – код керування ЦАП; N_φ – код керування фазовим зсувом напруги U_R відносно напруги U_A .

Мостове коло має дві гілки, кожна з яких містить цифровий генератор ($DG1, DG2$) квазисинусоїдальної напруги та перетворювач сенсора (активний і референсний). Міст живиться від постійної стабільної напруги з виходу ДПН. До гілки робочого перетворювача ця напруга підключена безпосередньо, до гілки референсного – через ЦАП. Цифрові генератори формують квазисинусоїдальні напруги U_A і U_R під керуванням тактових імпульсів TI_1, TI_2 .

Різниця фаз між напругами U_A і U_R встановлюється блоком БКФЗ шляхом відповідної затримки у часі тактових імпульсів TI_2 відносно імпульсів TI_1 . Таким чином, до робочого перетворювача підключено напругу з фіксованою амплітудою та фазою, до референсного – напругу з регульованими параметрами. Мостове коло врівноважується шляхом регулювання амплітуди та фазового зсуву напруги U_R відносно напруги U_A . Процесом врівноважування керує блок МБК, що виробляє коди керування N_ϕ і N_D за результатами вимірювання АЦП рівня синфазної та квадратурної складових сигналу нерівноваги моста. Ці складові виділяються синхронним детектором СД, на опорний вхід якого блок МБК підключає синфазну й квадратурну опорні напруги U_S і U_Q .

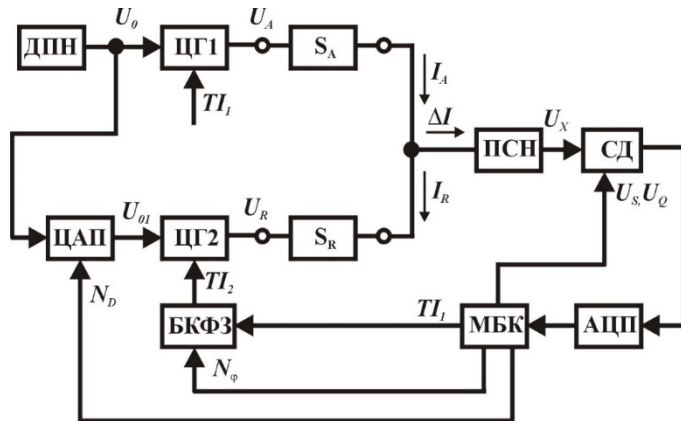


Рис. 1.

Якщо параметри перетворювачів однакові і мостове коло врівноважене, то зміни струмів, обумовлені змінами фонові електропровідності розчину, взаємно компенсуються та не впливають на інформативний сигнал на виході кола. Однак на практиці доводиться мати справу з сенсорами, у яких параметри перетворювачів суттєво різняться [11], в цьому випадку вплив змін фонові електро-

провідності розчину на результат вимірювання залишається недопустимо великим. У [12] описано спосіб зниження вказаного впливу шляхом встановлення особливого стану квазірівноваги мостового вимірювального кола, який забезпечує взаємну компенсацію змін струмів через перетворювачі сенсора у разі зміни фонові електропровідності. Параметри напруги регульованого генератора обчислюються з використанням спрощеної двохелементної еквівалентної електричної схеми перетворювача, яка представляє собою послідовне з'єднання електропровідності розчину та електричної ємності приелектродного шару. Наведені у [12] результати математичного і фізичного моделювання показують можливість зменшення впливу змін фонові електропровідності розчину. Однак прийняте у цій роботі представлення сенсорів є неповним, воно не враховує вплив приелектродного опору переносу зарядів. Отримані авторами дані експерименту вказують на необхідність введення третього елемента у двохелементну еквівалентну електричну схему перетворювача біосенсора. Було досліджено реальні зразки сенсорів з золотими електродами, що мають параметри зустрічно-гребінкової структури 20×20 мкм за розмірів $1,5 \times 1,5$ мм. На електроди було нанесено пасивні мембрани, сенсор занурювали в фосфатний буферний розчин з концентрацією 7 мМ, рН 7,0 в кількості 2 мл, який перемішувався магнітним міксером. Зокрема, під час вимірювання параметрів одного з перетворювачів за допомогою моста змінного струму P5083 було отримано наступні результати за послідовною схемою заміщення:

- на частоті 70 кГц активний опір 581,5 Ом, ємність 11,4 нФ;
- на частоті 100 кГц активний опір 562,8 Ом, ємність 10,4 нФ.

