

## ÉRZÉKELŐK

Dr. Pődör Bálint

Óbudai Egyetem KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet

### 17. ELŐADÁS: KÉMIAI ÉRZÉKELŐK II (ELEKTRONIKUS ORR)



2010/2011 tanév 2. félév

1

## 17. ELŐADÁS

1. Összetett kémiai- (és gáz-) érzékelő rendszerek és érzékelő sorok (mátrixok).
2. Szagérzékelés, elektronikus orr.
3. Ízérezékelés, elektronikus nyelv.

2

## ELEKTRONIKUS ORR ÉS NYELV: SZAG- ÉS ÍZÉRZÉKELÉS

Egyedi szenzorok: egy-egy paramétert érzékelnek, és csak egy jellemzőről nyújtanak információt.

Szenzor rendszerek (szenzor mátrixok): párhuzamosan több paramétert érzékelnek, és a válaszjelek együtteséből a vizsgált objektum vagy folyamat minőségére, állapotára, egyéb komplex jellemzőire vonatkozóan nyerhető információ.

Szagérzékelés: gázállapotú rendszer.

Ízérezékelés: folyadék állapotú rendszer.

3

## ELEKTRONIKUS ORR

Az elektronikus orr (*electronic nose*, *E-nose*, *artificial nose*) különböző (egymástól eltérő) karakterisztikájú és szelektivitású (kémiai-, gáz) érzékelőkből, jelfeldolgozó és adatgyűjtő rendszerből és valamilyen alakzatfelismerő algoritmusból áll. Működése azon alapul, egy adott szagot nagyszámú különböző vegyület határoz meg. A kémiai érzékelősor egy ennek megfelelő válaszjel sorozatot szolgáltat, mindegyik szenzor a saját szelektivitási tényezőivel súlyozva, melyet a kérdéses szagot meghatározó vegyületek kombinációja határoz meg. Annak ellenére, hogy az egyes szenzorok szelektivitása illetve a válaszjelek specifikussága gyenge, a válaszjelek együttese nagy információtartalommal bír, mely lehetővé teszi az egyes szagok megkülönböztetését.

4

## Digital smells! DIGITÁLIS ILLATOK!

An example of the electronic nose is given below, where an array of 8 sensors output different patterns for each gas. If the array is "trained" properly it can recognise the individual gases in mixtures (chemometrics).

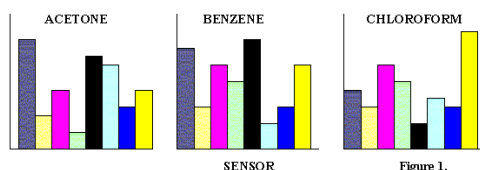


Figure 1.

## ELEKTRONIKUS NYELV

Az elektronikus nyelv (*electronic tongue*, *artificial tongue*) lényegében gyengén szelektív és gyengén specifikus (keresztérzékenység) kémiai (ion-szelektív) érzékelők (oldat/folyadék közeg) együttese, melyhez megfelelő alakzatfelismerő algoritmus, kalibrációs rendszer, stb. kapcsolódik.

6

## KÉMIAI- (GÁZ) ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK

A gáz-, ion- és általában a kémiai érzékelők nem eléggé szelektívek. Az egyes érzékenységi faktorokat más komponensek jelenléte befolyásolhatja. Erősek a hőmérsékleti és más külső tényezők hatásai. A szenzor mátrix egyenlete

$$m = \underline{S} p$$

- p** - a  $j$ -ik komponens mennyisége parciális nyomása ( $p_j$ );  
**S** - az érzékenységi mátrix, elemei  $S_{ij}$ ;  
**m** - az  $i$ -ik érzékelő által adott válaszjel ( $m_i$ ).

7

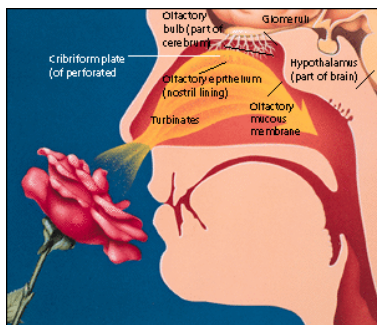
## KÉMIAI- (GÁZ) ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK

Ideális esetben az  $S_{ij}$  érzékenységi mátrix diagonális. A valóságban a mátrix nem-diagonális, az  $S_{ij}$  elemek nem ismertek pontosan, az egyenlet nehezen kezelhető pontosan.

