



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Τμήμα Μηχανικών Βιοϊατρικής

Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων για ανίχνευση αερίων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καραδήμας Ευθύμιος

Αθήνα 2022

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Καλλέργη Μαρία

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Η Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Μαρία Καλλέργη
Καθηγήτρια

Ευάγγελος Σκοτάδης
Μεταδιδακτορικός Ερευνητής

Μίνως Ματσούκας
Επίκουρος Καθηγητής

*Εκπαίδευση είναι
η βαθμιαία ανακάλυψη
της άγνοιάς μας.*

- Will Durant

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο υπογράφων, Καραδήμας Ευθύμιος του Γεωργίου με αριθμό μητρώου 48017028, φοιτητής του Τμήματος Μηχανικών Βιοϊατρικής της Σχολής Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του διπλώματός μου».

04/10/2022

Ο Δηλών



ΚΑΡΑΔΗΜΑΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μια επιστημονική μελέτη είναι αδύνατο να ολοκληρωθεί από ένα και μόνο άτομο. Χωρίς την συνδρομή και την πολύτιμη βοήθεια εμφανών και αφανών «ηρώων» δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί, όχι μόνο η παρούσα διπλωματική εργασία μα όλο το ταξίδι, το οποίο ενώ φαίνεται να τελειώνει, μοιάζει περισσότερο με αφετηρία παρά με τερματισμό.

Οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Κα. Καλλέργη Μαρία για την τόσο στοχευμένη καθοδήγηση καθώς και την πολύπλευρη συμπαράσταση και στήριξη, σε όλα τα στάδια αυτού του κύκλου. Την ευχαριστώ για την πολύτιμη συνεργασία, τις ευκαιρίες, τον σεβασμό και για όλα τα «μικρά» καθημερινά μαθήματα ζωής που μου δίδαξε αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Βαγγέλη Σκοτάδη. Η καθοδήγηση, οι συμβουλές, η υπομονή και η ανιδιοτελής βοήθεια του αποτέλεσαν συστατικά που χωρίς αυτά δεν θα μπορούσε να είχε πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία.

Ευχαριστώ όλη την ερευνητική ομάδα νανοτεχνολογίας και μικροηλεκτρονικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την ευγενική παραχώρηση του εργαστηρίου, την υποστήριξη και την βοήθεια που μου προσέφεραν απλόχερα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά φίλους και συγγενείς που στάθηκαν στο πλευρό μου με διαφορετικούς τρόπους κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Νίκο, Πάνο, Σπύρο, Θέμις, ευχαριστώ που η υποστήριξη και η συμπαράσταση σας ήταν πάντοτε παρούσες όταν τις χρειαζόμουν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και συγκεκριμένα τους γονείς μου για την ηθική, υλική και συναισθηματική συμπαράσταση και στήριξη τους. Όλον αυτόν τον καιρό με προμήθευσαν με αξίες όπως υπομονή, επιμονή, προσαρμοστικότητα αλλά και πίστη στον στόχο τον οποίο είχα θέσει. Τους ευχαριστώ θερμά για την συμβολή τους στην ενδόμυχη δημιουργία αποθεμάτων δύναμης και αντοχής που συνετέλεσαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό να μελετήσει την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες συνιστώνται ως συστατικά σε κοινά φυτοφάρμακα. Η ανίχνευση αυτή πραγματοποιήθηκε με χρήση διάταξης νανοσωματιδίων πλατίνας, και πολυμερών. Οι χημικοί αισθητήρες αερίων στοχεύουν στην ανίχνευση συγκεκριμένων μορίων ενός αερίου στόχου και πολλές φορές χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρονικές μύτες (e-noses). Η προσρόφηση και η διάχυση αερίων από τα πολυμερή και οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που διέπουν τα νανοσωματίδια, καθιστούν τις διατάξεις αυτές κατάλληλες για τα συγκεκριμένα πειράματα.

Οι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αποτελούνται από νανοσωματίδια πλατίνας, υποστρώματα πυριτίου και πολυμερή. Ως αισθητήρια υμένα χρησιμοποιήθηκαν τα, ευαίσθητα στα αέρια, πολυμερή Pema, Rhema, Ribma, Pbma. Οι μετρήσεις αποσκοπούσαν στην ανίχνευση του αερίου φυτοφαρμάκου σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας. Η υπό ανίχνευση ουσία καθώς και η αναφορά, βρίσκονταν σε υδατική μορφή από την οποία παραλαμβάνονται οι ατμοί μέσω αερίου αζώτου. Τα πιο σημαντικά στοιχεία της διάταξης ήταν οι ελεγκτές ροής αζώτου, η αισθητήριες διατάξεις, το ηλεκτρόμετρο καθώς και τα δοχεία bubblers. Αφού συντέθηκε το φυτοφάρμακο, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιβάλλοντα θερμοκρασίας και σε τρία διαφορετικά υπόβαθρα υγρασίας για τις τέσσερις αισθητήριες διατάξεις.

Πραγματοποιήθηκε καταγραφή της αρχικής και τελικής τιμής αντίστασης για ροή φυτοφαρμάκου και υγρασίας και στην συνέχεια υπολογίστηκε ο λόγος μεταβολής αντίστασης και αρχικής αντίστασης. Παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση των διατάξεων αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση των ποσοστών σχετικής υγρασίας. Ακόμη, η απόκριση των αισθητήρων σε ατμούς φυτοφαρμάκου και υγρασίας διαφοροποιείται πιο έντονα σε υψηλότερα ποσοστά σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα στις συνθήκες θερμοκρασίας των 35 °C

Συνεπώς, η χρήση των συγκεκριμένων χημικών διατάξεων μπορεί να αποβεί χρήσιμη στην ανίχνευση φυτοφαρμάκου σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας. Ένας από τους στόχους της μελέτης ήταν να αξιολογηθεί η χρήση του αισθητήρα και να διαπιστωθεί αν είναι ικανός να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές στο πεδίο της γεωργίας. Εφόσον η διάκριση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς, η διάταξη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση συγκεκριμένων ουσιών, παρόμοιας φύσεως, η οποίες συνιστούν βιοδείκτες, λαμβάνοντας υπόψιν τους σχετικούς περιορισμούς.

Λέξεις Κλειδιά:

Νανοτεχνολογία, νανοϋλικά, αισθητήρες, χημικός αισθητήρας αερίων, νανοσωματίδια, πολυμερή, ηλεκτρονική μύτη, φυτοφάρμακα, σχετική υγρασία, ροή αζώτου, ανάλυση κυρίων συνιστωσών, βιοαισθητήρες, βιοδείκτες, εκπνεόμενα αέρια

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to examine the detection of volatile organic compounds, which are used as ingredients in common pesticides. This detection was made using an array of platinum nanoparticles and polymers. Chemical gas sensors aim to detect specific molecules of a target gas and are often referred to as electronic noses. The adsorption and diffusion of gas by polymers and conduction mechanisms of nanoparticles, has made these devices suitable for specific experiments.

The sensor consists of platinum nanoparticles, silicon substrates and polymers. The gas-sensitive polymers Pema, Phema, Pibma, Pbma were used as the sensors' film. The measurements aimed to distinguish between two gases, one of which is the reference. In this way it was possible to recognize the substance of the pesticide. The substance under detection, as well as the reference substance, were in aqueous form from which the vapors were collected through nitrogen gas. The most important elements of the setup were the mass flow controllers, the sensing devices, the electrometer and the bubblers. After the pesticide was synthesized, measurements were performed in two temperature environments and three humidity backgrounds regarding four sensing devices.

The initial and final resistance values for pesticide and moisture flow were recorded. After this, the ratio of resistance change to initial resistance was calculated. The resistance of the devices increases as the percentage of relative humidity increases. The response of sensors to pesticide vapors and moisture differs strongly at higher relative humidity of the environment and especially at the temperature of 35 °C

Therefore, the use of specific chemical devices can be useful in the detection of pesticide in a relative humidity environment. One of the goals of the study was to evaluate the performance of the sensor and determine if it can be used in applications in the field of agriculture. Once the distinction was successfully made, the device could be also used to detect specific substances, of a similar nature, which constitute biomarkers, taking into account the relevant limitations.

Key Words

Nanotechnology, Nanomaterials, Sensors, chemical Gas Sensor, Nanoparticles, Polymers, Electronic Nose, Pesticides, Relative Humidity, Nitrogen Flow, Principal Component Analysis, Biosensors, Biomarkers, Exhaled Gases

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
II. ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ	15
i. Κατηγοριοποίηση χημικών αισθητήρων	16
Κατηγοριοποίηση με βάση τον μετατροπέα	17
Κατηγοριοποίηση με βάση το δείγμα.....	18
ii. Παράμετροι χημικών αισθητήρων.....	19
Παράμετροι απόδοσης αισθητήρα	19
Παράμετροι εγκυρότητας αποτελεσμάτων.....	23
III. ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ	25
i. Συνηθέστερα υλικά κατασκευής.....	25
ii. Ενδεικτικά ανιχνευόμενα αέρια	26
Οξυγόνο (O ₂).....	26
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	27
Αμμωνία (NH ₃).....	27
Χλώριο (Cl ₂)	27
Μονοξείδιο του Αζώτου (NO)	28
Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs).....	28
iii. Τεχνολογίες αισθητήρων GCS.....	28
Χημικοί αισθητήρες αερίων.....	29
Ακουστικοί GCS.....	30
Οπτικοί GCS.....	31
Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)	32
IV. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΜΥΤΕΣ (E-NOSE).....	34
i. Αρχές λειτουργίας e-nose	34

ii.	Θεωρητικό υπόβαθρο πολυμερών	36
	Σύνθεση πολυμερών.....	36
	Γενικές ιδιότητες πολυμερών	37
	Προσρόφηση αερίων από πολυμερή	39
	Διάχυση αερίων από πολυμερή	40
	Πολυμερή στον αισθητήρα GCS.....	40
iii.	Θεωρητικό υπόβαθρο νανοσωματιδίων.....	41
	Μετάβαση στην νανοκλίμακα	42
	Φαινόμενα σήραγγας και φόρτισης.....	43
	Νανοσωματίδια στον αισθητήρα GCS.....	44
V.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	45
i.	Λεπτομέρειες κατασκευής και τεχνικά χαρακτηριστικά.....	45
	Κατασκευαστική μεθοδολογία.....	46
	Διάκενο ηλεκτροδίων.....	47
ii.	Πειραματική διάταξη	48
iii.	Ουσία προς ανίχνευση.....	54
	Σύνθεση φυτοφαρμάκου Nimrod.....	55
iv.	Πειραματική μεθοδολογία	55
VI.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	60
i.	Δυναμική απόκριση αισθητήρων	60
ii.	Καταγραφή των μετρήσεων.....	64
iii.	Μέση απόκριση αισθητήρων.....	67
VII.	ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
i.	Γενικές διαπιστώσεις	72
ii.	Ανίχνευση φυτοφαρμάκου στους 25 °C	73
iii.	Ανίχνευση φυτοφαρμάκου στους 35 °C	74

iv.	Ανάλυση κυρίων συνιστωσών PCA.....	74
	Πλεονεκτήματα PCA.....	75
	Εφαρμογή PCA.....	75
VIII.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ	81
i.	Βιοαισθητήρες.....	81
ii.	Βιοαισθητήρες αναπνοής.....	82
iii.	Εκπνεόμενα αέρια.....	82
iv.	Πλεονεκτήματα και περιορισμοί.....	84
IX.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας αισθητήρας ορίζεται ως μια συσκευή που λαμβάνει και αποκρίνεται σε σήματα. Αυτό το σήμα μπορεί να είναι ένα είδος ενέργειας, όπως θερμότητα, φως, κίνηση ή χημική αντίδραση. Η λειτουργία του αισθητήρα είναι να εντοπίσει ένα ή περισσότερα από αυτά τα σήματα και να τα μετατρέψει σε αναλογικά ή ψηφιακά σήματα εισόδου. Το ανθρώπινο σώμα περιλαμβάνει ποικίλες μορφές αισθητήρων οι οποίοι λειτουργούν αντίστοιχα με αισθητήριες διατάξεις που κατασκευάζονται σε ένα εργαστήριο. Πιο συγκεκριμένα, στο ανθρώπινο σώμα, τα αισθητήρια όργανα αντιλαμβάνονται μεταβολές του περιβάλλοντος και τις μετατρέπουν σε ηλεκτρικά επεξεργάσιμα σήματα στο περιφερικό και κεντρικό νευρικό σύστημα.

Οι διατάξεις συχνά περιλαμβάνουν μετατροπείς, οι οποίοι μετατρέπουν μια μορφή ενέργειας σε μια άλλη. Οι αισθητήρες ανιχνεύουν την παρουσία των ενεργειών αυτών, λαμβάνοντας τα σήματα από τους μετατροπείς και στη συνέχεια ανταποκρίνονται σε αυτά τα σήμα μετατρέποντάς τα σε μιας μορφής έξοδο που περιέχει χρήσιμη και εύκολα ανιχνεύσιμη πληροφορία. (Fraden, 2010) (Jaaniso & Tan, 2013)

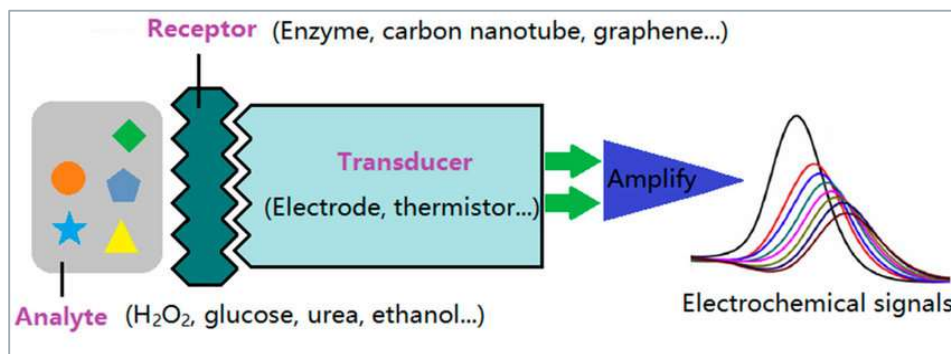
Η ανάπτυξη των αισθητήρων ξεκινά στα μέσα του 15^{ου} αιώνα όπου ο Λεονάρντο Ντα Βίντσι ξεκίνησε να κατασκευάζει διατάξεις μετρήσεων υγρασίας και ταχύτητας του ανέμου. Κατά την διάρκεια της εποχής της αναγέννησης δημιουργήθηκαν τα πρώτα τηλεσκόπια και μικροσκόπια και ο Ιταλός μαθητής του Γαλιλαίου Evangelista Torricelli αναπτύσσει το πρώτο βαρόμετρο. Το βαρόμετρο αποτέλεσε όργανο μέτρησης της ατμοσφαιρικής πίεσης. Το συγκεκριμένο όργανο αποτελεί την πρώτη αισθητήρια διάταξη που δεν αύξησε ή ποσοτικοποίησε απλώς μια βασική ανθρώπινη αίσθηση, όπως η όραση ή η αφή, αλλά ανέπτυξε μια εντελώς νέα τεχνολογία. Η ανακάλυψη της ηλεκτρικής ενέργειας, τον 19ο αιώνα, σηματοδοτεί μια καμπή στην ιστορία των αισθητήρων για διάφορους λόγους. Ο βασικότερος είναι ότι ηλεκτρισμός είναι η βάση του τηλεγράφου, του πρώτου μέσου στιγμιαίας επικοινωνίας. Ένας άλλος λόγος είναι ότι η ηλεκτρική ενέργεια επέτρεψε στους αισθητήρες να αυτοματοποιούνται. Οι περισσότεροι αισθητήρες σήμερα λειτουργούν μέσω της της μετατροπής μιας φυσικής ποσότητας όπως ο ήχος ή η θερμοκρασία σε ηλεκτρικό ρεύμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ιατρικά όργανα που εφευρέθηκαν τον 19ο αιώνα έδωσαν στους γιατρούς τη δυνατότητα να παρακολουθούν τον σφυγμό, τον αναπνευστικό ρυθμό, τη θερμοκρασία και την αρτηριακή πίεση του ασθενούς. Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας τον τελευταίο αιώνα έχει μετατρέψει τους αισθητήρες σε

διατάξεις απολύτως απαραίτητες στην ζωή των σύγχρονων ανθρώπων. Με λίγα λόγια, οι αισθητήρες μας δίνουν τη δυνατότητα να διερευνήσουμε αυτό που απλά δεν μπορούμε να δούμε, να ακούσουμε ή να αγγίξουμε. (Dincer, et al., 2019) (Bennett, 1993) (Banica, 2012)

Υπάρχουν πολλών ειδών αισθητήρες, οι βασικές κατηγορίες είναι οι θερμικοί, οι μηχανικοί, οι ηλεκτρικοί, οι χημικοί και οι βιοαισθητήρες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά αναλύεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο των χημικών αισθητήρων το οποίο περιλαμβάνει ανάλυση της κατηγοριοποίησης καθώς και των βασικών τους παραμέτρων. Στην συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των χημικών αισθητήρων αερίων και συγκεκριμένα παρατίθενται τα συχνότερα ανιχνευόμενα αέρια και τα υλικά κατασκευής των διατάξεων αυτών. Επιπροσθέτως ακολουθεί σύντομη περιγραφή της τεχνολογίας των αισθητήρων ηλεκτρονικής μύτης καθώς και ανάλυση θεωρητικού υποβάθρου πολυμερών και νανοσωματιδίων. Στο πειραματικό μέρος χρησιμοποιείται ένας χημικός αισθητήρας νανοσωματιδίων πλατίνας με πολυμερή για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων σε κοινά φυτοφάρμακα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιβάλλοντα θερμοκρασίας και σε τρία διαφορετικά υπόβαθρα υγρασίας. Τα γραφήματα της μέσης και της δυναμικής απόκρισης των αισθητήρων καθώς και η χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης και εφαρμογής της μεθόδου ανάλυσης κυρίων συνιστωσών, μας οδηγούν σε άμεσα και ακριβή συμπεράσματα για την επιτυχία της μεθόδου. Σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν είναι να διαπιστωθεί κατά πόσο οι αισθητήρες νανοσωματιδίων - πολυμερών αποτελούν αξιόπιστη λύση στην ανίχνευση αερίων. Η διάκριση μεταξύ αερίου φυτοφαρμάκου και υγρασίας μπορεί να αποτελέσει σημείο αναφοράς στην επιστήμη της γεωργίας καθώς και να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος ελέγχου ποιότητας τροφών για την ύπαρξη ουσιών, βλαβερών για τους ανθρώπινους οργανισμούς. Επιπροσθέτως οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να αποτελέσουν την βάση για την ανάπτυξη αντίστοιχων διατάξεων τον χώρο της βιοϊατρικής και συγκεκριμένα στην ανίχνευση βιοδεικτών στην ανθρώπινη αναπνοή.

II. ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Ένας χημικός αισθητήρας συχνά αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης μετρητικής διάταξης η οποία έχει ως στόχο να αναλύσει ποιοτικά και ποσοτικά, συγκεκριμένα δεδομένα. Ο χημικός αισθητήρας που μπορεί να περιλαμβάνει, είναι ικανός να ανιχνεύσει μια πληροφορία χημικής μορφής, η οποία προκύπτει από μεταβολές στην συγκέντρωση ή την ενεργότητα ουσιών στην υγρή ή την αέρια φάση τους. Αφού η ανίχνευση πραγματοποιηθεί με επιτυχία ο αισθητήρας πρέπει να βρίσκεται σε θέση να μετατρέπει την μεταβολή συγκεντρώσεως σε χρήσιμο ηλεκτρικό σήμα, όπως για παράδειγμα αντίσταση, τάση ή ρεύμα. Οι περισσότεροι χημικοί αισθητήρες περιλαμβάνουν δύο βασικά στοιχεία στην οργανολογία τους, ένα τμήμα υποδοχέα (receptor) και ένα τμήμα μετατροπέα (transducer). Στην [Εικόνα 1](#) διαφαίνεται ενδεικτικό σχήμα που περιλαμβάνει τα στοιχεία ενός ηλεκτροχημικού αισθητήρα τα οποία θα αναλυθούν περιγραφικά παρακάτω. (Chen, et al., 2019) Ορισμένοι χημικοί αισθητήρες πολλές φορές περιέχουν και μια μεμβράνη η οποία διαχωρίζει τον υποδοχέα από τον μετατροπέα (Toshiyuki & Dai, 2006). Ο υποδοχέας έχει την ικανότητα να μετατρέπει την χημική μεταβολή σε μορφή ενέργειας η οποία στην συνέχεια, θα υποστεί αναγωγή της φύσεως της σε ένα φυσικό μέγεθος και θα μετρηθεί από τον μετατροπέα. Ο μετατροπέας είναι το μέσο το οποίο μετατρέπει την ενέργεια που χαρακτηρίζει την χημική πληροφορία σε αναλυτικό ηλεκτρικό σήμα. Ένας ιδανικός χημικός αισθητήρας θα βασιζόταν σε σταθερή και ταχύτατη αλληλεπίδραση με το μετρούμενο στοιχείο καθώς η μέτρηση θα έπρεπε να παρουσιάζει επιλεκτικότητα και επαναληψιμότητα. (Mondal & Pan, 2014)



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροχημικού αισθητήρα με τα στοιχεία του. (Chen, et al., 2019)

Οι αισθητήρες είναι συνήθως σχεδιασμένοι για να λειτουργούν κάτω από ορθά και συγκεκριμένα καθορισμένες συνθήκες και για συγκεκριμένες ανιχνευόμενες ουσίες με γνωστή απόκριση και συμπεριφορά. Ωστόσο δεν αποτελεί πάντα συνθήκη ότι ένας αισθητήρας ανταποκρίνεται με τον αναμενόμενο τρόπο όταν θα έρθει σε επαφή με ένα δείγμα. Σε πολλές περιπτώσεις, μπορεί κάποιος να επιτύχει προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες μετρήσεων και αρά να εξασφαλίσει το ότι το σήμα θα είναι ανεξάρτητο από άλλες παραμέτρους. Σε μια τέτοια περίπτωση δεν απαιτείται χρονοβόρα διαδικασία βαθμονομήσεων και επεξεργασίας των μετρήσεων από εξειδικευμένα λογισμικά. Σε διαφορετικές περιπτώσεις, όπου οι παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις δεν μπορούν να προβλεφθούν, κρίνεται επιτακτική ανάγκη η ανάλυση παραμέτρων με χρήση λογισμικού και η επεξεργασία σήματος. Τέτοια συστήματα αποτελούν οι συστοιχίες αισθητήρων. (Hulanicki, et al., 1991) (Wang, 2016)

i. Κατηγοριοποίηση χημικών αισθητήρων

Η φύση και η λειτουργία του μετατροπέα ενός αισθητήρα είναι αυτή που θα καθορίσει το είδος του. Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, οι χημικοί αισθητήρες μπορεί να αποτελούνται από χημικό μετατροπέα ο οποίος είναι ικανός να ανιχνεύσει μια χημική μεταβολή που λαμβάνει χώρα στο υπό μέτρηση δείγμα. (Gründler, 2007) Αν ο μετατροπέας αναγνώριζε μια μεταβολή θερμοκρασίας ή απορρόφησης τότε θα επρόκειτο για έναν φυσικό αισθητήρα. Αν σε αντίθετη περίπτωση, ανίχνευε σήμα το οποίο προέρχονταν από κάποια βιολογική ή βιοχημική διαδικασία, για παράδειγμα μέτρηση μικροβιολογικών παραγόντων, τότε θα μπορούσαμε να πούμε ότι αυτοί οι αισθητήρες ανήκουν στους βιοαισθητήρες, μια υποομάδα χημικών αισθητήρων. Αξίζει να τονιστεί ότι οι βιοαισθητήρες λειτουργούν με διαφορετικό τρόπο σε σχέση με τους κοινούς χημικούς αισθητήρες. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι πολλές φορές η ανίχνευση του δείγματος γίνεται με τη χρήση βιολογικών παραγόντων. Με αυτό τον τρόπο η βιολογική αναγνώριση συνδέεται άμεσα με την χημική μετατροπή του σήματος και καθιστά τους βιοαισθητήρες να προσφέρουν άριστη επιλεκτικότητα και επιπροσθέτως μεγάλη ευαισθησία. (Collings & Caruso, 1997)

Κατηγοριοποίηση με βάση τον μετατροπέα

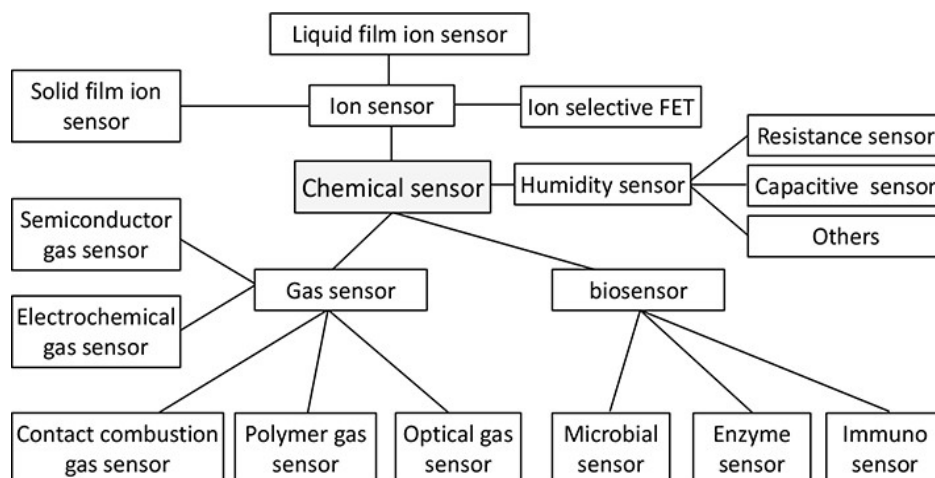
Οι (Hulanicki, et al., 1991) κατηγοριοποίησαν τους χημικούς αισθητήρες, με βάση την αρχή λειτουργίας του μετατροπέα, σε διάφορες κατηγορίες οι οποίες αναλύονται περιληπτικά παρακάτω:

1. Οπτοχημικοί αισθητήρες. Μετατρέπουν μεταβολές οι οποίες οφείλονται σε οπτικά φαινόμενα τα οποία είναι συνέπεια της χημικής αλληλεπίδρασης του υποδοχέα και του δείγματος. Σε αυτή την κατηγορία υπάρχουν υποκατηγορίες που διαχωρίζονται με βάση της οπτικές ιδιότητες του αισθητήρα.
 - Οπτικοί χημικοί αισθητήρες απορρόφησης, η απορρόφηση μετράται σε διαφανές μέσο, που προκαλείται από την χημική απορροφητικότητα της ίδιας της αναλυόμενης ουσίας ή από αντίδραση με κάποιον κατάλληλο δείκτη.
 - Οπτικοί χημικοί φωταύγειας, με βάση τη μέτρηση της έντασης του φωτός που εκπέμπεται από μια χημική αντίδραση στο υπόστρωμα του υποδοχέα
 - Οπτικοί χημικοί διάθλασης, ο δείκτης διάθλασης μετράται ως αποτέλεσμα αλλαγής στη χημική σύνθεση του διαλύματος
2. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες. Αυτή η κατηγορία αισθητήρων μπορεί να ανιχνεύσει την επίδραση της ηλεκτροχημικής αλληλεπίδρασης αναλυτή και ηλεκτροδίου και να την μετατρέπει σε μετρήσιμο σήμα. Όπως είδαμε και στην [Εικόνα 1](#) ένας ηλεκτροχημικός αισθητήρας αποτελείται από έναν υποδοχέα (ένζυμο, υπόστρωμα πυριτίου ή γραφενίου κ.α.), ένα ηλεκτρόδιο που συνιστά τον μετατροπέα και τον αναλύτη, δηλαδή το δείγμα. Στον αισθητήρα [της εικόνας](#), αρχικά εφαρμόζεται μια συγκεκριμένη εξωτερική τάση στο ηλεκτρόδιο. Στην συνέχεια ένα υλικό με συγκεκριμένη ηλεκτροχημική δραστηριότητα αντιδρά οξειδοαναγωγικά γύρω από το ηλεκτρόδιο και δημιουργεί μεταφορά φορτίου και σχηματισμό ρεύματος. Το ρεύμα θα μεταδοθεί μέσω της αγωγιμότητας από το ηλεκτρόδιο στο σύστημα ανάλυσης σήματος για ενίσχυση. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες κατηγορίες ηλεκτροχημικών αισθητήρων.
 - Βολταμετρικοί – αμπερομετρικοί. Η τάση μπορεί να είναι είτε συνεχής είτε εναλλασσόμενη. Αυτού του τύπου οι αισθητήρες μπορεί να περιλαμβάνουν χημικά αδρανή ή ενεργά ηλεκτρόδια

- Ποντεσιομετρικοί όπου μετράται το δυναμικό μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και ενός άλλου ηλεκτροδίου αναφοράς
3. Χημικοί αισθητήρες μάζας (βαρυμετρικοί), οι οποίοι μετατρέπουν την αλλαγή μάζας ενός στοιχείου σε μεταβολή ιδιοτήτων του υποστρώματος. Εδώ συναντάμε τις ακόλουθες λειτουργικές περιπτώσεις,
 - πιεζοηλεκτρικές συσκευές που χρησιμοποιούνται κυρίως σε αέρια φάση, αλλά και σε διαλύματα. Βασίζονται στη μέτρηση της αλλαγής συχνότητας του κρυστάλλου PZT η οποία προκαλείται από την προσρόφηση μιας μάζας του δείγματος στον ταλαντωτή.
 - ακουστικών κυμάτων, αυτού του είδους οι αισθητήρες μετρούν την ταχύτητα διάδοσης ενός παραγόμενου ακουστικού κύματος που επηρεάζεται από την μεταβολή μιας καθορισμένης μάζας της αναλυόμενης ουσίας.
 4. Μαγνητικοί χημικοί αισθητήρες οι οποίοι βασίζονται στην μεταβολή των παραμαγνητικών ιδιοτήτων των αέριων που συνιστούν το δείγμα.
 5. Θερμομετρικοί αισθητήρες οι οποίοι βασίζονται στη μέτρηση των επιδράσεων θερμότητας μιας συγκεκριμένης χημικής αντίδρασης στο υπό εξέταση δείγμα. (Hulanicki, et al., 1991)

Κατηγοριοποίηση με βάση το δείγμα

Ένας άλλος τρόπος κατηγοριοποίησης των χημικών αισθητήρων είναι βασισμένος στην φύση του υποεξεταζόμενου δείγματος. Οι χημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν ως αισθητήρες ανίχνευσης αερίων για ανάλυση και παρακολούθηση δειγμάτων που βρίσκονται στην αέρια φάση, αισθητήρες ιόντων (χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο αισθητήρας pH), ή σε αισθητήρες που το δείγμα αποτελεί βιολογικό παράγοντα οι οποίοι καλούνται βιοαισθητήρες. Στην [Εικόνα 2](#) διαφαίνονται οι διάφορες κατηγορίες χημικών αισθητήρων με βάση την κατηγοριοποίηση φύσης του δείγματος. (Wang, 2016)



Εικόνα 2., Διάγραμμα κατηγοριοποίησης χημικών αισθητήρων με βάση το δείγμα. (Wang, 2016)

ii. Παράμετροι χημικών αισθητήρων

Όπως αναλύσαμε παραπάνω, μια διάταξη χημικών αισθητήρων μπορεί να υπάγεται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα στοιχεία που χαρακτηρίζουν την διάταξη αυτή. Για τον σχεδιασμό ενός αισθητήρα, ανεξάρτητα από την κατηγορία στην οποία υπάγεται, πρέπει να ληφθούν υπόψη γενικές παράμετροι οι οποίες περιγράφονται στον [Πίνακα 1.](#) (Fraden, 2010) Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι εκτός από τις παραμέτρους που αναφέρονται στον

Πίνακας 1. Παράμετροι που λαμβάνονται υπόψιν στον σχεδιασμό ενός αισθητήρα

Υψηλός ρυθμός απόκρισης
Αυξημένη αξιοπιστία
Μετάδοση σήματος σε απόσταση
Αυξημένη ευαισθησία
Χαμηλή κατανάλωση σε ισχύ

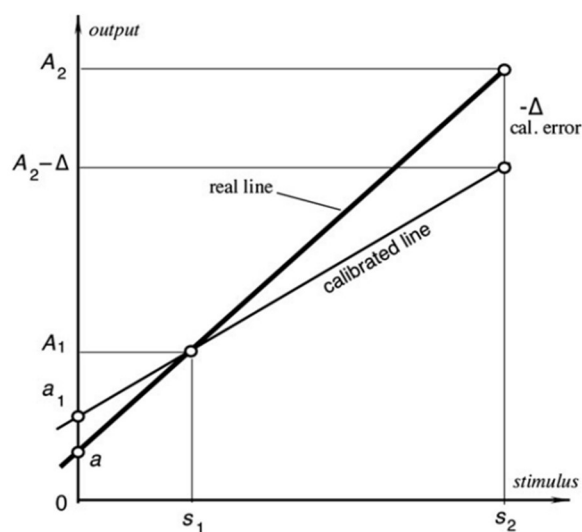
σχεδιασμό, και αποτελούν γενικά απαραίτητα στοιχεία, υπάρχουν και παράμετροι που συχνά χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν την απόδοση ενός χημικού αισθητήρα. Επίσης υπάρχουν παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να εξεταστεί η εγκυρότητα και η ορθότητα των μετρούμενων αποτελεσμάτων μιας χημικής διάταξης. (Gründler, 2007)(Herderich & Schreier, 1999)

Παράμετροι απόδοσης αισθητήρα

Οι παράμετροι οι οποίες δίνουν πληροφορίες για την απόδοση της λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα, κρίνονται ύψιστης σημασίας για την τελική εφαρμογή. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παράμετροι απόδοσης χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με την απόκριση του

αισθητήρα, τις στατικές (μόνιμες) και τις δυναμικές ή μεταβατικές μεταβολές. (Fraden, 2010) (Gründler, 2007) Παρακάτω θα αναλύσουμε τις πιο σημαντικές.

