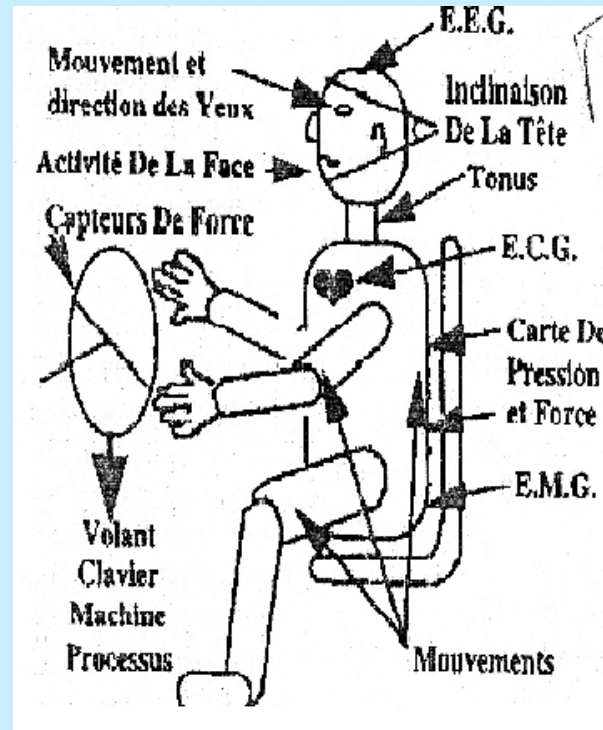
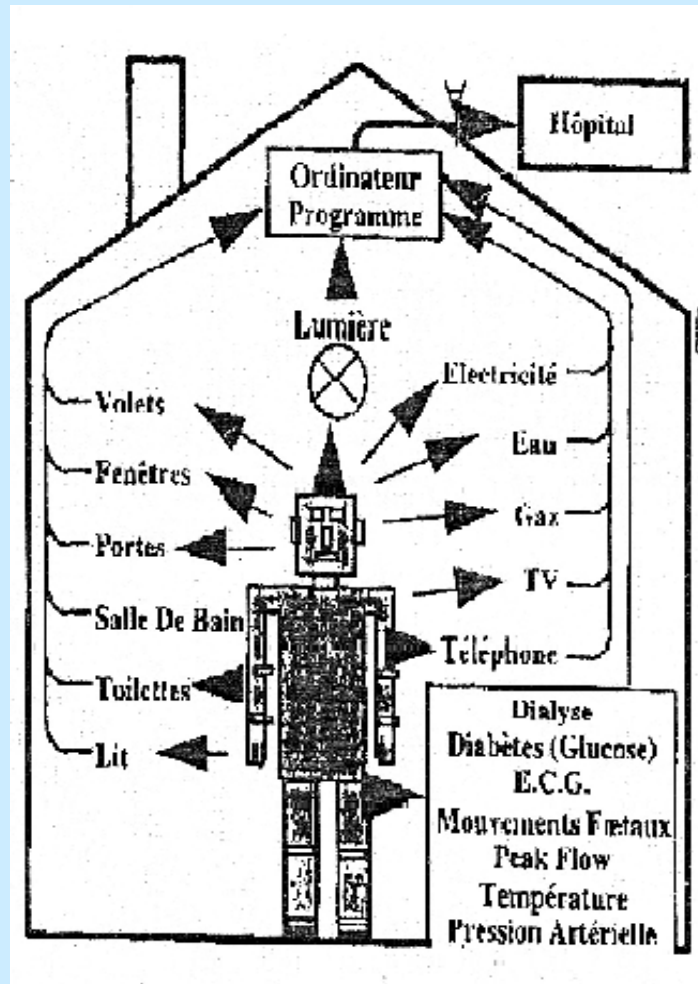




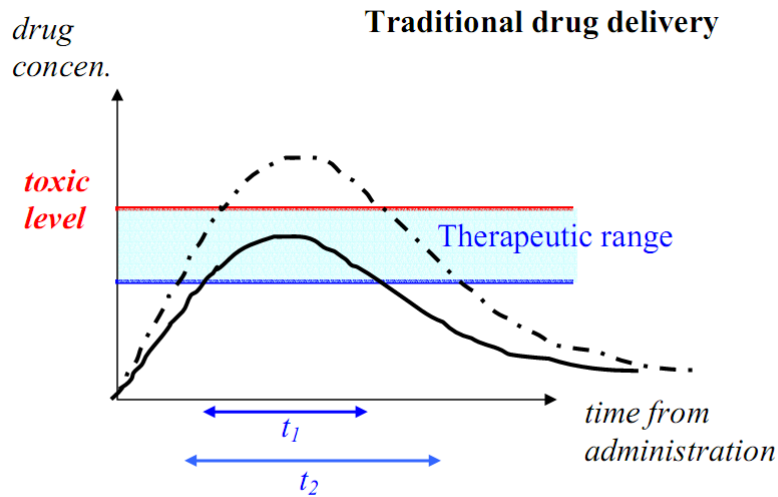
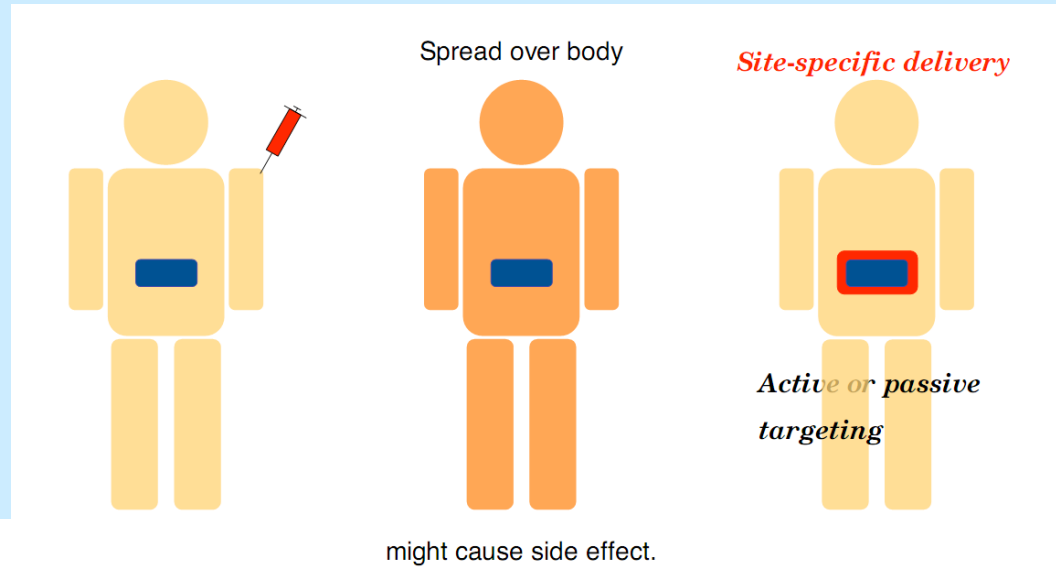
**Класифікація та термінологія
напівпровідникових сенсорів. Основні
параметри. Поняття про електронний ніс.**

проф. В.А.Скришевський

Сенсори навколо нас



Доставка ліків



longer period of dose efficacy = toxicity risk

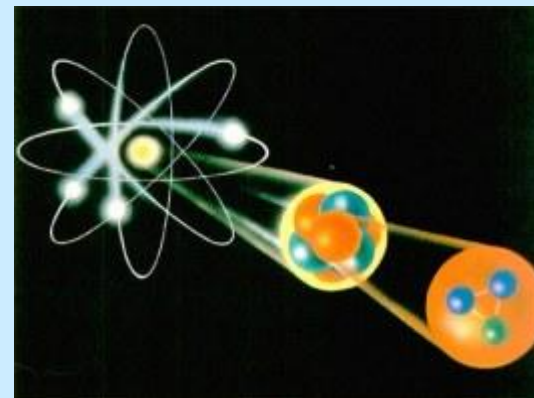
Немецкая компания Siemens объявила о разработке новой модели сотового телефона, которая сможет распознавать запахи. Основное назначение сенсоров - предупреждать владельца телефона о пожаре или наличии отравляющих веществ. Кроме этого, люди, страдающие астмой, смогут узнать о надвигающемся приступе по повышению концентрации азота в выдыхаемом воздухе, а любители занятий спортом на свежем воздухе - измерить содержание озона перед тем, как начать тренировку



Система "Электронный Нос" ZNose Model 4200 GC/SAW

Американская компания **Electronic Sensor Technology** производит систему "Электронный нос", которая обеспечивает сотрудникам правоохранительных органов новые возможности в борьбе с терроризмом, контрабандой, нелегальным оборотом наркотических веществ, взрывчатки. "Электронный нос" обеспечивает узнаваемый визуальный образ специфической смеси паров (пахучих веществ), которая может содержать сотни различных химических соединений. "Электронный нос" разработан, как универсальный детектор, который количественно определяет и характеризует все типы запахов. "Электронный нос" обеспечивает распознавание объекта по характерному визуальному отображению (отпечатку), специфичному для смеси паров (запахов различных веществ) содержащему сотни химических соединений. **Обычные приборы для обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ используют селективные детекторы, которые отфильтровывают сигнал (присутствие) определенного вещества (специфического признака) из смеси (матрицы) сопутствующих ему компонентов. Так достигается обнаружение специфических веществ по признаку "Да - Нет" при самых различных условиях.**

"Электронный нос" отличается тем, что универсально и количественно определяет и характеризует все типы запахов, включая взрывчатые и наркотические вещества.



