

Izbirni predmet
Senzorične metode
E-nos

**Predavanja za študente II. in III.
letnika Živilstvo in prehrana**

Ljubljana, 2010/11

Elektronski nos

Vonj in okus – odločilnega pomena:

- pri oceni kakovosti izdelka (živil, pijač, obrokov),
- pri sprejemljivosti končnega proizvoda pri potrošnikih,
- za tržni uspeh izdelka.

Panel:

- šolanje,
- stalno preverjanje.

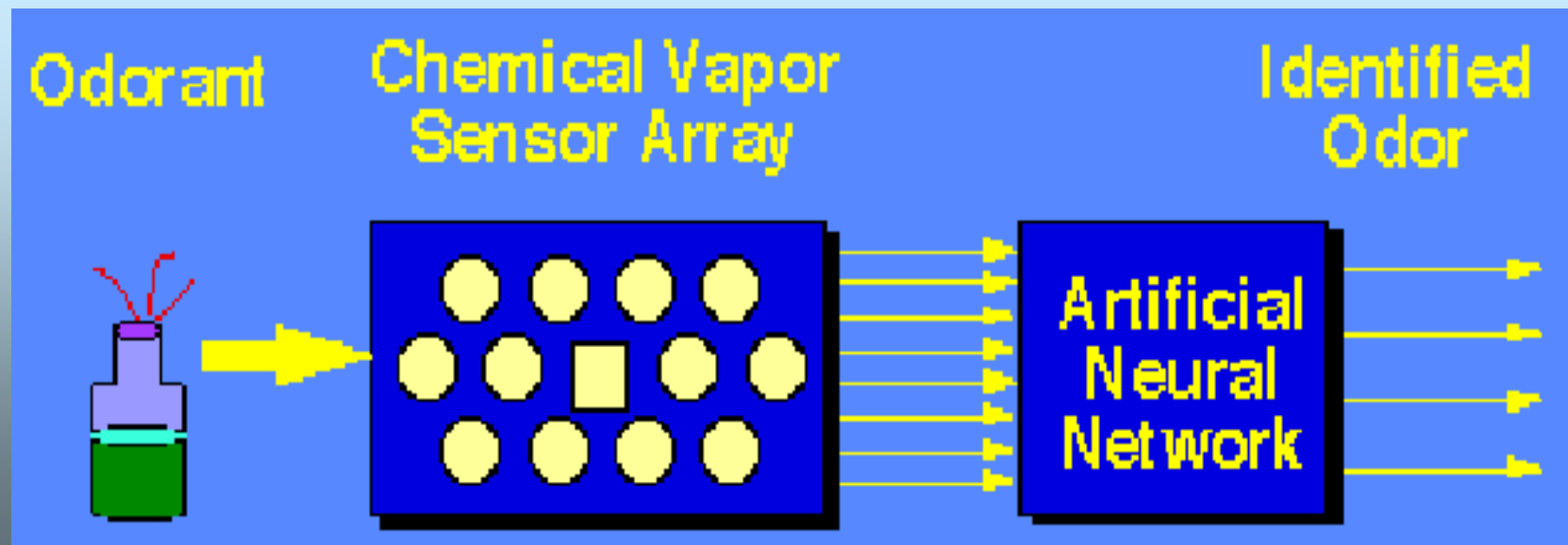
Omejitve:

- omejen čas delovanja panela (1-2 uri),
- zadostitev vsem pogojem v zvezi s prostorom, preprečiti vplive okolice,
- preselitev iz razvojnega oddelka v tovarno.

Razvoj instrumentalne metode - elektronski nos in elektronski jezik temeljita na sistemu občutljivih senzorjev - tipal in sodobnega računalniškega programa.

Definicija E-nosu(Gardner in Bartlett):

Instrument, ki ga sestavlja sistem elektronskih kemijskih senzorjev in ustrezen sistem prepoznavanja vzorca.