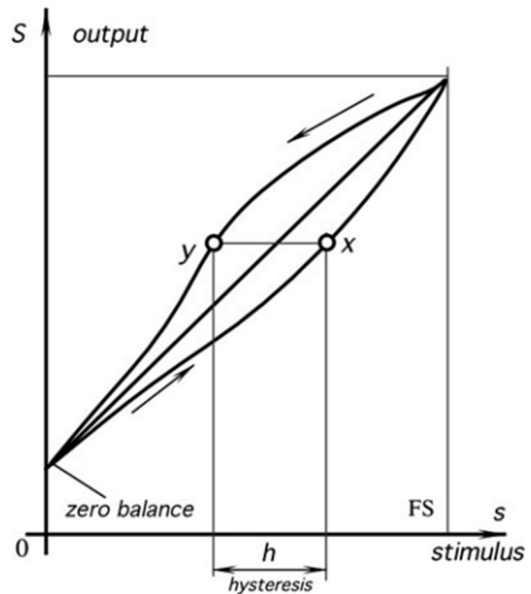
1. **Ευαισθησία (Sensitivity):** εκφράζει την μεταβολή μετρούμενου σήματος ανά μονάδα συγκέντρωσης του αναλύτη. Πιο απλά θα μπορούσαμε να εκφράσουμε την ευαισθησία ως την σχέση μεταξύ των μεταβολών της εξόδου για τις αντίστοιχες μεταβολές της εισόδου. Αξίζει να υπογραμμιστεί ότι η ευαισθησία, για να περιέχει αναγνωστική πληροφορία, είναι απαραίτητο να υπολογίζεται για συγκεκριμένες σταθερές ή σταθερά μεταβαλλόμενες συνθήκες. Η ευαισθησία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης ([Εικόνα 3](#)) ενός αισθητήρα στο γραμμικό του εύρος. Αξίζει να αναφερθεί η άρρηκτη σύνδεση της ευαισθησίας με την ακρίβεια. Όπου η αύξηση της πρώτης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δεύτερης. (Gründler, 2007) (Kellner, et al., 1998)
2. **Βαθμονόμηση (Calibration):** Αν η απαιτούμενη ακρίβεια κάποιας διαδικασίας μετρήσεων δεν επιτυγχάνεται, είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του συστήματος μέτρησης. Ουσιαστικά η βαθμονόμηση αποτελεί την διεργασία της συγκεκριμενοποίησης της συνάρτησης μεταφοράς ενός χημικού αισθητήρα. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται με είσοδο γνωστών τιμών οι οποίες αποτελούν τις τιμές αναφοράς. Ο σκοπός της βαθμονόμησης είναι να βρεθούν οι άγνωστοι συντελεστές (παράμετροι) της ανεστραμμένης συνάρτησης μεταφοράς. Με αυτόν τον τρόπο, η πλήρως καθορισμένη συνάρτηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μέτρησης για τον υπολογισμό οποιουδήποτε ερεθίσματος στο επιθυμητό εύρος, δηλαδή, όχι μόνο στα σημεία που χρησιμοποιούνται κατά τη βαθμονόμηση αλλά οπουδήποτε ενδιάμεσα. (Fraden, 2010) (Eggins, 1997). Αν η βαθμονόμηση δεν πραγματοποιηθεί για κάθε ένα σημείο της συνάρτησης μεταφοράς τότε παρουσιάζονται τα σφάλματα βαθμονόμησης ([Εικόνα 3](#)).



Εικόνα 3., Καμπύλη και σφάλμα βαθμονόμησης (Fraden, 2010)

3. **Κατώτατο όριο ανίχνευση (Detection Limit):** Η χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης αναλύτη η οποία μπορεί να ανιχνευθεί από χημικό αισθητήρα υπο συγκεκριμένες συνθήκες. Ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης πραγματοποιείται υπολογίζοντας την τιμή της συγκεντρώσεως που αντιστοιχεί σε σήμα τρεις φορές μεγαλύτερο από τον θόρυβο. (Fraden, 2010) (Gründler, 2007)
4. **Δυναμικό εύρος (Dynamic Range):** Το εύρος συγκεντρώσεων το οποίο βρίσκεται μεταξύ του κάτω και του άνω ορίου ανίχνευσης. (Gründler, 2007)
5. **Γραμμικότητα (linearity):** η σχετική απόκλιση ενός πειραματικά προσδιορισμένου γραφήματος βαθμονόμησης (έξοδος προς είσοδος αισθητήρα) από μια ιδανική ευθεία γραμμή. Συνήθως οι τιμές για τη γραμμικότητα καθορίζονται για ένα συγκεκριμένο εύρος συγκέντρωσης. (Kellner, et al., 1998) (Fraden, 2010) (Gründler, 2007)
6. **Επιλεκτικότητα (Selectivity):** Η ικανότητα ενός αισθητήρα να ανιχνεύει μια ομάδα αναλυτών σε ένα περιβάλλον όπου συνιστώνται και άλλες ουσίες σε καθορισμένες συγκεντρώσεις. Υπάρχουν ποσοτικές εκφράσεις επιλεκτικότητας για διαφορετικούς τύπους αισθητήρων. Αξίζει να αναφερθεί το παράδειγμα των ποτενσιομετρικών αισθητήρων οι οποίοι έχουν την ικανότητα να παρουσιάζουν αυξημένη επιλεκτικότητα. Η επιλεκτικότητα αυτή εκφράζεται ως ο συντελεστής επιλεκτικότητας ενός αισθητήρα. (Fraden, 2010) (Gründler, 2007)
7. **Χρόνος απόκρισης (Response Time):** ο χρόνος για να ανταποκριθεί ένας αισθητήρας από μηδενική τιμή συγκέντρωσης σε μια βαθμιδωτή αλλαγή της. Συνήθως ο χρόνος απόκρισης μετράται μέχρι το σημείο κατά το οποίο η απόκριση φθάσει το 90% της τελικής τιμής. Η μονάδες μέτρησης αυτού του μεγέθους μπορούν να εκφραστούν σε δευτερόλεπτα ή κλάσματα του δευτερολέπτου ή όπως είδαμε και ως ποσοστό επί της τελικής τιμής. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χρόνος που έχει παρέλθει έως ότου επιτευχθεί το 63% της τελικής τιμής ονομάζεται σταθερά χρόνου. (Gründler, 2007) (Fraden, 2010)

8. **Υστέρηση (Hysteresis):** η μέγιστη διαφορά στην έξοδο όταν η τιμή προσεγγίζεται είτε σε αυξανόμενη είτε σε φθίνουσα περιοχή συγκέντρωσης αναλυόμενης ουσίας. Στην [Εικόνα 4](#) μπορεί να παρατηρήσει κανείς την επίδραση της υστέρησης σε έναν αισθητήρα. Στο γράφημα παρατηρούμε ότι η είσοδος αυξάνεται με σταθερό βήμα. Όταν φτάσει μια μέγιστο σημείο, ελαττώνεται με το ίδιο σταθερό βήμα μέχρι να φτάσει πάλι σε μηδενική τιμή. Το γράφημα παρουσιάζει αυτή τη διαφορά της εξόδου του αισθητήρα, όταν η συγκέντρωση αυξομειώνεται. Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι δεν παρουσιάζεται υστέρηση σε όλους τους αισθητήρες. Η υστέρηση μπορεί να προκληθεί από ποικίλους παράγοντες, κάποιιοι από αυτούς μπορεί να είναι η τριβή ή η μηχανική τάση σε κοχλίες και γρανάζια. (Fraden, 2010) (Gründler, 2007) (Eggins, 1997)



Εικόνα 4., Τυπικός βρόγχος υστέρησης ενός χημικού αισθητήρα (Fraden, 2010)

9. **Ολίσθηση (drift):** είναι μια βραδεία μεταβολή του σήματος εξόδου παρόλο που το φυσικό μέγεθος που μετράται παραμένει σταθερό. Μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα, στη θερμοκρασία λειτουργίας, στην υγρασία κλπ.

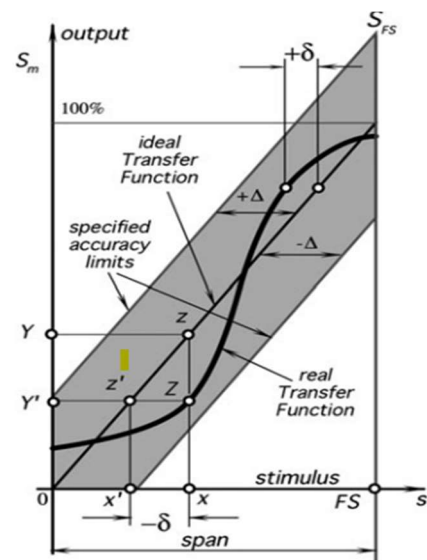
Είναι επιτακτική ανάγκη να ορίσουμε την έννοια της μακροχρόνιας ολίσθησης (long term drift) η οποία ορίζεται ως η μεταβολή των χαρακτηριστικών του αισθητήρα με την πάροδο μιας μακράς χρονικής διάρκειας και μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες, όπως η διάβρωση τμημάτων του αισθητήρα, η ρύπανση του αισθητήρα, η γήρανση των υλικών κατασκευής κ.α. (Fraden, 2010) (Gründler, 2007)

10. **Σταθερότητα (Stability):** η ικανότητα του αισθητήρα να διατηρεί σταθερή την απόδοσή του για ορισμένο χρονικό διάστημα. Ως μέτρο σταθερότητας, χρησιμοποιούνται τιμές ολίσθησης (drift) π.χ. η διακύμανση του σήματος για μηδενική συγκέντρωση. (Gründler, 2007)

Παράμετροι εγκυρότητας αποτελεσμάτων

Εκτός από τις παραμέτρους λειτουργίας και απόδοσης αισθητήρων, οι οποίες συνήθως είτε είναι γνωστές από πριν είτε διαπιστώνονται κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, υπάρχουν και παράμετροι που περιγράφουν το κατά πόσο ένας αισθητήρας κρίνεται αποδοτικός. Αποτιμώνται στο τέλος των μετρήσεων. Στην συνέχεια θα αναλυθούν οι συνηθέστερες παράμετροι οι οποίες συνήθως εξετάζονται με στόχο να πραγματοποιηθεί άμεσος χαρακτηρισμός της ορθότητας και της εγκυρότητας των αναλυτικών αποτελεσμάτων των μετρήσεων της διάταξης. (Gründler, 2007)

1. **Ακρίβεια (Accuracy):** η απόκλιση των μετρούμενων τιμών ενός χημικού αισθητήρα από την τιμή που πραγματικά λαμβάνει ένα εξωτερικό ερέθισμα μπορεί να μετρηθεί και έτσι να υπολογιστεί πόσο ακριβής ή ανακριβής είναι μια διάταξη. Στην [Εικόνα 5](#) διαφαίνεται η καμπύλη μιας ιδανικής συνάρτησης μεταφοράς. Ωστόσο, γίνεται αντιληπτό ότι μια πραγματική συνάρτηση μεταφοράς μπορεί να μην παρουσιάζει ούτε γραμμικότητα αλλά ούτε και μονοτονία. Το μέγεθος της ανακρίβειας εκφράζεται συνήθως ως η απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης, ενώ άλλες φορές μπορεί να το συναντήσει κανείς εκφρασμένο ως ποσοστό της κλίμακας εισόδου ή εξόδου. (Poojaa, et al., 2021) (Eggins, 1997) (Gründler, 2007)



Εικόνα 5., Συνάρτηση μεταφοράς και όρια ακρίβειας (Fraden, 2010)

2. **Σφάλμα (Error):** Περιγράφεται ως η διαφορά μεταξύ της θεωρητικής (πραγματικής) τιμής μιας ουσίας – αναλύτη και της τιμής που μετράται από τα όργανα μέτρησης. Το σφάλμα εκφράζεται συνήθως ως ποσοστό και όπως περιγράψαμε παραπάνω αποτελεί ένδειξη της ακρίβειας του μετρούμενου συστήματος.

3. **Επαναληψιμότητα (Precision):** ορίζεται ως ο βαθμός στον οποίο η απόκριση ενός αισθητήρα παρουσιάζει τα ίδια αποτελέσματα, όταν εισαγόνται οι ίδιες τιμές εισόδου. Η έννοια της επαναληψιμότητας πολλές φορές έχει ταυτόσημη σημασία με την έννοια της ακρίβειας. Υψηλή τιμή επαναληψιμότητας συναντάμε σε έναν αισθητήρα όταν δίνει,

πολλές φορές, παρόμοιες τιμές εξόδου για τιμές εισόδου. Ωστόσο όταν η έξοδος δεν είναι ακριβής τότε το σφάλμα δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο. (Gründler, 2007) (Fraden, 2010)

III. ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

Οι χημικοί αισθητήρες αερίων, gas chemical sensors (GCS) αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες χημικών αισθητήρων καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές, με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με το είδος στο οποίο ανήκουν. Το είδος αυτό καθορίζεται συνήθως από την αρχή λειτουργίας του χημικού αισθητήρα. Όπως είδαμε και στην [Εικόνα 2](#) οι αισθητήρες GCS μπορούν εν δυνάμει να περιλαμβάνουν ευρύτερες κατηγορίες αισθητήρων όπως χημικοί, ημιαγωγών, οπτικοί, πολυμερικοί ακόμη και αισθητήρες αερίων καύσης (Wang, 2016) (Yaqoob & Younis, 2021).

i. Συνηθέστερα υλικά κατασκευής

Οι αισθητήρες GCS πρέπει να είναι ικανοί να επιτελούν εξειδικευμένες λειτουργίες καθώς και να χαρακτηρίζονται από ταχύτητα, ακρίβεια, ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Για τον παραπάνω λόγο πολλά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς όπως υλικά με βάση τον άνθρακα (carbon materials) π.χ. γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα, οξειδία διαφόρων μετάλλων, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου, πυριτίου ή τιτανίου αλλά και διάφορα ευγενή μέταλλα με χαρακτηριστικά τον χρυσό, την πλατίνα ή το παλλάδιο. Τα υλικά με βάση τον άνθρακα, παρουσιάζουν υψηλό εμβαδόν επιφανείας και συνεπώς, έχουν την ικανότητα να ανιχνεύουν μόρια όταν αυτά βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια οι αισθητήρες αυτού του είδους είναι λιγότερο επιλεκτικοί από άλλους καθώς παρουσιάζουν πολύ υψηλή ενέργεια δέσμευσης με μόρια του αερίου στόχου. Οι αισθητήρες GCS που είναι κατασκευασμένοι από οξειδία μετάλλων αποτελούν αξιόπιστη λύση όσον αφορά την ανίχνευση ενός ευρύτερου φάσματος αέριων στόχων, σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, με ταχύτατο ρυθμό. Ένα μειονέκτημα τους σε σύγκριση με τα υλικά άνθρακα είναι ότι συνήθως απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας λόγω της ανάγκης πιο ευνοϊκών συνθηκών προσρόφησης οξυγόνου στις επιφάνειες ανίχνευσης. Στην συνέχεια, λαμβάνει χώρα μια σύντομη ανάλυση των πολυμερών και η χρήση τους στους αισθητήρες. Τα πολυμερή λειτουργούν με βάση την αρχή ότι αλλαγή σε μια ιδιότητα του υλικού, που προκύπτει από την αλληλεπίδραση με ένα αέριο, οδηγεί σε αλλαγή της αντίστασης του αισθητήρα. Οι μηχανισμοί που οδηγούν σε αυτές τις αλλαγές αντίστασης είναι διαφορετικοί για κάθε τύπο υλικού. Ωστόσο, η δομή και η διάταξη των αισθητήρων αγωγιμότητας που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας αυτά τα υλικά είναι

ουσιαστικά η ίδια. (Yaqoob & Younis, 2021) (Rahaman , et al., 2020) (Haocheng, et al., 2019) (Arshak, et al., 2004)

ii. Ενδεικτικά ανιχνευόμενα αέρια

Ένας χημικός αισθητήρας, εκ κατασκευής, στοχεύει στην ανίχνευση συγκεκριμένων μορίων ενός αερίου στόχου. Η ανίχνευση αυτή μπορεί να χρειαστεί να πραγματοποιηθεί για πολλούς λόγους. Για παράδειγμα, η γνώση της ύπαρξης ενός αερίου μπορεί να αποτελέσει το κλειδί για την διασφάλιση της λειτουργικότητας ολόκληρων βιομηχανικών μονάδων, λ.χ. ύπαρξη βλαβερών αερίων σε χώρους γραμμών παραγωγής. Επιπροσθέτως η ανίχνευση ενός αερίου μπορεί να χρειαστεί να συμβεί σε μικρότερη κλίμακα, σε ένα θερμοκήπιο, όσον αφορά βλαβερά φυτοφάρμακα για τους παραγωγούς, ή ακόμα και ανίχνευση φυτοφαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά έτοιμα προς κατανάλωση. Είναι σημαντικό να τονιστεί επίσης η χρήση τέτοιων αισθητήρων στην ιατρική, ως βιοαισθητήρων. Η συνηθέστερη εφαρμογή στον χώρο αυτό συνιστά την ανίχνευση βιοδεικτών στην αναπνοή ενός ατόμου με σκοπό να ανιχνευθεί αν και εφόσον πάσχει από κάποια ασθένεια. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα εξετάσουμε αναλυτικά την χρήση GCS στην ανίχνευση φυτοφαρμάκων με σκοπό την άμεση σύνδεση της με βιοαισθητήρα αναπνοής για την ανίχνευση ποικίλων βιοδεικτών. Ύστερα από την παραπάνω ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι η εκάστοτε εφαρμογή ενός αισθητήρα GCS, σχετίζεται άμεσα με την φύση των αερίων που χρήζουν ανίχνευσης. (Gomes, et al., 2019) (Kohl, 2001)

Οξυγόνο (O₂)

Το οξυγόνο είναι αναμφίβολα το πιο σημαντικό αέριο για τη ζωή. Η ανίχνευση του κρίνεται πολλές φορές ως ζωτικής σημασίας και πραγματοποιείται σε πολλά πεδία. Αξίζει να αναφερθεί το παράδειγμα των ασθενών υπό αναισθησία ή εκείνων που βρίσκονται υπό παρακολούθηση. Αυτοί οι ασθενείς χρειάζονται ελεγχόμενες δόσεις O₂ για να διατηρηθούν στη ζωή και να αναρρώσουν πλήρως και συνεπώς η ανίχνευση αυτού του αερίου είναι μείζονος σημασίας. (Gomes, et al., 2019) Επιπροσθέτως, η μείωση των επιπέδων οξυγόνου σε κλειστούς χώρους μπορεί συχνά να συσχετιστεί με διαρροή άλλων αερίων, (π.χ. αζώτου) που θα οδηγούσε τους ανθρώπους που βρίσκονται σε αυτούς τους χώρους σε ασφυξία και συνεπώς η ανίχνευση των επιπέδων του είναι σημαντική. Ακόμη, το οξυγόνο χρειάζεται να ανιχνευθεί σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς πολλές βιομηχανικές διεργασίες βασίζονται στη σωστή συγκέντρωση οξυγόνου

στους χώρους παραγωγής προκειμένου να επιτευχθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα παραγωγής και απόδοσης των εκάστοτε συστημάτων. (Shuk & Jantz, 2015)

Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Συνιστά ένα άχρωμο και άοσμο αέριο, το οποίο παράγεται από την οξείδωση και την καύση υδρογονανθράκων, καθώς και από ζωντανούς οργανισμούς κατά την διαδικασία της αναπνοής. Αποτελεί βασικό αέριο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αύξηση των επιπέδων του σχετίζεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση. Η συσσώρευση αυτού του αερίου σε κλειστούς χώρους και σε επίπεδα άνω του 3%, μπορεί να αποτελέσει σοβαρό κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Για τους παραπάνω λόγους είναι σημαντική η δυνατότητα ανίχνευσης του. (Rasyid, et al., 2015)

Αμμωνία (NH₃)

Η αμμωνία συνιστά ένα ερεθιστικό, διαβρωτικό, άχρωμο αέριο, με έντονη οσμή, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή λιπασμάτων και εκρηκτικών, καθώς και στην κλωστοϋφαντουργία. Χρησιμοποιείται ακόμη ως ψυκτικό αέριο σε προϊόντα υγιεινής. Η διαρροή του μπορεί να προκαλέσει ρύπανση της ατμόσφαιρας, του εδάφους και των υδάτων καθώς και σοβαρές βλάβες στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας ακόμη και το θάνατο ατόμων που επηρεάζονται άμεσα από τη διαφυγή αερίου αυτού. Για τους παραπάνω λόγους είναι σημαντικό να μπορεί να ανιχνεύεται. (Gupta Chatterjee, et al., 2015)

Χλώριο (Cl₂)

Το χλώριο χρησιμοποιείται ευρέως στη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, στην επεξεργασία νερού καθώς και σε οικιακά προϊόντα καθαρισμού. Διαθέτει έντονη οσμή και σε αέρια κατάσταση είναι εξαιρετικά τοξικό. Το όριο έκθεσης στους χώρους εργασίας είναι περίπου 30 ppb. Η εισπνοή χαμηλών επιπέδων συγκέντρωσης (50 ppm) χλωρίου μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη στο αναπνευστικό σύστημα και τα επίπεδα των 1000 ppm είναι αρκετά ώστε να γίνει θανατηφόρο για τον άνθρωπο. (Govier & Coulson, 2018) (Gomes, et al., 2019)

Μονοξείδιο του Αζώτου (NO)

Το μονοξείδιο του αζώτου είναι ένα άχρωμο αέριο που μπορεί να γίνει θανατηφόρο εάν οι συγκεντρώσεις του φτάσουν σε συγκεκριμένα επίπεδα στο περιβάλλον. Στην ατμόσφαιρα, είναι μία από τις ενώσεις που ευθύνονται για τη ρύπανση της αιθαλομίχλης, προκαλώντας ερεθισμό στους ανθρώπους που εκτίθενται σε αυτήν. (Gomes, et al., 2019) Ακόμη, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ημιαγωγών, καθώς και στην ιατρική, ως μυοχαλαρωτικό και ως αγγειοδιασταλτικό για την θεραπεία της υπέρτασης. Επιπροσθέτως το μονοξείδιο του αζώτου παράγεται φυσικά από το ανθρώπινο σώμα, αποτελώντας σημαντικό βιοδείκτη που αντανακλά στην ύπαρξη φλεγμονής εάν η συγκέντρωσή του στην ανθρώπινη αναπνοή φτάσει σε επίπεδα πάνω από 50 ppb. Το μονοξείδιο του αζώτου, ως βιοδείκτης, χρησιμεύει για την παρακολούθηση των καταστάσεων φλεγμονής των πνευμόνων σε ασθενείς που υποφέρουν από άσθμα. (Gattya, et al., 2015)

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds) είναι ενώσεις με βάση τον άνθρακα οι οποίες μπορεί να παράγονται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων ή από φυσικές εκπομπές ρύπων. Ορισμένες από αυτές τις ενώσεις είναι τοξικές και συχνά επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία. Κρίνεται σημαντικό να αναφερθεί ότι πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να εντοπιστούν στην ανθρώπινη αναπνοή και να χαρακτηριστούν ως βιοδείκτες οι οποίοι είναι άμεσα συνδεδεμένοι με σοβαρές ασθένειες. Κάποιοι από αυτούς τους είναι η ακετόνη, η ισοπροπανόλη, η αιθανόλη, η δεκανάλη και το πεντάνιο. Περαιτέρω αναφορά και ανάλυση αυτών των ουσιών αυτών θα λάβει χώρα σε παρακάτω κεφάλαιο. (Ratiu, et al., 2021) (Kaloumenou, et al., 2022) (Fenske & Paulson, 1999)

iii. Τεχνολογίες αισθητήρων GCS

Ο τρόπος με τον οποίο θα πραγματοποιηθεί η ανίχνευση των αερίων στόχων εξαρτάται από την αλλαγή των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων ενός δεδομένου υλικού, ή ιδιότητας του, λόγω της παρουσίας ενός αερίου στόχου. Ορισμένες από τις μεθόδους ανίχνευσης χρησιμοποιούν την αντίδραση μεταξύ του αισθητηρίου στοιχείου με το αέριο στόχο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αερίου. Άλλες μέθοδοι βασίζονται στη σύγκριση φυσικών ιδιοτήτων όπως η

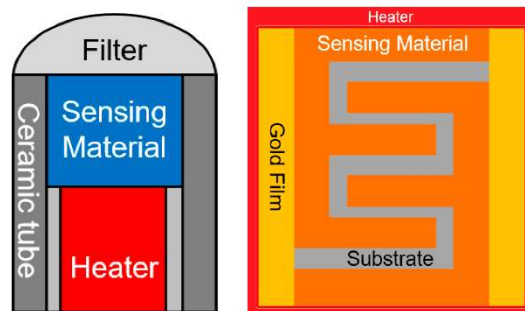
ταχύτητα και η διάδοση κύματος μεταξύ ενός αερίου και ενός αερίου αναφοράς. Σε αυτή την ενότητα, περιγράφονται αναλυτικά οι διαθέσιμες τεχνολογίες και οι μηχανισμοί ανίχνευσης, καθώς και τα χαρακτηριστικά τους. (Gomes, et al., 2019)

Χημικοί αισθητήρες αερίων

Οι χημικοί αισθητήρες αποτελούν μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες διατάξεις για εφαρμογές που αφορούν την ανίχνευση αερίων σε ένα περιβάλλον. Οι χημικοί αισθητήρες, στην γενική τους μορφή, παρουσιάστηκαν παραπάνω και συνεπώς η παρούσα ανάλυση θα εστιάσει περισσότερο στον τρόπο με τον οποίο ένας χημικός αισθητήρας χρησιμοποιείται ως αισθητήρας GCS για την ανίχνευση αερίων στόχων. Η λειτουργία των χημικών αισθητήρων αερίων βασίζεται στην ύπαρξη χημικών αντιδράσεων. Η ανίχνευση ενός αερίου στόχου πραγματοποιείται εφόσον τα προϊόντα της αντίδρασης και η ταχύτητά της παρουσιάζουν κάποια αναλογία σε σχέση με τη συγκέντρωση του αερίου στόχου. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση αυτών των αισθητήρων παρουσιάζουν ιδιαίτερη ακρίβεια και ευαισθησία σε συγκεκριμένα αέρια, με βασικό κριτήριο την θερμοκρασία της αντίδρασης. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα οι μετρήσεις μπορούν να εκτελεστούν με τέσσερις διαφορετικές λειτουργικές μορφές ανίχνευσης, όπου η χρήση της κάθε μορφής εξαρτάται από το αέριο στόχο και από τις συνθήκες μέτρησης. Συνεπώς ένας χημικός αισθητήρας μπορεί να είναι ποτενσιομετρικός, βολταμετρικός, αγωγομετρικός ή αμπερομετρικός. (Simoes & Xavier, 2017) (Wan, et al., 2019)

Αισθητήρες μετάλλου οξειδίου ημιαγωγού (MOS)

Οι αισθητήρες μετάλλου οξειδίου ημιαγωγού συνιστούν τους πιο διαδεδομένους αισθητήρες. Χρησιμοποιούνται ευρέως στα νοσοκομεία για τη χορήγηση του σωστού μείγματος οξυγόνου και αζώτου στους ασθενείς καθώς και στη βιομηχανία για την αποφυγή διαρροών τοξικών αερίων. Οι αισθητήρες αυτοί είναι απλοί στην κατασκευή, και το κόστος τους είναι χαμηλό σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες. Ένα μειονέκτημα τους είναι ότι λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση του αισθητήρα με τον αέριο στόχο



Εικόνα 6., Σχηματική αναπαράσταση αισθητήρα MOS GCS. Αρ. σωληνοειδής μορφή, δε. μορφή πηνίου (Gomes, et al., 2019)

δημιουργεί μια διακύμανση στην εσωτερική του αντίσταση και αποκρίνεται με μια ανάλογη τάση εξόδου, ανάλογα με τη συγκέντρωση του αερίου που ανιχνεύει. Οι αισθητήρες αυτής της κατηγορίας αποτελούνται συνήθως από ένα κεραμικό σωλήνα και μια συσκευή θέρμανσης σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο. Η [Εικόνα 6](#) παρουσιάζει δυο διαφορετικούς τύπους αισθητήρων MOS GCS. Ευρέως χρησιμοποιημένα υλικά για αυτούς τους αισθητήρες αποτελούν: το οξειδίο του κασσιτέρου (SnO_2), το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), το τριοξειδίο του βολφραμίου (WO_3) και το διοξειδίο του τιτανίου (TiO_2). Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν δυο τύποι αισθητήρων MOS GCS, ο τύπος n (n - type) και ο τύπος p (p - type). (Gomes, et al., 2019) (Jaaniso & Tan, 2013)

Ακουστικοί GCS

Όπως είναι ευρύτερα γνωστό, ο ήχος διαδίδεται διαφορετικά ανάλογα με το μέσο διάδοσης. Για παράδειγμα, στα αέρια, η ταχύτητα ενός υπερήχου εξαρτάται άμεσα από μια σειρά παραμέτρων όπως θερμοκρασία, πίεση, υγρασία αλλά εξαρτάται ακόμα και από τις ιδιότητες του μείγματος αερίων στόχων. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών, τα ακουστικά κύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιοριστεί εάν συνίσταται ένα αέριο στο μετρούμενο περιβάλλον του αισθητήρα. Η ανίχνευση και η ανάλυση των αερίων στόχων μπορεί να γίνει από την ταχύτητα του ήχου, την εξασθένηση του σήματος, την ακουστική αντίσταση ή τον συνδυασμό όλων αυτών των ανιχνευτικών χαρακτηριστικών. Η πιο συνηθισμένη τεχνική ανίχνευσης βασίζεται στη διαφορά της ταχύτητας του ήχου σε διαφορετικά μέσα διάδοσης, χρησιμοποιώντας το χρόνο διάδοσης για μια σταθερή απόσταση με σκοπό τον προσδιορισμό της σύστασης ενός δεδομένου αερίου μίγματος. Η εξίσωση 1 περιγράφει την ταχύτητα του ήχου συναρτήσει του αερίου μέσου διάδοσης.

$$C = \sqrt{\frac{kRT}{M}} \quad (1)$$

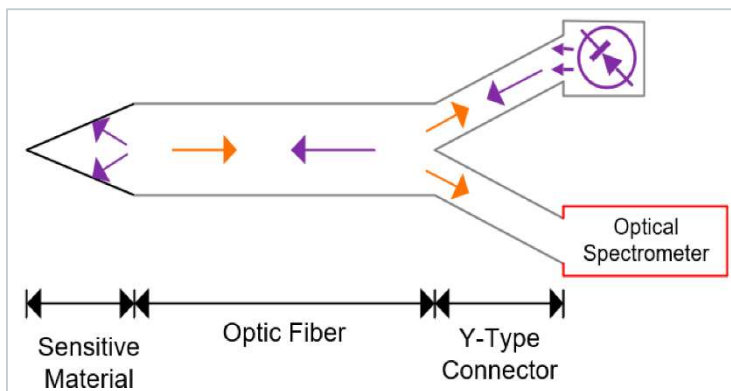
Όπου C η ταχύτητα του ήχου, k η μέση τιμή της ειδικής θερμότητας, R η σταθερά του αερίου, T η θερμοκρασία του αερίου και M το μέσο μοριακό βάρος. (Minglel, et al., 2010)

Οι αισθητήρες που βασίζονται στην ανωτέρω αρχή λειτουργίας είναι αποτελεσματικοί όταν χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων μεταξύ δύο μόνο αερίων. Όταν προστίθενται περισσότερα αέρια στο σύστημα, η ανίχνευση μπορεί να παρουσιάσει ψευδώς θετικό αποτέλεσμα ανίχνευσης, επειδή η παρουσία άλλου αερίου δημιουργεί φαινόμενα

ταυτόχρονης ανίχνευσης λόγω της ίδιας ταχύτητας του ήχου στο μέσο διάδοσης. (Gomes, et al., 2019)

Οπτικοί GCS

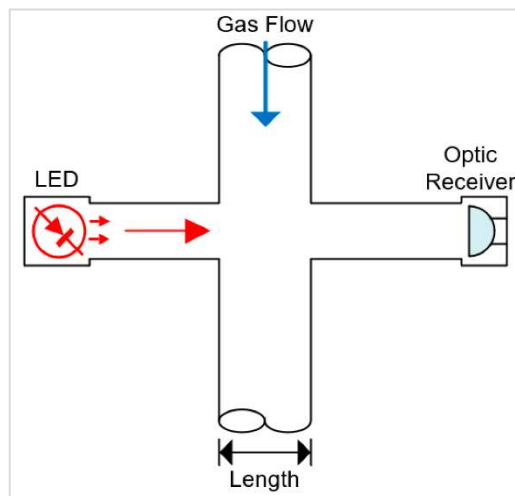
Οι οπτικοί χημικοί αισθητήρες βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων αερίων να απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος ακτινοβολίας. Πολλά αέρια τα οποία συνιστούν στόχους, καθώς και τα μήκη κύματος που αυτά απορροφούν, μπορούν να εντοπιστούν στην βάση δεδομένων



Εικόνα 7., Διάταξη αισθητήρα φθορισμού (Gomes, et al., 2019)

