



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

**Αναγνώριση φυτοφαρμάκων μέσω
ανάπτυξης χημικών αισθητήρων
βασισμένων σε νανοσωματίδια
πλατίνας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κανάρης Άρης Ιωάννης

Επιβλέπων: Δημήτριος Τσουκαλάς

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

**ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ
ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΜΕΣΩ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κανάρης Άρης Ιωάννης

Επιβλέπων: Δημήτριος Τσουκαλάς

Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

.....
Δημήτρης Τσουκαλάς

Ευάγγελος Χριστοφόρου

Ιωάννης Ράπτης

Καθηγητής ΕΜΠ

Καθηγητής ΕΜΠ

Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 09/10/2020

(Υπογραφή)

.....

ΚΑΝΑΡΗΣ ΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος – All rights reserved

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων βασισμένων σε νανοσωματίδια πλατίνας για την ανίχνευση ευρέως χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε βασίστηκε στη θεωρητική μελέτη σχετικά με τις υπάρχουσες μεθόδους ανίχνευσης φυτοφαρμάκων, τις υπάρχουσες διατάξεις ανίχνευσης φυτοφαρμάκων μέσω χημικών αισθητήρων και τα αποτελέσματα που έχουν δώσει οι τελευταίες.

Μέχρι σήμερα η ανίχνευση στο περιβάλλον φυτοφαρμάκων και άλλων βλαβερών για την χλωρίδα και την πανίδα ουσιών απαιτεί αναλυτικές μεθόδους που είναι χρονοβόρες και έχουν υψηλό κόστος. Επίσης αν και παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία είναι απαραίτητη η ανάλυση των δειγμάτων σε εργαστηριακό περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για την ανάπτυξη διατάξεων ανίχνευσης βλαβερών ουσιών με χαμηλό κόστος κατευθείαν στο πεδίο εφαρμογής των ουσιών αυτών. Η χρήση χημικών αισθητήρων είναι μια προτεινόμενη από την βιβλιογραφία τεχνική για την επίτευξη αυτού του σκοπού.

Με βάση την θεωρητική επεξεργασία, σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο διατάξεις αποτελούμενες από ένα ζεύγος ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων σε συνδυασμό με ένα δίκτυο νανοσωματιδίων πλατίνας η σύνθεση των οποίων γίνεται μέσω ιοντοβολής. Εκμεταλλευόμενοι την ικανότητα μεταβολής της αντίστασης της επιφανείας, μπορούμε να παρασκευάσουμε χημικούς αισθητήρες με επιπλέον εναπόθεση πολυμερών, κατάλληλων για προσρόφηση αερίων.

Λέξεις Κλειδιά: Μεταλλικά νανοσωματίδια, Νανοσωματίδια πλατίνας, Πολυμερή, PHEMA, PIBMA, PBMA, PEMA, Ιοντοβολή, Χημικός αισθητήρας, Αισθητήρας αερίων, Νανο-υλικό, Νανοτεχνολογία, Φυτοφάρμακα.

Abstract

The purpose of this thesis is the development of platinum nanoparticle based chemical sensors for the detection of widely used pesticides. The methodology followed was based on the theoretical study of existing pesticide detection methods, existing pesticide detection devices through chemical sensors and the results provided by the latter.

To date, the detection in the environment of pesticides and other substances harmful to flora and fauna requires time-consuming and costly analytical methods. Also, although highly sensitive, it is necessary to analyze the specimens in a laboratory environment. In recent years, research has been conducted on the development of low cost harm detection devices directly in the scope of these substances. The use of chemical sensors is a literature-suggested technique for achieving this purpose.

Based on the theoretical process, devices consisting of a pair of interlocking electrodes in combination with a sputtered platinum nanoparticle thin film, that have been designed and developed in the laboratory. Taking advantage of the ability to vary the surface resistance as a result of the conductive pathways that have been developed, we can manufacture chemical sensors with additional deposition of polymers suitable for vapor adsorption.

P.S. The English speaking reader is strongly encouraged to study the publication [48], which incorporates some of the results of the present study, since the text is written in Greek.

Key words: Metal nanoparticles, platinum nanoparticles, polymer, PHEMA, PIBMA, PBMA, PEMA, Sputtering, Chemical sensors, Gas sensors, Nanomaterials, Nanotechnology, Pesticides.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα, κύριο Δημήτρη Τσουκαλά, για την δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα πρωτότυπο και ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή του και τις επικοινωνιακές συζητήσεις μας, κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον μεταδιδακτορικό Βαγγέλη Σκοτάδη, χωρίς την καθοδήγηση, τις γνώσεις και τη βοήθεια του οποίου δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Ευχαριστώ τον Βαγγέλη Ασλανίδη για την πολύ χρήσιμη και ανιδιοτελή βοήθειά του.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου, τους φίλους μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου για την στήριξη και την υπομονή τους κατά την περίοδο εκπόνησης της παρούσας εργασίας, αλλά και για το γεγονός ότι είναι πάντα δίπλα μου από τα μαθητικά έως τα φοιτητικά μου χρόνια.

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή	1
1.1 Ιστορική Αναδρομή	1
1.2 Αισθητήρες	4
1.2.1 Χαρακτηριστικά αισθητήρων	5
1.2.1.1 Στατικά χαρακτηριστικά	5
1.2.1.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά	7
1.2.1.3 Χαρακτηριστικά ιδανικού αισθητήρα	7
1.2.2 Ταξινόμηση αισθητήρων	8
A Θεωρητικό Μέρος	11
2 Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων	11
2.1 Νανοσωματίδια	11
2.1.1 Ιδιότητες νανοσωματιδίων	12
2.2 Μηχανισμοί αγωγιμότητας	14
2.2.1 Ηλεκτρική συμπεριφορά νανοσωματιδιακών δομών	15
2.2.2 Φαινόμενα σήραγγας	16
2.2.3 Επίδραση φαινομένων φόρτισης	17
2.3 Χημικοί αισθητήρες	18
2.3.1 Ταξινόμηση χημικών αισθητήρων	19
2.4 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες	21
2.4.1 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρητικότητας	21
2.4.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης	22
2.4.3 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης με αγώγιμα νανοσωματίδια	25
2.5 Ηλεκτρονική μύτη	26
2.6 Ανάλυση κύριων συνιστωσών	28

3 Πολυμερή	31
3.1 Εισαγωγικά	31
3.2 Ιδιότητες πολυμερών που σχετίζονται με τη χρήση τους σε χημικούς αισθητήρες.	33
3.2.1 Ρόφηση αναλύτη από τα πολυμερή	33
3.2.2 Διάχυση αναλύτη στα πολυμερή	35
3.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση και τη διάχυση του αναλύτη στα πολυμερή	36
4 Φυτοφάρμακα	39
4.1 Εισαγωγικά	39
4.2 Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων	40
4.3 Το φυτοφάρμακο Chlorpyrifos	42
4.4 Το φυτοφάρμακο Bupirimate	43
B Πειραματικό Μέρος	45
5 Ανίχνευση του Chlorpyrifos	45
5.1 Πειραματικές διαδικασίες	45
5.1.1 Διεργασίες κατασκευής ηλεκτροχημικών αισθητήρων	45
5.1.2 Σύνθεση διαλυμάτων Chloract.	47
5.1.3 Μεθοδολογία εκτέλεσης πειραμάτων χαρακτηρισμού	48
5.1.4 Αντιστοίχιση τιμών ροής N ₂ μέσω Bubbler, με σχετική υγρασία (R.H.) και με συγκέντρωση Υγρασίας (ppm).	51
5.2 Πειράματα χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων	52
5.2.1 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PEMA (poly ethyl methacrylate)	52
5.2.1.1 Δυναμική απόκριση αισθητήρα 471.6 kΩ και 10 μm σε υγρασία και Chloract, για όλο το εύρος συγκεντρώσεων.	52
5.2.1.2 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract στην τετράδα αισθητήρων NΣ με επικάλυψη PEMA	54

5.2.2 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PHEMA (Poly 2-hydroxyethyl methacrylate)	56
5.2.3 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PBMA (Poly butyl methacrylate)	58
5.2.4 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PIBMA (poly isobutyl methacrylate)	60
5.3 Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων	63
6 Ανίχνευση του Bupirimate	67
6.1 Πειραματικές διαδικασίες	67
6.1.1 Σύνθεση διαλυμάτων Nimrod	67
6.1.2 Μεθοδολογία εκτέλεσης πειραμάτων χαρακτηρισμού	67
6.2 Πειράματα Χαρακτηρισμού Χημικών αισθητήρων	71
6.2.1 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PBMA (Poly butyl methacrylate)	71
6.2.1.1 Δυναμική απόκριση αισθητήρα PBMA 600 kΩ & 10 μm σε υγρασία και Nimrod, για όλο το εύρος συγκεντρώσεων	71
6.2.1.2 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PBMA του κεφαλαίου 5	72
6.2.1.3 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod σε νέα τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PBMA	74
6.2.2 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PEMA (poly ethyl methacrylate)	75
6.2.2.1 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PEMA του κεφαλαίου 5	75
6.2.2.2 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod σε νέα τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PEMA	76
6.2.3 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PHEMA (Poly 2-hydroxyethyl methacrylate)	78
6.2.4 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PIBMA (poly isobutyl methacrylate)	80
6.3 Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων	82
7 Διαχωρισμός των δύο φυτοφαρμάκων Chloract και Bupirimate	85

7.1 Πειραματικές διαδικασίες	85
7.1.1 Μεθοδολογία απεικόνιση αποτελεσμάτων μέτρησης	85
7.2 Σύγκριση απόκρισης Χημικών αισθητήρων για φυτοφάρμακα Chloract & Nimrod	86
7.2.1 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PEMA (poly ethyl methacrylate)	86
7.2.1.1 Μετρήσεις στον αρχικό αισθητήρα PEMA του κεφαλαίου 5	86
7.2.1.2 Μετρήσεις στον αισθητήρα PEMA του κεφαλαίου 6	88
7.2.2 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PHEMA (Poly 2-hydroxyethyl methacrylate)	90
7.2.2.1 Μετρήσεις σε νέο αισθητήρα PHEMA	90
7.2.3 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PBMA (Poly butyl methacrylate)	91
7.2.3.1 Μετρήσεις στον αρχικό αισθητήρα PBMA του κεφαλαίου 5	91
7.2.3.2 Μετρήσεις στον αισθητήρα PBMA του κεφαλαίου 6	94
7.2.4 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PIBMA (poly isobutyl methacrylate)	97
7.2.4.1 Μετρήσεις στον αρχικό αισθητήρα PIBMA του κεφαλαίου 5	97
7.3 Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων	100
8 Επίλογος	102
8.1 Σύνοψη και συμπεράσματα	102
8.2 Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες	104
9 Βιβλιογραφία	106
Γ Παραρτήματα	112
Α. Παράδειγμα κώδικα εφαρμογής της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) σε δεδομένα ηλεκτροχημικών αισθητήρων.	112
Β. Σχήματα	116
Γ. Εικόνες	116

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Από το δεύτερο μισό του προηγούμενου αιώνα η τεχνολογία έχει κάνει μεγάλα άλματα και εξελίσσεται διαρκώς, με πρωτοφανή για τα δεδομένα της ανθρώπινης ιστορίας ρυθμό. Ο κλάδος της μικροηλεκτρονικής είναι από τους πιο ταχύτατα αναπτυσσόμενους παρουσιάζοντας συνεχή ανάπτυξη.

Απαρχή της μικροηλεκτρονικής θεωρείται η κατασκευή του πρώτου τρανζίστορ σημειακής επαφής το 1947 στα εργαστήρια της Bell στις ΗΠΑ από τους John Bardeen, William Shockley, και Walter Brattain, οι οποίοι τιμήθηκαν, για την κατασκευή αυτή, με το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1956. Το 1958, 11 χρόνια μετά το πρώτο τρανζίστορ, οι Robert Noyce και Jack Kilby, ερευνητές της εταιρίας Texas Instruments, προχώρησαν στην κατασκευή του πρώτου ολοκληρωμένου Κυκλώματος, εφεύρεση για την οποία επίσης βραβεύτηκαν με βραβείο Νόμπελ φυσικής το 2000. Κομβική για την εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής θεωρείται επίσης η κατασκευή του πρώτου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor – FET), του FET μετάλλου – οξειδίου – ημιαγωγού (metal – oxide – semiconductor - MOS) (MOSFET), μόλις ένα χρόνο αργότερα, το 1959 από τους Dawon Kahng και Martin M. Atalla. Έκτοτε ακολουθεί σχεδόν πιστά το νόμο του Moore ο οποίος περιγράφηκε το 1965 από τον Αμερικανό συνιδρυτή της Intel, Γκόρντον Μουρ και προβλέπει τον διπλασιασμό του αριθμού των τρανζίστορ σε ένα πυκνό ολοκληρωμένο κύκλωμα ανά δύο έτη. Έτσι η εξέλιξη του κλάδου είναι ταχύτατη, η μικροηλεκτρονική μετατρέπεται άμεσα σε βιομηχανία και επηρεάζει δραστικά την παγκόσμια οικονομία.

Άμεση συνέπεια του νόμου του Moore είναι η σμίκρυνση των τρανζίστορ με την πάροδο του χρόνου. Έτσι οι διαστάσεις των κυκλωμάτων γίνονται όλο και μικρότερες

με αποτέλεσμα την γένεση ενός νέου κλάδου, της νανοηλεκτρονικής. Η νανοηλεκτρονική μαζί με τους τομείς των νάνο-υλικών και της νάνο-βιοτεχνολογίας αποτελούν τους βασικούς λίθους της νανοτεχνολογίας. Ο όρο νανοτεχνολογία ή νανοεπιστήμη συμπεριλαμβάνει όλους τους κλάδους στους οποίους οι νόμοι των υλικών και οι επιστημονικές αρχές που ισχύουν στη νανοκλίμακα κάνουν την εμφάνισή τους και απαρτίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της αρχής λειτουργίας τους. Στη νανοκλίμακα οι διαστάσεις κυμαίνονται από 1 έως 100 νανόμετρα και είναι συγκρίσιμες με το μέγεθος των ατόμων και των μορίων, με αποτέλεσμα η κβαντομηχανική θεωρία να κάνει την εμφάνισή της. Παρότι η νανοηλεκτρονική αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια και βρίσκεται ακόμα σε εμβρυακό στάδιο, έχει να επιδείξει μεγάλα επιτεύγματα στον ευρύτερο τομέα των ηλεκτρονικών. Στον τομέα των ηλεκτρονικών υπολογιστών έχει συνδράμει ουσιαστικά στην αύξηση της ισχύος των επεξεργαστών αλλά και στον τρόπο που διανέμεται και αποθηκεύεται η πληροφορία. Έχει συνδράμει επίσης σημαντικά, στην εξέλιξη των μικροηλεκτρονικών συστημάτων (Micro-Electro-Mechanical Systems, ή MEMS) καθιστώντας τα πιο αξιόπιστα, μειώνοντας τις διαστάσεις τους αλλά και αυξάνοντας την γκάμα εφαρμογών στις οποίες μπορούν να υλοποιηθούν. Οι διατάξεις αυτές λόγω του μικρού τους μεγέθους (μερικά μm), του χαμηλού κόστους παραγωγής, της δυνατότητας εύκολης μαζικής παραγωγής και των τεράστιων δυνατοτήτων που παρουσιάζουν, έχουν βρει εφαρμογή σε όλα τα προϊόντα που χρησιμοποιούν ηλεκτρονικά καθώς και στους περισσότερους αισθητήρες, οι οποίοι αποτελούνται κυρίως από τέτοιες διατάξεις. Έτσι η εξέλιξή τους είναι μείζονος σημασίας για το μέλλον και ανάπτυξη του κλάδου των ηλεκτρονικών αλλά και της ιατρικής, της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροναυπηγικής, της βιομηχανίας, της ρομποτικής του διαστήματος κ.α..

