

Vitaly ZARAPIN¹, Valery LUHIN², Czesław KOZAK³¹ BIAŁORUSKI PAŃSTWOWY UNIwersYTET EKONOMICZNY, ul. Sverdłowa 7² BIAŁORUSKI PAŃSTWOWY UNIwersYTET TECHNOLOGICZNY, ul. Sverdłowa 13a³ POLITECHNIKA LUBELSKA 20-618 LUBLIN, ul. Nabyszczycka 38a

Ekspresowa analiza jakości wybranych artykułów spożywczych z zastosowaniem półprzewodnikowych czujników gazu

Dr inż. Vitaly ZARAPIN

Doktor nauk technicznych, docent w Katedrze Chemii Fizycznej Materiałów w Białoruskim Państwowym Uniwersytecie Ekonomicznym, Białoruś, Mińsk, ul. Sverdłowa 7. Zainteresowania naukowe: czujniki gazów, materiały półprzewodnikowe. Badania właściwości elektrycznych, cieplnych i chemicznych, spektrofotometrycznych, techniki próżniowe i mikroelektroniczne.



Dr inż. Valery LUHIN

Doktor nauk chemicznych, docent, Dyrektor Centrum Badań Fizyko – Chemicznych Białoruskiego Państwowego Uniwersytetu Technologicznego, Białoruś, Mińsk, ul. Sverdłowa 13a. Zainteresowania naukowe: czujniki gazów, materiały półprzewodnikowe. Badania właściwości elektrycznych, cieplnych i chemicznych, spektrofotometrycznych, techniki próżniowe i mikroelektroniczne.



e-mail: lugin_valery@mail.ru

Dr inż. Czesław Mariusz KOZAK

Doktor nauk technicznych, adiunkt w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i TWN Politechniki Lubelskiej. Ul. Nadbystrzycka 38a, 20-618 Lublin. Zainteresowania naukowe: implantacja jonów i badanie warstw wytwarzanych metodą dynamicznego mieszania jonowego, materiały półprzewodnikowe i stykowe.



e-mail: mario@elektron.pol.lublin.pl

Streszczenie

Zbadano odpowiedzi półprzewodnikowych sensorów przy oddziaływaniu gazów $N(CH_3)_3$, H_2S , C_2H_5OH , NH_3 . Określono wielkość odpowiedzi czujnika w zależności od koncentracji gazów w szerokim zakresie stężenia. Udowodniono skuteczność wykorzystania półprzewodnikowych sensorów gazowych do ekspresowej analizy jakości produktów spożywczych.

Słowa kluczowe: ekspresowa analiza, sensor gazowy, jakość, produkty spożywcze.

Express analysis of food product quality using semiconductor gas sensors

Abstract

Responses of semiconductor sensors have been tested for action of $N(CH_3)_3$, H_2S , C_2H_5OH , and NH_3 gases within the temperature range from 100 °C to 350 °C. For the tested gases the following temperature values corresponding to the sensor maximum sensitivity value have been selected: $N(CH_3)_3$ - 300 °C, H_2S - 200 °C, C_2H_5OH - 275 °C, and NH_3 - 275 °C. The sensor response magnitude has been determined depending on the gas concentration at the sensor maximum sensitivity temperature. Interactions have been tested in the equilibrium conditions. It has been found that values of equilibrium isotherm equation coefficients depend on the gas-sensor system temperature as well as on the chemical nature of a gas within a wide range of its concentration. The application of sensors to determine food product quality can be considered as an express quality analysis method. It makes possible to determine condition of fast-spoiling food products and the time left of their usability for consumption. The tested sensors are characterised by high sensitivity, low manufacturing costs and operating facility. Their additional advantage is that they can be used for the express quality analysis with no need to apply any complex and expensive measuring systems.

Keywords: express analysis, gas sensor, quality, food products.

1. Wstęp

Obecne badania i opracowania w dziedzinie sensorów rozwinęły się praktycznie w samodzielną branżę. Wśród szerokiej różnorodności

czujników różnego przeznaczenia duże znaczenie mają analizatory chemiczne. Są one elektronicznymi odpowiednikami organów zmysłu z tą różnicą, że skale możliwości kontroli wskaźników chemicznych tych urządzeń są znacznie szersze. W analizie bardzo niskich koncentracji gazów największe zastosowanie znalazły sensory półprzewodnikowe.

Sensory półprzewodnikowe, oprócz zwykłej analizy gazowej, mogą być używane do analizy pewnych wskaźników jakości różnorodnych produktów, w szczególności spożywczych [1-4]. Kontrolę jakości licznych artykułów żywnościowych można dokonać na podstawie ilościowej identyfikacji ich zapachów, w skład których wchodzi znane substancje gazowe. Na przykład, podczas rozkładu licznych gatunków ryby przeważnie wydziela się lotna trimetyloamina, a podczas rozkładu produktów mięsnych podstawowym produktem lotnym rozpadu białek jest siarkowódór. Używając czujników wrażliwych na te gazy, nawet nie posiadających wysokiej selektywności, mierząc za ich pomocą odpowiedzi na określone zapachy wzorcowe można wnioskować o stanie i jakości artykułów spożywczych. Ponieważ zwykle proces pomiarów jest krótkotrwały, takie podejście jest podstawą do ekspresowej analizy jakości produktów żywnościowych.