μοριακής απορρόφησης HITRAN (Gordon, et al., 2017). Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο οπτικό σύστημα αισθητήρα αποτελεί ο αισθητήρας φθορισμού (fluorescence-quenching sensor). Οι αισθητήρες φθορισμού συνήθως αποτελούνται από ποικίλων ειδών νανοϋλικά, ευαίσθητα στον αέριο στόχο. Ο αισθητήρας επίσης αποτελείται από πολυμερή και σε ορισμένες περιπτώσεις από μέταλλα. Στη μία άκρη της οπτικής ίνας του συζεύκτη, είναι προσαρτημένη μια φωτεινή πηγή και στην άλλη ένα οπτικό φασματόμετρο. Τα πολυμερή αντιδρούν με το αέριο στόχο και έτσι εκπέμπεται συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολία. Η ένταση αυτής της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αερίου στόχου. (Liu, et al., 2012) Η [Εικόνα 7](#) περιγράφει την διάταξη ενός αισθητήρα φθορισμού. Κάποιες άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε οπτικούς αισθητήρες αερίων περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, και την φασματοσκοπία. (Shuk & Jantz, 2015) Η πιο διαδεδομένη μορφή φασματοσκοπίας είναι αυτή της φασματοσκοπίας απορρόφησης με συντονισμό διόδου (tdlas). Η φασματοσκοπία απορρόφησης διόδου βασίζεται στην εκπομπή ενός διαμορφωμένου μήκους κύματος σε καθορισμένη συχνότητα και πλάτος. Μέρος του φωτός αυτού, προσπίπτει στο αέριο στόχο και απορροφάται. Στη συνέχεια η δέσμη φωτός που διαφεύγει ανιχνεύεται από μια φωτοδίοδο. Στην τεχνική TDLAS, το αέριο ανιχνεύεται από την ανάλυση των αρμονικών του σήματος, χρησιμοποιώντας τον νόμο Lambert-Beer. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί άλλη μια μετρούμενη διάταξη που βασίζεται στην οπτική διάκριση αερίων δειγμάτων. Δεν είναι άλλη από την τεχνική βασιζόμενη σε υπέρυθρες (IR). Οι αισθητήρες αυτοί εκμεταλλεύονται την απορρόφηση ακτινών IR από το

αέριο στόχο για να προσδιορίσουν το αέριο που υπάρχει στο περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές φορές είναι δυνατό να προσδιοριστεί και η συγκέντρωσή του στόχου από το επίπεδο εξασθένησης του σήματος. Όπως φαίνεται στην [Εικόνα 8](#), η δέσμη φωτός εκπέμπεται από μια δίοδο και λαμβάνεται από έναν φωτοανιχνευτή, αναλύεται από μια μονάδα μικροελεγκτή (MCU) και εμφανίζεται σε μια οθόνη. Τα τελευταία χρόνια η πιο συχνή εφαρμογή τέτοιων αισθητήρων είναι η ανίχνευση διοξειδίου του άνθρακα. Τα συστήματα που λειτουργούν με υπέρυθρες ακτίνες παρουσιάζουν ποικίλα πλεονεκτήματα σε πολλές παραμέτρους όπως ο χρόνος απόκρισης, η ευαισθησία, η ακρίβεια και η επιλεκτικότητα. (Liu, et al., 2012)

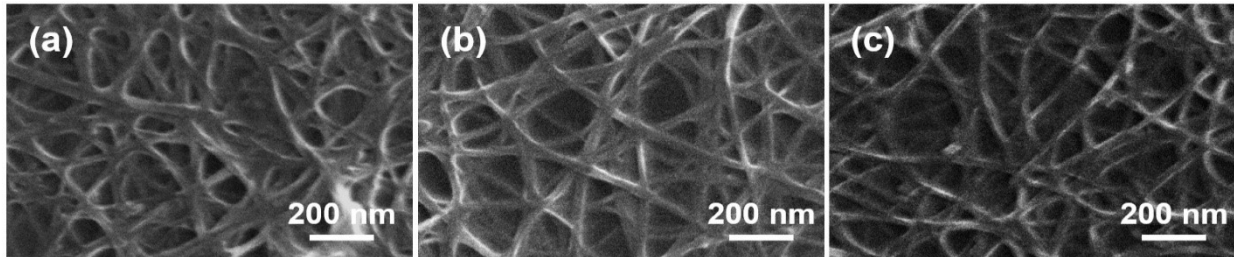


Εικόνα 8., Βασικά στοιχεία διάταξης υπέρυθρων (Gomes, et al., 2019)

Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 και χρησιμοποιούνται πειραματικά ως αισθητήρες αερίων τα τελευταία 15 έτη. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ποικίλα πλεονεκτήματα όπως το ότι μπορούν να ανιχνεύσουν μεταβολές σε χαμηλές συγκεντρώσεις αερίου, το ότι λειτουργούν αποδοτικά σε θερμοκρασία δωματίου, το ότι παρουσιάζουν χαμηλούς χρόνους απόκρισης (συνεπώς ταχύτατη ανίχνευση) καθώς και το ότι διαθέτουν αντοχή στη διάβρωση. Ως κάποια μειονεκτήματα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε το υψηλό κόστος παραγωγής, καθώς και την εφαρμογή της απαραίτητης διαδικασίας καθαρισμού, η οποία θεωρείται καίριας σημασίας για τη σωστή λειτουργία των CNT. Στην [Εικόνα 9](#) διαφαίνονται αριστερά, CNT μονής τύλιξης τα οποία δεν έχουν υποστεί καθαρισμό, στην μέση, CNT που έχουν υποστεί θερμικό καθαρισμό και δεξιά, CNT που υπέστησαν καθαρισμό με πλάσμα. (Kim, et al., 2017) Οι νανοσωλήνες άνθρακα κατασκευάζονται από φύλλα γραφενίου, τα οποία τυλίγονται, προκειμένου να δημιουργηθεί η τελική τους μορφή. Η γωνία και η ακτίνα των φύλλων καθορίζουν το αν ο αισθητήρας θα λειτουργεί ως ημιαγωγός αλλά και διάφορα άλλα χαρακτηριστικά του. Η λειτουργία των CNTs ουσιαστικά μπορεί να περιγραφεί ως η μεταβολή αγωγιμότητας ή ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού, λόγω της άμεσης επαφής με το αέριο στόχο. οι διακυμάνσεις των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών είναι ανάλογες με τη συγκέντρωση του αερίου. Με αυτό τον τρόπο η τελική πληροφορία περιγράφει

και ποιοτικά και ποσοτικά την μέτρηση. Αξίζει να αναφερθεί ότι αρχικά χρησιμοποιούνται γνωστές συγκεντρώσεις του αερίου στόχου για να εξασφαλιστεί η σωστή βαθμονόμηση του αισθητήρα. (Kim, et al., 2017) (Zhang, et al., 2022)



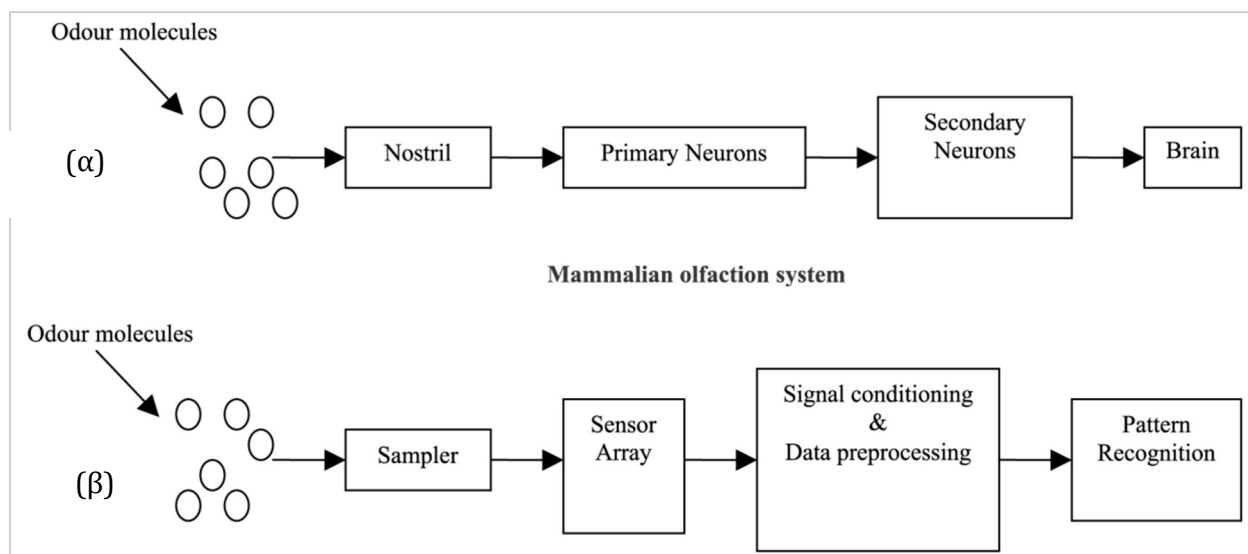
Εικόνα 9. Νανοςωλήνες άνθρακα μονής τύλιξης από μικροσκόπιο SEM. (a) πριν τον καθαρισμό, (b) μετά από θερμικό καθαρισμό, (c) μετά από καθαρισμό με πλάσμα. (Kim, et al., 2017)

IV. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΜΥΤΕΣ (E-NOSE)

Όπως αναλύσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ένας αισθητήρας GCS μπορεί να χαρακτηριστεί και να καταταχθεί σε κάποια κατηγορία με βάση πολλές και διαφορετικές παραμέτρους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν χημικό αισθητήρα αερίων, κατασκευασμένο από νανοσωματίδια πλατίνας σε υποστρώματα πολυμερών. Η παραπάνω πρόταση παραθέτει το είδος και την λειτουργία του αισθητήρα καθώς και τα βασικά υλικά κατασκευής. Ο αισθητήρας χρησιμοποιήθηκε για να ανιχνεύσει πτητικές οργανικές ενώσεις, χαρακτηριστικές αυτών που χρησιμοποιούνται ως δραστικές ουσίες σε κοινά φυτοφάρμακα. Ένας από τους σκοπούς ήταν να εξομοιωθεί θεωρητικά η χρήση ενός τέτοιου αντίστοιχου αισθητήρα στην ανίχνευση γνωστών βιοδεικτών, οι οποίοι απελευθερώνονται κατά την αναπνοή, και συνιστούν ουσίες ενδεικτικές και άμεσα συνδεδεμένες με ασθένειες. Οι αισθητήρες που ανήκουν στο είδος του αισθητήρα που περιγράφηκε, πολλές φορές χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρονικές μύτες (e-nose). Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια σύντομη αναφορά στην αρχή λειτουργίας των συστημάτων ηλεκτρονικών μυτών και θα περιγραφεί αναλυτικά το θεωρητικό υπόβαθρο πολυμερών και νανοσωματιδίων, υλικά τα οποία κατέχουν κυρίαρχο ρόλο την λειτουργία των αισθητήρων της παρούσας διπλωματικής.

i. Αρχές λειτουργίας e-nose

Οι ηλεκτρονικές μύτες επιχειρούν να μιμηθούν την λειτουργία της μύτης των θηλαστικών. Στην πράξη, αυτές οι διατάξεις, χρησιμοποιώντας μια σειρά από αισθητήρες, μπορούν να προσομοιώσουν την οσφρητική απόκριση των θηλαστικών στα διάφορα αέρια. Τα μόρια του αερίου στόχου εισέρχονται στον αισθητήρα και η συστοιχία μπορεί να συμπεριφέρεται ως υποδοχέας ανταποκρινόμενος σε αέρια, ποικίλων συγκεντρώσεων. (Shurmer & Gardner, 1992) Τα μετρούμενα ηλεκτρικά σήματα που σχετίζονται άμεσα με τις διαφορετικές αέριες ουσίες, υποβάλλονται σε προεπεξεργασία και ρύθμιση πριν από την εισαγωγή τους σε ένα σύστημα αναγνώρισης προτύπων όπως φαίνεται στην [Εικόνα 10](#). Το σύστημα ηλεκτρονικής μύτης έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε το συνολικό μοτίβο απόκρισης της συστοιχίας να είναι μοναδικό για ένα δεδομένο σύνολο αερίων. (Arshak, et al., 2004)



Εικόνα 10., (α): σύστημα όσφρησης θηλαστικών (β): διάταξη συστοιχίας ηλεκτρονικής μύτης (Arshak, et al., 2004)

Η απόκριση των αισθητήρων ηλεκτρονικής μύτης θεωρείται χρονική απόκριση πρώτης τάξης. Το πρώτο στάδιο στην ανάλυση των αερίων στόχων είναι η εισαγωγή ενός αερίου αναφοράς στην διάταξη του αισθητήρα για να ληφθεί μια γραμμή αναφοράς, θα μπορούσαμε να χαρακτηρίσουμε την διαδικασία αυτή και ως βαθμονόμηση της διάταξης. Ο αισθητήρας εκτίθεται σε γνωστό αέριο αναφοράς, το οποίο προκαλεί αλλαγές στο σήμα εξόδου του, έως ότου ο αισθητήρας φτάσει σε σταθερή κατάσταση. Όταν το αέριο αναφοράς σταματά να τροφοδοτείται, ο αισθητήρας επιστρέφει σε μια συγκεκριμένη θέση ισορροπίας. Ο χρόνος κατά τον οποίο ο αισθητήρας εκτίθεται στο αέριο αναφοράς ονομάζεται χρόνος απόκρισης. Ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να ισορροπήσει σε μια νέα τιμή ονομάζεται χρόνος ανάκτησης. Στην συνέχεια, γνωρίζοντας την τιμή αναφοράς, μπορεί να πραγματοποιηθεί η μέτρηση των αερίων στόχων μέσω της απόκρισης του αισθητήρα στην εισαγωγή των αερίων αυτών. Σημειώνεται ότι η παραπάνω περιγραφή της βασικής αρχής και λειτουργικής προετοιμασίας των αισθητήρων αυτού του τύπου, εφαρμόζεται για όλα τα υπάρχοντα συστήματα e-nose. Οι τεχνολογικές διακρίσεις των συστημάτων e-nose βασίζονται κυρίως στην ευρύτερη κατηγορία στην οποία ανήκουν οι συστοιχίες αισθητήρων. Συνεπώς ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να αποτελείται από διατάξεις ακουστικές, οπτικές και γενικά όλες όσες αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μας απασχολήσουν οι χημικοί αισθητήρες αερίων πολυμερών και νανοσωματιδίων και για αυτό στην συνέχεια θα

ακολουθήσει το θεωρητικό υπόβαθρο αυτών των διατάξεων. (Arshak, et al., 2004) (Kohl, 2001) (Gomes, et al., 2019)

ii. Θεωρητικό υπόβαθρο πολυμερών

Τα πολυμερή είναι μόρια που συντίθενται μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται πολυμερισμός. Πιο συγκεκριμένα, μακρομόρια υψηλού μοριακού βάρους (μονομερή) συνθέτουν, μέσω του πολυμερισμού, διάφορα μόρια πολυμερών. Η μικρότερη δομική μονάδα ενός πολυμερούς ονομάζεται μέρος. Το μέρος συχνά αναφέρεται ως επαναλαμβανόμενη μονάδα. Ένα μόριο που περιέχει ένα μόνο μέρος ονομάζεται μονομερές. Τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και σχηματίζονται κορεσμένες ή ακόρεστες μονάδες πολυμερών. Ουσιαστικά το στοιχείο του άνθρακα έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς με κάποια από τα παρακάτω στοιχεία: υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο, σίδηρος, πυρίτιο, θείο και χλώριο. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συνηθέστεροι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζονται είναι μεταξύ υδρογόνου και άνθρακα. Ο βαθμός πολυμερισμού, η κατανομή και το μοριακό βάρος είναι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν άμεσα το σύνολο των ιδιοτήτων ενός πολυμερούς. Η στερεοδομή των πολυμερών, δηλαδή η διάταξη τους στο χώρο, προσδίδει συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες στα μόρια αυτά. Οι αλλαγές στην στερεοδιάταξη οφείλονται κυρίως στην περιστροφή των ατόμων άνθρακα στον σκελετό της αλυσίδας, με αυτό τον τρόπο τα πολυμερή αναδιπλώνονται καθώς πραγματοποιούν κάμψεις και στροφές. (Temenoff & Mikos, 2009) (Landel & Nielsen, 1993)

Σύνθεση πολυμερών

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η σύνθεση των πολυμερών πραγματοποιείται με μια διαδικασία που ονομάζεται πολυμερισμός. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι πολυμερισμού: ο πολυμερισμός προσθήκης, ο πολυμερισμός συμπύκνωσης και η σύνθεση πολυμερών μέσω γενετικής μηχανικής. Παρακάτω θα πραγματοποιηθεί μια σύντομη ανάλυση των τριών αυτών μεθόδων. (Temenoff & Mikos, 2009)

1. **Πολυμερισμός προσθήκης.** Οι αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης περιλαμβάνουν τρία βασικά διακριτά στάδια, την έναρξη, την διάδοση και τον τερματισμό. Κατά την έναρξη απαιτείται ενεργοποίηση ενός μονομερούς μέσω αντίδρασης μορίου εκκινητή ριζών. Στην συνέχεια τα μονομερή ενώνονται διαδοχικά σχηματίζοντας την αλυσίδα του πολυμερούς, αυξάνοντας το μοριακό βάρος, αυτό αποτελεί το στάδιο της διάδοσης. Ο

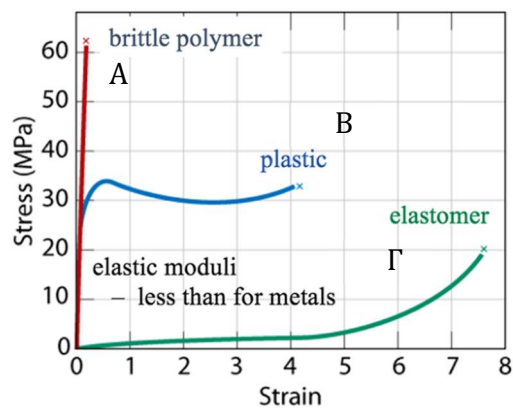
τερματισμός μπορεί να συμβεί με πολλούς τρόπους. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω κάποιοι από αυτούς: καταστροφή ενεργού κέντρου με αντίδραση ελευθέρων ριζών, αντίδραση ενεργού άκρου των δύο αλυσίδων πολλαπλασιασμού ή διαφοροποίηση (μεταφορά ατόμου υδρογόνου).

- 2. Πολυμερισμός συμπύκνωσης.** Σε αντίθεση με τον πολυμερισμό προσθήκης, ο πολυμερισμός συμπύκνωσης μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερα από ένα είδη μονομερών και δεν απαιτείται εκκινητής ριζών. Εξαιτίας των παραπάνω η διάκριση των φάσεων έναρξης, διάδοσης και τερματισμού είναι πιο περίπλοκη. Κατά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης και σχεδόν πλήρης εξάντληση του μονομερούς. Τα φυσικά πολυμερή (πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες) καθώς και το νάιλον είναι ενδεικτικά παράγωγα αυτής της διαδικασίας.
- 3. Παραγωγή πολυμερών μέσω γενετικής μηχανικής.** Η παραγωγή πολυμερών με αυτή την μέθοδο παρέχει την δυνατότητα μεγαλύτερου ελέγχου της αρχιτεκτονικής του πολυμερούς και των κατανομών βάρους. Η γενετική μηχανική περιλαμβάνει μεθόδους έκφρασης γενετικού φορέα κωδικοποίησης σε έναν οργανισμό ξενιστή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών που παράχθηκαν με τέτοιες μεθόδους αποτελούν το μετάξι, το κολλαγόνο καθώς και οι τεχνικά δομημένες πρωτεΐνες.

Γενικές ιδιότητες πολυμερών

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από πολλές μηχανικές και μη ιδιότητες οι οποίες καθορίζονται από συγκεκριμένες παραμέτρους. Για τον χαρακτηρισμό πολλών πολυμερών ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, χρησιμοποιείται η απλή δοκιμή τάσης - παραμόρφωσης. Έχουν διαπιστωθεί τρία διαφορετικά είδη συμπεριφοράς τάσης - παραμόρφωσης στα πολυμερικά υλικά, όπως αναπαρίσταται στην [Εικόνα 11](#). Η καμπύλη A είναι καμπύλη ενός ψαθυρού πολυμερούς μέχρι το

σημείο θραύσης του, καθώς αυτό παραμορφώνεται ελαστικά. Η συμπεριφορά του πλαστικού, στην καμπύλη B, είναι παρόμοια με εκείνη που διαπιστώνεται σε πολλά μεταλλικά υλικά. Η αρχική παραμόρφωση είναι ελαστική και ακολουθείται από διαρροή και από περιοχή



Εικόνα 11. Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης τριών ειδών πολυμερών (Callister Jr & Rethwisch, 2018)

πλαστικής παραμόρφωσης. Η παραμόρφωση που διαφαίνεται στην καμπύλη Γ είναι τελείως ελαστική. (Callister Jr & Rethwisch, 2018) Η ελαστικότητα αυτή εμφανίζεται σε μια τάξη πολυμερών που ονομάζονται ελαστομερή. Τα ελαστομερή εμφανίζουν αύξηση του μέτρου ελαστικότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Βέβαια, όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), οι δεσμοί άνθρακα χάνουν την ιδιότητα της περιστροφής και της αντοχής με αποτέλεσμα τα πολυμερή να γίνονται εύθραυστα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενός πολυμερούς, όταν αυτό εναποτίθεται σε υπόστρωμα, επηρεάζεται σημαντικά τόσο από το πάχος του όσο και από τη φύση του υποστρώματος. Σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από αυτή της υαλώδους μετάπτωσης, τα πολυμερή εμφανίζονται συνήθως ως εύκαμπτα στερεά. Για να επιτευχθεί το σημείο τήξης τους, η θερμοκρασία πρέπει να είναι περίπου εκατό βαθμούς μεγαλύτερη. Όπως γίνεται αντιληπτό, εκτός από τη θερμοκρασία, η φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα πολυμερές εξαρτάται πολλές φορές και από την εφαρμοζόμενη σε αυτό τάση. (Callister Jr & Rethwisch, 2018) (Landel & Nielsen, 1993) (Koltzenburg, et al., 2017)

Μια ακόμα ιδιότητα που έχουν τα περισσότερα πολυμερή είναι ότι μπορούν, υπό προϋποθέσεις, να εμφανίσουν ένα ποσοστό κρυσταλλικότητας στη δομή τους. Είναι έτσι εφικτό, ένα μέρος του πολυμερούς να είναι άμορφο και το υπόλοιπο να παρουσιάζει καθορισμένες διατάξεις. Αυτή η ιδιότητα χαρακτηρίζει ένα πολυμερές ως αγωγίμο, εφόσον οι διατάξεις αυτές έχουν κοινό προσανατολισμό, αφού σε αυτή την περίπτωση οι φορείς αγωγιμότητας μπορούν να μετακινούνται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. (Venema, et al., 1986)

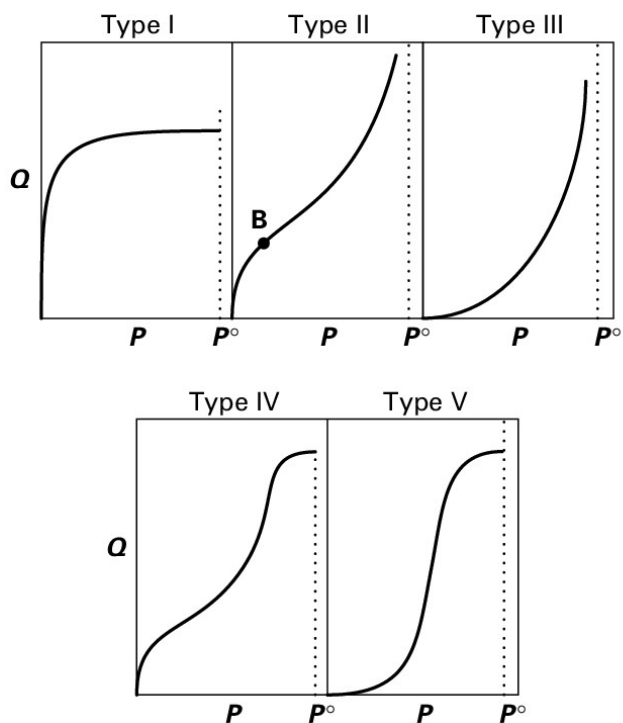
Οι ιδιότητες των πολυμερών μεταβάλλονται σε περίπτωση που έχει πραγματοποιηθεί εναπόθεση του πολυμερούς σε υπόστρωμα. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, συχνά εναποθέτονται πολυμερή σε συγκεκριμένα υποστρώματα και με αυτόν τον τρόπο κατασκευάζονται λεπτά φιλμ πολυμερούς, υποστρώματος. Μέσω της παραπάνω διαδικασίας, διαφοροποιείται η κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς καθώς μεταβάλλονται οι θερμοδυναμικές, μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του. Σε αυτές τις περιπτώσεις, δεν αργούν να εμφανιστούν φαινόμενα προσρόφησης και διάχυσης, έχοντας ως άμεση συνέπεια αλλαγές στην κινητικότητα των αλυσίδων των πολυμερών. Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν σε μια πολύ σημαντική διαπίστωση η οποία μας οδηγεί στο να αντιληφθούμε την χρησιμότητα αυτών των υλικών στους χημικούς αισθητήρες ανίχνευσης αερίων: Η απόκριση των πολυμερών

μεταβάλλεται χαρακτηριστικά ύστερα από έκθεση του σε δεδομένους αναλύτες. (Callister Jr & Rethwisch, 2018) (Koltzenburg, et al., 2017)

Προσρόφηση αερίων από πολυμερή

Η προσρόφηση και η διάχυση αερίων από τα πολυμερή είναι οι ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα για την χρήση τους ως αισθητήρια υλικά σε χημικές διατάξεις ανίχνευσης αερίων. Τα πολυμερή ενσωματώνονται στους αισθητήρες συνήθως με την μορφή λεπτών φιλμ πολυμερικών υποστρωμάτων. Η προσρόφηση αερίων όσο αφορά τα πολυμερή υπάγεται στους γενικούς κανόνες ρόφησης αερίων από στερεά υλικά όπως αυτοί περιγράφηκαν στην θεωρία BET. (Brunauer, et al., 1940) Σύμφωνα με αυτή την θεωρία, η προσρόφηση ορίζεται ως η προσκόλληση ατόμων ή μορίων αερίου σε μια επιφάνεια υλικού. Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται εξαρτάται από την εκτεθειμένη επιφάνεια αλλά και από τη θερμοκρασία, την πίεση και την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίου και στερεού.

Υπάρχουν πέντε πιθανοί τύποι ισόθερμων προσροφήσεων, όπως φαίνεται στην [Εικόνα 12](#). Τα γραφήματα προσρόφησης παρουσιάζουν την απορροφούμενη ποσότητα αερίου όγκου συναρτήσει της μερικής πίεσης, υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. (Chiou, 2003) Η καμπύλη τύπου I περιγράφει την ρόφηση σε μικροπορώδη υλικά για μικρό βάθος διείσδυσης και μικρές συγκεντρώσεις αερίων. Η απορρόφηση του αερίου αυξάνεται με την μερική του πίεση μέχρι το σημείο κορεσμού του υλικού. Θεωρείται ότι οι θέσεις ρόφησης είναι ισοδύναμες στην επιφάνεια του υλικού. Η καμπύλες τύπου II και III περιγράφουν την ρόφηση σε πολλαπλά στρώματα. Η δέσμευση των μορίων του αερίου γίνεται από μακροπορώδη υλικά με ισχυρές και ασθενείς αλληλεπιδράσεις. Η ισόθερμη τύπου II παρουσιάζει ένα σιγμοειδές σχήμα, ενώ η τύπου III εμφανίζει μια πιο σταδιακή αύξηση της απορρόφησης. Οι ισόθερμες τύπου IV και V



Εικόνα 12., Πέντε τύποι ισόθερμων προσροφήσεων αερίων από στερεά (Chiou, 2003)

Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται εξαρτάται από την εκτεθειμένη επιφάνεια αλλά και από τη θερμοκρασία, την πίεση και την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίου και στερεού. Υπάρχουν πέντε πιθανοί τύποι ισόθερμων προσροφήσεων, όπως φαίνεται στην [Εικόνα 12](#). Τα γραφήματα προσρόφησης παρουσιάζουν την απορροφούμενη ποσότητα αερίου όγκου συναρτήσει της μερικής πίεσης, υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. (Chiou, 2003) Η καμπύλη τύπου I περιγράφει την ρόφηση σε μικροπορώδη υλικά για μικρό βάθος διείσδυσης και μικρές συγκεντρώσεις αερίων. Η απορρόφηση του αερίου αυξάνεται με την μερική του πίεση μέχρι το σημείο κορεσμού του υλικού. Θεωρείται ότι οι θέσεις ρόφησης είναι ισοδύναμες στην επιφάνεια του υλικού. Η καμπύλες τύπου II και III περιγράφουν την ρόφηση σε πολλαπλά στρώματα. Η δέσμευση των μορίων του αερίου γίνεται από μακροπορώδη υλικά με ισχυρές και ασθενείς αλληλεπιδράσεις. Η ισόθερμη τύπου II παρουσιάζει ένα σιγμοειδές σχήμα, ενώ η τύπου III εμφανίζει μια πιο σταδιακή αύξηση της απορρόφησης. Οι ισόθερμες τύπου IV και V

περιγράφουν μονοστρωματική και πολυστρωματική απορρόφηση, αντίστοιχα, που συνοδεύεται από διαδικασίες τριχοειδούς συμπύκνωσης. (Chiou, 2003) (Brunauer, et al., 1940)

Διάχυση αερίων από πολυμερή

Το φαινόμενο της διάχυσης αερίων στα πολυμερή πραγματοποιείται την ίδια χρονική στιγμή με το φαινόμενο της προσρόφησης. Η διάχυση του αερίου αναλύτη στο εσωτερικό του πολυμερούς, ακολουθεί πορεία από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στις χαμηλότερες, σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο του Fick. Ο συντελεστής διάχυσης είναι άμεσα εξαρτώμενος από τον χρόνο, τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς καθώς και την σύσταση της απορροφούμενης ουσίας. Η συγκέντρωση τείνει να επέλθει σε μια σταθερή κατάσταση όσο το πολυμερές αδυνατεί να προσροφήσει μεγαλύτερες ποσότητες του αναλύτη και συνεπώς το σύστημα καταλήγει σε κορεσμό. (Zubov, et al., 1980) (Chiou, 2003)

Πολυμερή στον αισθητήρα GCS

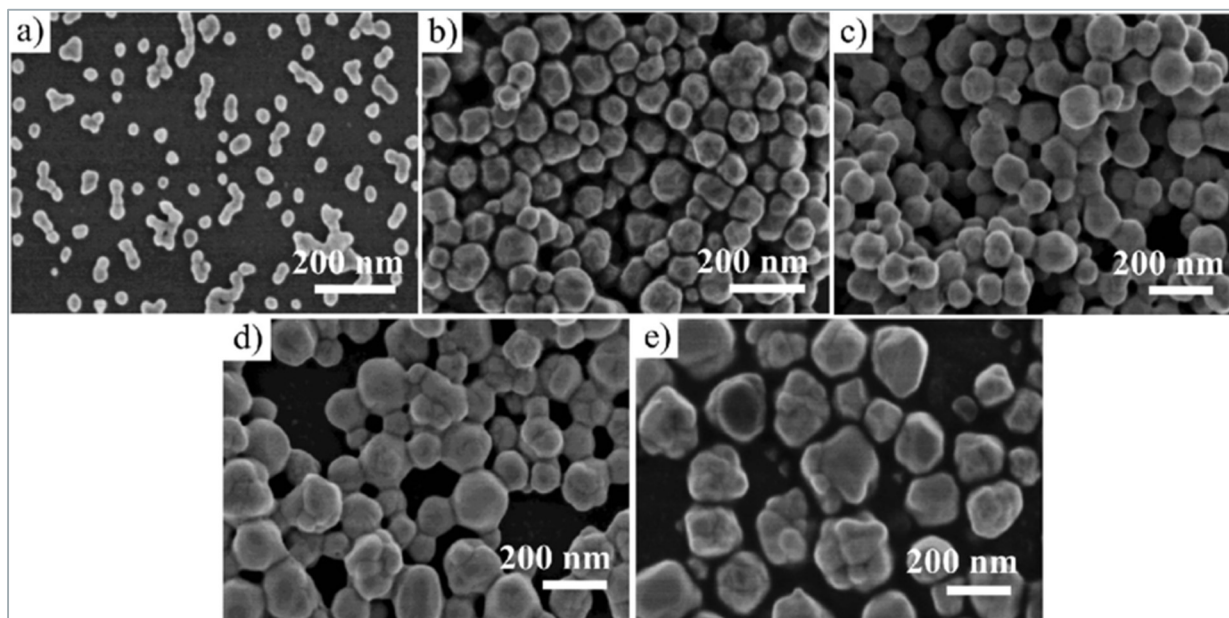
Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε αισθητήρια διάταξη ανίχνευσης αερίων χημικού τύπου με αισθητήρια υμένα κατασκευασμένα από τέσσερα διαφορετικά πολυμερικά υλικά όπως φαίνεται στον [Πίνακα 2](#). Η επιλογή των πολυμερών αυτών έγινε λαμβάνοντας υπόψιν αρκετές παραμέτρους και κριτήρια, κυρίως όμως βασίστηκε στην ικανότητα τους να προσροφούν το αέριο αναλύτη οργανικής μορφής. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Phema είναι το περισσότερο υδρόφιλο πολυμερές της λίστας. Ανάλογα με το ποσοστό που ένα πολυμερές είναι υδρόφιλο, όπως θα δούμε και στην συνέχεια, παρατηρούμε σημαντικές διαφοροποιήσεις στην απόκριση του αισθητήρα, εφόσον όλες οι υπόλοιπες συνθήκες του πειράματος βρίσκονται σε σταθερό επίπεδο.