Вказана залежність активного опору від частоти не може бути обґрунтована з використанням двохелементної послідовної еквівалентної електричної схеми. Необхідно врахувати третій елемент схеми, а саме, опір переносу заряду, що підключений паралельно ємності приелектродного шару. Еквівалентну електричну схему перетворювача з урахуванням вказаного параметра показано на рис. 2, де G – електропровідність розчину; C – ємність приелектродного шару; R_{ct} – активний опір переносу зарядів у приелектродному шарі. Індекс «A» означає параметр робочого перетворювача; індекс «R» – референсного. Вплив опору переносу зарядів виявляється помітним

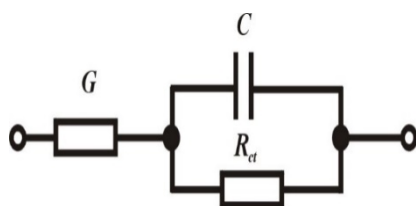


Рис. 2.

через суттєву різницю опорів переносу зарядів у робочому та референсному перетворювачі.

Наприклад, якщо параметри робочого сенсора мають значення $G_A = 1$ мСм, $C_A = 5,44$ нФ, а референсного – $G_R = 1$ мСм, $C_R = 4,352$ нФ, то за відносної зміни фонові електропровідності на 1 % коефіцієнт придушення її впливу складає близько 60 (перший рядок табл. 1 в роботі [8]). Якщо при цьому інформативний приріст електропровідності розчину у робочому перетворювачі також складає 1 %, то адитивна похибка вимірювання, обумовлена цим фактором, складе близько 1,5 %, що задовольняє потреби практичних вимірювань. Однак, якщо при цьому опір переносу зарядів у робочому перетворювачі складає, наприклад, 3 кОм, а у референсному – 10 кОм, то коефіцієнт придушення під час застосування алгоритму, описаного у [12], знижується до 16, при цьому точність вимірювань вже не можна вважати задовільною.

Мета роботи.

Метою даної роботи є розробка способу визначення параметрів стану квазірівноваги мостового вимірювального кола, який забезпечить зменшення впливу опорів переносу зарядів на ступінь придушення змін фонові електропровідності розчину у диференціальних біосенсорних кондуктометричних перетворювачах.

Розробка удосконаленого методу вимірювання.

Пропонується удосконалити відомий спосіб зменшення впливу змін фонові електропровідності розчину, описаний у [12], шляхом застосування нового виразу для визначення коефіцієнту корекції амплітуди на референсному перетворювачі, який враховує вплив опорів переносу зарядів у перетворювачах диференціальних біосенсорів.

Розглянемо процес приведення мостового вимірювального кола з диференційним біосенсором у стани рівноваги та квазірівноваги з урахуванням опорів переносу зарядів. Skorистаємося методом комплексних амплітуд для розрахунків електричних кіл, що працюють під дією змінних напруг синусоїдальної форми з круговою частотою ω .

Імпеданси приелектродних шарів перетворювачів (паралельне з'єднання C і R_{ct}) визначаються з таких виразів:

$$\dot{Z}_{Aes} = \frac{1}{\frac{1}{R_{Act}} + j \cdot \omega \cdot C_A}, \quad (1)$$

$$\dot{Z}_{Res} = \frac{1}{\frac{1}{R_{Rct}} + j \cdot \omega \cdot C_R}, \quad (2)$$

де j – уявна одиниця.

Для спрощення аналізу приймаємо умову, що напруга U_A має нульову початкову фазу

$$\dot{U}_A = U_A. \quad (3)$$

Напруга на референсному перетворювачі

$$\dot{U}_B = |\dot{U}_B| \cdot \exp(j \cdot \varphi_B), \quad (4)$$

де $|\dot{U}_B|$ – модуль регульованої напруги; φ_B – кут фазового зсуву цієї напруги відносно U_A .