Ως αισθητήρα ορίζουμε την διάταξη η οποία έχει την δυνατότητα να δέχεται ερεθίσματα από το περιβάλλον της μετρώντας μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές, χημικές, ηλεκτρομαγνητικές πληροφορίες καθώς και άλλα φυσικά φαινόμενα και μέσω των μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων οι πληροφορίες αυτές οδηγούνται στον μετατροπέα ο οποίος τις επεξεργάζεται και μας δίνει ένα σήμα

εξόδου. Το σήμα αυτό μπορεί να μας δώσει απευθείας την πληροφορία που θέλουμε να πάρουμε από τον αισθητήρα, με κατάλληλη βαθμονόμηση, ή να είναι σήμα εισόδου για μια νέα διάταξη, όπως για παράδειγμα κάποιο σύστημα αυτοματισμού. Οι πρώτοι αισθητήρες εφευρέθηκαν αρκετές δεκαετίες πριν την εμφάνιση των ηλεκτρικών κυκλωμάτων, ήταν χημικοί και η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται σε κάποιο μηχανικό φαινόμενο. Ένας τέτοιος αισθητήρας είναι το αναλογικό θερμόμετρο που λειτουργεί χάρη στην μεταβολή των διαστάσεων των σωμάτων του υδραργύρου που επιφέρει η αλλαγή της θερμοκρασίας και έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της στάθμης του υγρού. Καθώς τα χρόνια περνούσαν και τα ηλεκτρικά κυκλώματα άρχισαν να αναπτύσσονται ταχύτατα η ανάγκη για αλληλεπίδραση αυτών των συστημάτων με το περιβάλλον και για των ψηφιακό έλεγχο διαφόρων μεγεθών οδήγησαν σε εκατοντάδες εφευρέσεις αισθητήρων και μεθόδων ανίχνευσης σχεδόν όλων των γνωστών φυσικών μεγεθών. Έτσι σήμερα έχουμε εκατοντάδες εφαρμογές ψηφιακών αισθητήρων που βελτιώνουν την ποιότητα ζωής σχεδόν σε όλους τους τομείς της καθημερινότητάς μας, παρέχοντας για παράδειγμα πρωτοποριακές δυνατότητες μετακίνησης αλλά και ιατρικά μηχανήματα πολύ μεγάλης ακρίβειας ελέγχου. Ωστόσο η έρευνα για την ανάπτυξη των αισθητήρων όπως και όλων των τεχνολογικών εξελίξεων τα τελευταία χρόνια βασίζεται σε επενδύσεις που σκοπό έχουν την αύξηση του κέρδους με αποτέλεσμα να μην προάγεται η έρευνα σε τομείς που δεν προσφέρουν εύφορο έδαφος για αυτόν το σκοπό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η έλλειψη αισθητήρων ελέγχου των φυτοφαρμάκων είτε στο στάδιο της παραγωγής των προϊόντων, είτε στο στάδιο της διανομής τους προς κατανάλωση.

Τα φυτοφάρμακα άρχισαν να χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα όταν οι άνθρωποι έπαψαν να μετακινούνται διαρκώς προς αναζήτηση τροφής και άρχισαν να καλλιεργούν το έδαφος. Τότε η ανάγκη για την προστασία των καλλιεργειών, τους οδήγησε στην ανακάλυψη των πρώτων φυτοφαρμάκων. Τον 15ο αιώνα η αύξηση του πληθυσμού στις μεγαλουπόλεις, αύξησε και τις ανάγκες του για τροφή, με αποτέλεσμα την πρωτοεμφάνιση τοξικών φυτοφαρμάκων όπως το αρσενικό. Ο Ελβετός Paul Hermann Müller το 1939 ανακάλυψε τις εντομοκτόνες ιδιότητες του DDT (Dichloro-diphenyl-trichloroethane) και το 1948 τιμήθηκε με το Βραβείο

Νόμπελ Φυσιολογίας και Ιατρικής γι' αυτή του την ανακάλυψη. Το DDT αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την καταπολέμηση των εντόμων τα οποία μετέδιδαν την ελονοσία και τον τύφο, ενώ από το 1945 ξεκίνησε η κυκλοφορία του για αγροτική και οικιακή χρήση. Αμέσως η χρήση αυτού, αλλά και άλλων οργανοχλωριούχων εντομοκτόνων που ανακαλύφθηκαν έκτοτε, βοήθησε καθοριστικά στην αύξηση της παραγωγής και την ταυτόχρονη μείωση του εργατικού δυναμικού που απαιτούνταν, καθώς καταπολέμησε σε μεγάλο βαθμό τους μύκητες, τα ζιζάνια τα έντομα και τα παράσιτα φυτά. Ωστόσο η μακροχρόνια χρήση τους που σε πολλές περιπτώσεις ήταν αλόγιστη, μη γνωρίζοντας ή πιθανόν και αγνοώντας εσκεμμένα τις αρνητικές συνέπειες τους στην ανθρώπινη υγεία, την πανίδα και στο περιβάλλον, έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση διαφόρων φυτοφαρμάκων στο φυσικό περιβάλλον. Ύστερα από αρκετές δικαστικές διαμάχες το 1973 η χρήση του DDT απαγορεύτηκε οριστικά, ωστόσο συνεχίστηκε σε πολλές περιπτώσεις η αλόγιστη χρήση άλλων βλαβερών φυτοφαρμάκων. Υπάρχουν διάφορες έρευνες που υποδεικνύουν την ύπαρξη υπολειμμάτων διαφόρων φυτοφαρμάκων πάνω από τα επιτρεπτά όρια ανίχνευσής τους, τόσο σε τρόφιμα όσο και στο πόσιμο νερό. Επίσης τα τελευταία χρόνια αυξάνονται οι επιστημονικές δημοσιεύσεις που σχετίζουν τα φυτοφάρμακα με ασθένειες όπως ο καρκίνος, προβλήματα στο νευρικό και αναπνευστικό σύστημα, βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, προβλήματα στην αναπαραγωγή, διάφορες αλλεργίες κ.ά. Καθίσταται έτσι επιτακτική η ανάγκη ανίχνευσης των φυτοφαρμάκων στο στάδιο παραγωγής των τροφίμων αλλά και στο στάδιο κατανάλωσης τους και ο μόνος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι να πριμοδοτηθεί η διεξαγωγή έρευνας για την ανάπτυξη συστημάτων ελέγχου της ποιοτικής αλλά και ποσοτικής ανίχνευσης των φυτοφαρμάκων.

1.2 Αισθητήρες

Ως αισθητήρα ορίζουμε την διάταξη που έχει την δυνατότητα να ανιχνεύει ένα σήμα και να το μετατρέπει σε ένα μετρούμενο μέγεθος. Κάθε αισθητήρας αποτελείται από δύο κύρια μέρη, τον μετατροπέα ο οποίος μετατρέπει το σήμα που λαμβάνει σε ένα ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα, και το κύκλωμα οδήγησης που μετατρέπει το σήμα του

μετατροπέα σε σταθερής μορφής ηλεκτρικό σήμα, το ενισχύει και το τροποποιεί ανάλογα με τις εφαρμογές του αισθητήρα [1].

1.2.1 Χαρακτηριστικά αισθητήρων

Κάθε αισθητήρας καθορίζεται βάση των χαρακτηριστικών του ανάλογα με το μετρούμενο μέγεθος και το σήμα εξόδου του. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα στατικά και τα δυναμικά χαρακτηριστικά. Πριν τη χρήση κάθε αισθητήρα είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τα χαρακτηριστικά του και να τον επιλέγουμε με βάση την καλύτερη απόκριση του στα μεγέθη που έχουν μεγαλύτερη σημασία για μας. Επίσης σημαντικό ρόλο στην επιλογή του κατάλληλου αισθητήρα έχουν το περιβάλλον και η εφαρμογή που σκοπεύει να χρησιμοποιηθεί.

1.2.1.1 Στατικά χαρακτηριστικά

Τα στατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων ισχύουν όταν το σύστημα του μετρούμενου μεγέθους και του αισθητήρα βρίσκεται σε ισορροπία, δηλαδή ο αισθητήρας δεν αντιλαμβάνεται κάποια μεταβολή του φυσικού μεγέθους. Τα χαρακτηριστικά αυτά παρουσιάζονται παρακάτω:

- **Η ακρίβεια** (accuracy), η οποία είναι η απόκλιση της πραγματικής τιμής της μετρούμενης ποσότητας από την τιμή που δίνει ο αισθητήρας και μπορεί να εκφραστεί ως απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης, είτε ως ποσοστό της κλίμακας εισόδου είτε ως ποσοστό της κλίμακας εξόδου.
- **Η ευαισθησία** (sensitivity), η οποία δείχνει την ανταπόκριση του αισθητήρα σε μια δεδομένη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους. Ισούται με τον λόγο της απόκρισης του αισθητήρα προς την ποσότητα της μετρούμενης ουσίας.
- **Η αξιοπιστία** (reliability) ενός αισθητήρα εκφράζει την σταθερότητα και την εγκυρότητα των σημάτων εξόδου του αισθητήρα. Αναφέρεται και ως χρόνος λειτουργίας της συσκευής.
- **Η επαναληψιμότητα** του αισθητήρα μας καθορίζει την ικανότητα του να δίνει την ίδια τιμή για κάθε μέτρηση όταν το μετρούμενο μέγεθος δεν μεταβάλλεται.

- **Το εύρος** ενός αισθητήρα μας δείχνει την ελάχιστη και την μέγιστη τιμή που μπορεί να μετρήσει.
- **Η υστέρηση** (hysteresis) εκφράζει την απόκλιση της τιμής εξόδου για συγκεκριμένη τιμή του σήματος εισόδου, όταν η κατεύθυνση της μεταβολής στην είσοδο αντιστραφεί. Το σφάλμα που παράγεται με αυτόν τον τρόπο επηρεάζει την ακρίβεια της συσκευής.
- **Το κατώφλι** που είναι η ελάχιστη τιμή του σήματος εισόδου για την οποία το σήμα εξόδου του αισθητήρα είναι μη μηδενικό.
- **Η διακριτική ικανότητα**, η οποία ορίζεται ως η απαιτούμενη ελάχιστη μεταβολή του σήματος εισόδου, ούτως ώστε να μεταβληθεί το σήμα εξόδου του αισθητήρα.

Οι επόμενες κατηγορίες αφορούν κυρίως τους χημικούς αισθητήρες στους οποίους θα γίνει εκτενή αναφορά παρακάτω.

- **Η αντιστρεψιμότητα** (reversibility) στην εξάρτηση της απόκρισης του αισθητήρα από προηγούμενη έκθεσή του σε αναλύτες.
- **Η επιλεκτικότητα** (selectivity) ορίζεται ως η ικανότητα ενός αισθητήρα να ανταποκρίνεται κυρίως σε Η επιλεκτικότητα (selectivity) ορίζεται ως η ικανότητα ενός αισθητήρα να ανταποκρίνεται κυρίως σε μια μόνο ένωση υπό την παρουσία και άλλων ενώσεων. μια μόνο ένωση υπό την παρουσία και άλλων ενώσεων.
- **Το όριο ανίχνευσης** (Limit of Detection, LOD) που σχετίζεται με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ενός αναλύτη που μπορεί να ανιχνευτεί. Οι τιμές συγκέντρωσης πάνω από το όριο ανίχνευσης ενός αναλύτη δείχνουν την παρουσία του στο χώρο, ενώ για τιμές χαμηλότερες, η ουσία δεν είναι ανιχνεύσιμη.
- **Ο χρόνος απόκρισης/ ανάκαμψης** (response/recovery time) αναφέρεται συνήθως στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας για να αποκτήσει το 70% της σταθερής τιμής του κατά την εμφάνιση/απομάκρυνση μιας ουσίας [2].

- **Το σφάλμα**, όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων σφαλμάτων. Τα σφάλματα αυτά μπορεί να είναι συστηματικά ή τυχαία.

1.2.1.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά

Πέρα από τα στατικά χαρακτηριστικά που έχουν νόημα μόνο όταν το σύστημα που μετράει ο αισθητήρας είναι σε ισορροπία και έχει περάσει αρκετή ώρα ώστε ο αισθητήρας να μην αντιλαμβάνεται κάποια περαιτέρω αλλαγή του μετρούμενου μεγέθους, υπάρχουν τα δυναμικά χαρακτηριστικά που περιγράφουν τη συμπεριφορά του αισθητήρα από τη στιγμή που το σήμα εισόδου αρχίζει να μεταβάλλεται μέχρι τη στιγμή που θα σταθεροποιηθεί εκ νέου. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνουμε υπόψη τα δυναμικά χαρακτηριστικά τα οποία προσδιορίζονται από την εξέταση της απόκρισης του αισθητήρα ανάλογα την μορφή του σήματος εισόδου και οφείλονται στην χρονική καθυστέρηση που εισάγουν οι πυκνωτές και τα επαγωγικά στοιχεία του κυκλώματος ή ακόμα και κάποια θερμικά στοιχεία που λειτουργούν ως συσσωρευτές ενέργειας.