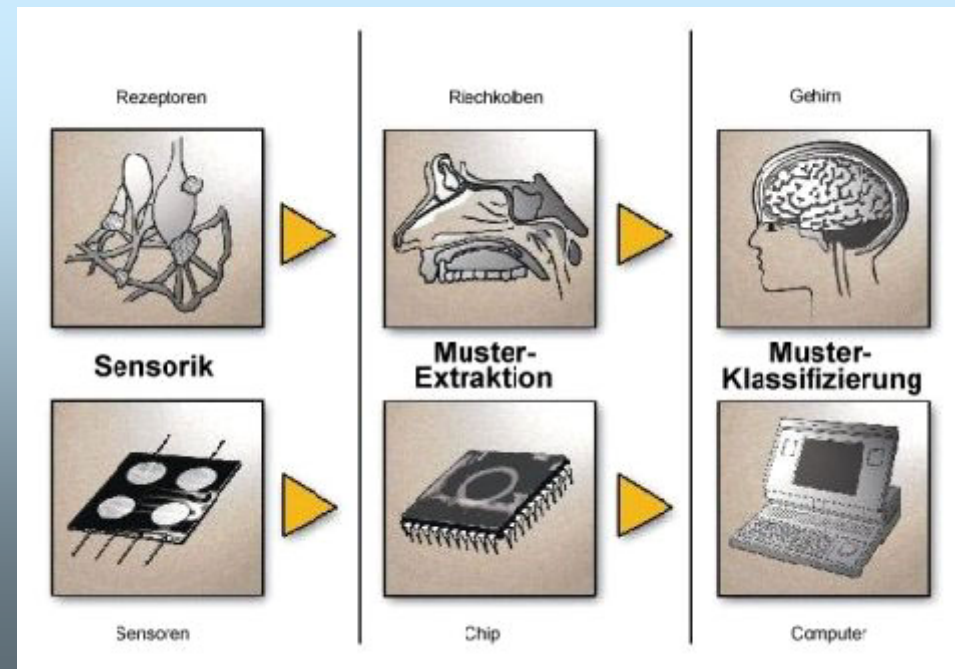
E-nos : človeški nos

Skupno:

- zaznavanje vonja s senzorji,
- prenos signala v organ za prepoznavanje.

Različno:

- št. senzorjev,
- občutljivost,
- selektivnost,
- E-nos zazna vse hlapne spojine, spojine z vonjem in **brez** vonja.



Uporaba E-nosu v živilski industriji

- zagotavljanje kakovosti surovin in končnih izdelkov,
- spremljanje postopkov kuhanja,
- spremljanje postopkov fermentacije,
- monitoring postopkov mešanja, aromatiziranja,
- študij pogojev skladiščenja, kontrola svežosti, staranja,
- vrednotenje dozorevanja in staranja vina, sira, mesnih izdelkov...

Druge uporabe:

- kontrola prezračevalnih sistemov,
- avtomobilska industrija (prezračevanje),
- določanje hlapnih onesnaževalcev, kontrola kakovosti zraka,
- kozmetična industrija,
- tobačna industrija.

Kaj je E-nos oz. E-jezik

- Sistem različnih, občutljivih tipal – prevlečenih tankih sensorjev, ki zaznavajo različne organske in anorganske sestavine (v ppm kot spremembo upornosti, prevodnosti, odklona,...
- Multisenzorski sistem, kjer odziv tipal kaže na sestavo analiziranega plina oz. tekočine.
- Z nizom specifičnih tipal in sistemom prepoznavanja vzorcev zna E-nos oz. E-jezik prepoznati “**prstni odtis**” kompleksne, hitro hlapljive ali raztopljene sestavljene mešanice.