Комплексний струм через робочий перетворювач

$$\dot{I}_{A1} = U_A \cdot \frac{1}{\dot{Z}_{Aes} + \frac{1}{G_A}}. \quad (5)$$

Після підстановки (1) і проведення перетворень вираз (5) має вигляд

$$\dot{I}_{A1} = U_A \cdot \frac{G_A \cdot (1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)}{G_A \cdot R_{Act} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A}. \quad (6)$$

Представимо (6) у показниковій формі

$$\dot{I}_{A1} = U_A \cdot G_A \cdot \frac{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}}{\sqrt{(1 + G_A \cdot R_{Act})^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}} \cdot \exp(j \cdot \varphi_{A1}), \quad (7)$$

де $\varphi_{A1} = \varphi_{A11} - \varphi_{A12}$, $\varphi_{A11} = \arctg(\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)$, $\varphi_{A12} = \arctg\left(\frac{\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A}{1 + G_A \cdot R_{Act}}\right)$.

Аналогічно визначимо у показниковій формі струм, що протікає через референсний перетворювач

$$\dot{I}_{R1} = U_B \cdot \exp(j \cdot \varphi_B) \cdot G_R \cdot \frac{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}}{\sqrt{(1 + G_R \cdot R_{Rct})^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}} \cdot \exp(j \cdot \varphi_{R1}), \quad (8)$$

де $\varphi_{R1} = \varphi_{R11} - \varphi_{R12}$, $\varphi_{R11} = \arctg(\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)$, $\varphi_{R12} = \arctg\left(\frac{\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R}{1 + G_R \cdot R_{Rct}}\right)$.

Приведення вимірювального кола у стан рівноваги полягає у досягненні рівності струмів, що визначаються виразами (7) і (8), тобто рівними стають їхні модулі та фазові кути. Знаходимо параметри напруги на референсному перетворювачі у стані рівноваги вимірювального кола

$$\varphi_{B1} = \varphi_{A1} - \varphi_{R1}, \quad (9)$$

$$N_{D1} = \frac{|U_B|}{U_A} = \frac{G_A}{G_R} \cdot \frac{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}}{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}} \cdot \frac{\sqrt{(1 + G_R \cdot R_{Rct})^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}}{\sqrt{(1 + G_A \cdot R_{Act})^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}}, \quad (10)$$

де N_{D1} – код керування ЦАП для стану рівноваги.

Тепер визначимо параметри стану квазірівноваги вимірювального кола, у якому вплив змін фонові електропровідності розчину на результат вимірювання локальних змін електропровідності буде мінімальним.

Після введення у розчин аналітичної речовини змінюється питома електропровідність розчину. Це еквівалентно множенню електропровідностей перетворювачів на однаковий коефіцієнт K_G

$$G'_A = K_G \cdot G_A = G_A + \Delta G_A, \quad G'_R = K_G \cdot G_R = G_R + \Delta G_R.$$

Комплексний струм через робочий перетворювач після зміни електропровідності розчину

$$\dot{I}_{A2} = U_A \cdot \frac{(G_A + \Delta G_A) \cdot (1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)}{(G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A}. \quad (11)$$

Зміна струму через робочий перетворювач

$$\begin{aligned} \Delta \dot{I}_A &= U_A \left(\frac{(G_A + \Delta G_A) \cdot (1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)}{(G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A} - \rightarrow \right. \\ &\left. \rightarrow \frac{G_A \cdot (1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)}{G_A \cdot R_{Act} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Після приведення до спільного знаменника і перетворень вираз (12) набуває вигляду

$$\Delta \dot{I}_A = U_A \frac{\Delta G_A \cdot (1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}{(G_A \cdot R_{Act} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A) \cdot [(G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Act} \cdot C_A]}. \quad (13)$$

Фазовий кут зміни струму відносно напруги U_A

$$\varphi_{\Delta A} = 2 \cdot \varphi_{A11} + \varphi_{A12} + \varphi_{A13}, \quad (14)$$

де $\varphi_{A13} = \arctg\left(\frac{\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A}{1 + (G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act}}\right)$.

Відносна різниця тангенсів кутів φ_{A12} і φ_{A13}

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_{A12} - \operatorname{tg} \varphi_{A13}}{\operatorname{tg} \varphi_{A12}} = \frac{\Delta G_A \cdot R_{Act}}{1 + G_A \cdot R_{Act} + \Delta G_A \cdot R_{Act}}.$$

Враховуючи, що у реальних сенсорах електропровідність розчину G суттєво більша за активну електропровідність приелектродного шару, тобто $G_A \cdot R_{Act} \gg 1$, крім того, $G_A \gg \Delta G_A$, можна вважати

