

Zygmunt KUBIAK

*Instytut Informatyki
Politechnika Poznańska*

NOWE ROZWIĄZANIA SENSORÓW DLA SYSTEMÓW OCHRONY ŚRODOWISKA I GOSPODARKI WODNEJ

NEW SOLUTIONS OF SENSORS FOR SYSTEMS OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AND WATER MANAGEMENT

The paper presents the development of chemical sensors for environmental protection systems and water management. Due to the volume of issues, discussion was limited to the electrochemical measurement methods. It was explained to the principle of potentiometric measurements. It was presented construction of ion-selective probes and direction of changes in the design of chemical probes for the continuous on-line measurement for industrial. One of the trends in the development of sensors is based on the miniaturization. The paper presents the modification of field effect transistors MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) to form ISFET (Ion-Selektive Field-Effect Transistor) probes and as well as to ChemFET (Chemical Field-Effect Transistor) and further directions of development of chemical sensors.

1. Wprowadzenie

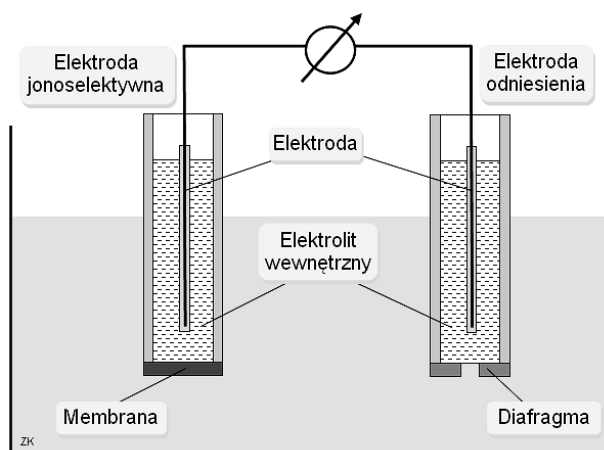
Diagnozowanie stanu środowiska a także prawidłowe i zoptymalizowane prowadzenie takich procesów jak uzdatnianie wody lub oczyszczanie ścieków wymaga pozyskiwania (w czasie rzeczywistym) wiarygodnej informacji o tych procesach. Rozwój technologiczny powoduje, że ludzkość w coraz większym stopniu ingeruje w środowisko w sposób zamierzony lub nie, zwiększając naturalne zagrożenia dla życia i zdrowia człowieka. Z drugiej strony przyczynia się do rozwoju wiedzy i nowych narzędzi umożliwiających precyzyjniejsze i bardziej wszechstronne pomiary [6].

W systemach automatyki najczęściej mierzone są wielkości fizyczne. Wykorzystywane w czujnikach zjawiska fizyczne są dobrze rozpoznane. Dostępne czujniki charakteryzują się wysoką czułością pomiarową, powtarzalnością charakterystyk przetwarzania, stabilnością parametrów w czasie i bardzo długim okresem użytkowania a ponadto są tanie. W przypadku wielkości chemicznych pojawiają się zdecydowanie większe problemy pomiarowe. Liczba wielkości chemicznych interesujących, np. dla ochrony środowiska czy sterowania takimi procesami jak uzdatnianie wody lub oczyszczanie

ścieków wielokrotnie przewyższa liczbę istotnych parametrów fizycznych a zależności między nimi są bardzo złożone. Aktualnie czujniki parametrów chemicznych i biochemicznych są drogie a trwałość wielu z nich jest niska. Stąd we współczesnych systemach nadzorowania procesów związanych z oczyszczaniem i uzdatnianiem wody liczba kontrolowanych parametrów chemicznych została mocno zredukowana do najbardziej niezbędnych z punktu widzenia aktualnej wiedzy i możliwości finansowych inwestora. Pozyskiwanie wartości parametrów chemicznych jest bardzo kosztowne a technologia czujników takich parametrów znajduje się w początkowym etapie rozwoju. W przypadku pozyskiwania parametrów biologicznych wspomniane problemy jeszcze się potęgują.

