

# Kemijski senzori

---

**Medanić, Ivan**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies, Rijeka / Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:187:041471>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-06**



**Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet**  
University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies - FMSRI Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
POMORSKI FAKULTET**

**IVAN MEDANIĆ**

**KEMIJSKI SENZORI**

**ZAVRŠNI RAD**

Rijeka, 2023.

**SVEUČILIŠTE U RIJECI  
POMORSKI FAKULTET**

**KEMIJSKI SENZORI  
CHEMICAL SENSORS**

**ZAVRŠNI RAD**

Kolegij: Automatizacija broskog pogona

Mentor: prof. dr. sc. Vinko Tomas

Komentor: dr. sc. Mile Perić

Student: Ivan Medanić

Studijski smjer: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112076048

Rijeka, rujan 2023

Student: Ivan Medanić

Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112076048

## IZJAVA O SAMOSTALNOJ IZRADI ZAVRŠNOG RADA

Kojom izjavljujem da sam završni rad s naslovom "*Kemijski senzori*" izradio samostalno pod mentorstvom prof. dr. sc. Vinka Tomasa te komentorstvom dr. sc. Mile Perića.

U radu sam primijenio metodologiju izrade stručnog/znanstvenog rada i koristio literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući naveo u završnom radu na uobičajen, standardan način citirao sam i povezo s fusnotama i korištenim bibliografskim jedinicama, te nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Rad je pisan u duhu hrvatskoga jezika.

Student



Student: Ivan Medanić

Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112076048

IZJAVA STUDENTA – AUTORA  
O JAVNOJ OBJAVI OBRANJENOG ZAVRŠNOG RADA

Izjavljujem da kao student – autor završnog rada dozvoljavam Pomorskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci da ga trajno javno objavi i besplatno učini dostupnim javnosti u cjelovitom tekstu u mrežnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta.

U svrhu podržavanja otvorenog pristupa završnim radovima trajno objavljenim u javno dostupnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta, ovom izjavom dajem neisključivo imovinsko pravo iskorištavanja bez sadržajnog, vremenskog i prostornog ograničenja mog završnog rada kao autorskog djela pod uvjetima *Creative Commons* licencije CC BY Imenovanje, prema opisu dostupnom na <http://creativecommons.org/licenses/>

Student – autor



## **SAŽETAK**

Rad je temeljen na sveobuhvatnom istraživanju kemijskih senzora i njihovih različitih tipova. Analizirane su osnovne karakteristike, principi rada i praktične primjene senzora, uključujući elektrokemijske senzore, optičke senzore, senzore mase, temperaturne kemijske senzore i kemotranzistore. Cilj rada je pružiti duboko razumijevanje ove ključne tehnologije i njenu ulogu u suvremenom društvu. Također, istražene su najnovije inovacije u području kemijskih senzora i njihova potencijalna buduća primjena.

Ključne riječi: kemijski senzori, elektrokemijski senzori, optički senzori, senzori mase, temperaturni kemijski senzori, kemotranzistori

## **SUMMARY**

This paper is based on a comprehensive exploration of chemical sensors and their various types. The fundamental characteristics, operating principles, and practical applications of sensors, including electrochemical sensors, optical sensors, mass sensors, temperature chemical sensors, and chemotransistors, have been analyzed. The aim of the paper is to provide an in-depth understanding of this pivotal technology and its role in contemporary society. Additionally, the latest innovations in the field of chemical sensors and their potential future applications have been investigated.

Keywords: chemical sensors, electrochemical sensors, optical sensors, mass sensors, temperature chemical sensors, chemotransistors.

<b>SAŽETAK .....</b>	<b>II</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>II</b>
<b>1.UVOD .....</b>	<b>IV</b>
<b>2. SENZORI .....</b>	<b>1</b>
<b>3. OPĆENITO O KEMIJSKIM SENZORIMA.....</b>	<b>3</b>
3.1. KLASIFIKACIJA KEMIJSKIH SENZORA .....	4
<b>4. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI .....</b>	<b>6</b>
4.1. AMPEROMETRIJSKI SENZORI.....	6
4.2. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI .....	10
4.3. KONDUKTOMETRIJSKI SENZORI.....	13
<b>5. OPTIČKI KEMIJSKI SENZORI.....</b>	<b>15</b>
5.1.PRINCIPI OPTIČKE DETEKCIJE .....	17
5.2. DIZAJN OPTIČKOG SENZORA .....	20
<b>6.KEMIJSKI SENZORI MASE .....</b>	<b>21</b>
6.1. PIEZOELEKTRIČNI EFEKT .....	22
6.2. BAW SENZORI .....	24
<b>7.TEMPERATURNI KEMIJSKI SENZORI .....</b>	<b>28</b>
7.1 TERMISTOR.....	28
7.2 PELISTOR.....	30
<b>8.METALNO OKSIDNI POLUVODIČ .....</b>	<b>32</b>
8.1 MOSFET.....	32
<b>9. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>35</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>36</b>
<b>MREŽNI IZVORI .....</b>	<b>36</b>
<b>POPIS SLIKA .....</b>	<b>37</b>

## 1. UVOD

U današnjem svijetu, tehnološki napredak seže do nevjerojatnih visina, omogućavajući ljudima rješavanje složenih problema i zadovoljavanje potreba u različitim aspektima života. Jedan od ključnih elemenata koji omogućuje ovu revoluciju je razvoj kemijskih senzora. Kemijski senzori su sofisticirani uređaji koji imaju sposobnost otkrivanja i analize različitih kemijskih spojeva i promjena u okolišu. Ovi senzori igraju ključnu ulogu u mnogim industrijama, od medicine i prehrambene industrije do zaštite okoliša i sigurnosti.

Ovaj završni rad će istražiti različite aspekte kemijskih senzora, njihove principe rada te podjele prema različitim tehnikama. Fokusirat ćemo se na pet glavnih vrsta kemijskih senzora: optičke kemijske senzore, elektrokemijske senzore, senzore mase, temperaturne kemijske senzore i kemotranzistore. Svaka od ovih tehnika donosi svoje jedinstvene prednosti i izazove, te ćemo istražiti kako se primjenjuju u različitim sektorima.

Kroz ovaj rad, istražiti ćemo kako kemijski senzori omogućavaju precizno i brzo otkrivanje različitih kemijskih supstanci, čime pridonose boljem razumijevanju okoliša, poboljšanju kvalitete života i unapređenju tehničkih i znanstvenih dostignuća. Osim toga, analizirat ćemo trenutno stanje tehnologije kemijskih senzora i razmotriti perspektive za budući razvoj i primjenu.

S ovim uvodom, ulazimo u svijet kemijskih senzora i njihovu važnost u suvremenom društvu. Iscrpnim istraživanjem njihovih karakteristika i primjena, nadamo se boljem razumijevanju ovih fascinantnih uređaja i njihovih doprinosa našem svakodnevnom životu.



## 2. SENZORI

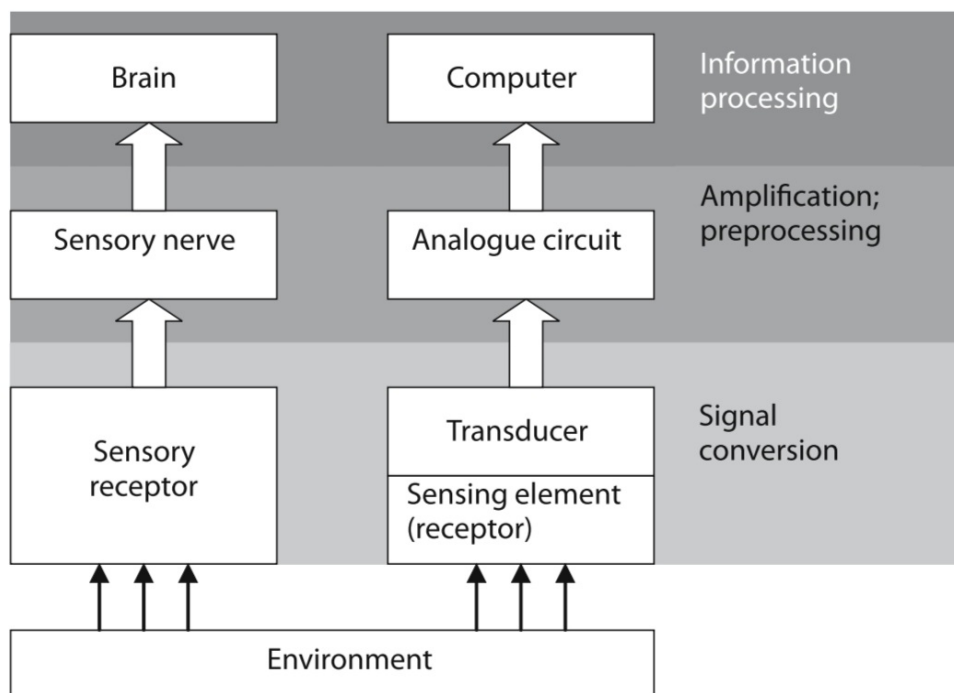
Pojam "senzor" počeo je postajati popularan tijekom 1970-ih godina. Ovaj razvoj uzrokovan je tehnološkim napretkom koji je dio tehničke revolucije koja traje i danas. Brzi napredak u mikroelektronici omogućio je tehničku inteligenciju. Strojevi su postali "inteligentniji" i autonomniji. Pojavila se potreba za umjetnim osjetilima koja bi omogućila strojevima da se samostalno orijentiraju u okolini. Vjerovalo se da roboti ne bi trebali slijediti program slijepo. Trebali bi moći otkriti prepreke i prilagoditi svoje radnje postojećem okruženju.

U tom smislu, senzori su prvo predstavljali tehničke osjetne organe, tj. oči i uši automatskih strojeva. S našim osjetima možemo ne samo vidjeti, čuti i osjetiti, već i mirisati i kušati. Posljednje senzacije rezultat su neke vrste kemijske analize naše okoline, bilo okolnog zraka ili tekućina i čvrstih tvari u kontaktu s nama. Stoga se kemijski senzori mogu smatrati umjetnim nosovima ili umjetnim jezicima. Ako prihvatimo da su senzori tehnički osjetni organi, tada bi bilo korisno usporediti živi organizam sa strojem.

Kada to učinimo, vjerojatno je da je pojam senzora došao u upotrebu istodobno s dolaskom mikroprocesora i mobilnih osobnih računala. Slika ilustrira sličnosti između bioloških i tehničkih sustava. U živom organizmu receptor osjetnog organa je izravno u kontaktu s okolinom. Okolišni podražaji pretvaraju se u električne signale koje provode živčane stanice (neuroni) u obliku potencijalnih impulsa. Snažni podražaji generiraju visoku frekvenciju impulsa, odnosno proces je u osnovi neka vrsta modulacije frekvencije. Prijenos nije jedina funkcija neurona.