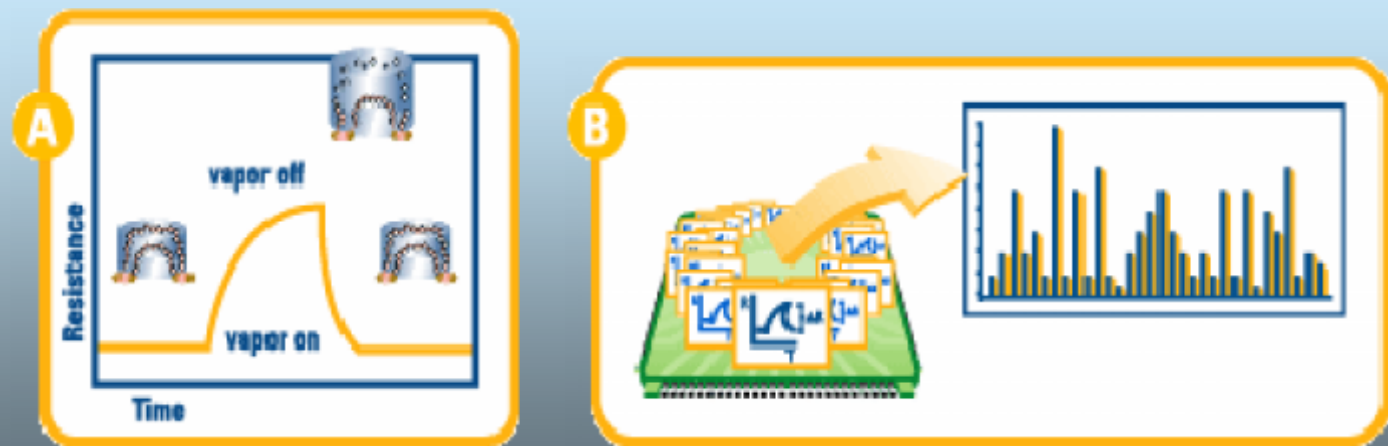


Figure 1. A) A representation of the composite detector material responding during an analyte exposure. B) A representation of how data are converted into response patterns.

Odziv E-nosu je definiran kot funkcija selektivnosti in občutljivosti sistema tipal za pline in spremenljivke, ki opisuje lastnost nadprostora vzorca.

$$R = \square(S_g H_p)$$

R odziv sistema tipal

S_g selektivnost in občutljivost sistema tipal

H_p lastnost nadprostora plinskega vzorca

E-nos sestavljajo 4 osnovni elementi:

- sistem za vzorčenje,
- niz (sistem) tipal (senzorjev),
- sistem za zbiranje elektronskih podatkov in nadzor,
- program za prepoznavanje vzorcev.

Prag zaznave, občutljivosti in ponovljivosti

- **pri človeku** zelo variira; pri različnih komponentah je zelo različen: običajno med 1000 ppm in <1 ppt
- **E-nos**: želimo čim nižji (par molekul)
v praksi: ppm ali desetina ppm

E-nos

- **vroči senzorji**: na osnovi polprevodnih kovinskih oksidov,
- **hladni senzorji**: prevodni polimeri; radiofrekvenčni senzorji z globinskim zvočnim valovanjem (bulk acoustic wave - BAW) in površinskim zvočnim valovanjem (surface acoustic wave - SAW).
- Glavna **omejitev uporabe v živilski industriji**: občutljivost na komponente: etanol, CO₂ ali voda.
- Največji **problem** polprevodnih kovinskih oksidnih senzorjev je slaba selektivnost; nekoliko boljše selektivnost imajo prevodni polimeri in radiofrekvenčni senzorji.

Analiza in prepoznavanje podatkov

Odzivi senzorjev: spremembe upornosti, prevodnosti, odklona,...

Dinamika signala je odvisna od:

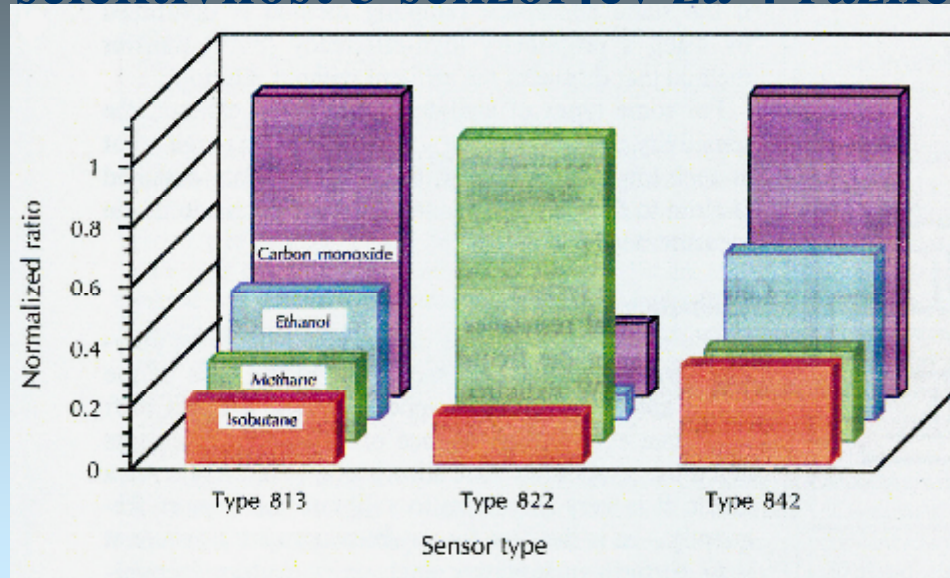
- časa meritve,
- fizikalnih parametrov (pretok vzorca v tipalu, temperatura),
- kemijske narave vzorca,
- difuzije,
- reakcije vzorca z aktivno površino senzorja,
- sobnih pogojev meritve (T, vlaga, pritisk).

Rezultat opravljene meritve je »**prstni odtis**«, sestavljen iz signalov niza senzorjev.

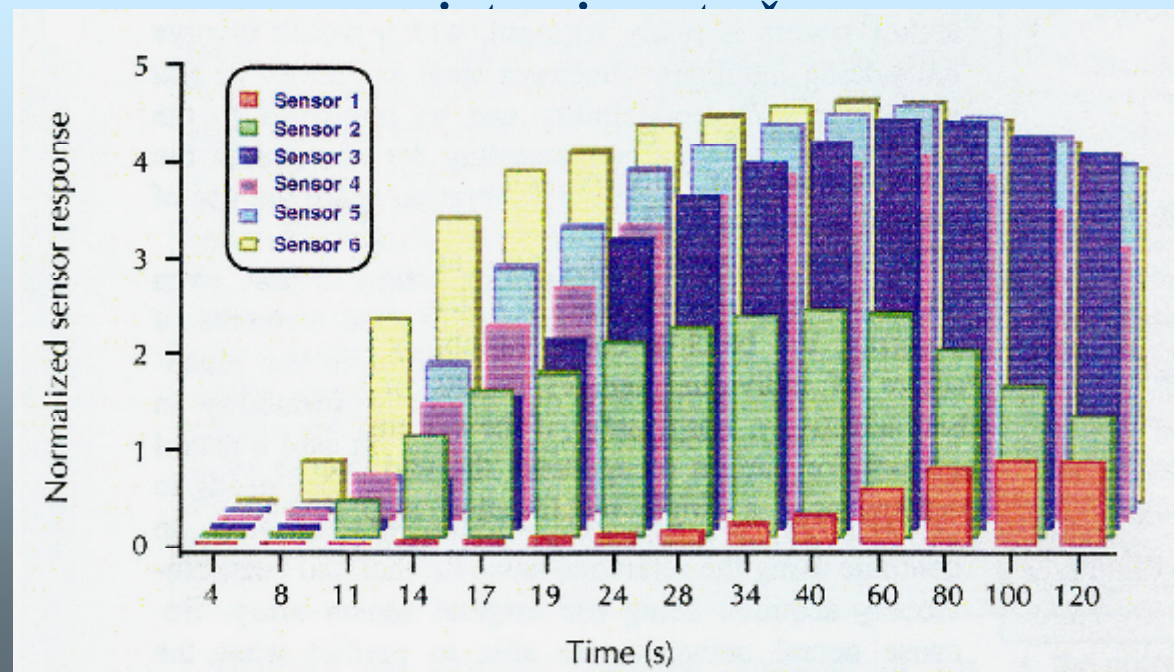
Izmerjene signale je potrebno **prepoznati** in **pretvoriti v ustrezno senzorično vrednost**.