Πίνακας 2., Χρησιμοποιούμενα πολυμερή με ονομασίες

Ονομασία πολυμερούς	Συντομογραφία
Poly(2-hydroxyethyl-methacrylate)	Phema
Poly(ethyl-methacrylate)	Pema
Poly(isobutyl-methacrylate)	Pibma
Poly(butyl-methacrylate)	Pbma

iii. Θεωρητικό υπόβαθρο νανοσωματιδίων

Μπορούμε να ορίσουμε ως νανοσωματίδιο, οποιοδήποτε σωματίδιο ύλης του οποίου οι διαστάσεις είναι από 1 έως 100 νανόμετρα (nanometers). Η επιστήμη της νανοτεχνολογίας



Εικόνα 13., Διατάξεις νανοσωματιδίων πλατίνας διαφόρων μεγεθών. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. (a) 48 nm (b) 94 nm (c) 125 nm (d) 162 nm (e) 203 nm. (Wang & Zhang, 2016)

βρίσκει εφαρμογή στην μελέτη, κατασκευή και διαχείριση των διατάξεων του επιπέδου της νανοκλίμακας. Στην [Εικόνα 13](#) διαφαίνονται διατάξεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) από νανοσωματίδια πλατίνας διαφόρων διαμέτρων και διαστάσεων. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν κάποια χαρακτηριστικά, θα αναφερθούν ονομαστικά παρακάτω, τα οποία τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές. Ακόμη, παρουσιάζουν υψηλό λόγο επιφάνειας όγκου, υψηλή δραστικότητα και καταλυτικότητα καθώς και ισχυρή προσροφητικότητα. Επιπροσθέτως είναι επιρρεπή ως προς τις συσσωματώσεις, μπορούν να συνθέτονται από φυσικά ή συνθετικά υλικά και οι εφαρμογές τους ποικίλουν σε πολλά

επιστημονικά πεδία όπως στην βιολογία, στην μικροηλεκτρονική και στην βιομηχανία. (Wang & Zhang, 2016) (Guozhong & Wang, 2011) (Callister Jr & Rethwisch, 2018)

Μετάβαση στην νανοκλίμακα

Όσο ένα υλικό ελαχιστοποιείται σε διαστάσεις, οι ενεργειακές στάθμες στον κρύσταλλο του υλικού, απομακρύνονται. Αυτό έχει ως άμεση συνέπεια, όταν το υλικό εκτίθεται σε ενεργειακές μεταβολές, να αδυνατεί να απορροφήσει όλη την ενέργεια που θα λάβει. Επομένως, υπάρχει μια συγκεκριμένη, κρίσιμη τιμή ενέργειας, η οποία πρέπει να υπερβληθεί ώστε να αποσπαστούν ηλεκτρόνια από την έλξη του πυρήνα του υλικού. Αυτό στην πράξη μεταφράζεται στο ότι ενώ το υλικό, στην μακροκλίμακα ήταν αγωγίμο, παύει πλέον να είναι όσο μεταφερόμαστε την νανοκλίμακα. Κατά συνέπεια, το ενεργειακό χάσμα που πρέπει να υπερνικηθεί για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου, μεταβάλλεται αυξανόμενα από την μακροκλίμακα στην νανοκλίμακα. Το αποτέλεσμα όλων των παραπάνω είναι ότι, η δημιουργία νανοϋλικών, οδηγεί στην δημιουργία νέων στοιχείων με διαφορετικές ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος και το σχήμα δεν είναι οι μόνες παράμετροι που σχετίζονται με τις ιδιότητες ενός νανοσωματιδίου. Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η διάταξη τους. Πολλές φορές, ιδιαίτερα κατά την χημική παραγωγή νανοσωματιδίων, οι παραγόμενες διατάξεις περιλαμβάνουν σωματίδια τα οποία, λόγω της ύπαρξης στρώματος επιφανειοδραστικών ουσιών, δεν εφάπτονται το ένα με το άλλο. Συνεπώς η απόσταση των νανοσωματιδίων είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος η οποία επηρεάζει άμεσα την ανιχνευτική τους ικανότητα. Μια κατάσταση διάταξης που χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές αισθητήρων είναι αυτή κατά την οποία τα σωματίδια δεν βρίσκονται σε επαφή, ωστόσο είναι κοντά το ένα με το άλλο. Σε αυτή την περίπτωση, λόγω των φαινομένων σήραγγας, πραγματοποιούν άλματα φορτίων. Η θεωρία των φαινομένων σήραγγας θα αναλυθεί λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο. Γενικά, το ύψος του φραγμού δυναμικού καθορίζει την πιθανότητα να περάσουν ηλεκτρόνια από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο. Μεγάλο ύψος φραγμού δυναμικού οδηγεί συνήθως σε μικρή πιθανότητα ανταλλαγής ηλεκτρονίων. Γενικά διακρίνουμε τρεις πιθανές καταστάσεις:

- Μονωτική κατάσταση. Παρουσιάζεται μεγάλος φραγμός και δεν πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων,
- Κατάσταση Quasi. Πρόκειται για μια σχεδόν μακροσκοπική κατάσταση,
- Ενδιάμεση κατάσταση μετάβασης: το ρεύμα άγεται με άλματα φορτίου, συνεπώς η θεωρία των ημιαγωγών βρίσκει εφαρμογή (φαινόμενο σήραγγας). Σημειώνεται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Οι αισθητήρες οι οποίοι υπάγονται σε αυτή την κατηγορία χαρακτηρίζονται ως οι πιο ευαίσθητοι.

Ανάμεσα σε κοντινά νανοσωματίδια υπάρχει μια ζεύξη. Λόγω του κενού, εκτός από αντίσταση, θα μπορούσαμε να εξομοιώσουμε το μοντέλο με την λειτουργία ενός πυκνωτή. Μπορούμε δηλαδή να θεωρήσουμε ότι υπάρχει και η ενέργεια φόρτισης ενός πυκνωτή που πρέπει να υπερβληθεί. Είναι επιτακτική ανάγκη να διατυπωθεί ότι το μοντέλο αγωγιμότητας των αισθητήριων διατάξεων με νανοσωματίδια βρίσκεται στην ευχέρεια του κατασκευαστή και βασική παράμετρος είναι η χρήση του αισθητήρα. Το μοντέλο λοιπόν βασίζεται στην απόσταση των νανοσωματιδίων αλλά και στην ενέργεια φόρτισης του “πυκνωτή”. Αυτή η ενέργεια θα πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να υπάρξουν φαινόμενα σήραγγας. Όσο αυξάνεται η ενέργεια φόρτισης, τόσο μειώνεται η αγωγιμότητα. Ένας τρόπος να αυξηθεί η αγωγιμότητα είναι η αύξηση της θερμοκρασίας. (Guozhong & Wang , 2011) (Temenoff & Mikos, 2009) (Warren & Chan, 2007)

Φαινόμενα σήραγγας και φόρτισης

Ως φαινόμενο σήραγγας μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την υπερπήδηση ενός ηλεκτρονίου σε συνθήκες ύπαρξης μονωτή συγκεκριμένου πάχους. Πιο συγκεκριμένα, όταν μεταξύ δύο αγωγών υλικών συνίσταται μονωτής με πάχος μικρότερου των 10 nm τότε, σύμφωνα με την αρχή του Paulli, ηλεκτρόνιο είναι ικανό να μεταφερθεί από τον πρώτο αγωγό σε κενή ενεργειακή θέση στον δεύτερο. Φυσικά στη νανοτεχνολογία αναφέρονται ως αγωγοί τα νανοσωματίδια μεταλλικού χαρακτήρα και ως μονωτές το διάκενο μεταξύ τους. Τα φαινόμενα αγωγιμότητας μπορούν να γίνουν κατανοητά εφόσον περιγραφούν από την σχέση 2. (Wang & Zhang, 2016)

$$\sigma \propto \exp(-2\delta\beta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

όπου σ η αγωγιμότητα, δ η απόσταση των σωματιδίων, β ο κβαντομηχανικός παράγοντας σήραγγας, E_a η ενέργειας ενεργοποίησης, R η αντίσταση και T η θερμοκρασία.

Η διάμετρος των νανοσωματιδίων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε ένα διαφορετικό φαινόμενο το οποίο παρατηρείται στην μικροκλίμακα. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι άλλο από το φαινόμενο φόρτισης. Κατά την προσπάθεια επεξήγησης του φαινομένου αυτού είναι απαραίτητο να οριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Η ενέργεια αυτή αποτελεί την ελάχιστη δυνατή και υπαρκτή ενέργεια η οποία επιβάλλεται για να πραγματοποιηθεί μεταφορά φορτίου από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογη με την διάμετρο του σωματιδίου. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, τα νανοσωματίδια εξομοιώνουν τη λειτουργία τους με αυτή ενός πυκνωτή ο οποίος φορτίζεται από

αγώγιμο περιβάλλον το οποίο δημιουργείται από τα άλλα, γειτονικά νανοσωματίδια. (Abeles, et al., 2006) (Arshak, et al., 2004) (Warren & Chan, 2007)

Νανοσωματίδια στον αισθητήρα GCS

Τα νανοσωματίδια διαφόρων μετάλλων χρησιμοποιούνται ευρέως στις διατάξεις αισθητήρων αερίων λόγω των ποικιλόμορφων ιδιοτήτων που αναλύσαμε στο προηγούμενο εδάφιο. Τα νανοσωματίδια, ως δισδιάστατα σωμάτια, διέπονται και περιγράφονται από τους γνωστούς μηχανισμούς αγωγιμότητας. Για τον λόγο αυτό η ανίχνευση του αναλύτη συχνά οφείλεται στη μεταβολή της αντίστασης των νανοσωματιδίων, λόγω της αλλαγής της θέσης τους στον χώρο. Η αλλαγή αυτή οδηγεί και σε μεταβολή της ενέργειας των φορέων τους. Η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων κατά την έκθεση τους σε έναν αέριο αναλύτη μπορεί να πραγματοποιηθεί για διάφορους λόγους. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν υμένα πολυμερών τα οποία κατά την έκθεση τους σε συγκεκριμένους αέριους αναλύτες διογκώνονται, εξαιτίας του φαινομένου προσρόφησης και διάχυσης. Έτσι, γίνεται επιτρεπτό στα επικαλυμμένα νανοσωματίδια να απομακρυνθούν και να μεταβάλλουν την αντίσταση τους. Οι χημικοί αισθητήρες αντίστασης, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για ανίχνευση αερίων και περιλαμβάνουν διατάξεις αγώγιμων νανοσωματιδίων, επωφελούνται των ιδιοτήτων της νανοκλίμακας. Με αυτόν τον τρόπο, τα όρια ανίχνευσης ελαττώνονται και πετυχαίνεται διεύρυνση των ορίων ευαισθησίας της διάταξης. Η απόκριση των διατάξεων τέτοιας μορφής, ενέχει άμεση σύνδεση με τα φυσικά, χημικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ευαίσθητου πολυμερικού υμενίου που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί.

V.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

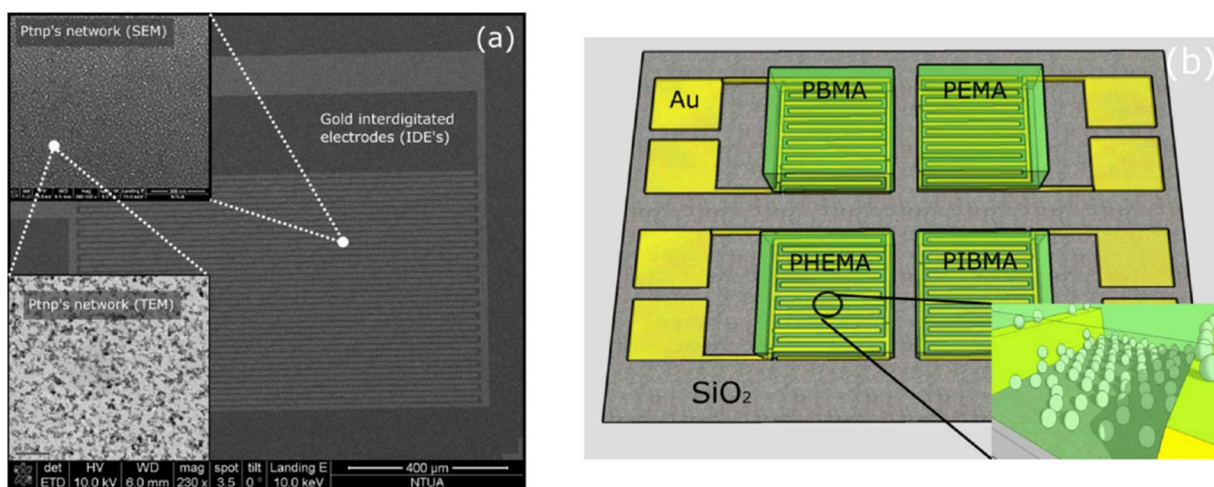
Στα παραπάνω κεφάλαια πραγματοποιήθηκε ανάλυση των χημικών αισθητήρων, καθώς και παράθεση των παραμέτρων λειτουργίας και των χαρακτηριστικών τους. Επιπροσθέτως αναλύθηκαν οι χημικοί αισθητήρες αερίων και δόθηκε ιδιαίτερη βάση στους χημικούς αισθητήρες αντίστασης. Οι συγκεκριμένες διατάξεις, όταν χρησιμοποιούν ως υλικά κατασκευής πολυμερή και νανοσωματίδια, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα κατά την λειτουργία τους. Η βασική αρχή λειτουργικής ανίχνευσης των αερίων στόχων, βασίζεται στα φαινόμενα προσρόφησης και διάχυσης αερίων από τα πολυμερή καθώς και στα φαινόμενα σήραγγας και φόρτισης των νανοσωματιδίων. Στις επόμενες ενότητες θα αναλυθεί ο συγκεκριμένος αισθητήρας που χρησιμοποιήθηκε για της μετρήσεις καθώς και όλο το πειραματικό και λειτουργικό υπόβαθρο των μετρήσεων.

i. Λεπτομέρειες κατασκευής και τεχνικά χαρακτηριστικά

Οι αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα χαρακτηρίζονται ως χημικοί αισθητήρες ανίχνευσης αερίων. Αποτελούνται από νανοσωματίδια πλατίνας, υποστρώματα πυριτίου και πολυμερή. Ως αισθητήριο υμένιο χρησιμοποιήθηκαν τα, ευαίσθητα στα αέρια, πολυμερή Pema, Rhema, Ribma, Rbma όπως αυτά αναλύθηκαν στον [Πίνακα 2](#) προηγούμενου κεφαλαίου. Ο γενικός σκοπός του πειράματος και των μετρήσεων ήταν να γίνει διάκριση ανάμεσα σε δυο αέρια εκ των οποίων το ένα αποτελεί γνωστή αναφορά. Με αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατό να ανιχνευθεί η ουσία του φυτοφαρμάκου σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας. Ακολούθως θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι μπορούν να διακριθούν ουσίες βιοδείκτες στην ανθρώπινη αναπνοή, εφόσον και η αναπνοή αποτελείται από υδρατμούς υγρασίας. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται ως μέσο για να πραγματοποιηθεί ακριβώς αυτός ο σκοπός. Πιο συγκεκριμένα, όπως θα δούμε και σε επόμενο κεφάλαιο, η υπό ανίχνευση ουσία καθώς και η αναφορά, βρίσκονται σε υδατική μορφή από την οποία παραλαμβάνονται οι ατμοί μέσω ενός άλλου αερίου, του αζώτου.

Κατασκευαστική μεθοδολογία

Η ανάπτυξη των τελικών αισθητήριων διατάξεων ακολούθησε συγκεκριμένα βήματα. Αρχικά, σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου κατασκευάζονται ηλεκτρόδια χρυσού με τις τεχνικές της φωτολιθογραφίας και εξάχνωσης με θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων (e-gun evaporation). Στην συνέχεια, νανοσωματίδια πλατίνας παράγονται και εναποθέτονται στα



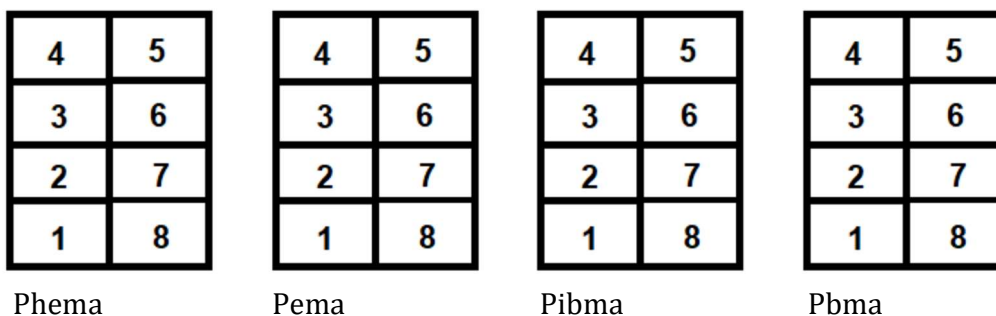
Εικόνα 14. (α) εικόνα από TEM η οποία παρουσιάζει εναπόθεση νανοσωματιδίων πλατίνας και (β) γραφική αναπαράσταση αισθητήριας διάταξης αερίων. (Madianos, et al., 2018)

ηλεκτρόδια στο ίδιο βήμα με την τεχνική της ιοντοβολής (DC Sputtering). Τέλος γίνεται η εναπόθεση τεσσάρων διαφορετικών πολυμερών με περιστροφή γύρω από τον εαυτό τους με τρόπο που αναλύεται παρακάτω. Τα διαλύματα των πολυμερών τα οποία εναποτίθενται, παρασκευάστηκαν με διάλυση 10 mg πολυμερούς σε 90 ml διαλύτη (PGMEA) για τα Pbma, Pibma, Pema και 10 mg πολυμερούς σε 90 ml διαλύτη (Ethyl Lactate) για το PHEMA. Κατόπιν υποβλήθηκαν σε επεξεργασία υπερήχων για 24 ώρες. Τα προκύπτοντα διαλύματα πολυμερούς-PGMEA στη συνέχεια επικαλύφθηκαν με περιστροφή (spin-coating) πάνω από τα λειτουργικά υποστρώματα νανοσωματιδίων, για 1 λεπτό, χρησιμοποιώντας 4500 rpm για το Pbma, 3000 rpm για το Pibma, 6000 rpm για το Pema και 3000 rpm για το PHEMA. Οι παράμετροι της διαδικασίας επικάλυψης με περιστροφή, έχουν ρυθμιστεί έτσι ώστε να ληφθεί στρώμα πολυμερούς πάχους 500 nm. Στην [Εικόνα 14](#) παρατηρούμε την διάταξη των αισθητήριων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και γραφική αναπαράσταση ενός αισθητήρα, αντίστοιχου με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής. (Madianos, et al., 2018) Οι αισθητήρες οργανώνονται και ομαδοποιούνται σε σύνολο τεσσάρων διατάξεων κάθε μια από τις οποίες αποτελείται από ένα ξεχωριστό

πολυμερές, εκ των τεσσάρων. Η κάθε διάταξη των τεσσάρων πολυμερών αποτελείται από οκτώ επιμέρους συστοιχίες αισθητήρων, οι οποίες διαθέτουν διαφορετική αντίσταση μεταξύ τους. Στην συνέχεια θα δούμε ότι οι μετρήσεις δεν έγιναν με το σύνολο των οκτώ αισθητήρων είτε για λόγους δυσλειτουργίας κάποιων από αυτών, είτε επειδή οι ίδιες οι μετρήσεις στην συνέχεια απορρίφθηκαν λόγω στατιστικών σφαλμάτων. Στην [Εικόνα 15](#) διαφαίνονται οι τέσσερις διατάξεις αποτελούμενες από τους οκτώ αισθητήρες η κάθε μια με αρίθμηση αυξανόμενη προς τα πάνω και αριστερά. Στην [Εικόνα 21](#) διαφαίνεται και η πραγματική διάταξη των αισθητήρων με τα ηλεκτρόδια τους.

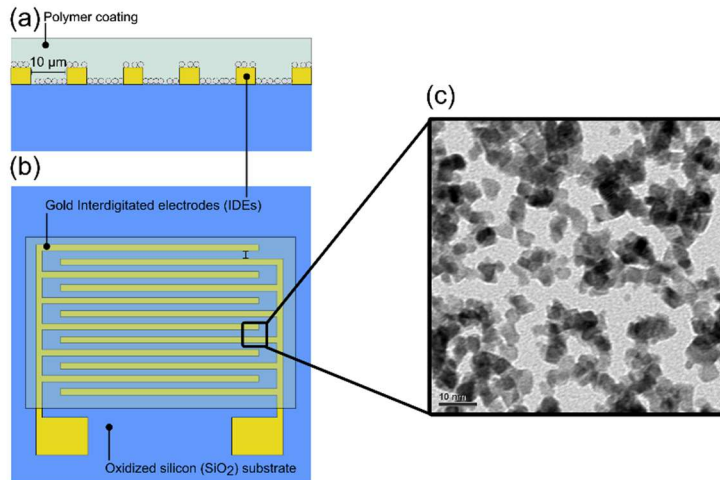
Διάκενο ηλεκτροδίων

Σημαντική έννοια αποτελεί η διάσταση του διάκενου των ηλεκτροδίων. Όπως έχει περιγραφεί σε παλαιότερες δημοσιεύσεις, το διάκενο των ηλεκτροδίων είναι ικανό να επηρεάσει άμεσα την απόκριση των αισθητήρων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διατάξεις οι οποίες εμφανίζουν ελαχιστοποιημένο διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων τους, παρουσιάζουν αυξημένη ευαισθησία. Υπάρχουν διάφορες αιτίες που περιορίζουν την αξιόπιστη λειτουργία διατάξεων με διάκενο 2 μm κάτι το οποίο μας ωθεί στην χρήση αισθητήρων μεγαλύτερου διάκενου. Οι αιτίες αφορούν



Εικόνα 15., Αποτύπωση σχεδιαγράμματος των τεσσάρων πολυμερικών διατάξεων και των οκτώ θέσεων των αισθητήρων διαφορετικής αντίστασης

συνήθως κατασκευαστικούς περιορισμούς. Γενικά, οι αισθητήρες διάκενου 5 και 10 μm χαρακτηρίζονται από παρεμφερή ευαισθησία, ενώ υπερτερούν των αισθητήρων με διάκενο 30 μm . Οι αισθητήρες αυτής της πειραματικής εργασίας είναι κατασκευασμένοι με διάκενο 10 μm . (Skotadis, et al., 2015) (Madianos, et al., 2018) Στην [Εικόνα 16](#) μπορούμε να διακρίνουμε σχηματική

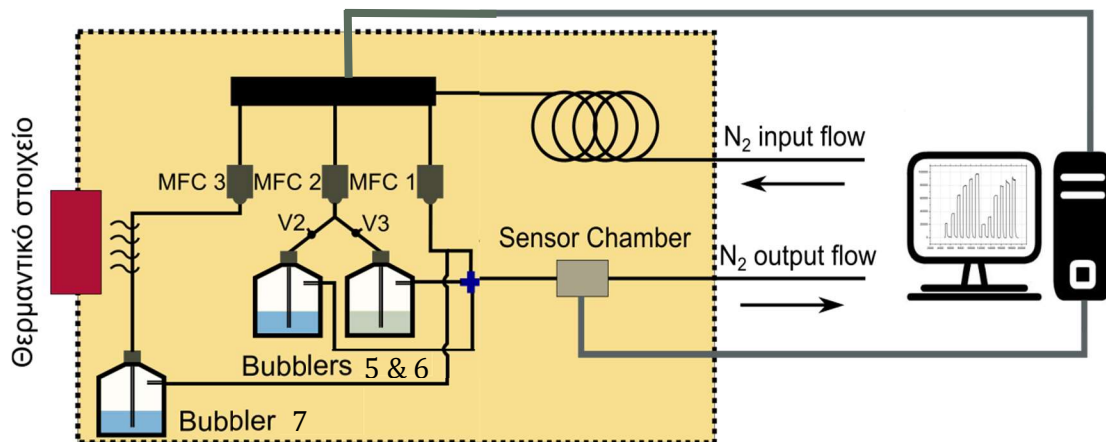


Εικόνα 16. Σχήμα διάταξης αισθητήρα και εικόνα ηλ. μικροσκοπίας (α) διατομή της συσκευής ανίχνευσης (β) Προβολή του αισθητήρα (γ) Εικόνα μικροσκοπίας (Skotadis, et al., 2021)

αναπαράσταση διατομής αντίστοιχου αισθητήρα καθώς και απόκομμα του από προβολή με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. (Skotadis, et al., 2021)

ii. Πειραματική διάταξη

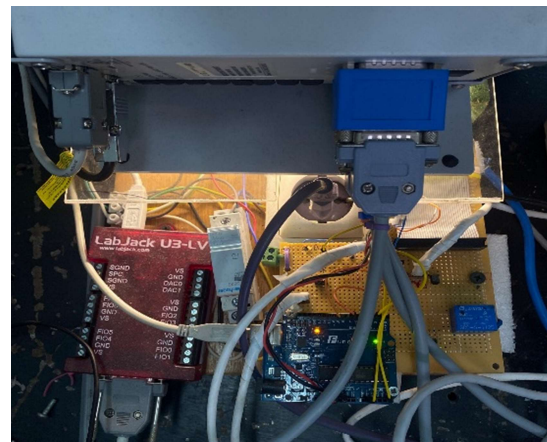
Τα πειράματα ανίχνευσης φυτοπροστατευτικών ουσιών με χημικούς αισθητήρες νανοσωματιδίων έγιναν στην διάταξη των [Εικόνων 17 - 21](#). Η συγκεκριμένη διάταξη έχει κατασκευαστεί στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για τον χαρακτηρισμό χημικών αισθητήρων. (Tang, et al., 2012) (Skotadis, et al., 2010)



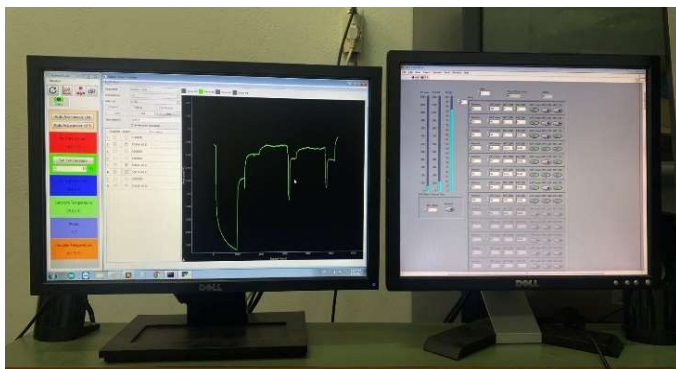
Εικόνα 17. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης χαρακτηρισμού Χημικών Αισθητήρων (Skotadis, et al., 2021)



Εικόνα 18., Ηλεκτρόμετρο υψηλής αντίστασης



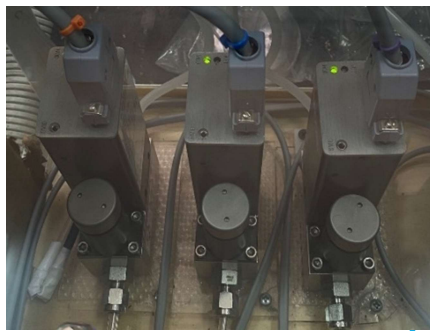
Εικόνα 19., Εμπρόσθια και οπίσθια όψη κονσόλας brooks για την ρύθμιση ροών αζώτου



Εικόνα 20., Η/Υ με πρόγραμμα labview για τον έλεγχο ροών και την παρακολούθηση των μετρήσεων

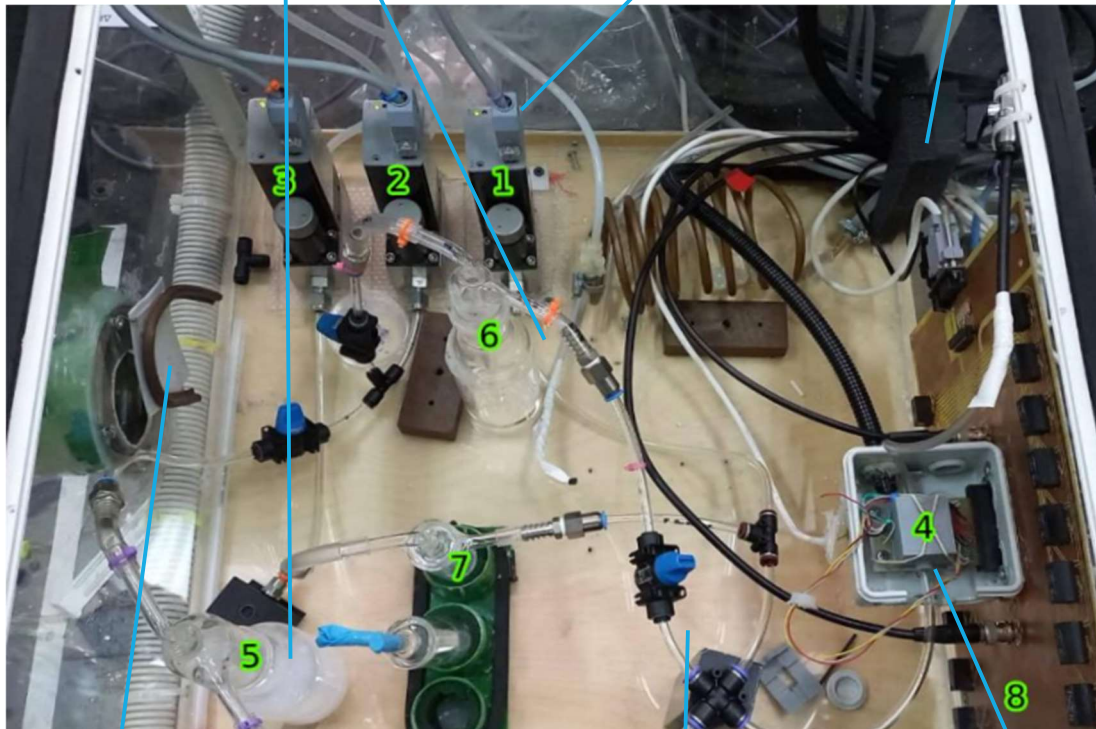
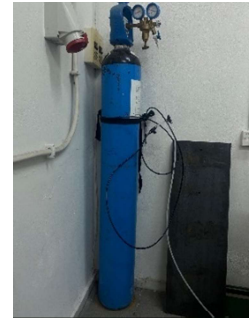


Bubblers νερού (6)
φυτοφαρμάκου (5)
και σχηματισμού
περιβάλλοντος (7)



Mass Flow Controllers (MFC)

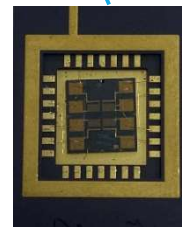
Μπουκάλια αέριου
αζώτου της οποίας οι
σωλήνες καταλήγουν
στην διάταξη



Θερμαντικό στοιχείο διάταξης



Βαλβίδα ελέγχου ροής



Αισθητήρια
διάταξη

Εικόνα 21. Πραγματική εικόνα της διάταξης με επιμέρους επεξηγήσεις κάθε στοιχείου από το οποίο απαρτίζεται

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να γίνει μια λεπτομερής περιγραφή της διάταξης και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν ώστε το αναγνώστης να εισαχθεί ομαλά στην πειραματική μεθοδολογία που θα ακολουθήσει.

- Ελεγκτές μάζας αερίου (MFC). Οι ελεγκτές μάζας αερίου, όπως θα δούμε και στην συνέχεια, αποτελούν αναπόσπαστο και σημαντικό κομμάτι της διάταξης καθώς μέσω αυτών γίνεται ο έλεγχος των συγκεντρώσεων οι οποίες θα επιτραπεί να διέλθουν στην διάταξη. Ο έλεγχος των συγκεντρώσεων πραγματοποιείται με έμμεσο τρόπο καθώς ουσιαστικά ελέγχεται η ροή του αζώτου μέσα από τα διαλύματα και κατά συνέπεια η ροή των αερίων που θα εισέλθουν στην αισθητήρια διάταξη. Το άζωτο προέρχεται από μια μπουκάλα ρυθμισμένη στα 5 bar, μπορεί να διακριθεί στην [Εικόνα 21](#). Στο παρόν πειραματικό έργο χρησιμοποιήθηκαν τρεις MFC οι οποίοι διαφαίνονται στις [Εικόνες 17 και 21](#) με την αρίθμηση 1,2 και 3. Η ροή του αζώτου μετράται σε κυβικά εκατοστά ανά λεπτό (sccm). Συνεπώς μπορεί εύκολα να υπολογιστεί η αντίστοιχη συγκέντρωση. Οι MFC 1 και 2 μπορούν να παρέχουν ροή έως 1200 sccm ενώ ο MFC 3 μέχρι 100 sccm. Οι MFC επιτελούν δύο βασικές λειτουργίες. Η πρώτη είναι ότι μεταφέρουν ατμούς αερίου, μέσω του αζώτου, στην αισθητήρια διάταξη και η δεύτερη είναι ότι χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό σταθερών συνθηκών υγρασίας πειραμάτων στον θάλαμο καθώς και για στέγνωμα, δηλαδή καθαρισμό της διάταξης και επαναφοράς της στο σημείο ισορροπίας. Η κονσόλα που φαίνεται στην [Εικόνα 19](#) ελέγχει την λειτουργία των MFC καθώς δέχεται εντολές από το υπολογιστικό πρόγραμμα LabView για την επιλογή των ροών που χρειάζονται στο πείραμα. Το πρόγραμμα LabView λειτουργεί σε περιβάλλον ηλεκτρονικού υπολογιστή που φαίνεται στην [Εικόνα 20](#).
- Θερμαντικό στοιχείο υψηλής ακρίβειας. Το στοιχείο αυτό προσφέρει θερμότητα στην διάταξη με σκοπό να εξασφαλίσει σταθερή θερμοκρασία εντός του θαλάμου. Αποτελείται από καλώδια τα οποία τοποθετούνται εντός της διάταξης και παρέχουν θερμότητα. Η θερμότητα αυτή κινείται από έναν ανεμιστήρα για την ομοιόμορφη κατανομή της στον χώρο. Στην [Εικόνα 21](#) μπορούμε να διακρίνουμε την διάταξη από την οποία ελέγχεται η θερμότητα. Στην διάταξη αυτή καθορίζεται ένα κατώφλι θερμοκρασίας το οποίο λειτουργεί ως στόχος. Επιπρόσθετα μπορεί να οριστεί η ακρίβεια του δεκαδικού. Ο θάλαμος περιέχει τρία θερμομέτρα τα οποία λειτουργούν συνεχώς

ώστε να υπάρχει κάθε στιγμή ορθή αναφορά θερμοκρασίας από διάφορα σημεία του θαλάμου.