2. Elektrochemiczne metody pomiarowe

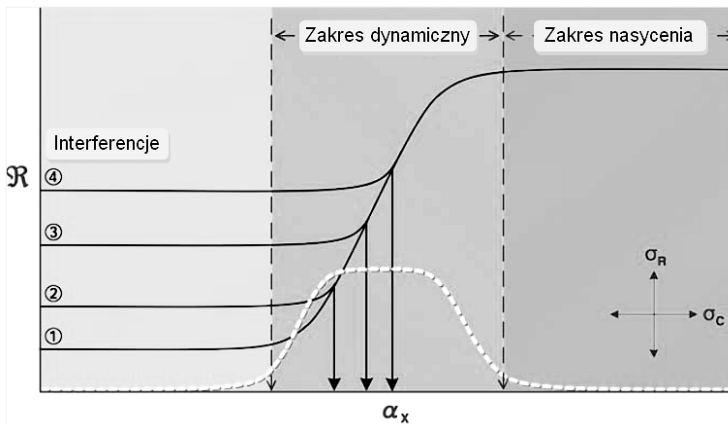
W opracowaniu uwagę skupiono na elektrochemicznych metodach pomiarowych. Metody elektrochemiczne należą do najstarszych a jednocześnie najważniejszych, najlepiej poznanych metod analizy instrumentalnej stosowanych w chemii analitycznej. Czujniki wykorzystujące te metody można podzielić na takie, w których pomiar jest prowadzony bez przepływu prądu, tzn. czujniki potencjometryczne oraz takie, w których niezbędny jest przepływ prądu, tzn. czujniki amperometryczne, woltametryczne lub konduktometryczne. W metodach potencjometrycznych wykorzystywana jest zależność między aktywnością oznaczanego jonu (odpowiada to jego stężeniu), a potencjałem elektrycznym odpowiedniej elektrody. Czujnik potencjometryczny jest ogniwoem siły elektromotorycznej (SEM), składa się z dwóch półogniw – jedno jest elektrodą wskaźnikową, której potencjał zależy od stężenia oznaczanego jonu, a drugim jest elektroda porównawcza (odniesienia, referencyjna) rys. 1.



Rys. 1. Układ pomiarowy z użyciem elektrody jonoselektywnej

Fig. 1. Measuring system with ion-selective electrode

Zmiana stężenia oznaczanego składnika powoduje zmianę potencjału elektrody wskaźnikowej co pociąga zmianę mierzonej SEM. Jako elektrody wskaźnikowe najczęściej stosuje się elektrody jonoselektywne (ISE), których wyróżniającą cechą jest membrana. Na granicy faz membrana/roztwór powstaje różnica potencjałów wynikająca z wymiany jonów między jonami z roztworu a jonami z membrany. Membrany wykonywane są z różnych materiałów jak szkło, trudno rozpuszczalne stałe sole (monokrystaliczne i polikrystaliczne), polimery. Historycznie, pierwszą elektrodą jonoselektywną była elektroda szklana do pomiarów pH (1906 r. (Cremer), 1909 r. (Haber)). Zmieniając skład szkła można uzyskać selektywność na jony metali, np. Li, Na, K. Podstawową wadą jest kruchość szkła a także często niewystarczająca selektywność tych elektrod co utrudnia ich stosowanie w pomiarach ciągłych. Z powyższych względów w ochronie środowiska czy w przemyśle, częściej stosowane są elektrody krystaliczne oraz elektrody z membranami ciekłymi polimerowymi. Na rys. 2 przedstawiono trzy podstawowe obszary charakterystyki przetwarzania czujnika chemicznego [1].