1.2.1.3 Χαρακτηριστικά ιδανικού αισθητήρα

Με βάση τα παραπάνω μπορεί θεωρητικά να υπάρξει ένας ιδανικός αισθητήρας όπου όλα τα χαρακτηριστικά του θα έχουν ιδανικές τιμές. Ωστόσο είναι αδύνατο να κατασκευαστεί ένας τέτοιος αισθητήρας λόγω των φυσικών περιορισμών που υπάρχουν κατά την κατασκευή του. Μερικοί από αυτούς τους περιορισμούς είναι οι κατασκευαστικές ατέλειες, το περιβάλλον λειτουργίας, η ύπαρξη διαφόρων επιμέρους τμημάτων του κυκλώματος που είναι μη ιδανικά και έχουν πεπερασμένο εύρος λειτουργίας. Αφού λοιπόν δε μπορούμε να κατασκευάσουμε ιδανικούς αισθητήρες προσπαθούμε να βελτιώσουμε τα χαρακτηριστικά τους ώστε να πλησιάσουν όσο πιο πολύ γίνεται τα ιδανικά. Οι τιμές των χαρακτηριστικών ενός ιδανικού αισθητήρα παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα 1.1.

Χαρακτηριστικά	Ιδανική τιμή
----------------	--------------

Απόκριση	Γραμμική και χωρίς θόρυβο
Χρόνος απόκρισης	Μηδέν
Εύρος συχνοτήτων	Άπειρη
Αρχική τιμή εξόδου	Μηδέν
Χρόνος ως το 90% της μέγιστης τιμής	Μηδέν
Ένδειξη πλήρους κλίμακας	Βαθμονομημένη μέγιστη έξοδος
Περιοχή λειτουργίας	Άπειρη
Ευαισθησία	Υψηλή και σταθερή
Διακριτική ικανότητα	Άπειρη

Πίνακας 1.1: Ιδανικές τιμές χαρακτηριστικών ενός αισθητήρα [3].

Όσο μεγαλύτερη απόκλιση έχουν τα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα από αυτές τις ιδανικές τιμές τόσο μεγαλύτερη αλλοίωση παρουσιάζει το σήμα εξόδου του. Η ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και των νανοϋλικών τα τελευταία χρόνια βοήθησε σημαντικά στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των αισθητήρων και αυτό οφείλεται στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος που έχουν οι δομές της αλλά και στην ταυτόχρονη ανάπτυξη της έρευνας στον τομέα των υλικών, που επιτρέπει την δημιουργία δομών με καλύτερη ανθεκτικότητα στη φθορά που προκαλεί το περιβάλλον λειτουργίας και ο χρόνος. Μαζί με τους αισθητήρες και τη μικροηλεκτρονική η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας βρήκε εφαρμογή στα σύνθετα ελαστικά, σε φωτογραφικά υλικά, στις χρωστικές ουσίες, στα καλλυντικά, στα οδοντιατρικά υλικά, σε απορρυπαντικά, σε επιστημονικά όργανα και δεκάδες άλλες εφαρμογές [4].

1.2.2 Ταξινόμηση αισθητήρων

Η συνηθέστερη ταξινόμηση αισθητήρων που χρησιμοποιείται βασίζεται στη μορφή της ενέργειας που μεταφέρει το σήμα εισόδου, με βάση αυτή την ενέργεια οι αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- **Μηχανικούς**, ονομάζονται έτσι διότι αποτελούνται από μια μηχανική δομή η οποία παραμορφώνεται και μας επιτρέπει να μετρήσουμε ένα φυσικό μέγεθος.

Τα κυριότερα μεγέθη που μετράμε είναι η ταχύτητα, η επιτάχυνση, η ελαστικότητα, η παραμόρφωση, η ροπή στρέψης κ.α., ενώ οι συνηθέστερες δομές που χρησιμοποιούνται είναι τα διαφράγματα, οι μεμβράνες και οι αιωρούμενοι δίσκοι. Τέλος η παραμόρφωση των δομών συνήθως οφείλεται σε μηχανική τάση, σε στατικό ηλεκτρισμό, στη θερμοκρασία, την πίεση κ.α [5].

- **Θερμικούς**, μετατρέπουν την θερμική ενέργεια σε μια αντίστοιχη ηλεκτρική ποσότητα η οποία μπορεί να επεξεργαστεί και να μετρηθεί.
- **Μαγνητικούς**, μετατρέπουν τις μεταβολές του μαγνητικού πεδίου σε ηλεκτρικό μετρήσιμο σήμα. Ταξινομούνται σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας τους σε κβαντικούς που είναι ικανοί να ανιχνεύσουν εξαιρετικά ασθενή πεδία, σε ακουστικούς που βασίζονται στην τροποποίηση των ακουστικών χαρακτηριστικών ενός μαγνητοελαστικού υλικού με την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και τέλος σε μαγνητογαλβανικούς που περιλαμβάνουν τις μαγνητοαντιστάσεις, τις μαγνητοδιόδους και τις συσκευές που εκμεταλλεύονται το φαινόμενο Hall [6].
- **Ακτινοβολίας**, ανιχνεύουν ακτινοβολίες που δεν γίνονται αντιληπτές με γυμνό μάτι, αυτό το επιτυγχάνουν μετατρέποντας την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια.
- **Οπτικούς**, χρησιμοποιούν οπτικές ίνες ή ολοκληρωμένα κυκλώματα με φωτοευαίσθητα υλικά και μετατρέπουν την οπτική ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Μπορούν να είναι αρκετά επιλεκτικοί ενώ προσφέρουν υψηλή ευαισθησία και μικρούς χρόνους απόκρισης.
- **Χημικούς**, είναι διατάξεις οι οποίες έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν μία χημική μεταβολή σε ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα. Αποτελούνται από ένα επιλεκτικό μέσω ανίχνευσης το οποίο αλλάζει κάποιο φυσικό μέγεθος όταν έρθει σε επαφή με την ουσία που θέλουμε να ανιχνεύσουμε ή αντιδρά με αυτή και έναν μετατροπέα ο οποίος αντιλαμβάνεται τη μεταβολή αυτή και την μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα. Ο αναλύτης συνήθως είναι σε υγρή ή αέρια φάση και σχεδόν πάντα περιβάλλεται και από άλλες ουσίες. Οι αισθητήρες που κατασκευάσαμε για την ανάγκη της παρούσας ερευνητικής εργασίας

ανήκουν στην κατηγορία των χημικών αισθητήρων οπότε θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο.

- **Βιολογικούς**, είναι χημικοί ανιχνευτές που εκμεταλλεύονται την υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία των βιολογικά ενεργών υλικών, έτσι ανιχνεύουν την ύπαρξη βιολογικού υλικού και τη μετατρέπουν σε μετρήσιμο σήμα.

Ένας δεύτερος πιο γενικός διαχωρισμός των αισθητήρων είναι σε παθητικούς και ενεργητικούς. Οι πρώτοι δε χρειάζονται κάποια εξωτερική πηγή ενέργειας για να δώσουν ηλεκτρικό σήμα αφού έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ενέργεια της εισόδου τους στο σήμα εξόδου. Οι ενεργητικοί αντίθετα απαιτούν τροφοδοσία ρεύματος για την λειτουργία τους, η οποία καλείται σήμα διέγερσης.

Α Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 2

Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων

2.1 Νανοσωματίδια

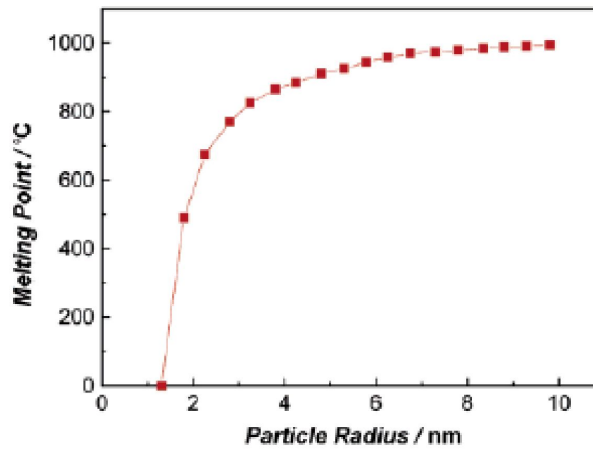
Τα νανοσωματίδια είναι οι απλούστερες δομές της κλίμακας των νανομέτρων. Η κλίμακα των νανομέτρων αναφέρετε σε διαστάσεις από 1 έως 100 nm και όλες οι δομές που ανήκουν σε αυτή μελετώνται από την νανοεπιστήμη. Με τον έλεγχο και τη χρήση των υλικών διατάξεων και των κατασκευών σε επίπεδο νανοκλίμακας ασχολείται η νανοτεχνολογία. Η νανοκλίμακα πλησιάζει το μέγεθος των ατόμων και των μορίων οπότε πολλές από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών αλλάζουν σε σχέση με αυτές που έχουν τα μεγαλύτερα σε διαστάσεις υλικά. Τα νανοϋλικά λοιπόν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς κβαντικά φαινόμενα αρχίζουν να κάνουν την εμφάνισή τους και να διαδραματίζουν αξιόλογο ρόλο στη συμπεριφορά των υλικών αυτών. Επίσης λόγω της μεγάλης σμίκρυνσης των διαστάσεων, παρουσιάζεται αύξηση του λόγου επιφάνειας προς όγκο καθιστώντας τα νανοσωματίδια πιο δραστικά μέσω της αύξησης των επιφανειακών αντιδράσεων, αυτό οδηγεί τα νανοσωματίδια να έχουν μεγάλη απορροφητικότητα σε υγρά και αέρια αλλά και σε αύξηση της τοξικότητάς τους. Οι ιδιότητες αυτές παρέχουν τη δυνατότητα στη νανοτεχνολογία να αναπτύξει νέα υλικά με επιθυμητά χαρακτηριστικά που ήταν αδύνατο να υπάρξουν σε μεγαλύτερες διαστάσεις. Τα νανοσωματίδια που όπως αναφέραμε είναι η απλούστερη δομή των νανοϋλικών, μπορούν να έχουν άμορφη ή κρυσταλλική δομή και να αποτελούνται από

συσσωματώματα ατόμων μετάλλου ή να είναι μεγάλα μόρια ή φουλερένια. Τα φουλερένια μαζί με τους νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοσωματιδίων με κρυσταλλική δομή.

2.1.1 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Στα νανοσωματίδια δε μπορούν να αγνοηθούν τα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται καθώς, σε συνδυασμό με τα φαινόμενα επιφανείας, είναι υπεύθυνα για τη μεταβολή της χημικής τους δραστηριότητας και των μηχανικών, οπτικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα των μεταβολών, στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων σε σχέση με αυτές των υλικών μεγαλύτερης κλίμακας, είναι τα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται στις κβαντικές τελείες, οι οποίες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα άτομα ή τα μικρά μόρια και για το λόγο αυτό αποκαλούνται συχνά και τεχνητά μόρια [7]. Άλλα παραδείγματα είναι η ιδιότητα των σιδηρομαγνητικών νανοσωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 10 nm να αλλάζουν την κατεύθυνση μαγνητισμού τους σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και η μείωση της απορροφητικότητας που παρέχουν τα κεραμικά νανοσωματίδια όταν αναμειγνύονται με πολυμερή έχουν ως αποτέλεσμα την ευρεία χρησιμοποίησή τους για την παρασκευή συνθετικών υλικών όπως τα ελαστικά αυτοκινήτων και οι συσκευασίες τροφίμων. Επίσης παρουσιάζουν την ιδιότητα, με ελάχιστο ποσοστό αγωγίων νανοσωματιδίων, να μετατρέπουν μία μονωτική πολυμερική μήτρα σε αγωγή. Τέλος, ένα ακόμα χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι η μεταβολή του σημείου τήξης ενός νανοσωματιδίου χρυσού 3 νανομέτρων κατά 764°C, από τους 1064°C, που είναι κανονικά για ένα φύλλο χρυσού πάχους μερικών μικρομέτρων, στους 300°C [8].



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα μεταβολής σημείου τήξης του χρυσού με την μεταβολή της ακτίνας των νανοσωματιδίων [9]

Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων με βάση τον τομέα που αναφέρονται μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- **Μαγνητικές ιδιότητες**, οι οποίες έχει παρατηρηθεί ότι βελτιώνονται στη νανοκλίμακα και μάλιστα όσο μειώνεται οι διαστάσεις συνεχίζουν να παρουσιάζουν βελτίωση. Οι μαγνητικές ιδιότητες είναι σημαντικές καθώς σχετίζονται άμεσα με την ικανότητα αποθήκευσης δεδομένων.
- **Οπτικές ιδιότητες**, όπως το χρώμα, η απορρόφηση ή η εκπομπή των μηκών κύματος αλλά και άλλοι οπτικοί παράγοντες διαφοροποιούνται όταν μεταβαίνουμε στην νανοκλίμακα.
- **Ηλεκτρικές ιδιότητες**, οι οποίες καθορίζουν το ιοντικό δυναμικό και την έλξη ηλεκτρονίων και επηρεάζονται από τη χημική φύση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να ελεγχθούν μέσω των μεμονωμένων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων.
- **Θερμικές ιδιότητες**, όπως η θερμοκρασία συμύκνωσης και τήξης μειώνονται με τη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Επιπλέον τα νανοσωματίδια παρέχουν καλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε συνθετικά υλικά.
- **Μηχανικές ιδιότητες**. Πολλά συνθετικά υλικά που έχουν ενισχυθεί με νανοσωματίδια, εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικό

παράδειγμα είναι η χρήση νανοσωματιδίων πυριτίας σε ελαστικά αυτοκινήτων.

Μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων διαδραματίζει και η **ειδική επιφάνεια** καθώς είναι κύριος παράγοντας απ' τον οποίον εξαρτάται η αγωγιμότητα, σταθερότητα και η τοπολογία των νανοσωματιδίων. Έτσι μπορεί να χαρακτηριστεί ως ακόμα μία ξεχωριστή κατηγορία ιδιοτήτων.

2.2 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

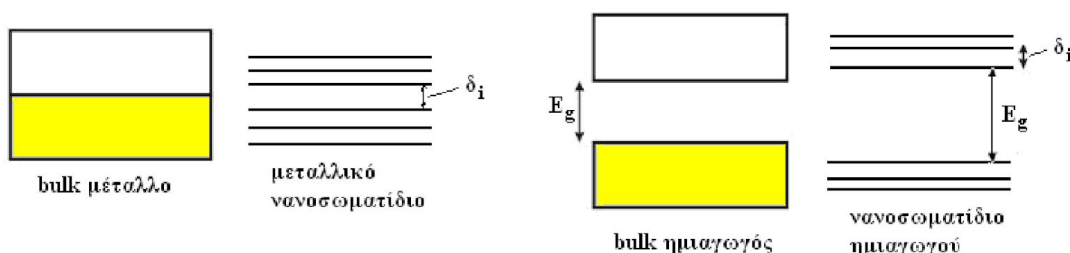
Καθώς εισερχόμαστε στη νανοκλίμακα και οι διαστάσεις των νανοϋλικών μειώνονται, το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους των ημιαγωγίων και των μεταλλικών κρυσταλλικών νανοσωματιδίων γίνεται συγκρίσιμο με το μέγεθός τους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων, γνωστή και ως χάσμα Kubo [10], να αυξάνεται. Λόγω του φαινομένου αυτού είναι δυνατό τελικά τα μεταλλικά νανοσωματίδια να παρουσιάζουν μονωτική συμπεριφορά, όταν η απόσταση μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων, γίνει μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της παραπάνω ιδιότητας, αποτελεί η μετάβαση του χρυσού από μεταλλική σε μονωτική κατάσταση όταν η ακτίνα του συσσωματώματος δεν ξεπερνά τα 1.2 nm και για θερμοκρασία δωματίου. Για την μεταβατική ακτίνα των 1.2 nm το συσσωμάτωμα αποτελείται από 55 άτομα χρυσού και το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στα 0,3 eV [11].

