بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده‌ی علوم

گروه شیمی کاربردی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

استاد راهنما:

دکتر طاهر علیزاده

توسط:

لیلا حامد سلطانی

دانشگاه محقق اردبیلی

تابستان ۱۳۹۲

دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

طراحی و ساخت سنسورهای گازی برای تشخیص و اندازه گیری گزینش پذیر بخارات ترکیبات آلی خطرناک بر پایه کامپوزیتی از نانو ذرات پلیمری قالب دار شده و گرافن

پژوهشگر:

لیلا حامدسلطانی

ارزیابی و تصویب شده‌ی کمیته‌ی داوران پایان‌نامه با درجه‌ی .....

امضاء

دکتر طاهر علیزاده (استاد راهنما و رییس کمیته‌ی داوران)	**دانشیار**
دکتر حبیب الله اسکندری (داور)	**دانشیار**
دکتر ماندانا امیری(داور)	**استادیار**

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست

تقدیم به خانواده عزیزم

تقدیر و تشکر

خدا را شاکرم که مرحله‌ای دیگر از زندگی‌ام را با موفقیت سپری کردم. از استاد صبور و شایسته؛ جناب آقای دکتر طاهر علیزاده که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات ایشان را سپاس گوید.

از آقای دکتر حبیب الله اسکندری و خانم دکتر ماندانا امیری، داوران پایان نامه به جهت قبول زحمت بازخوانی و داوری این پایان نامه سپاسگزارم.

از کلیه‌ی دوستان و عزیزانی که مرا در انجام این پایان نامه یاری کردند نهایت سپاس را دارم .

در نهایت از خانواده‌ی مهربانم به خاطر تمام زحمات و فداکاری‌هایشان تشکر می-نمایم.

نام خانوادگی دانشجو: حامد سلطانی نام: لیلا

عنوان پایان‌نامه: طراحی و ساخت سنسورهای گازی برای تشخیص و اندازه گیری‌گزینش پذیر بخارات ترکیبات آلی خطرناک بر پایه کامپوزیتی از نانو ذرات پلیمری قالب‌دار شده و گرافن

استاد راهنما: **دکتر طاهر علیزاده**

مقطع تحصیلی: **کارشناسی ارشد** رشته: **شیمی**

گرایش: **تجزیه** دانشگاه: **محقق اردبیلی**

دانشکده: **علوم** تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۶/۳ تعداد صفحات:۹۰

چکیده:

در این پروژه، استفاده از پلیمر قالب‌زنی شده(MIP) به عنوان عنصر تشخیص دهنده‌ی حسگر مقاومت شیمیایی مطرح شد. پلیمر قالب‌زنی شده برای نیتروبنزن و پلیمر قالب‌زنی نشده (NIP)(پلیمر سنتز شده بدون مولکول هدف) سنتز شدند. سپس با گرافن:گرافیت در حضور محلول پلیمری (پلی‌متیل‌متاکریلات، پلی‌اپی‌کلروهیدرین، پلی‌متاکریلیک‌اسید) به عنوان عامل اتصال‌دهنده مخلوط گردیدند. کامپوزیت‌های حاصل در ساختار حسگرهای مقاومت شیمیایی به کار برده شدند. حسگر با پلیمر قالب‌زنی شده برای نیتروبنزن، پاسخ معنی‌داری در مقابل نیتروبنزن نشان داد و پاسخ حسگر مقاومت شیمیایی بر پایه‌ی NIP در مقابل نیتروبنزن خیلی کم بود. مشخص گردید که اجزای کامپوزیت به شدت حساسیت حسگر را تحت تاثیر قرار دادند. به همین دلیل مقادیر این اجزاء با طراحی آزمایش سطح پاسخ بهینه‌سازی شدند. در این روش از طرح مرکب مرکزی که کامل‌ترین طرح است، استفاده گردید. این طرح با استفاده از نرم افزار MINITAB14 اجرا شد. حساسیت حسگر مقاومت شیمیایی بر پایه‌ی MIP برای بخارات مختلفی بررسی شد و نتیجه رضایت‌بخشی برای شناسایی بخارات نیتروبنزن به دست آمد. نشان داده شد که پاسخ حسگر به نیتروبنزن در دامنه‌ی غلظتی ppm(۴۹/۸-۰/۵) خطی است و حد تشخیص و درصد انحراف استاندارد نسبی (برای سه بار اندازه گیری) سنسور طراحی شده به ترتیب ۰/۴۳ ppm و ٪ ۴/۷۵ محاسبه گردید.