Rys. 2. Obszary zdefiniowane dla podstawowej krzywej odpowiedzi [1]

Fig. 2. Defined regions of the of the general response curve [1]

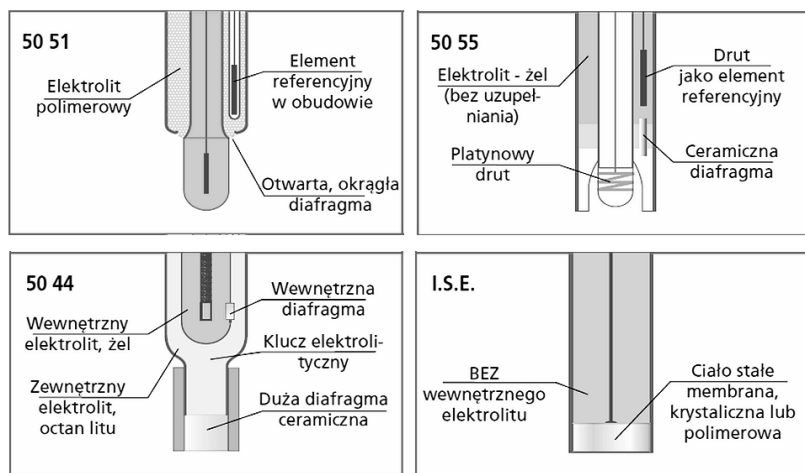
W zakresie dynamicznym czujnik reaguje na zmianę stężenia badanych jonów. Przy stężeniach poniżej i powyżej zakresu dynamicznego czujnik nie reaguje. Na zakres dynamiczny mają wpływ interferencje innych jonów poza oznaczanymi – im jest ich więcej tym bardziej zakres dynamiczny ulega zawężeniu. W przypadku elektrod jonoselektywnych im lepsza jest selektywność membrany tym zakres dynamiczny jest większy. Selektywność jest definiowana jako zdolność reagowania na jony oznaczane w obecności jonów przeszkadzających (interferujących). Część liniową charakterystyki (w obszarze dynamicznym) potencjału membranowego w funkcji aktywności jonów dobrze oddaje prosty model matematyczny w postaci równania Nernsta:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln(a) \quad (1)$$

gdzie: R, T, F – znane stałe; z - ładunek oznaczanego jonu, a – aktywność oznaczanego jonu.

Aktywność powiązana jest ze stężeniem poprzez współczynnik aktywności. Jak wynika z równania (1), potencjał membranowy E jest proporcjonalny do stężenia (aktywności) jonów w badanej próbce.

Współczesne elektrody jonoselektywne są często zespolone z elektrodami odniesienia tworząc sondy pomiarowe. Przykładowe rozwiązania pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Szczegóły budowy wybranych elektrod jonoselektywnych firmy Crison [9,12]

Fig. 3. Details of the ion-selective electrodes Crison company [9,12]

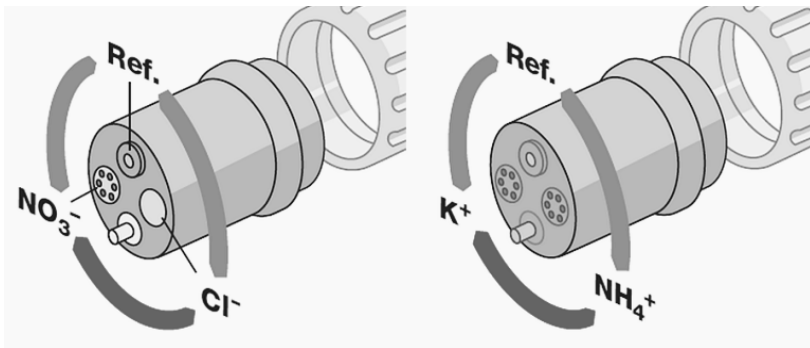
Na rys. 3 przedstawiono różne wykonania sond: sonda 5051 czujnikiem pH (zawierającym wewnętrzny element referencyjny), sonda 5055 jest czujnikiem do pomiaru Redox (zawiera wewnętrzny element referencyjny), sonda 5044 jest elektrodą referencyjną, sonda I.S.E. jest elektrodą bezobsługową do pomiaru stężenia innych jonów jak np. NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Cl^- (wymaga współpracy z elektrodą referencyjną).