Kvalitatív illetve félkvantitatív eljárás a rendszer kalibrálása (neurális hálózat esetén "betanítása") a lehetséges bemeneti jelkombinációk tartományában, majd a mért jel illetve a kimeneti jelek kezelése és analízise megfelelő algoritmusok, pl. fuzzy-logic, alakfelismerő algoritmusok, stb. felhasználásával. Egy érzékelő többféle típusú információt is adhat, pl. a stacionárius válaszjel, a tranzienst fel- és lefutás karakterisztikus ideje vagy meredeksége, stb.

8

## EMBERI SZAGLÁS



9

## EMBERI SZAGLÁS

Természetes szagérzékelés: receptor sejtek – szagló hólyag – szagérzet kialakulása (agy)

Szelektivitas: kb. 10000 különféle molekulát tud megkülönböztetni a levegőben.

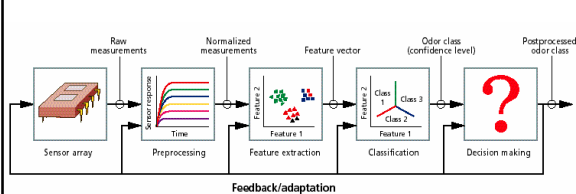
Érzékenység: kb.  $1 : 10^{12}$ .

Pl. egészséges ember érzékelési küszöbértékei különböző szagmolekulák vizes oldatában:

Grépfűt:	0,00002 ppb
Zöld bors	0,001 ppb
Citrom	10 ppb
Rózsa	0,29 ppm

10

## ELEKTRONIKUS ORR FUNKCIONÁLIS VÁZLATA



Nyers adatok	Normalizált adatok	Főkomponens vektor	Szag osztály	Végleges besorolás
Szenzor mátrix	Előfeldolgozás	Főkomponensek meghatározása	Osztályozás	Döntés hozatal

11

## SIGNAL PROCESSING AND PATTERN RECOGNITION

The task of an electronic nose is to identify an odorant sample and perhaps to estimate its concentration. The means: **signal processing** and **pattern recognition**.

Subdivision into four sequential stages: **preprocessing**, **feature extraction**, **classification**, and **decision-making**. But first, a database of expected odorants must be compiled, and the sample must be presented to the nose's sensor array.

**Preprocessing** compensates for sensor drift, compresses the transient response of the sensor array, and reduces sample-to-sample variations.

**Feature extraction** has two purposes: to reduce the dimensionality of the measurement space, and to extract information relevant for pattern recognition.

12

## JELFELDOLGOZÁS ÉS ALAKZATFELISMERÉS

Elektronikus orr: szagkomponensek azonosítása, és lehetőség szerint a koncentrációk meghatározása is. A módszer: **jelfeldolgozás** és **alakzatfelismerés**.

Négy lépés: **előfeldolgozás**, **főkomponensek meghatározása**, **osztályozás**, és **döntéshozatal**. Először létre kell hozni a várható illatoknak megfelelő adatbázist, majd ezután adható a vizsgálandó minta az elektronikus orr bementére.

**Előfeldolgozás:** szenzorok drift kompenzációja, transziens válaszok szétválasztása, ismételt mintavételezésnél átlagolás, stb.

**Főkomponensek meghatározása:** két célból, egyrészt a paraméter tér dimenzionalitásának csökkentése, másrészt az alakzatfelismeréshez szükséges információk kinyerése.

13

## SIGNAL PROCESSING AND PATTERN RECOGNITION

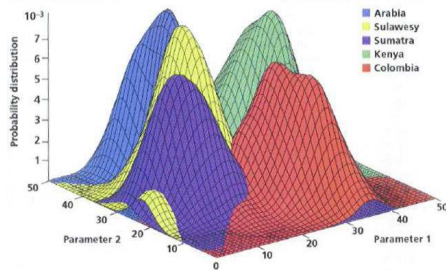
To illustrate, in an electronic nose with 32 sensors, the measurement space has 32 dimensions. This space can cause statistical problems if the odor database contains only a few examples--typical in pattern recognition applications because of the cost of data collection.