کلید واژه‌ها: پلیمر قالب مولکولی، گرافن، سنسور مقاومت شیمیایی، نیتروبنزن

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه

فصل اول: مقدمه و پیشینه‌ی تحقیق

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- سنسورهای گازی ۲

۱-۲-۱- مشخصات سنسورهای گازی ۳

۱-۲-۲- انواع سنسورهای گازی ٤

۱-۲-۲-۱- سنسورهای نوری ٥

۱-۲-۲-۲- سنسورهای حرارتی ٦

۱-۲-۲-۳- سنسورهای ظرفیت شیمیایی ۷

۱-۲-۲-٤- سنسورهای جرمی ۸

۱-۲-۲-٥- سنسورهای الکتروشیمیایی ۸

۱-۲-۲-٦- سنسورهای اثر میدان ۱۰

۱-۲-۲-۷- سنسورهای گازی مقاومت شیمیایی ۱۰

۱-۳-گرافن ۱۸

۱-۳-۱-روش‌های سنتزگرافن ۱۸

۱-۳-۱-۱- روش‌های سنتز پایین به بالا ۱۹

۱-۳-۱-۲- روش‌های از بالا به پایین ۲۱

۱-۳-۲- خصوصیات گرافن ۲٥

۱-۳-۲-۱- ویژگی مکانیکی ۲٥

۱-۳-۲-۲- ویژگی گرمایی ۲٥

۱-۳-۲-۳-ویژگی الکتریکی ۲٦

۱-۳-۲-٤- ویژگی اپتیکی ۲۷

۱-۳-۳- کاربردهای گرافن ۲۷

۱-۳-۳-۱- کاتالیزور ۲۷

۱-۳-۳-۲- ترانزیستورهای گرافنی ۲۷

۱-۳-۳-۳- کاربرد گرافن در سنسورها ۲۸

۱-۳-۳-٤- کاربردهای مربوط به انرژی توسط نانومواد مبتنی بر گرافن ۲۸

۱-٤-پلیمر قالب مولکولی ۲۹

۱-٤-۱- قالب‌زنی مولکولی ۲۹
۱-٤-۲- روشهای مختلف قالب‌زنی مولکولی ۳۰
۱-٤-۲-۱- روش کووالانسی ۳۰
۱-٤-۲-۲- روش غیرکووالانسی ۳۱
۱-٤-۳- عوامل موثر بر فرآیند قالب‌زنی ۳۱
۱-٤-۳-۱- مولکول هدف ۳۲
۱-٤-۳-۲- مونومرعاملی ۳۲
۱-٤-۳-۳- مونومر شبکه‌ساز ۳۲
۱-٤-۳-٤- حلال ۳۳
۱-٤-۳-٥- آغازگر ۳٤
۱-٤-٤- روشهای پلیمریزاسیون ۳٥
۱-٤-٤-۱- پلیمریزاسیون تودهای ۳٥
۱-٤-٤-۲- پلیمریزاسیون تعلیقی ۳٥
۱-٤-٤-۳- پلیمریزاسیون ترسیبی ۳٥
۱-٤-٤-٤- پلیمریزاسیون قالب‌زنی سطحی ۳٦
۱-٤-٥- کاربردهای پلیمرهای قالب مولکولی ۳٦
۱-٥- نیتروبنزن ۳۷
۱-٦- پیشینه ی تحقیق ۳۸

فصل دوم: مواد و روش تحقیق

۲- بخش تجربی ٤۲
۲-۱- دستگاه‌ها و مواد شیمیایی ٤۲
۲-۱-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده: ٤۲
۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ٤۳
۲-۲- تهیه گرافن ٤٤
۲-۳- تهیه پلیمر قالب مولکولی برای مولکول نیتروبنزن ٤٥
۲-۳-۱- خارج سازی مولکول هدف از MIP ٤٥
۲-٤- روش آماده‌سازی و به کارگیری سنسور مقاومت شیمیایی ٤٥
۲-٤-۱- تهیه جوهر سنسور مقاومت شیمیایی ٤٥
۲-٤-۲- قرار دادن جوهر روی سطح الکترود ٤۷

۲-٤-۳- مرحله اندازه‌گیری بخارات نیتروبنزن ٤٧
۲-٤-٤- رسم منحنی‌های مقاومت شیمیایی ٤٩

فصل سوم: بحث ونتیجه‌گیری

۳-۱- بررسی مکانیسم پاسخ حسگر مقاومت شیمیایی ۵۱
۳-۲- انتخاب اجزای تشکیل دهنده‌ی کامپوزیت حسگر ۵۳
۳-۲-۱- انتخاب بخش رسانای کامپوزیت ۵۳
۳-۲-۲- انتخاب اتصال‌دهنده پلیمری مناسب در حسگرهای مقاومت شیمیایی ٦٤
۳-۳- بهینه سازی ترکیب کامپوزیت حسگر ٦٨
۳-۳-۱- طراحی آزمایش ٦٨
۳-۳-۲- تعیین شرایط بهینه ۷۳
۳-٤- بررسی برگشت‌پذیری و تکرارپذیری کامپوزیت تهیه شده با MIP ۷۵
۳-۵- بررسی گزینش‌پذیری کامپوزیت تهیه شده با MIP ۷۷
۳-٦- منحنی کالیبراسیون ۷۸
۳-۹- محاسبه حد تشخیص (LOD) و درصد انحراف نسبی (RSD%) ۷۹
۳-۱۰- نتیجه گیری کلی ۷۹
۳-۱۱- پیشنهادات ۸۰
مراجع ۸۱

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه

جدول (۱-۱) کارهای انجام شده برای اندازه گیری نیتروبنزن در فاز گازی ٤٠
جدول (۳-۱) ویژگیهای مواد کربنی ۵۳
جدول (۳-۲) نمایش متغیرهای مستقل فرآیند و مقادیر آنها ۷۰
جدول (۳-۳) طرح آزمایشی سطح پاسخ با ۳ متغیر مستقل و ۹ نقطه مرکزی با درصد تغییرات مقاومت نسبی به عنوان پاسخ ۷۰
جدول (۳-٤) نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) حساسیت سنسور تحت تاثیر متغیرهای مستقل ۷۲