Dodatno, dolazi do pojačanja signala i obrade signala, uglavnom u obliku smanjenja signala. U mozgu se informacije evaluiraju i, naposljetku, izaziva se neka radnja. Vidimo mnoge sličnosti između živih organizama i strojeva kada uspoređujemo kako moderni senzori i živi organizmi dobivaju i obrađuju signale. Kao i u živom organizmu, nalazimo receptor koji je dio tehničkog senzorskog sustava. Receptor reagira na okolišne parametre mijenjajući neke svoje inherentne svojstva.

U susjednom pretvaraču primarne informacije pretvaraju se u električne signale. Često, moderni senzori Sustavi sadrže dodatne dijelove za pojačavanje ili obradu signala. Na kraju tog lanca nalazimo mikro računalo koje djeluje kao središnji živčani sustav u živom organizmu. Gore navedene razmatranja, iako pojednostavljena, pokazuju da je obrada signala putem elektroničkih pojačala ili digitalnih računala neophodna za funkciju senzora, baš kao što su neuroni i mozak neophodni za fiziološke procese u organizmima.



*Slika 1. Obrada signala u živim organizmima i inteligentnim strojevima*

[1] Izvor: Peter Gründler, 2007, Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers

### 3. OPĆENITO O KEMIJSKIM SENZORIMA

Kemijski senzor je uređaj koji pretvara kemijske informacije, od koncentracije određenog komponenta uzorka do analize ukupnog sastava, u analitički koristan signal. Kemijske informacije, koje su navedene, mogu potjecati iz kemijske reakcije analita ili iz fizičkih svojstava istraživanih sustava. Kemijski senzor je ključna komponenta analizatora. Osim senzora, analizator može sadržavati uređaje koji obavljaju sljedeće funkcije: uzimanje uzorka, transport uzorka, obradu signala i obradu podataka. Analizator može biti ključni dio automatiziranog sustava.

Analizator koji radi prema planu uzorkovanja kao funkcija vremena djeluje kao monitor. Kemijski senzori sastoje se od dvije osnovne funkcionalne jedinice: dijela receptora i dijela pretvornika. Neki senzori mogu uključivati separator, poput membrane, na primjer. U dijelu receptora senzora kemijske informacije pretvaraju se u oblik energije koji može izmjeriti pretvornik. Dio pretvornika je uređaj sposoban pretvarati energiju koja nosi kemijske informacije o uzorku u koristan analitički signal. Pretvornik sam po sebi ne pokazuje selektivnost. Dio receptora kemijskih senzora može se temeljiti na različitim načelima.

Fizičko načelo, gdje ne dolazi do kemijske reakcije. Tipični primjeri su mjerenje apsorpcije, indeksa loma, vodljivosti, temperature ili promjene mase. Kemijsko načelo, u kojem kemijska reakcija s sudjelovanjem analita rezultira analitičkim signalom. Biokemijsko načelo, gdje je biokemijski proces izvor analitičkog signala. Tipični primjeri su mikrobnih potencimetrijski senzori ili imunosenzori. Mogu se smatrati podskupom kemijskih senzora i nazivaju se biosenzorima. U nekim slučajevima nije uvijek moguće jednoznačno odlučiti radi li se o senzoru koji radi na kemijskom ili fizičkom principu. To je, na primjer, slučaj kada je signal rezultat procesa adsorpcije.

Senzori su obično dizajnirani da rade pod dobro definiranim uvjetima za određene analite u određenim vrstama uzoraka. Stoga nije uvijek potrebno da senzor specifično reagira na određeni analit. Pod pažljivo kontroliranim radnim uvjetima, signal

analita može biti neovisan o drugim komponentama uzorka, što omogućava određivanje analita bez znatne prethodne obrade uzorka. Inače nespecifični, ali zadovoljavajući senzori koji se mogu reproducirati mogu se koristiti u seriji za analizu višekomponentnih sustava uz upotrebu softvera za višekratno kalibriranje i obradu signala. Takvi sustavi za višekomponentnu analizu nazivaju se senzorskim nizovima.

### ***Klasifikacija kemijskih senzora***

Senzore možemo klasificirati na više podjela, ali u ovom primjeru kemijski senzori kategorizirani su prema principu rada, tj. vrsti pretvarača.

1. Elektrokemijski senzori. Tu spadaju potenciometrijski senzori (ion selektivne elektrode, ion-selektivni tranzistori s efektom polja i voltometrijski/ amperometrijski senzori uključujući plinske senzore čvrstog elektrolita. Plinski senzori temeljeni na poluvodiču koji ovise o mjerenju električne vodljivosti poluvodiča također se mogu uključiti u ovu kategoriju, iako se u njoj ne odvija elektrokemijska reakcija.
2. Optički senzori. Kod optičkih senzora postoji spektroskopsko mjerenje povezano s kemijskom reakcijom. Optički senzori se često nazivaju "optode" i zajednička im je karakteristika korištenje optičkih vlakana. Mnogi biosenzori koriste optička mjerenja. Apsorpcijska, refleksijska i luminiscencijska mjerenja se koriste u različitim vrstama optičkih senzora.
3. Maseni kemijski senzori. Koriste piezoelektrični efekt i uključuju uređaje kao što su senzor površinskih akustičnih valova (SAW) a posebno su korisni kao plinski senzori. Ovisno o promjeni mase na površini oscilirajući kristala koji pomiče frekvenciju titranja. Mjera pomaka frekvencije je mjera količine materijala adsorbiranog na površini.
4. Temperaturni senzori. Oni se često nazivaju kalorimetrijski senzori u kojima toplina kemijske reakcije, koja uključuje analit, se prati pomoću pretvarača kao što je termistor ili platinasti termometar. Imaju poprilično široko

temperaturno područje koje mogu pokrivati. Radne temperature se kreću od -80 pa sve do +350

- Električni uređaji. Temelje se na mjerenjima, gdje ne dolazi do elektrokemijskih procesa, već signal proizlazi iz promjene električnih svojstava uzrokovanom interakcijom analita. Predstavnicima istih su senzori na bazi metal-oksida poluvodiča, senzori na bazi organskih poluvodiča, senzori elektrolitičke provodljivosti i senzori električne permitivnosti.



Slika 2. Prikaz klasifikacije kemijskih senzora

[9] Izvor: [https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-chemical-sensors-classification-from-International-Union-of-Pure-and\\_fig1\\_350619510](https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-chemical-sensors-classification-from-International-Union-of-Pure-and_fig1_350619510)

## **4. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI**

Elektrokemijski plinski senzori mogu se podijeliti u tri glavne kategorije prema načelu rada: amperometrijski, potenciometrijski i konduktometrijski senzori. Potenciometrijski senzori mogu se proizvesti u vrlo malim veličinama jer se generirana napetost može izmjeriti s vrlo visokom preciznošću i potencijali koji se generiraju ne ovise o dimenzijama senzora. Nasuprot tome, amperometrijski signal je proporcionalan površini elektrode i postaje manji kako se veličina smanjuje.

Međutim, minijaturizirani amperometrijski senzori s poboljšanim omjerom signala i šuma postaju dostupni upotrebom nanostrukturnih elektroda i visokoprecizne elektronike. Cilj je za svaki tip elektrokemijskog plinskog senzora uvijek je postići visok omjer signala i šuma (signal-to-noise ratio) senzora putem inovacija i poboljšanja sučelja elektroda/elektrolita, dizajna elektrokemijske stanice i elektronike.

### **4.1. AMPEROMETRIJSKI SENZORI**

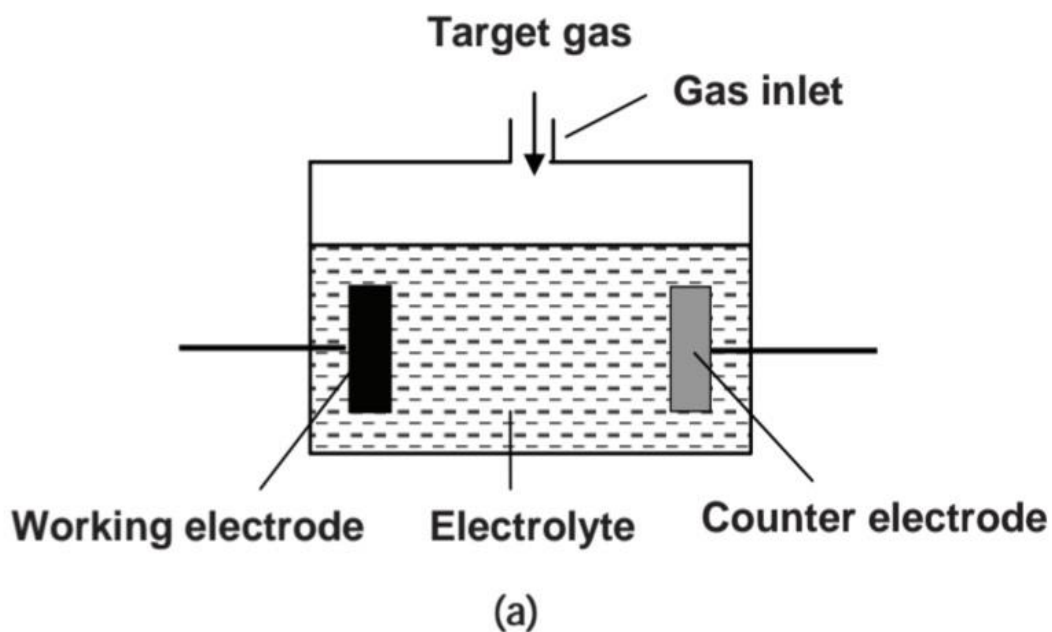
Amperometrijski plinski senzor (AGS), kombinira svestranost, osjetljivost i jednostavnost upotrebe u uobičajenim situacijama za detekciju plinova uz relativno niske troškove i od nedavno mogućnosti minijaturizacije. Najjednostavnija amperometrijska ćelija sastoji se od dvije elektrode, to jest radne elektrode i kontra elektrode, te elektrolitske otopine u kojoj su dvije elektrode uronjene. Amperometrijski plinski senzor radi se pod vanjskom primijenjenom naponu koji potiče elektrodnu reakciju u jednom smjeru (u galvanskim senzorima nije potreban vanjski napon).

Ovaj princip detekcije s dvije elektrode pretpostavlja da potencijal kontra elektrode ostaje konstantan. Obično se koristi potenciostat za mjerenje potencijala radne

elektrode. U stvarnosti, površinske reakcije na svakoj elektrodi uzrokuju polarizaciju elektroda i značajno ograničavaju koncentracije reaktivnog plina koje se mogu koristiti za mjerenje.