Produkowane sondy często też są wyposażane w rezystancyjne platynowe czujniki temperatury w celu precyzyjnej kompensacji silnej zależności wyników pomiarowych od temperatury (równanie (1)). Pomimo ciągłego postępu konstrukcji omawianych sond, nie są one najlepszym rozwiązaniem dla przemysłowych pomiarów ciągłych, ze względu na ich niską trwałość mechaniczną i parametryczną. W tej dziedzinie pojawia się wiele patentów dotyczących konstrukcji elektrod, w szczególności różnych rozwiązań membran a także specjalnych konstrukcji sond dla celów przemysłowych.

Przykładem w tej ostatniej dziedzinie może być patent głowicy pomiarowej do analizy ścieków [8]. Wynalazek odnosi się do kasety (kartridża) zawierającej czujniki z jonoselektywnymi membranami. W tradycyjnych sondach często trudno określić, która z nich jest uszkodzona lub która wymaga serwisowania. Obsługa takich systemów pomiarowych jak i produkcja szklanych czujników jest żmudna i kosztowna. Przedmiotem wynalazku jest uproszczenie produkcji oraz stworzenie łatwo wymianialnego kartridża zawierającego jonoselektywne membrany do analizy różnych parametrów

ścieków. W przypadku zużycia elektrolitu bądź uszkodzenia któregoś z elementów przewiduje się wymianę całego wkładu. Zakłada się również taką konstrukcję aby poszczególne czujniki kartridża miały zbliżoną trwałość, co też powinno dać w rezultacie oszczędność kosztów. Opisany w patencie kartridż zawiera przykładowo dwa elementy jonoselektywne zakończone membranami polimerowymi, sensor temperatury, element referencyjny oraz tzw. mostek solny łączący dwa elektrolity. Obudowa całego wkładu wykonana z tworzywa sztucznego tworzy gniazda i komory na poszczególne elementy zespolonego czujnika.

Sondy tego typu zostały wprowadzone do produkcji przez firmę Hach Lange [10]. Przykładem mogą być sondy, które zawierają trzy elektrody, np. dla pomiaru NO_3^- są to elektrody: referencyjna, NO_3^- oraz Cl^- a dla pomiaru NH_4^+ dodatkową elektrodą jest K^+ (rys. 4). Trzecia dodatkowa elektroda pełni rolę korekcyjną. W pomiaru stężenia azotu amonowego czynnikiem silnie zakłócającym jest zawartość potasu. Dzięki jednoczesnemu pomiarowi stężenia K^+ wynik pomiaru stężenia czynnika podstawowego NH_4^+ można łatwo skompensować. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku azotu azotanowego – tam czynnikiem zakłócającym jest chlor. Dokładność pomiarów zależy również od czystości sondy. Firma Hach Lange oferuje w tym celu specjalną głowicę do czyszczenia sprężonym powietrzem, która jest zasilana niewielkim kompresorem.

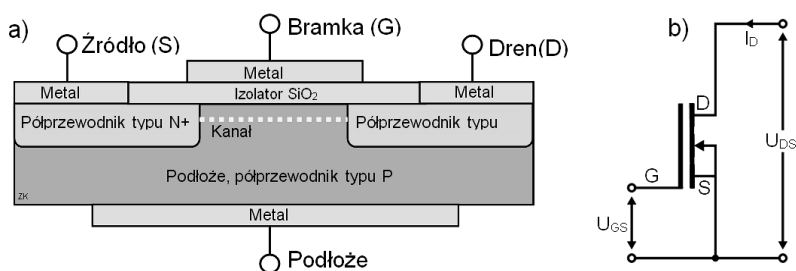


Rys. 4. Sondy z elektrodami kompensacyjnymi: z lewej NO_3D do pomiaru azotu azotanowego, z prawej NH_4D do pomiaru azotu amonowego [10]

Fig. 4. Probes with compensation electrodes: left NO_3D to measuring nitrate nitrogen, right NH_4D to measuring ammonium nitrogen [10]

3. Półprzewodnikowe rozwiązania sensorów potencjometrycznych

Sondy jonoselektywne są elementami o wysokiej rezystancji wewnętrznej, dostarczającymi niewielkiego napięcia. Użycie w systemach pomiarowych wymaga zastosowania wzmacniaczy, które dla uzyskania dużej odporności na zakłócenia elektromagnetyczne, powinny być umieszczone możliwie blisko punktu pomiarowego. W ten sposób można dążyć również do miniaturyzacji czujników chemicznych. W szczególności zwrócono uwagę na krzemowe tranzystory polowe z izolowaną bramką – MOSFET (ang. *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*), przede wszystkim dlatego, że są to wzmacniacze napięciowe (rys. 5).