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه

شکل (۱-۱) سیستم سنسور گازی ساده با سیگنال‌های ورودی(چپ) و خروجی(راست) ۳
شکل (۱-۲) شماتیکی از نحوه عملکرد سنسورهای مادون قرمز ۵
شکل (۱-۳) شماتیکی از سنسورهای حرارتی کاتالیزوری ٦
شکل (۱-٤) شماتیکی از نحوه‌ی عملکرد سنسورهای گازی ظرفیت شیمیایی ۷
شکل (۱-۵) طرح اولیه‌ای از سنسور گازی الکتروشیمیایی ۹
شکل (۱-٦) شماتیکی از سنسورهای اثر میدان و نحوه عملکرد آن ۱۰
شکل (۱-۷) مدلی از سد پتانسیلی درون دانه‌ای در سنسورهای مقاومتی اکسید فلزی ۱۱
شکل (۱-۸) ساختار شیمیایی تعدادی از پلیمرهای هادی ۱۳
شکل (۱-۹) فرآیند دوپه کردن پلی پیرول ۱٤
شکل (۱-۱۰) چگونگی اندازه‌گیری بخارات ترکیبات آلی با کامپوزیت پلیمر عایق و ذرات رسانای کربن ۱٤
شکل (۱-۱۱) شماتیکی از روش تجزیه گرمایی کاربید سیلیکون ۲۰
شکل (۱-۱۲) شماتیکی از روش شکافت میکرومکانیکی گرافن ۲۱
شکل (۱-۱۳) چگالی حالات برای یک صفحه گرافنی ۲٦
شکل (۱-۱٤) شماتیکی از تونل‌زنی به ترتیب از بالا به پایین برای حالت کلاسیک، حالت کوانتومی و حالت کوانتوم نسبیتی ۲۷
شکل (۱-۱۵) شمای کلی از قالب‌زنی مولکولی ۳۰
شکل (۱-۱٦) شمای کلی از قالب‌زنی غیرکووالانسی و کووالانسی ۳۱
شکل (۱-۱۷) ساختار شیمیایی تعدادی از مونومرهای شبکه‌ساز: (۱): **N** و**N**- ۱و٤- فنیلن دی‌اکریل‌آمید (۲): اتیلن گلیکول دی‌متااکریلات (۳): تترا متیلن‌دی‌متاکریلات (٤): دی‌وینیل‌بنزن ۳۳
شکل (۱-۱۸) ساختار شیمیایی تعدادی از آغازگرهای متداول به کار رفته در قالب‌زنی مولکولی ۳٤
شکل (۲-۲) چگونگی قرار دادن کامپوزیت در سطح الکترود. (الف). قبل از لایه نشانی کامپوزیت (ب). بعد از لایه نشانی کامپوزیت ٤۷
شکل (۲-۳) شماتیکی از چگونگی اندازه‌گیری بخارات نیتروبنزن ۱. تزریق نیتروبنزن به سیستم، بعد از مرحله‌ی حذف رطوبت و ۲. خروج بخارات نیتروبنزن با جریان گاز نیتروژن ٤۹
شکل (۲-٤) منحنی سنسور مقاومت شیمیایی ٤۹
شکل (۳-۱) پاسخ حسگر با (ساختار کامپوزیتی ۰/۰۰۹ گرم **MIP** ۰/۰۰٦ گرم گرافن ۰/۰۰٤ گرم گرافیت و ۰/۰۰٤ گرم پلیمر اتصالدهنده) در برابر **۲۰ppm** محلول نیتروبنزن ۵۲

