



УКРАЇНА

(19) UA (11) 63780 (13) A

(51) 7 G01D1/02, G01D1/18, G01N30/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ АНАЛІЗУ СКЛАДУ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

1

2

(21) 2003065875

(22) 24.06.2003

(24) 15.01.2004

(46) 15.01.2004, Бюл. № 1, 2004 р.

(72) Відібуда Олександр Костянтинович, Кукла
Олександр Леонідович, Павлюченко Олексій
Сергійович, Ширшов Юрій Михайлович(73) Відібуда Олександр Костянтинович, Кукла
Олександр Леонідович, Павлюченко Олексій
Сергійович, Ширшов Юрій Михайлович

(57) Хімічний сенсор для аналізу складу газових сумішей, що складається з адсорбуючого шару чутливого матеріалу й трансдуктора, який відрізняється тим, що додатково містить амплітудний дискримінатор, вхід якого з'єднаний з виходом трансдуктора, та інтегратор, вхід якого з'єднаний з виходом амплітудного дискримінатора.

Технічне рішення, що заявляється, відноситься до області аналітичної техніки для хімічного і біохімічного аналізу і може бути використане для підвищення метрологічних характеристик аналізаторів складу газових сумішей, принцип дії яких базується на селективній адсорбції-десорбції досліджуваних хімічних речовин специфічними адсорбуючими ділянками (рецепторними центрами). До таких аналізаторів відносяться прилади, в яких в якості первинного вимірювального перетворювача використовуються хеморезистивні сенсори на основі плівок електропровідних полімерів, метало-оксидні хеморезистивні сенсори, сенсори на основі польових транзисторів, сенсори типу кварцевих мікроваг або віброуючої консолі з органічними чутливими шарами тощо.

Будь-який сенсор оснований на селективній адсорбції молекул складається з двох основних елементів: шару чутливого матеріалу, на поверхні якого відбувається адсорбція, і трансдуктора, який перетворює викликані адсорбцією зміни фізико-хімічних властивостей чутливого матеріалу в електричний сигнал. Наприклад, в сенсорі типу кварцевих мікроваг в якості трансдуктора використовується п'єзоелектричний резонатор. Чутливий матеріал разом із трансдуктором утворюють чутливий елемент сенсора. В окремих випадках шар чутливого матеріалу може безпосередньо відігравати роль трансдуктора, коли внаслідок адсорбції змінюються його електричні властивості. Так відбувається, наприклад, в хеморезистивних сенсорах.

Відомий хімічний сенсор (DE) 3843831, Sensor, July 5 1990, G01N27/12, який вироблений з полімерного напівпровідникового матеріалу і призначений для визначення хімічних сполук в газах та рідинах, що є відходами виробництва. Головні полімерні ланцюги матеріалу чутливого шару сенсора містять специфічні функціональні групи, або ж бокові полімерні ланцюги містять гетероциклічні сполуки, що придатні до селективної адсорбції молекул. Головні полімерні ланцюги матеріалу чутливого шару є провідниками електронів і таким чином використовуються для передачі вимірювальної інформації.

Недоліком сенсора є те, що його селективність базується тільки на специфічних властивостях чутливого шару, виготовлення якого потребує спеціальної хімічної технології.

Відомі сенсори типу "молекулярного решета" (US) 5151110, Molecular sieve sensors for selective detection at the nanogram level, September 29 1992, B01D053/04, основані на вимірюванні маси адсорбованих молекул шляхом визначення зсуву резонансної частоти п'єзоелектричних мікроваг. Сенсори призначені для селективного визначення присутності хімічних речовин в малих концентраціях (при масі адсорбованих частинок порядку одиниць нанограмів). Сенсори складені з п'єзоелектричної основи, яка використовується для детектування маси адсорбованих молекул, та чутливого шару, який селективно адсорбує молекули певних розмірів, менших за деякий визначений розмір. Селективність сенсора

(13) A

(11) 63780

(19) UA

досягається за рахунок використання спеціального чутливого шару, наприклад, тонкої плівки з включеннями пористих кристалів цеоліта.