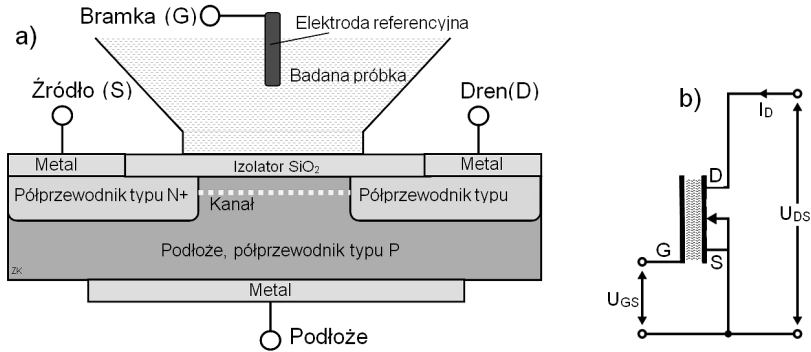


Rys. 5. Tranzystor MOSFET z kanałem typu N; a) budowa, b) symbol tranzystora z kanałem zubożanym (wbudowanym)

Fig. 5. MOSFET N-type channel transistor; a) construction, b) the symbol of the transistor

W podłożu słabo domieszkowanego półprzewodnika typu P, wytworzono dwa obszary półprzewodnika o przeciwnym typie przewodnictwa, silnie domieszkowane N+, które stanowią elektrody obwodu wyjściowego: źródło (S) i dren (D). Na powierzchnię między S i D naniesiono cienką warstwę izolacyjną (SiO_2) a na nią z kolei napyłono warstwę metalu otrzymując w efekcie elektrodę wejściową, tzw. bramkę (G). Zmieniając potencjał bramki względem podłoża a więc i względem źródła (podłożo jest połączone ze źródłem) wpływa się na przewodność kanału powstającego między S i D.

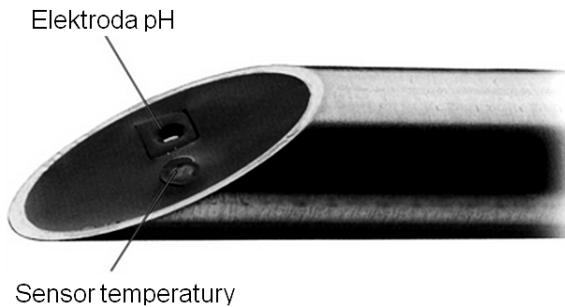
Bergveld w 1970 r. badając tranzystor, w którym w miejsce bramki wprowadził roztwór próbki zauważył, że przy zmianach pH próbki następuje zmiana prądu w obwodzie wyjściowym. Oznaczało to, że na granicy faz próbka/ SiO_2 powstaje różnica potencjałów zależna od wartości pH. Zbudował w ten sposób pierwszy tranzystor ISFET (ang. *Ion-Selective Field-Effect Transistor*) (rys. 6). Bergveld badał również inne materiały warstw izolacyjnych, np. Al_2O_3 , Ta_2O_5 . Przykładowe wykonanie czujnika pH z tranzystorem ISFET w jednej obudowie z czujnikiem temperatury pokazano na rys. 7.