2. Wyniki badań

Do badań użyto sensory posiadające czułe elementy w postaci nanokrystalicznych warstw SnO_2 o grubości 50 nm, otrzymanych za pomocą magnetronowego rozpylania cyny, a następnie utleniania termicznego uzyskanych warstw. Badania otrzymanych warstw wykazały nadmiar tlenu w warstwach przypowierzchniowych i jego niedomiar w objętości warstwy. Konduktywność takich warstw określana jest wysokimi barierami potencjału na granicach ziaren, co określa ich wysoką czułość do określonych gazów. Takie gazy przy adsorpcji oddziałują z tlenem na powierzchni warstwy, co doprowadza do wzrostu jej przewodności elektrycznej kosztem obniżenia energii centrów lokalizacji elektronów i zmniejszenia wysokości barier potencjału.

Badano oddziaływanie czujników z $N(CH_3)_3$, H_2S , C_2H_5OH , NH_3 w temperaturach od 100 do 350 °C. W odpowiedzi czujnika analizowano zmianę konduktywności warstwy w obecności gazu ($S = \sigma_{gaz}/\sigma_{powietrze}$).

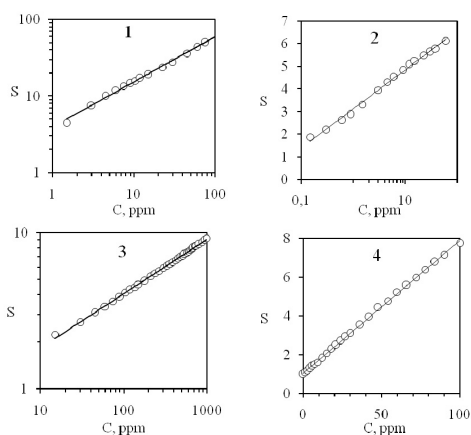
Dla każdego z tych gazów określano temperaturę, przy której wartość odpowiedzi na jednakową koncentrację gazu będzie największa. Dla badanych gazów wybrano następujące wartości temperatur odpowiadające maksymalnej wartości czułości: $N(CH_3)_3$ – 300 °C; H_2S – 200 °C; C_2H_5OH – 275 °C; NH_3 – 275 °C.

Na rys. 1 przedstawiono zależności odpowiedzi sensorów na badane gazy w szerokim zakresie ich koncentracji, w temperaturach maksymalnej czułości sensora. Badania oddziaływań wykonano w warunkach równowagowych.

Z rysunków widać, że adsorpcyjne oddziaływanie czujników z trimetyloaminą i parami etanolu opisywane jest zależnościami

potęgowymi, ponieważ wyniki doświadczalne tworzą linię prostą we współrzędnych logarytmicznych. Adsorpcja siarkowodoru opisana jest zależnością logarytmiczną, a adsorpcja amoniaku w badanym zakresie koncentracji jest praktycznie liniowa.

Ustalono, że wartości współczynników w równaniu równowagowych izoterm zależą od temperatury układu gaz-sensor, jak i od natury chemicznej gazu. Może to być uwarunkowane ilościowymi parametrami procesów adsorpcyjnych, stopniem wypełnienia powierzchni i ilościowym oddziaływaniem adsorbowanego gazu z tlenem na powierzchni warstwy.

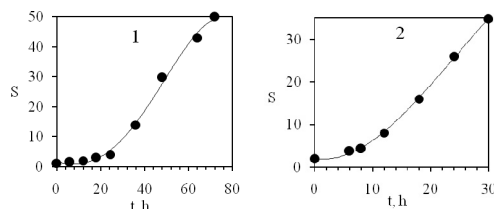


Rys. 1. Zależności odpowiedzi sensorów od koncentracji $N(CH_3)_3$ (1), H_2S (2), C_2H_5OH (3), NH_3 (4)

Fig. 1. Sensor responses vs. concentration of $N(CH_3)_3$ (1), H_2S (2), C_2H_5OH (3), NH_3 (4)

Zapach produktu, przy zmianie jego stanu określany jest mieszaniną wydzielających się gazów. Zwykle koncentracja któregoś z nich znacznie przewyższa koncentracje innych, na przykład przy pogorszeniu jakości i psuciu produktów zawierających białka zachodzi wydzielanie gazów grupy merkaptanowej i amoniaku, ale w przypadku ryby podstawowym komponentem jest trimetyloamina $N(CH_3)_3$, natomiast w przypadku mięsa zwierzęcego - H_2S . W ten sposób, przy badaniu zapachu produktu sensor powinien reagować na gaz główny, natomiast udział pozostałych gazów w odpowiedzi sensora powinien być nieznaczny.