Недоліком цього сенсора, як і попереднього, є те, що його селективність базується тільки на специфічних властивостях чутливого шару, виготовлення якого потребує спеціальної нанотехнології.

Відомий хімічний та біохімічний сенсор (US) 5744902, Chemical and biological sensor based on microresonators, April 28 1998, H01L041/08, виготовлений у вигляді масива мікрорезонаторів з чутливим шаром. У процесі роботи сенсора, зсув резонансної частоти чутливого елемента відбувається як за рахунок зміни маси резонатора так і за рахунок зміни його температури завдяки енергії адсорбції. Оскільки зсув частоти за рахунок зміни маси незалежний від зсуву частоти за рахунок зміни температури, можливо визначити обидві величини. Таким чином збільшується кількість отриманої вимірювальної інформації і, відповідно, селективність сенсора.

Недоліками цього сенсора є необхідність використання спеціальних мікрорезонаторів з великими (більш ніж один гігерц) резонансними частотами та необхідність термічної ізоляції чутливих елементів, що значно ускладнює технологію виготовлення сенсора.

Таким чином, селективність відомих хімічних сенсорів основаних на ефекті адсорбції молекул аналіта поверхнею шару чутливого матеріалу досягається або лише за рахунок власної селективності використаного чутливого матеріалу, або потребує значного ускладнення конструкції та технології виготовлення чутливого елемента сенсора.

В основу винаходу, що заявляється, поставлена задача збільшення селективності хімічного сенсора за рахунок використання статистичних властивостей шумової складової вихідного сигналу сенсора без додаткового ускладнення конструкції або технології виготовлення чутливого елемента.

Рішення поставленої задачі досягається тим, що сенсор, чутливий елемент якого складається з шару чутливого матеріалу і трансдуктора, додатково містить амплітудний дискримінатор, вхід якого з'єднаний з виходом трансдуктора, та інтегратор, вхід якого з'єднаний з виходом амплітудного дискримінатора.

Функціональна схема сенсора показана на фіг.1. Кількість аналіту 1, адсорбованого на поверхні шару чутливого матеріалу 2, характеризується флюктуючим вихідним сигналом трансдуктора 3. Вихідний сигнал трансдуктора $S_0(t)$ подається в амплітудний дискримінатор (пороговий детектор) 4, який характеризується певним порогом. Він дає нуль на виході, якщо адсорбована кількість є підпороговою та видає сигнал сталої амплітуди, коли адсорбована кількість рівна або вище порогу. Вихід амплітудного дискримінатора $L(t)$ усереднюється в часі за допомогою інтегратора 5. Цей усереднений сигнал S розглядається як вихід сенсора.

Авторами теоретично доведено і експериментально перевірено, що використання такої вимірювальної схеми дозволяє значно підвищити селективність сенсора порівняно з власною селективністю чутливого елемента.

Ефективність схеми побудови сенсора, що заявляється, можна теоретично довести за умови відповідності процесу адсорбції-десорбції аналітів на поверхні шару чутливого матеріалу наступному хімічному рівнянню асоціації-дисоціації:



де A , R , AR означають молекули аналіту, адсорбуючий центр (рецептор), та бінарний комплекс аналіт-рецептор, відповідно. При сталій температурі константи швидкостей k_+ , k_- є часово незалежними. Нехай N означає загальне число рецепторів на поверхні шару чутливого матеріалу. Аналіт наявний в концентрації c . Ймовірність p для будь-якого R бути зв'язаним з A дається формулою

$$p = \frac{k_+ c}{k_+ c + k_-} \quad (2)$$

(Вважається, що перехідні процеси завершилися і має місце термодинамічна рівновага). Середнє число адсорбованих молекул, $\langle n \rangle$, може бути вираховане наступним чином:

$$\langle n \rangle = pN.$$

Якщо два різні аналіти A_1 , A_2 тестуються за однакових концентрацій, то або рівняння (2), або експериментальні вимірювання дадуть дві величини, p_1 , p_2 . Ми вважаємо, що рецептор має селективність по відношенню до A_1 , A_2 , якщо $p_1 \neq p_2$ (припускається, що $p_1 > p_2$). Молекулярна селективність μ , визначена як

$$\mu = \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3)$$

(Якщо не виконано $p_1 > p_2$, то рівняння (3) слід замінити на $\mu = |\ln(p_1 / p_2)|$).

Це означення селективності відрізняється від вживаної в хімії специфічності асоціації, яка виражається в термінах константи дисоціації. Для аналіту A , константа дисоціації визначається як $[A]_{1/2} = k_- / k_+$. Рівняння (2) може бути переписане, використовуючи константу дисоціації: $p = 1 / (1 + [A]_{1/2} / c)$. З цього рівняння стає очевидним те, що аналіти з різними константами дисоціації мають різні ймовірності зв'язування і навпаки. Це доводить те, що підходять обидва описи, навіть якщо числові значення селективності виражені через константи дисоціації, наприклад $\mu' = \ln([A_2]_{1/2} / [A_1]_{1/2})$, будуть відрізнятися під використаних тут. Значення μ , можуть бути подані через константи дисоціації: $\mu = \ln((c + [A_2]_{1/2}) / (c + [A_1]_{1/2}))$. Головна відмінність між μ' та μ , полягає в тому, що остання залежить від концентрації аналіта. Це узгоджується з ситуацією в природних системах нюху, де

дискримінаційна здатність звичайно залежить від концентрації.

Вихідний сигнал трансдуктора ($S_0(t)$ на фіг.1) звичайно збільшується, якщо число n адсорбованих молекул збільшується:

$$n > n' \Rightarrow S_0 > S'_0 \quad (4)$$

де точна залежність S_0 від n визначається конструкцією сенсора та механізмом трансдукції.

Визначимо селективність δ для цілого сенсора в термінах результуючого вихідного сигналу (S на фіг.1) наступним чином:

$$\delta = \ln \frac{S_1}{S_2} \quad (5)$$

де S_1, S_2 є результуючими сигналами для аналітів A_1, A_2 , відповідно.

Як $S_0(t)$ так і $n(t)$ містять в собі шум адсорбції-десорбції. В сенсорі без порогового елемента результуючий вихідний сигнал є лінійно пропорційний до середнього числа адсорбованих молекул:

$$S_i \sim p_i N, \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

Це досягається або за допомогою часового усереднення, або вибором чутливого елемента з великою площиною адсорбуючої поверхні й потужним вихідним сигналом S_0 , для якого вклад флуктуацій адсорбції-десорбції є непомітним. Підставляючи (6) в (5) отримуємо для селективності звичайного сенсора

$$\delta = \ln \frac{p_1 N}{p_2 N} = \mu \quad (7)$$

Тому селективність сенсора, в якого флуктуації усереднюються або одразу після чутливого елемента, або всередині нього, рівна селективності його індивідуальних адсорбуючих центрів. Пороговий детектор (4 на фіг.1) встановлює поріг, який сигнал S_0 повинен перевищити для того, щоб викликати ненульовий сигнал на виході детектора. Перехід через поріг може траплятися час під часу завдяки флуктуаціям адсорбції-десорбції. Завдяки (4), поріг може характеризуватись числом N_0 молекул аналіту, які мають бути адсорбовані для того, щоб з'явився ненульовий сигнал на виході порогового детектора. Припускається, що пороговий детектор є ідеальним в тому сенсі, що N_0 є точним значенням, яке не залежить від флуктуацій. Як тільки досягається N_0 , пороговий детектор має стандартний сталий сигнал на виході. Сигнал не залежить від точного значення $n(t)$, за умови що воно є вище або рівне N_0 .