Furthermore, since the sensors have overlapping sensitivities, there is a high degree of redundancy in these 32 dimensions. Accordingly, it is convenient to project the 32 onto a few informative and independent axes. This low-dimensional projection (typically two or three axes) has the added advantage that it can be more readily inspected visually.

**Feature extraction** is generally performed with linear transformations such as the classical principal components analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA).

14

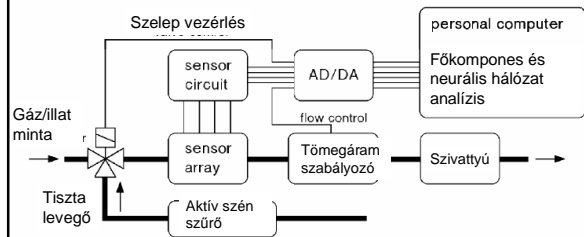
## PÉLDA: KÁVÉFÉLESEGEK ANALÍZISE



Szenzorok: fém-oxid. Mérési adatok két főkomponensre redukálva. A függőleges tengelyen a két főkomponensre vonatkozó valószínűségi eloszlás látható.

15

## ELEKTRONIKUS ORR: SnO<sub>2</sub> SENZORSOR

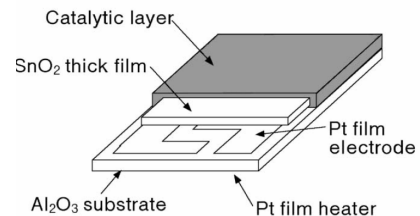


16

## ELEKTRONIKUSORR: SnO<sub>2</sub> SENZORSOR

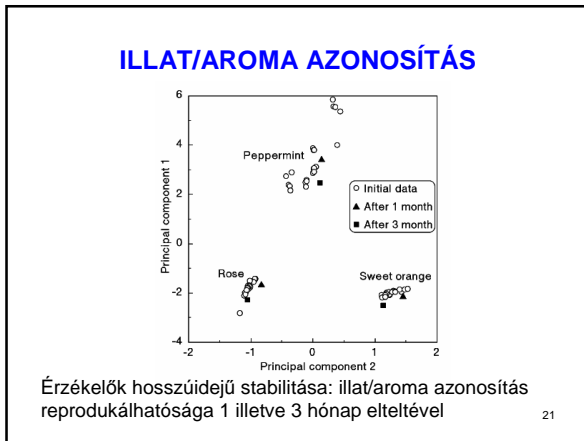
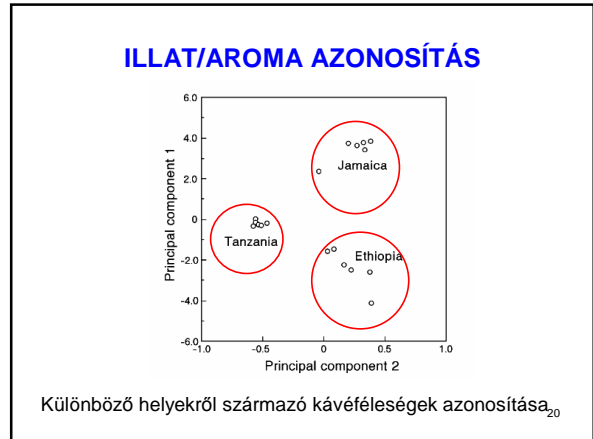
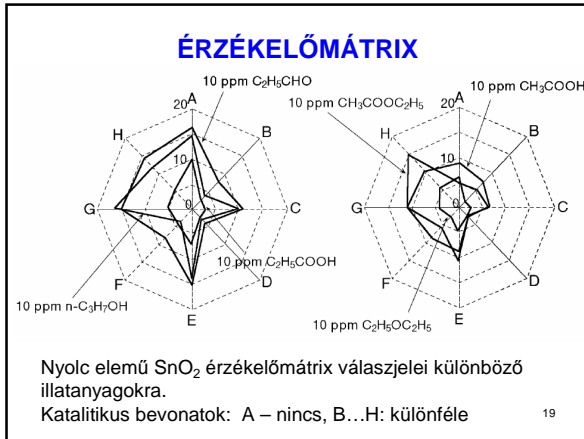
The present odor identification system was composed of a SnO<sub>2</sub>-based sensor array, a flow system and a personal computer (PC) with PCA, as shown in Fig. 2. The flow system was controlled by PC, and a flow rate of the sample was usually kept at 200 cm<sup>3</sup>/min. Different samplers were connected to the system according to the aspect of samples. The head space method was used for aromas emitted from solid samples, such as ground coffee beans, and the evaporation method for vapors of vegetable oils, where a certain amount of oil was evaporated into a certain volume of air. Time interval required for one measurement was within 2 min, but the refreshment of the system took a little longer interval of 3 min or less.