Проблеми моніторингу навколишнього середовища

№	Захворювання	Фізико-хімічні зміни у видиху або в крові
1	Астма	Підвищене значення NO, NO ₂ у видиху
2	Недостатньо цукру в крові	Ацетон у видиху (розщеплення жирів)
3	Захворювання десен	Запах в роті природного газу- метил-меркаптан: SH-група, вуглеводні C _n H _{2n+1}
4	Цироз печінки	Аліфатичні кислоти (з'єднання жирного ряду), метан CH ₄ , етан C ₂ H ₆ , пропан C ₃ H ₈ у видиху
5	Рак легенів	Алкани та бензинові з єднання (суміш C ₅ -C ₉ ароматичних вуглеводнів)
6	туберкульоз	Паличка Коха 
7	Інфекційні захворювання	Інфекційні бактерії
8	діабет	Глюкоза в крові

Проблеми моніторингу навколишнього середовища

№	Контрольоване середовище	Фізико-хімічні зміни у рідинах та в твердих тілах
1	Ковбаса, риба	Токсичні хімічні речовини із запахом копчення (Бензапирен ...)
2	кавун	Нітрити та нітрати: NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3
3	харчі	Бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, ГМО
4	іграшки	Фенол, формальдегід, мурашковий альдегід $\text{CH}_2=\text{O}$, оксибензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
5	Йогурти, газовані напої, чай, кондвироби....	Штучні барвники, ароматизатори
6	нацбезпека	Вибухівка, наркотики
7	Молочні вироби, шоколад	меламін

ПОНЯТТЯ ПРО ЕЛЕКТРОННИЙ НІС

ПРОБЛЕМА КОНТРОЛЮ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА

Гранично допустима концентрація (ГДК)

шкідливих газів (*threshold limit value, TLV*). ГДК – це така концентрація шкідливого газу, при якій людина може перебувати протягом восьмигодинного робочого дня без істотного впливу на стан її здоров'я.

Рівень безпосередньої небезпеки для життя чи здоров'я (*level immediately dangerous to life or health, IDLH*).

Ця величина визначає таку концентрацію шкідливих газів, після перебування в атмосфері якої можуть відбуватися незворотні розлади здоров'я вже після виходу з небезпечної зони.

Концентрація токсичних та інших газів, які є предметом спостереження, вимірюється в одиницях об'ємної концентрації в повітрі – *кількістю частинок на мільйон загальної кількості (particles per million, ppm)* або *кількістю частинок на мільярд загальної кількості (particles per billion, ppb)*, або в одиницях маси на кубічний метр – мг/м^3 .

Норми ГДК, прийняті у Швейцарії

Речовина	Формула	ГДК, ppm
Аміак	NH_3	20
Монооксид вуглецю	CO	30
Оксид етілену	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	1
Хлорид водню	HCl	5
Ціанід водню	HCN	10
Сульфід водню	H_2S	10
Оксид азоту	NO	25
Двооксид азоту	NO_2	3
Двооксид сірки	SO_2	2

$$1 \text{ part per million (ppm)} = 1/10^6 \quad (10^{-4} \%)$$

$$1 \text{ part per billion (ppb)} = 1/10^9 \quad (10^{-7} \%)$$

Аммиак выделяется при очистке минеральных масел, при выделке кожи, вблизи мест содержания скота. Он выбрасывается при производстве минеральных удобрений, в холодильных установках.

Содержание в воздухе аммиака приводит к раздражению дыхательных путей, в высоких концентрациях возбуждает центральную нервную систему, создает обильное слезотечение, головокружение и боли в глазах.

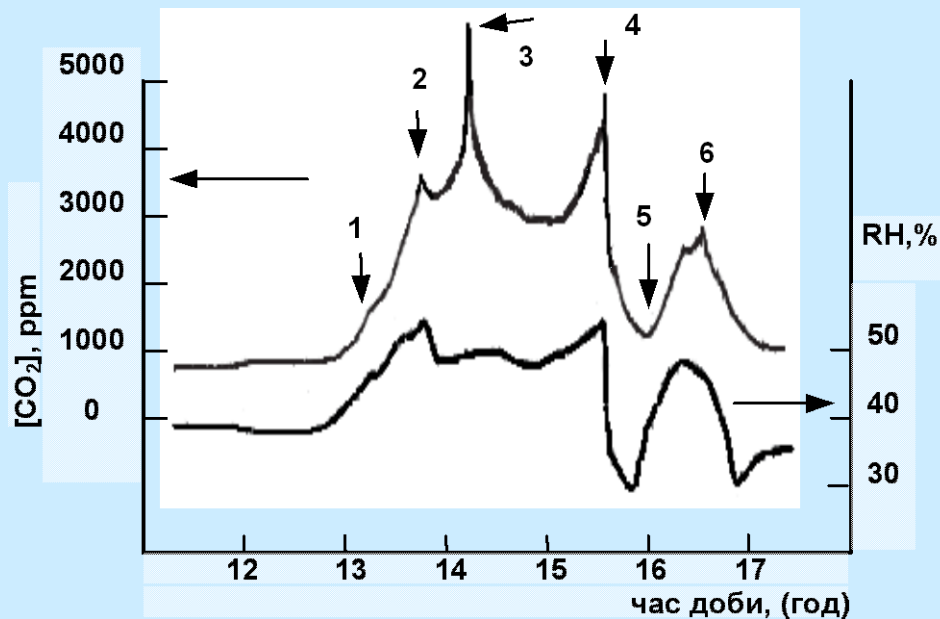
Фторид водорода содержится в выбросах суперфосфатных предприятий, предприятий черной металлургии, при производстве кирпича, керамики и, главное, при электролитическом способе получения алюминия.

Фтористые соединения неблагоприятно влияют на здоровье человека и на растительность. При высоких концентрациях они воздействуют на дыхательные пути, вызывают носовые кровотечения, поражают печень. Попадая в атмосферу, фтористые соединения оседают на растениях, на почве, в водоемах. Фтор накапливается в растениях и в организме человека, главным образом в костях

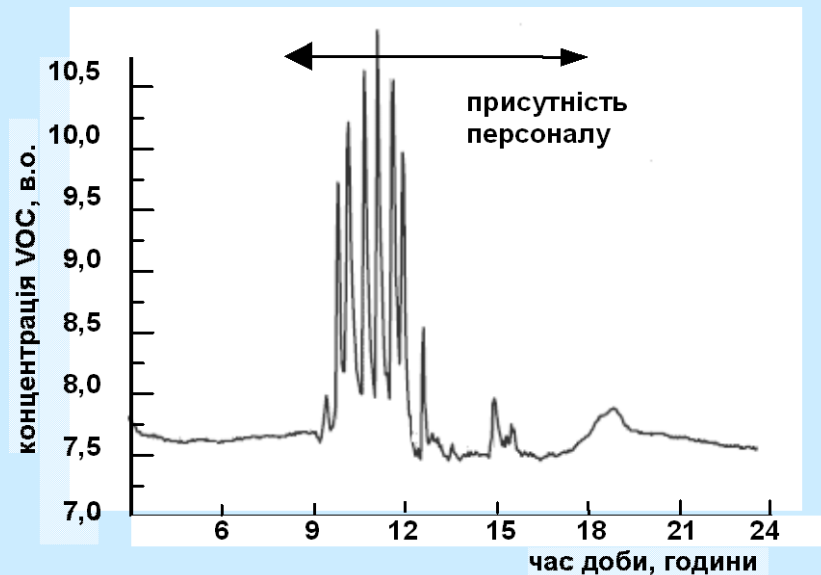
Бенз(а)пирен (БП) попадает в атмосферу при сгорании различных видов топлива. Много БП содержится в выбросах предприятий цветной и черной металлургии, энергетики, строительной промышленности. **Вызывает злокачественные опухоли.**