شکل (۳-۲) پاسخ الکترود بر پایه‌ی MIP و NIP برای ۰/۰۰۷ گرم از MIP و NIP، ۰/۰۰٤ گرم پلیمتیلمتاکریلات، ۰/۰۱ گرم از گرافن در مقابل ۲۰ppm نیتروبنزن ٥٤
شکل (۳-۳) شمای کلی از اکسایش گرافیت به اکسید گرافن و کاهش به اکسید گرافن کاهش یافته ٥٥
شکل (۳-٤) واکنش پیشنهادی برای کاهش اپوکسی توسط هیدرازین ٥٦
شکل (۳-٥) تصویر IR مربوط به (a) اکسید گرافیت (GO) و (b) اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) ٥٧
شکل (۳-٦) تصاویر SEM مربوط به گرافن ٥٨
شکل (۳-۷) مقایسه میزان تورم ذرات MIP و NIP (a) در حضور استونیتریل (b) با اضافه کردن نیتروبنزن..... ٥٩
شکل (۳-۸) پاسخ الکترود بر پایه‌ی MIP و NIP برای ۰/۰۰۷ گرم از MIP و NIP، ۰/۰۰٤ گرم پلی متیل متاکریلات، ۰/۰۱ گرم از گرافیت در مقابل ۲۰ppm نیتروبنزن..... ٦١
شکل (۳-۹) پاسخ الکترود بر پایه‌ی MIP و NIP برای ۰/۰۰۷ گرم از MIP و NIP، ۰/۰۰٤ گرم پلیمتیلمتاکریلات، ۰/۰۰٥ گرم از گرافیت-۰/۰۰٥ گرم گرافن در مقابل ۲۰ppm نیتروبنزن..... ٦۲
شکل(۳-۱۰) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت MIP، پلی‌متیل‌متاکریلات، (a)-گرافیت، (b)-گرافن، (c)-گرافیت:گرافن ٦۳
شکل(۳-۱۱) پاسخ الکترودهای MIP (a) و شاهد (b) برای ۰/۰۰٦ گرم از MIP ،۰/۰۱ گرم مخلوط گرافیت/گرافن (به نسبت ٥۰:٥۰) و ۰/۰۰٤ گرم (الف)- پلی متااکریلیک اسید. (ب)- پلی اپی کلروهیدرین. (پ)- پلی متیل متاکریلات. در حضور ۲۰ppm نیتروبنزن ٦۷
شکل (۳-۱۲) ساختارهای پلیمری عامل‌های اتصال‌دهنده: a- پلی‌اپی‌کلروهیدرین b-پلی‌متیل‌متاکریلات c-پلی‌متاکریلیک‌اسید ٦۸
شکل (۳-۱۳) نمودارهای کانتور و پاسخ حاصل از طراحی سطح پاسخ از نوع طرح مرکب مرکزی برای ۲۰ppm از محلول نیتروبنزن..... ۷٤
شکل (۳-۱٤) نمونه‌ای از نمودارهای کانتور و پاسخ ۷٤
شکل (۳-۱٥) بررسی پایداری سنسور گازی مقاومت شیمیایی با کامپوزیتی شامل ۰/۰۰۹ گرم از MIP ،۰/۰۰٦ گرم از گرافن، ۰/۰۰٤ گرم از گرافیت و ۰/۰۰٤ گرم از پلی‌متیل‌متاکریلات برای ۲۰ppm از محلول نیتروبنزن ۷٦
شکل (۳-۱٦) بررسی گزینش‌پذیری سنسور گازی مقاومت شیمیایی با کامپوزیتی شامل ۰/۰۰۹ گرم از MIP،۰/۰۰٦ گرم از گرافن، ۰/۰۰٤ گرم از گرافیت و ۰/۰۰٤ گرم از پلی‌متیل‌متاکریلات برای ۲۰ppm از هرکدام از حلال‌ها ... ۷۷
شکل (۳-۱۷) نمودار کالیبراسیون ۷۸

فصل اول:

مقدمه و پیشینه‌ی تحقیق

۱-۱- مقدمه

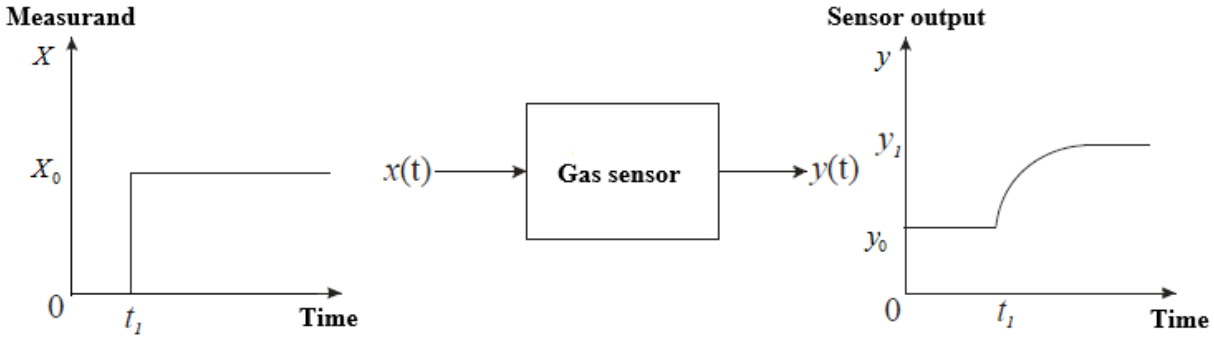
مشکلات زیست محیطی مانند گرم شدن کره‌ی زمین و انتشار آلاینده‌ها، از نگرانی‌های اساسی در این برهه زمانی به شمار می‌روند. غلظت بسیار کمی از گازهای آلاینده، در حال حاضر قادرند به طور چشمگیری کیفیت هوا را تحت تاثیر قرار دهند. به عنوان مثال مونوکسید کربن حاصل از احتراق سوخت می‌باشد. این گاز باعث مسمومیت خونی شده، به علت سمیت بالا در مقادیر زیاد باعث مرگ می‌شود. دی اکسید گوگرد از احتراق مواد فسیلی و از فرآیندهای صنعتی ایجاد می‌شود، که باعث سوزش ریه و مشکلات تنفسی می‌گردد و در حضور رطوبت، باران‌های اسیدی تشکیل می‌دهد که برای پوشش‌های گیاهی مضر است. ترکیبات آلی فرار باعث مشکلات تنفسی شده و نقش اساسی در تشکیل ازون دارند [۱]. با توجه به اثرات نمونه‌ی معدودی از گازهای سمی، می‌توان گفت آلودگی اتمسفر تهدیدی برای سلامتی عموم بوده و نیاز به ابزاری برای کنترل غلظت این گازها در محیط زیست حس می‌شود. روش-های به کار رفته برای کنترل آلاینده‌های اتمسفری، باید توانایی اندازه گیری غلظت‌های بسیار کم از این گازها را داشته باشند. تجهیزات تجزیه‌ای استاندارد، بر اساس تکنیک‌های اسپکتروسکوپی، نیازمند استفاده از دستگاه‌های گران‌قیمت است، که به دلیل هزینه‌ی بالا و نیز نیاز به تخصص فردی برای استفاده از این دستگاه‌ها و زمان‌بر بودن آنالیز، نظارت بر کیفیت اتمسفر، توسط این دستگاه‌ها تا حدی محدود می‌شود. سنسورهای گازی با هزینه‌ی پایین و عملکرد ساده، جایگزین مناسبی برای این ابزارها به شمار می‌روند [۲].