## SnO<sub>2</sub> GÁZÉRZÉKELŐ



Az érzékelőmátrix 8 db vastagréteg technológiájú SnO<sub>2</sub> (PbO<sub>x</sub> adalékolás) gázérezkélőből áll. Az egyes érzékelők egyedi szelektivitását katalitikus fémoxidréteg alakítja ki.

18



### Olfactory detection of methane, propane-butane and hexane using conventional transmitter norms

S. Kulinyi<sup>1</sup>, D. Brandszázsz<sup>2</sup>, H. Amine<sup>3</sup>, M. Ádám<sup>3</sup>, P. Fűrjes<sup>3</sup>, I. Bársony<sup>3</sup> and Cs. Dűcső<sup>3</sup>

**Integrable microheater**

Power dissipation of a single microheater

Metán, propán, bután és hexán gázkeverék analízise

SEM and microscopic views of a single pellistor formed by self burn-in-process Pt coated active element (right) and its reference pair (left)

**Single pellistor**

**Sensor array chip**

**System**

The complete system. The read-out and driver electronics of the transmitter is in a simple plastic box, the explosion-proof encapsulation houses the sensor array chip only. The evaluation software is installed on a PC.

**MFA**

### GÁZKOMPONENS ANALÍZIS

**Integrable microheater**

Power dissipation of a single microheater

SEM and microscopic views of a single pellistor formed by self burn-in-process Pt coated active element (right) and its reference pair (left)

**Single pellistor**

**System**

**MFA**

23

### GÁZKOMPONENS ANALÍZIS

**Sensor array chip**

read-out and driving electronics of the transmitter

The complete system. The read-out and driver electronics of the transmitter is in a simple plastic box, the explosion-proof encapsulation houses the sensor array chip only. The evaluation software is installed on a PC.