Το παραπάνω φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα τα νανοκρυσταλλικά υλικά να εμφανίζουν διακριτές ενεργειακές καταστάσεις, λόγω του κβαντικού εντοπισμού των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων. Η μέση ενεργειακή διαφορά δ μεταξύ των κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων, για έναν μεταλλικό νανοκρύσταλλο υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \quad (2.1)$$

Όπου E_F η ενέργεια Fermi του μετάλλου και N ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του νανοκρυστάλλου που συνήθως ισούται με τον αριθμό των ατόμων του.

Στο παρακάτω σχηματικό διάγραμμα παρουσιάζεται μια απεικόνιση των ενεργειακών καταστάσεων των ημιαγωγίμων και μεταλλικών κρυσταλλικών νανοσωματιδίων.



Σχήμα 2.2: Αναπαράσταση ενεργειακών σταθμών ημιαγωγίμων και μεταλλικών κρυσταλλικών νανοσωματιδίων [12]

Τα ημιαγώγιμα και μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να είναι αδιάστατα γνωστά και ως κβαντικές τελείες, μονοδιάστατα γνωστά και ως νανοκαλώδια, δισδιάστατα γνωστά και ως λεπτά υμένα ή να αποτελούν δομικές μονάδες σύνθεσης νέων τεχνητών μακροσκοπικών υλικών με ξεχωριστές ιδιότητες. Σε κάθε περίπτωση διέπονται από κάποιους μηχανισμούς αγωγιμότητας ανάλογα με την γεωμετρία που διαθέτουν, την επιφανειακή τους κατανομή, την πυκνότητά τους, το μέγεθός τους, τον βαθμό σύζευξης των νανοσωματιδίων και άλλες παραμέτρους. Ελέγχοντας λοιπόν αυτές τις παραμέτρους μπορούμε να ελέγξουμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που συνεισφέρουν κάθε φορά με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να βρίσκουν εφαρμογές σε τρανζίστορ [13], αποθήκευση πληροφορίας [14], χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες [15] και άλλα.

2.2.1 Ηλεκτρική συμπεριφορά νανοσωματιδιακών δομών

Η μεγάλη ποικιλία των μηχανισμών αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων και το πλήθος των παραγόντων που τους καθορίζουν τα καθιστούν ιδιαίτερος πολύπλοκα ως προς την ηλεκτρική τους συμπεριφορά. Τα διάφορα υλικά που περιέχουν νανοσωματίδια μπορούν αρχικά να χωριστούν σε αυτά που έχουν μεταλλική και σε αυτά που έχουν μη μεταλλική συμπεριφορά. Τα μεταλλικά υλικά έχουν σταθερή και μη μηδενική τιμή αγωγιμότητας σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, η οποία προκύπτει από την δομή των ενεργειακών τους ζωνών. Τα μη-μεταλλικά υλικά από την άλλη, μπορούν να έχουν είτε μηδενική τιμή αγωγιμότητας για οποιαδήποτε θερμοκρασία, γεγονός που σημαίνει ότι συμπεριφέρονται ως μονωτές, είτε η αγωγιμότητά τους να εξαρτάται από τη θερμοκρασία και να τείνει στο μηδέν σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αυτή τη περίπτωση παρουσιάζουν ημιαγωγίμη συμπεριφορά.

Τα φιλμ νανοσωματιδίων, σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 καταστάσεις ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς φορτίου [16] που εξαρτάται συνήθως από την απόσταση των νανοσωματιδίων. Την

οιονεί μακροσκοπική κατάσταση όπου η επιφανειακή συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη ούτως ώστε να δημιουργούνται συσσωματώματα και το υμένιο να παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά. Την μονωτική κατάσταση στην οποία οι μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων τα καθιστούν ηλεκτρικά απομονωμένα το ένα από το άλλο, λόγω έλλειψης ηλεκτρικής επικοινωνίας. Και την ενδιάμεση κατάσταση μετάβασης, η οποία παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και όπου το υμένιο μεταβαίνει από την μονωτική στην αγώγιμη κατάσταση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, παρουσιάζοντας ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Κατά την ενδιάμεση κατάσταση, η πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι τέτοια που τουλάχιστον ένας ηλεκτρικά αγώγιμος δρόμος έχει δημιουργηθεί και αρχίζουν να λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα διαφυγής. Διάφορα μοντέλα έχουν προσπαθήσει να περιγράψουν τις ηλεκτρικές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα στην ενδιάμεση κατάσταση όμως η πλήρης κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου δεν έχει επιτευχθεί ακόμα. Το φαινόμενο σήραγγας (tunneling), φαινόμενα φόρτισης ηλεκτρονίου (single electron charging), φαινόμενα αλμάτων φορτίου (electron hopping), καθώς και φαινόμενα χωρικής διαταραχής και διαταραχής φορτίου, διαφυγής και σκέδασης ηλεκτρονίων είναι μερικά μόνο από τους μηχανισμούς που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των φορτίων.

2.2.2 Φαινόμενα σήραγγας

Ως φαινόμενο σήραγγας αναφέρεται στη βιβλιογραφία η πιθανότητα διάδοσης ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δύο αγωγούς διαμέσου ενός λεπτού μονωτικού υλικού. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται και ως μεταφορά φορτίου σε ένα σύστημα μετάλλου – μονωτή – μετάλλου και είναι ένα κβαντικό φαινόμενο που για να μπορέσει να πραγματοποιηθεί απαιτείται το πάχος του μονωτή να μην ξεπερνά τα 10 nm. Κατά την μεταφορά του φορτίου ένα ηλεκτρόνιο αφήνει κενή μια ενεργειακή θέση του ενός μετάλλου και μεταπηδά σε μια κενή ενεργειακή θέση του δεύτερου, υπακούοντας την αρχή του Pauli. Το ρεύμα της μετάβασης αυτής υπολογίζεται από την σχέση [12]:

$$I = \frac{4\pi e}{h} \int_0^{\infty} p(E) \cdot p(E + eV_b) \cdot |T(E)|^2 \cdot [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (2.2)$$

όπου: e το φορτίο του ηλεκτρονίου, $p(E)$ η πυκνότητα καταστάσεων, V_b η τάση που εφαρμόζουμε, $T(E)$ ο συντελεστής διέλευσης και $f(E)$ είναι η πιθανότητα εύρεσης μιας κατειλημμένης στάθμης σύμφωνα με την κατανομή Fermi – Dirac.

Ισχύει ακόμα η σχέση:

(2.3)

$$|T(E_F)|^2 = \exp(-2kL)$$

από την οποία και με χρήση της σχέσης (2.2) μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι το ρεύμα λόγω φαινομένων σήραγγας, φθίνει εκθετικά με την αύξηση L του πάχους του μονωτή.

2.2.3 Επίδραση φαινομένων φόρτισης

Η αγωγιμότητα των ημιαγωγίμων νανοϋλικών σχετίζεται άμεσα με το ελάχιστο ποσό ενέργειας που απαιτείται για τη μεταφορά φορτίου, η οποία καλείται ενέργεια ενεργοποίησης. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η διάμετρος των νανοσωματιδίων επηρεάζει δραστικά την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης με τρόπον ώστε αυτή να μεγαλώνει όταν μειώνονται οι διαστάσεις των σωματιδίων.

Για ένα νανοσωματίδιο ακτίνας R που απέχει απόσταση s από ένα αγωγίμο περιβάλλον και ανάμεσά τους υπάρχει διηλεκτρικό υλικό με διηλεκτρική σταθερά ϵ_r , ισχύει:

(2.4)

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right)$$

όπου E_c η ενέργεια φόρτισης. Η αγωγιμότητα για τιμές τάσης πολύ κοντά στο μηδέν οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια με ενέργειες $E_c + E_F$ [17] και το πλήθος τους υπολογίζεται από την κατανομή Fermi - Dirac :

(2.5)

$$\int_{E_c+E_F}^{\infty} f(E) dE = \int_{E_c+E_F}^{\infty} \frac{dE}{1 + \frac{\exp(E-E_F)}{k_B T}} \propto \int_{E_c+E_F}^{\infty} \exp\left[\frac{-(E-E_F)}{k_B T}\right] dE \approx e^{\frac{-E_c}{k_B T}}$$

Από την τελευταία σχέση και με συνυπολογισμό του φαινομένου σήραγγας η συνολική αγωγιμότητα των νανοϋλικών από τα δύο αυτά φαινόμενα ισούται με:

(2.6)

$$\sigma = e^{-2kS} \cdot e^{\frac{-E_c}{k_B T}}$$

2.3 Χημικοί αισθητήρες

Ως χημικό αισθητήρα ορίζουμε τη διάταξη που μετατρέπει μια χημική πληροφορία σε ένα ηλεκτρικό, χρήσιμο σήμα. Η χημική πληροφορία μπορεί να προέρχεται είτε από μια χημική αντίδραση του αναλύτη, είτε από μια φυσική ιδιότητα του υπό εξέταση συστήματος (52) και εξαρτάται από τη συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου συστατικού του συνολικού συστήματος του αναλύτη. Εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων οι αναλύτες που ανιχνεύουν οι χημικοί αισθητήρες βρίσκονται σε υγρή ή αέρια μορφή.

Οι χημικοί αισθητήρες αποτελούνται από δύο μέρη, ένα ευαίσθητο προς τον επιθυμητό αναλύτη μέσο και έναν μεταλλάκτη που μετατρέπει τις αλληλεπιδράσεις του αναλύτη με το ευαίσθητο υλικό σε ηλεκτρικό σήμα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χημικών συστατικών και του αισθητήρα, λαμβάνουν χώρα είτε στην επιφάνεια του επιλεκτικού μέσου είτε σε όλο τον όγκο του και μπορούν να είναι, μια χημική αντίδραση, μεταφορά φορτίου και άλλα φυσικά ή χημικά φαινόμενα όπως για παράδειγμα μεταβολή του όγκου, της μάζας ή αλλαγή στις ηλεκτρικές ή οπτικές ιδιότητές του. Επίσης οι αλλαγές που προκαλούν οι αλληλεπιδράσεις στο επιλεκτικό μέσο ποικίλουν όσον αφορά την ισχύ τους. Στην περίπτωση που ο αναλύτης εισχωρήσει στο επιλεκτικό μέσο, τα μόρια της υπό ανίχνευσης ουσίας απορροφώνται από το αισθητήριο επίπεδο μέσω δυνάμεων διασποράς Van der Waals ή δυνάμεων London προκαλώντας φυσικές μεταβολές ή αντιδρούν με αυτό μέσω ομοιοπολικών δεσμών προκαλώντας χημικές μεταβολές, ενώ μπορούν να υπάρξουν και φαινόμενα μεταφοράς φορτίου και χημικών αντιδράσεων. Όπως είναι λογικό όσο ισχυρότερες είναι οι αντιδράσεις τόσο δραστικότερες αλλαγές προκαλούνται στο ευαίσθητο μέσο.

Συνήθως οι χημικοί αισθητήρες θέλουμε να είναι αντιστρέψιμοι, να μπορούν δηλαδή να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν σταματήσουν να εκτίθενται στην ουσία του αναλύτη. Όσο πιο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση των μορίων του αναλύτη με το ευαίσθητο υμένιο τόσο δυσχεραίνεται η διαδικασία αντιστρεψιμότητας του αισθητήρα και η επαναφορά αυτού στην αρχική του κατάσταση. Επομένως, οι μικρότερες αλληλεπιδράσεις συνήθως είναι αντιστρεπτές αλλά περιορισμένης επιλεκτικότητας ως προς τον αναλύτη, ενώ οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις

χαρακτηρίζονται από μεγάλη επιλεκτικότητα αλλά μειωμένη αντιστρεψιμότητα. Μια μέθοδος επίλυσης αυτού του προβλήματος είναι η χρήση συστοιχίας αισθητήρων οι οποίοι φέρουν διαφορετικά επιλεκτικά μέσα με τρόπο ώστε αυτά να είναι ποικίλως ευαίσθητα στον αναλύτη που επιθυμούμε. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε τη παρουσία ή ακόμα και τη συγκέντρωση της επιθυμητής ουσίας, κάνοντας χρήση διάφορων μαθηματικών μεθόδων ανάλυσης δεδομένων και αναγνώρισής προτύπων, επιτρέποντας παράλληλα στη συστοιχία των αισθητήρων να έχουν αυξημένη αντιστρεψιμότητα. Τέτοιου είδους διατάξεις αποκαλούνται ηλεκτρονικές μύτες στις οποίες θα αναφερθούμε εκτενέστερα στο εδάφιο 2.5.

Ένα άλλο ζήτημα που απασχολεί τους κατασκευαστές των χημικών αισθητήρων είναι η επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητο μέσο. Ανάλογα με το πεδίο που προορίζονται να εφαρμοστούν οι αισθητήρες τα υλικά αυτά μπορούν να είναι ανόργανα, τα πιο δημοφιλή από τα οποία είναι διάφορα οξειδία μετάλλων όπως το SnO_2 και το ZrO_2 ή οργανικά, με συνηθέστερα σε αυτή την κατηγορία να είναι τα πολυμερή. Τα τελευταία αποτελούν και επιλογή των χημικών αισθητήρων που κατασκευάσαμε στα πλαίσια αυτής της ερευνητικής εργασίας, για την ανίχνευση φυτοφαρμάκων και έτσι γίνεται εκτενής αναφορά σε αυτά στο επόμενο κεφάλαιο.

Οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται διαρκώς στην επιστήμη, την έρευνα, την βιομηχανία, τον τομέα της υγείας, της γεωργίας και της ιατρικής. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ο έλεγχος των ρύπων, ο έλεγχος ποιότητας των βιομηχανικών παραγώγων και τροφίμων, η ανίχνευση φυτοφαρμάκων και η επεξεργασία δειγμάτων αίματος [18].