۱-۲- سنسورهای گازی

سنسورهای گازی نوعی سنسور شیمیایی می‌باشند. بنابر تعریف آیوپاک[1]، یک سنسور شیمیایی وسیله-ای است که اطلاعات شیمیایی را، اعم از غلظت یک جزء نمونه خاص تا آنالیز کل ترکیب، به یک سیگنال تجزیه‌ای مفید تبدیل می‌کند. اطلاعات شیمیایی ممکن است از یک واکنش شیمیایی آنالیت یا از یک ویژگی فیزیکی سیستم تحت بررسی نشات گرفته باشند [٤و٣].

1- International Union of Pure and Applied Chemistry

همه سنسورهای شیمیایی شامل یک ماده‌ی حساس شیمیایی (گیرنده[1]) هستند که به یک مبدل[2] وصل می‌شوند. در قسمت گیرنده، اطلاعات شیمیایی به یک شکل انرژی تبدیل می‌شوند که ممکن است توسط مبدل اندازه‌گیری شود. گیرنده مسئول گزینش‌پذیری[3] در اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. قسمت مبدل وسیله‌ای با توانایی تبدیل انرژی (حامل اطلاعات شیمیایی درباره‌ی نمونه) به یک سیگنال آنالیتی مفید می‌باشد. مبدل از خود، گزینش‌پذیری شیمیایی نشان نمی‌دهد [٤].



شکل (۱-۱) سیستم سنسور گازی ساده با سیگنال‌های ورودی(چپ) و خروجی(راست)[٤].

۱-۲-۱- مشخصات سنسورهای گازی

به منظور توصیف عملکرد سنسور مجموعه‌ای از پارامترها به کار برده می‌شوند [٤]. پارامترهای مهم و تعاریف آن‌ها به شرح زیر می‌باشد:

- حساسیت[4]: تغییر سیگنال اندازه‌گیری شده به ازای هر واحد غلظت آنالیت (شیب یک منحنی کالیبراسیون). این پارامتر گاهی مواقع با حد تشخیص اشتباه گرفته می‌شود.
- گزینش‌پذیری: به این ویژگی اشاره دارد که آیا یک سنسور به صورت گزینش‌پذیر می‌تواند به گروهی از آنالیت‌ها یا حتی به طور ویژه به یک آنالیت تک پاسخ دهد.
- پایداری[5]: توانایی یک سنسور برای ایجاد نتایج تکرارپذیر در یک بازه زمانی خاص.
- حد تشخیص[6]: پایین‌ترین غلظت آنالیت که می‌تواند توسط سنسور تشخیص داده شود.

1- Receptor
2- Transducer
3- Selectivity
4-Sensitivity
5- Stability
6- Detection limit

- محدوده‌ی دینامیکی[1]: محدوده‌ی غلظتی آنالیت که بین حد تشخیص و بالاترین حد غلظتی قرار دارد.
- خطی بودن[2]: انحراف نسبی از نمودار کالیبراسیون تجربی از یک خط مستقیم ایده‌آل.
- تفکیک‌پذیری[3]: کمترین تفاوت غلظتی که توسط سنسور می‌تواند تشخیص داده شود.
- زمان پاسخ[4]: زمان لازم برای پاسخ دادن سنسور به یک تغییر غلظتی از صفر تا یک مقدار غلظتی خاص پاسخ.
- زمان بازیابی[5]: مدت زمان لازم برای بازگشت پاسخ سنسور به مقدار اولیه‌اش بعد از یک مرحله تغییر غلظت از یک مقدار خاص به صفر.
- دمای کار[6]: معمولا دمایی که در آن حداکثر حساسیت برای سنسور ایجاد می‌شود.
- چرخه‌ی حیات[7]: یک دوره‌ی زمانی است که سنسور در طی آن به طور پیوسته عمل خواهد کرد

یک سنسور شیمیایی ایده‌آل دارای حساسیت، محدوده‌ی دینامیکی، گزینش‌پذیری و پایداری بالا، حد تشخیص پایین، زمان پاسخ کم و چرخه‌ی حیات طولانی می‌باشد.

محققان معمولا تلاش می‌کنند تنها به برخی از این ویژگی‌های ایده‌آل نزدیک شوند. از یک طرف ایجاد یک حسگر ایده‌آل برای برخی از گازها بسیار دشوار است. از سوی دیگر برخی از سنسورها نیاز به تمام این ویژگی‌ها ندارند. برای مثال یک دستگاه سنسور به کار رفته برای نظارت بر غلظت اجزاء در فرآیندهای صنعتی نیاز به حد تشخیصی در حد ppb ندارد هرچند که زمان پاسخ در حد ثانیه یا کمتر مطلوب‌تر. خواهد بود.