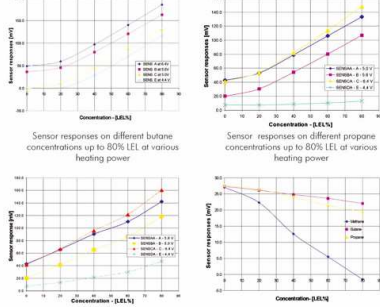
**System**

**MFA**

24

## ÉRZÉKELŐELEMENK (PELLISZTOROK) KARAKTERISZTIKAI

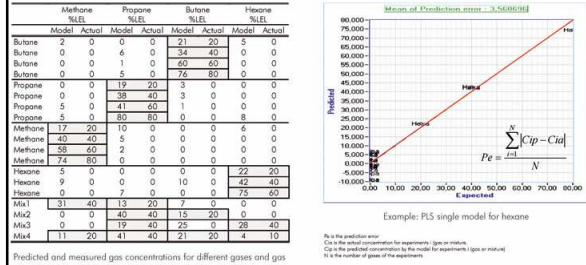
MFA



25

## MULTIKOMPONENS ANALÍZIS

MFA



Multikomponens analízis eredményei

26

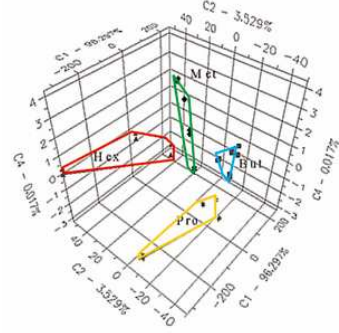
	Methane %LEL		Propane %LEL		Butane %LEL		Hexane %LEL	
	Model	Actual	Model	Actual	Model	Actual	Model	Actual
Butane 2	0	0	0	0	21	20	5	0
Butane 0	0	6	0	34	40	0	0	0
Butane 0	0	1	0	60	60	0	0	0
Butane 0	0	5	0	76	80	0	0	0
Propane 0	0	19	20	3	0	0	0	0
Propane 0	0	38	40	3	0	0	0	0
Propane 5	0	41	60	1	0	0	0	0
Propane 5	0	80	80	0	0	0	8	0
Methane 17	20	10	0	0	0	0	6	0
Methane 40	40	5	0	0	0	0	0	0
Methane 58	60	2	0	0	0	0	0	0
Methane 74	80	0	0	0	0	0	0	0
Hexane 5	0	0	0	0	0	0	22	20
Hexane 9	0	0	0	10	0	0	42	40
Hexane 0	0	7	0	0	0	0	75	60
Mix1	31	40	13	20	7	0	0	0
Mix2	0	0	40	40	15	20	0	0
Mix3	0	0	19	40	25	0	28	40
Mix4	11	20	41	40	21	20	4	10

Multikomponens analízissel meghatározott, illetve valódi (keveréssel beállított) koncentrációk

27

## GÁZKEVERÉK ANALÍZISE

MFA



Négy gázból (metán, propán, bután, hexán) álló gázelegy főkomponens analízise.

28

### 1. Electronic nose sensor technologies

Sensor type	Principle of operation	Fabrication methods	Availability	Sensitivity	Advantages	Disadvantages
Metal oxide	Conductivity	Microfabricated	Commercial, many types	5-500 ppm	Inexpensive, microfabricated	Operates at high temperature
Conducting polymer	Conductivity	Microfab, electroplating, screen printing	Commercial, special order only	0.1-100 ppm	Operates at room temperature, microfabricated	Very sensitive to humidity
Quartz crystal microbalance (QCM)	Piezoelectricity	Screen printing, wire bonding, MEMS	Commercial, several types	1.0-ng mass change	Well-understood technology	MEMS fabrication, interface electronics
Surface acoustic wave (SAW)	Piezoelectricity	Microfab, screen printing	Commercial, several types	1.0-pg mass change	Differential devices can be quite sensitive	Interface electronics
MOSFET	Capacitive charge coupling	Microfab	Commercial, special order only	Parts per million	Integrated with electronic interface circuits	Colorant reaction product must penetrate gate
Optical	Fluorescence, chemoluminescence	Dip coating, MEMS, precision machining	Research	Low parts per billion (ppb)	High electrical noise immunity	Restricted availability of light sources
Gas chromatography	Molecular spectrum	MEMS, precision machining	Commercial, new offering	Low ppb	Potential analytical accuracy	Sample concentration required
Mass spectrometry	Atomic mass spectrum	MEMS, precision machining	Commercial, new offering	Low ppb	Potential analytical accuracy	Sample concentration required
Light spectrum	Transmitted light spectrum	MEMS, precision machining	Research	Low ppb	Sample not consumed	Requires tunable quantum-well devices

## ELEKTRONIKUS NYELV

Az elektronikus nyelv (**electronic tongue, artificial tongue**) lényegében gyengén szelektív és gyengén specifikus (keresztérzékenység) kémiai (ion-szelektív) érzékelők (oldat/folyadék közeg) együttese, melyhez megfelelő alakzatfelismerő algoritmus, kalibrációs rendszer, stb. kapcsolódik.

Elsődleges fontosságú az érzékelők stabilitása, és megfelelő keresztérzékenysége, azaz az érzékelő válaszele legyen reprodukálható minél több különböző gerjesztésre. Megfelelő érzékelőrendszerrel és megfelelően kalibrálva ("betanítva") az elektronikus nyelv alkalmas többkomponensű adatok kvalitatív és kvantitatív analízisére.