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_{A12} - \operatorname{tg} \varphi_{A13}}{\operatorname{tg} \varphi_{A12}} \approx \frac{\Delta G_A}{G_A}. \quad (15)$$

Таким чином, відносна різниця тангенсів вказаних кутів приблизно дорівнює відносній зміні електропровідності розчину сенсора, яка не перевищує одиниць відсотків. Наприклад, за відносної зміни електропровідності на 1 % максимальна різниця вказаних кутів не перевищить 0,3°. Для досягнення достатнього придушення змін фонові електропровідності можна вважати, що $\varphi_{A13} \approx \varphi_{A12}$ і, відповідно

$$\varphi_{\Delta A} \approx 2 \cdot \varphi_{A1}. \quad (16)$$

Модуль зміни струму через робочий перетворювач отримуємо з (13)

$$\begin{aligned} |\Delta \dot{I}_A| &= U_A \cdot \Delta G_A \cdot \frac{1 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}{\sqrt{(G_A \cdot R_{Act} + 1)^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{[(G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act} + 1]^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}} \end{aligned} \quad (17)$$

За аналогією з (13) визначимо зміну струму через референсний перетворювач

$$\begin{aligned} \Delta \dot{I}_R &= U_B \cdot \exp(j \cdot \varphi_{B2}) \cdot \frac{\Delta G_R \cdot (1 + j \cdot \omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}{(G_R \cdot R_{Rct} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{(G_R + \Delta G_R) \cdot R_{Rct} + 1 + j \cdot \omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R} \end{aligned} \quad (18)$$

Фазовий кут цієї зміни струму визначається аналогічно (14)

$$\varphi_{\Delta IR} \approx \varphi_{B2} + 2 \cdot \varphi_{R1} \quad (19)$$

Аналогічно (14) отримуємо модуль зміни струму через референсний перетворювач

$$\begin{aligned} |\Delta \dot{I}_R| &= |\dot{U}_B| \cdot \Delta G_R \cdot \frac{1 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}{\sqrt{(G_R \cdot R_{Rct} + 1)^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{[(G_R + \Delta G_R) \cdot R_{Rct} + 1]^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}} \end{aligned} \quad (20)$$

Задля забезпечення рівності векторів змін струмів через перетворювачі, обумовлених зміною питомої електропровідності розчину, переводимо мостове вимірювальне коло у стан квазірівноваги. Для цього необхідно виконати дві умови:

- рівність фазових кутів векторів змін струмів;
- рівність модулів цих векторів.

Перша умова вимагає рівності виразів (16) і (19). З цього витікає

$$\varphi_{B2} = 2(\varphi_A - \varphi_R) \quad (21)$$

З умови рівності модулів (17) і (20) знаходимо відношення амплітуд напруг на референсному та робочому перетворювачах

$$\begin{aligned} N_{D2} &= \frac{\Delta G_A}{\Delta G_R} \cdot \frac{1 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}{1 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2} \cdot \frac{\sqrt{(G_R \cdot R_{Rct} + 1)^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}}{\sqrt{(G_A \cdot R_{Act} + 1)^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{\sqrt{[(G_R + \Delta G_R) \cdot R_{Rct} + 1]^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}}{\sqrt{[(G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act} + 1]^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}} \end{aligned} \quad (22)$$

Вирази (9) і (10) описують параметри напруги на референсному перетворювачі, що відповідають стану рівноваги вимірювального кола до введення у розчин досліджуваної речовини. Вирази (21) і (22) визначають параметри напруги на референсному перетворювачі, що відповідають стану квазірівноваги вимірювального кола, у якому вплив змін фонові електропровідності розчину на результат вимірювання локальних змін електропровідності є мінімальним. Для переводу вимірювального кола зі стану рівноваги у стан квазірівноваги необхідно, по-перше, змінити фазу напруги на референсному перетворювачі на величину, що дорівнює різниці фазових кутів імпедансів робочого і референсного перетворювачів, як показує вираз (21); по-друге, для виконання (22) потрібно змінити амплітуду напруги на референсному перетворювачі. З порівняння виразів (10) і (22) випливає, що амплітуду необхідно помножити на коефіцієнт корекції

$$N_{D2} = N_{D1} \cdot K, \quad (23)$$

де

$$K = \frac{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}}{\sqrt{1 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}} \cdot \frac{\sqrt{[(1 + (G_R + \Delta G_R) \cdot R_{Rct})^2 + (\omega \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2]}}{\sqrt{[(1 + (G_A + \Delta G_A) \cdot R_{Act})^2 + (\omega \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2]}} \quad (24)$$