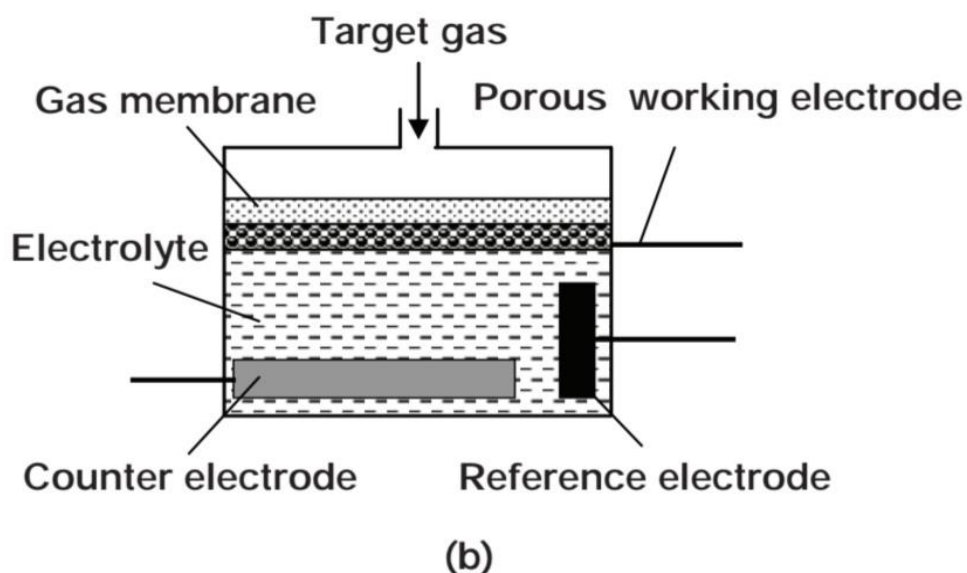
Stoga, u praksi, mnogi amperometrijski senzori imaju složeniju konfiguraciju. Posebno, mnogi AGS-ovi izgrađeni su koristeći troelektrodnu shemu (slika 4.). U troelektrodnim konstrukcijama struja na senzornoj elektrodi može se mjeriti pri konstantnom potencijalu, a budući da je referentna elektroda zaštićena od bilo koje reakcije, održava konstantni potencijal kako bi pružila stvarni termodinamički potencijal za reakcije.

Transport mase analiziranih plinova u elektrokemijskoj ćeliji prikazanoj na slici 1.7 može biti jednostavna difuzija uzrokovana koncentracijskim gradijentom ili konvekcija potpomognuta malom zračnom pumpom koja prenosi uzorak do plinsko propusne membrane kroz koju se analit rasprostranjuje prema senzornoj elektrodi.



*Slika 3. Prikaz elektrokemijskog senzora sa dvije elektrode*

[4] Izvor: Ghenadii Korotcenkov, 2011, Chemical Sensors, Comprehensive Sensors Technologies, VOLUME 5: ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL SENSORS



*Slika 4. Prikaz elektrokemijskog senzora sa tri elektrode*

[4] Izvor: Ghenadii Korotcenkov, 2011, Chemical Sensors, Comprehensive Sensors Technologies, VOLUME 5: ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL SENSORS

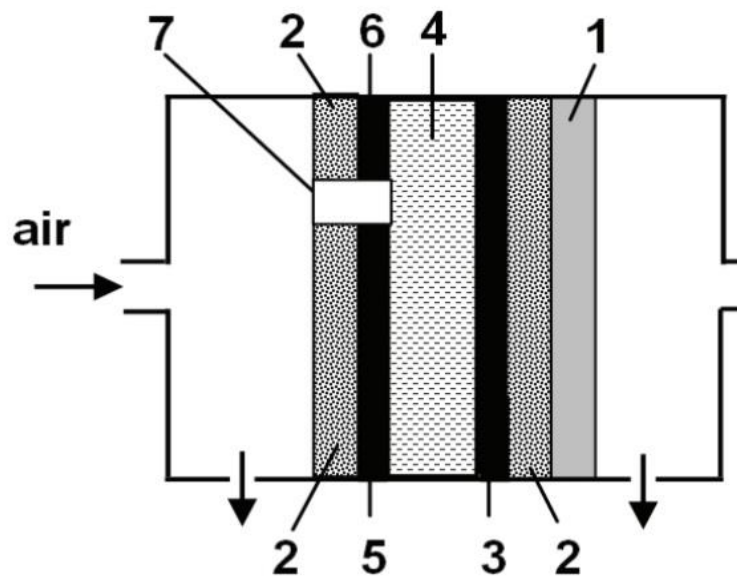
AGS u konfiguraciji tankog filma "gorivne stanice"(slika 5.).U AGS-u, struja generirana reakcijom ciljanog plina na senzornoj ili radnoj elektrodi mjeri se kao senzorski signal; može se mjeriti pri fiksnoj ili promjenjivoj potencijalu elektrode. Elektroaktivni analit, koji sudjeluje u elektrokemijskoj reakciji, rasprostranjuje se iz okolnog plina prema elektrokemijskoj ćeliji kroz propusne slojeve i otapa se u elektrolitu, kroz koji se nastavlja rasprostranjivati prema površini radne elektrode. Brzina reakcije, koja se odražava strujom na senzornoj elektrodi, može biti ograničena brzinom reakcije na površini ili brzinom difuzije plina do površine elektrode.



Ako se uređaj koristi pod uvjetima ograničenim difuzijom, struja je proporcionalna koncentraciji analita u okolnom plinu. Primjena Faradayevog zakona povezuje opaženu struju (senzorski signal) s brojem reagirajućih molekula prema izrazu:

$$I = n \cdot FQC$$

gdje je I struja (C/s), Q brzina potrošnje plina (m<sup>3</sup>/s), C koncentracija analita (mol/m<sup>3</sup>), F Faradayeva konstanta ( $9.648 \times 10^4$  C/mol), a n broj elektrona po molekuli koji sudjeluje u reakciji.



Slika 5. Shematski prikaz tankog sloja vodika AGS-a, koji radi u režimu gorivne stanice: 1. PTFE membrana; 2. Pt/Ru mreža (ugrađena u sloj katalizatora); 3. Radna elektroda; 4. Membrana; 5. Kontraelektroda; 6. Referentna elektroda; 7. Izolator

[4] Izvor: Ghenadii Korotcenkov, 2011, Chemical Sensors, Comprehensive Sensors Technologies, VOLUME 5: ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL SENSORS

## 4.2. POTENCIOMETRIJSKI SENZORI

U idealnim uvjetima, potenciometrijski senzori su senzori temeljeni na termodinamičkoj ravnoteži za specifične elektrokemijske reakcije koje uključuju redoks reakciju. Primjeri uključuju ionske senzore ili ionsko selektivne elektrode (ISE) koje se temelje na redoks ili ionsko razmijenjenim reakcijama i obično se koriste za detekciju analita u tekućinama, kao ovdje opisani plinski senzori.

Najjednostavnija konfiguracija za potenciometrijski senzor plina sastoji se od dviju elektroda u kontaktu s elektrolitom, sličnog rasporeda kao verzija s dvije elektrode amperometrijskog senzora, samo što se mjerenje vrši pri nultoj struji (ili što je moguće bliže nuli) i sve reakcije moraju biti u ravnoteži kako bi se opazio termodinamički potencijal.

U najjednostavnijem konceptu, rad potenciometrijskog plinskog senzora temelji se na koncentracijskoj ovisnosti potencijala ( $E$ ) senzorske elektrode u odnosu na referentnu elektrodu (RE). Kemijski učinak koncentracije na potencijal elektrode prikazan je Nernstovom jednačinom :

$$E = A \pm \frac{RT}{nF} \ln a$$

gdje je  $A$  konstanta,  $R$  univerzalna plinska konstanta ( $8,314472 \text{ J/K mol}$ ),  $T$  apsolutna temperatura (K),  $F$  Faradayeva konstanta ( $9,648 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ),  $n$  broj elektrona koji sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji, a “ $a$ ” kemijska aktivnost analita,  $a_X = \gamma_X[X]$ , gdje je  $\gamma_X$  koeficijent aktivnosti vrste  $X$ . (Budući da koeficijent aktivnosti obično teži jedinici pri niskim koncentracijama, aktivnosti u Nernstovoj jednačini često se zamjenjuju jednostavnim koncentracijama.)

Nernstova jednačina izražava kemijsku učinak koncentracije na promatrani električni potencijal; npr. za reakciju koja uključuje jedan elektron, a promjena potencijala od  $59,1 \text{ mV}$  promatra se za svaku promjenu reda veličine u aktivnosti analita

a. Izraz "ln a" dobiva se pisanjem Nernstove jednadžbe za kemijsku reakciju na senzornoj elektrodi. Budući da se aktivnost često aproksimira koncentracijom, izmjerena vrijednost E predstavlja mjeru koncentracije ciljnog analita a. U općenitijoj Nernstovoj jednadžbi, ln a se izražava kao ln Q, gdje je Q reakcijski kvocijent za razmatranu reakciju.

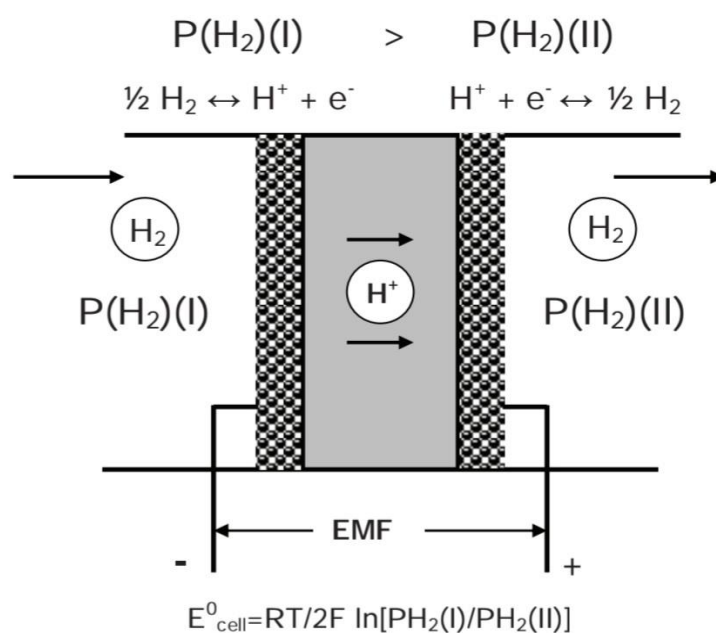
U većini slučajeva, moderni potenciometrijski senzori funkcioniraju kao koncentracijske ćelije. Za H<sub>2</sub> senzore, takva ćelija prikazana je na slici. Potencijal opažen između dvije elektrode određuje se Nernstovom jednadžbom zbrajanjem dviju reakcija:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2a]^{1/2}} \quad \text{i} \quad E_b = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2b]^{1/2}}$$

gdje a i b predstavljaju svaku stranu membrane s različitom koncentracijom H<sub>2</sub> kao što je prikazano gore, tako da se Nernstova jednadžba za koncentracijsku ćeliju glasi:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_2b]}{[H_2a]^{1/2}}$$

Potencijal ovisi o razlici u tlaku H<sub>2</sub> na svakoj strani membrane. Potenciometrijski senzor može mjeriti koncentracije analita u vrlo širokom rasponu. U potenciometriji, kemijski i difuzijski procesi moraju biti u ravnotežnim uvjetima u senzoru kako bi se promatrali termodinamički točni signali. U usporedbi s tim, amperometrijski senzori oslanjaju se na Faradayev zakon i dinamičku reakciju koja postiže stanje ravnoteže u senzoru kako bi se postigao stabilan signal.