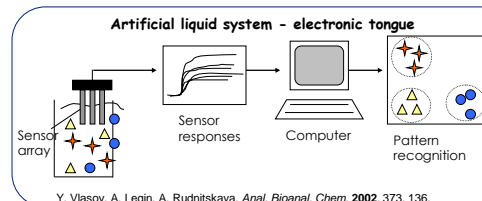
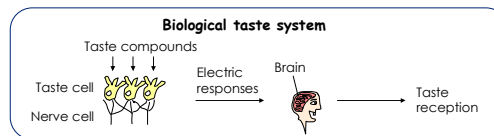
30

## Digital Tastes-the electronic tongue DIGITÁLIS ÍZEK: ELEKTRONIKUS NYELV

This is generally the solution analogue of the electronic nose. That is, sensors that can monitor classes of chemicals in solution are placed in an array to output a pattern that is indicative of a event of interest.

EXAMPLE: an EU project to devise a bioelectronic tongue for monitoring of water quality. The array is composed of individual amperometric biosensors with different selectivities. The array will be trained by correlating its response patterns to wastewater toxicity, thereby yielding a "tongue" that can "taste", and hence warn of the presence of, toxicity.

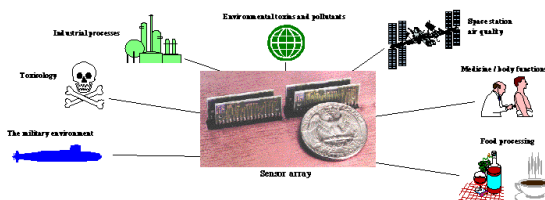
## ELEKTRONIKUS NYELV



32

## ALKALMAZÁSI TERÜLETEK

Identification of spilled chemicals. Air quality monitoring  
Quality of foods and drinks. Water and wastewater analysis.  
Detection and diagnosis of infections.



## ELEKTRONIKUS NYELV ALKALMAZÁSAI

Minőségi analízis:

- italok típus szerinti megkülönböztetése
- kávék márká szerinti megkülönböztetése
- narancslék minőség szerinti megkülönböztetése
- stb.

Mennyiségi analízis:

- kávéféleségek osztályozása savasság szerint
- modell vérplazma összetevőinek meghatározása
- stb.

34

## ELEKTRONIKUS ÍZÉRZÉKELÉS ALKALMAZÁSI PÉLDA

Minták:

50 különböző belga és holland sörmárka

Érzékszervi minősítés:

gyakorlott minősítőcsoport 72  
jellegzetességet ismert fel

sör aroma  
íz  
megjelenés  
globális minőség



35

## ELEKTRONIKUS ÍZÉRZÉKELÉS

Szenzor mátrix:

29 különböző típusú potenciometrikus kémiai érzékelő  
sokcsatornás feszültségmérő

Mintaelőkészítés:

szűrés  
hígítás  
hőmérsékletstabilizálás 27°C;  
7-9 megismételt mérés



36

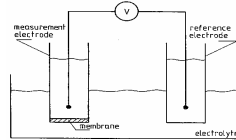
## ELEKTROKÉMIAI CELLÁK MINT ÉRZÉKELŐK

Az elektrokémiai cellákat elterjedten használják kémiai mennyiségek (pl. ionok és oldott gázok koncentrációja) meghatározására, valamint újabban az enzimatis és immunérzékelőkben.

37

## ELEKTROKÉMIAI CELLÁK MINT ÉRZÉKELŐK

A legegyszerűbb esetben az elektrokémiai cella minimum két elektródából és a közöttük lévő ionvezető anyagból (elektrolit) áll.



Mérendő közeg (az elektrolit a cellában)

Membrán: vékony üveg réteg.  
Mindkét elektróda vezető elektrolittal van töltve. Amikor ionok diffundálnak át a membránon, potenciálkülönbség jön létre a membrán két oldalán.