Rys. 6. Tranzystor ISFET; a) budowa, b) symbol tranzystora

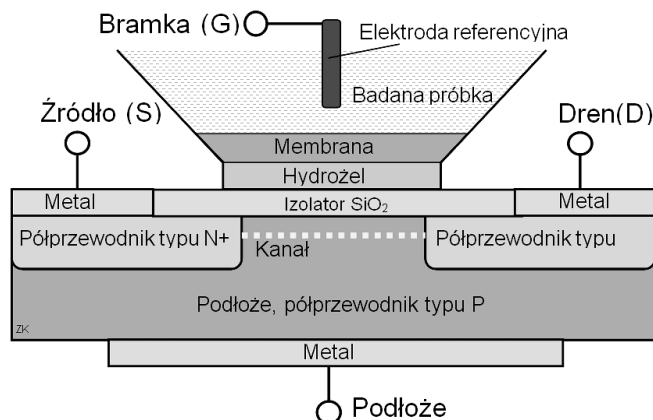
Fig. 6. ISFET transistor; a) construction, b) the symbol of the transistor

Po pozytywnych doświadczeniach z pomiarami pH, rozpoczęto poszukiwania rozwiązań tranzystorów polowych czułych na inne jony niż H^+ . W rezultacie tych badań uzyskano chemicznie sterowany tranzystor polowy (ChemFET ang. *Chemical Field-Effect Transistor*, rys. 8).



Rys. 7. Wykonanie czujnika pH w wersji ISFET [11]

Fig. 7. Implementation of the pH sensor ISFET version [11]

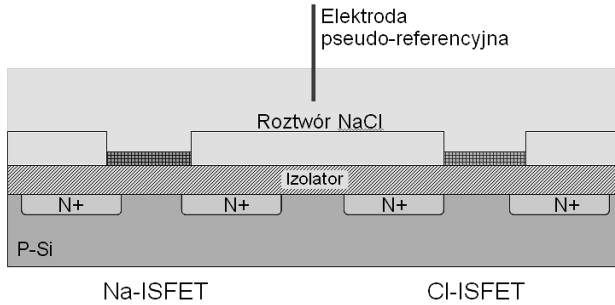


Rys. 8. Budowa tranzystora ChemFET

Fig. 8. Construction of the transistor ChemFET

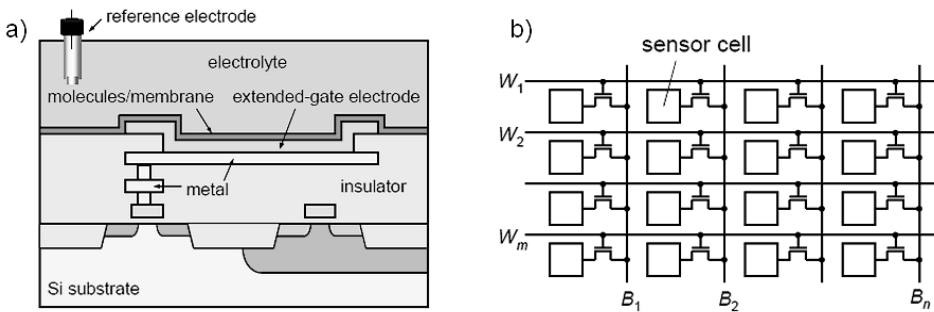
W porównaniu z ISFET (rys. 6) w tranzystorze ChemFET (rys. 8) wprowadzono membranę oddzieloną od warstwy izolacyjnej warstwą hydrożelu. Opracowano wiele tranzystorów typu ChemFET czułych, np. na aniony: NO_3^- , NO_2^- , H_2PO_4 oraz kationy: Na^+ , NH_4^+ , Ca^+ , K^+ i inne. Na bazie struktur FET z wprowadzaniem do części receptorowej materiałów biologicznie aktywnych tworzone są bioczujniki.

Układy realizowane w technologii krzemowej łatwo można rozbudowywać wprowadzając kolejne sensory, kanały przetwarzania sygnałów itp. Daje to możliwość tworzenia matryc sensorów chemicznych co znacznie rozszerza możliwości pomiarowe takich systemów w porównaniu z pojedynczymi czujnikami. Przykładem takiego trendu jest koncepcja zintegrowanego układu składającego się z dwóch tranzystorów polowych, z których jeden kanał jest wrażliwy na aktywność jonów sodu (Na^+) a drugi na aktywność jonów chlorkowych (Cl^-) (rys. 9). Ponieważ obydwie tranzystory są zintegrowane a elektroda odniesienia jest wspólna, to różnica potencjałów V_G obu sond daje od razu odpowiedź o wartości stężenia chlorku sodu w badanym roztworze [1].