Slika 6. Princip rada koncentracijske ćelije za vodik koristeći proton provodnu membranu

[4] Izvor: Ghenadii Korotcenkov, 2011, Chemical Sensors, Comprehensive Sensors Technologies, VOLUME 5: ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL SENSORS

U potenciometrijskim sensorima gdje ravnoteža nije postignuta ili su uključene više reakcija istovremeno, primjećuju se odstupanja od Nernstovog načela; ove sustave često nazivamo "sensorima s miješanim potencijalom". Takvi senzori često mogu biti kalibrirani i pružiti korisne performanse u detekciji, ali razumijevanje molekularnih i kemijskih osnova signala je složenije.

Zanimljivo je da će amperometrijski senzor proizvesti manji signal s povećanjem veličine elektrode zbog smanjenja brzine reakcije analita na površini elektrode, dok potenciometrijski senzor nema takvu ovisnost o geometriji. Ova situacija postaje najzanimljivija u nanostrukturnim materijalima, gdje termodinamski potencijal može biti karakterističan za skupine atoma i različit od potencijala u masovnom sustavu komponenata.

Amperometrijski senzori reagiraju brže kada koriste materijale elektroda s nanostrukturom jer imaju veću površinu za reakciju. S druge strane, termodinamski potencijal u takvim agregatnim sustavima ima svoje specifično značenje koje se razlikuje od onog u masovnim sustavima komponentata. Potrebno je napomenuti da su tijekom proteklog desetljeća sposobnosti kemijskog senzora ionsko selektivnih elektrode su poboljšane do te mjere da je to rezultiralo "novim valom ion-selektivnih elektroda".

To se može pripisati znatnom poboljšanju donje granice detekcije ISE-a, novim membranskim materijalima, novim senzorskim konceptima i dublje teoretsko razumijevanje i modeliranje ISE-a. Reakcija potenciometrijskih ionskih senzora, odnosno ion-selektivnih elektroda i/ili ion-osjetljivih senzora (ISS) te senzora s čvrstim kontaktnim slojem od provodnih polimernih filmova, je složen, vremenski ovisan fenomen koji ovisi o elektroaktivnom materijalu (membrana/film) i elektrolitnoj otopini, kao i o termodinamičkim i kinetičkim reakcijama.

### **4.3. KONDUKTOMETRIJSKI SENZORI**

U konduktometrijskim sensorima mjerenje električne provodljivosti otopine ne može se automatski koristiti za selektivno prepoznavanje određenih tvari. Stoga se ovaj pristup dizajniranju plinskih senzora, koji se temelje na tekućim elektrolitima, obično koristi za promatranje promjena provodljivosti koje su veće za vodik. To je zbog velike provodljivosti protona u usporedbi s drugim ionima. To rezultira sličnom selektivnošću kao što je prisutna u mjerenju termičke provodljivosti plinova, gdje vodik ima termičku provodljivost mnogo puta veću od drugih plinova.

Konduktometrijski senzori mogu biti korisni u situacijama gdje je potrebno utvrditi, na primjer, je li ukupna koncentracija iona ispod određene dopuštene maksimalne razine ili za upotrebu kao mrežni detektor nakon razdvajanja smjese iona pomoću ionske kromatografije. Neki ljudi smatraju sva mjerenja otpora i senzore s

grijanim metalnim oksidima elektrokemijskima, budući da otpor varira kako se mijenja površinski naboj ili stehiometrija u tvari.

Međutim, uređaji s grijanim metalnim oksidima (HMOX) uglavnom reagiraju na promjene u elektroničkim svojstvima materijala, a ne na elektrokemijske promjene ili promjene u elektrolitičkoj provodljivosti. U svakom slučaju, neće se razmatrati HMOX senzori za vodik u ovom kontekstu i neće se razmatrati ograničena primjenjivost tekućih konduktometrijski senzora. Dovoljno je reći da elektrolitička provodljivost može biti korisna za detekciju i važno svojstvo mnogih elektrolita, uključujući one koji se koriste u plinskim sensorima.

## 5. OPTIČKI KEMIJSKI SENZORI

Optički senzori predstavljaju grupu kemijskih senzora u kojima se elektromagnetsko zračenje koristi za stvaranje analitičkog signala u transdukcijski element. Analiza interakcije ovog zračenja s uzorkom se provodi promatranjem promjene određenog optičkog parametra i ta promjena je povezana s koncentracijom analita. Obično se optički kemijski senzor sastoji od kemijske faze prepoznavanja (senzorskog elementa ili receptora) koja je povezana s pretvornim elementom. . Receptor prepoznaje parametar, npr. koncentraciju određenog spoja, pH, itd., i daje optički signal koji je proporcionalan veličini tog parametra.

U mnogim slučajevima, funkciju receptora obavlja tanak sloj koji može reagirati s molekulama analita, selektivno katalizirati reakciju ili sudjelovati u kemijskoj ravnoteži s analitom.. Transduktor pretvara optički signal koji proizvodi receptor u mjerljivi signal koji je pogodan za obradu putem pojačanja, filtriranja, snimanja, prikaza itd.

Senzori koji imaju receptorski dio temeljen na biokemijskim principima obično se nazivaju biosenzorima. Prirodna selektivnost i osjetljivost često se koriste u takvim senzorima tako što se biološki aktivni spojevi, poput enzima i imunoglobulina, često imobiliziraju unutar receptorskog dijela senzora. Učinkovit način postizanja biološke selektivnosti je kombinacija staničnih kultura, tkivnih rezova, organa i ponekad cijelih živih organizama s transduktorom.

Optički senzori mogu biti temeljeni na različitim optičkim principima (apsorpcija, refleksija, luminescencija, fluorescencija), pokrivajući različite dijelove spektra (UV, vidljiva svjetlost, IR, NIR) i omogućujući mjerenje ne samo intenziteta svjetlosti, već i drugih povezanih svojstava, poput vijeka trajanja, refraktivnog indeksa, raspršenja, difrakcije i polarizacije. Kao primjer, luminescentni senzor može biti izrađen tako da se asocira s osjetilnim elementom koji emitira svjetlost kada dođe u kontakt s određenim analitom, zajedno s fotodiodom koja pretvara energiju incidentnog svjetla u mjereni signal.

Optički kemijski senzori imaju mnoge prednosti u odnosu na konvencionalne senzore temeljene na električnoj energiji, kao što su selektivnost, otpornost na elektromagnetske smetnje i sigurnost pri radu sa zapaljivim i eksplozivnim spojevima. Također su osjetljivi, ekonomični, neuništivi i posjeduju mnoge mogućnosti. Oprodi ne zahtijevaju referentnu stanicu, što je slučaj kod potenciometrije. Nadalje, lako se mogu minijaturizirati i omogućuju višestruke analize s jednim kontrolnim instrumentom na centralnoj lokaciji.

Međutim, unatoč nizu prednosti, optički senzori također pokazuju nedostatke: ambijentalna svjetlost može ometati njihovu operaciju, dugoročna stabilnost je ograničena zbog ispiranja ili fotoizbjeljivanja indikatora, mogu postojati ograničenja dinamičkog raspona, selektivnost može biti niska, i maseni prijenos analita iz uzorka u fazu indikatora je neophodan kako bi se dobio analitički signal.

Fiber-optički kemijski senzori (FOCS) predstavljaju podskup kemijskih senzora u kojima se često koristi optički vlak za prijenos elektromagnetskog zračenja prema i iz senzorskog područja koje je izravno u kontaktu s uzorkom. Spektroskopski detektirana optička svojstva mogu se mjeriti putem optičkog vlaknastog aranžmana, što omogućuje daljinsko očitavanje. Osim prednosti u smislu ekonomske isplativosti, jednostavnosti minijaturizacije, dobivanja sigurnih, malih, laganih, kompaktnih i jeftinih senzorskih sustava, postoji širok spektar mogućih dizajna senzora.

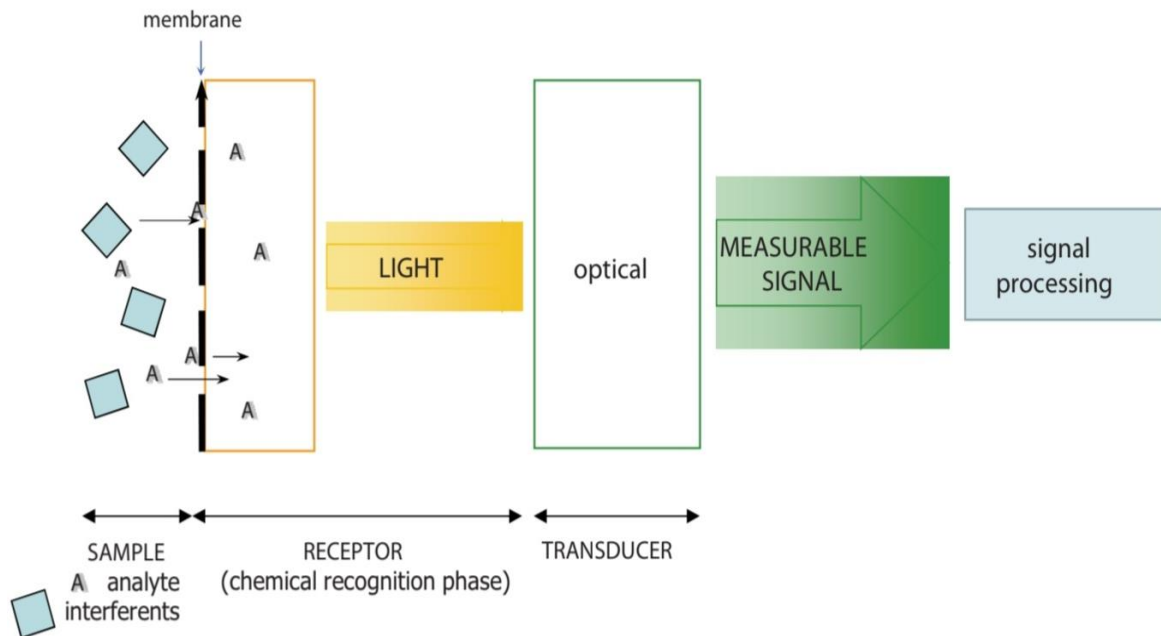
Najčešća se klasifikacija FOC senzora razlikuje između intrinzičnih i ekstrinzičnih tipova senzora:

U intrinzičnom tipu FOC-a, princip osjetila temelji se na promjeni karakteristika prijenosa svjetlosti zbog promjene u svojstvima vlakna (npr. indeks loma ili duljina) uslijed interakcije s analitom ili sustavom koji se proučava. Optičko vlakno samo po sebi ima svojstva osjetila. Ovaj tip senzora uglavnom se koristi za mjerenje fizičkih ili fizikalno-kemijskih parametara, poput tlaka, temperature ili entalpije reakcija.