38

## ELEKTROKÉMIAI CELLÁK MŰKÖDTETÉSE

Működtetés:

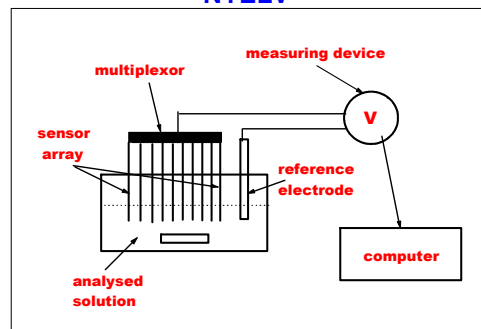
egyensúlyi vagy stacionárius állapotban, tranzien válaszok is érzékelhetők

Üzem módok:

potenciometrikus,  
amperometrikus (voltametrikus),  
vezetőképesség mérés (konduktometria)

39

## POTENCIOMETRIKUS ELEKTRONIKUS NYELV



40

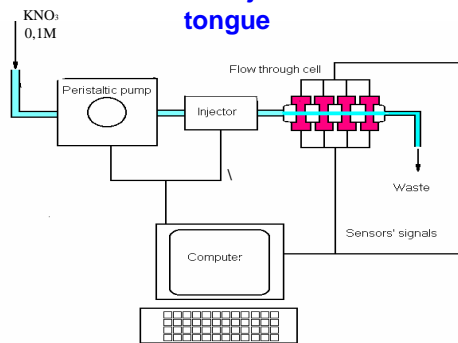
## ELEKTRONIKUS NYELV: LABORATÓRIUMI PÉLDÁNY



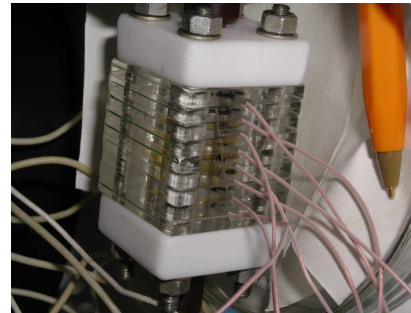
## Composition of chemical sensor array for electronic tongue

- Polymer based
  - PVC, plastisizer and active substances
- Crystalline based
  - $\text{Ag}_2\text{S}$  with different additives,  $\text{LaF}_3$
- Chalcogenide glass sensors
  - $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{AsSe}$  with various additives
- **Totally: up to 40 sensors**

### Schematic of flow-injection electronic tongue

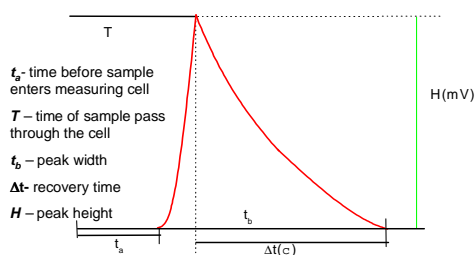


### MÉRŐCELLA



44

### SZENZOR VÁLASZJEL PARAMÉTEREI



### ÍZANYAGOK DISZKRIMINÁCIÓJA

**Cél:** Különböző ízeket keltő ízanyagok (i.e. bitter, sweet and salty), illetve az egyes ízeket keltő más anyagok diszkriminációja

**Minták:** 10mmolL<sup>-1</sup> töménységű oldatok

Bitter (keserű): quinine, caffeine, drugs A and B

Sweet (édes): acesulfam K, aspartame, sucrose

Salty (sós): sodium chloride, sodium benzoate, drug D

**Mérések:** 20 sensors, at least 3 replicas of each sample in random order

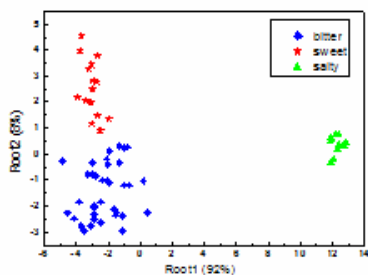
**Adatfeldolgozás:**

discrimination

LDA (linear discriminant analysis)

PCA (principal component analysis)