۱-۲-۲- انواع سنسورهای گازی

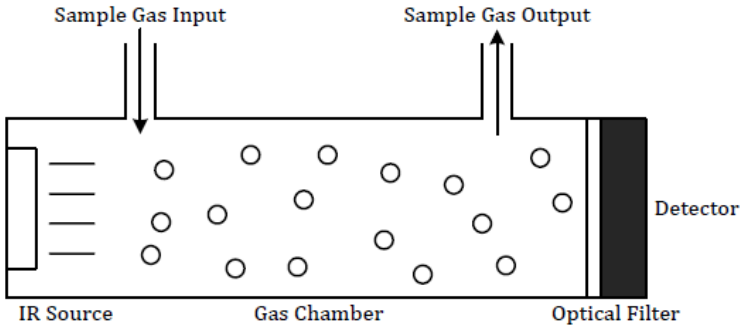
سنسورهای شیمیایی به روش‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند. یکی از روش‌های طبقه بندی براساس عملکرد آن‌ها می‌باشد [٤]. با استفاده از این اصل می‌توان تمایزی بین سنسورهای فیزیکی[8]، سنسورهای شیمیایی [9]و سنسورهای بیوشیمیایی[10] قائل شد. در سنسورهای فیزیکی، هیچ واکنش شیمیایی در گیرنده

1- Dynamic range
2- Linearity
3- Resolution
4- Response time
5- Recovery time
6- Working temperature
7- Life cycle
8- Physical sensors
9- Chemical sensor
10- Chemical sensor

صورت نمی‌پذیرد و سیگنال، نتیجه‌ای از یک فرآیند فیزیکی می‌باشد، مانند جرم، جذب، دما، تغییر هدایت. عملکرد سنسورهای شیمیایی بر اساس واکنش بین مولکول‌های آنالیت و گیرنده می‌باشد. سنسورهای بیوشیمیایی یک زیرمجموعه‌ای از سنسورهای شیمیایی هستند که عملکرد آن‌ها براساس واکنش‌های بیوشیمیایی می‌باشد. همیشه ممکن نیست که بین سنسورهای فیزیکی وشیمیایی تمایز قائل شد. یک مثال برای این مورد سنسور گازی است که در آن سیگنال ایجاد شده ناشی از جذب گاز می‌باشد. سنسورهای گازی براساس روش‌های سنجش گاز به صورت زیر دسته‌بندی می‌شوند:

۱-۲-۲-۱- سنسورهای نوری[1]

سنجش گاز توسط روش‌های نوری معمولا آسان است و می‌تواند مزیت‌هایی مانند حساسیت بالا، گزینش‌پذیری و پایداری بیشتری نسبت به روش‌های غیرنوری داشته باشد. ولی مسئله کوچک‌سازی[2] و هزینه‌ی نسبتا بالا، کاربرد این نوع از سنسورهای گازی را محدود کرده است. آنالیز طیفی، اساسا شامل تکنیک‌هایی براساس طیف‌سنجی نشری و جذبی می‌باشد. اساس طیف سنجی جذبی، جذب وابسته به غلظت فوتون‌ها در طول موج‌های گازی خاص است. قانون طیف سنجی نشری بر این اساس است که اتم‌های تهییج شده، فوتون منتشر می‌کنند و به حالت پایه برمی‌گردند. طیف سنجی مادون‌قرمزتبدیل فوریه[3] در طیف‌سنجی‌های جذبی و نشری مورد استفاده قرار می‌گیرد. سنسور گازی مادون قرمز، شامل منبع نوری مادون قرمز، محفظه‌ی گاز و آشکارساز می‌باشد. وقتی منبع مادون قرمز، طول موج‌هایی (از جمله طول موج جذبی توسط گاز هدف) را نشر می‌کند، گاز هدف در محفظه‌ی گازی، طول موج مربوط به خود را جذب می‌کند و باعث کاهش شدت نور رسیده به آشکارساز می‌شود. این کاهش می‌تواند معیاری از غلظت نمونه گازی باشد [۵].

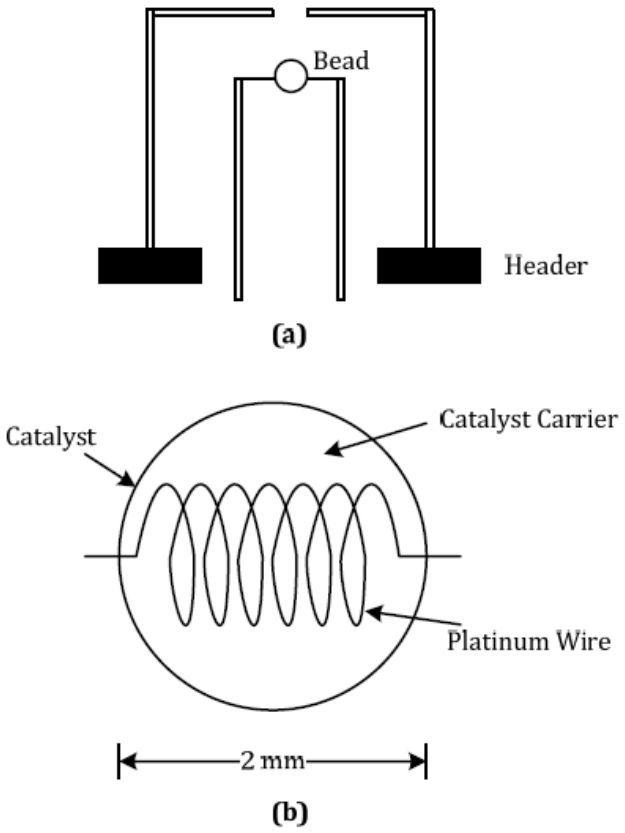


شکل (۱-۲) شماتیکی از نحوه عملکرد سنسورهای مادون قرمز [۵].