U ekstrinzičnom tipu FOC-a, optičko vlakno djeluje kao transportni medij koji usmjerava zračenje od izvora do uzorka ili od uzorka do sustava za detekciju. Ekstrinzični senzori mogu se podijeliti na distalne i lateralne tipove. Najčešći su distalni senzori, u kojima je indikator imobiliziran na distalnom kraju (vrhu) optičkog vlakna.



Alternativno, u lateralnom senzoru, kemijsko osjetilo može biti imobilizirano duž dijela jezgre optičkog vlakna kako bi se stvorio senzor s evanescentnim poljem.



*Slika 7. Shematski prikaz sastava i funkcije optičkog kemijskog senzora*

[2] Izvor: Aleksandra Lobnik, Matejka Turel, 2012, Optical Chemical Sensors: Design and Applications

## 5.1.PRINCIPI OPTIČKE DETEKCIJE

Za primjene senzora, koristan je samo dio spektroskopskog raspona valnih duljina. S praktičnog gledišta, najkorisniji su sljedeći načini na koje se zračenje može interagirati s analitičkim uzorkom:

- apsorpcija
- emisija (fluorescencija ili fosforescencija)

- refleksija i refrakcija

Međutim, najčešće primijenjene metode u optičkom senzoru temelje se na apsorpciji svjetla ili emisiji svjetla. U usporedbi s metodama temeljenim na apsorpciji, molekulska emisija (fluorescencija, fosforescencija, i općenito govoreći, luminescencija) posebno je važna zbog svoje izrazite osjetljivosti i dobre specifičnosti. Osjetljivost metode luminescencije otprilike je 1000 puta veća od većine spektrofotometrijskih metoda. Osim toga, moguće je postići niže granice detekcije za željene analite.

Mjerenje intenziteta emisije također je najpopularnije jer je potrebna vrlo jednostavna i jeftina oprema. Međutim, mjerenje intenziteta svjetlosne emisije ima neke nedostatke u usporedbi s mjerenjima trajanja emisije, kod kojih se uzorak potiče samo impulsnim elektromagnetskim zračenjem umjesto kontinuirane iluminacije, što je slučaj kod metoda temeljenih na intenzitetu. Preciznost i točnost metoda temeljenih na intenzitetu luminescencije znatno su pogođeni fluktuacijama u intenzitetu izvora svjetla, osjetljivosti detektora, efektima unutarnjeg filtera, koncentraciji indikatora (izbjeljivanje i ispiranje), mutnoći uzorka i debljini senzorskog sloja.

Neki od ovih problema mogu se smanjiti ili čak prevladati mjerenjem trajanja luminescencije umjesto intenziteta. No, mjerenja trajanja također imaju svoje nedostatke, kao što su složenost instrumentacije i visoki troškovi, zajedno s ograničenim brojem indikatorskih boja koje pokazuju značajne promjene ovisne o analitu u trajanju luminescencije.

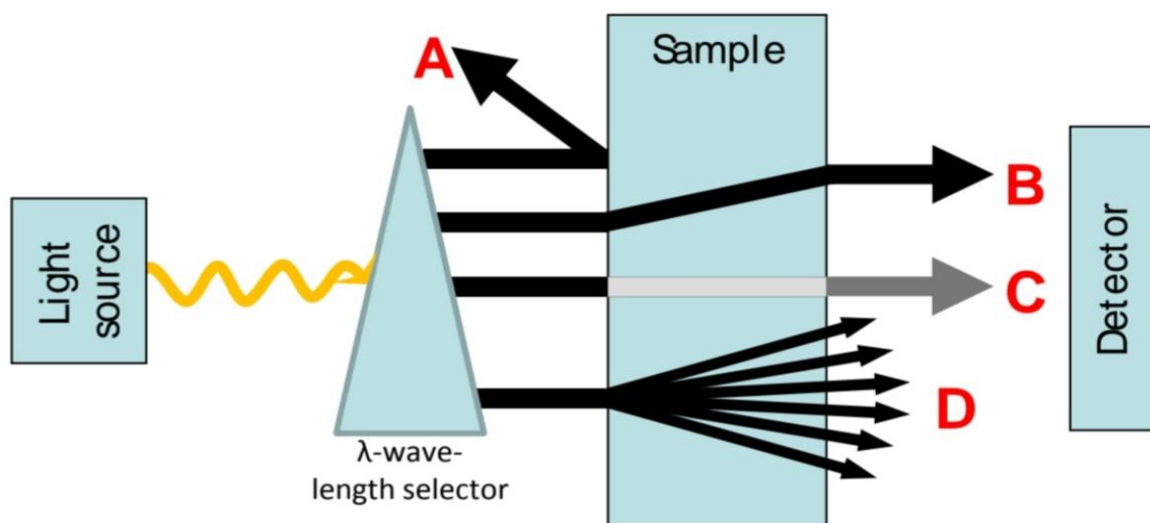
Još jedan način za smanjenje problema povezanih s intenzitetom kao i sa životnim vijekom načela detekcije je korištenje ratiometrijskih mjerenja. Ova tehnika koristi indikatore dvostruke emisije ili dvostruke ekscitacije ili mješavine dvaju luminofera, pokazujući odvojena spektralna područja s različitim ponašanjem. Na primjer, omjer dva fluorescentna vrhova se koristi umjesto apsolutnog intenziteta jednog vrha.

Senzori stoga tipično sadrže referentnu boju; prednost ovog pristupa je u tome što čimbenici kao što su ekscitacija fluktuacije izvora i koncentracija senzora neće utjecati na omjer između detektora intenzitet fluorescencije indikatora i referentne boje.

Drugi važan proces koji se događa u pobuđenom stanju je transfer energije rezonancije fluorescencije (FRET).

Ovaj se proces događa kad god se emisijski spektar jedan fluorofor, koji je donor, preklapa se s apsorpcijskim spektrom druge molekula, koja je akceptor. Akceptor mora apsorbirati energiju na valnim duljinama donora, ali ne mora nužno prenijeti energiju sebe. Prijenos energije dovodi do smanjenja intenziteta fluorescencije donora i životni vijek pobuđenog stanja i povećanje intenziteta emisije akceptora.

Veličina energije o prijenosu od donora do akceptora uvelike ovisi o mnogim čimbenicima, kao što je opseg spektralnog preklapanja, relativna orijentacija na prijelaznim dipolima i, što je najvažnije, udaljenost između donora i akceptora. Zbog svoje osjetljivosti na udaljenosti, FRET je korišten za istraživanje molekularnih interakcija.



Slika 8. Raspored spektroskopskih mjerenja: A - refleksija svjetlosti, B - lom svjetlosti, C - apsorpcija svjetlosti, D - emisija svjetlosti

[2] Izvor: Aleksandra Lobnik, Matejka Turel, 2012, Optical Chemical Sensors: Design and Applications

## 5.2. DIZAJN OPTIČKOG SENZORA

Opća kvaliteta senzora ovisi o svim komponentama senzorskog sustava, koje se definiraju putem pretvorbe, osjetljivog sloja, izvora svjetla, elektronike za prikupljanje podataka i softvera za evaluaciju. U sljedećim odlomcima naglasak je stavljen na komponente pri projektiranju osjetljivog senzorskog sloja, odnosno na odabir prikladnih pokazatelja, polimera i tehnika imobilizacije. Također su predstavljene neke odabrane, nedavno objavljene primjene novih nanomaterijala.

Optički detekcijski sustav može se temeljiti na a) izravnom senzoru ili b) senzoru posredovanom indikatorom. U izravnom optičkom senzoru, analit se detektira izravno preko nekog intrinzično optičkog svojstva kao što su, na primjer, apsorpcija ili luminiscencija. Princip imobiliziranih indikatora oslanja se na veliku skupinu optičkih kemijskih senzora, jer većina analita koje mjerimo nemaju svojstva intrinzične optičke prirode ili ta svojstva nisu prikladna za njihovo otkrivanje.

Materijali imobilizirani reagensom (osjetljivi slojevi) mogu se izraditi na nekoliko načina, kao što su tanki filmovi, gelovi, koji se povezuju s optičkim vlaknima, u nanočesticama itd. Najčešći su tanki polimerni filmovi ili membrane. Ovaj "pametni" materijal reagira na vrste koje nas zanimaju mijenjajući svoja optička svojstva. Primjerice, pH se optički mjeri tako da se pH indikator fiksira na čvrstu podlogu i promatraju promjene u apsorpciji ili fluorescenciji indikatora kako se pH uzorak mijenja tijekom vremena.

## 6. KEMIJSKI SENZORI MASE

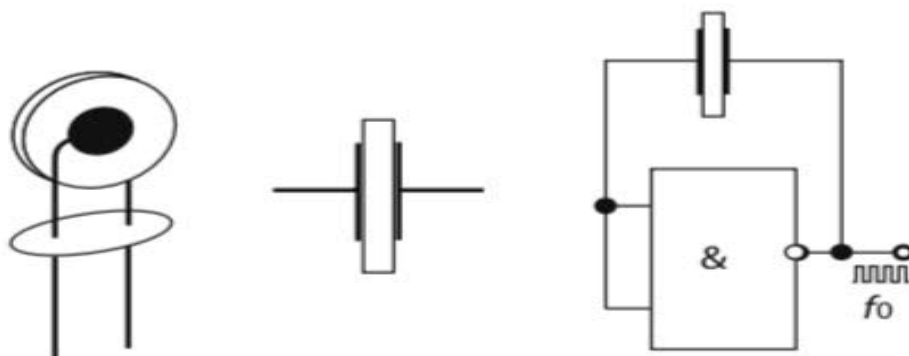
Kemijski senzori mase su u osnovi vage koje reagiraju na male promjene mase formiranjem mjerljivog električnog signala. Najpoznatiji senzori ovog tipa temelje se na piezoelektričnom efektu. Takvi rasporedi postaju kemijski senzori premazivanjem piezo kristala slojem koji je sposoban selektivno apsorbirati određene tvari. Nastala promjena mase može se električno izmjeriti kao promjena frekvencije. Preferirani materijal za piezo kristale je monokristalni kvarc koji je rezan duž određenih kristalografskih ravnina.

Ako se te ravni premazuju metalnim slojevima i potonji opskrbljuju električnim kontaktima, rezultira oscilirajući kristal. Takvi kristali mogu se potaknuti na osciliranje umetanjem u strujni krug s pozitivnom povratnom vezom, npr. kombiniranjem s negatorskim krugom (slika 9.). Nastali oscilator (slika 9, desno) pruža izlaznu izmjeničnu struju. Frekvencija ove oscilacije, tzv. rezonantna frekvencija  $f_0$ , izuzetno je stabilna. Ovisnost o vanjskim izvorima poput promjena temperature je vrlo niska.