Формальдегид является вторичной примесью, возникающей в результате фотохимических реакций при взаимодействии в атмосфере с оксидами азота, углеводородами и другими веществами

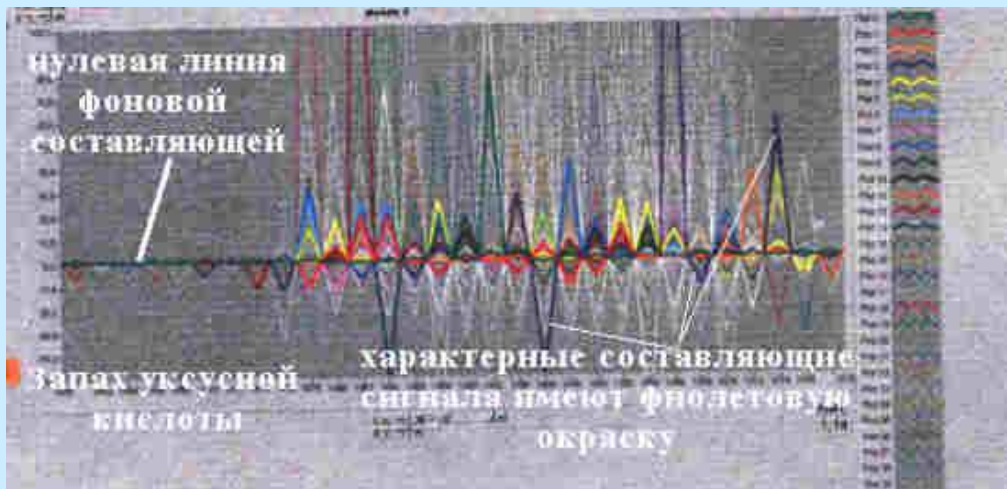
При концентрациях существенно выше ПДК, формальдегид действует на центральную нервную систему, особенно на зрительные органы. При острых отравлениях характерно раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, резь в глазах, першение в горле, кашель, боль и чувство давления в груди, удушье



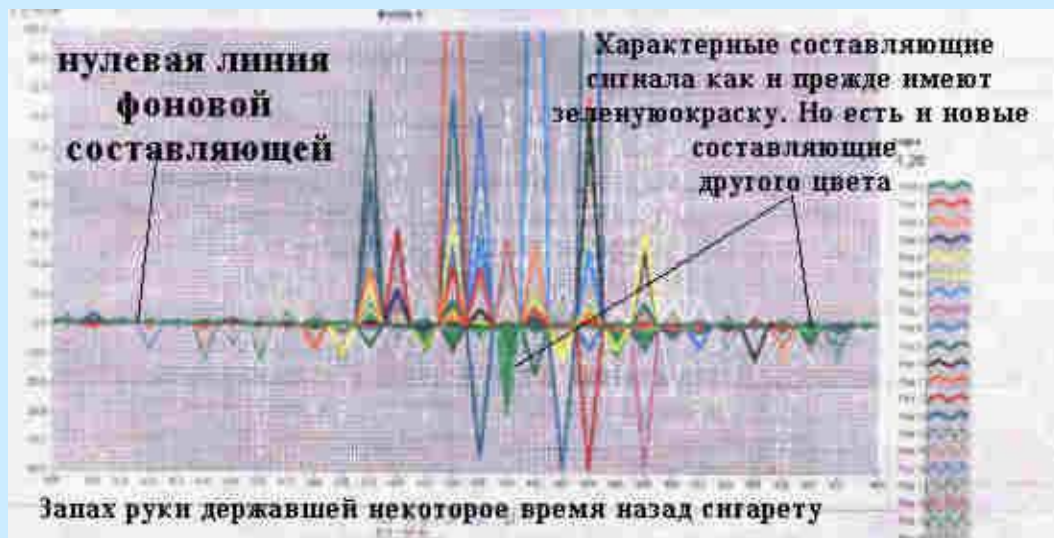
Приклад зміни концентрації CO₂ і відносної вологості RH у залі під час проведення конференції. Показано час: 1 – початок засідання; 2 – відкрили вікно; 3 – зробили протяг у залі; 4 – перерва на каву; 5 – закінчення перерви; 6 – закінчення засідання



Зміна концентрації летких органічних сполук протягом робочого дня в приміщенні, де палять



Запах горячей сигареты (дым от горячей сигареты)



Запах руки, державшей некоторое время назад горящую сигарету

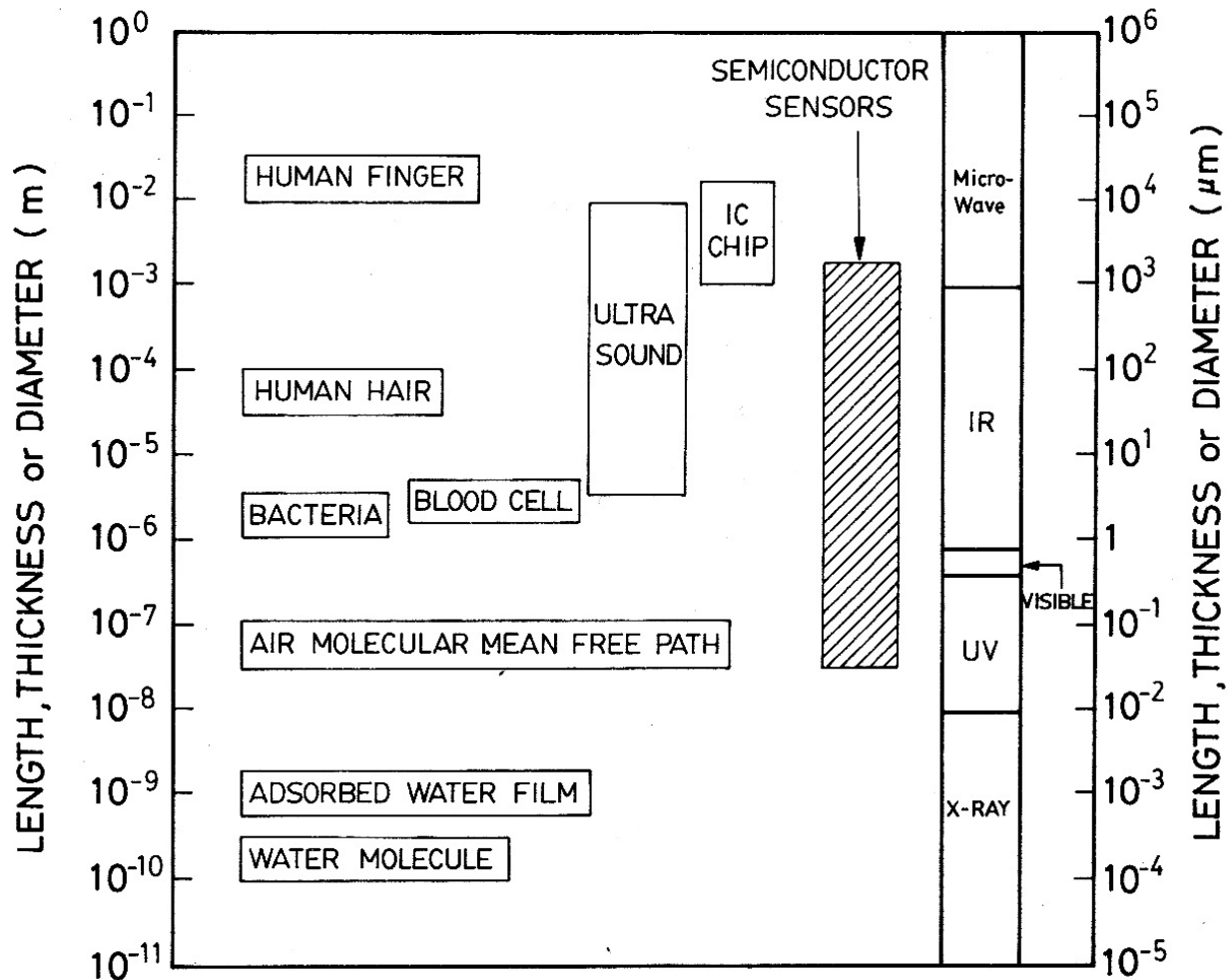
На сьогодні розроблено системи контролю на основі напівпровідникових приладів, які також можна використовувати для:

- контролю концентрації водню. Цій проблемі приділяють значну увагу, оскільки водень є вибухонебезпечним при концентрації в повітрі, вищій 4,7 %;
- контролю озону у верхніх шарах атмосфери;
- контролю систем витоку природного газу в житлових приміщеннях;
- контролю свіжості риби та якості інших продуктів харчування;
- контролю ступеня спалювання палива у двигунах і викид СО в автомобілів;
- персонального контролеру алкоголю;
- контролю ароматів і пахощів. [В лондонском аэропорту Хитроу в прошлом году был установлен прибор, который ищет по запаху оружие, взрывчатку и наркотики](#)

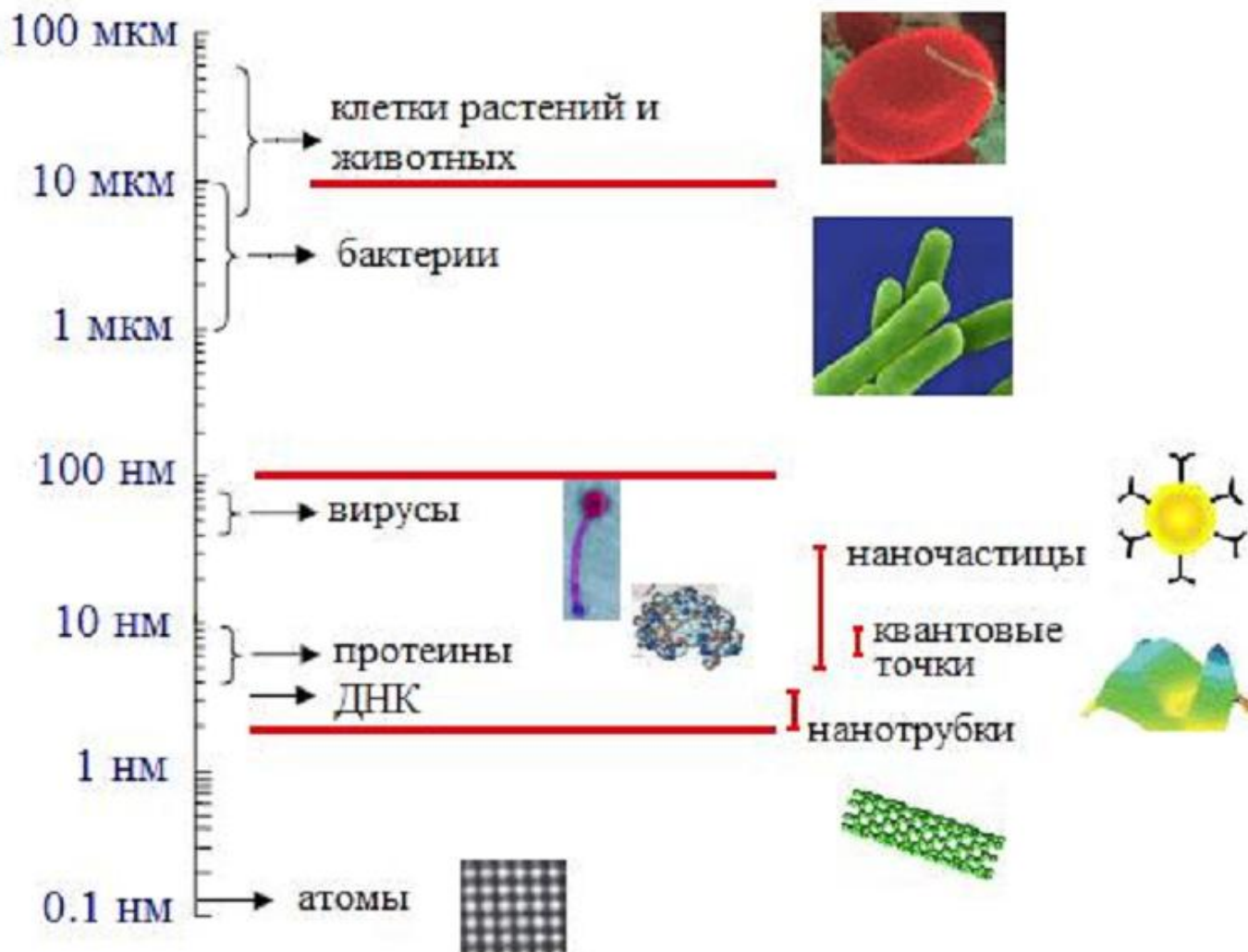
Приклади використання хімічних сенсорів

Галузь застосування	Найважливіші гази, які підлягають контролю
Автомобільний транспорт	O ₂ , H ₂ , CO, NO _x , HC _s
Житлові та офісні приміщення	CO, CH ₄ , CO ₂ , VOCs, вологість
Продукти харчування	Волога, бактерії, біологічні та хімічні токсини, pH, CO ₂
Сільськогосподарське виробництво	NH ₃ , CO ₂ , гербициди, пестициди
Медицина	O ₂ , глюкоза, сечовина, CO ₂ , pH, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺ , Cl ⁻ , H ₂ S, біомолекули, кетони, гази для анестезії
Питна вода	pH, Cl ₂ , CO ₂ , O ₂ , O ₃ , H ₂ S
Навколишнє середовище	SO _x , CO ₂ , NO _x , HC _x , NH ₃ , H ₂ S, pH
Промислова безпека	O ₂ , горючі гази, токсичні гази, вибухонебезпечні гази
Нафтодобувна та нафтопереробна промисловість	HC _x , стандартні забруднювачі
Сталеливарне виробництво	O ₂ , H ₂ , CO, стандартні забруднювачі
Оборонна промисловість	Ракетне паливо, вибухонебезпечні гази, токсичні гази

Порівняльний аналіз розмірів напівпровідникових сенсорів



Сравнительная шкала размеров некоторых биологических объектов и искусственных наноструктур.



Типи фізичних сигналів

1. Atomic energy—is related to the force between nuclei and electrons.
2. Electrical energy—pertains to electric field, current, voltage, etc.
3. Gravitational energy—is related to the gravitational attraction between a mass and the earth.
4. Magnetic energy—deals with magnetic field, etc.
5. Mass energy—is described by Einstein as part of his relativity theory, and is given by $E = mc^2$
6. Mechanical energy—pertains to the motion, displacement, force, etc.
7. Molecular energy—is the binding energy in molecules.
8. Nuclear energy—is the binding energy between nuclei.
9. Radiant energy—is related to electromagnetic radiowaves, microwaves, infrared, visible light, ultraviolet, X-rays, and gamma rays.
10. Thermal energy—is related to the kinetic energy of atoms and molecules.

Хімічний сигнал = атомна енергія та молекулярна енергія

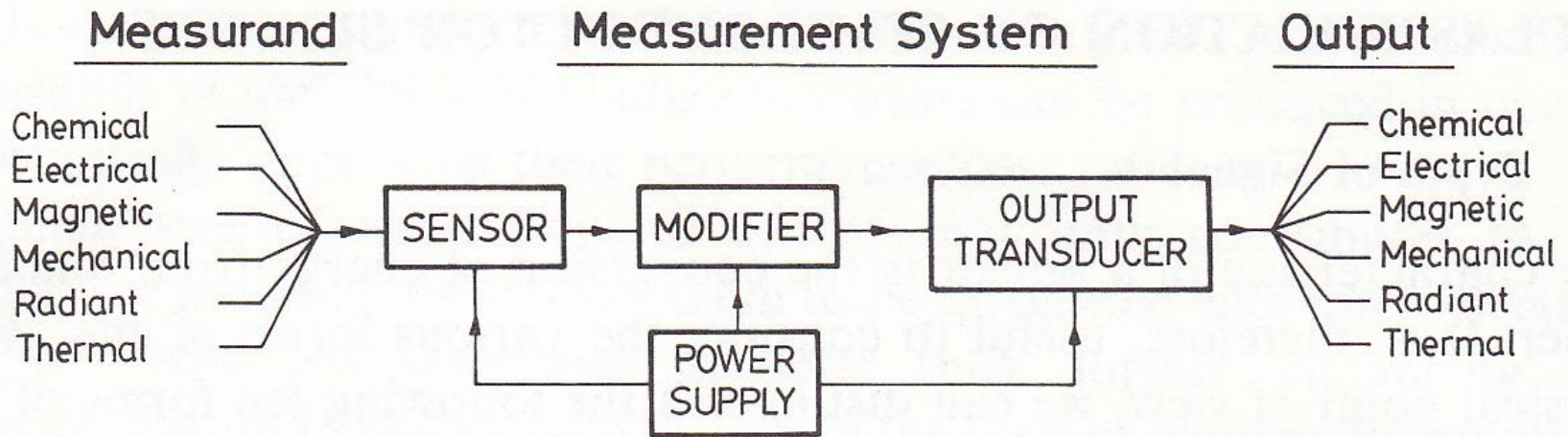
Для практичних сенсорних систем не розглядається ядерні сили та енергія мас

Механічний сигнал = гравітаційна енергія та механічна енергія

6 типів сигналів, які використовуються в напівпровідниковій сенсоріці

1. Chemical signal
2. Electrical signal
3. Magnetic signal
4. Mechanical signal
5. Radiant signal
6. Thermal signal.

Загальна схема напівпровідникового сенсору



Що можна вимірювати?