Або, з врахуванням того, що $G_A \gg \Delta G_A$, $G_R \gg \Delta G_R$, з порівняння (24) і (10) випливає

$$K \approx N_{D1} \cdot \frac{G_R}{G_A}. \quad (25)$$

Для визначення коефіцієнту корекції необхідно отримати додаткову вимірювальну інформацію про значення параметрів імпедансів перетворювачів, для чого доцільно провести вимірювання на частоті, що відрізняється від робочої. Оптимальні значення частоти становлять 50 – 70 кГц, при цьому еквівалентна схема перетворювача найбільш близька до послідовної двохелементної, а похибка від впливу R_{ct} становить біля 10 %. З виразів (1) і (2) видно, що з ростом частоти вплив опорів переносу заряду на імпеданс перетворювача знижується. Однак при цьому значно підвищується похибка вимірювання, обумовлена частотними залежностями характеристик аналогових блоків (ЦГ, СД, ПСН), а також впливом кабелю, за допомогою якого здійснюється підключення сенсорів. Тому просте збільшення робочої частоти, наприклад, у 1,5 рази, не приведе до зменшення похибки вимірювання інформативного параметра. В той же час для визначення опорів переносу зарядів не потрібна висока точність вимірювання. Наприклад, для зниження похибки, обумовленої впливом цих параметрів, у 10 разів, чого цілком достатньо для практичних цілей, допустима похибка вимірювання може досягати 10% , що забезпечити нескладно.

У [13] запропоновано спосіб та визначено для серії реальних перетворювачів кондуктометричних біосенсорів приблизні значення опорів переносу зарядів з використанням вимірювання активних $Re(Z_{A1})$ і $Re(Z_{R1})$ і реактивних $Im(Z_{A1})$ і $Im(Z_{R1})$ складових комплексних імпедансів робочого та референсного перетворювачів на робочій частоті ω , а також таких же складових $Re(Z_{A2})$, $Re(Z_{R2})$, $Im(Z_{A2})$, $Im(Z_{R2})$ на частоті ω_1 , значення якої більше за частоту ω (як мінімум у 1,5 рази). З результатів цих вимірювань спочатку визначаються приблизні значення ємностей

$$C_A \approx \frac{1}{\text{Im}(\dot{Z}_{A2}) \cdot \omega_1}, \quad (26)$$

$$C_R \approx \frac{1}{\text{Im}(\dot{Z}_{R2}) \cdot \omega_1}. \quad (27)$$

Потім приблизні значення опорів переносу зарядів

$$R_{Act} \approx \frac{1}{[\text{Re}(\dot{Z}_{A1}) - \text{Re}(\dot{Z}_{A2})] \cdot C_A^2 \cdot \omega_1^2}, \quad (28)$$

$$R_{Rct} \approx \frac{1}{[\text{Re}(\dot{Z}_{R1}) - \text{Re}(\dot{Z}_{R2})] \cdot C_R^2 \cdot \omega_1^2}. \quad (29)$$

Далі потрібно обчислити значення електропровідностей розчинів сенсорів

$$G_A \approx \frac{1}{\text{Re}(\dot{Z}_{A2}) - \frac{R_{Act}}{1 + (\omega_1 \cdot R_{Act} \cdot C_A)^2}}, \quad (30)$$

$$G_R \approx \frac{1}{\text{Re}(\dot{Z}_{R2}) - \frac{R_{Rct}}{1 + (\omega_1 \cdot R_{Rct} \cdot C_R)^2}}. \quad (31)$$

Після підстановки виразів (30) і (31) у (25) знаходимо значення коду керування ЦАП для стану квазірівноваги вимірювального кола

$$N_{D2} = N_{D1}^2 \frac{G_R}{G_A}. \quad (32)$$

Таким чином, для зменшення впливу опорів переносу зарядів перетворювачів диференціального біосенсора пропонується встановлювати стан квазірівноваги вимірювального кола, у якому код керування ЦАП, що визначає рівень напруги на референсному перетворювачі, на відміну від відомого способу, визначається з виразу (32).