2.3.1 Ταξινόμηση χημικών αισθητήρων

Οι χημικοί αισθητήρες, με βάση τις αρχές ανίχνευσης που χρησιμοποιούν και το είδος του μεταλλάκτη μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- **χημειομηχανικούς αισθητήρες**, στους οποίους χρησιμοποιούνται συνήθως πιεζοηλεκτρικά υλικά όπως SiO_2 , LiTaO_3 , LiNbO_3 , AlN κ.α. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην αλληλεπίδραση του πιεζοηλεκτρικού με το

ευαίσθητο υμένιο όταν το τελευταίο υποστεί κάποια μηχανική μεταβολή, λόγω της αλληλεπίδρασης του με τα μόρια του αναλύτη. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα των αισθητήρων αυτής της κατηγορίας είναι τα βαρόμετρα που εντοπίζουν μεταβολές στη μάζα του επιλεκτικού μέσου.

- **θερμικούς αισθητήρες**, η αρχή λειτουργίας των οποίων βασίζεται στο γεγονός ότι οποιαδήποτε χημική ή φυσική διεργασία φυσικορόφησης εκλύει ή απορροφά θερμότητα προς και από το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται. Έτσι οι θερμικοί αισθητήρες χρησιμοποιούν συνήθως θερμίστορ για την ανίχνευση της μεταβολής της ενθαλπίας που προκαλείται στο σύστημα. Οι θερμικοί αισθητήρες, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους χημικούς αισθητήρες, μπορούν να ανιχνεύσουν μόνο τις μεταβολές στην θερμότητα που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, με αποτέλεσμα η απόκριση του αισθητήρα να είναι μηδενική όταν το σύστημα βρεθεί σε κατάσταση ισορροπίας.
- **οπτικούς αισθητήρες**, οι οποίοι μετατρέπουν μια φυσικοχημική αλληλεπίδραση σε οπτικό σήμα. Το σήμα εξόδου τους προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης φαινομένων όπως η απορρόφηση, η ανάκλαση, η σκέδαση, η διάθλαση, ο φθορισμός, η χημειοφωταύγεια, η φωτοαγωγιμότητα κ.α. που συμβαίνουν όταν το φως αλληλεπιδρά με ένα υλικό. Πιο διαδεδομένη είναι η μέτρηση του φθορισμού. Το φως οδηγείται στον αισθητήρα συνήθως μέσω οπτικών ινών. Το ακριβό κόστος κατασκευής τους είναι μεγάλο εμπόδιο στη γενίκευση της χρήσης τέτοιων αισθητήρων.
- **ηλεκτροχημικοί αισθητήρες**, η αρχή λειτουργίας των οποίων βασίζεται ηλεκτροχημικά κελιά δύο ή τριών ηλεκτροδίων που ανιχνεύουν τη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια διαμέσου του περιβάλλοντα χώρου των κελιών. Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι σημαντικό για την απόσβεση του σήματος του καλωδίου αναφοράς. Οι κύριες τεχνικές ηλεκτροχημικών μετρήσεων είναι η βολταμετρία και η ποτενσιομετρία. Η βολταμετρία στηρίζεται στη μέτρηση του ρεύματος όταν εφαρμόζεται διαφορά τάσης στα ηλεκτρόδια ενώ η ποτενσιομετρία βασίζεται στην μέτρηση της διαφορικής ισορροπίας του

δυναμικού μεταξύ του αισθητήριου ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς.

2.4 Ηλεκτρικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτρικοί αισθητήρες ανήκουν στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες και συνήθως χρησιμοποιούν την τεχνική της βολταμετρίας. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται σε δύο ηλεκτρόδια τα οποία με εφαρμοζόμενο δυναμικό δημιουργούν ανάμεσά τους ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το σήμα εξόδου ενός ηλεκτρικού αισθητήρα εξαρτάται από την ένταση του πεδίου αυτού και συνήθως εκφράζεται ως μεταβολή της χωρητικότητας ή της αντίστασης της διάταξης. Συνήθως υπάρχει ένα τρίτο υλικό ανάμεσα στα ηλεκτρόδια το οποίο λειτουργεί ως ημιαγωγός και επιτρέπει τη δημιουργία αγώγιμων δρόμων. Το υλικό αυτό αλληλεπιδρά με τον επιθυμητό αναλύτη και μέσω της αλληλεπίδρασης αυτής μεταβάλλονται κάποια χαρακτηριστικά του, με αποτέλεσμα τελικά είτε να αλλάζει η αντίστασης του αισθητήρα, στην περίπτωση που αυτός είναι χημείο-αντίστασης, είτε να αλλάζει η χωρητικότητά του, στην περίπτωση που αυτός είναι χημείο-πυκνότητας.

Το μικρό τους μέγεθος προσδίδει στους ηλεκτρικούς αισθητήρες μεγάλο πλεονέκτημα έναντι των μακροσκοπικών, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα μικρότερα όρια ανίχνευσης και συντομότερους χρόνους απόκρισης. Τέλος το μικρό τους μέγεθος οδηγεί και σε οικονομικότερες διατάξεις και επιτρέπει την λειτουργία τους σε μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογών καταναλώνοντας ταυτόχρονα λιγότερη ενέργεια λειτουργίας.

2.4.1 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρητικότητας

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρητικότητας είναι ηλεκτρικοί αισθητήρες των οποίων το αισθητήριο υμένιο, που βρίσκεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια τους, υπόκειται σε μεταβολές των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του, όταν εκτεθεί σε έναν αναλύτη και κατά συνέπεια επιφέρει μεταβολές στη μετρούμενη χωρητικότητα. Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή και άρα και οι μεταβολές της, εξαρτώνται από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Για το λόγο αυτό συνήθως στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες χρησιμοποιούμε δακτυλικά ηλεκτρόδια ή επίπεδες πλάκες, με το

αισθητήριο υμένιο να τοποθετείται ανάμεσά τους. Το πρόβλημα της παραπάνω διάταξης έγκειται στον μεγάλο χρόνο απόκρισης, καθώς το ευαίσθητο στον αναλύτη υμένιο βρίσκεται εγκλωβισμένο ανάμεσα στους οπλισμούς.

Πέρα από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων η χωρητικότητα των χημιοπυκνωτών εξαρτάται και από το διηλεκτρικό υλικό που υπάρχει μεταξύ τους. Η χωρητικότητα των χημιοπυκνωτών μεταβάλλεται όταν το διηλεκτρικό υλικό αλληλεπιδρά με τον αναλύτη λόγω τριών φαινομένων:

- την προσρόφηση του αναλύτη στην επιφάνεια του διηλεκτρικού υλικού, η οποία δημιουργεί ένα νέο στρώμα μεταξύ των οπλισμών.
- την ρόφηση στο εσωτερικό του διηλεκτρικού υλικού, η οποία μεταβάλει την διηλεκτρική σταθερά του υμενίου.
- τη διόγκωση του διηλεκτρικού υλικού, η οποία επίσης συμβαίνει κατά τη ρόφηση του αναλύτη και η οποία αυξάνει το αρχικό πάχος του υμενίου αλλά και την απόσταση των ηλεκτροδίων.

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες χωρητικότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υγρασιόμετρα ή ως ανιχνευτές οργανικών (υδατάνθρακες και αλκοόλες) και ανόργανων (NO_2 , SO_2 , CO_2) αερίων.

2.4.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης βασίζουν τη λειτουργία τους στην αλλαγή της αγωγιμότητας του αισθητήριου υμενίου όταν αυτό αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη. Η αλλαγή της αγωγιμότητας μετριέται μέσω της αλλαγής του ρεύματος της διάταξης διατηρώντας σταθερή την τάση, καθώς η αγωγιμότητα δίνεται από τον λόγο των δύο αυτών μεγεθών και ισχύει:

$$R = \frac{1}{\sigma} = \frac{L}{I} = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (2.7)$$

όπου ρ είναι η ειδική αντίσταση του υμενίου, L η απόσταση των ηλεκτροδίων και A το εμβαδόν της αισθητήριας διάταξης. Από την σχέση 2.7 είναι προφανές ότι η αντίσταση της διάταξης μειώνεται με την αύξηση του εμβαδού A και με τη μείωση

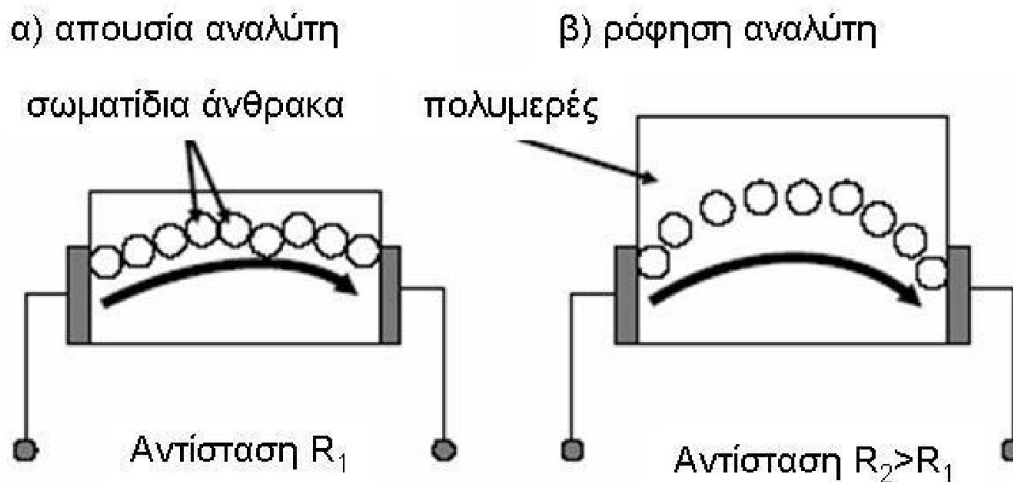
της απόστασης L . Στις περισσότερες περιπτώσεις η διάταξη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόζουμε μια γνωστή τάση και μετράμε το ρεύμα της διάταξης, από το οποίο προκύπτει η αντίσταση του υμενίου. Όταν όμως η αντίσταση αυτή είναι αρκετά μικρή, η μέτρηση του ρεύματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια δύο ακόμα ηλεκτροδίων, ούτως ώστε να αποφεύγεται η συνεισφορά της αντίστασης των καλωδίων και των επαφών στη τελική μέτρηση. Η διάσταση κάθε ηλεκτροδίου συνήθως είναι 5-100 μm και η ολική επιφάνεια των ηλεκτροδίων καλύπτει μερικά mm^2 , ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εφικτή η κατασκευή ηλεκτροδίων στην κλίμακα των νανομέτρων, επίτευγμα που ίσως βοηθήσει στην σμίκρυνση των διαστάσεων και την αύξηση της ευαισθησίας των ηλεκτροχημικών αισθητήρων αντίστασης.

Το ευαίσθητο υμένιο που χρησιμοποιούμε, εναποτίθεται πάνω και ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, τα οποία συνήθως έχουν γεωμετρία δακτυλικών κτενίων. Το υλικό που προτιμάται είναι τα εγγενή και τα σύνθετα πολυμερή.

Τα εγγενή αγώγιμα πολυμερή αποτελούνται από ακόρεστα μονομερή που απορτίζουν τις γραμμικές κύριες αλυσίδες, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται μερικώς ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς τα αντιδρώντα ανιόντα ενσωματώνονται στο πολυμερές ώστε να εξισορροπηθεί το θετικό φορτίο της πολυμερικής αλυσίδας. Βρίσκουν εφαρμογή στην ανίχνευση πολικών οργανικών ενώσεων όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, και αρωματικών συστατικών.

Στα συνθετικά πολυμερή, αγώγιμα σωματίδια έχουν προστεθεί στο εσωτερικό της πολυμερικής τους μήτρας, με αποτέλεσμα αυτά να δημιουργούν αγώγιμος δρόμους. Τα αγώγιμα σωματίδια τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή συνθετικών πολυμερών είναι νανοσωλήνες άνθρακα [19], φουλερένια [20], γραφένιο [21], ημιαγώγιμα ή μεταλλικά νανοσωματίδια [22] κ.α. Μεγάλο πλεονέκτημα των συνθετικών πολυμερών, είναι η σχετικά εύκολη και χαμηλού κόστους παρασκευή τους. Όταν τα μόρια του αναλύτη εισέρχονται στο πολυμερές προκαλούν τη διόγκωσή του με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντίστασή του. Η αύξηση της αντίστασης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3, πραγματοποιείται, καθώς το

πολυμερές διογκώνεται με την απορρόφηση των μορίων του αναλύτη, κάτι που οδηγεί σε αποκοπή ορισμένων εκ' των αγώγιμων μονοπατιών που προυπάρχουν σε αυτό.



Σχήμα 2.3: Αύξηση της αντίστασης μιας ηλεκτρικής διάταξης λόγω ρόφησης του αναλύτη από το πολυμερές [23]

Η απόκριση των ηλεκτροχημικών αισθητήρων αντίστασης εξαρτάται από τον ρυθμό που διαχέεται ο αναλύτης στο πολυμερές και από τη φύση του αναλύτη. Ο ρυθμός με τον οποίο διαχέεται ο αναλύτης εξαρτάται από την θερμοκρασία, την φύση, το πάχος και την κρυσταλλικότητα του πολυμερικού υμενίου, τη φύση του αναλύτη, το σχήμα και το μέγεθος των μορίων του αναλύτη και την τάση ατμών του αναλύτη, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ευαισθησία των αισθητήρων. Σημαντικός παράγοντας στη βελτίωση της απόκρισης ενός αισθητήρα είναι η μελέτη της συσχέτισης της διαλυτότητας του αναλύτη με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης (126).

Στις περισσότερες περιπτώσεις η ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν τα πολυμερή είναι από 1 έως 1000 KΩ, ενώ η απόκρισή τους είναι γραμμική και εμφανίζουν επαναληψιμότητα. Μπορούν να είναι λειτουργικά και αποδοτικά σε υψηλά ποσοστά υγρασίας και σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτι που καθιστά τις διατάξεις που τα ενσωματώνουν, φορητές και ενεργειακά αποδοτικές. Ωστόσο, η

γήρανση και η ολίσθηση του σήματος εξόδου λόγω οξειδωσης καθώς και η αδυναμία ανίχνευσης ορισμένων αερίων αποτελούν τα σημαντικότερα εμπόδια για τους κατασκευαστές τέτοιου τύπου αισθητήρων.