- Γυάλινοι σωλήνες διαλυμάτων bubbler. Οι γυάλινες φιάλες μπορούν να γίνουν διακριτές στην [Εικόνα 17](#) καθώς και στην [Εικόνα 21](#) με την αρίθμηση 5, 6 και 7. Σε γενικότερη περιγραφή, αυτού του τύπου οι φιάλες γεμίζουν με ένα υγρό όπως οποιοδήποτε φυσιολογικό δοχείο. Στο στόμιο της φιάλης υπάρχει έξοδος διαφυγής αερίου μέσω ενός σωλήνα ο οποίος επικοινωνεί με το υγρό που βρίσκεται εντός και έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον, στο ανώτερο σημείο της φιάλης. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η φιάλη λειτουργεί ως μια μονόδρομη βαλβίδα οι οποία επιτρέπει στους ατμούς του υγρού, που βρίσκεται εντός, να διοχετευθούν σε ένα συμπληρωματικό σύστημα σωληνώσεων. Οι ατμοί του υγρού λαμβάνονται μέσω της ροής του αερίου αζώτου που αναλύσαμε προηγουμένως. Οι bubbler με αρίθμηση 6 και 7 περιέχουν νερό. Ο bubbler 7 χρησιμεύει μόνο στο να δημιουργεί ένα περιβάλλον σταθερής υγρασίας στον θάλαμο μέσω παροχής συγκεκριμένης ροής αζώτου. Ο bubbler νερού 6 περιλαμβάνει το υγρό αναφοράς. Ο bubbler 5 διάλυμα νερού με συγκεκριμένη ποσότητα φυτοφαρμάκου οργανικής μορφής, το οποίο θα αναλυθεί σε παρακάτω κεφάλαιο.
- Πλακέτα ηλεκτρονόμων (ρελέ). Η πλακέτα αυτή διακρίνεται στην [Εικόνα 21](#) με την αρίθμηση 8. Συνιστά απαραίτητο εξάρτημα της διάταξης καθώς έχει την ικανότητα να απομονώνει τους οκτώ αισθητήρες, κατά έναν κάθε φορά, ώστε να πραγματοποιηθεί διακριτή μέτρηση της αντίστασης τους. Η σειρά με την οποία απομονώνονται οι αισθητήρες είναι σειριακή, κυκλικής μορφής. Η συχνότητα αλλαγής αισθητήρα έχει ρυθμιστεί στα 500 ms. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πλακέτα αυτή είναι συνδεδεμένη με μικροελεγκτή Arduino ο οποίος συντονίζει πολλές λειτουργίες του κυκλώματος και διαφαίνεται στην πίσω όψη του πάνελ ελέγχου ροών της [Εικόνας 19](#).
- Διάταξη ηλεκτροδίων - νανοαισθητήρων. Η διάταξη αυτή αναλύθηκε εκτενώς σε προηγούμενη ενότητα. Στην [Εικόνα 21](#) διαφαίνεται η μορφή της. Μπορούν να γίνουν διακριτά τα ηλεκτρόδια καθώς και οι συνδέσεις μεταξύ τους. Οι συνδέσεις έχουν πραγματοποιηθεί με την μέθοδο του wire bonding με χρήση υπερήχων. Η πλακέτα των αισθητήρων τοποθετείται σε μια βάση και συνδέεται με τους ηλεκτρονόμους. Ταυτόχρονα στην πλακέτα αυτή υπάρχουν δύο εισοδοί αερίων και μια έξοδος διαφυγής. Από την μια είσοδο πραγματοποιείται η ρύθμιση του υποβάθρου υγρασίας (RH) και από

την άλλη πραγματοποιείται η εισροή του επιθυμητού αερίου προς μέτρηση (φυτοφάρμακο ή υγρασία).

- Ηλεκτρόμετρο υψηλής ακρίβειας. Πρόκειται για το πολύμετρο μεγάλης αντίστασης Keithley 2400. Μέσω του πολυμέτρου αυτού μετράται η αντίσταση των αισθητήρων των νανοσωματιδίων καθώς αυτή αυξομειώνεται ανάλογα με την προσρόφηση αερίων διαφορετικής σύστασης από τα πολυμερή. Η αντίσταση των αισθητήρων απεικονίζεται σε πραγματικό χρόνο, μέσω προγράμματος, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- Βαλβίδες απομόνωσης και ελέγχου ροής. Συνολικά απαντώνται τέσσερις βαλβίδες απομόνωσης στην διάταξη. Μέσω αυτών των βαλβίδων γίνεται η επιλογή των bubblers που θα χρησιμοποιηθούν για να παράξουν τους αέριους ατμούς ανάλογα με τις μετρήσεις που θα πραγματοποιηθούν. Ουσιαστικά απομονώνουν την μια πλευρά του κυκλώματος σωλήνων κάθε φορά. Διαφαίνονται σε μεγέθυνση στην [Εικόνα 21](#).

Εφόσον έχει πραγματοποιηθεί εκτενής ανάλυση των βασικότερων στοιχείων της διάταξης, είναι σημαντικό να παρατεθούν κάποιες λειτουργικές λεπτομέρειες που αφορούν κυρίως την συνδεσμολογία των στοιχείων μεταξύ τους. Από κάθε MFC ξεκινάει μια ροή αερίου αζώτου η οποία καταλήγει στην ένωση μπλε χρώματος στην [Εικόνα 17](#). Ανάλογα με τον MFC, το αέριο αζώτο περνά από διαφορετικά σημεία του κυκλώματος επιτελώντας διαφορετικό σκοπό. Η γραμμή αζώτου του MFC 1 καταλήγει κατευθείαν στην ένωση και από εκεί στον αισθητήρα. Ο λόγος που δεν έχουμε αντίστροφη ροή προς τους bubblers είναι λόγω των δύο βαλβίδων οι οποίες πρέπει να παραμένουν κλειστές όταν οι υπόλοιποι MFC δεν χρησιμοποιούνται. Η ροή αυτή ονομάζεται diluting gas flow και χρησιμεύει στην δημιουργία του σταθερού υποβάθρου εργασίας για τα πειράματα και τις μετρήσεις. Μια ακόμη γραμμή που συμβάλει στην διατήρηση του υποβάθρου είναι η ροή του MFC 3. Η συγκεκριμένη ροή αζώτου καταλήγει και εκείνη στον αισθητήρα αφού πρώτα περάσει από το bubbler με τον αριθμό 7 στις [Εικόνες 17,21](#). Το bubbler αυτό περιέχει νερό του οποίου οι υδρατμοί, που δημιουργούνται λόγω της ροής αζώτου, φθάνουν στην αισθητήρια διάταξη δια μέσου συστήματος σωλήνων. Με αυτό τον τρόπο από τους MFC 1 και 3 έχουν δημιουργηθεί ελεγχόμενες και επιλεγμένες συνθήκες υπόβαθρου υγρασίας. Ο ελεγκτής ροών MFC 2 αποτελεί την βασική γραμμή ροής αζώτου η οποία θα τροφοδοτήσει είτε τον bubbler που περιέχει την αναφορά, δηλαδή το νερό, είτε το bubbler που περιέχει την ουσία του φυτοφαρμάκου. Όταν το πείραμα πραγματοποιείται, για να μετρηθεί η αντίσταση των νανοσωματιδίων σε περιβάλλον υγρασίας, το κύκλωμα του bubbler που περιέχει

φυτοφάρμακο απομονώνεται μέσω των βαλβίδων για να μην υπάρχουν αντεπιστροφές ροών και το αντίθετο. Δηλαδή όταν το πείραμα αφορά μέτρηση αντίστασης σε ροή φυτοφάρμακου, το κύκλωμα του bubbler που περιέχει την αναφορά απομονώνεται με την χρήση των βαλβίδων. Οι μετρήσεις ξεκινάνε καθώς ρυθμίζεται πρώτα, σταδιακά, το υπόβαθρο και πραγματοποιείται μια βαθμονόμηση, δηλαδή, στέγνωμα των αισθητήρων. Όταν οι αισθητήρες έχουν ισορροπήσει πλήρως γύρω από μια σταθερή τιμή αντίστασης, χαρακτηριστική για το περιβάλλον υποβάθρου υγρασίας, τότε είναι όλα έτοιμα για να τεθεί σε λειτουργία ο MFC 2 και να επιλεγεί αν θα μετρηθεί πρώτα η υγρασία ή το φυτοφάρμακο. Ανάλογα με την συγκέντρωση υγρασίας ή φυτοφαρμάκου, δηλαδή την ροή αζώτου, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε το νέο περιβάλλον που δημιουργείται στον αισθητήρα κατά την μέτρηση, ως προς την υγρασία. Συνεπώς με ένα σταθερό υπόβαθρο, μπορούν να γίνουν μετρήσεις σε διαφορετικές συνθήκες υγρασίας ανάλογα με την ροή αζώτου του MFC 2. Όπως θα αναλυθεί και παρακάτω τα πειράματα έγιναν με υπόβαθρο σχετικής υγρασίας 50% και για τρεις διαφορετικές συνθήκες 60%, 70% και 90%. Στις συνθήκες αυτές μετρήθηκε η μεταβολή της αντίστασης για φυτοφάρμακο και υγρασία αντίστοιχα, ώστε να μπορέσει να γίνει ταυτοποίηση, σε ποια περίπτωση υπήρχε φυτοφάρμακο και σε ποια δεν υπήρχε. Περισσότερες πληροφορίες για την οργάνωση και τον σχεδιασμό του πειράματος θα παρατεθούν σε επόμενη ενότητα.

iii. Ουσία προς ανίχνευση

Η ανίχνευση του φυτοφαρμάκου, σε διαφορετικές συνθήκες συγκεντρώσεων των ατμών του, πραγματοποιείται λόγω της πτητικής οργανικής φύσης της ουσίας του φυτοφαρμάκου. Ο λόγος που χρησιμοποιείται ο συγκεκριμένος τρόπος ανίχνευσης, και δεν μετράται η απόκριση αισθητήρα σε συνάρτηση με την ποσότητα της ενεργού ουσίας, είναι διότι οι κατασκευάστριες εταιρίες δεν κάνουν γνωστή την πλήρη χημική σύνθεση του φυτοφάρμακου. Το φυτοφάρμακο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ονομάζεται Nimrod. Το Nimrod είναι ένα μυκητοκτόνο το οποίο κινείται μέσα στο φυτό ως συντηρητικό και θεραπευτικό κατά των μυκήτων που προκαλούν την ασθένεια ωιδίου (powdery mildew) σε φρούτα και τριαντάφυλλα. Το ενεργό συστατικό του είναι το Bupirimate ($C_{13}H_{24}N_4O_3S$) που ανήκει στην χημική οικογένεια των πυριμινιδών και είναι διαδεδομένο μυκητοκτόνο. Το φυτοφάρμακο αυτό επιλέχθηκε εφόσον αποτελεί κοινώς χρησιμοποιούμενο φυτοφάρμακο με σχετικά υψηλή πτητικότητα ως προς την δραστική του ουσία.

Σύνθεση φυτοφαρμάκου Nimrod

Η κατασκευή του υδατοδιαλυτού διαλύματος φυτοφαρμάκου Nimrod είναι μια διαδικασία που πραγματοποιούνται, πάντα από την αρχή, πριν από κάθε ημέρα μετρήσεων. Η παρασκευή του διαλύματος λάμβανε χώρα σε απαγωγό εστία στον καθαρό χώρο (clean room). Αξίζει να σημειωθεί ότι για την σύνθεση του διαλύματος Nimrod ο κατασκευαστής προτείνει την χρήση 250 κυβικών εκατοστών ανά 100 λίτρα ψεκαστικού υγρού, καθώς και την χρήση 75 λίτρων ψεκαστικού υγρού ανά στρέμμα. Η αναλογία αυτή σε εργαστηριακό επίπεδο μπορεί να μεταφραστεί ως 0,125 κυβικά εκατοστά φυτοφαρμάκου διαλυμένα σε 50 milliliters νερού. Σε αυτό το διάλυμα, μπορεί να εκτιμηθεί ότι η συγκέντρωση της ενεργού ουσίας συνιστά περίπου το 27% του παρασκευαζόμενου φυτοφαρμάκου. Οι τεχνικές πληροφορίες αντλήθηκαν από το φυλλάδιο οδηγιών: Safety Data Sheet, According to Regulation (EC) No 1907/2006 (reach), Annex II. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φυτοφάρμακο Nimrod συνίσταται σε υγρή μορφή και η μέτρηση των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν έγινε με πιπέτα ακριβείας 1 microliter. Το νερό το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης δεν ήταν απιονισμένο ο λόγος ήταν για να εξομοιωθούν οι συνθήκες που θα επικρατούσαν και σε μια καλλιέργεια.

iv. Πειραματική μεθοδολογία

Στο πείραμα επιλέχθηκαν συνθήκες οι οποίες εξομοίωσαν, όσο αυτό ήταν δυνατό, την πραγματικότητα. Η πρώτη παράμετρος που καθορίστηκε ήταν οι συνθήκες υποβάθρου υγρασίας. Το αρχικό και δεδομένο υπόβαθρο υγρασίας αποφασίστηκε να καθοριστεί στο 50% εφόσον αυτό το ποσοστό αποτελεί ένα μέσο και υπαρκτό περιβάλλον υγρασίας για την πραγμάτωση των μετρήσεων. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, το υπόβαθρο υγρασίας καθορίζεται από τους MFC 1 και 3 και παραμένει σταθερό σε όλη την διάρκεια των μετρήσεων του πειράματος. Ο [Πίνακας 3](#) αναγράφει τις ενδεικτικές ροές αζώτου για να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο υγρασίας. Η θερμοκρασία είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την πραγμάτωση των μετρήσεων. Οι μετρήσεις για τις τέσσερις διατάξεις αισθητήρων έγιναν σε δυο διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, 25 και 35 °C. Αξίζει να αναφερθεί ότι το υπόβαθρο υγρασίας επιτεύχθηκε στους 25 °C, τοποθετώντας ροή αζώτου 100 sccm στον MFC 1 και 96,1 sccm στον MFC 3. Για τις συνθήκες θερμοκρασίας των 35 °C χρησιμοποιήθηκε ροή αζώτου 100 sccm στον MFC 1 και 89,5 sccm στον MFC 3. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίστηκε ότι το

υπόβαθρο υγρασίας θα παραμένει σταθερό στο 50% σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και αν αποφασιστεί να πραγματοποιηθεί η μέτρηση, απλώς μεταβάλλοντας την ροή αζώτου του MFC 3. Εφόσον το υπόβαθρο βρίσκεται στο 50%, θα τοποθετούνταν μια ροή αζώτου στον MFC 2 η οποία θα τροφοδοτούνταν διαδοχικά σε κάθε μέτρηση, στο bubbler που περιέχει το διάλυμα του φυτοφαρμάκου και στο bubbler που περιέχει νερό. Αυτή η διαδικασία θα γινόταν για τα τέσσερα διαφορετικά ήδη αισθητήριων διατάξεων. Το επόμενο βήμα θα ήταν να καθοριστεί η συγκέντρωση, μεταφρασμένη σε ροή αζώτου, η οποία θα χρησιμοποιούνταν για τα τροφοδοτηθεί ο αισθητήρας με ατμούς φυτοφαρμάκου σε περιβάλλον υγρασίας και υγρασίας αναφοράς. Όπως μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό, εφόσον το υπόβαθρο 50% παραμένει, μια εκ νέου τροφοδότηση των αισθητήρων με ένα αέριο θα δημιουργούσε περιβάλλον υψηλότερου επιπέδου υγρασίας. Οι επιλογές των συγκεντρώσεων και των ροών των υπό μέτρηση ουσιών έγιναν ώστε να συμφωνούν με την επίτευξη τριών διαφορετικών περιβαλλόντων υγρασίας, 60%, 70% και 90%. Οι ροές αζώτου που χρησιμοποιήθηκαν για τα υπό μέτρηση διαλύματα διαφαίνονται στον [Πίνακα 4](#).

Πίνακας 3. Ροές αζώτου και θερμοκρασία σε υπόβαθρο RH 50%

Ροή (sccm) / Θερμοκρασία (°C)	25	35
Ροή N ₂ MFC1	100	100
Ροή N ₂ MFC3	96,1	89,5

Πίνακας 4. Ροές αζώτου στον MFC2 για επίτευξη τριών επιπέδων υγρασίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Σχετική υγρασία (RH)	Ροή N ₂ MFC2, 25°C	Ροή N ₂ MFC2, 35°C
60%	43,72 sccm	41,3 sccm
70%	114,98 sccm	105,7 sccm
90%	600,9 sccm	477,85 sccm

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά, αφού το υπόβαθρο έχει επιτευχθεί, μετρώντας την αντίσταση ενός εκ των τεσσάρων αισθητήριων διατάξεων σε ένα ποσοστό σχετικής υγρασίας (πρώτη μέτρηση στο 60%) και στην συνέχεια, μετρώντας την απόκριση του ίδιου αισθητήρα για τους ατμούς φυτοφαρμάκου. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιβάλλοντα

θερμοκρασίας (25 ± 0.5 °C και 35 ± 0.5 °C) σε διαφορετικές ημέρες. Οι τιμές της αντίστασης μετρώνται για το ίδιο χρονικό διάστημα για κάθε αισθητήρα, στις διαφορετικές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας. Καθώς τα πολυμερή προσροφούν το αέριο στόχο, τα νανοσωματίδια μετακινούνται και η αντίσταση μεταβάλλεται. Η αντίσταση αυτή αυξάνεται σταδιακά από την χρονική στιγμή που ξεκινάει η έκθεση του αισθητήρα στο εκάστοτε αέριο. Η έκθεση σταματά είτε αφού ισορροπήσει σε μια συγκεκριμένη τιμή αντίστασης, είτε μέχρι το σημείο που αυξάνεται, παρουσιάζοντας σταθερή κλίση. Ο χρόνος κατά τον οποίο εκτέθηκε ο αισθητήρας στα δύο αέρια ήταν 20 λεπτά ανά διαφορετική συνθήκη υγρασίας και θερμοκρασίας. Μόλις παρέλθει αυτή η χρονική διάρκεια, όταν η ροή σταματήσει, οι αντιστάσεις δεν επανέρχονται πλήρως στο σημείο που ισορροπούσαν πριν την μέτρηση. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την υδροφιλικότητα των πολυμερών αλλά και με την ικανότητα τους να αποτελούν “εκπαιδευσιμες” διατάξεις οι οποίες τείνουν να διατηρούν τις συνθήκες στις οποίες υποβάλλονται. Το παραπάνω φαινόμενο αποτελεί πρόβλημα για την συνέχεια, την επαναληψιμότητα και την ακρίβεια των μετρήσεων. Συνεπώς κρίνεται αναγκαίο να διατηρηθεί, ή να προσεγγιστεί, η τιμή της αντίστασης που παρουσίαζε η διάταξη πριν από την έκθεση της στο αέριο. Ο τρόπος με τον οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί κάτι τέτοιο είναι με μια νέα σύντομη συνθήκη στεγνώματος (καθαρισμού) των αισθητήρων πρώτου επαναχρησιμοποιηθούν. Αυτό πραγματοποιείται τοποθετώντας ροή αζώτου μεγαλύτερη από 100 sccm στον MFC 1. Η τιμή της εξαρτάται από το επίπεδο υγρασίας στο οποίο υποβλήθηκε η διάταξη. Όπως θα δούμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων, σε όσο μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας εκθέτουμε τους αισθητήρες, τόσο μεγαλύτερη τιμή ροής αζώτου απαιτείται, κατά την διαδικασία του στεγνώματος, ώστε να επανέλθουν στην αρχική τιμή αντίστασης. Μια ολοκληρωμένη ημέρα μετρήσεων περιλαμβάνει διαδοχικές μετρήσεις αρχικά φυτοφαρμάκου και ύστερα υγρασίας για τα τρία διαφορετικά υπόβαθρα, 60%, 70% και 90% σε μια καθορισμένη τιμή θερμοκρασίας. Παρακάτω αναλύονται τα βήματα μιας τυπικής σειράς μετρήσεων της πειραματικής διαδικασίας στους 35 βαθμούς.

1. Αρχικός καθαρισμός αισθητήρων και σχηματισμός υποβάθρου 50%

- Στέγνωμα, ξήρανση αισθητήρων με ροή 1000 sccm N₂ από τον MFC1 για 10 λεπτά
- Μείωση της ροής σε 100 sccm για 5 λεπτά (diluting gas flow)
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 89,5 sccm από τον MFC3 για 15 λεπτά

Σε αυτό το σημείο ο εμπορικός αισθητήρας υγρασίας λαμβάνει την τιμή 50% και η αντίσταση των αισθητήρων ισορροπεί σε συγκεκριμένες τιμές, γύρω από μια θέση ισορροπίας.

2. Σχηματισμός περιβάλλοντος υγρασίας 60% με ροή φυτοφαρμάκου και νερού διαδοχικά

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να ενεργοποιηθεί το κύκλωμα τροφοδοσίας φυτοφαρμάκου προς τους αισθητήρες
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 41,3 sccm από τον MFC 2 για 20 λεπτά
- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να απομονωθεί το ενεργό κύκλωμα
- Καθαρισμός με προσθήκη ροής N₂ ίση με 250 sccm από τον MFC1 για 1 λεπτό

Την παρούσα στιγμή οι αισθητήρες ισορροπούν γύρω από την θέση ισορροπίας την οποία βρισκόντουσαν αρχικά. Συνεπώς οι αρχικές συνθήκες του πειράματος έχουν επανέλθει ώστε να ακολουθήσει η μέτρηση της αντίστασης σε έκθεση των αισθητήρων σε υγρασία.

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να ενεργοποιηθεί το κύκλωμα τροφοδοσίας υγρασίας προς τους αισθητήρες
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 41,3 sccm από τον MFC 2 για 20 λεπτά
- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να απομονωθεί το ενεργό κύκλωμα
- Καθαρισμός με προσθήκη ροής N₂ ίση με 250 sccm από τον MFC1 για 1 λεπτό

3. Σχηματισμός περιβάλλοντος υγρασίας 70% με ροή φυτοφαρμάκου και νερού διαδοχικά

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να ενεργοποιηθεί το κύκλωμα τροφοδοσίας φυτοφαρμάκου προς τους αισθητήρες
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 105,7 sccm από τον MFC 2 για 20 λεπτά
- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να απομονωθεί το ενεργό κύκλωμα
- Καθαρισμός με προσθήκη ροής N₂ ίση με 500 sccm από τον MFC1 για 4 λεπτά

Την παρούσα στιγμή οι αισθητήρες ισορροπούν γύρω από την θέση ισορροπίας την οποία βρισκόντουσαν αρχικά. Συνεπώς οι αρχικές συνθήκες του πειράματος έχουν επανέλθει ώστε να ακολουθήσει η μέτρηση της αντίστασης σε έκθεση των αισθητήρων σε υγρασία.

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να ενεργοποιηθεί το κύκλωμα τροφοδοσίας υγρασίας προς τους αισθητήρες
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 105,7 sccm από τον MFC 2 για 20 λεπτά

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να απομονωθεί το ενεργό κύκλωμα
- Καθαρισμός με προσθήκη ροής N₂ ίση με 500 sccm από τον MFC1 για 4 λεπτά

4. Σχηματισμός περιβάλλοντος υγρασίας 90% με ροή φυτοφαρμάκου και νερού διαδοχικά

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να ενεργοποιηθεί το κύκλωμα τροφοδοσίας φυτοφαρμάκου προς τους αισθητήρες
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 477,85 sccm από τον MFC 2 για 20 λεπτά
- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να απομονωθεί το ενεργό κύκλωμα
- Καθαρισμός με προσθήκη ροής N₂ ίση με 1000 sccm από τον MFC1 για 15 λεπτά

Την παρούσα στιγμή οι αισθητήρες ισορροπούν γύρω από την θέση ισορροπίας την οποία βρισκόντουσαν αρχικά. Συνεπώς οι αρχικές συνθήκες του πειράματος έχουν επανέλθει ώστε να ακολουθήσει η μέτρηση της αντίστασης σε έκθεση των αισθητήρων σε υγρασία.

- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να ενεργοποιηθεί το κύκλωμα τροφοδοσίας υγρασίας προς τους αισθητήρες
- Προσθήκη ροής N₂ ίση με 477,85 sccm από τον MFC 2 για 20 λεπτά
- Ρύθμιση κατάλληλων βαλβίδων για να απομονωθεί το ενεργό κύκλωμα

Καθαρισμός με προσθήκη ροής N₂ ίση με 1000 sccm από τον MFC1 για 15 λεπτά

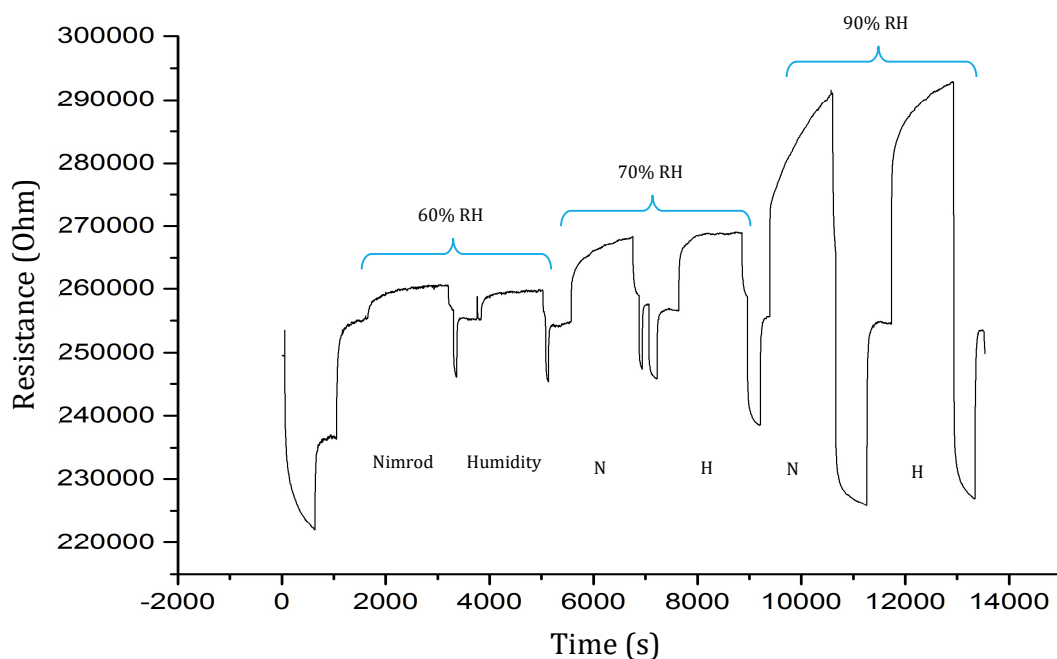
Οι παραπάνω μετρήσεις επαναλαμβάνονται άλλες 7 φορές. Για την κάθε μια από τις τέσσερις διαφορετικές διατάξεις πολυμερών και για δύο συνθήκες θερμοκρασίας 25 & 35°C. Αξίζει να αναφερθεί ότι η μόνη διαφορά στα ανωτέρω βήματα, όσον αφορά τις συνθήκες υγρασίας των 35 βαθμών, είναι οι διαφορετικές τιμές ροών για να επιτευχθούν οι γνωστές συνθήκες υγρασίας. Υπενθυμίζεται ότι οι συγκεκριμένες ροές αναφέρονται στους [Πίνακες 3 και 4](#). Ακόμη τα στάδια του καθαρισμού γίνονται χρονικά απαιτητικότερα.

VI. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

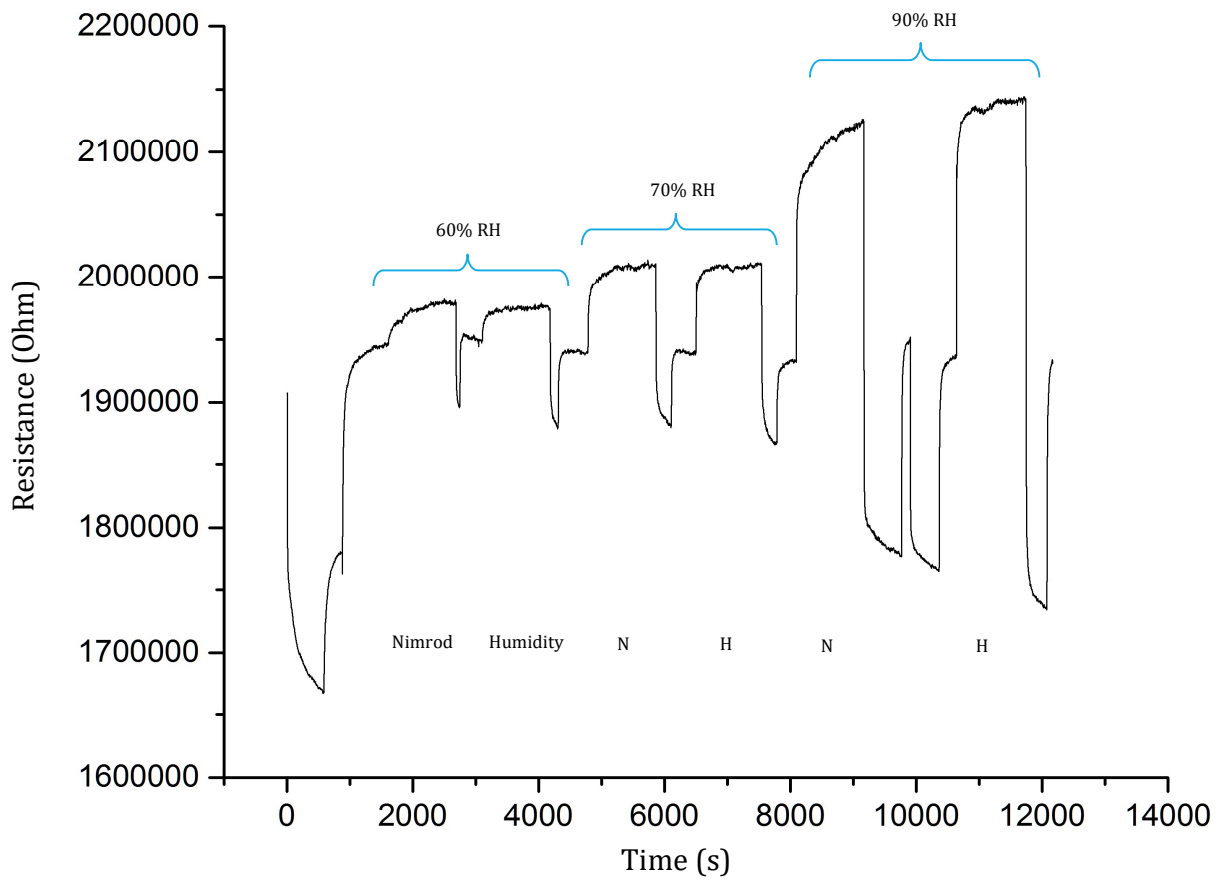
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, για τις τέσσερις αισθητήριες διατάξεις, σε διαφορετικές συνθήκες πειραμάτων. Η δυναμική απόκριση των αισθητήρων, στο εύρος όλων των μετρήσεων, μπορεί να δώσει μια γενική εικόνα και κατεύθυνση για το αποτέλεσμα των πειραματικών μετρήσεων. Συγκεκριμένα μπορεί να παρατηρηθεί η απόκριση των αισθητήρων στην μεγάλη κλίμακα καθώς γίνεται σύγκριση των κορυφών και των τιμών των αντιστάσεων, για τις διαφορετικές συνθήκες των πειραμάτων. Στον αντίποδα τα αποτελέσματα μπορούν να προσεγγιστούν και με έναν διαφορετικό τρόπο. Εφόσον η αρχική τιμή των αντιστάσεων των αισθητήρων, πριν από κάθε μέτρηση, προσεγγίζονταν εκ νέου, θα ήταν ασφαλές να υποθέσουμε το εξής: η μεταβολή της αντίστασης, για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, είναι διαφορετική στην περίπτωση ροής φυτοφαρμάκου και διαφορετική στην περίπτωση ροής υγρασίας. Συνεπώς αυτός είναι ένας τρόπος διάκρισης μεταξύ τους. Για τους παραπάνω λόγους είναι σημαντικό να απεικονιστούν γραφήματα με την μέση απόκριση των αισθητήριων διατάξεων.

i. Δυναμική απόκριση αισθητήρων

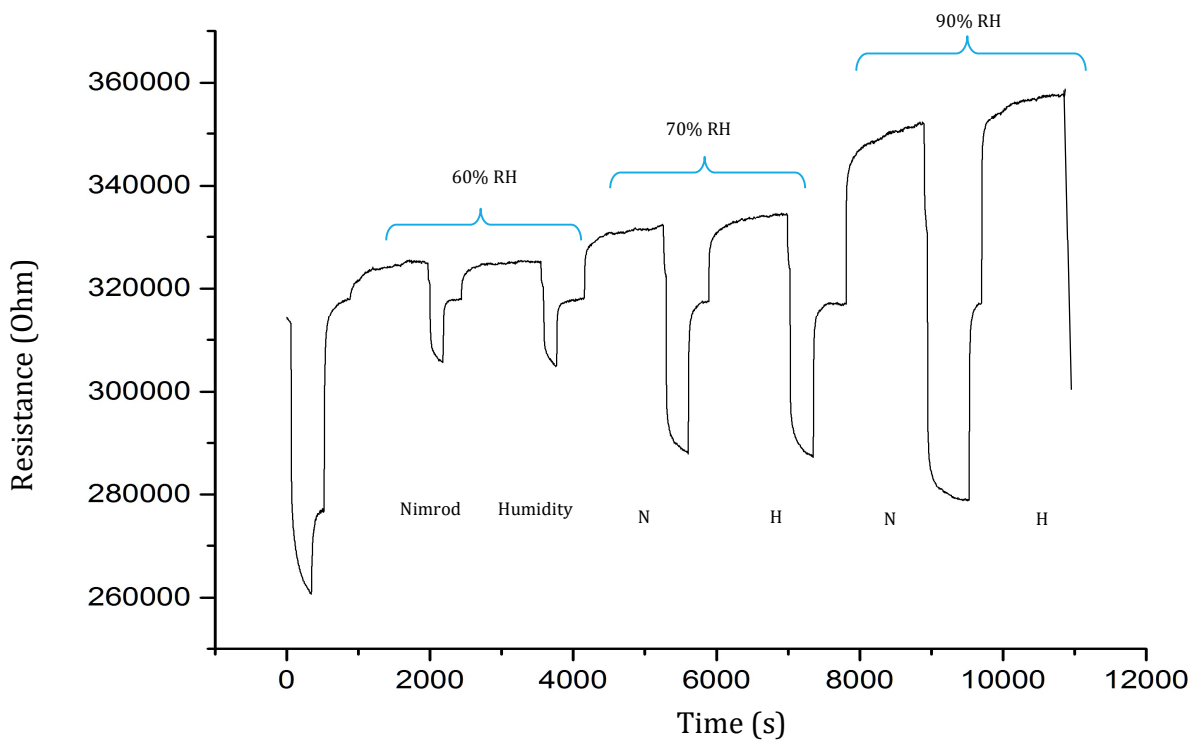
Οι [Εικόνες 22-25](#) παρουσιάζουν την δυναμική απόκριση των τεσσάρων αισθητήρων για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C.