Для оцінки ефективності розробленого способу визначення параметрів стану квазірівноваги було проведено математичне моделювання поведінки мостового вимірювального кола. Застосовано наступні параметри математичної моделі: робоча частота 62,5 кГц, допоміжна частота 100 кГц, коефіцієнт збільшення питомої фонові електропровідності розчину $K_G = 1,01$. Параметри регулювання кута фазового зсуву регульованого генератора: діапазон регулювання від -90° до $+90^\circ$, розрядність 8 біт, одиниця дискретності регулювання складає приблизно $0,703^\circ$. Амплітуда напруги

регульованого генератора формується з напруги постійної амплітуди за допомогою 12-розрядного ЦАП, що відповідає відносній дискретності регулювання амплітуди 1/4096.

Розрахунки параметрів стану квазірівноваги кола проводилися двома способами. Перший – запропонований у [12] для двохелементної еквівалентної електричної схеми перетворювача, другий – описаний у даній роботі. Регулювання кута фазового зсуву у цих способах не відрізняється – перехід від стану рівноваги у стан квазірівноваги здійснюється шляхом зміни фазового кута напруги регульованого генератора на величину, що дорівнює різниці фазових кутів імпедансів робочого і референсного перетворювачів. Різниця полягає у методі регулювання амплітуди напруги регульованого генератора. Згідно першого способу перехід від рівноваги до квазірівноваги виконується шляхом множення амплітуди напруги регульованого генератора на коефіцієнт

$$K = \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_R}}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_A}}.$$

Другий спосіб, як показано вище, передбачає визначення цього коефіцієнту з виразу (32), для чого необхідно виконати вимірювання на підвищеній частоті та розрахунки за виразами (26) – (31).

В таблиці наведено параметри сенсорів з різними параметрами еквівалентної RC-схеми, що були раніше відібрані для експериментів, результати розрахунків коефіцієнтів K корекції амплітуди та отримані значення коефіцієнтів придушення впливу змін фонові електропровідності розчину K_{supp} під час використання обох способів. Коефіцієнт придушення був розрахований як відношення зміни модуля напруги нерівноваги моста U_X , обумовленої зміною фонові електропровідності через відключення від моста гілки пасивного перетворювача, до зміни напруги нерівноваги у разі підключення обох гілок моста.

G_A , мСм	R_{Act} , Ом	C_A , нФ	$\operatorname{tg}\varphi_{YA}$	G_R , мСм	R_{Rct} , Ом	C_R , нФ	$\operatorname{tg}\varphi_{YR}$	Спосіб 1		Спосіб 2	
								K	K_{supp}	K	K_{supp}
1,613	3000	3,82	0,8346	1,333	4000	4,0	0,7315	0,9512	11,6	0,8784	165,4
1,613	4000	3,82	0,8908	1,6	10000	4,8	0,8101	0,9609	8,0	0,8565	189,7
1	9000	5,0	0,4935	1,01	4000	5,1	0,4679	0,99	31,8	1,022	151,2
1	3000	4,9	0,464	0,833	10000	5,0	0,414	0,9819	15,1	0,9232	99,1
1	4000	6,2	0,3901	1,01	9000	7,3	0,3471	0,9861	35,4	0,9598	354,6
1,754	3817	6,36	0,6476	1,597	2665	9,16	0,4201	0,9104	32,8	0,8877	77,4

Як видно з даних таблиці, застосування запропонованого в даній роботі способу приводить до суттєвого зростання коефіцієнту придушення змін фонові електропровідності розчину у порівнянні з раніше відомим. У всіх розглянутих випадках коефіцієнт придушення склав не менше 75, що цілком задовольняє практичні вимоги до проведення вимірювань. Для сенсорів, параметри яких наведено у рядках 1, 2 і 5, коефіцієнт придушення підвищується більше, ніж у 10 разів. Найменшу ефективність спосіб показав для сенсора, параметри якого наведено у рядку 6. Імовірно, це пояснюється великою різницею тангенсів фазових кутів перетворювачів.

Висновки.

Застосування відомого способу налаштування мостового вимірювального кола в стан квазірівноваги, описаного в [12], з метою зменшення впливу змін фонові електропровідності буферного розчину біосенсора, має обмеження через суттєву різницю опорів переносу зарядів у приелектродних шарах перетворювачів.

Розроблено новий спосіб налаштування мостового вимірювального кола в стан квазірівноваги з урахуванням значень опорів переносу зарядів. Для визначення цих опорів запропоновано використати дані додаткових вимірювань складових імпедансів перетворювачів сенсора на підвищеній частоті. Отримано математичні вирази для визначення параметрів напруги регульованого генератора.