Позначимо через T часове вікно, протягом якого здійснюється усереднення в інтегруючому елементі (5 на фіг.1), та через $T_b, T_a (T_b + T_a = T)$ сумарну кількість часу протягом якого $n(t)$ є нижче або вище порогу, відповідно, коли $0 \leq t \leq T$. Кінцевий результат (S на фіг.1) повинен бути лінійно пропорційним до T_a/T . Це дає для

селективності вимірювального перетворювача з пороговим детектором:

$$\delta = \ln \frac{T_{a1}}{T_{a2}} \quad (8)$$

де T_{a1}, T_{a2} відповідає A_1, A_2 , відповідно.

У відповідності з (8), необхідно оцінити загальну кількість часу, яку $n(t)$ проводить над порогом, коли $t \in [0; T]$. Це може бути зроблено сумуванням довжин всіх окремих інтервалів під час кожного з яких $n(t) \geq N_0$ неперервно. Позначимо через ζ число таких інтервалів, та через $T_a^k, 1 \leq k \leq \zeta$ довжину k -го неперервного інтервалу. Тоді

$$T_a = \sum_{1 \leq k \leq \zeta} T_a^k = \zeta \frac{1}{\zeta} \sum_{1 \leq k \leq \zeta} T_a^k = T \frac{\frac{1}{\zeta} \sum_{1 \leq k \leq \zeta} T_a^k}{\frac{1}{\zeta} \sum_{1 \leq k \leq \zeta} (T_b^k + T_a^k)}$$

де T_b^k - довжина k -го інтервалу під час якого $n(t) < N_0$ неперервно. Якщо T разом з k_+, c, k_- гарантує те, що ζ , є великим, тоді останній вираз може бути і переписаний в наступному вигляді

$$T_a = T \frac{\bar{T}_{ac}}{\bar{T}_{bc} + \bar{T}_{ac}} \quad (9)$$

де $\bar{T}_{bc}, \bar{T}_{ac}$ - середні довжини неперервних інтервалів. Для $\bar{T}_{bc}, \bar{T}_{ac}$ було отримано наступні вирази, виходячи з рівняння Колмогорова:

$$\bar{T}_{bc} = \frac{\sum_{0 \leq k < N_0} C_N^k p^k (1-p)^{N-k}}{k \cdot N_0 C_N^{N_0} p^{N_0} (1-p)^{N-N_0}} \quad (10)$$

$$\bar{T}_{ac} = \frac{\sum_{N_0 \leq k \leq N} C_N^k p^k (1-p)^{N-k}}{k \cdot N_0 C_N^{N_0} p^{N_0} (1-p)^{N-N_0}} \quad (11)$$

Якщо розглядати два аналіти, A_1, A_2 , тоді в (10), (11), k та p повинно бути замінено на $k_i, p_i, i = 1, 2$, відповідно. Підставляючи (10), (11) в рівняння (9) отримуємо

$$T_a = T \sum_{N_0 \leq k \leq N} C_N^k p^k (1-p)^{N-k} \quad (12)$$

Було використано наступне співвідношення:

$$\sum_{0 \leq k \leq N} C_N^k p^k (1-p)^{N-k} = 1.$$

Розглядаючи (12) для двох аналітів, використаємо це в рівнянні (8). Це дає

$$\delta = \ln \frac{\sum_{N_0 \leq k \leq N} C_N^k p_1^k (1-p_1)^{N-k}}{\sum_{N_0 \leq k \leq N} C_N^k p_2^k (1-p_2)^{N-k}} \quad (13)$$

Останнє рівняння можна замінити прозорою оцінкою, використавши наступну нерівність

$$\frac{\sum_{N_0 \leq k \leq N} C_N^k p_1^k (1-p_1)^{N-k}}{\sum_{N_0 \leq k \leq N} C_N^k p_2^k (1-p_2)^{N-k}} > \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{N \frac{N_0/N - p_1}{1-p_1}} \quad (14)$$

Підстановка (14) в рівняння (13) дає

$$\delta > N \frac{p_0 - p_1}{1 - p_1} \mu \quad (15)$$

, де $p_0 = N_0 / N$.