2.4.3 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης με αγώγιμα νανοσωματίδια

Έχουν παρόμοια δομή και λειτουργία με τους αισθητήρες που περιγράφονται στο εδάφιο 2.4.2 με την διαφορά ότι αντί για τη χρήση ως ευαίσθητου υμενίου κάποιου συνθετικού πολυμερούς, το πολυμερές επικάλυψης είναι μη αγώγιμο. Η αγωγιμότητα των διατάξεων αυτών επιτυγχάνεται με την εναπόθεση ενός στρώματος μεταλλικών νανοσωματιδίων ανάμεσα και πάνω από τα ηλεκτρόδια. Το στρώμα των νανοσωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φύλλο δύο διαστάσεων και διέπεται από τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που περιγράψαμε στο εδάφιο 2.2. Η ανίχνευση του αναλύτη επιτυγχάνεται μέσω της αλλαγής στην αντίσταση της διάταξης, η οποία οφείλεται στη μετατόπιση των αγώγιμων νανοσωματιδίων και στην αλλαγή της ενέργειας των φορέων τους, όταν το πολυμερές διογκώνεται λόγω της αλληλεπίδρασής του με τον αναλύτη. Αντί για την επικάλυψη της διάταξης με κάποιο πολυμερές, μπορεί να γίνει επικάλυψη των νανοσωματιδίων με κάποιο ηλεκτροστατικό περίβλημα ή με κατάλληλα χημικά μόρια, οδηγώντας στο ίδιο αποτέλεσμα, αλλά με διαφορετικές ιδιότητες του ευαίσθητου υμενίου. Τα πιο διαδεδομένα νανοσωματίδια με ηλεκτροστατικό περίβλημα είναι αυτά που παράγονται με την μέθοδο του Turkevich 135 και περιβάλλονται από κιτρικό οξύ.

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αντίστασης με αγώγιμα νανοσωματίδια εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες της νανοκλίμακας όπως αυτές έχουν περιγραφεί στο εδάφιο 2.1, πετυχαίνουν την μείωση των ορίων ανίχνευσης, την σμίκρυνση των διατάξεων, την αύξηση της ευαισθησίας των αισθητήρων κ.α. Η απόκριση των αισθητήρων στους αναλύτες συνδέεται κατά κύριο λόγο με τα φυσικά, χημικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ευαίσθητου υμενίου που τελικά επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία έχει γίνει παρασκευή και χρήση ηλεκτροχημικών αισθητήρων αντίστασης με αγώγιμα νανοσωματίδια. Ως βάση του αισθητήρα χρησιμοποιήθηκε το πυρίτιο. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάστηκαν με την τεχνική της εξάχνωσης μετάλλου μέσω θερμιονικής εκπομπής ηλεκτρονίων και ως υλικό επιλέχθηκε ο χρυσός. Στη συνέχεια έγινε εναπόθεση νανοσωματιδίων πλατίνας διαμέτρου περίπου 5 νανομέτρων στην επιφάνεια των διατάξεων, με την τεχνική της μαγνητικής ιοντοβολής. Ενώ ως ευαίσθητο υμένιο χρησιμοποιήθηκαν διάφορα πολυμερή τα οποία εναποτέθηκαν κατόπιν περιστροφής των διατάξεων γύρω από τον εαυτό τους.

2.5 Ηλεκτρονική μύτη

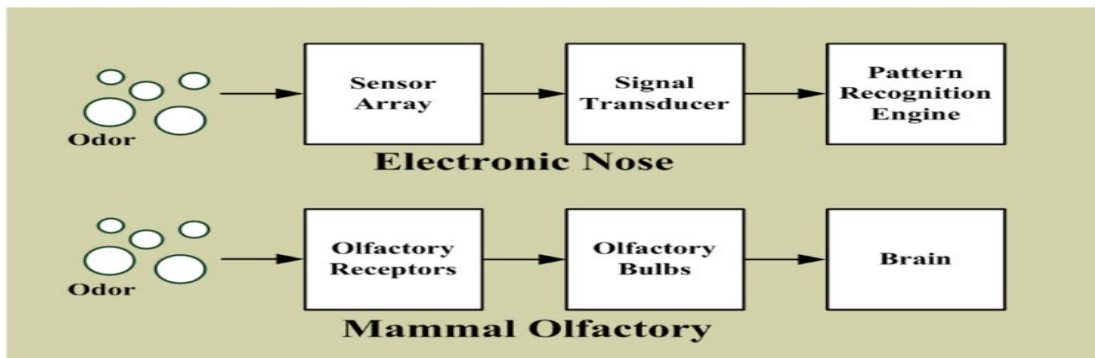
Ένας σημαντικός παράγοντας των χημικών αισθητήρων είναι η επιλεκτικότητά τους, το κατά πόσο δηλαδή μπορούν να είναι ευαίσθητοι στον επιθυμητό αναλύτη και να τον ξεχωρίζουν ανάμεσα σε άλλους. Για την επίτευξη αυτού του στόχου έχουν αναπτυχθεί εξειδικευμένα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ευαίσθητα υμένια και έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν μονάχα με τα μόρια του αναλύτη που είναι κατασκευασμένα να ανιχνεύουν, όταν έρχονται σε επαφή μαζί του. Τα υλικά αυτά ωστόσο είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο και παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το ότι δεν μπορούν να καλύψουν το μεγάλο εύρος και την πληθώρα των επιθυμητών προς ανίχνευση ουσιών. Ένα ακόμα μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η μειωμένη αντιστρεψιμότητα τους, καθώς συνήθως αντιδρούν με τα μόρια του αναλύτη με ισχυρές αντιδράσεις που δύσκολα αντιστρέφονται.

Λύση στο πρόβλημα του συνδυασμού της υψηλής επιλεκτικότητας και αντιστρεψιμότητας φαίνεται να δίνουν οι διατάξεις συστοιχιών αισθητήρων που αποκαλούνται ηλεκτρονικές μύτες. Πλέον η ανάπτυξη της μικροηλεκτρονικής και της πληροφορικής, προσφέρουν εύφορο έδαφος για την ανάπτυξη τέτοιων διατάξεων οι οποίες αποτελούνται από διαφορετικών χημικών ιδιοτήτων, αντιστρέψιμους και ημι-επιλεκτικούς αισθητήρες. Το σήμα εξόδου των οποίων, αναλύεται με κατάλληλες μαθηματικές μεθόδους, όπως τεχνικές αναγνώρισης προτύπων. Έτσι επιτυγχάνεται η αντιμετώπιση του προβλήματος της αντιστρεψιμότητας ενώ ταυτόχρονα βελτιώνεται

η ικανότητα ποιοτικής και ποσοτικής ανίχνευσης πολλών διαφορετικών ουσιών που καταλαμβάνουν όγκο σε ένα περιβάλλον.

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μύτης βασίζεται σε δύο στάδια. Αρχικά στην ύπαρξη μιας συστοιχίας αισθητήρων, καθένας από τους οποίους έχει τα δικά του ιδιαίτερα τεχνικά χαρακτηριστικά, με αποτέλεσμα να αποκρίνεται με ένα μοναδικό τρόπο σε κάθε αναλύτη. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά στα οποία μπορούν να διαφέρουν οι αισθητήρες είναι τόσο το επιλεκτικό στρώμα ανίχνευσης, π.χ. διαφορετικό πολυμερές, όσο και η αρχή λειτουργίας του μεταλλάκτη. Το δεύτερο στάδιο είναι η ύπαρξη μιας βάσης δεδομένων με την οποία συγκρίνονται τα επεξεργασμένα σήματα εξόδου της συστοιχίας και παίρνουμε το τελικό πόρισμα της διάταξης.

Η ηλεκτρονική μύτη αποτελεί μια διάταξη που προσπαθεί να μιμηθεί το οσφρητικό σύστημα των θηλαστικών (σχήμα 2.4). Τα μόρια του αναλύτη εισέρχονται στη διάταξη με την χρήση διαφόρων τεχνικών δειγματοληψίας, διαδραματίζοντας τον ρόλο των ρουθονιών μιας ανθρώπινης μύτης. Στη συνέχεια τα μόρια αντιδρούν αντιστρεπτά με τα ευαίσθητα υμένα των αισθητήρων, προκαλώντας μια μεταβολή στο ηλεκτρικό σήμα του καθενός, προσομοιώνεται με αυτόν τον τρόπο η λειτουργία των πρωτογενών νευρώνων που υπάρχουν σε ένα σύστημα όσφρησης ενός θηλαστικού. Η περαιτέρω επεξεργασία των σημάτων αντιστοιχεί στις διεργασίες των δευτερογενών νευρώνων. Τέλος, μία μαθηματική μέθοδος αναγνώρισης προτύπων κάνει χρήση της διαθέσιμης βάσης δεδομένων, με την βοήθεια της οποίας εξάγει το τελικό αποτέλεσμα της μέτρησης. Κατά αντιστοιχία, ο εγκέφαλος μας επεξεργάζεται τις αποθηκευμένες στη μνήμη πληροφορίες που έχουν προκύψει μέσω των εμπειριών του. Είναι απαραίτητο λοιπόν για μια ηλεκτρονική μύτη να αποκτήσει τη βάση δεδομένων της, κάτι που επιτυγχάνεται με τη βαθμονόμησή της για διάφορους αναλύτες.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας των συστημάτων της όσφρησης των θηλαστικών και της ηλεκτρονικής μύτης [24]

Οι ηλεκτρονικές μύτες φιλοδοξούν να αντικαταστήσουν τις εγκαθιδρυμένες στη βιομηχανία μεθόδους της αέριας και υγρής φασματοσκοπίας. Όπως όλα δείχνουν η φιλοδοξία τους αυτή θα πραγματοποιηθεί αφού πλεονεκτούν έναντι των αναλυτικών μεθόδων στο γεγονός ότι δεν απαιτούν εργαστηριακές εγκαταστάσεις και εξειδικευμένο προσωπικό, εξάγουν άμεσα τα αποτελέσματα και το κόστος θα είναι κατά πολύ μικρότερο. Άλλωστε ήδη ηλεκτρονικές μύτες είναι εμπορικά διαθέσιμες [25].

2.6 Ανάλυση κύριων συνιστωσών

Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis - PCA) αποτελεί μια μαθηματική μέθοδο αναγνώρισης προτύπων μέσω μιας διαδικασίας μείωσης των διαστάσεων ενός προβλήματος, η οποία στηρίζεται στον επαναπροσδιορισμό των συντεταγμένων του προβλήματος αυτού. Οι νέες συντεταγμένες είναι το αποτέλεσμα ενός γραμμικού συνδυασμού νέων συνιστωσών, ανεξάρτητων μεταξύ τους, που δε περιέχει ο ένας δεδομένα του άλλου. Οι μετασχηματισμένοι άξονες προκύπτουν από τις διευθύνσεις των μέγιστων διακυμάνσεων των δεδομένων του αρχικού προβλήματος, με τρόπο ώστε η πρώτη κύρια συνιστώσα να περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό πληροφορίας, η δεύτερη λιγότερο και ούτω καθεξής. Ο αριθμός των κύριων συνιστωσών είναι ίσως με τις διαστάσεις του αρχικού προβλήματος ωστόσο τις περισσότερες φορές πάνω από το 99% της πληροφορίας εμπεριέχεται στις δύο πρώτες συνιστώσες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, αφενός να μπορούμε να

αναπαραστήσουμε το μεγαλύτερο ποσοστό των δεδομένων του αρχικού προβλήματος σε ένα δισδιάστατο επίπεδο και αφετέρου να γίνεται πολύ πιο εύκολη η επεξεργασία των δεδομένων του αρχικού προβλήματος καθώς μπορούμε να εργαστούμε σε ένα διανυσματικό χώρο αρκετά λιγότερων διαστάσεων από τον αρχικό, χάνοντας την ελάχιστη δυνατή πληροφορία.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αναγνώρισης προτύπων είναι ότι το ποσοστό της αρχικής πληροφορίας που χάνεται κατά την εφαρμογή της, είναι συνήθως θόρυβος, καθώς όταν ο λόγος του σήματος προς τον θόρυβο είναι υψηλός, οι συνιστώσες με τις μεγάλες διακυμάνσεις περιέχουν την επιθυμητή πληροφορία, ενώ οι υπόλοιπες αντιστοιχούν θεωρητικά σε θόρυβο.

Απώτερος σκοπός της PCA είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων κάνοντας χρήση όσο το δυνατόν μικρότερου ποσοστού πληροφορίας, χωρίς να αλλοιώνεται το αποτέλεσμα. επομένως όπως είναι λογικό η μέθοδος αυτή γίνεται αποδοτικότερη όσο αυξάνεται ο όγκος των αρχικών δεδομένων. Αποτελεί μία γρήγορη και μαθηματικά απλή τεχνική η οποία ουσιαστικά έχει την δυνατότητα να εντοπίζει ομοιότητες και διαφορές στα εξεταζόμενα αρχικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα που παίρνουμε μετά την εφαρμογή της PCA στα δεδομένα μας, μπορούμε είτε να τα χρησιμοποιήσουμε όπως είναι, είτε να τα χρησιμοποιήσουμε ως μεταβλητές εισόδου σε κάποιο πρόγραμμα μηχανικής μάθησης, με τη βοήθεια του οποίου κατορθώνουμε να τα ταξινομήσουμε σε κλάσεις, όπου στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι και το ζητούμενο.

Με την ανάπτυξη της πληροφορικής και της τεχνητής νοημοσύνης τις τελευταίες δεκαετίες, γίνεται διαρκώς ευκολότερο να εφαρμόσουμε μαθηματικά μοντέλα αναγνώρισης προτύπων και μηχανικής μάθησης σε μεγάλο όγκο δεδομένων, στοχεύοντας στην ταξινόμηση των δεδομένων σε κλάσεις. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την λήψη αποφάσεων σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή χωρίς να απαιτείται η ανθρώπινη παρέμβαση, μέσω μιας σειράς επιλογών από την βάση δεδομένων του, η οποία μπορεί και να έχει τη δυνατότητα να εμπλουτίζεται αυτόματα. Έτσι η χρήση της PCA είναι συχνή τα τελευταία χρόνια σε πλήθος δημοσιεύσεων σε δεδομένα χημικών αισθητήρων, για την ανάλυση της απόκρισης και τον διαχωρισμό μεταξύ

των διαφόρων αερίων, που μπορούν να ανιχνεύουν [26, 27]. Στα πλαίσια αυτής της ερευνητικής εργασίας λοιπόν, όπου στόχος είναι η αυτόματη αναγνώριση προτύπων από την τελική διάταξη, κάναμε χρήση της PCA για την ανάλυση των δεδομένων που πήραμε, από τα διαφορετικά είδη της συστοιχίας των αισθητήρων (ανάλογα το πολυμερικό υλικό με το οποίο είναι επικαλυμμένος ο καθένας) που συμμετείχαν στα πειράματα.