1- Optical sensors
2- Miniaturization
3- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

۱-۲-۲-۲- سنسورهای حرارتی[1]

پلی‌استرها[2] دسته‌ی اصلی از سنسورهای حرارتی را تشکیل می‌دهند. این سنسورها برای تشخیص گازهای قابل اشتعال و یا گازهایی که از نظر هدایت گرمایی تفاوت معنی‌داری با هوا دارند، به کار می-روند [۸]. پلی‌استرها به دو دسته کاتالیزوری[3] و هدایت گرمایی[4] تقسیم می‌شوند. سنسورهای کاتالیزوری، گرمای ناشی از اکسایش کاتالیزوری آنالیت گازی را اندازه‌گیری می‌کنند. شکل (۱-۳-a) شماتیکی از یک سنسور کاتالیزوری را نشان می‌دهد. در شکل (۱-۳-b) یک لایه کاتالیزوری روی بستر سرامیکی قرار گرفته است و یک سیم‌پیچ پلاتینی در داخل بستر سرامیکی به عنوان هیتر/ کالریمتر عمل می‌کند. سیم‌پیچ پلاتینی حرارت داده می‌شود. گاز قابل اشتعال روی لایه کاتالیزوری مشتعل می‌شود، حرارت ایجاد شده یک تغییر در مقاومت سیم‌پیچ ایجاد می‌کند، این تغییر مقاومت توسط یک مدار ساده مانند مدار پل وتستون[5] می‌تواند اندازه گیری شود [۸].



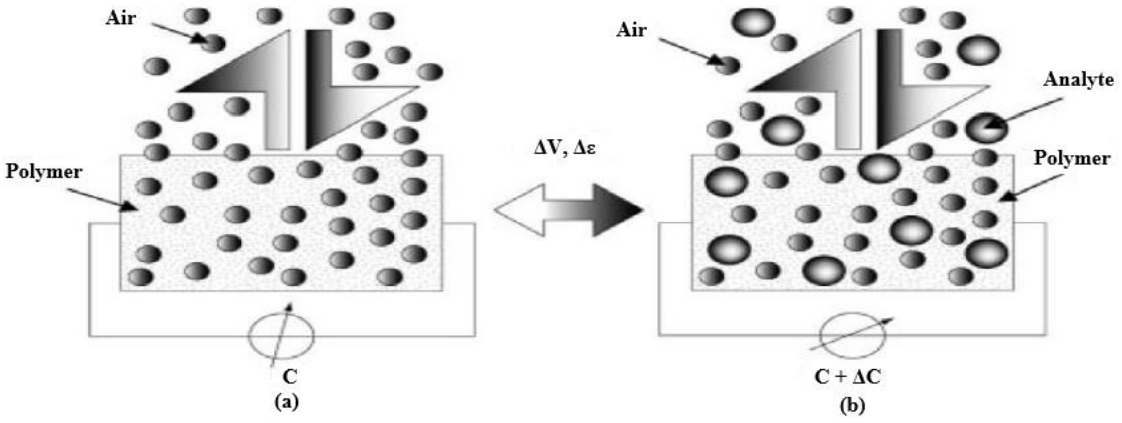
شکل (۱-۳) شماتیکی از سنسورهای حرارتی کاتالیزوری [۵].

1- Calorimetric sensors
2- Pellister
3- Catalytic
4- Thermal conductivity
5- Wheatstone bridge circuit

سنسورهای هدایت گرمایی بر اساس اندازه گیری حرارت تلف شده در آنالیت‌های گازی عمل می‌کنند. گاز هدف به یک محفظه گازی با هیتر/کالریمتر در مرکز محفظه پمپ می‌شود. جزء مرکزی تا یک دمای ویژه گرما داده می‌شود، سپس مقاومت این مولفه‌ی، اطلاعاتی درباره‌ی هدایت گرمایی گاز و نوع گاز آماده می‌کند [۵].

۱-۲-۲-۳- سنسورهای ظرفیت شیمیایی[1]

دو حالت برای عملکرد لایه‌ی حساس در این سنسورها وجود دارد. اولین حالت (a) برای زمانی است که مولکول‌های آنالیت گازی در محیط وجود ندارد و فقط مولکول‌های هوا در ارتباط با پلیمر هستند. در این حالت ظرفیت الکتریکی مخصوص پلیمر اندازه‌گیری می‌شود که نشان دهنده‌ی ظرفیت الکتریکی پایه‌ی سنسور می‌باشد. در دومین حالت (b) علاوه بر هوا مولکول‌های آنالیت نیز در محیط وجود دارند. در چنین حالتی جذب آنالیت گازی توسط پلیمر باعث تغییر خواص الکتریکی (ثابت دی الکتریک) و خواص فیزیکی پلیمر (تغییر حجم) در مقایسه با حالت پایه می‌شود که میزان این تغییر متناسب با غلظت مولکول‌های گازی است [٦].



شکل (۱-٤) شماتیکی از نحوه‌ی عملکرد سنسورهای گازی ظرفیت شیمیایی [٦].