Беручи до уваги те, що загальне число адсорбційних центрів, N , так само як N_0 може бути дуже великим, з оцінки (15) стає очевидним, що δ може бути набагато більшим, ніж μ , за умови того, що дріб $(p_0 - p_1)/(1 - p_1)$ не є дуже малим. Він має бути, щонайменше, додатнім, що вимагає

$$p_0 > p_1, \text{ або } p_1 N < N_0. \quad (16)$$

Беручи до уваги те, що p_1 збільшується з концентрацією (див. рівняння (2)), нерівність (16) може бути розглянута як обмеження на верхню границю величини концентрації c для якої можна очікувати ефекту покращення селективності, базуючись на оцінці (15). Варто відмітити, що, коли умова (16) дотримується, середня кількість адсорбованого аналіту є під порогом, і перетин порогу здійснюється лише завдяки флуктуаціям. Останнє дає підстави стверджувати, що сенсор, який заявляється, використовує флуктуації для покращення селективності.

Для експериментальної перевірки наведених вище результатів було розглянуто відгук хеморезистивного сенсора на основі плівки поліаніліна, допованого азотною кислотою, на пари ізобутилового та ізопропілового спиртів. Чутливий елемент сенсора було виготовлено шляхом окислювальної електрополімерізації солей аніліна в 1M розчині азотної кислоти. Плівку було синтезовано на растрових золотих електродах нанесених на ситалову основу методом фотолітографії, з кроком растра 20мкм і загальною площиною 2мм². Вплив парів аналіту на електричні властивості плівок поліаніліну реєструвався як зміна величини постійного струму через полімерний резистор включений за двохелектродною схемою з загальним електродом, на який подавалася регульована опорна напруга. Другий електрод резистора був

підключений до входу підсилювача постійного струму, працюючого за схемою перетворювача струм-напруга. Вихід підсилювача через інтерфейсну плату з 12-розрядним аналого-цифровим перетворювачем був підключений до ЕОМ, яка здійснювала реєстрацію вихідного сигналу. Подальша обробка сигналів відгуку чутливого елемента сенсора, включаючи функції амплітудного дискримінатора й інтегратора, проводилася програмно.

В якості відгуку чутливого елемента була прийнята відносна зміна струму ($\Delta I/I_0$) при взаємодії з парами аналіта (I_0 - усереднена величина струму через хеморезистор до контакту плівки з аналітом). Криві відгуку сенсора на пари ізобутилового та ізопропілового спиртів в суміші з аргонном в однаковій концентрації біля 500ppm приведені на фіг.2 та фіг.3 відповідно. З метою фільтрації височастотних шумів електронної частини вимірювального перетворювача та шуму дискретизації криві були згладжені методом рухомого середнього з глибиною 3, що при частоті виборки 1Гц відповідає фільтру низьких частот з частотою зрізу ~ 0.15 Гц. Середнє значення відгуку розраховане на проміжку 150 ÷ 550с склали 0.31191 відносної одиниці для відгуку на ізопропіловий спирт та 0.3006 відносної одиниці для відгуку на ізобутиловий спирт. Показник селективності таким чином рівний $\delta = \ln(0.31191/0.3006) = 0.0369$.

Після обробки кривих відгуку згідно запропонованої схеми побудови сенсора при пороговому рівні 0.303 отримані значення відгуку склали 0.50374 та 0.10474 відносної одиниці відповідно, що відповідає значенню показника селективності $\delta = \ln(0.50374/0.10474) = 1.5705$.

Таким чином в наведеному прикладі вдалося покращити селективність сенсора до наданого аналіту в кілька десятків разів.