Sistem za prepoznavo tovrstnih podatkov je običajno sestavljen iz **predprocesne enote**, **enote za ekstrakcijo značilnosti** »prstnega odtisa« in **klasifikatorja**.

Relativna selektivnost 3 senzorjev za 4 različne čiste snovi



Niz 6 senzorjev: tridimenzionalni prikaz “prstnega odtisa” v sadnem soku;



Vrste elektronskih senzorjev

- MOS senzorji (metal oxide sensor),
- CP senzorji (conductive polimer sensor),
- QCM senzorji (Quartz crystal micro-balance sensors),
- Cantilever senzor.

MOS - metal oxide sensor

- Keramična ploščica ali cev, na katero je nanešena tanka plast ($50\ \mu\text{m}$) kovinskega oksida (npr. SiO_3) in kompleksnih kovin.
- Delovna T senzorja je $175\text{-}450\ \text{°C}$.
- Selektivnost senzorja spreminjamo z dodatki različnih količin katalitične kovine na sloj kovinskega oksida.

Ločimo dva glavna tipa polprevodnikov:

- **n-tip** (običajno iz Zn, Sn ali Fe oksidov), ki se odzivajo na reducirajoče spojine,
- **p-tip** (običajno iz Ni in Co oksidov), ki se odzivajo na oksidirajoče spojine.

Delovanje: določene plinske komponente se na površini tipala oksidirajo, kar ima za posledico spremembo upora.

Značilnost: občutljivost (nekaj ppm ali celo ppb) in hiter odziv

Prednost:

- dobre kakovosti,
- relativno odporni na vlago in staranje,
- narejeni so iz močnega materiala.

Slaba stran:

- počasen bazični odziv v primeru komponent z veliko molsko maso,
- slaba specifičnost,
- možnost onesnaženja senzorja (delna ali ireverzibilna destrukcija materiala)

QCM - Quartz crystal micro-balance sensors

Glavni element zaznave: resonator – kvarčni nosilec, ki je prekrit s selektivnim adsorbentom.

Hlapne komponente se adsorbirajo; posledica je povečanje mase kvarčnega kristala, kar spreminja frekvence oscilacije in omogoča merjenje adsorpcije analita.

Selektivnost dosežemo z izbiro stacionarne faze.

QCM senzorji so zelo dragi.

Običajno se tovrstni analitski sistemi uporabljajo za nadzor kakovosti izdelkov v proizvodnji

Cantilever senzor

Izdelani so iz SiO_2 (ploščice oz. lističi, debeline nekaj μm).

Na površini je nanešen tanek sloj plasti adsorbenta, na katerega se selektivno adsorbirajo komponente vzorca.

- Adsorpcijo se spremlja z merjenjem stresnega odziva posameznega lističa: izmeri se odklon tipala ali njegovo frekvenco nihanja.

Primeri uporabe E-nosu

- Ocenjevanje pomaranč in jabolk po obiranju z E-nosom.
- Karakterizacija arome komercialnega sira Cheddar.
- Nadzorovanje žarkosti mleka z elektronskim nosom in dianmično analizo PCA
- Karakterizacija tipične argentinske pijače – čaja mate – različnih znamk s pomočjo elektronskega nosa.
- Uporaba GC in E-nosu za detekcijo hlapnih komponent, nastalih med Maillardovo reakcijo med glukozo in glicinom.
- E-nos s senzorji MOS kot hitra alternativa za odkrivanje ponarejanja deviškega oljčnega olja.
- Odkrivanje mikroorganizmov in težkih kovin v pitni vodi z E-nosom – možnost uporabe.
- Optimiranje E-nosu za analiziranje hlapnih komponent iz tiskarskega črnila na embalažnih folijah.