Sklop (prikazan na Slici 9.) može se koristiti kao precizni referentni signal frekvencije, s druge strane, njegova frekvencija može se izmjeriti izuzetno visokom preciznošću. To se može jednostavno postići brojanjem perioda oscilacije. Ovo je radni princip modernih kvarcnih satova, koji postižu visoku točnost na ovaj način. Tako, čak i prosječan sat je izuzetno precizan instrument, budući da odstupanje od 1 minute tjedno (gore od prosjeka) znači relativnu pogrešku od samo 0.01%.

Oscilacija piezo kristala je povezana sa širenjem zvuka. Akustički valovi mogu se širiti kroz unutrašnjost kristala ili duž njegove površine. Da bismo vizualizirali razliku, možemo zamisliti što se događa ako dođe do eksplozije pod vodom ili ako se kamen baci u posudu s vodom, što uzrokuje površinske valove. Oba načina širenja akustičkih valova mogu se iskoristiti za konstrukciju kemijskih senzora mase. Širenje valova kroz unutrašnjost kristala je osnova uređaja nazvanih uređaji s akustičkim valom

u masi (BAW). Širenje duž površine koristi se u sensorima s akustičkim valom na površini (SAW).



*Slika 9. Kvarcni oscilirajući kristal(lijevo) s grafičkim simbolom(sredina) i raspored u sklopu oscilirajućeg kruga(desno)*

[1] Izvor: Peter Gründler, 2007, Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers

## 6.1. PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Piezoelektrični učinak otkrili su braća Curie već u 19. stoljeću. Kada se određeni kristali poput  $\alpha$ -kvarca izlože pritisku, između suprotnih površina generira se opadajući napon. Kada pritisak prestane, ponovno se pojavljuje napon, ali sa suprotnim znakom. Obrnuto, vanjski napon će deformirati kristal. Ako se kristali ovakvog tipa uključe u

električni krug s pozitivnom povratnom vezom, tada se može potaknuti trajno mehaničko osciliranje kristala. Frekvencija tih oscilacija izuzetno je stabilna.

Isključivo ovisi o masi kristala i nije osjetljiva na varijacije temperature. Kvarcni kristali nalaze široku primjenu kao referentni standardi frekvencije, kao na primjer u kvarcnim satovima. U kemijskim sensorima, mjerenje frekvencije koristi se za određivanje malih promjena mase kvarcnog oscilatora, također u obliku tankih slojeva stranih materijala na površini kristala.

Ovaj uređaj naziva se kvarcni mikrovaga, a temelj je za kemijske senzore osjetljive na masu. Za kvarcne kristale rezane u najčešćem smjeru (tzv. AT rez) i obrađene u najpovoljnijem smjeru oscilacije, vrijedi Sauerbreyeva jednadžba koja opisuje odnos između frekvencije ( $f$ ) i mase ( $m$ ) tankog filma na površini kristala.

$$\Delta f = f_0 \frac{2 - \Delta m}{A \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}$$

gdje je  $f_0$  rezonantna frekvencija kristala,  $A$  je aktivna površina kristala (između elektroda),  $\rho_q$  je gustoća kvarca i  $\mu_q$  je modul smicanja kvarca. Jednadžba pokazuje da relativno mala promjena mase  $\Delta m$  može rezultirati vrlo visokim vrijednostima promjene mase  $\Delta f$ . Za  $\Delta f$  izraženu u Hz,  $f_0$  u MHz,  $\Delta m$  u gramima i  $A$  u  $\text{cm}^2$ , Sauerbreyeva jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$\Delta f = -2.3 \cdot 70^6 f_0^2 \frac{\Delta m}{A}$$

Promjena mase od  $10 \text{ ng/cm}^2$  rezultirala bi promjenom frekvencije od 2,3 Hz na kristalu koji oscilira na osnovnoj frekvenciji  $f_0 = 10 \text{ MHz}$ . Takve promjene frekvencije mogu se precizno izmjeriti bez previše truda.

## 6.2. BAW SENZORI

BAW senzori koriste klasične oscilirajuće kvarcne kristale s metaliziranim kontaktnim površinama, koje su prekrivene slojevima za prihvat koji selektivno reagiraju s analitom. Analit se apsorbira i uzrokuje promjenu mase u oscilirajućem sustavu, što rezultira promjenom frekvencije. Osnova kvantitativne evaluacije je već spomenuta Sauerbreyeva jednadžba.

Analyte	Adsorptive layer
Hydrogen	Palladium; platinum
Mercury	Gold
Water vapor	Gelatin; lithium chloride; polyethylene glycol
Carbon dioxide	Diocetylamine
Ammonia	Pyridoxinhydrochlorine; Ascorbic acid + Silver nitrate
Sulfur dioxide	Organic amines
Hydrogen sulfide	Smolder residue of chlorbenzoic acid,(acetonc extract);silver acetate
Hydrocarbons	Non polar gas chromatographic separation phases, e.g. carbowax 550

*Tablica 1. Primjeri adsorpcijskih slojeva koji se mogu koristiti u kemijskim senzorima mase*



Jedna od prvih primjena BAW senzora bila je određivanje vodika u smjesama plinova. U tu svrhu, kristali se metaliziraju paladijem, koji se odlikuje visokom sposobnošću otapanja vodika. Uzimanje vodika je reverzibilno, tj. kada se koncentracija plina smanji, masa sloja paladija također se smanjuje. Senzor za isparavanje žive radi sa zlatnim filmom na kristalnim površinama. Zlatni slojevi lako apsorbiraju tragove žive stvarajući legure.

Nakon upotrebe, senzor se mora regenerirati zagrijavanjem zlatnog sloja na otprilike 150°C. Dodatno, senzori dizajnirani za reakciju s različitim komponentama plinova izrađeni su dodatnim slojevima akceptora na metaliziranim površinama, koji mogu apsorbirati komponentu uzorka. Ovaj akceptorski sloj trebao bi interagirati sa željenom komponentom što je selektivnije moguće, bez da ga mijenjaju drugi parametri. Izuzetna preciznost mjerenja frekvencije bila bi beskorisna ako bi akceptorski sloj sadržavao promjenjive parametre.

U tablici je prikazan pregled uobičajenih sastava. Senzori koji zahtijevaju prethodnu kemijsku reakciju nisu uključeni u tablici. Primjer iz ove skupine je senzor ugljikovog monoksida koji prihvaća isparavanje žive koje se oslobađa kada analit reagira s živim(II) oksidom na 210°C. Postoje adsorpcijski slojevi koji reagiraju s uzorkom na neopoziv način, na primjer, amonijak s mješavinom askorbinske kiseline i srebrnog nitrata ili vodikov sulfid sa srebrnim acetatom.

Selektivnosti BAW senzora razlikuju se prema njihovom akceptorskom sloju. Dok je paladij visoko selektivan za vodik, organske amine su samo slabo selektivne za sumpor-dioksid, a karbovosak (dobro poznati kao stacionarna faza u kromatografiji) reagiraju s brojnim nepolarnim plinovima, stoga su neselektivni senzori za ugljikovodike. Vrijeme odgovora također varira u širokom rasponu.

U nekim slučajevima, mehanizam interakcije s analitom je nepoznat, na primjer, s adsorpcijskim slojem dobivenim iz acetonskog ekstrakta prigušenog ostatka kloro benzojeve kiseline. Ovaj sloj je visoko selektivan za vodikov sulfid i može se koristiti za određivanje tragova čak do 1 ppm u zraku.

Primjena piezoelektričnih senzora u tekućinama je mnogo teža nego rad s plinovima, budući da okolna tekuća faza snažno djeluje na prigušivanje oscilirajućeg

kristala. Iako su problemi riješeni, stvarne analitičke primjene rijetko se susreću i danas. Najbolje istražene primjene su slojevi antitijela imobilizirani na kvarcnim kristalima koji se koriste u imunoanalizama. Reakcija s odgovarajućim antigenom visoko je selektivna, a rezultirajuća promjena mase je mjerljiva. Piezoelektrični senzori u tekućoj fazi ne slijede Sauerbreyevu jednadžbu.

U elektrokemiji, piezoelektrični BAW senzor poznat je kao elektrokemijska mikrovaga od kvarcnog kristala (EQCM). Ovaj uređaj igra važnu ulogu u istraživanjima elektrokemije. Taloženje metala, korozija i formiranje pasivnih slojeva vrlo su uspješno proučeni.

### **6.3. SAW SENZORI**

Piezoelektrični senzori, kod kojih se koriste površinski akustični valovi (SAW senzori), posljednjih godina postali su dosta značajni. Princip funkcioniranja ilustriran je na Slici 6. Tipično postrojenje SAW senzora uključuje dvije isprepletene strukture napravljene od tankih metalnih filmova, postavljenih s određenim razmakom na površini piezoelektričnog kristala. Jedna struktura djeluje kao odašiljač, a druga kao prijemnik površinskog akustičnog vala. Tijekom prijenosa, električni signal pretvara se u akustični val i obrnuto.

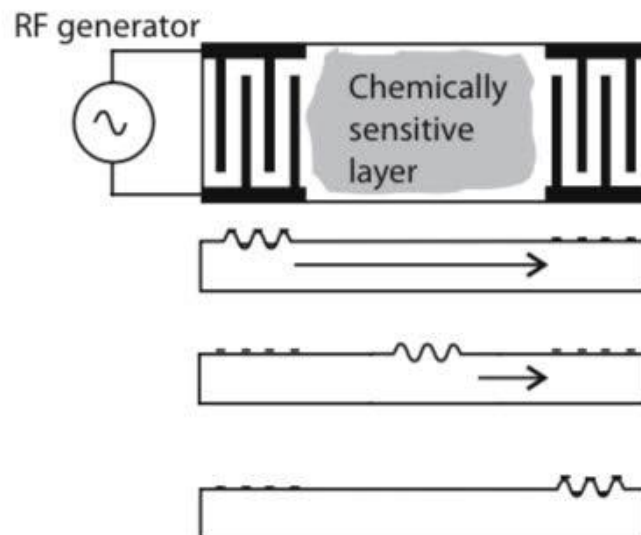
Između interdigitiranih pretvarača je sloj za usporavanje. Taj sloj je impregniran filmom osjetljivim na kemikalije. Primjenom izmjeničnog napona na odašiljaču rezultira mehaničke oscilacije površine koje se šire kao akustični val. Te mehaničke oscilacije stvaraju izmjenični napon na strukturi prijemnika. Frekvencija tog napona se može izmjeriti i ovisi o razmaku između metalnih struktura.