Κεφάλαιο 3

Πολυμερή

3.1 Εισαγωγικά

Τα πολυμερή είναι σύνθεση πολλών μακρομορίων μικρού μοριακού βάρους, που ονομάζονται μονομερή. Η διαδικασία σύνθεσης των μονομερών, ονομάζεται πολυμερισμός και τα μακρομόρια που προκύπτουν έχουν μεγάλο μοριακό βάρος. Για να γίνει ο πολυμερισμός απαιτείται η ύπαρξη ενός ακόρεστου δεσμού στα μόρια των μονομερών. Τα πολυμερή σχηματίζονται από συνδυασμούς δεσμών που κάνει ο άνθρακας με άλλα επτά στοιχεία του περιοδικού πίνακα (H, N, O, F, Si, S, Cl). Λόγω της μεγάλης γκάμας μακρομορίων που μπορούν να προκύψουν με αυτούς τους συνδυασμούς μπορεί να υπάρξει μια τεράστια ποικιλία πλαστικών. Τα μακρομόρια των πολυμερών συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς και οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς που παράγεται, διαφέρουν από αυτές των επιμέρους μονομερών. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τα μονομερή που απαρτίζεται το πολυμερές, από τον βαθμό πολυμερισμού, που εξαρτάται από το πόσες φορές επαναλαμβάνεται μία δομική μονάδα, το μοριακό βάρος και την κατανομή του πολυμερούς.

Όταν στη σύνθεση ενός πολυμερούς πέρνουν μέρος τουλάχιστον δύο διαφορετικά μονομερή, ονομάζεται συμπολυμερές. Τα συμπολυμερή έχουν την δυνατότητα να τροποποιούν τις ιδιότητες του υλικού, κατά την παραγωγή του, ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις. Τα ελαστομερή, που είναι πολυμερή με αυξημένη ελαστικότητα, αντέχουν παραμορφώσεις ως και 400%, ενώ εμφανίζουν αύξηση του μέτρου ελαστικότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να γίνουν εύθραυστα, αυτό συμβαίνει όταν φτάσουν στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , κατά την οποία μεταβαίνουν από την ελαστική κατάσταση στην υαλώδη. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες οι δεσμοί άνθρακα μπορούν να περιστρέφονται και να αντέχουν σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις, όταν όμως οι θερμοκρασίες είναι

χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης οι δεσμοί χάνουν αυτή τους την ιδιότητα με αποτέλεσμα τα πολυμερή να γίνονται εύθραυστα [28].

Σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από αυτή της υαλώδους μετάπτωσης τα πολυμερή εμφανίζονται συνήθως ως εύκαμπτα στερεά, ενώ για να φτάσουν στο σημείο τήξης τους, όπου γίνονται ένα πολύ παχύρευστο υγρό, η θερμοκρασία πρέπει να είναι περίπου εκατό βαθμούς μεγαλύτερη. Εκτός από τη θερμοκρασία, η φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα πολυμερές εξαρτάται πολλές φορές και από την εφαρμοζόμενη σε αυτό τάση. Επίσης η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενός πολυμερούς όταν αυτό εναποτίθεται σε κάποιο υπόστρωμα, επηρεάζεται σημαντικά τόσο από το πάχος του πολυμερούς όσο και από τη φύση του υποστρώματος. Η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος επηρεάζει την T_g των λεπτών υμενίων και κατά συνέπεια την δυναμική ενέργεια των πολυμερικών αλυσίδων με αποτέλεσμα την διόγκωση των πολυμερικών υμενίων [29].

Μια ακόμα ιδιότητα που έχουν τα περισσότερα πολυμερή είναι ότι μπορούν υπό προϋποθέσεις συνθηκών, 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 καθιστά εφικτό ένα πολυμερές να γίνει αγωγίμο εφόσον οι διατάξεις αυτές έχουν κοινό προσανατολισμό, αφού σ αυτή την περίπτωση οι φορείς αγωγιμότητας μπορούν να μετακινούνται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες.

Όταν έχουμε εναπόθεση του πολυμερούς σε κάποιο υπόστρωμα και δημιουργία λεπτών φιλμ του πολυμερούς πάνω σε αυτό, κάνουν την εμφάνισή τους φαινόμενα ρόφησης και διάχυσης με αποτέλεσμα μεταβολές της κινητικότητας των μακρομοριακών αλυσίδων. Επομένως έχουμε διαφορετική απόκριση του πολυμερούς κατά την έκθεσή του σε συγκεκριμένους αναλύτες κάτι εξαιρετικά χρήσιμο για εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες. Το πάχος του υποστρώματος στο οποίο εναποτίθεται το πολυμερές είναι μια σημαντική παράμετρος για την δυναμική των μακρομορίων κυρίως όταν αυτό είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του πολυμερούς καθώς διαταράσσεται μερικώς η αρχική δομή των μοριακών αλυσίδων του

πολυμερούς και η πυκνότητά του λόγω της αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα. Γίνεται σαφές λοιπόν ότι όταν το πολυμερές εναποτίθεται σε κάποιο υπόστρωμα και σχηματίζει λεπτό φιλμ πάνω σε αυτό, μεταβάλλεται η κινητικότητα των πολυμερικών του αλυσίδων και αλλάζουν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ο συντελεστής θερμικής διαστολής αλλά και άλλες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του [30].

Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιλεκτικό στρώμα σε χημικούς αισθητήρες καθώς έχουν την τάση να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν πάνε να εκτίθενται σε κάποιον αναλύτη. Έτσι οι χημικοί αισθητήρες που βασίζονται στη χρήση πολυμερών, παρόλο που συνήθως δε μπορούν να εμφανίσουν αυξημένη επιλεκτικότητα σε έναν μόνο αναλύτη, είναι αναστρέψιμοι και επαναλήψιμοι. Επίσης όταν ένα πολυμερές βρεθεί εκτεθειμένο σε έναν αναλύτη, μεταβάλλεται ο όγκος του, η διηλεκτρική σταθερά του, η αντίστασή του κ.α., μεταβολές που είναι εύκολο να μετρηθούν και να μετατραπούν σε σήμα εξόδου.

Λόγω λοιπόν των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, τα πολυμερή παρουσιάζουν αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον και στον τομέα των υλικών αλλά και στην μικρο και νάνο-ηλεκτρονική [28].

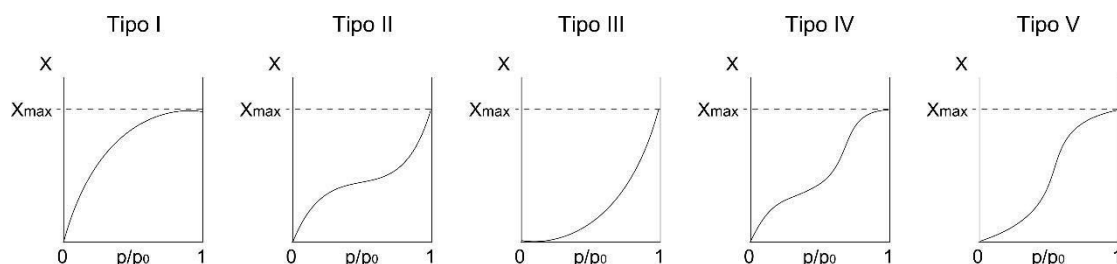
3.2 Ιδιότητες πολυμερών που σχετίζονται με τη χρήση τους σε χημικούς αισθητήρες.

Από όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες που έχουν τα πολυμεροί, δύο είναι αυτές που η σημασία τους είναι καθοριστική για τη δυναμική χρήση τους σε χημικούς αισθητήρες, η ρόφηση και η διάχυση αερίων. Στην ενότητα αυτή αναλύονται οι δύο αυτές ιδιότητες των πολυμερών και επισημαίνονται οι παράγοντες που μπορούν να τις επηρεάσουν.

3.2.1 Ρόφηση αναλύτη από τα πολυμερή

Η ρόφηση των αερίων από τα πολυμερή υπάγεται στη γενικότερη περίπτωση της ρόφησης αερίων από άμορφα στερεά και σύμφωνα με την κατάταξη κατά Brunauer έχει έξι διαφορετικές κατηγορίες [31] με βάση το σχήμα της καμπύλης ρόφησης σε ισορροπία, το οποίο σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ

αερίου και άμορφου στερεού. Οι καμπύλες ρόφησης προκύπτουν διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία και καταγράφοντας την απορροφούμενη ποσότητα αερίου συναρτήσει της μερικής πίεσης του αερίου. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες ρόφησης σύμφωνα με τον Brunauer.



Σχήμα 3.1 : Κατάταξη των ισόθερμων ρόφησης σε ισορροπία [32]

Η ισόθερμη τύπου I παρουσιάζει την αύξηση της απορροφούμενης ποσότητας αερίου με την αύξηση της μερικής του πίεσης, μέχρι του σημείου κορεσμού που αντιστοιχεί σε μία οριακή τιμή. Συνήθως περιγράφει ικανοποιητικά τη ρόφηση σε μικροπορώδη υλικά. Η θεωρία αυτή χρησιμοποιεί ως παραδοχή ότι όλες οι θέσεις ρόφησης στην επιφάνεια του πολυμερούς είναι ισοδύναμες και ότι η ρόφηση περιορίζεται σε μικρό βάθος διείσδυσης και μας παρέχει ικανοποιητική εικόνα για μικρές συγκεντρώσεις αερίων. Η ποσότητα του αερίου που απορροφάται συναρτήσει της μερικής πίεσης δίνεται από τη σχέση:

$$q = q^* \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (3.1)$$

Όπου q είναι η συγκέντρωση του αερίου που απορροφάται από την επιφάνεια του στερεού, q^* είναι η συγκέντρωση του αερίου σε κατάσταση κορεσμού, K είναι η σταθερά Langmuir και p είναι η μερική πίεση του αερίου.

Οι ισόθερμες τύπου II και III λαμβάνουν υπόψη τη ρόφηση σε πολλαπλά στρώματα και περιγράφουν τη δέσμευση των μορίων από μακροπορώδη υλικά με ισχυρές και ασθενείς αλληλεπιδράσεις (ανάμεσα στο απορροφούμενο μόριο και το πολυμερές). Η ισόθερμη τύπου II παρουσιάζει ένα σιγμοειδές σχήμα, ενώ η τύπου III εμφανίζει μια πιο σταδιακή αύξηση της απορρόφησης καθώς αυξάνει ο λόγος p/p_0 . Οι δυο

παραπάνω ισόθερμες μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση Brunauer–Emmett–Teller (BET) [33]:

$$w = w_m \frac{c \left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right) \cdot \left(1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)\right) + c \left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.2)$$

Όπου w είναι η λόγος της μάζας του αερίου που απορροφάται από μοναδιαία μάζα υλικού προς την αντίστοιχη ξηρή, p είναι η μερική πίεση του αερίου, p_0 είναι η πίεση κορεσμένων ατμών σε θερμοκρασία T , w_m είναι η ποσότητα του αερίου που απορροφάται στο πρώτο στρώμα και c είναι μια σταθερά που συνδέεται με τη συνολική ελεύθερη ενέργεια απορρόφησης.

Οι ισόθερμες τύπου IV και V περιγράφουν μονοστρωματική και πολυστρωματική απορρόφηση, αντίστοιχα, που συνοδεύεται από διαδικασίες τριχοειδούς συμπύκνωσης.

3.2.2 Διάχυση αναλύτη στά πολυμερή

Το φαινόμενο της διάχυσης λαμβάνει χώρα εντός του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της ρόφησης του αναλύτη. Κάθε μόριο του αναλύτη που εισέρχεται στο πολυμερές ακολουθεί στο εσωτερικό του μία τυχαία και ακαθόριστη πορεία από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης, μέχρι τελικά να εγκλωβιστεί ανάμεσα σε δύο πολυμερικές αλυσίδες. Το μόριο μπορεί να συνεχίσει κάποια στιγμή την πορεία του αν οι πολυμερικές αλυσίδες μετακινηθούν λόγω θερμικών κινήσεων. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η διάχυση του αναλύτη στο πολυμερές εξαρτάται την συγκέντρωση και τη φύση του αναλύτη, τη θερμοκρασία και από την φύση του πολυμερούς (πυκνότητα, ευκαμψία, κ.α.) και προσδιορίζεται ποσοτικά από τον συντελεστή διάχυσης. Επίσης κατά τη διάχυση του αερίου στο πολυμερές αυτό διογκώνεται.

Το φαινόμενο της διάχυσης υπακούει στο δεύτερο νόμο του Fick, όπου ο συντελεστής διάχυσης είναι χρονοεξαρτώμενος:

$$D(t) \propto -D_0 \cdot (A \cdot e^{-at} + B \cdot e^{-bt}) \quad (3.3)$$

Οι συντελεστές A,B,a και b εξαρτώνται από τις εκάστοτε ιδιότητες του πολυμερούς αλλά και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και την φύση της απορροφούμενης ουσίας. Η παραπάνω εξίσωση σε διαφορική μορφή γίνεται:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης έχει την μορφή:

$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_1^{\infty} \left\{ \frac{\sin^2(\frac{n\pi}{2})}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot \frac{RT}{N} \cdot f(t)\right] \right\} \quad (3.5)$$

Όπου f(t) μία συνάρτηση της μορφής :

$$f(t) = G \cdot e^{-t} \quad (3.6)$$

με G σταθερά. Η συνάρτηση αυτή μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση να τείνει σε μία σταθερή τιμή καθώς το πολυμερές αδυνατεί να απορροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα του αναλύτη και εισέρχεται στον κορεσμό.

3.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση και τη διάχυση του αναλύτη στα πολυμερή

Καθώς ο αναλύτης εισέρχεται στο πολυμερές αλληλεπιδρά με αυτό. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση αυτή, καθορίζουν με ποιο τρόπο θα γίνει η ρόφηση και η διάχυση του αναλύτη αλλά και πόσο επιλεκτικό είναι το πολυμερές στον συγκεκριμένο αναλύτη. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι:

- **Η θερμοκρασία**, ο συντελεστής διάχυσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η διάχυση σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d / R_T) \quad (3.7)$$

Όπου E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης η οποία εξαρτάται από το μοριακό βάρος του αναλύτη με τρόπο ανάλογο με αυτό. Επίσης η ενέργεια

ενεργοποίησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς καθώς κοντά σε αυτή συμβαίνει μια αλλαγή βήματος της E_d η οποία είναι μεγαλύτερη για μεγαλύτερα διαχεόμενα μόρια και για δεδομένο πολυμερές. Σημειώνεται επίσης ότι για μεγαλύτερη E_d έχουμε μείωση της τιμής του συντελεστή διάχυσης [34].