Temperaturę czułego elementu sensora w diagnostyce świeżości ryb według zapachu dobierano do wartości odpowiadającej maksymalnej wrażliwości na trimetyloamie, tzn. w $300^\circ C$, a w diagnostyce świeżości produktów mięsnych – na poziomie maksymalnej wrażliwości na siarkowodor + $200^\circ C$. Na rys. 2 przedstawiono zależności odpowiedzi sensorów na próbki wilgotnego śledzia i wilgotnej wieprzowiny w trakcie pogorszenia się ich jakości w zależności od czasu przechowywania na powietrzu, w temperaturze $+20^\circ C$.



Rys. 2. Zależności odpowiedzi sensorów na próbki wilgotnego śledzia (1) i wilgotnej wieprzowiny (2) w procesie pogorszenia ich jakości na powietrzu z czasem

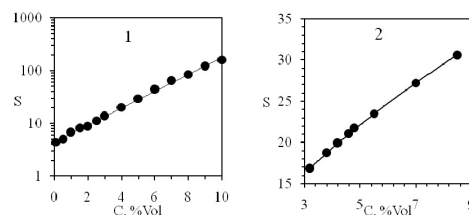
Fig. 2. Dependences of sensor responses on samples of wet herring (1) and wet pork (2) in the process of their deterioration in the air with time

Z rysunków widać, że obie odpowiedzi mają podobny przebieg. Eksperymentalne krzywe odpowiedzi sensora od czasu przechowywania próbek na powietrzu w temperaturze pokojowej można aproksymować równaniem:

$$S = A \cdot \exp(B \cdot t), \quad (1)$$

Zastosowane sensory wrażliwe są również na opary etanolu. Można ich używać dla określenia zawartości alkoholu nie tylko w mieszkach gazowych, ale i w roztworach, mierząc koncentrację par nad ich powierzchnią.

Badania dotyczące zastosowania sensorów do określenia stężenia etanolu w roztworach przeprowadzono używając roztworów wodnych spirytusu oraz próbek piwa o różnych zawartościach alkoholu. Pomiary przeprowadzono w szklanej zamkniętej kolbie, w stałej temperaturze, gdzie umieszczono sensor i badaną próbkę. Odpowiedź sensora mierzono po osiągnięciu równowagowego ciśnienia par alkoholu. Zależności odpowiedzi sensora od zawartości alkoholu w badanych wzorcach przedstawione są na rys. 3.



Rys. 3. Zależności odpowiedzi sensora od zawartości alkoholu w wodzie (1) i piwie (2)

Fig. 3. Sensor response vs. alcohol content in water (1) and beer (2)

Zależność odpowiedzi od koncentracji alkoholu w wodzie posiada charakter wykładniczy, natomiast w piwie – potęgowej. Odpowiedzi uzyskane przy jednakowych koncentracjach alkoholu w wodzie i piwie różnią się. Związane to jest z różnicą w lepkości próbek i obecnością w piwie komponentów, zmniejszających szybkość parowania alkoholu, oraz parowaniem innych komponentów piwa, które mogą zmniejszać wartość odpowiedzi. Oznacza to, że do analizy każdego typu produktu powinien być sporządzony odpowiedni wykres kalibracyjny. Wykorzystanie sensora pozwala określać zawartość alkoholu etylowego w wodnych roztworach z dokładnością 0,04-0,06 ob.%

Sensory na bazie warstw SnO_2 są wrażliwe w stosunku do roztworów z niską zawartością alkoholu, w związku z tym ich wykorzystanie jest najbardziej celowe dla kontroli stężenia etanolu w niskie alkoholowej produkcji. Sensory można również stosować do określenia śladowych ilości etanolu, w szczególności przy kontroli jakości produkcji skłonnej do fermentacji, na przykład, soków, dżemów.

Czas trwania analizy zapachu produktów spożywczych za pomocą sensorów nie przekracza 10 minut dla próbek alkoholu i 5 minut dla próbek ryby i mięsa.

Zastosowanie sensorów do określenia jakości produktów spożywczych można rozpatrywać jako ekspresową metodę analizy jakościowej. Wykorzystanie sensorów daje możliwość prognozy stanu szybko psujących się produktów i oceny czasu pozostałego do zepsucia produktu. Zbadane sensory wyróżniają się wysoką czułością, niskimi kosztami produkcji i łatwością w eksploatacji oraz mogą służyć do ekspresowej analizy jakości produkcji bez wykorzystywania skomplikowanych i drogich układów pomiarowych.

3. Literatura

- [1] Zarapin V., Luhin V., Zukovski P., Kołtunowicz T.: Application of semiconductor sensors for quality control of food products. *Elektronika* 6, 2008, p. 108-109.
- [2] Zarapin V., Luhin V., Zharsky I.: Application of chemicals sensors for the control quality of food. *SENSOR 2000*, St. Petersburg, Russia, June 21-23, 2000, p. 203.
- [3] Barbri N.El, Amari A., Vinaixa M. et al.: Building of a metal oxide gas sensor-based electronic nose to assess the freshness of sardines under cold storage. *Sensors and Actuators B: Chemical* 128, 2007, p. 235-244.
- [4] Hammond J., Marquis B., Michaels R. et al.: A semiconducting metal-oxide array for monitoring fish freshness. *Sensors and Actuators B: Chemical* 84, 2002, p. 113-122.