Rys. 9. Podwójna struktura tranzystorów ISFET dla pomiarów stężenia chlorku sodu (oprac. na podst. [1])

Fig. 9. Dual ion-selective field effect transistor (ISFET) for measurement of sodium chloride concentration

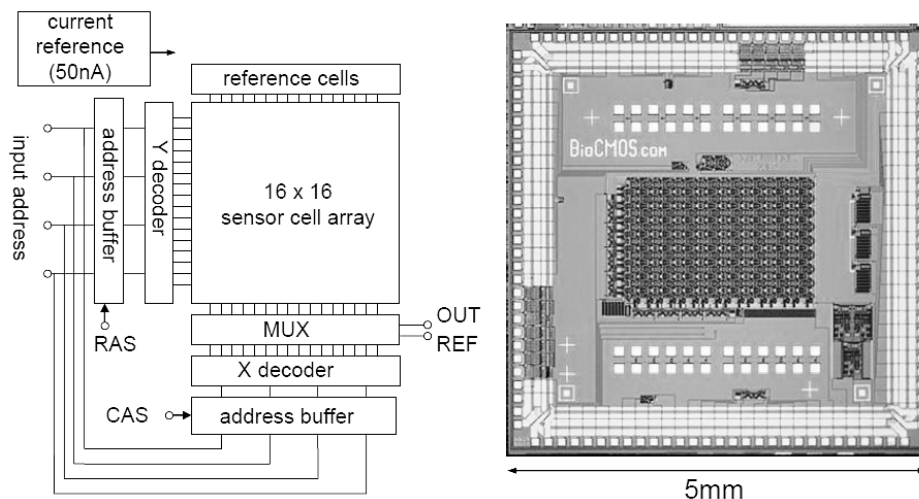


Rys. 10. Zintegrowana tablica czujników ISFET [4,5]; a) schematyczny przekrój komórki czujnika, b) układ matrycowy komórek

Fig.10. Integrated ISFET sensor array [4,5]; a) schematic cross section of a sensor cell, b) matrix array arrangement

Rys. 10 przedstawia nowe rozwiązania matrycowe czujników ISFET (b) ale pokazuje też nową koncepcję czujnika ISFET polegającą na wprowadzeniu rozszerzonej elektrody bramki tranzystora, wykonanej ze złota (a). W ten sposób powierzchnia części receptywnej czujnika może być większa a także uzyskujemy lepszą separację reagentów chemicznych od części półprzewodnikowej.

Na rys. 11 pokazano wykonanie przykładowej matrycy sensorów ISFET. Układ scalony obejmuje układy peryferyjne jak źródło prądowe o wydajności 50 nA, bufony adresowe wraz z dekodernami dla osi X i Y, multiplekser osi X, 10 linii danych wejściowych i wyjściowych, linie strobu wierszy RAS i kolumn CAS. Całkowity pobór mocy wynosi 0,5 mW. Układ wykonany w technologii 1,2 μm jest stosunkowo duży ale to ułatwia prowadzenie badań z roztworami wodnymi. Wymiar pojedynczej komórki wynosi 112 x 81,4 μm . Układ opracowany został dla celów eksperymentalnych, przede wszystkim dla biosensorów.



Rys. 11. Przykład integracji matrycy 16 x 16 sensorów ISFET z układami peryferyjnymi [4]

Fig. 11. Example of 16 x 16 integrated ISFET sensor array with peripheral circuits

Autorzy szacują, że stosując technologię 0,18 μm komórka będzie zajmowała powierzchnię 9,22 x 7,56 μm^2 a cały układ macierzy sensorów o wymiarach 1024 x 1024 powierzchnię 1,1 x 1 cm^2 [4]. Takie układy powinny umożliwić złożone badania biochemiczne w tym analizę DNA.