Rezonantna frekvencija piezoelektričnog kristala pod utjecajem je ovog efekta, ali i brzine širenja vala. Senzorski signal se stvara interakcijom osjetljivog sloja s akustičnim valom duž sloja za usporavanje. Male promjene mase ovog sloja utječu na trajanje vala i mogu se izmjeriti kao pomicanje frekvencije. Pod standardnim uvjetima, pomicanje frekvencije slijedi sljedeću pojednostavljenu jednadžbu:

$$\Delta f = (k_1 + k_2) \cdot f_0^2 \cdot h \cdot \rho$$

gdje  $k_1$  i  $k_2$  označavaju karakteristične konstante piezoelektričnog supstrata,  $h$  debljinu premaza i  $\rho$  njegovu gustoću. Za često korištene kvarcne materijale,  $k_1$  i  $k_2$  imaju vrijednosti koje se kreću od  $-8.7 \times 10^{-8}$  do  $-3.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s/kg}$ . S uzbudnim frekvencijama u gigahercima postiže se vrlo visoka osjetljivost na promjene mase uzrokovane interakcijom s analitom. Stoga se može odrediti količina u pikogramima.

Za SAW senzore, svi materijali navedeni u Tablici 1., osim onih s metalnom provodljivošću, mogu se koristiti kao kemijski osjetljivi premazi. SAW senzori se lako mogu minijaturizirati a kako je tehnologija mikroelektronike primjenjiva u današnje vrijeme, lako moguće je postići masovnu proizvodnju po prihvatljivim cijenama. Jedna piezoelektrična podloga može nositi nekoliko struktura SAW senzora koje se mogu obraditi neovisno jedna o drugoj. Dobiveni nizovi senzora su važni za razvoj višekomponentnih analizatora.



*Slika 10. Raspored SAW senzora prikazanog od gore s pojednostavljenim prikazom akustičnog vala*

[1] Izvor: Peter Gründler, 2007, Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers

## 7. TEMPERATURNI KEMIJSKI SENZORI

Kemijske reakcije stvaraju toplinu, a količina topline koja se proizvodi ovisi o količinama reaktanata. Stoga se mjerenje topline reakcije može povezati s količinom određenog reaktanta. Ta mjerenja toplinskog učinka osnova su područja kalorimetrije i stvaraju skupinu kemijskih senzora koji su postali iznimno važni.

Termokemijski ili kalorimetrijski senzori, slično kao i drugi kemijski senzori, sastoje se od područja gdje se odvija kemijska reakcija i pretvornika koji registrira promjene u toplini. Postoje dvije značajnije vrste kalorimetrijskih senzora. Prva klasa koristi temperaturnu sondu poput termistora kao pretvornik za otkrivanje topline koja se generira tijekom reakcije na njegovoj površini. Druga klasa kalorimetrijskih senzora naziva se katalitičkim sensorima i koristi se za otkrivanje zapaljivih plinova.

### 7.1 TERMISTOR

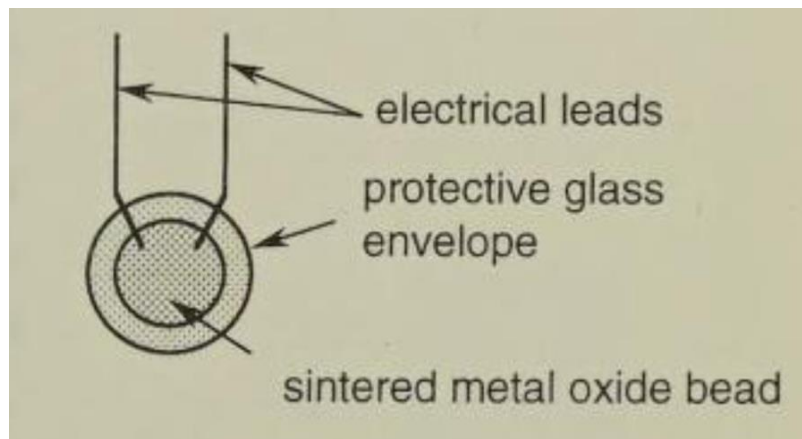
Termistor je vrlo osjetljiv uređaj za mjerenje promjena u temperaturi, a temelji se na smanjenju električnog otpora (oko 4-7% po °C) visokotemperaturnih sinteriranih metalnih oksida (BaO/CaO i oksidi prijelaznih metala) s porastom temperature. Termistori su vrlo korisni za precizno mjerenje temperatura unutar granica od  $\pm 0,005$  °C. Mogu se proizvesti u različitim oblicima i veličinama, no najpraktičniji oblik za senzorsku primjenu obuhvaća malu kuglicu prekrivenu zaštitnim slojem stakla, kako se prikazuje na slici. Otpor, a stoga i temperatura obično se mjere putem Wheatstoneova mosta. Često se koristi i drugi termistor kao referenca.

Visoka osjetljivost na male promjene u temperaturi koju pokazuje termistor može se iskoristiti za detekciju malih količina topline koje se oslobađaju u kemijskim reakcijama. To je način na koji se termistori koriste u mikrokalorimetriji gdje se

proučava kemijska reakcija u masi otopine. Međutim, za senzorsku primjenu je potrebna selektivnost, a to se postiže provođenjem kemijske reakcije na ili blizu površine termistora, koja po mogućnosti uključuje samo analit.

Enzimske reakcije su izuzetno selektivne i mogu rezultirati značajnim promjenama u toplini, a postoji mnogo izvješća o upotrebi termistora kao detektora za takve reakcije. Očigledna prednost kalorimetrijskog senzora je u tome što se može koristiti čak i u mutnim i snažno obojenim otopinama, i nema potrebe za povezivanjem reakcije s drugom kako bi se dobila promjena boje, što je često potrebno kod optičkih pretvarača. Primjerice, urea i glukoza su temeljito proučeni analiti.

Općenito postoje dva pristupa u upotrebi termistora u kalorimetrijskom osjetilnom sustavu. Jedan uključuje ugradnju termistora u ćeliju detektora kako bi se izmjerila promjena temperature nakon što je otopina analita prošla kroz sloj imobiliziranog enzima. Iako se detektorski sustavi poput ovog mogu prilagoditi za određivanje raznih analita, zahtijevaju veliku količinu enzima. Drugi pristup uključuje pričvršćivanje enzima izravno na površinu termistora. Senzor u ovom slučaju može se minimizirati i lako ugraditi u sustav analize temeljen na protoku.

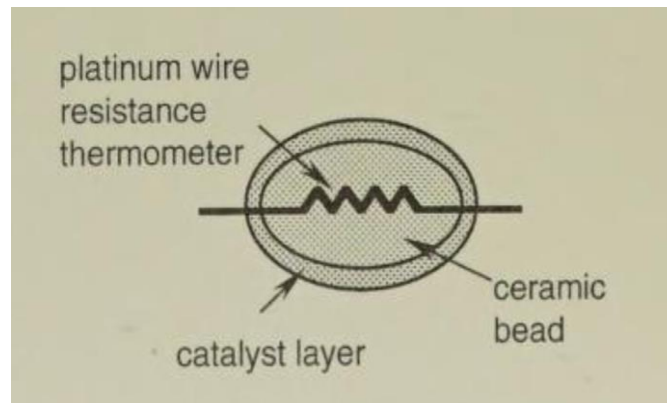


*Slika 11. Prikaz kugličnog termistora*

[7] Izvor: Robert W. Catrall, 1997, Chemical Sensors

## 7.2 PELISTOR

Ovaj senzor za plin zadržava platinastu zavojnicu kao grijač i temperaturni senzor (otporni termometar), ali koristi učinkovitiji katalizator za proces sagorijevanja. Upotrebljeni katalizator je paladij koji je fino usitnjen oblik za povećanje površine, što dodatno povećava katalitičku učinkovitost. Ove promjene omogućavaju senzoru da radi na otprilike 500 °C za ugljikovodike poput metana. Shema pelistorskog senzora prikazana je na slici. Platinski grijač je ugrađen u refraktornu kuglicu veličine otprilike 1 mm. Zatim se fino usitnjeni paladij u matrici torijevog oksida nanosi na površinu kuglice.



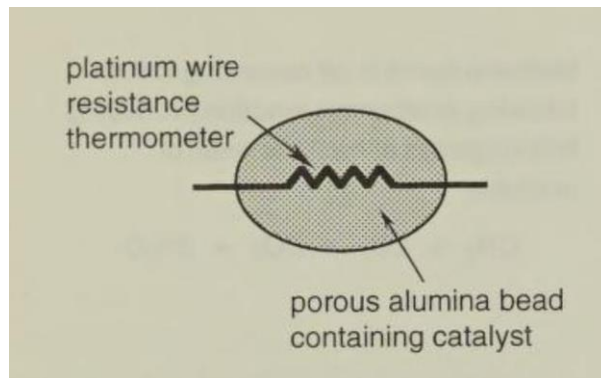
*Slika 12. Prikaz pelistora*

[7] Izvor: Robert W. Catrall, 1997, Chemical Sensors

Jedan ozbiljan problem s kojim se suočavaju katalitički senzori za plin je njihova osjetljivost na otrovne tvari iz okolnog zraka, što može rezultirati gubitkom osjetljivosti! Na primjer, senzor može biti otrovan organskim sumporom i organskim klorom. Spojevi, alkilolovni aditivi u naftnim proizvodima i drugi isparljivi spojevi koji su prisutni u industrijskim postrojenjima predstavljaju problem za senzore.

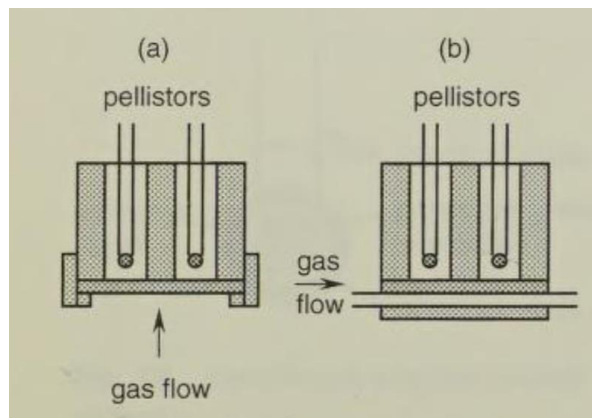
Zbog toga je provedeno značajno istraživanje kako bi se razvili pelistorski senzori i sustavi s manjom osjetljivošću na trovanje. Korišteni su filtri na bazi ugljena koji uklanjaju navedene otrove, no takvi filtri također mogu apsorbirati neke ugljikovodike.

Najprikladniji odgovor bio je izraditi pelistor u kojem je platinski žičani grijač okružen poroznom aluminijskom kuglicom koja sadrži veću količinu fino usitnjenog katalizatora, kako je prikazano na slici 13 . Površina dostupna katalizatoru znatno je veća u ovom slučaju, ali takvi pelistori su mehanički slabiji od prvobitnih tipova.



*Slika 13. Prikaz pelistora otpornog na otrovne plinove*

[7] Izvor: Robert W. Catrall, 1997, Chemical Sensors



*Slika 14. Prikaz senzorskih glava koje se koriste kod pelistorских senzora*

[7] Izvor: Robert W. Catrall, 1997, Chemical Sensors

Instrumentacija povezana s plinskim sensorima je prilično jednostavna i prenosiva, te su prijenosni uređaji česti. U tim uređajima, pelistor je ugrađen u malu senzorsku glavu (slika 14.), obično s drugim pelistorom koji je katalitički inertan i povezan je s referentnom granom Wheatstoneova mosta. Uzorak zraka koji se testira, difundira kroz metalnu pregradu i dolazi u kontakt sa sensorom (slika 14.(a)). Alternativno, zrak se može usisati kroz cijev u senzorsku glavu pomoću pumpe (slika 14(b)). Senzori za plin brzo reagiraju, i očitavanja se mogu dobiti u manje od 20 sekundi.