### ÍZANYAGOK DISZKRIMINÁCIÓJA



Keserű (bitter), édes (sweet) és sós (salty) Ízanyagok diszkriminációja

47

### ELEKTRONIKUS NYELV/ORR: ALKALMAZÁSOK

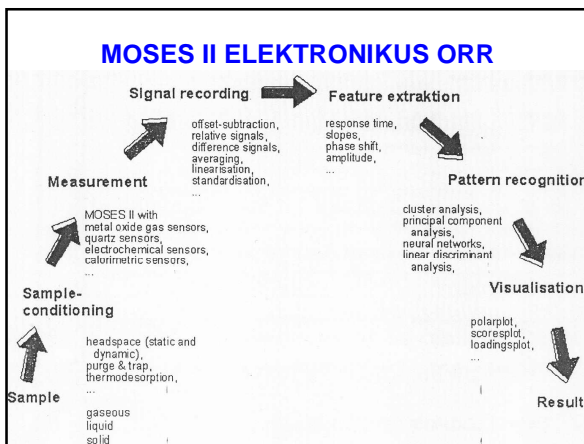
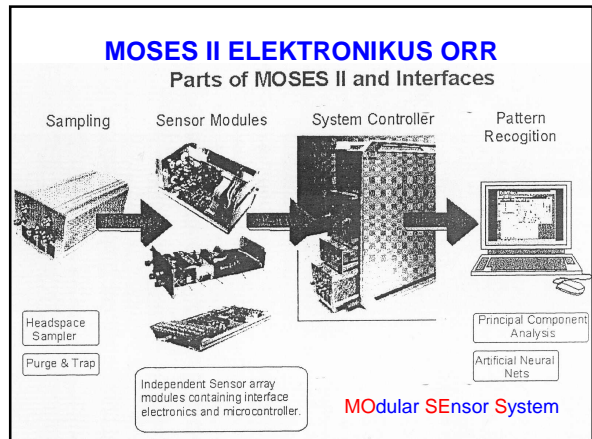
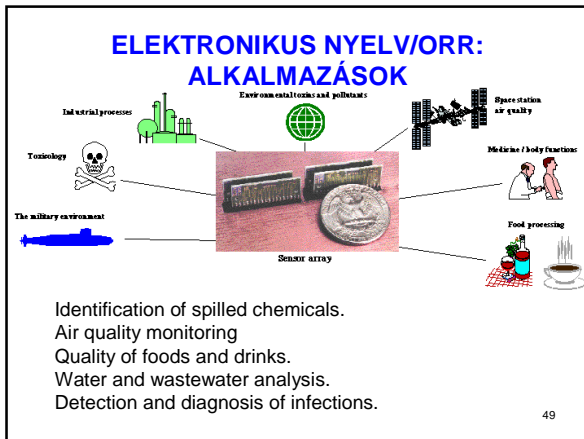
Best for matching complex samples with subjective endpoints such as odour or flavour.

For example, when has milk turned sour? Or, when is a batch of coffee beans optimally roasted? When is a water sample toxic?

The array can be trained to match a set of sensor responses to a calibration set produced by the human taste panel or olfactory panel routinely used in food science. Although these arrays are effective for pure chemicals, conventional methods are often more practical.

48





## KÉMIAI ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK ÖSSZEFOGLALÁS

Az ismertetett eljárásokkal a nemszelektív kémiai érzékelők problémája kezelhetővé vált.  
Az érzékelőkkel szembeni követelmények ezzel nem lettek egyszerűbbek, csak másfélék.

1. Stabil, hosszúidejű működést itt is biztosítani kell, mivel a jelfeldolgozás bonyolultsága megdrágítja az érzékelőelemek cseréjét, illetve az újralibrálást.
2. A többkomponensű érzékelés sok érzékelő egyidejű kezelését jelenti és különböző érzékenységi jellemzőkkel bíró elemeket igényel. Minél jobban különböznek az érzékelők tulajdonságai, annál valószínűbb a helyes eredmény.

52

## KÉMIAI ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK ÖSSZEFOGLALÁS

3. A környezetben előforduló sokféle komponens figyelése lehetetlen, mindig lehetnek olyan komponensek, melyek megjelenése megzavarhatja az érzékelő-rendszer működését.
4. Az érzékelő elemek és a jelfeldolgozási algoritmusok sokkal inkább alkalmazás-specifikusan választandók meg, mint egyedi érzékelők esetén.

53

## VÉGE

54