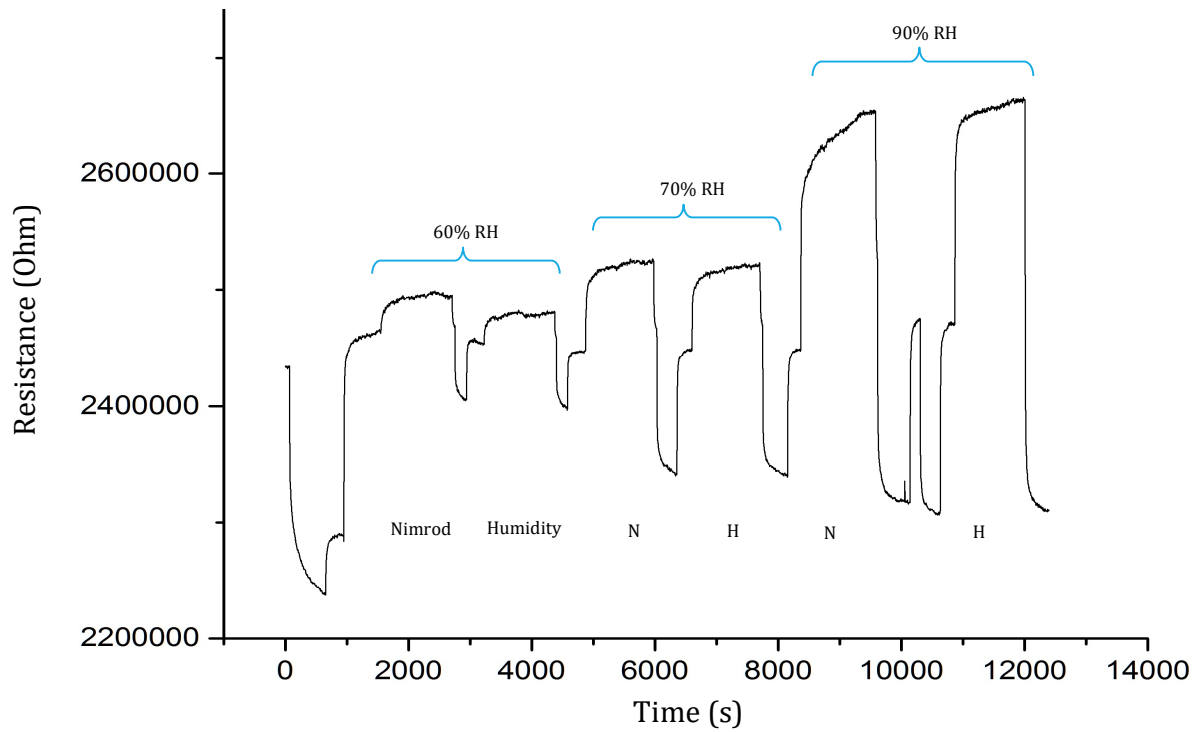
Εικόνα 22., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Phema στους 25 °C



Εικόνα 23., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Ribma στους 25 °C

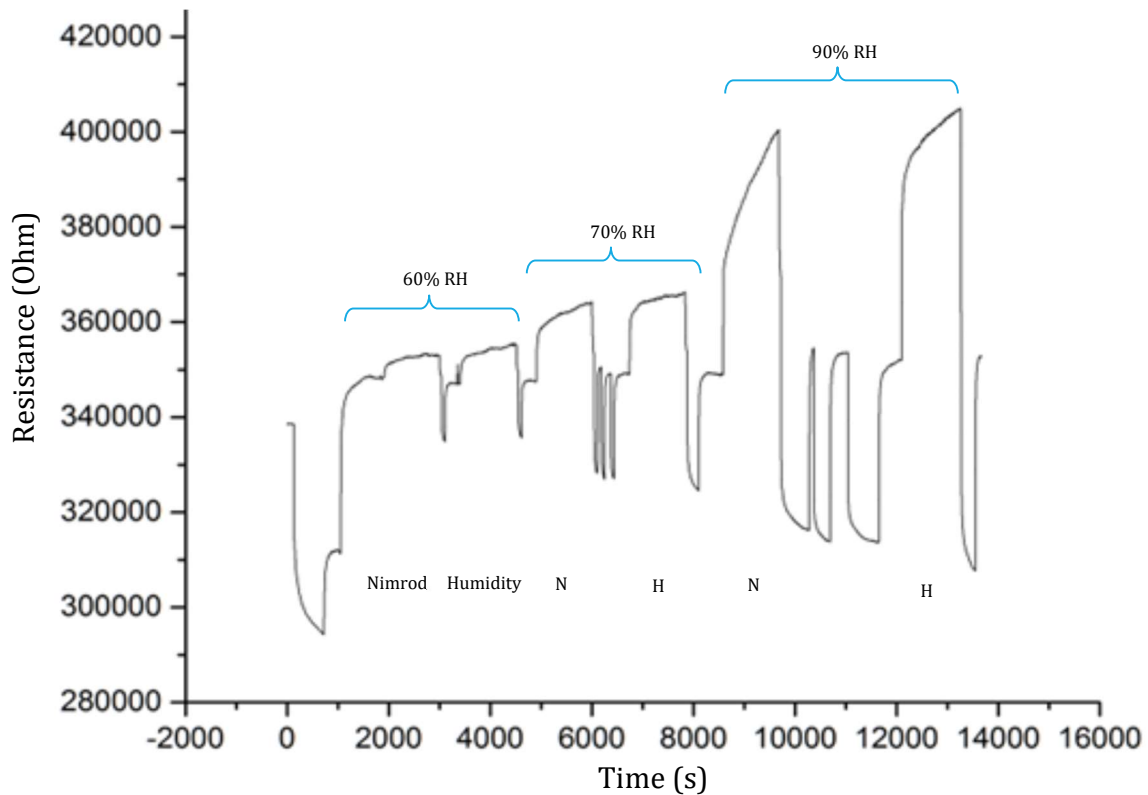


Εικόνα 24., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Rema στους 25 °C

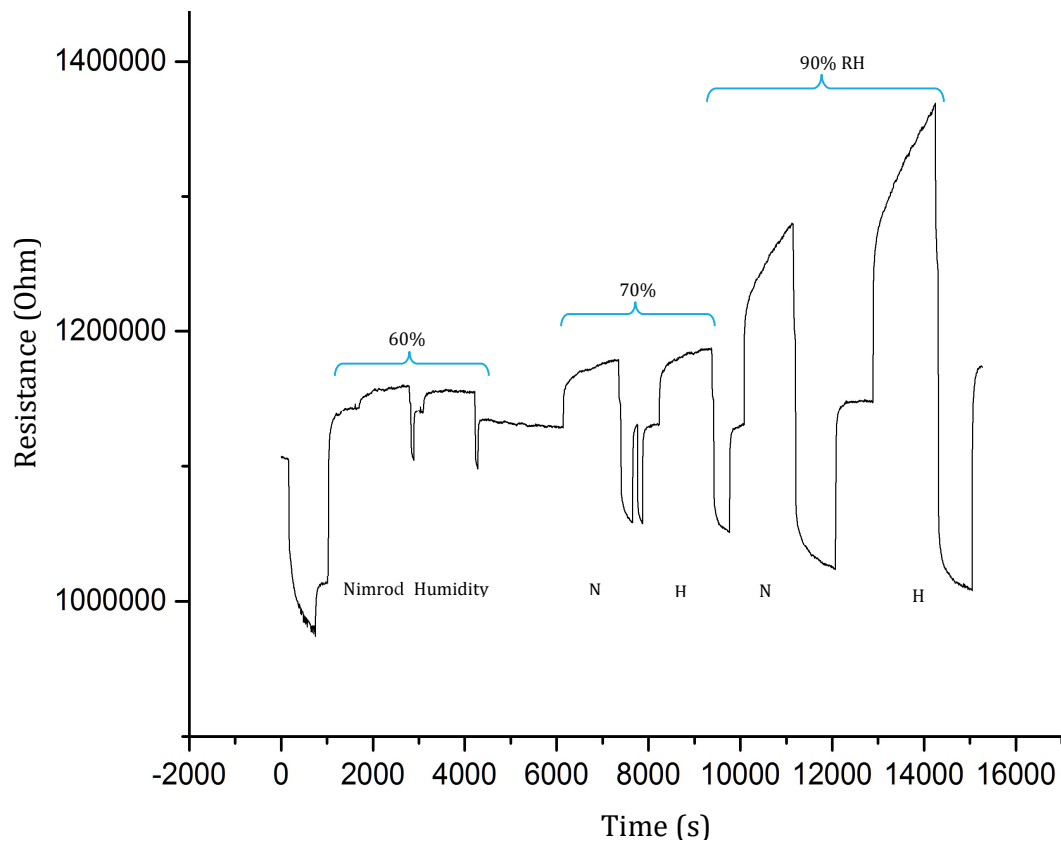


Εικόνα 25., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Rhema στους 25 °C

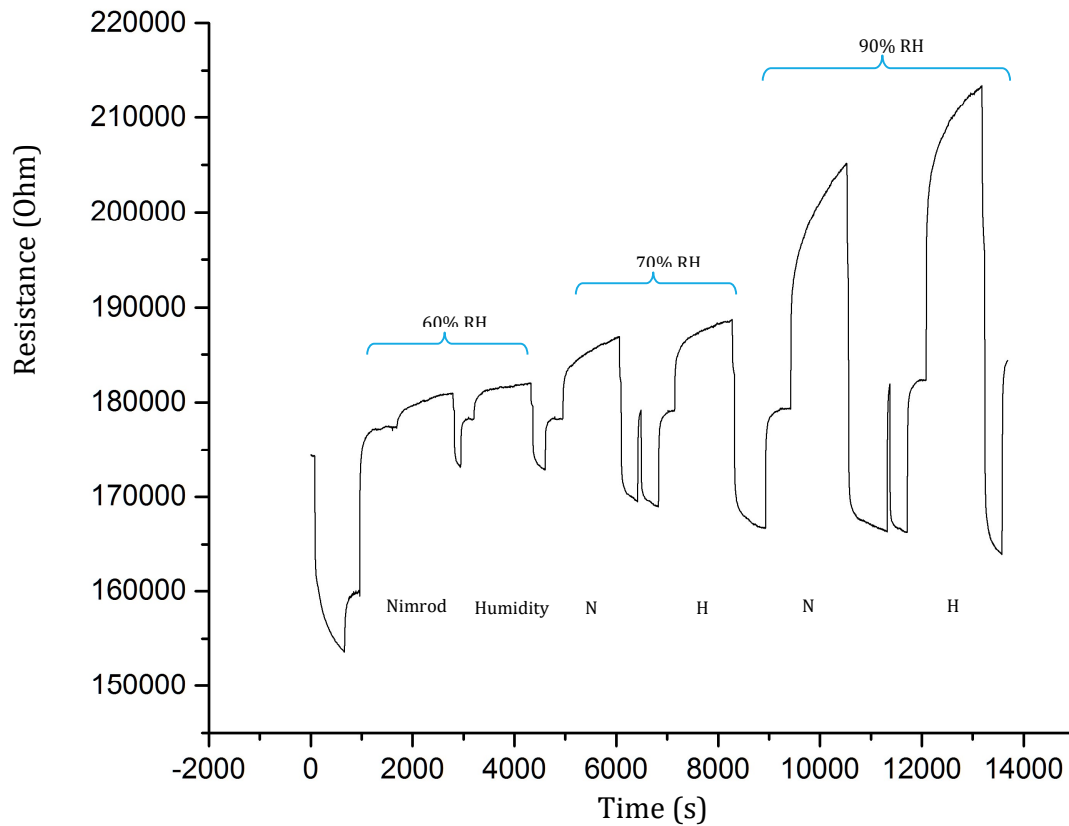
Στην συνέχεια, στις [Εικόνες 26-29](#) παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση των τεσσάρων αισθητήρων για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες θερμοκρασίας 35 °C.



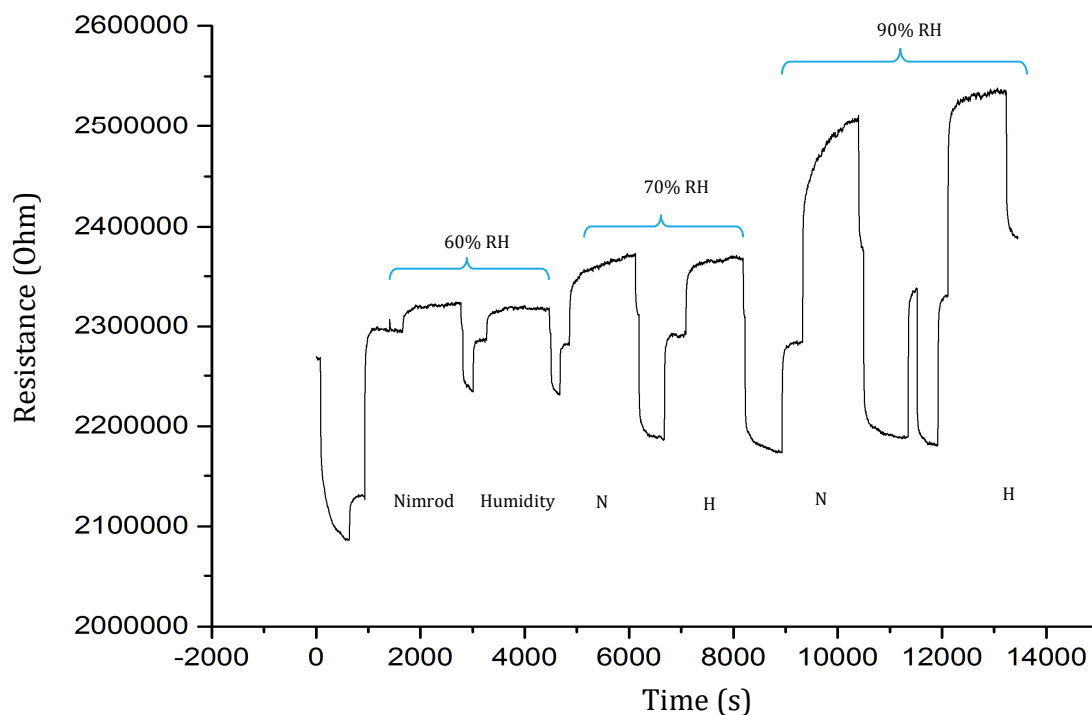
Εικόνα 26., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Rhema στους 35 °C



Εικόνα 27., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Ribta στους 35 °C



Εικόνα 28., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Ρετα στους 35 °C



Εικόνα 29., Δυναμική απόκριση του αισθητήρα Pbma στους 35 °C

ii. Καταγραφή των μετρήσεων

Όπως αναλύθηκε παραπάνω, η απεικόνιση της δυναμικής απόκρισης των αισθητήρων έγινε σε πραγματικό χρόνο και παρουσιάζει μια γενική εικόνα των κορυφών των μετρήσεων αντίστασης για την κάθε διάταξη. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων καταγράφηκαν οι τιμές αντίστασης σε πίνακες. Αυτό οδήγησε σε μετέπειτα ευκολότερη ανάλυση των αποτελεσμάτων με μεγαλύτερη ακρίβεια και αξιοπιστία. Ακόμη ενισχύθηκε η ασφάλεια των συμπερασμάτων. Πρώτου αναλύσουμε την διαδικασία που ακολουθήθηκε για την καταγραφή των μετρήσεων, πρέπει να τονιστεί το παρακάτω: από τους οκτώ επιμέρους αισθητήρες διαφορετικής αντίστασης, που διαθέτει το κάθε ένα από τα τέσσερα πολυμερή, κάποιοι αισθητήρες απορρίφθηκαν για διαφορετικούς λόγους κατά την διαδικασία καταγραφής των μετρήσεων. Ένας από αυτούς ήταν επειδή δεν λειτουργούσαν από την αρχή λόγω οξειδωσης ή εσφαλμένης επαφής των ηλεκτροδίων. Ένας άλλος λόγος ήταν επειδή κατέρρευσαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Ακόμη, σε κάποιες περιπτώσεις, οι τιμές και οι μετρήσεις παρουσίαζαν αυξημένα σφάλματα που δεν οφείλονταν σε καταστάσεις γνωστές και προβλέψιμες. Ο βέλτιστος τρόπος αποτύπωσης των μετρήσεων είναι η καταγραφή της αρχικής και τελικής τιμής αντίστασης για ροή φυτοφαρμάκου και υγρασίας. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίστηκε στην συνέχεια η μεταβολή

της αντίστασης (ΔR) και ύστερα ο λόγος μεταβολής αντίστασης και αρχικής αντίστασης, $\frac{\Delta R}{R_0}$. Ο λόγος αυτός παρουσιάζει αξία, αν εκφραστεί σε ποσοστό. Οι Πίνακες 5 – 8 απεικονίζουν τις τιμές αυτές για κάθε πολυμερική διάταξη αισθητήρων

Πίνακας 5., Καταγραφή τιμών λόγου μεταβολής αντίστασης και αρχικής για τον αισθητήρα Phema

Phema 25 °C	RH	Humidity ($\Delta R/R_0$)	Nimrod ($\Delta R/R_0$)	Phema 35°C	RH	Humidity ($\Delta R/R_0$)	Nimrod
Sensor No.2	60%	2,055%	2,576%	Sensor No.2	60%	2,436%	1,700%
	70%	5,574%	5,812%		70%	6,224%	4,809%
	90%	20,132%	17,870%		90%	18,707%	16,440%
Sensor No.4	60%	1,880%	1,937%	Sensor No.4	60%	2,363%	1,320%
	70%	5,006%	5,589%		70%	4,898%	4,718%
	90%	16,022%	14,829%		90%	14,943%	14,761%
Sensor No.5	60%	1,763%	1,997%	Sensor No.5	60%	2,641%	2,036%
	70%	4,793%	5,298%		70%	6,412%	6,182%
	90%	15,004%	13,912%		90%	26,545%	23,596%
Sensor No.7	60%	2,214%	3,150%				
	70%	5,929%	6,488%				
	90%	21,504%	19,412%				

Πίνακας 6., Καταγραφή τιμών λόγου μεταβολής αντίστασης και αρχικής για τον αισθητήρα Pibma

Pibma 25 °C	RH	Humidity ($\Delta R/R_0$)	Nimrod ($\Delta R/R_0$)	Pibma 35°C	RH	Humidity ($\Delta R/R_0$)	Nimrod ($\Delta R/R_0$)
Sensor No.4	60%	1,346%	2,387%	Sensor No.4	60%	1,368%	1,244%
	70%	3,415%	3,907%		70%	4,545%	4,051%
	90%	12,058%	11,506%		90%	14,358%	13,198%
Sensor No.4	60%	1,385%	1,747%	Sensor No.5	60%	1,249%	1,454%
	70%	3,660%	3,660%		70%	4,419%	4,050%
	90%	10,692%	9,824%		90%	12,434%	11,181%
Sensor No.6	60%	1,856%	1,604%	Sensor No.6	60%	1,316%	1,487%
	70%	5,954%	6,137%		70%	4,951%	4,340%
	90%	20,492%	16,955%		90%	17,770%	13,174%
Sensor No.7	60%	1,065%	1,748%	Sensor No.7	60%	1,499%	1,294%
	70%	3,210%	3,210%		70%	4,527%	4,024%
	90%	9,621%	8,967%		90%	11,976%	10,675%

Πίνακας 7. Καταγραφή τιμών λόγου μεταβολής αντίστασης και αρχικής για τον αισθητήρα Pema

Pema 25 °C	RH	Humidity ($\Delta R/R_0$)	Nimrod ($\Delta R/R_0$)	Pema 35°C	RH	Humidity ($\Delta R/R_0$)	Nimrod ($\Delta R/R_0$)
Sensor No.4	60%	1,658%	1,729%	Sensor No.4	60%	1,993%	1,950%
	70%	3,602%	3,171%		70%	4,986%	4,488%
	90%	9,199%	7,460%		90%	14,636%	12,410%
Sensor No.5	60%	1,827%	1,881%	Sensor No.5	60%	2,075%	1,995%
	70%	3,592%	3,702%		70%	5,360%	4,824%
	90%	10,103%	8,269%		90%	17,060%	14,351%
Sensor No.6	60%	2,201%	2,329%	Sensor No.6	60%	2,553%	2,225%
	70%	5,164%	4,858%		70%	6,506%	5,574%
	90%	12,871%	10,971%		90%	17,838%	14,946%
Sensor No.7	60%	1,605%	2,093%	Sensor No.7	60%	2,046%	1,880%
	70%	3,846%	3,698%		70%	5,792%	4,953%
	90%	9,880%	8,347%		90%	16,191%	13,656%

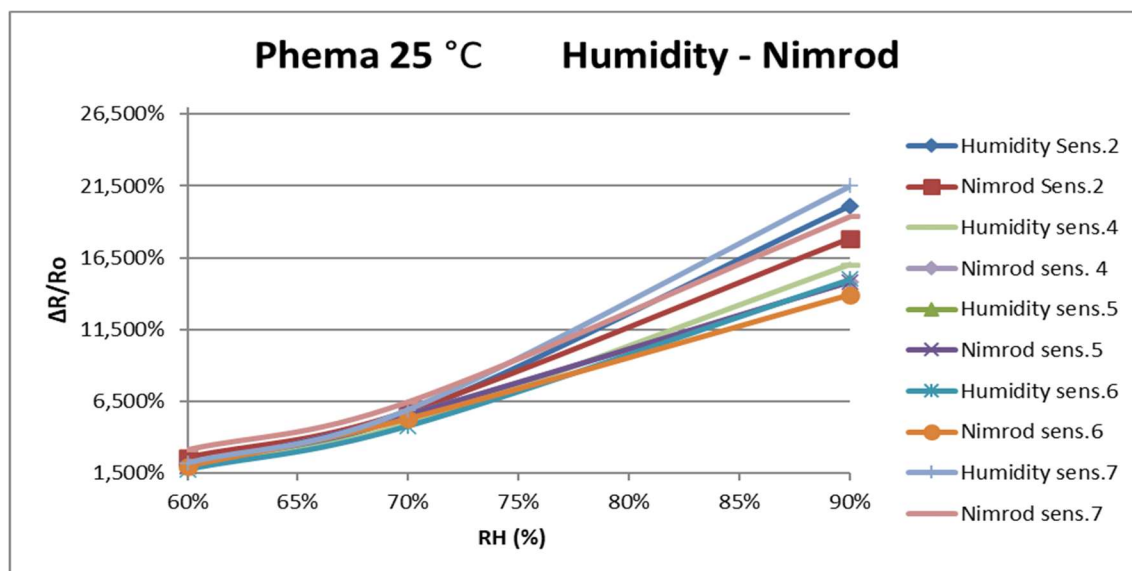
Πίνακας 8. Καταγραφή τιμών λόγου μεταβολής αντίστασης και αρχικής για τον αισθητήρα Pbma

Pbma 25 °C	RH	Humidity	Nimrod	Pbma 35°C	RH	Humidity	Nimrod	
Sensor No.4	60%	0,981%	1,062%					
	70%	2,411%	2,561%					
	90%	4,644%	5,250%					
Sensor No.5	60%	1,573%	1,825%					
	70%	4,775%	4,611%					
	90%	16,515%	16,689%					
Sensor No.6	60%	0,885%	1,175%		Sensor No.6	60%	1,380%	0,870%
	70%	3,199%	3,440%			70%	3,900%	3,970%
	90%	9,241%	9,490%			90%	9,810%	11,480%
Sensor No.7	60%	1,059%	1,258%	Sensor No.7	60%	1,360%	1,220%	
	70%	2,940%	3,147%		70%	3,270%	3,860%	
	90%	7,811%	8,330%		90%	8,840%	9,760%	

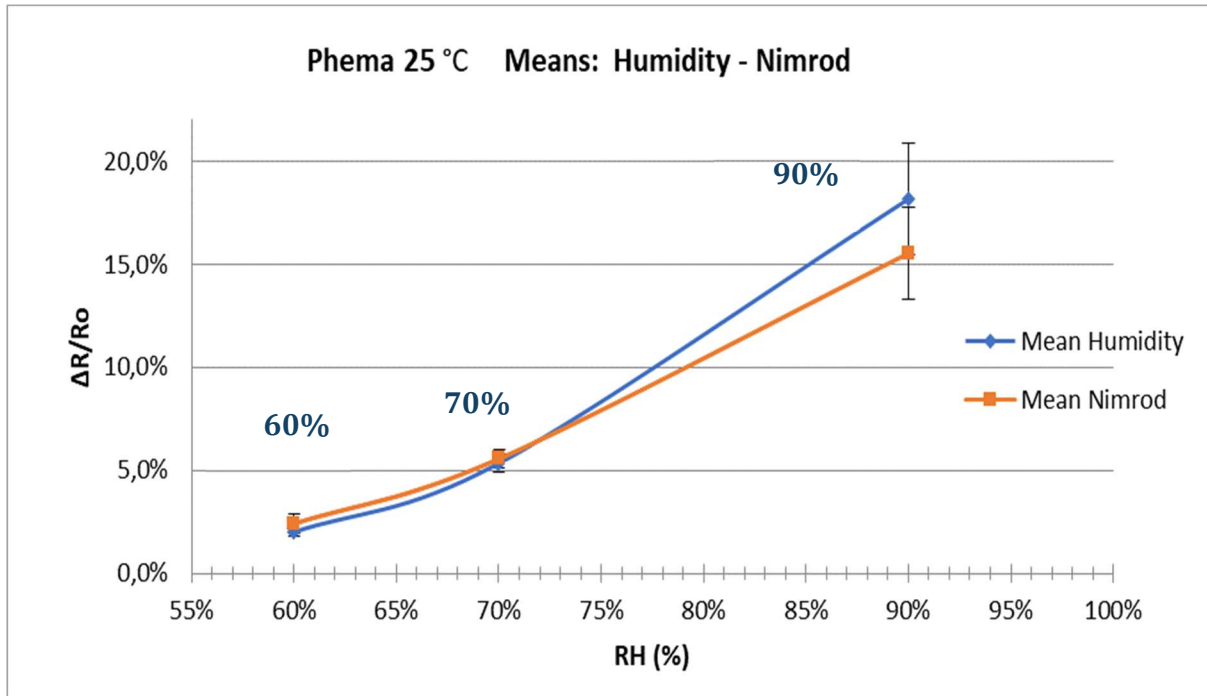
Το επόμενο βήμα ήταν η απεικόνιση της μέσης απόκρισης των αισθητήριων διατάξεων στους ατμούς υγρασίας και φυτοφάρμακου, για τα τρία σημεία σχετικής υγρασίας και για τις δύο διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας.

iii. Μέση απόκριση αισθητήρων

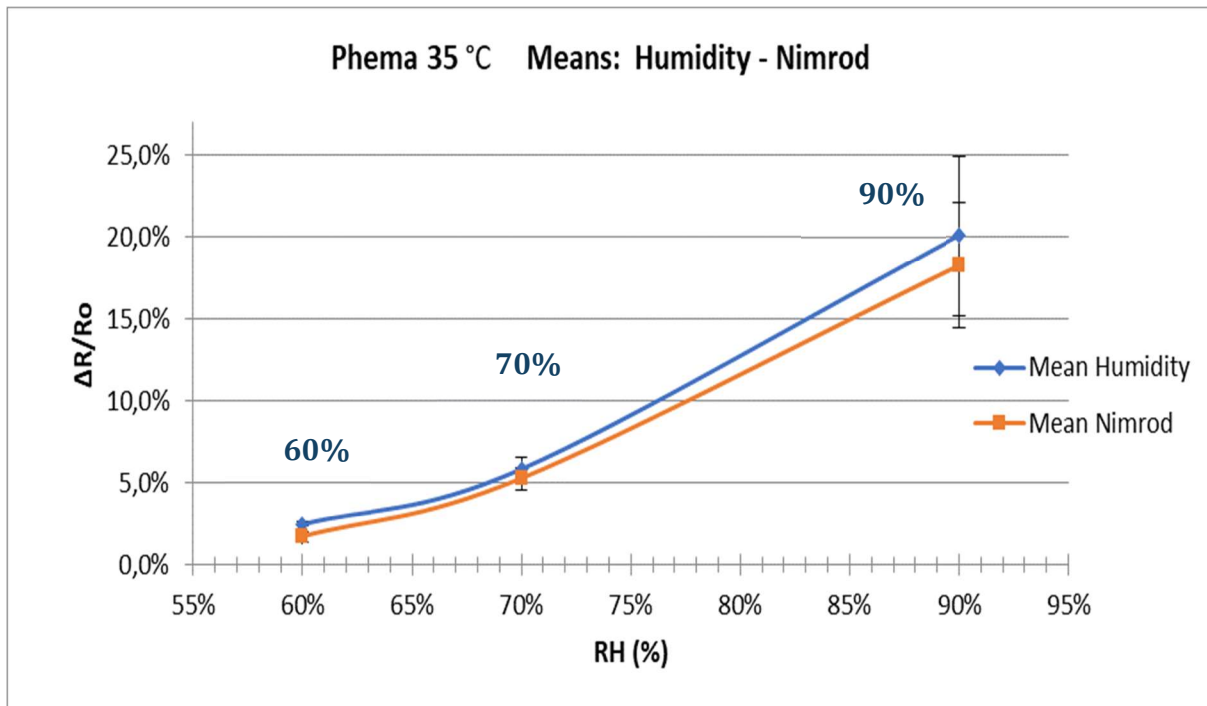
Η απεικόνιση της μέσης απόκρισης των αισθητήριων διατάξεων αποτελεί σημαντικό βήμα για την μετέπειτα συμπερασματική ανάλυση (Εικόνες 31-38). Αποτυπώνει πλήρως της διαφορές της συμπεριφοράς των τεσσάρων αισθητήριων διατάξεων στις μετρήσεις με διαφορετικό υπόβαθρο θερμοκρασίας και υγρασίας. Στα παρακάτω γραφήματα διαφαίνεται ο λόγος της μεταβολής της αντίστασης προς την αρχική, σε συνάρτηση με τα τρία διαφορετικά υπόβαθρα υγρασίας. Στο γράφημα της Εικόνας 30 δεν έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική ανεύρεσης και χρήσης του μέσου όρου αλλά απεικονίζονται οι αποκρίσεις όλων των αισθητήρων ταυτόχρονα. Το παρόν γράφημα μπορεί να μην παρουσιάζει απτά στοιχεία τα οποία θα οδηγήσουν σε κάποιο συμπέρασμα. Ωστόσο η παρουσία και η πληροφορία παρατίθενται για να απεικονιστεί η γενικότερη κατεύθυνση των αισθητήρων στην θερμοκρασία των 25 °C. Τα επόμενα γραφήματα παρουσιάζουν τον μέσο όρο της απόκρισης αντίστασης για τους αισθητήρες που βρίσκονταν σε λειτουργία κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Η μεθοδολογία εύρεσης του μέσου όρου κρίνεται ως ασφαλής επιλογή για την δημιουργία των παρακάτω γραφημάτων, εφόσον συμπεριληφθούν τα σφάλματα και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων. Οι γραμμές σφάλματος είναι εμφανείς στα διαγράμματα, με μαύρο χρώμα, για τα σημεία που βρίσκονται στις εκάστοτε τιμές υγρασίας ενδιαφέροντος.