1. Acoustic

- 1.1 Wave amplitude, phase, polarization, spectrum
- 1.2 Wave velocity
- 1.3 Other (specify)

2. Biological

- 2.1 Biomass (identities, concentrations, states)
- 2.2 Other (specify)

3. Chemical

- 3.1 Components (identities, concentrations, states)
- 3.2 Other (specify)

4. Electric

- 4.1 Charge, current
- 4.2 Potential, potential difference
- 4.3 Electric field (amplitude, phase, polarization, spectrum)
- 4.4 Conductivity
- 4.5 Permittivity
- 4.6 Other (specify)

5. Magnetic

- 5.1 Magnetic field (amplitude, phase, polarization, spectrum)
- 5.2 Magnetic flux
- 5.3 Permeability
- 5.4 Other (specify)

6. Mechanical

- 6.1 Position (linear, angular)
- 6.2 Velocity
- 6.3 Acceleration
- 6.4 Force
- 6.5 Stress, pressure
- 6.6 Strain
- 6.7 Mass, density
- 6.8 Moment, torque
- 6.9 Speed of flow, rate of mass transport
- 6.10 Shape, roughness, orientation
- 6.11 Stiffness, compliance
- 6.12 Viscosity
- 6.13 Crystallinity, structural integrity
- 6.14 Other (specify)

7. Optical

- 7.1 Wave amplitude, phase, polarization, spectrum
- 7.2 Wave velocity
- 7.3 Other (specify)

8. Radiation

- 8.1 Type
- 8.2 Energy
- 8.3 Intensity
- 8.4 Other (specify)

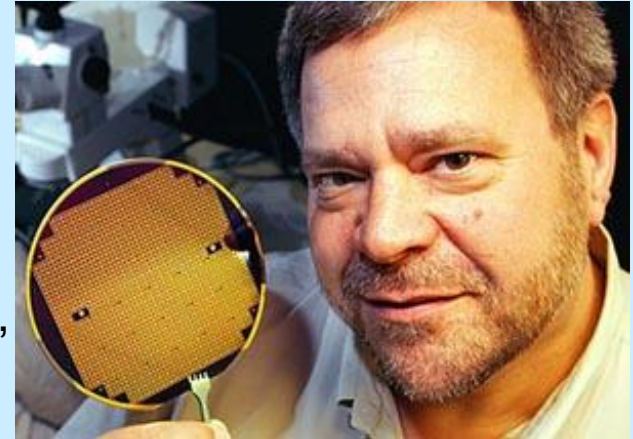
9. Thermal

- 9.1 Temperature
- 9.2 Flux
- 9.3 Specific heat
- 9.4 Thermal conductivity
- 9.5 Other (specify)

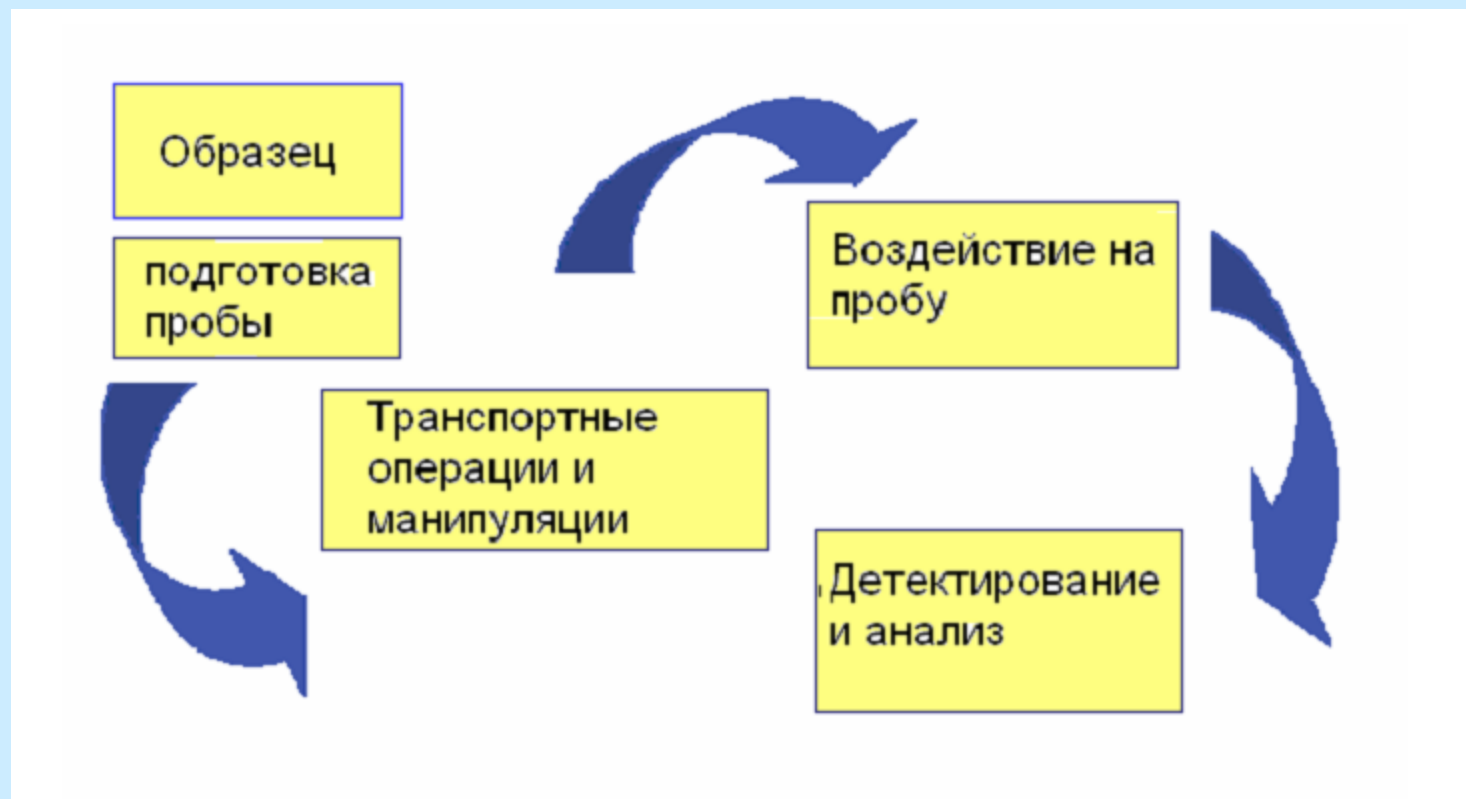
НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ НІС І ХІМІЧНИЙ СЕНСОР

Напівпровідниковий хімічний сенсор – це напівпровідниковий прилад, який створено засобами мікроелектроніки, в якому відбувається взаємодія між *аналітом* (газом) і *сенсорною структурою*, вона трансформується на корисний сигнал – електричний чи оптичний, що кількісно та якісно характеризує аналіт.

Електронний ніс – це масив хімічних сенсорів, кожний з яких імітує рецептори органів нюху. Сигнал з цього масиву обробляється за спеціальним алгоритмом, що дозволяє встановлювати хімічний склад (якісно й кількісно) навколишнього газового середовища. Таким чином, електронний ніс складається з двох принципових блоків – ***блоку хімічного сенсора*** і ***блоку математичної обробки***.