Результати математичного моделювання показали можливість зниження впливу змін фонові електропровідності розчину у 2-20 разів порівняно з відомим способом.

Розроблений спосіб може бути використаний для покращення метрологічних характеристик пристроїв для вимірювання характеристик речовин із застосуванням кондуктометричних біосенсорів.

Роботу виконано за рахунок бюджетної теми "Розширення функціональних можливостей та підвищення метрологічних характеристик засобів вимірювання в системах моніторингу і діагностування в електроенергетиці" (шифр – "ПАРАМЕТР-Д"), КПКВК 6541030.

1. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application. Edited by Evgenij Barsoukov, Ross Macdonald. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2005. 595 p.
2. Grossi M., Riccò B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. 2017. Vol. 6. Issue 2. Pp. 303-325. DOI: <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>.
3. Kolahchi N., Braiek M., Ebrahimipoura G., Ranaei-Siadat S.O., Jaffrezic-Renault F.L.N. Direct detection of phenol using a new bacterial strain-based conductometric biosensor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. Issue 1. Pp. 478-484. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.023>.
4. Kell D.B., Dave C.L. Biosensors. A practical approach in Conductometric and Impedimetric devices. Ed. by A.F. Gass. Oxford: IRL Press, 1990. Pp. 125-153.
5. Turner A.P.F., Karube I., Wilson G.S. Biosensors. Fundamentals and Applications. Oxford: Oxford University Press, 1990. 783 p.
6. Dzyadevych S.V., Arkhypova V.N., Korpan Y.I., Elskaya A.V., Soldatkin A.P., Jaffrezic-Renault N., Martelet C. Conductometric formaldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics. *Biopolymers and cell*. 2005. Vol. 21 (2). Pp. 91-106.
7. Marrakchi M., Dzyadevych S.V., Lagarde F., Martelet C., Jaffrezic-Renault N.E. Conductometric biosensor based on glucose oxidase and beta-galactosidase for specific lactose determination in milk. *Materials Science and Engineering*. 2008. Vol. 28. Issue 5-6. Pp. 872 – 875.
8. Dzyadevych S.V. Conductometric enzyme biosensors: theory, technology, application. *Analytica Chimica Acta*. 2001. No 445. Pp. 47-55. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01249-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01249-1).
9. Дзядевич С.В., Солдаткін О.П. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. К.: Наукова думка, 2006. 256 с.
10. Jaffrezic-Renault N., Dzyadevych S. Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring. *Sensors* (Basel). 2008. Vol. 8(4). Pp. 2569-2588. DOI: <https://doi.org/10.3390/s8042569>.
11. Melnyk V.G., Vasylenko A.D., Semenycheva L.N., Slitskiy O.V., Saiapina O.Y., Dzyadevych S.V. Solutions for enhancement of sensitivity and metrological reliability of conductometric biosensor systems. *Engineering Research Express*. 2021. Vol. 3. No 4. 045008. DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ac2a0d>.
12. Melnyk V.G., Borshchov P.I., Vasylenko O.D., Brahynets I.O. Optimization of balancing in a bridge measuring circuit with a differential conductometric sensor. *Технічна електродинаміка*. 2022. № 4. С. 78-88. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2022.04.078>.
13. Мельник В.Г., Борщов П.І., Василенко О.Д., Ламеко О.Л., Дзядевич С.В. Визначення параметрів фарадеївського імпедансу для підвищення точності в кондуктометрії і отримання додаткових даних. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2022. Т. 19. № 3. С. 38-52. URL: <http://semst.onu.edu.ua/article/view/265297>.

REDUCTION OF INFLUENCE OF NEAR-ELECTRODE CHARGE TRANSFER RESISTANCE IN BIOSENSOR CONDUCTOMETRIC MEASURING TRANSDUCERS

P.I. Borshchov, V.G. Melnyk

**Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,
Peremohy ave., 56, Kyiv, 03057, Ukraine.**

E-mail: pavbor2010@gmail.com.