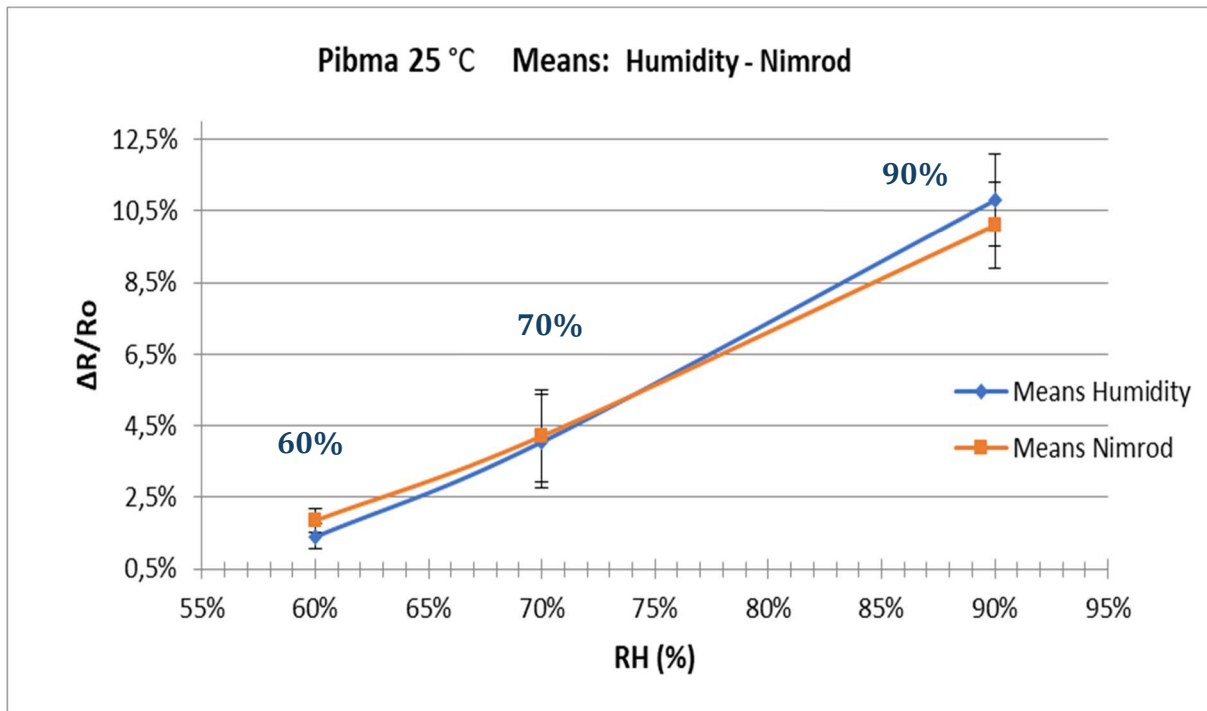
Εικόνα 30., Συνολική απόκριση των αισθητήρων Phema στους 25 °C



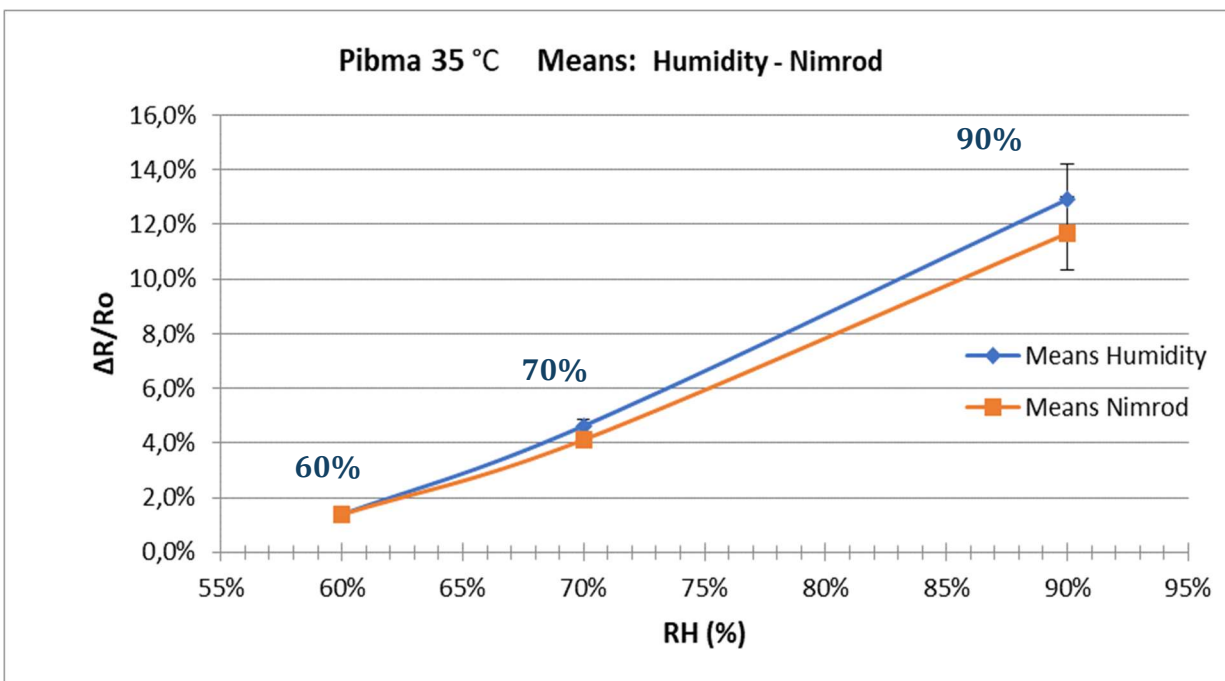
Εικόνα 31., Μέση απόκριση αισθητήρα Phema στους 25 °C



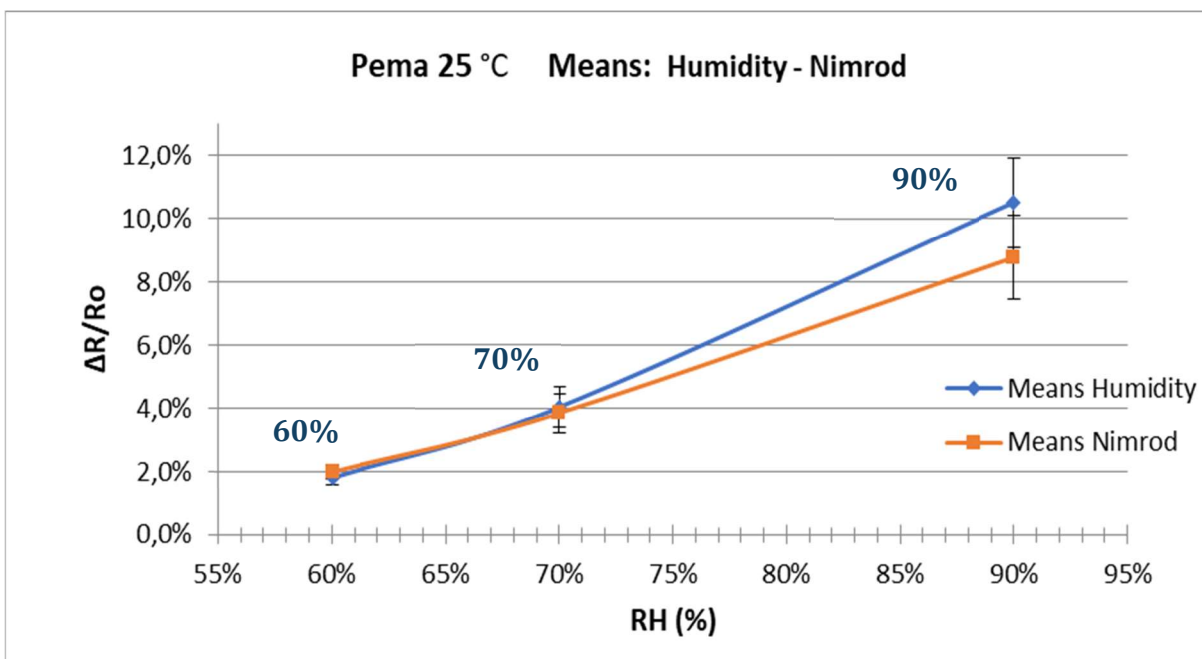
Εικόνα 32., Μέση απόκριση αισθητήρα Phema στους 35 °C



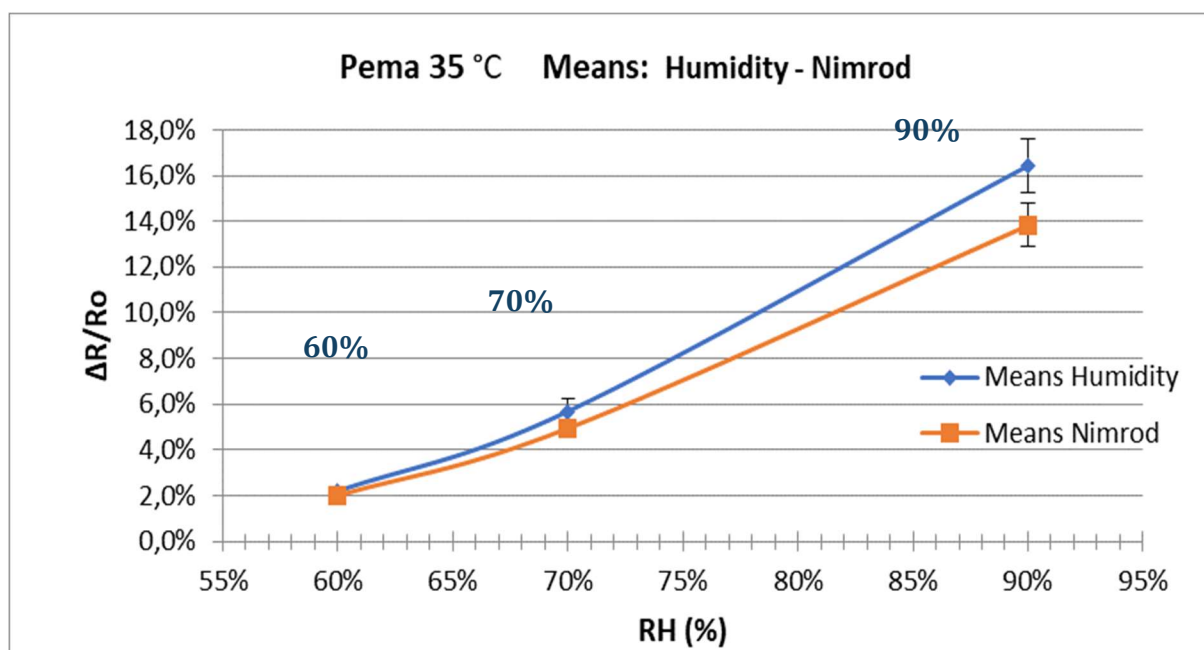
Εικόνα 33., Μέση απόκριση αισθητήρα Pibma στους 25 °C



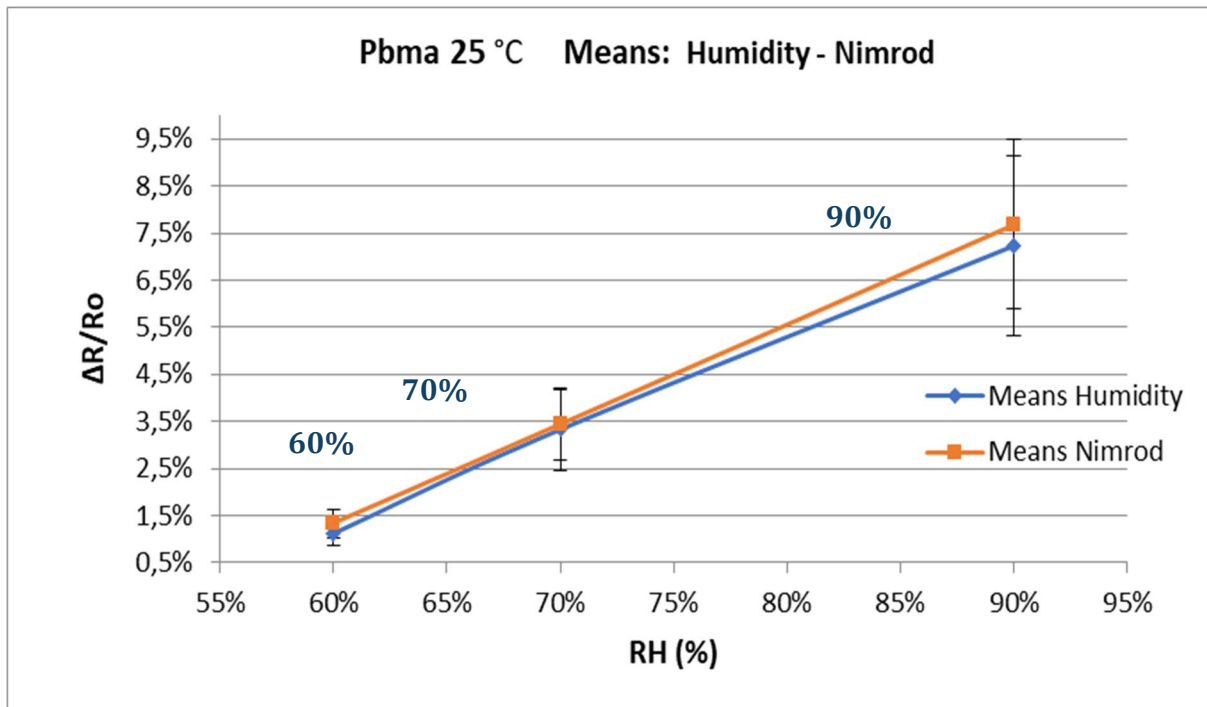
Εικόνα 34., Μέση απόκριση αισθητήρα Pibma στους 35 °C



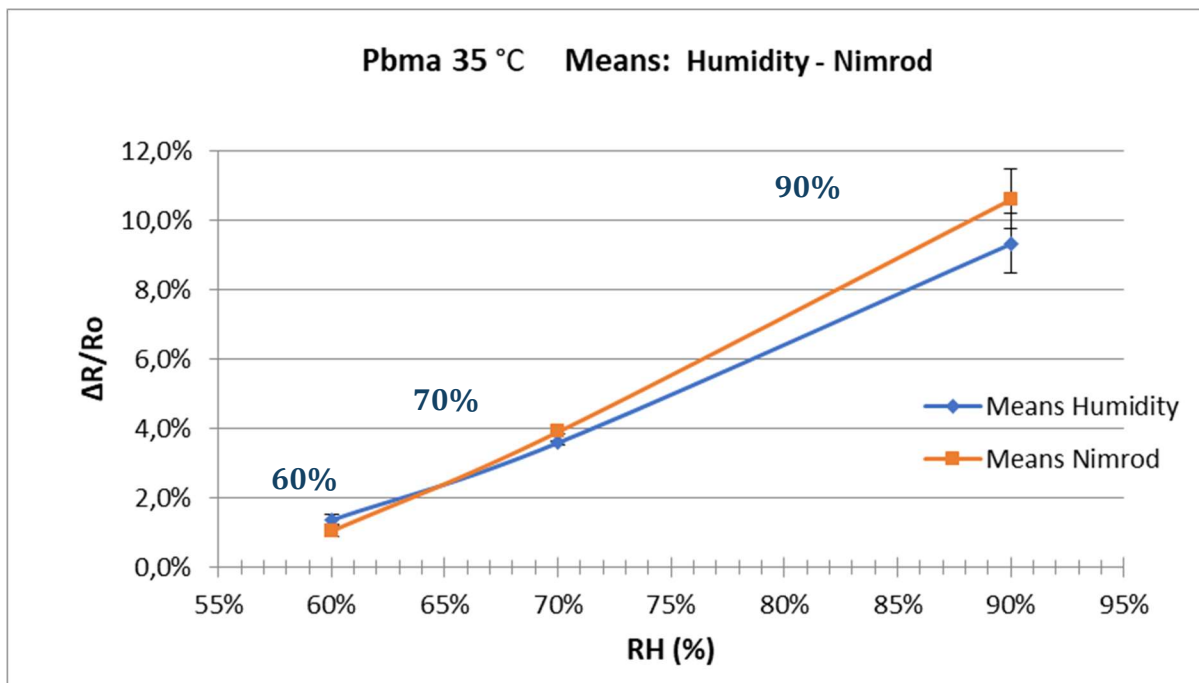
Εικόνα 35., Μέση απόκριση αισθητήρα Pema στους 25 °C



Εικόνα 36., Μέση απόκριση αισθητήρα Pema στους 35 °C



Εικόνα 37., Μέση απόκριση αισθητήρα Pbma στους 25 °C



Εικόνα 38., Μέση απόκριση αισθητήρα Pbma στους 35 °C

VII. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υστερα από την εκτενή παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων χρήσης χημικών αισθητήρων, κρίνεται ασφαλές να διατυπώσουμε τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν. Τα ακόλουθα συμπεράσματα εστιάζουν αρκετά στην διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων στις δυο διαφορετικές δοκιμασίες θερμοκρασίας. Σημαντικός είναι ο εντοπισμός της θερμοκρασίας, κατά την οποία πραγματοποιείται η μεγαλύτερη διάκριση μεταξύ της απόκρισης των αισθητήρων σε φυτοφάρμακο και υγρασία. Η παρούσα μελέτη δεν συνιστά αντικείμενο ευρείας ενασχόλησης από την επιστημονική κοινότητα και συνεπώς τα σχετικά συμπεράσματα ελπίζουμε να λειτουργήσουν ως έναυσμα για περαιτέρω έρευνα σχετικά με το συγκεκριμένο πεδίο.

i. Γενικές διαπιστώσεις

Αρχικά αξίζει να αναφερθούμε στο γεγονός ότι η απόκριση των αισθητήριων διατάξεων παρατηρείται αυξανόμενη ως προς την αντίσταση καθώς το περιβάλλον σχετικής υγρασίας αυξάνεται από 60% σε 70% και κατόπιν σε 90%. Αυτό παρατηρείται και για στις δύο δοκιμές θερμοκρασίας, σε όλα τα γραφήματα δυναμικής απόκρισης των [εικόνων 22-29](#). Επιπροσθέτως είναι φανερό ότι τα πολυμερή παρουσιάζουν την τάση να προσαρμόζονται στις νέες συνθήκες σχετικής υγρασίας και σε κάποιες περιπτώσεις, να δυσκολεύονται να μεταβάλλουν την ήδη υπάρχουσα κατάσταση στην οποία βρίσκονται. Για τους παραπάνω λόγους απαιτούνται οι καθαρισμοί και η ξήρανση των αισθητήρων μεταξύ των μετρήσεων. Παρατηρούμε επίσης ότι, καθώς η σχετική υγρασία αυξάνεται, απαιτούνται εκτενέστεροι καθαρισμοί και με μεγαλύτερη ροή αζώτου, για την επαναφορά στην αρχική θέση ισορροπίας. Με βάση τις μετρήσεις απόκρισης αντίστασης μπορούμε με ασφάλεια να κατατάξουμε τα πολυμερή σύμφωνα με το πόσο υδρόφιλη συμπεριφορά παρουσιάζουν. Το πολυμερές Phema διαπιστώνεται να είναι το περισσότερο υδρόφιλο. Ακολουθεί το Pibma, το Pbma και τέλος το λιγότερο υδρόφιλο πολυμερές διαπιστώνεται ότι είναι το Pema. Το παρόν συμπέρασμα ως προς την κατάταξη με βάση την υδροφιλικότητα, επιβεβαιώνεται από την υπάρχουσα ερευνητική βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο ζήτημα. (Skotadis, et al., 2021) (Skotadis, et al., 2015) (Tang, et al., 2012) Η κατάταξη αυτή μας οδηγεί στην επιβεβαίωση του ισχυρισμού, ο οποίος παρατηρείται στα γραφήματα δυναμικής απόκρισης, ότι οι αισθητήρες των πολυμερών Pbma και Pema είναι δυσκολότερο αναστρέψιμοι σε μεταβολές ροής υγρασίας από ότι οι Phema και Pibma. Αυτό το

συμπέρασμα εξηγεί και το γεγονός ότι, κατά τον καθαρισμό, χρειάστηκε παροχή ροής αζώτου για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα ώστε να επανέλθουν στην θέση ισορροπίας. Μια ακόμη γενική παρατήρηση είναι η εξάρτηση του περιβάλλοντος υγρασίας από την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι στο περιβάλλον θερμοκρασίας 25 °C, κατά την διαδικασία του στεγνώματος των αισθητήρων, η τιμή ποσοστού σχετικής υγρασίας εμπορικού αισθητήρα μπορούσε να φτάσει μέχρι και την ένδειξη του 5%. Αντίθετα όταν βρισκόμασταν σε περιβάλλον 35 °C τότε το η σχετική υγρασία δεν μπορούσε να πέσει κάτω από 10%. Συνεπώς η δημιουργία του περιβάλλοντος σχετικής υγρασίας είναι άμεσα σχετιζόμενη με την θερμοκρασία.

ii. Ανίχνευση φυτοφαρμάκου στους 25 °C

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι, ο κυρίως σκοπός του πειράματος ήταν να πραγματοποιηθεί άμεση διάκριση στην απόκριση του αισθητήρα σε ροή ατμών υγρασίας και φυτοφαρμάκου. Ο σκοπός αυτός, σε γενικές γραμμές, επιτεύχθηκε. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι για το χαμηλότερο επίπεδο υγρασίας του πειράματος, δηλαδή αυτό του 60% RH, οι τέσσερις αισθητήρες πολυμερικών υμενίων ανταποκρίνονται με κάποια σχετική ομοιότητα. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι η μεταβολή της αντίστασης είναι πάντα μεγαλύτερη, όταν υπάρχει ροή φυτοφαρμάκου από ότι ροή υγρασίας. Η παραπάνω θέση επιβεβαιώνεται οπτικά, αν εξεταστούν προσεκτικά τα διαγράμματα δυναμικής απόκρισης αισθητήρων [Εικόνες 22-25](#) αλλά κυρίως αν παρατηρηθεί η 3^η και η 4^η στήλη των πινάκων 5-8 για το περιβάλλον σχετικής υγρασίας 60%. Στο περιβάλλον σχετικής υγρασίας 70% εξακολουθεί η μεταβολή της αντίστασης του φυτοφαρμάκου να είναι υψηλότερη σε σύγκριση με της υγρασίας αλλά σε αρκετά μικρότερο βαθμό. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές είναι κοντινές και εμφανίζουν μειωμένη τυπική απόκλιση σε σχέση με το περιβάλλον του 60%. Στις [Εικόνες 31,33,35,37](#) διαφαίνεται ότι τα σημεία στο 70% παρουσιάζουν τόσο κοντινές τιμές όπου σχεδόν εφάπτονται μεταξύ τους. Όταν το επίπεδο σχετικής υγρασίας φτάσει το 90%, παρατηρούμε αντιστροφή της υπάρχουσας συνθήκης. Η μεταβολή της αντίστασης στην περίπτωση της ροής υγρασίας είναι αρκετά αυξημένη σε σύγκριση με την ροή φυτοφαρμάκου στις ίδιες συνθήκες. Συνεπώς η ανίχνευση του φυτοφαρμάκου πιθανόν να μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια σε συνθήκες υψηλής υγρασίας.

iii. Ανίχνευση φυτοφαρμάκου στους 35 °C

Παρατηρούμε ότι η απόκριση του αισθητήρα, σε συνθήκες αύξησης 10 βαθμών από την προηγούμενη σειρά πειραμάτων, παρουσιάζει σημαντικές διαφορές. Συγκεκριμένα, για το χαμηλότερο επίπεδο υγρασίας του πειράματος, δηλαδή αυτό του 60% RH, οι τέσσερις αισθητήρες πολυμερικών υμενίων ανταποκρίνονται με σχετική ομοιότητα. Η μεταβολή της αντίστασης είναι, σε γενικές γραμμές και στην πλειονότητα των πειράματων, μεγαλύτερη όταν υπάρχει ροή υγρασίας από ότι ροή φυτοφαρμάκου για όλους τους αισθητήρες. Η συμπεριφορά αυτή είναι αντίθετη από την συμπεριφορά των αισθητήρων στους 25 °C. Βιβλιογραφικά κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται εφόσον η μεταβολή της θερμοκρασίας των 10 βαθμών κρίνεται σημαντική και υπολογίσιμη. Η παραπάνω θέση επιβεβαιώνεται και οπτικά αν εξεταστούν προσεκτικά τα διαγράμματα δυναμικής απόκρισης αισθητήρων [Εικόνες 26-29](#) αλλά κυρίως αν παρατηρηθεί η 7^η και η 8^η στήλη των πινάκων 5-8 για το περιβάλλον σχετικής υγρασίας 60%. Στο περιβάλλον σχετικής υγρασίας 70%, η μεταβολή της αντίστασης του φυτοφαρμάκου είναι υψηλότερη σε σύγκριση με της υγρασίας, σε έναν μικρό βαθμό. Στις [Εικόνες 32,34,36,38](#) διαφαίνεται ότι τα σημεία στο 70% παρουσιάζουν αντίστοιχη απόκριση με αυτή στο υπόβαθρο του 60%. Όταν το επίπεδο σχετικής υγρασίας φτάσει το 90% παρατηρούμε πιο έντονο το ήδη υπάρχον φαινόμενο, δηλαδή αρκετά αυξημένη μεταβολή αντίστασης στην περίπτωση της ροής υγρασίας σε σχέση με την μεταβολή που προκαλεί η ροή φυτοφαρμάκου. Τονίζεται ότι συγκεκριμένη συμπεριφορά εντοπίζεται σε όλους τους αισθητήρες εκτός από τον πολυμερικό αισθητήρα Pbma, [Εικόνα 38](#), ο οποίος παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους. Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση δεν γνωρίζουμε που μπορεί να οφείλεται και χρήζει περεταίρω μελέτης καθώς και μεγαλύτερη επάρκεια πειραματικών μετρήσεων για ένα ασφαλές συμπέρασμα. Συνεπώς η ανίχνευση του φυτοφαρμάκου πιθανόν να μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια σε συνθήκες υψηλής υγρασίας.

iv. Ανάλυση κυρίων συνιστωσών PCA

Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis) ή PCA είναι μια αμιγώς στατιστική μέθοδος η οποία μας πληροφορεί για την διακύμανση του συνόλου καθορισμένων μεταβλητών, αφού πρώτα αυτές μετατραπούν, με γραμμικό τρόπο, σε νέες μεταβλητές ενός μικρότερου συνόλου. Η επιμέρους χρήση της τεχνικής των ελαχίστων τετραγώνων συμβάλει

στην δημιουργία ενός καινούργιου συστήματος συντεταγμένων όπου παρουσιάζει πολλά νέα οφέλη. Ουσιαστικά λόγω του συστήματος αυτού, τα δεδομένα παρουσιάζουν την μέγιστη διασπορά. Για αυτό τον λόγο, εξετάζοντας διαγράμματα τα οποία έχουν προκύψει από την χρήση της μεθόδου, λαμβάνουμε την μέγιστη δυνατή πληροφόρηση σχετικά με την απόκριση του αισθητήρα στους ατμούς υγρασίας και φυτοφαρμάκου. Η δημιουργία του νέου συστήματος συντεταγμένων βασίζεται στον μετασχηματισμό των δεδομένων. Οι μέγιστες διακυμάνσεις των δεδομένων χρησιμοποιούνται ως βάση για την δημιουργία του νέο συστήματος. Η πρώτη συνιστώσα περιέχει την μεγαλύτερη πληροφορία, η δεύτερη συνιστώσα περιλαμβάνει λιγότερη πληροφορία από την πρώτη, η τρίτη συνιστώσα ακόμη λιγότερη κτλ. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τις περισσότερες φορές, ο κύριος όγκος των δεδομένων που περιέχουν τις χρήσιμες πληροφορίες εντοπίζεται στις πρώτες δυο συνιστώσες. (Buzzell, et al., 2022)

Πλεονεκτήματα PCA

Στην σύντομη αυτή ανάλυση αξίζει να πραγματοποιηθεί αναφορά στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή, ειδικότερα για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Το αρχικό σύνολο μεταβλητών περιέχεται σε συγκεκριμένες διαστάσεις. Οι διαστάσεις αυτές διατηρούνται κατά την μετατροπή των μεταβλητών σε νέο σύστημα δεδομένων. Ωστόσο επειδή ο κύριος όγκος δεδομένων εντοπίζεται στις δύο πρώτες συνιστώσες, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι υπάρχει απώλεια πληροφορίας. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η πληροφορία η οποία δεν εμφανίζεται στις δυο διαστάσεις αποτελεί πληροφορία που δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον και αντίθετα μπορεί να δημιουργήσει σύγχυση. Επειδή ο λόγος SNR (Signal to noise ratio) είναι υψηλός, μπορούμε να αντιληφθούμε ότι οι μεταβλητές η οποίες παρουσιάζουν υψηλότερες διακυμάνσεις είναι αυτές που περιέχουν χρήσιμη πληροφορία. Αντίθετα οι υπόλοιπες μεταβλητές συνιστούν υπόβαθρο και θόρυβο. Συνεπώς το όφελος της χρήσης της ανάλυσης PCA έγκειται στο ότι τα δεδομένα μπορούν να παρατηρηθούν σε χώρο λιγότερων διαστάσεων από τον αρχικό, να είναι διακριτά και η παρατήρηση τους να γίνεται πιο εύκολα. (Buzzell, et al., 2022) (Jolliffe , 2002)

Εφαρμογή PCA

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η ανάλυση PCA σε προγραμματιστικό περιβάλλον της γλώσσας Python. Συγκεκριμένες βιβλιοθήκες και αλγόριθμοι χρησιμοποιήθηκαν έχοντας ως στόχο την καλύτερη δυνατή εφαρμογή της μεθόδου στα

δεδομένα. Η [Εικόνα 39](#) αποτυπώνει τον κώδικα που χρησιμοποιήθηκε ώστε να πραγματοποιηθεί η εφαρμογή. Η επεξεργασία έγινε με την χρήση ανοικτού κώδικα μηχανικής μάθησης η οποία εισήχθη μέσω της βιβλιοθήκης Scikit-learn.

```

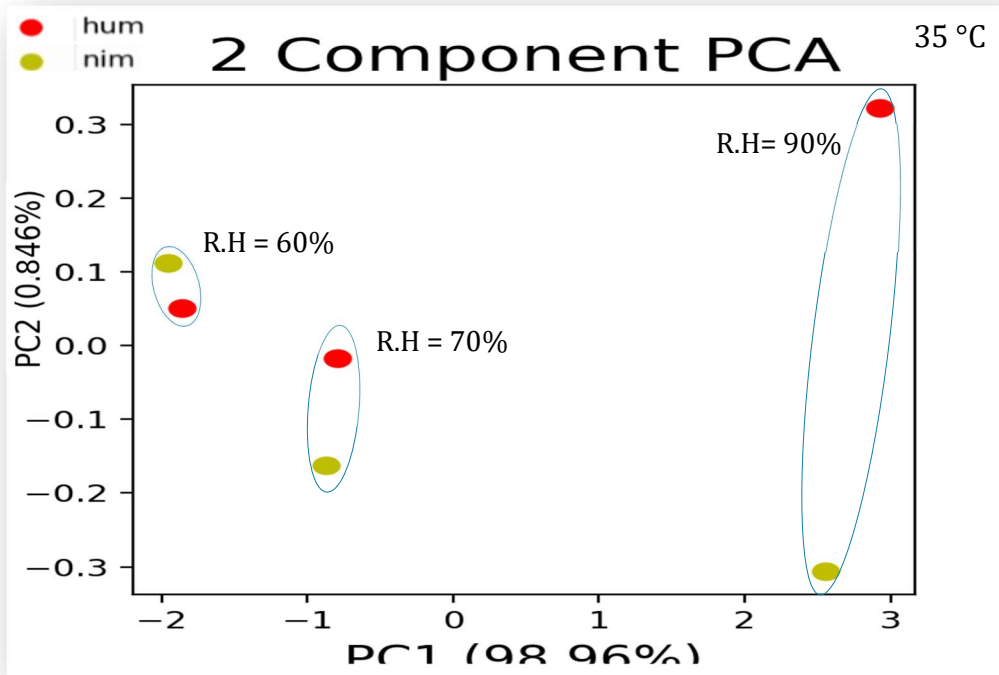
Administrator: C:\Windows\System32\cmd.exe - python
Microsoft Windows [Version 6.1.7601]
Copyright (c) 2009 Microsoft Corporation. All rights reserved.

C:\Windows\system32>python
Python 3.7.1 (v3.7.1:260ec2c36a, Oct 20 2018, 14:57:15) [MSC v.1915 64 bit (AMD64)] on win32
Type "help", "copyright", "credits" or "license()" for more information.
>>> import matplotlib
>>> import pandas as pd
>>> import numpy as np
>>> import matplotlib.pyplot as plt
>>> from sklearn.decomposition import PCA
>>> from sklearn.preprocessing import StandardScaler
>>>
>>> data=[[2.480,2.035,3.109,1.370,'hum'],
... [5.845,5.401,6.768,3.589,'hum'],
... [20.065,17.738,20.362,9.325,'hum'],
... [1.685,1.947,3.215,1.047,'nim'],
... [5.236,4.904,6.180,3.914,'nim'],
... [18.265,15.052,17.586,10.620,'nim']]
>>> df=pd.DataFrame(data,columns=['Phema','Pibma','Pema','Pbma','target'])
>>> features= ['Phema','Pibma','Pema','Pbma']
>>> x = df.loc[:, features].values
>>> y = df.loc[:, ['target']].values
>>> x = StandardScaler().fit_transform(x)
>>> pd.DataFrame(data = x, columns = features).head()
   Phema  Pibma  Pema  Pbma
0 -0.871763 -0.932571 -0.937255 -0.974286
1 -0.416912 -0.392398 -0.403715 -0.374996
2  1.505219  1.587433  1.578504  1.174140
3 -0.979224 -0.946693 -0.921798 -1.061520
4 -0.499231 -0.472157 -0.489455 -0.287222
>>> pca = PCA(n_components=2)
>>> principalComponents = pca.fit_transform(x)
>>> principalDf = pd.DataFrame(data = principalComponents, columns = ['principal
component 1', 'principal component 2'])
>>>
>>> finalDf = pd.concat([principalDf, df[['target']], axis = 1)
>>> finalDf.head(5)
   principal component 1  principal component 2  target
0 -1.857581  0.051983  hum
1 -0.794151 -0.017942  hum
2  2.924385  0.322191  hum
3 -1.954077  0.112485  nim
4 -0.874986 -0.162657  nim
>>>
>>> var_ratio=pca.explained_variance_ratio_
>>> fig = plt.figure(figsize = (4,4), dpi=200)
>>> ax = fig.add_subplot(1,1,1)
>>> ax.set_xlabel('PC1 (<:5>%)'.format(str(var_ratio[0]*100)), fontsize = 15)
Text(0.5, 0., 'PC1 (98.96%)')
>>> ax.set_ylabel('PC2 (<:5>%)'.format(str(var_ratio[1]*100)), fontsize = 15)
Text(0, 0.5, 'PC2 (0.998%)')
>>> ax.set_title('2 Component PCA', fontsize = 20)
Text(0.5, 1.0, '2 Component PCA')
>>> targets = ['hum', 'nim']
>>> colors = ['r', 'y']
>>> for target, color in zip(targets,colors):
...     indicesToKeep = finalDf['target'] == target
...     ax.scatter(finalDf.loc[indicesToKeep, 'principal component 1']
... , finalDf.loc[indicesToKeep, 'principal component 2']
... , c = color
... , s = 50)
...
<matplotlib.collections.PathCollection object at 0x0000000017C5D5F8>
<matplotlib.collections.PathCollection object at 0x0000000017C5D978>
>>> plt.show()
>>>

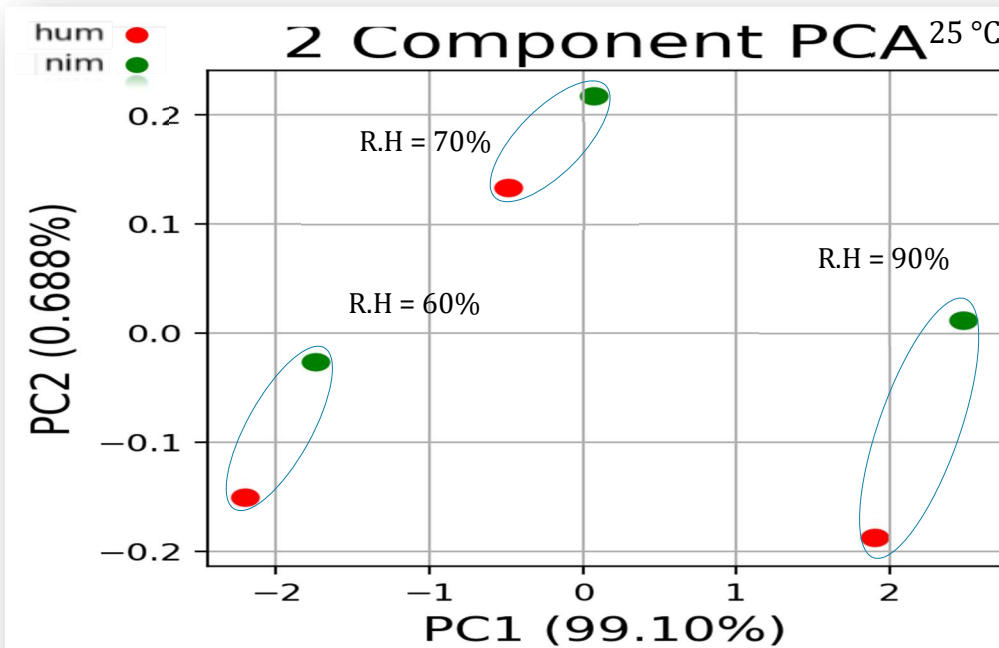
```

Εικόνα 39., Python Script για την εφαρμογή της ανάλυσης PCA

Παρακάτω, στις [Εικόνες 40, 41](#) διαφαίνονται οι δυο αναλύσεις PCA για τους 25 και τους 35 °C. Παρατηρούμε ότι ο οριζόντιος άξονας με τίτλο PCA1 αποτελεί τον άξονα σχετικής υγρασίας κατά 98,96% στους 35 °C και κατά 99,10% στους 25 °C.