4. Podsumowanie

Opracowanie przedstawia tylko niewielki wycinek zagadnień dotyczących czujników chemicznych. Rozważania ograniczono do metod potencjometrycznych. Jak złożona jest to problematyka świadczyć może upływ czasu znakowany następującymi wydarzeniami: 1906 r. - pierwsza sonda jonoselektywna, 1950 r.- pierwszy tranzystor bipolarny złączowy, 1959 r. - pierwszy tranzystor polowy z izolowaną bramką MOSFET, 1970 r. - pierwszy tranzystor ISFET. W chwili obecnej czujniki typu ISFET/ChemFET a także matryce sensorów ISFET produkowane są na skalę laboratoryjną. Z czujników chemicznych nowej generacji w produkcji komercyjnej pojawiły się właściwie tylko czujniki dla kilku gazów.

Tworzenie monolitycznych multisensorów w układzie matrycowym wprowadza nową jakość do metod pomiarów chemicznych. Metody potencjometryczne w klasycznej realizacji pozwalają na pomiary aktywności pojedynczych jonów. Zintegrowane czujniki ISFET umożliwiają badanie stężeń związków chemicznych a także złożonych substancji biologicznych. Układy tego typu pozwolą na wykrycie różnych, możliwych interakcji bimolekularnych jednocześnie. Wyniki pomiarów są dostępne w czasie rzeczywistym, równoległe z każdej kolumny matrycy. Realizacja czujników chemicznych na bazie układów półprzewodnikowych wielkiej skali integracji umożliwia wstępne przetwarzanie wyników pomiarowych, tzn. kompensację nieliniowości charakterystyk, kompensację wpływu temperatury uwzględniając bezpośredni pomiar temperatury badanej próbki, normalizację wyników, przetwarzanie ich na postać cyfrową, buforowanie wyników, zapewnia komunikację cyfrową ale także można myśleć o kompensacji błędów wynikających ze starzenia czujników, o sygnalizowaniu konieczności serwisowania układu (wymiana membran, reagentów), o diagnozowaniu komórek matrycy itp.

Nowo odkryte odmiany alotropowe węgla, tzn. grafen, fulereny, nanorurki ze względu na niezwykle właściwości tych materiałów są przedmiotem dużego zainteresowania również naukowców opracowujących między innymi nowe rodzaje czujników chemicznych [3,4,7].

Bibliografia

- [1] Janata, J. Principles of chemical sensors. 2nd ed. New York: Springer, 2009
- [2] Kubiak, Z., Urbaniak, A. Nowe technologie w monitorowaniu wybranych wielkości fizykochemicznych wody. Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody. Gliwice: Politechnika Śląska, 2011, str. 43-56
- [3] Kubiak, Z., Urbaniak, A. Nowe technologie w monitorowaniu wybranych wielkości fizykochemicznych wody. przedruk z mat. Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody, Warszawa, Ośr. Inform. Tech. Instal., 2011, INSTAL 10/2011, str. 71-76
- [4] Nakazato, K. An integrated ISFET sensor array. Sensors, 2009, 9 8831-8851
- [5] Nakazato, K., Ohura, M., Uno, S. CMOS cascode source-drain follower for monolithically integrated biosensor array. IEICE Trans. Electron. 2008, E91-C, 1505-1515.

- [6] Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Pr. zbior. p. red. Dymaczewskiego Z. Poznań: PZITS, 2011
- [7] Sharon, M., Sharon, Mi. Carbon nanoforms and applications. Mc Graw-Hill, 2010
- [8] Uthemann, R., Golitz, A., Woodward, J. Wastewater analysis sensor cartridge. Patent US7967963, 2011
- [9] <http://www.crison.es>
- [10] <http://www.hach-lange.de>
- [11] http://mrsec.wisc.edu/Edetc/SlideShow/slides/pn_junction/ISFET2.html
- [12] <http://www.labindeks.pl>