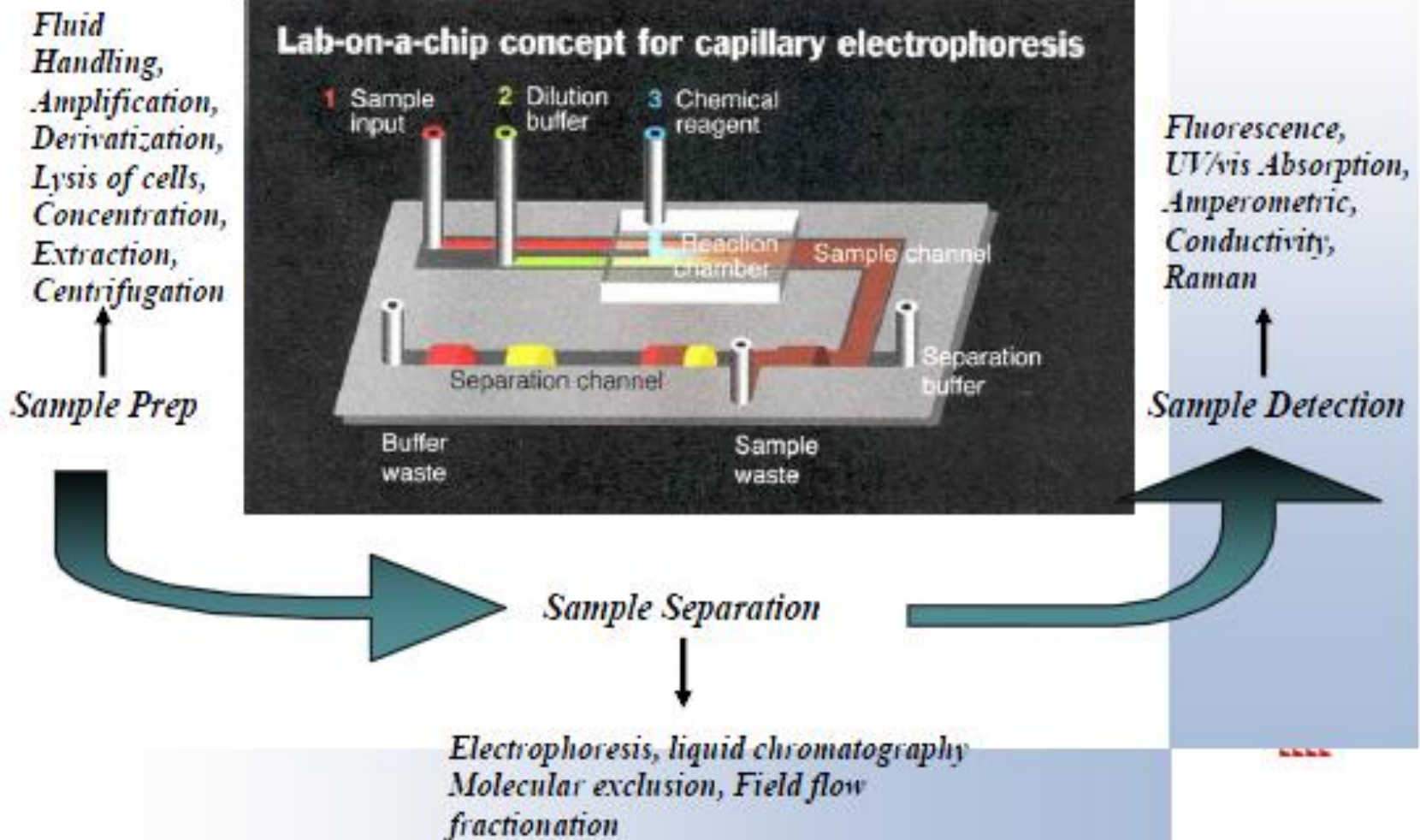


"лабораторія на інтегральній мікросхемі" (lab-on a chip) чи мікроповна аналітична система (μ-TAS – mirco-Total Analytical System)

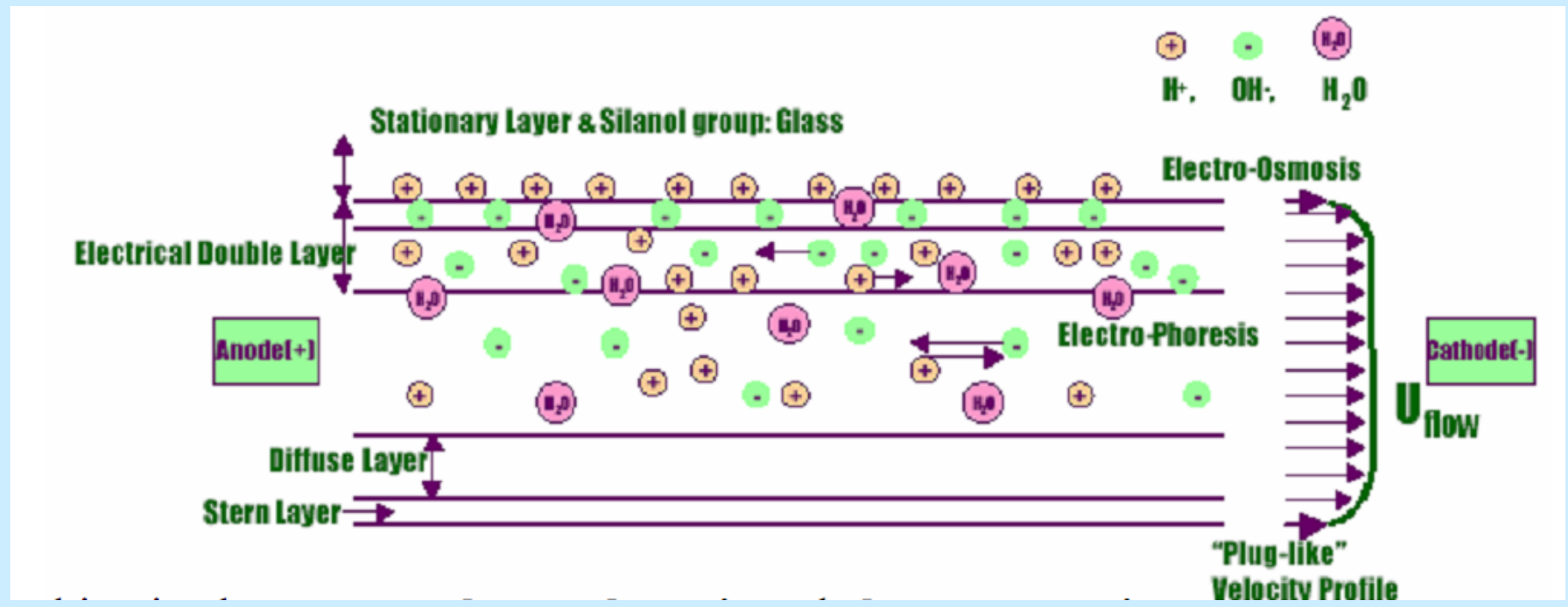


Основные стадии анализа.

Lab-on-a-Chip (Body Fluid In; Answer Out)



Electrokinetic phenomena: electrophoresis and electro-osmosis



Lab on a chip technology

GeneChip

The bioMérieux FoodExpert-ID microarray,
powered by Affymetrix GeneChip® technology,