Εικόνα 40., Ανάλυση PCA για το πείραμα των 35 °C



Εικόνα 41., Ανάλυση PCA για το πείραμα των 25 °C

Παρατηρούμε, και στις δυο εικόνες ότι η απόκριση της αντίστασης των αισθητήρων αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση των ποσοστών σχετικής υγρασίας. Η συγκεκριμένη παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση προηγούμενης ενότητας και αιτιολογείται λόγω της υδροφιλικότητας των πολυμερικών υμενίων των αισθητήρων. Όπως παρατηρούμε στις παραπάνω εικόνες οι μετρήσεις ομαδοποιούνται ανάλογα με την σχετική υγρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν καθώς και διαχωρίζονται σε χρώμα με βάση την φύση του διαλύματος. Η εναπομένουσα, χρήσιμη, πληροφορία εντοπίζεται στον κάθετο άξονα με τίτλο PC2. Όπως παρατηρήσαμε και συμπεράναμε, με βάση τις προηγούμενες γραφικές παραστάσεις, στις δυναμικές και μέσες αποκρίσεις, η διάκριση απόκρισης του αισθητήρα σε ατμούς φυτοφαρμάκου και υγρασίας εντείνεται σε υψηλότερα ποσοστά σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος. Η διάκριση ως προς τον οριζόντιο άξονα παρατηρούμε ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί ορθότερα και περισσότερο κατανοητά στην περίπτωση των 25 °C, όπως φαίνεται στην [Εικόνα 41](#). Σε αντίθετη περίπτωση στην PCA των 35 °C ([Εικόνα 42](#)) παρατηρούμε ότι ναι μεν μπορεί να υστερεί ως προς την διάκριση κατά τον κάθετο άξονα στο 60% RH, ωστόσο παρουσιάζει σημαντικότερη διάκριση των δύο αποκρίσεων αντίστασης σε υψηλά επίπεδα υγρασίας.

Συνοψίζοντας, η μελέτη αυτή έδειξε ότι χημικές διατάξεις αισθητήρων νανοσωματιδίων πλατίνας με πολυμερή έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύσουν με επιτυχία ατμούς φυτοφαρμάκου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, λαμβάνοντας ως αναφορά ατμούς υγρασίας. Η μέθοδος χαρακτηρίστηκε από σχετική ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δυο δοκιμές θερμοκρασίας και φάνηκε ότι ο αισθητήρας μπόρεσε να διαφοροποιήσει την απόκριση του, ανάλογα με την παρουσία ή την απουσία φυτοφαρμάκου. Επίσης πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμές σε διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας. Ο αισθητήρας φάνηκε ότι μπόρεσε να ανιχνεύσει το φυτοφάρμακο σε όλες τις περιπτώσεις, αξίζει να τονιστεί ότι η εξαιρετικά καλή διάκριση απόκρισης εντοπίστηκε σε υψηλά ποσοστά υγρασίας, 90% και ιδιαιτέρως στα πειράματα σε θερμοκρασία 35°C.

Η ανίχνευση του φυτοφαρμάκου σε υψηλά ποσοστά υγρασίας μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι το γεγονός ότι, στην περίπτωση του περιβάλλοντος σχετικής υγρασίας 90%, χρησιμοποιήθηκε αρκετά υψηλή τιμή ροής αζώτου ([πίνακες 3,4](#)). Η ροή αζώτου, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία αλλά και το υπόβαθρο σχετικής υγρασίας, οδηγούν σε τροφοδοσία των αισθητήρων με υψηλότερες συγκεντρώσεις ατμών

φυτοφαρμάκου. Το παραπάνω πιθανόν να έχει ως αποτέλεσμα πιο επιτυχημένη ανίχνευση της ουσίας.

Στα πειράματα με χρήση των αισθητήριων διατάξεων Rhema και Ribma, παρατηρήθηκε ευκολότερη επιστροφή στο σημείο ισορροπίας τους στην μεταβολή της ροής του αζώτου. Οι αισθητήριες διατάξεις Pbma και Pema φάνηκε να παρουσιάζονται λιγότερο αναστρέψιμοι στις μεταβολές της υγρασίας του περιβάλλοντος. Πρακτικά αυτό μπορεί να παρατηρηθεί εφόσον οι διατάξεις αυτές, για να επανέλθουν στο αρχικό σημείο ισορροπίας, χρειάστηκε να εκτεθούν σε μεγαλύτερη τιμή ροής αζώτου και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, σε σχέση με τις υπόλοιπες αισθητήριες διατάξεις. Τα παραπάνω οφείλονται, μεταξύ άλλων, στην ιδιότητα της υδροφιλικότητας των πολυμερών.

Στην συνέχεια παρατίθεται μια ακόμη παρατήρηση η οποία αφορά το περιβάλλον υγρασίας και την σχέση του με την θερμοκρασία. Στην θερμοκρασία των 35 °C παρουσιάστηκε δυσκολότερη επίτευξη περιβάλλοντος χαμηλής υγρασίας συνεπώς η θερμοκρασία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα συγκεκριμένα πειράματα. Επιπρόσθετα, όπως αναφέρθηκε σε παραπάνω ενότητα, η θερμοκρασία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την προσρόφηση αερίων από τα πολυμερή και αυτό είναι ένας ακόμη παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψιν.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία αποτελεί μια παράμετρο η οποία ίσως να επηρεάζει δυνητικά και άλλα μέρη του κυκλώματος. Τα πολυμερή γνωρίζουμε ότι μεταβάλλουν τις ιδιότητες τους ανάλογα με την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο χρυσός και η πλατίνα, τα υλικά από τα οποία αποτελούνται τα ηλεκτρόδια και τα νανοσωματίδια αντίστοιχα, χαρακτηρίζονται ως στοιχεία μετάπτωσης. Θα πρέπει να εξεταστεί περαιτέρω κατά πόσο αυτά τα στοιχεία επηρεάζονται από την αλλαγή της θερμοκρασίας και αν αυτό αποτελεί στοιχείο άξιο ενδιαφέροντος, εφόσον επηρεάζει το αποτέλεσμα των μετρήσεων. Πιθανόν η αντιστροφή των αποκρίσεων στα γραφήματα της μέσης απόκρισης, σε θερμοκρασία αυξημένη κατά δέκα βαθμούς, να οφείλεται στην επίδραση της θερμοκρασίας στα νανοσωματίδια.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι διατάξεις σαν και αυτή θα μπορούσαν στο μέλλον να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές στο πεδίο της γεωργίας, στην ανίχνευση των επιπέδων φυτοφαρμάκου σε περιβάλλον θερμοκηπίου για την προστασία και την εξασφάλιση ενός ασφαλούς εργασιακού περιβάλλοντος. Εντός ενός τέτοιου περιβάλλοντος η υγρασία βρίσκεται πανταχού παρούσα και συνεπώς θα μπορούσε να αποτελεί στόχος η ανίχνευση του επιπέδου του αερίου φυτοφαρμάκου στην ατμόσφαιρα. Εντός των θερμοκηπίων

παρουσιάζονται συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας οι οποίες μπορούν να εξομοιωθούν, σε εργαστηριακό επίπεδο αρχικά, ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συγκεκριμένες διατάξεις σε εφαρμογές. Σε μια τέτοια εφαρμογή θα ήταν αναγκαίο να βρεθεί και να επιλεγεί μια μέθοδος για την απομόνωση των αερίων του περιβάλλοντος και την μετέπειτα τροφοδότηση του αισθητήρα με αυτά. Ακόμη στην συγκεκριμένη εφαρμογή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές ασύρματης μετάδοσης των δεδομένων σε κέντρο ελέγχου αλλά και διατάξεις συστημάτων αυτόματου ελέγχου (ΣΑΕ) με ανατροφοδότηση και συναγερμούς. Επιπρόσθετα στο επίπεδο της επεξεργασίας των μετρήσεων και των αποτελεσμάτων θα μπορούσαν να εφαρμοστούν τεχνικές βαθιάς μηχανικής μάθησης και χρήσης νευρωνικών δικτύων με σκοπό την άμεση και σίγουρη σύνδεση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με τα επίπεδα επικινδυνότητας του φυτοφαρμάκου στην ατμόσφαιρα.

Μια ακόμη εφαρμογή που θα μπορούσε να αναπτυχθεί θα ήταν η συμβολή των χημικών αισθητήρων στον ποιοτικό έλεγχο κατάλοιπων βλαβερών ουσιών, για τον ανθρώπινο οργανισμό, σε φρούτα και λαχανικά. Αρχικά σε επίπεδο ελέγχου εντός της βιομηχανίας θα μπορούσε να αναπτυχθεί σύστημα από το οποίο θα πιστοποιούνται τα παραγόμενα φρούτα και λαχανικά καθώς θα εξακριβωνόταν το κατά πόσο είναι επικίνδυνα για την υγεία των καταναλωτών. Η συγκεκριμένη εφαρμογή θα μπορούσε να αναπτυχθεί περεταίρω σε επίπεδο καταναλωτών και να ενσωματωθεί στην λειτουργία ενός ψυγείου ή κάποιας άλλης οικιακής συσκευής. Ένα τέτοιο σύστημα θα προσέφερε πολλαπλά οφέλη στους ανθρώπους καθώς θα τους επέτρεπε να γνωρίζουν αν τα προϊόντα που πρόκειται να καταναλώσουν περιέχουν επικίνδυνες ποσότητες φυτοφαρμάκων ή άλλων φυτοπροστατευτικών ουσιών, τοξικών προς τον άνθρωπο.

VIII.ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΗ

Ύστερα από τα άκρως ενθαρρυντικά αποτελέσματα και συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία, αποτελεί επιτακτική ανάγκη να προταθεί η χρήση τέτοιων συστημάτων στην ανίχνευση μείζονων βιοδεικτών, χαρακτηριστικών ασθενειών στην ανθρώπινη αναπνοή. Ο σκοπός της παρούσας ενότητας είναι να εξεταστούν σύντομα, διαφορές και ομοιότητες της παρούσας μεθόδου ανίχνευσης φυτοφαρμάκων σε σύγκριση με την χρήση της για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ουσιών της αναπνοής. Επιπροσθέτως θα αναλυθούν οι πιθανοί περιορισμοί και τα πλεονεκτήματα της ανάπτυξης της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

i. Βιοαισθητήρες

Ένας βιοαισθητήρας γενικά θα μπορούσε να περιγραφεί ως μια ηλεκτρονική, βιοχημική διάταξη η οποία έχει σκοπό την ανίχνευση μιας ή πολλών ουσιών. Η διάταξη αυτή συνήθως περιλαμβάνει έναν υποδοχέα, ο οποίος αποτελεί και το βιολογικό τμήμα του αισθητήρα, έναν μετατροπέα ή μεταλλάκτη και ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Ο σκοπός ενός βιοαισθητήρα είναι η μετατροπή ποσοτικής ή ποιοτικής χημικής ή βιολογικής μεταβολής σε ανιχνεύσιμη παράμετρο. (Turner , et al., 1987)Ο επίσημος ορισμός ενός βιοαισθητήρα κατά IUPAC αναγράφει: “ Ένας βιοαισθητήρας αποτελεί μια χημική, αναλυτική, αισθητήρια συσκευή η οποία είναι ικανή να μετατρέπει την απόκριση μιας παραμέτρου σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο είναι ανεξάρτητο από οποιαδήποτε άλλη παράμετρο”. (Thevenot, et al., 1999)Αναλύοντας τις παραμέτρους που αναφέρονται στον παραπάνω ορισμό θα μπορούσαμε να αναφερθούμε στο είδος τους. Μια παράμετρος θα μπορούσε να αποτελεί ένα ένζυμο, κάποιο αντίσωμα ή αντιγόνο ακόμα και ένας ιός. (Nic & Kosata, 2006) Οι βιοαισθητήρες χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλά επιστημονικά πεδία τόσο σε ερευνητικό όσο και σε κλινικό επίπεδο. Ενδεικτικά οι (Poghossian, et al., 2020) αναφέρουν αναλυτικά τον τρόπο με τον οποίο βιοαισθητήρες βασισμένοι σε Field Effect Transistors (FET) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ανιχνεύσουν ιούς όπως ο ιός του SARS-CoV-2, ο ιός του έμπολα ή ακόμη και παθήσεις του αναπνευστικού. (Ribeiro, et al., 2020)

ii. Βιοαισθητήρες αναπνοής

Η ανίχνευση βιοδεικτών, οι οποίοι σχετίζονται με διάφορες ασθένειες, μέσω μη επεμβατικών μεθόδων κρίνεται σημαντική για την έγκαιρη διάγνωση και τον έλεγχο της νόσου, επιτρέποντας την έγκαιρη θεραπεία. Οι βιοαισθητήρες αναπνοής αποτελούν μια αξιόπιστη επιλογή καθώς η ανθρώπινη αναπνοή περιέχει, ποικίλων ειδών, βιοδείκτες οι οποίοι συνδέονται με πολλές ασθένειες όπως ο καρκίνος του πνεύμονα, ο διαβήτης και άλλες. Η ανάλυση της ανθρώπινης αναπνοής έχει επιτευχθεί με προηγμένες αναλυτικές τεχνικές όπως η αέρια χρωματογραφία και η υπέρυθη φασματοσκοπία. Ωστόσο, οι χημικοί βιοαισθητήρες αναπνοής προσφέρουν μια οικονομική και αξιόπιστη σκοπιά για την ανίχνευση βιοδεικτών, χωρίς περίπλοκη ανάλυση και ερμηνεία από εκπαιδευμένο εργαστηριακό προσωπικό. (Gaffney, et al., 2020) (Collings & Caruso, 1997)

iii. Εκπνεόμενα αέρια

Τα αέρια στην ανθρώπινη αναπνοή είναι διαφόρων ειδών και πολλά σε αριθμό. Κάποιες φορές, όταν ένα άτομο νοσεί από ασθένεια, είτε εμφανίζεται μια ουσία χαρακτηριστική της ασθένειας αυτής (βιοδείκτης) είτε κάποιο από τα στοιχεία που συνίστανται στην ανθρώπινη αναπνοή υγιούς ατόμου, αυξάνεται σημαντικά σε συγκέντρωση. (Fenske & Paulson, 1999) Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα εστιάσουμε στα στοιχεία που αποτελούν πτητικά οργανικά αέρια στην ανθρώπινη αναπνοή (VOCs). Ο λόγος είναι ότι οι χημικοί αισθητήρες μπορούν να ανιχνεύσουν με επιτυχία μόνο αέρια αυτής της μορφής. Ύστερα από μελέτη της αντίστοιχης έρευνας, στο συγκεκριμένο πεδίο, αναγράφονται πέντε ουσίες οι οποίες αποτελούν βιοδείκτες για πολλές ασθένειες: Ακετόνη, ισοπροπανόλη, αιθανόλη, δεκανάλη και πεντάνιο. Στους [Πίνακες 9.10 και 11](#) παρατίθενται περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τρεις από τις παραπάνω ουσίες και τις συγκεντρώσεις τους. (Grabowska-Polanowska, et al., 2017) (Amann , et al., 2014) (Ruzsányi & Kalapos, 2017) (Ma, et al., 2015) (Barker, et al., 2006) (Ratiu, et al., 2021) (Wenwen , et al., 2017)

Πίνακας 9., Στοιχεία ανίχνευσης για την ουσία αιθανόλη

Ασθένεια στην οποία εντοπίζεται	Συγκέντρωση Υγιούς Πληθυσμού	Συγκέντρωση Ασθενούς πληθυσμού	Μονάδα
Καρκίνος του πνεύμονα	0,286	0,467	ppm
Κυστική ίνωση	0,195	0,157	ppm

Πίνακας 10., Στοιχεία ανίχνευσης για την ουσία ακετόνη

Ασθένεια στην οποία εντοπίζεται	Συγκέντρωση Υγιούς Πληθυσμού	Συγκέντρωση Ασθενούς πληθυσμού	Μονάδα
CKD (χρόνια νεφρική ανεπάρκεια) με προϋπάρχον διαβήτη	0,000063 έως 0.00042	0.000037 έως 0.00125	ppm
CKD	0,000063 έως 0,00042	0,000074 έως 0,00083	ppm
Διαβήτης	0,4	12	ppm
Διαβήτης τύπου 1	0,3 έως 1	1,5 – 2,5	ppm
Καρκίνος του Πνεύμονα	0,0018	0,00058	ppm
Κυστική ίνωση	0,47	0,402	ppm

Πίνακας 11., Στοιχεία ανίχνευσης για την ουσία ισοπροπανόλη

Ασθένεια	Συγκέντρωση Υγιούς Πληθυσμού	Συγκέντρωση Ασθενούς πληθυσμού	Μονάδα
Κυστική ίνωση	0,00996	0,00699	ppm
Καρκίνος του πνεύμονα	0,00197	0,00741	ppm
Διαβήτης	0,00636 – 0,061	0,00844 – 0,781	ppm

iv. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί

Όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η αισθητήρια διάταξη πολυμερών και νανοσωματιδίων ανίχνευσε με επιτυχία πτητικά οργανικά αέρια που αποτελούν συστατικά ενός φυτοφαρμάκου. Κατ' αναλογία, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση συγκεκριμένης ουσίας, παρόμοιας φύσεως, η οποία θα συνιστά βιοδείκτη. Κάποια επιπρόσθετα χαρακτηριστικά της υπό ανίχνευσης ουσίας είναι ότι δεν πρέπει να χαρακτηρίζεται τοξική για τον άνθρωπο καθώς επίσης θα πρέπει να βρίσκεται και σε υγρή φάση. Επιτακτική ανάγκη αποτελεί η γνώση της συγκέντρωσης στην οποία εκφράζονται τα ανιχνεύσιμα αέρια στην ανθρώπινη αναπνοή. Στην παρούσα πειραματική διάταξη μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν συγκεντρώσεις από 100 έως 1000 parts per million (ppm). Οι κατώτατες συγκεντρώσεις που μπορούν να επιτευχθούν εξαρτώνται από τους MFC καθώς και από την πτητικότητα κάθε ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, η τάση ατμών (vapor pressure) αποτελεί έναν προσεγγιστικό δείκτη για το επίπεδο συγκεντρώσεων. Ο κυριότερος λόγος του παραπάνω περιορισμού είναι φυσικά το κατώτατο όριο στην παροχή της ροής αζώτου η οποία διαμορφώνει την ροή διαλύματος εντός του αισθητήρα. Οι διαθέσιμοι MFC για τις εργαστηριακές μετρήσεις, κρίνονται ακατάλληλοι για να χρησιμοποιηθούν σε αντίστοιχο πείραμα βιοαισθητήρα αναπνοής. Ο λόγος είναι ότι οι συγκεντρώσεις που διαφαίνονται στους [Πίνακες 9-11](#) είναι αδύνατο να επιτευχθούν. Συμπερασματικά οι χημικοί αισθητήρες του πειράματος θα μπορούσαν δυνητικά να εξελιχθούν σε διατάξεις βιοαισθητήρων εφόσον οι ανιχνεύσιμες ουσίες και στις δυο εφαρμογές είναι αντίστοιχης φύσεως. Θα πρέπει ωστόσο να ληφθούν υπόψιν σημαντικοί περιορισμοί ως προς την συγκέντρωση, την τοξικότητα και την υγρή φάση των βιοδεικτών αυτών.

IX. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abeles, B., Sheng, P., Coutts, M. & Arie, Y., 2006. Structural and electrical properties of granular metal films. *Advances in Physics*, 24(3), pp. 407-461.
2. Amann, A. et al., 2014. The human volatilome: volatile organic compounds (VOCs) in exhaled breath, skin emanations, urine, feces and saliva. *Journal of Breath Research*, 8(3).
3. Arshak, K. et al., 2004. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, 24(2), p. 181-198.
4. Banica, F.-G., 2012. *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*. 1 ed. New York US: John Wiley & Sons.
5. Barker, M. et al., 2006. Volatile organic compounds in the exhaled breath of young patients with cystic fibrosis. *European Respiratory Journal*, 27(5), pp. 929-936.
6. Bennett, S., 1993. *A history of control engineering, 1930-1955*. London: Peter Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, Stevenage.
7. Brunauer, S., Deming, S., Deming, E. & Teller, E., 1940. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), p. 1723-1732.
8. Buzzell, G., Niu, Y., Aviyente, S. & Bernat, E., 2022. A practical introduction to EEG Time-Frequency Principal Components Analysis (TF-PCA). *Developmental Cognitive Neuroscience*, Volume 55.
9. Callister Jr, W. & Rethwisch, D., 2018. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 10th Edition*. 10 ed. New Jersey, US: Wiley.
10. Chen, K. et al., 2019. Electrochemical Sensors Fabricated by Electrospinning Technology: An Overview. *Sensors*, 19(17), p. 3676.
11. Chiou, C., 2003. Fundamentals of the Adsorption Theory. In: *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. New York, US: John Wiley & Sons, Inc, pp. 39-52.
12. Collings, A. F. & Caruso, F., 1997. Biosensors: recent advances. *Reports on Progress in Physics*, Issue 60, p. 1397.

13. Dincer, C., Bruch, R., Costa Rama, E. & Fernández-Abedul, T., 2019. Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring. *Advanced Materials*, Volume 31.
14. Eggins, B., 1997. *Biosensors: An Introduction*. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc..
15. Fenske, J. & Paulson, S., 1999. Human Breath Emissions of VOCs. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(5), pp. 594-598.
16. Fraden, J., 2010. *Handbook of Modern Sensors*. 4 ed. New York: Springer.
17. Gaffney, E., Lim, K. & Minteer, S., 2020. Breath biosensing: using electrochemical enzymatic sensors for detection of biomarkers in human breath. *Current Opinion in Electrochemistry*, Volume 23, pp. 26-30.
18. Gattya, H. et al., 2015. An amperometric nitric oxide sensor with fast response and ppb-level concentration detection relevant to asthma monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Issue 209, pp. 639-644.
19. Gomes, J. et al., 2019. IoT-Enabled Gas Sensors: Technologies, Applications, and Opportunities. *Journal of Sensor and Actuator Networks*, 8(4), p. 57.
20. Gordon, I. E. et al., 2017. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Issue 203, pp. 3-69.
21. Govier, P. & Coulson, J. M., 2018. Civilian exposure to chlorine gas: A systematic review. *Toxicology Letters*, Issue 293, pp. 249-252.
22. Grabowska-Polanowska, B. et al., 2017. The application of chromatographic breath analysis in the search of volatile biomarkers of chronic kidney disease and coexisting type 2 diabetes mellitus. *Journal of Chromatography B*, Volume 1060, pp. 103-110.
23. Gründler, P., 2007. *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*. 1 ed. Heidelberg: Springer Berlin.
24. Guozhong, C. & Wang, Y., 2011. *Nanostructures and Nanomaterials*. 2 ed. Singapore: World Scientific Publishing.
25. Gupta Chatterjee, S., Chatterjee, S., K.Ray, A. & Chakraborty, A., 2015. Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Issue 221, pp. 1170-1181.

26. Haocheng, J., Wen, Z. & Yanqiong, L., 2019. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale*, 11(47), pp. 22664-22684.
27. Herderich, M. & Schreier, P., 1999. Analytical Chemistry. *Flavour and Fragrance Journal*, 14(6), p. 427.
28. Hulanicki, A., Glab, S. & Ingman, F., 1991. Chemical Sensors Definitions and Classification. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 63(9), pp. 1247-1250.
29. Jaaniso, R. & Tan, O. K., 2013. *Semiconductor Gas Sensors*. 1 ed. Sawston: Woodhead Publishing.
30. Jolliffe, I., 2002. *Principal Component Analysis (Springer Series in Statistics)*. 2 ed. Berlin: Springer.
31. Kaloumenou, M. et al., 2022. Breath Analysis: A Promising Tool for Disease Diagnosis-The Role of Sensors. *Sensors*, 22(3), p. 1238.
32. Kellner, R., Mermet, M., Otto, M. & Widmer, H. M., 1998. *Analytical Chemistry*. 6 ed. Weinheim: s.n.
33. Kim, J. H. et al., 2017. Evaluation of Surface Cleaning Procedures in Terms of Gas Sensing Properties of Spray-Deposited CNT Film: Thermal- and O₂ Plasma Treatments. *Sensors*, 17(1), p. 73.
34. Kohl, D., 2001. Function and applications of gas sensors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Issue 34, pp. 125-149.
35. Koltzenburg, S., Maskos, M. & Nuyken, O., 2017. *Polymer Chemistry*. 1 ed. Berlin: Springer.
36. Landel, R. & Nielsen, L., 1993. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2 ed. Florida, US: CRC Press.
37. Liu, X. και συν., 2012. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors*, 12(7), pp. 9635-9665.
38. Madianos, L. et al., 2018. Nanoparticle based gas-sensing array for pesticide detection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), pp. 6641-6646.
39. Ma, W. et al., 2015. Determination of breath gas composition of lung cancer patients using gas chromatography/mass spectrometry with monolithic material sorptive extraction. *Biomedical Chromatography*, 29(6), pp. 961-965.

40. Minglel, S., Xiang, L., Changping, Z. & Jiahua, Z., 2010. Gas concentration detection using ultrasonic based on wireless sensor networks. *2nd International Conference on Information Science and Engineering*, pp. 2101-2106.
41. Mondal, S. & Pan, T. M., 2014. Structural Properties and Sensing Characteristics of Sensing Materials. In: *Comprehensive Materials Processing*. Oxford: Walltham, MA: Elsevier, pp. 179-203.
42. Nic, M. & Kosata, B., 2006. *IUPAC compendium of chemical terminology*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
43. Poghossian, A. et al., 2020. Field-Effect Sensors for Virus Detection: From Ebola to SARS-CoV-2 and Plant Viral Enhancers. *Frontiers in Plant Science*.
44. Poojaa, Meenakshi, R. & Papia, C., 2021. Modern applications of quantum dots: Environmentally hazardous metal ion sensing and medical imaging. In: *Handbook of Nanomaterials for Sensing Applications*. 1 ed. Oxford: Elsevier Inc., pp. 465-503.
45. Rahaman, M. H., Usman, Y. & Kim, H. C., 2020. Fast hydrogenation and dehydrogenation of Pd-Mg bimetal capped Ti nanoparticles layer deposited on Si substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 309.
46. Rasyid, U. H. A., Nadhori, I. U. & Alnovinda, Y. T., 2015. CO and CO₂ pollution monitoring based on wireless sensor network. *2015 IEEE International Conference on Aerospace Electronics and Remote Sensing Technology (ICARES)*, pp. 1-5.
47. Ratiu, I. A. et al., 2021. Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath as Fingerprints. *Journal of Clinical Medicine*, 10(32).
48. Ratiu, I. et al., 2021. Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath as Fingerprints of Lung Cancer, Asthma and COPD. *Journal of clinical medicine*, 10(1).
49. Ribeiro, B. et al., 2020. Biosensors for the detection of respiratory viruses: A review. *Talanta Open*, Volume 2.
50. Ruzsányi, V. & Kalapos, P., 2017. Breath acetone as a potential marker in clinical practice. *Journal of Breath Research*, 11(2).
51. Shuk, P. & Jantz, R., 2015. Oxygen Gas Sensing Technologies: A Comprehensive Review. *9th International Conference on Sensing Technology*, pp. 12-17.

52. Shurmer, H. & Gardner, J., 1992. Odour discrimination with an electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 8(1), pp. 1-11.
53. Simoes, F. R. & Xavier, M. G., 2017. 6 - Electrochemical Sensors. In: *Nanoscience and its Applications*. 1 ed. Norwich: William Andrew - Elsevier, pp. 155-178.
54. Skotadis, E. et al., 2021. Identification of Two Commercial Pesticides by a Nanoparticle Gas-Sensing Array. *Sensors*, 21(17).
55. Skotadis, E., Tang, J., Tsouti, V. & Tsoukalas, D., 2010. Chemiresistive sensor fabricated by the sequential ink-jet printing deposition of a gold nanoparticle and polymer layer. *Microelectronic Engineering*, 87(11), pp. 2258-2263.
56. Skotadis, E. et al., 2015. Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films. *Sensors and Actuators B Chemical*, Issue 175, pp. 85-91.
57. Tang, J. et al., 2012. PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 170, pp. 129-136.
58. Temenoff, J. & Mikos, A., 2009. *Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science*. 1 ed. London: Pearson.
59. Thevenot, D., Toth, K., Durst, R. & Wilson, G., 1999. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure applied chemistry*, Volume 71, pp. 2333-2348.
60. Toshiyuki, O. & Dai, L., 2006. C60 and carbon nanotube sensors. In: *Carbon Nanotechnology*. Amsterdam: Elsevier B.V., pp. 525-575.
61. Turner, A., Karube, I. & Wilson, G., 1987. *Biosensors: fundamentals and applications*. New York: Oxford University Press.
62. Venema, A. et al., 1986. Design aspects of saw gas sensors. *Sensors and Actuators*, pp. 47-64.
63. Wang, W., 2016. Introductory Chapter: What is Chemical Sensor?. In: *Progresses in Chemical Sensor*. London: IntechOpen Limited.

64. Wang, Z.-S. & Zhang, L., 2016. Gold Nanoparticles as an Ultrathin Scattering Layer For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16).
65. Wan, H. et al., 2019. High sensitive reduced graphene oxide-based room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor with carbon-gold nanocomposites amplification. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Issue 299.
66. Warren, C. & Chan, P., 2007. *Bio-Applications of Nanoparticles*. New York, US: Springer .
67. Wenwen , L. et al., 2017. Exhaled isopropanol: new potential biomarker in diabetic breathomics and its metabolic correlations with acetone. *RSC Advantages*, Volume 28.
68. Yaqoob, U. & Younis, M., 2021. Chemical Gas Sensors: Recent Developments, Challenges, and the Potential of Machine Learning—A Review. *Sensors*, 21(8), p. 2877.
69. Zhang, M., Matsumura, Y. & Inoue, S., 2022. Difference in Gas-Sensing behavior of Multi-walled carbon Nanotube-Paper-Based gas sensor to polar and non-Polar organic solvents. *Chemical Physics Letters*, Volume 798.
70. Zubov, P., Matveyev, Y., Askadskii, A. & Andryushchenko, T., 1980. On the swelling of polymers in vapours of low molecular liquids as exemplified by block copolymers of polystyrene with polybutadiene. *Polymer Science USSR*, 22(6), p. 1478–1492.