The article proposes the further development of a method of reducing the error of measuring local changes in the electrical conductivity of electrolyte solutions caused by a change in the background electrical conductivity of the measuring medium. Such an error occurs in differential conductometric biosensors with working and reference transducers, if their electrical parameters differ significantly. In contrast to the previously known, the described method takes into account the influence of near-electrode charge transfer resistances, which becomes especially noticeable when there is a significant difference in the values of these parameters of the converters. The goal is to ensure deep suppression of the influence of background changes in electrical conductivity of solutions under significant differences in the reactive and active component impedances of pairs of sensor transducers, including near-electrode charge transfer resistances. Mathematical expressions characterizing the process of bringing the bridge measuring circuit to a specific state of quasi-balance, in which the influence of changes in the background electrical conductivity of electrolyte solutions

is minimal, are considered. Formulas for calculating the voltage parameters on the reference converter have been obtained, which make it possible to establish the indicated mode of the measuring circuit. A technique for determining the values of charge transfer resistances using the results of additional measurements of the impedance parameters of the converters at a frequency higher than the operating frequency is proposed. The results of research on suppressing the effect of changes in the background electrical conductivity of the solution in the differential conductometric channel using a computer model are presented, which showed the possibility of significantly reducing the effect of changes in the background electrical conductivity of the solution compared to the known method. References 9, figures 2, table 1.

Keywords: differential conductometric biosensor, bridge-measuring circuit, quasi-balance.

1. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application. Edited by Evgenij Barsoukov, Ross Macdonald. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2005. 595 p.
2. Grossi M., Riccò B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. 2017. Vol. 6. Issue 2. Pp. 303-325. DOI: <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>.
3. Kolahchi N., Braiek M., Ebrahimipoura G., Ranaei-Siadat S.O., Jaffrezic-Renault F.L.N. Direct detection of phenol using a new bacterial strain-based conductometric biosensor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. Issue 1. Pp. 478-484. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.023>.
4. Kell D.B., Dave C.L. Biosensors. A practical approach in Conductometric and Impediometric devices. Ed. by A.F. Gass. Oxford: IRL Press, 1990. Pp. 125-153.
5. Turner A.P.F., Karube I., Wilson G.S. Biosensors. Fundamentals and Applications. Oxford: Oxford University Press, 1990. 783 p.
6. Dzyadevych S.V., Arkhypova V.N., Korpan Y.I., Elskaya A.V., Soldatkin A.P., Jaffrezic-Renault N., Martelet C. Conductometric formaldehyde sensitive biosensor with specifically adapted analytical characteristics. *Biopolymers and cell*. 2005. Vol. 21 (2). Pp. 91-106.
7. Marrakchi M., Dzyadevych S.V., Lagarde F., Martelet C., Jaffrezic-Renault N.E. Conductometric biosensor based on glucose oxidase and beta-galactosidase for specific lactose determination in milk. *Materials Science and Engineering*. 2008. Vol. 28. Issue 5-6. Pp. 872-875. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.046>.
8. Dzyadevych S.V. Conductometric enzyme biosensors: theory, technology, application. *Analytica Chimica Acta*. 2001. No 445. Pp. 47-55. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01249-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01249-1).
9. Dzyadevich S.V., Soldatkin O.P. Scientific and technological principles of creating miniature electrochemical biosensors. Kyiv: Naukova dumka, 2006. 256 p. (Ukr)
10. Jaffrezic-Renault N., Dzyadevych S. Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring. *Sensors* (Basel). 2008. Vol. 8(4). Pp. 2569-2588. DOI: <https://doi.org/10.3390/s8042569>.
11. Melnyk V.G., Vasylenko A.D., Semenycheva L.N., Slitskiy O.V., Saiapina O.Y., Dzyadevych S.V. Solutions for enhancement of sensitivity and metrological reliability of conductometric biosensor systems. *Engineering Research Express*. 2021. Vol. 3. No 4. 045008. DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ac2a0d>.
12. Melnyk V.G., Borshchov P.I., Vasylenko O.D., Brahynets I.O. Optimization of balancing in a bridge measuring circuit with a differential conductometric sensor. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2022. No 4. Pp. 78-88. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2022.04.078>.
13. Melnyk V.G., Borshchov P.I., Vasylenko O.D., Lameko O.L., Dzyadevych S.V. Determination of Faraday impedance parameters to increase accuracy in conductometry and obtain additional data. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. Vol. 19. No 3. Pp. 38-52. (Ukr). URL: <http://semst.onu.edu.ua/article/view/265297>

Надійшла 14.09.2022

Остаточний варіант 19.12.2022