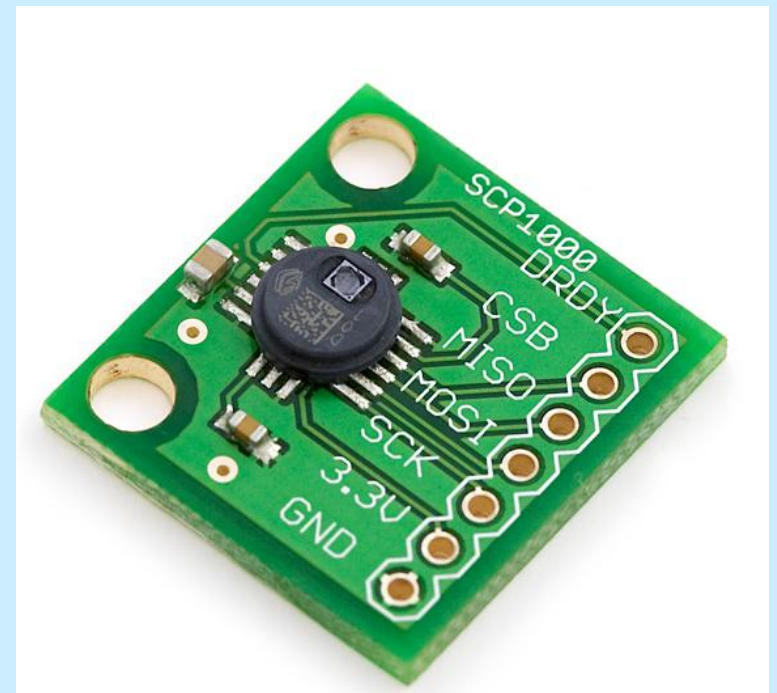
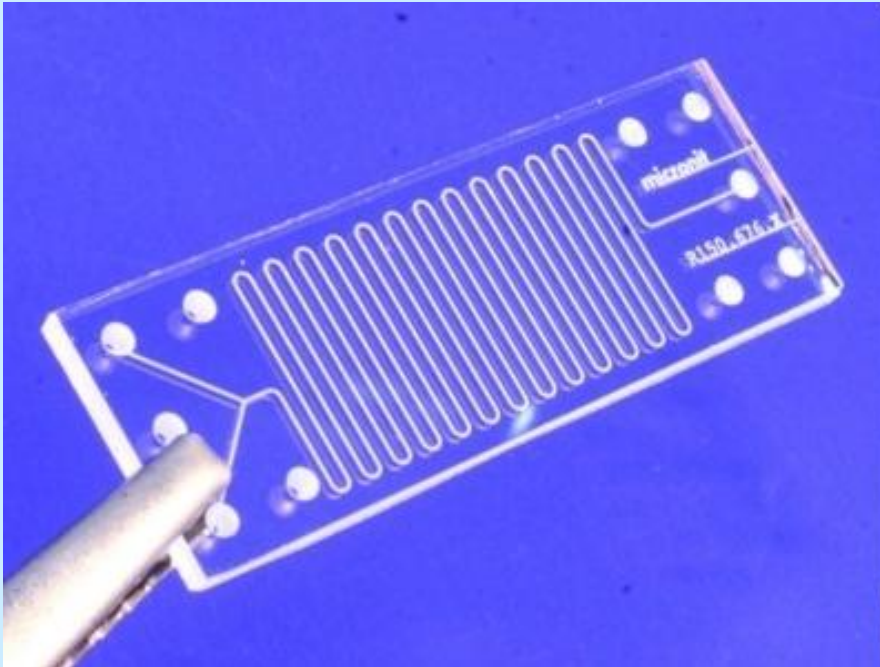


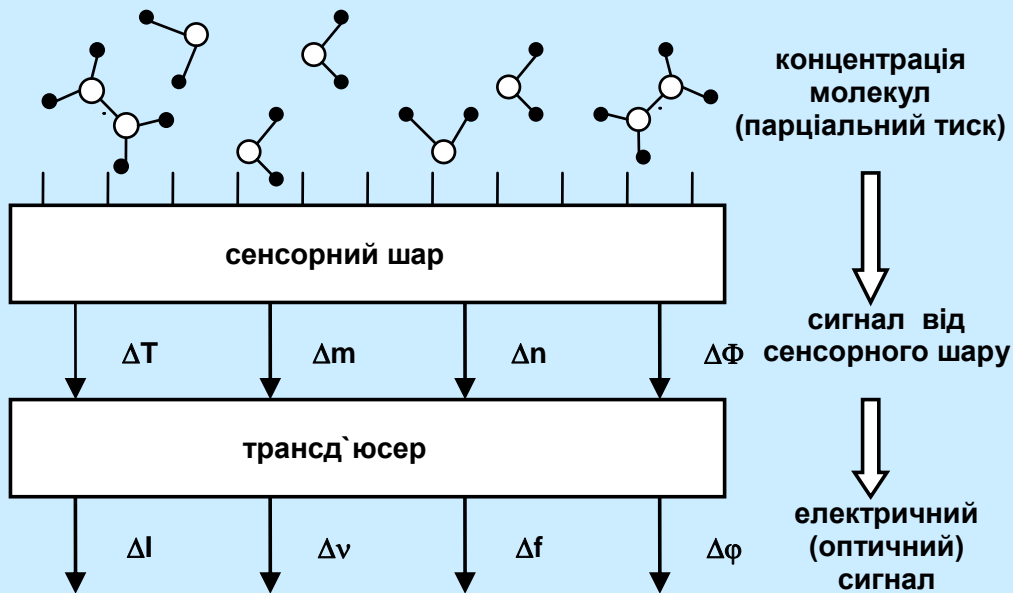
Identification of the presence or absence
of 33 different species of animals
in any food product.

Detection of DNA sequences specific to
an animal.

Great concern for public health,
economic, **religious** and legal reasons

MEMS Lab-on-a-chip device





Схема, яка пояснює принцип дії хімічного сенсора

Існує певна аналогія між електронним носом і носом людини, якщо провести дві паралелі щодо принципу дії: а) хімічного сенсора та рецепторів органів нюху людини; б) методом математичної обробки розпізнавання та мозком людини

Принципові відмінності. 1) Для того, щоб розпізнати запах (наприклад, назву парфуму), для людини немає необхідності ідентифікувати кожен компонент цього запаху. Електронний ніс, навпаки, проводить кількісний аналіз кожної компоненти запаху.

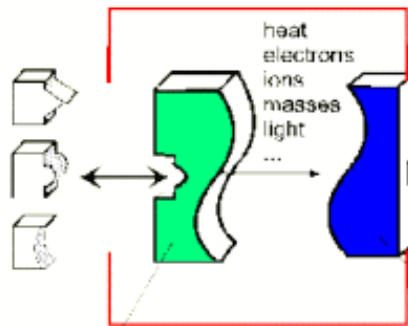
2) Рецептори людини формувалися протягом сотень тисяч років еволюції і є оптимальними щодо забезпечення виживання людини. рецептори дуже добре адаптовані для розпізнання зіпсованих продуктів харчування й мають високу чутливість до різних газоподібних продуктів розпаду харчових продуктів. Але до такого токсичного газу як CO, рецептори людини за роки еволюції не пристосувалися. Навпаки, сьогодні для розроблених систем електронного носа не є проблемою визначити CO, проте існує проблема щодо контролю процесів псування продуктів харчування.

«отпечаток запаха» (smell-print)

Chemical input signal

Free particles
CO
O₂
NO_x
C₂Cl₄
aromatic compounds
VOC's
odors

Bound particles

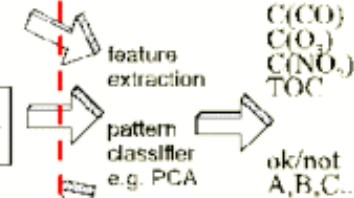


electronics

Electrical output signal



Analytical result

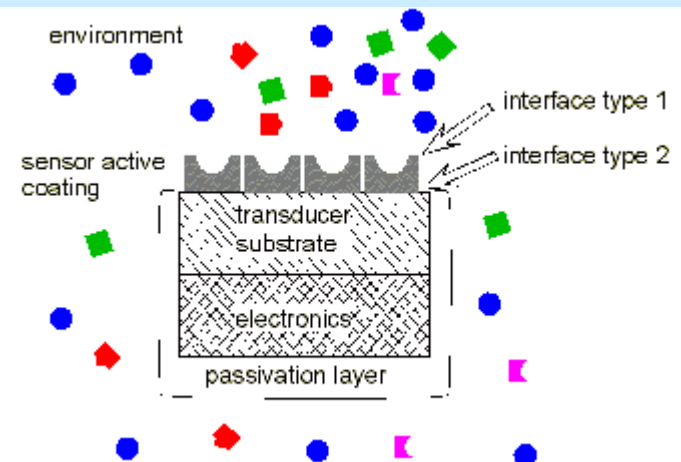


Molecular recognition =
selection and binding
Sensitive layer = reversibility, dynamics

Transducer =
device to transduce changes of
 ΔT , ΔN , Δm , ... Into an electrical signal
(e.g. thermopile, electrodes, quartz oscillator, ...)