## **8. METALNO OKSIDNI POLUVODIČ**

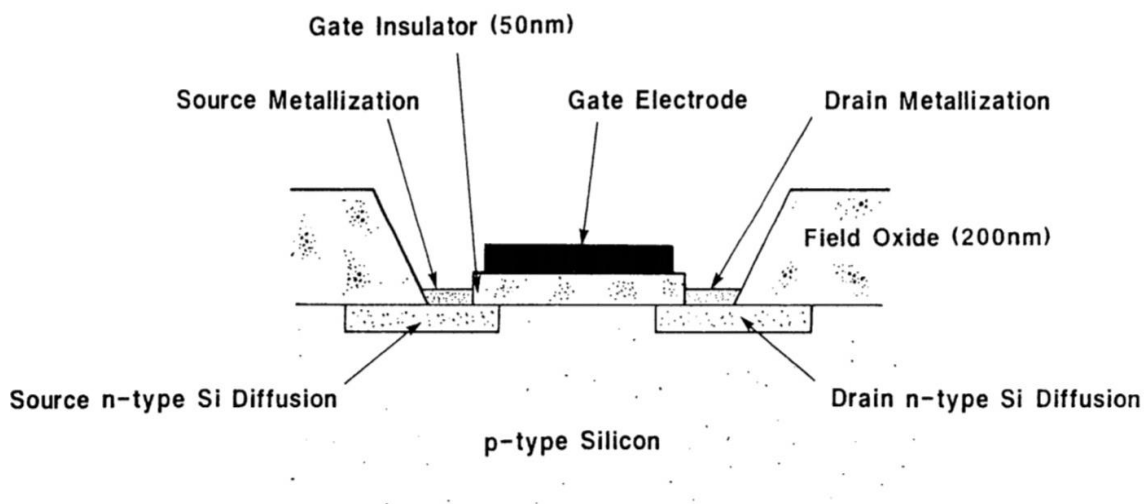
Prvi plinski senzor temeljen na metal-oksidnom poluvodiču (MOS) bio je uređaj koji koristi paladij kao elektrodu u MOSFET-u za detekciju vodika. Prvi ga je opisao Lundstrom 1975. godine. Nakon toga, većina istraživanja usmjerena je na MOS uređaje s različitim metalnim elektrodama, uglavnom za detekciju vodikovih plinova. Iako postoje i neka istraživanja koja su se bavila detekcijom ugljikovog monoksida ovim uređajima. Ovi senzori se izrađuju korištenjem uobičajenih tehnika mikroelektronike i stoga se relativno jednostavno mogu proizvoditi u velikim serijama po pristupačnoj cijeni po jedinici.

### **8.1 MOSFET**

Metal-oksidni silicijev poluvodički tranzistor(MOSFET) je osnovna komponenta koja ima strukturu prikazanu na Slici 15. To je n-kanalni uređaj koji se često koristi, ali postoje i p-kanalni uređaji koji rade na sličan način. Ovaj uređaj ima dva dijela s n-difuzijama koje nazivamo izvorom i ponorom, smještenim u p-tip supstratu. Između izvora i ponora nalazi se p-tip područje.



Ovo područje je prekriveno tankim izolacijskim slojem, obično od silicijevog dioksida ili silicijevog dioksida prekrivenog silicijskim nitridom, što nazivamo izolacijskim slojem vrata. Na vrhu izolacijskog sloja vrata nalazi se metalni kontakt koji zovemo elektroda vrata, a obično je napravljen od aluminijskog. Izvor i ponor su povezani s metalnim premazima, dok je preostali dio uređaja prekriven debelim izolacijskim slojem.



Slika 15. Shematski prikaz n-kanalnog MOSFET-a

[3] Izvor: T.E. Edmonds, 1988, Chemical Sensors

Struja koja teče između izvora i ponora u uređaju kontrolira se primjenom napona preko dvije difuzije, putem napona koji se primjenjuje između „gate“ elektrode i supstrata. Električno polje stvoreno preko izolacijskog sloja pod utjecajem napona na „gate“ može utjecati na svojstva tankog sloja silicija blizu izolatora i uzrokovati pojavu inverzije u tom području, što mijenja p-tip silicij u n-tip silicij.

To invertirano područje silicija između izvora i odvoda difuzija naziva se kanalom uređaja. Prije inverzije, uređaj djeluje kao dvije diode postavljene leđima jedna uz drugu, pa stoga nema struje koja teče iz odvoda. Nakon inverzije, postoji potpuno n-tip provodni put između izvora i odvoda, što omogućuje struji da lakše teče. Za FET

uređaj koji djeluje u zasićenom području, struja odvoda  $I_d$  koja teče kroz kanal izražava se formulom:

$$I_d = (WC\mu / 2L)(V_g - V_T)^2$$

gdje su  $W$  širina kanala i  $L$  duljina kanala,  $C$  kapacitet izolacijskog sloja,  $\mu$  pokretljivost nositelja električnog naboja unutar kanala,  $V_g$  napon na gate elektrodi i  $V_T$  prag napona.

Prag napona uređaja je najmanji potrebnii napon koji se mora primijeniti na gate elektrodu uređaja (u odnosu na supstrat) kako bi struja mogla teći kroz kanal uređaja (tj. kako bi došlo do inverzije u kanalu). Otkriveno je da prag napona uređaja ovisi o koncentraciji određenih plinova koji sadrže vodik u atmosferi iznad uređaja. U mnogim slučajevima, umjesto MOSFET-ova, koriste se MOS kondenzatori jer su lakši za izradu, iako su manje korisni kao proizvodni uređaji. Ovi kondenzatori detektiraju plinove na isti način kao i MOSFET-ovi i stoga su korisni za eksperimentalne svrhe.

## 9. ZAKLJUČAK

Kroz ovaj rad detaljno smo istražili različite vrste kemijskih senzora, uključujući elektrokemijske senzore, optičke senzore, senzore mase, temperaturne kemijske senzore i kemotranzistore. Kroz rad su obrađene ključne spoznaje o principima rada svakog tipa senzora i njihovim karakteristikama.

Elektrokemijski senzori, bazirani na elektrokemijskim reakcijama, pokazali su izvanrednu selektivnost i osjetljivost za različite analite. Optički senzori, koji se oslanjaju na svjetlosne promjene, pružaju brze i precizne rezultate, dok senzori mase omogućuju detekciju mikroskopskih promjena mase analita. Temperaturni kemijski senzori i kemotranzistori predstavljaju naprednije tehnologije s potencijalom za široku primjenu, uključujući medicinu, okolišnu zaštitu i industrijske procese.

Valja naglasiti da su suvremeni kemijski senzori postali ključni igrači u različitim sektorima našeg društva. Njihova sposobnost preciznog i brzog otkrivanja različitih kemijskih spojeva čini ih nezamjenjivim alatom u mnogim industrijama. Na primjer, u medicini omogućavaju dijagnozu bolesti, u okolišnoj zaštiti pomažu u praćenju onečišćenja, a u industrijskim procesima osiguravaju kontrolu kvalitete proizvoda.

No, kako bismo iskoristili puni potencijal kemijskih senzora, važno je razumjeti njihove prednosti i ograničenja. Svaki tip senzora ima svoje specifične karakteristike i primjene, pa je važno odabrati odgovarajući senzor za određeni zadatak. Nadalje, kontinuirani razvoj tehnologije u ovom području otvara nova područja primjene i poboljšava performanse senzora. To znači da će kemijski senzori i dalje ostvarivati značajan utjecaj na industriju, znanost i tehnologiju. Nastavit će pridonositi rješavanju složenih problema suvremenog društva, kao i poticanju inovacija u mnogim sektorima. Kao takvi, kemijski senzori su ključni alat za budućnost i trebaju biti pažljivo istraživani i primijenjeni kako bi se ostvario njihov puni potencijal.

## LITERATURA

- [1] Peter Gründler, 2007, Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers
- [2] Aleksandra Lobnik, Matejka Turel, 2012, Optical Chemical Sensors: Design and Applications
- [3] T.E. Edmonds, 1988, Chemical Sensors
- [4] Ghenadii Korotcenkov, 2011, Chemical Sensors, Comprehensive Sensors Technologies, VOLUME 5: ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL SENSORS
- [5] Ivan Piljac, 2010, Senzori Fizikalnih Veličina i Elektroanalitičke Metode
- [6] Robert W. Cattrall, 1997, Chemical Sensors
- [7] Adam Hulanicki, Staniseaw Geab, Folke Ingman, 1991, Chemical Sensors Definition And Classification

## MREŽNI IZVORI

- [8] [https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-chemical-sensors-classification-from-International-Union-of-Pure-and\\_fig1\\_350619510](https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-chemical-sensors-classification-from-International-Union-of-Pure-and_fig1_350619510)

## POPIS SLIKA

Slika 1. Obrada signala u živim organizmima i inteligentnim strojevima .....	2
Slika 2. Prikaz klasifikacije kemijskih senzora .....	5
Slika 3. Prikaz elektrokemijskog senzora sa dvije elektrode.....	7
Slika 4. Prikaz elektrokemijskog senzora sa tri elektrode .....	8
Slika 5. Shematski prikaz tankog sloja vodika AGS-a, koji radi u režimu gorivne stanice: 1. PTFE membrana; 2. Pt/Ru mreža(ugrađena u sloj katalizatora); 3. Radna elektroda; 4. Membrana; 5. Kontraelektroda; 6. Referentna elektroda; 7. Izolator.....	9
Slika 6. Princip rada koncentracijske ćelije za vodik koristeći proton provodnu membranu .....	12
Slika 7. Shematski prikaz sastava i funkcije optičkog kemijskog senzora.....	17
Slika 8. Raspored spektroskopskih mjerenja: A - refleksija svjetlosti, B - lom svjetlosti, C - apsorpcija svjetlosti, D - emisija svjetlosti .....	19
Slika 9. Kvarcni oscilirajući kristal(lijevo) s grafičkim simbolom(sredina) i raspored u sklopu oscilirajućeg kruga(desno).....	22
Slika 10. Raspored SAW senzora prikazanog od gore s pojednostavljenim prikazom akustičnog vala .....	27
Slika 11. Prikaz kugličnog termistora.....	29
Slika 12. Prikaz pelistora .....	30
Slika 13. Prikaz pelistoira otpornog na otrovne plinove .....	31
Slika 14. Prikaz senzorskih glava koje se koriste kod pelistorskih senzora .....	31
Slika 15. Shematski prikaz n-kanalnog MOSFET-a .....	33