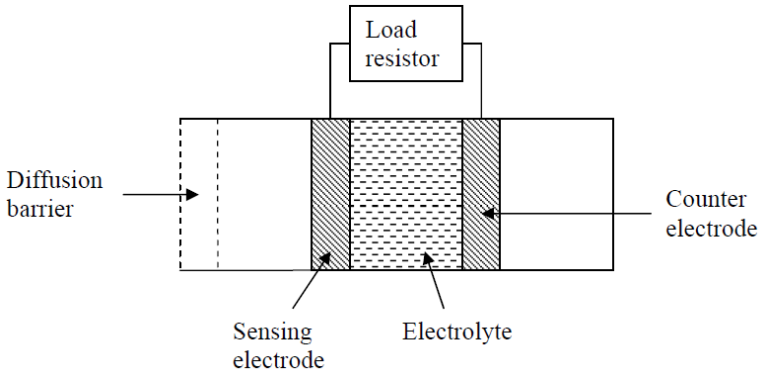
1- Chemocapacitor

۱-۲-۲-٤- سنسورهای جرمی[1]

اساس سنسورهای جرمی بر روش‌های مبتنی بر امواج صوتی استوار است. تقریبا در تمام سنسورهای جرمی از مواد پیزوالکتریک استفاده می‌شود. خاصیت پیزوالکتریکی به تولید بارهای الکتریکی با اعمال تنش مکانیکی مربوط می‌شود. این پدیده متقابل است، اعمال یک میدان الکتریکی مناسب به یک ماده پیزوالکتریک، یک تنش مکانیکی ایجاد می‌کند. در مقابل با اعمال یک تنش مکانیکی، یک میدان الکتریکی ایجاد خواهد شد. سنسورهای صوتی پیزوالکتریکی یک میدان الکتریکی نوسانی برای ایجاد یک موج مکانیکی به کار می‌برند که از میان ماده منتشر می‌شود و سپس به میدان الکتریکی برای اندازه-گیری تبدیل می‌شود [۷]. سنسورهای جرمی شامل دو نوع سنسور پیزوالکتریکی است که برای شناسایی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند، که شامل حسگرهای مبتنی بر امواج صوتی سطحی[2] و حسگرهایی مبتنی بر امواج صوتی بدنه[3] و یا حسگرهای ریز کوارتز[4] می باشد. در این سنسورها جذب مولکول‌های گازی باعث کاهش فرکانس رزونانسی کریستال می‌شود که این کاهش متناسب با غلظت نمونه‌های گازی است[۸].

۱-۲-۲-۵- سنسورهای الکتروشیمیایی[5]

عملکرد سنسورهای گازی الکتروشیمیایی با پیل‌های سوختی الکترولیتی مایع یکسان بوده و براساس اکسایش- کاهش الکتروشیمیایی آنالیت گازی در سطح الکترود عمل می‌کنند. واکنش، تولید جریان کوچکی می‌کند که متناسب با غلظت آنالیت گازی می‌باشد. یک سنسور الکتروشیمیایی شامل یک الکترود کار (به عنوان حسگر) و یک الکترود کمکی بوده که توسط الکترولیت جدا شده‌اند.



1- Gravimetric sensors
2- Surface Acoustic Wave
3- Bulk Acoustic Wave
4- Quartz Crystal Microbalance
5- Electrochemical

شکل (۱-۵) طرح اولیه‌ای از سنسور گازی الکتروشیمیایی [۹].

الکترود کار معمولا از جنس فلزی با خاصیت کاتالیزوری بوده و الکترولیت یک محلول رسانای یونی غلیظ مانند سولفوریک اسید یا هیدروکسید پتاسیم وابسته به شیمی حسگر می‌باشد. گازهای خارجی دسترسی نسبتا آسانی به الکترود حسگر دارند در حالی‌که الکترود کمکی در بخشی از الکترولیت در بدنه‌ی سنسور قرار گرفته که دسترسی به آن توسط گازهای اتمسفر محیطی به شدت محدود شده است. سد انتشار می‌تواند یک غشاء یا لایه‌ی مویین باشد که انتشار گاز واکنش‌دهنده را در حسگر کنترل می‌کند [۹و۱۰]. گاز هدف حاضر در هوای محیط از طریق لایه‌ی مویین یا حفرات غشاء منتشر می‌شوند، و سپس روی سطح الکترود حسگر کاتالیزوری در مرز سه فاز بین الکترود، الکترولیت و گاز واکنش می‌دهند.

واکنش گازهای مختلف در الکترود حسگر به صورت زیر می‌باشد:

$$CO + OH \rightarrow 2H^{+} + CO + 2e^{-} \qquad (۱-۱)$$

$$HS + 4HO \rightarrow HSO + 8H^{+} + 8e^{-} \qquad (۱-۲)$$

$$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-} \qquad (۱-۳)$$

واکنش‌ها در الکترود کمکی برای کامل شدن فرآیند، نیاز به مولکول‌های اکسیژن دارند:

$$O_2 + 4H^{+} \rightarrow 2H_2O \qquad (۱-۴)$$

این واکنش‌ها باعث می‌شوند پتانسیل الکترود حسگر جابجا شود. به دلیل اختلاف پتانسیل بین الکترود حسگر و الکترود کمکی جریان در مدار خارجی ایجاد می‌شود. جریان توسط اکسایش گاز واکنش‌دهنده در الکترود حسگر و یک مقدار معادل کاهش اکسیژن در الکترود کمکی پایدار می‌شود. در سنسورهای الکتروشیمیایی یک رابطه‌ی مستقیم بین سیگنال خروجی و غلظت گاز هدف وجود دارد. سنسورهای الکتروشیمیایی نسبت به دما حساس می‌باشند. بنابراین لازم است که دمای نمونه تا حد ممکن پایدار بماند [۹].