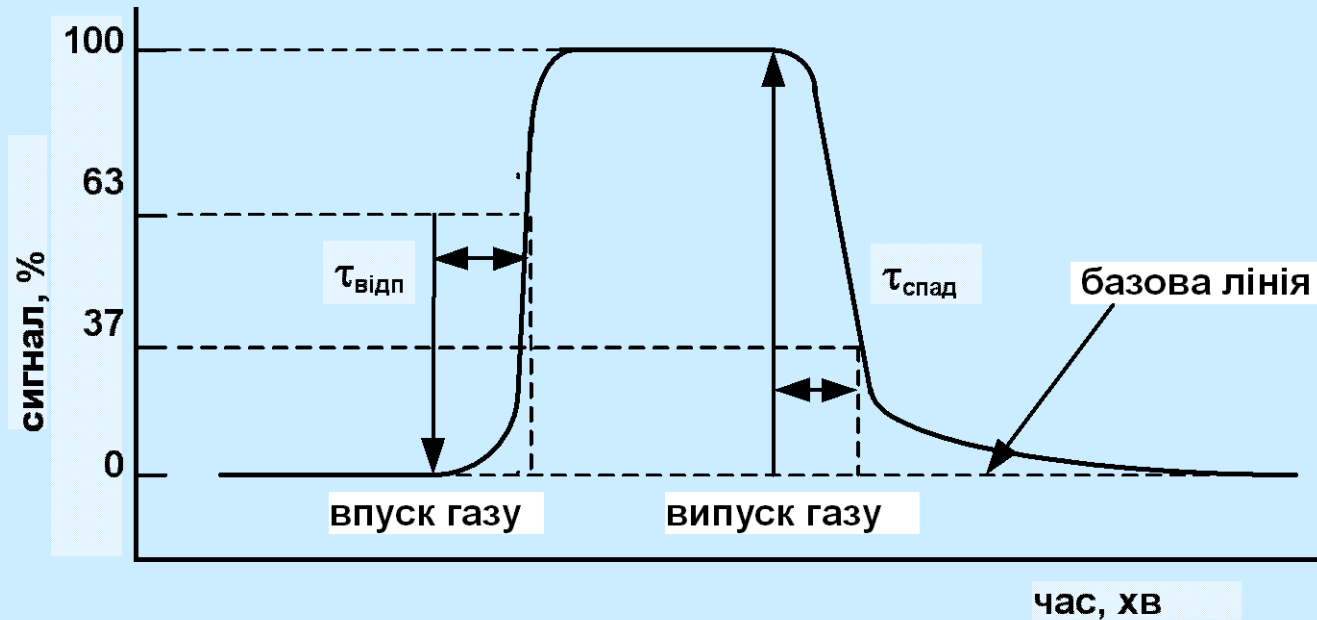
Model systems: metal oxides, polysiloxanes, supramolecular compounds

pc



pc

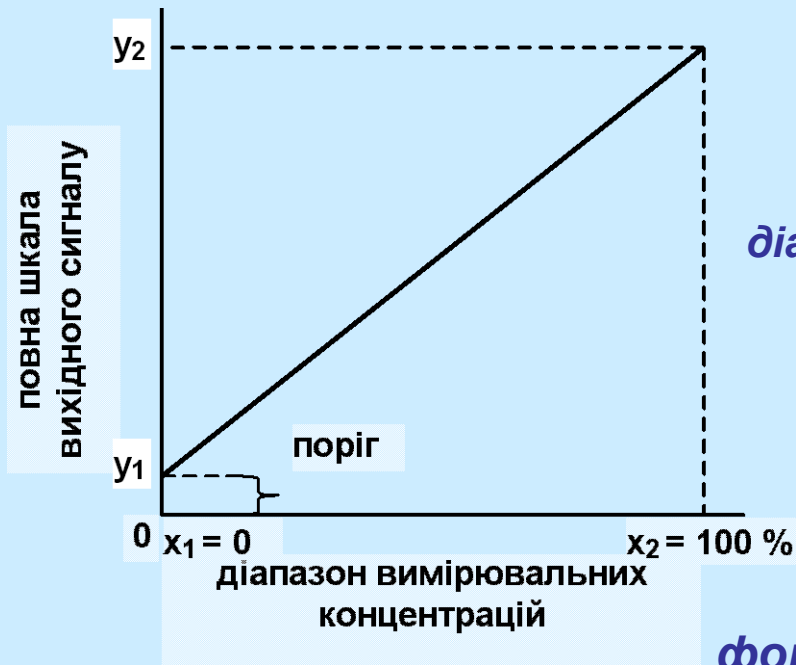
ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ



Типова зміна сигналу сенсора при впуску та випуску газу

Час відповіді сенсора – це час, за який вихідний сигнал сенсора досягає 63 (90)% від максимальної величини при зміні концентрації (парціального тиску) вимірюваного газу від нуля до даної концентрації (парціального тиску).

час відновлення – це час, за який вихідний сигнал падає до 37 % (в е разів), чи до 10 % від максимального при зміні концентрації (парціального тиску) вимірюваного газу до нуля.



залежність сигналу лінійного сенсора від вологості

діапазон вимірюваних концентрацій

$$(x_1 - x_2)$$

повна шкала вихідного сигналу.

$$(y_1 - y_2)$$

формат вихідного сигналу-аналоговий або цифровий

Чутливість сенсора визначається як відношення зміни вихідного сигналу до відповідної зміни вимірюваної концентрації

$$S(x_a) = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_a}$$

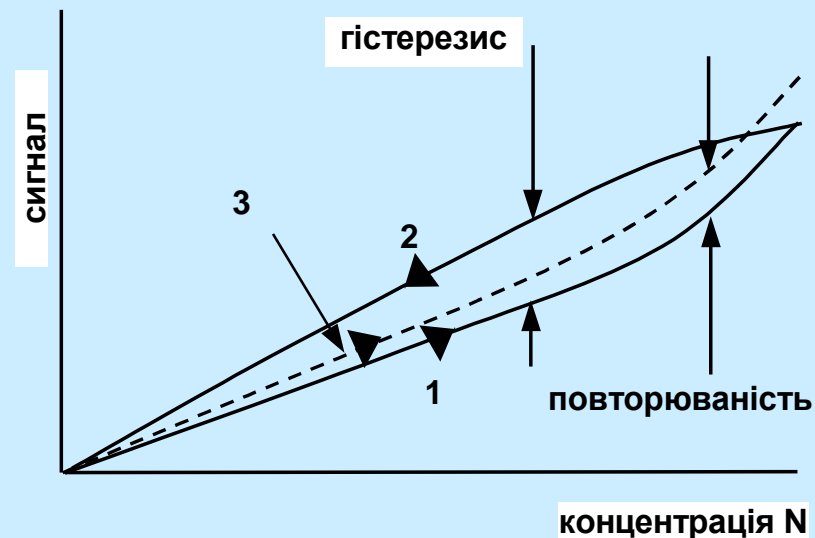
У випадку лінійного відгуку сенсора, тобто коли

$$y = kx + b$$

його чутливість стала для всього діапазону вимірюваних концентрацій

$$S = k$$

до пояснення ефектів гістерезису та повторюваності: 1 – перше вимірювання, коли N зростає, 2 – друге вимірювання, коли N зменшується, 3 – n -циклів вимірювання, коли N зростає



лінійність – це відхилення від прямої лінії градувальної характеристики даного сенсора, яке вимірюється у відсотках.

Гістерезис характеристики – це максимальна різниця вихідного сигналу в будь-якій точці, яка визначається при двох послідовних вимірюваннях, коли концентрація газів зростає та падає. Гістерезис визначають у відсотках до повної шкали вихідного сигналу

$$\Delta y(x_i) / (y_1 - y_2)$$

Повторюваність – це властивість сенсора показувати однакові вихідні характеристики в послідовності циклів вимірювання й визначається максимальною різницею між вихідними сигналами для різних циклів вимірювання. Так само як і гістерезис, визначається у відсотках щодо повної шкали вихідного сигналу

Селективність – це властивість сенсора визначати і вимірювати тільки одну хімічну компоненту за присутності інших у суміші газів чи розчинах. У загальному випадку хімічні сенсори характеризуються невисокою селективністю, тобто вони є скоріше неселективні ніж селективні, і одночасно реагують на присутність кількох газів. Тому хімічні сполуки розпізнають при спеціальній обробці сигналу від матриці сенсорів, використовуючи *алгоритм (методику) розпізнавання образів*

Крос-чутливість (у відносних відсотках)- чутливість до певного газу при наявності іншого газу

шуми, зовнішні умови його роботи (температура, вологість, атмосферний тиск, наявність в атмосфері інших газів, електромагнітні поля, удари, вібрація), **гарантійний час роботи** (чи гарантійна кількість циклів вимірювань газ – повітря), **ціна** тощо.

Основними характеристиками хімічних сенсорів вважають: **чутливість, селективність, стабільність характеристики, час відповіді, діапазон вимірюваних концентрацій, мінімальна вимірювальна концентрація, ціна.**