- **Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς**, όπως η πυκνότητα, η φύση των δομικών μονάδων του, ο ελεύθερος όγκος, η πυκνότητα σταυροδεσμών που μειώνει το συντελεστή διάχυσης, η παρουσία κρυσταλλικών περιοχών που επιβραδύνουν τη διάχυση καθώς δρουν σαν εμπόδια στη μεταφορά των μορίων και η παρουσία πολικών αντικαταστατών στην πολυμερική αλυσίδα που επιβραδύνει τη διάχυση πολικών μορίων. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει καθοριστικό ρόλο στη διάχυση του αναλύτη διότι καθορίζει τον όγκο του πολυμερούς και σχετίζεται με την ύπαρξη σημείων διακοπής στις πολυμερικές αλυσίδες στα οποία τα διαχεόμενα μόρια μπορούν να εναποτεθούν. Η ελάττωση του μοριακού βάρους συνεπάγεται αύξηση των σημείων διακοπής. Ενώ τέλος, ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, καθώς όταν τα πολυμερή βρίσκονται στην ελαστική φάση κατά τη διάχυση, παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα, γεγονός που αυξάνει το συντελεστή διάχυσης.
- **Η Φύση του αναλύτη**, κυρίως το μέγεθος και το σχήμα των μορίων του, ενώ επηρεάζουν περισσότερο τη διάχυση όταν το πολυμερές βρίσκεται σε ελαστική φάση. Τα μεγάλα μόρια αντιμετωπίζουν μεγαλύτερη δυσκολία να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του πολυμερούς καθώς όσο μεγαλύτερα είναι τα μόρια τόσο μεγαλύτερα διάκενα χρειάζεται να υπάρχουν ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Επίσης τα μεγάλα μόρια του αναλύτη απαιτούν και υψηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης για να εισχωρήσουν στο πολυμερές. Το σχήμα των μορίων του αναλύτη έχει μεγαλύτερη επίδραση στο συντελεστή διάχυσης για μεγάλα μόρια αερίων και έχει διαπιστωθεί ότι τα επιμήκη μόρια

παρουσιάζουν μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης σε σχέση με εκείνους των σφαιρικών μορίων που κατέχουν παρόμοιο μοριακό όγκο.

- **Η παρουσία εγκλεισμάτων**, η οποία δυσκολεύει την κίνηση των μορίων του αναλύτη μέσα στο πολυμερές και έτσι μειώνεται ο συντελεστής διάχυσης σε σύγκριση με το καθαρό υλικό. Με την παρουσία εγκλεισμάτων επιμηκύνεται τη διαδρομή των μορίων του αναλύτη στο πολυμερές καθώς καταλαμβάνουν μέρος του ελεύθερου όγκου του πολυμερούς και λειτουργούν ως εμπόδια της κίνησης των μορίων. Το ποσοστό μείωσης της διάχυσης στα συνθετικά πολυμερή, δηλαδή όταν έχει ενσωματωθεί σε αυτά κάποιο έγκλεισμα, εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εγκλείσματος, το σχήμα και το μέγεθος του, τη διασπορά, την κατευθυντικότητα του, από τη διαβροχή και τη συμβατότητα ανάμεσα στο πολυμερές και το έγκλεισμα. Πολλές φορές ενσωματώνοντας το κατάλληλο έγκλεισμα σε ένα πολυμερές, αποφεύγουμε τη διείσδυση ανεπιθύμητων ουσιών σε αυτό και έτσι το πολυμερές μπορεί να γίνει πιο επιλεκτικό προς τον αναλύτη που επιθυμούμε.

Με βάση τα παραπάνω και ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται, τα πολυμερή που παράγονται για χημικούς αισθητήρες αερίων επιλέγεται να έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ώστε να παρουσιάζουν την απαιτούμενη ευαισθησία και επιλεκτικότητα με τον επιθυμητό αναλύτη. Για την εναπόθεση του πολυμερούς σε κάποιο υπόστρωμα είναι προηγουμένως αναγκαία η ανάμειξή του με κάποιον διαλύτη. Η επιλογή του διαλύτη γίνεται με βάση τη διαλυτότητα του με τρόπο ώστε η τιμή της να είναι όσο γίνεται πιο κοντά στη τιμή της διαλυτότητας του πολυμερούς. Έχει παρατηρηθεί ότι για λεπτά υμένα πολυμερών πάχους κάτω από 150 nm, ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται με τη μείωση του πάχους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το υπόστρωμα, η οποία για λεπτά υμένα πολυμερών δε μπορεί να αμεληθεί [35].

Κεφάλαιο 4

Φυτοφάρμακα

4.1 Εισαγωγικά

Φυτοφάρμακα λέγονται μια σειρά από χημικές ουσίες που φτιάχνονται για την αποτελεσματική καταπολέμηση των εχθρών των φυτών. Η χρήση τους σκοτώνει τους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς που απειλούν τις καλλιέργειες. Τα φυτοφάρμακα, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, έκαναν την εμφάνισή τους όταν οι ανάγκες για σίτιση στις πόλεις αυξήθηκαν με την αύξηση του πληθυσμού σε αυτές. Η χρήση τους βρήκε ιδανικό πεδίο εφαρμογής, εκτός των άλλων και στα θερμοκήπια τα οποία προστατεύουν τις καλλιέργειες από τα καιρικά φαινόμενα και ταυτόχρονα δημιουργούν τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη των φυτών. Με τη χρήση φυτοφαρμάκων έγινε εφικτή η καταπολέμηση των επιδημιών και αυξήθηκε η παραγωγή των καλλιεργειών, ώστε αυτές να μπορούν να καλύπτουν τις αυξημένες ανάγκες του πληθυσμού. Ωστόσο τα φυτοφάρμακα είναι δυνατά δηλητήρια, προϊόντα υψηλής τεχνολογίας και η εκτεταμένη και σε πολλές περιπτώσεις ασυνείδητη χρήση τους έχει επιφέρει πολλές αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον, στην πανίδα, την χλωρίδα και την ανθρώπινη υγεία όπως αυτό αποδεικνύεται από πληθώρα επιστημονικών δημοσιεύσεων. Μέσα από τέτοιες δημοσιεύσεις γίνεται σαφές ότι θα πρέπει να υπάρχει μεγαλύτερος και καλύτερος έλεγχος στη χρήση τόσο στο στάδιο της παραγωγής των τροφίμων όσο και στο στάδιο της κατανάλωσης.

Μέχρι σήμερα για την ανίχνευση των υπολειμμάτων από τα φυτοφάρμακα στο περιβάλλον και στα τρόφιμα χρησιμοποιούνται κυρίως αναλυτικές μέθοδοι όπως η αέρια χρωματογραφία (GC), η υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (HPLC) [36], η φασματοφωτομετρία [37] και άλλες. Αν και οι μέθοδοι αυτοί παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία και μπορούν να είναι πολύ επιλεκτικές ως προς την ανιχνευόμενη ουσία, η ανίχνευση γίνεται με διαδικασία δειγματοληψίας και έτσι απαιτεί άψογα

εκπαιδευμένο και εξειδικευμένο προσωπικό, εργαστηριακές εγκαταστάσεις, μηχανήματα μεγάλης αξίας και συνήθως πολλές μέρες αναμονής μέχρι την έκβαση των τελικών αποτελεσμάτων. Τα πιο σημαντικά όμως μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τέτοιες μέθοδοι είναι το υψηλό κόστος κι η αδυναμία ανίχνευσης των φυτοφαρμάκων επί τόπου στο πεδίο εφαρμογής τους.

Έτσι τα τελευταία χρόνια πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στην ανίχνευση των φυτοφαρμάκων με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται νέες τεχνολογίες ανίχνευσης που βασίζονται σε αισθητήρες αερίων και αισθητήρες βιολογικών υλικών. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τέτοιοι αισθητήρες σε σχέση με την προϋπάρχουσα τεχνολογία είναι το χαμηλό κόστος παραγωγής, η απευθείας ανάλυση των δεδομένων και οι μικρές τους διαστάσεις. Τα δύο τελευταία πλεονεκτήματα είναι κομβικής σημασίας καθώς καθιστούν τους αισθητήρες αυτούς φορητούς, κάτι που δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης των φυτοφαρμάκων στο πεδίο εφαρμογής τους. Το συνηθέστερο πρόβλημα που παρουσιάζουν τέτοιοι αισθητήρες είναι η επιλεκτικότητα τους, το οποίο φαίνεται να ξεπερνιέται μέσω κατάλληλου συνδυασμού της υπάρχουσας τεχνολογίας της μικροηλεκτρονικής με την ανάπτυξη νέων υλικών και μεθόδων που αναπτύσσονται ραγδαία τα τελευταία χρόνια. Μια τέτοια μέθοδος είναι ο συνδυασμός των αποκρίσεων διαφορετικών αισθητήρων οι οποίες στη συνέχεια με τη βοήθεια μαθηματικών μοντέλων επιτυγχάνουν την αναγνώριση προτύπων. Αυτού του είδους οι συστοιχίες αποκαλούνται ως ηλεκτρονικές μύτες και αναλύθηκαν εκτενέστερα στο εδάφιο 2.5. Ελπιδοφόρα είναι επίσης τα μηνύματα από επιστημονικές δημοσιεύσεις των τελευταίων ετών, καθώς πληθαίνουν οι αναφορές για οπτικούς, βιολογικούς και χημικούς αισθητήρες οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύουν φυτοφάρμακα.

4.2 Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να ταξινομηθούν είτε ανάλογα με τον εχθρό που καταπολεμούν οπότε χωρίζονται κυρίως σε:

- **Ζιζανιοκτόνα**, τα οποία καταπολεμούν τα παράσιτα φυτά που αναπτύσσονται στις καλλιέργειες.
-

- **Εντομοκτόνα**, τα οποία σκοτώνουν τα έντομα που τρέφονται από τα φύλλα ή τους καρπούς των φυτών.
- **Παρασιτοκτόνα ή Μυκητοκτόνα**, τα οποία καταπολεμούν κυρίως τους μύκητες που τρέφονται εις βάρος των φυτών.

Είτε με τη δραστική ουσία που περιέχεται σε αυτά, με βάση την οποία χωρίζονται σε αυτά που περιέχουν:

- **Οργανοχλωριούχες ενώσεις**, προκύπτουν από βιολογικά μόρια στα οποία έχει προστεθεί με χημικό τρόπο χλώριο. Δρουν προκαλώντας σημαντικές βλάβες στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Το μεγάλο τους μειονέκτημα είναι η μεγάλη χρονική διάρκεια της υπολειμματικής τους δράσης και ως εκ τούτου έχει απαγορευτεί η χρήση τους σε μεγάλο βαθμό.
- **Οργανοφωσφορικές ενώσεις**, προκύπτουν από βιολογικά μόρια στα οποία έχει προστεθεί με χημικό τρόπο φώσφορος. Προκαλούν και αυτά βλάβες στο νευρικό σύστημα των εντόμων, κυρίως των μυζητικών. Παρότι είναι πολύ πιο τοξικά από τα χλωροπαράγωγα, έχουν μικρή υπολειμματική δράση με αποτέλεσμα να αποτελούν σήμερα την πλέον διαδεδομένη κατηγορία εντομοκτόνων.
- **Καρβαμικά παράγωγα**, προκύπτουν από παράγωγα του καρβαμικού οξέος. Είναι σχετικά πρόσφατη κατηγορία εντομοκτόνων και θεωρείτε ότι καταπολεμούν τα έντομα με παρόμοιο τρόπο με τις οργανοφωσφορικές ενώσεις αν και η δράση τους είναι ηπιότερη. Τα πλεονεκτήματά τους είναι το μεγάλο φάσμα εντόμων που καταπολεμούν και η πολύ χαμηλή παραμένουσα δράση στο περιβάλλον και στους ζωικούς ιστούς.
- **Φορμαμίδνες**, αναπτύχθηκε πρόσφατα για την καταπολέμηση εντόμων που έχουν αναπτύξει ανθεκτικότητα στα οργανοφωσφορικά και στα καρβαμικά εντομοκτόνα.
- **Δινιτροφαινόλες**, παράγονται από το βασικό μόριο της δινιτροφαινόλης. Αν και καταπολεμούν τόσο τα έντομα όσο και τους μύκητες, η δράση τους διαπιστώθηκε ότι είναι μακροχρόνια οπότε και αποσύρθηκαν εξ ολοκλήρου.

- **Πυριδίνες**, χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρόδρομες ενώσεις για ζιζανιοκτόνα και για την παραγωγή της πυριθειόνης που είναι μυκητοκτόνος ουσία. Με τη χλωρίωσή της χρησιμοποιείται και ως οργανοχλωριούχο εντομοκτόνο.

4.3 Το φυτοφάρμακο Chlorpyrifos

Το Chlorpyrifos (O-3,5,6-trichloropyridin-2-yl phosphorothioate, εμπορική ονομασία Chloract) ανήκει στην κατηγορία των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων. Πρωτοκυκλοφόρησε το 1965 και από τότε χρησιμοποιείται ευρέως σε καλλιέργειες για τον περιορισμό των παρασιτικών φυτών και των εντόμων αλλά και σε αστικές παρασιτικές εφαρμογές [38]. Η χημική του σύσταση και οι φυσικές του ιδιότητες συνοψίζονται στον πίνακα 4.1 [39].

Ιδιότητες:	
Χημικός τύπος:	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Μοριακή μάζα:	350.57 g·mol ⁻¹
Πυκνότητα:	1.398 g/cm ³ (43.5 °C)
Σημείο βρασμού:	160 °C
Σημείο τήξης:	43 °C
Διαλυτότητα σε νερό:	2 mg/L

Πίνακας 4.1: φυσικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου Chlorpyrifos

Το 30% από τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως ανήκουν στην κατηγορία των οργανοφωσφορικών [40] ενώ συγκεκριμένα το Chlorpyrifos είναι ένα από τα πιο δημοφιλή φυτοφάρμακα στις Ηνωμένες πολιτείες της Αμερικής [41]. Η εκτεταμένη και μακροχρόνια χρήση, αυτού του τόσο διαδεδομένου φαρμάκου, έχει οδηγήσει στη συσσώρευση υπολειμμάτων του, στο υπέδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα [42], με αποτέλεσμα να είναι δεύτερο σε συχνότητα εμφάνισης σε τρόφιμα και πόσιμο νερό στις Ηνωμένες πολιτείες της Αμερικής [43]. Η παραμένουσα λοιπόν δράση που φαίνεται να έχει το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο είναι πολύ πιθανό να

βλάπτει τόσο το περιβάλλον όσο και την υγεία των έμβιων οργανισμών όπως ο άνθρωπος. Μεγάλη ανησυχία σε συνδυασμό με τα προηγούμενα στοιχεία προκαλούν αναφορές που το συνδέουν με την ανάπτυξη νευρολογικής δυσλειτουργίας και αυτοάνοσων διαταραχών [44], με την καταστροφή των χρωμοσωμάτων αλλά και με την εμφάνιση καρκίνου του προστάτη [45].

Οι αρνητικές συνέπειες του Chlorpyrifos καθιστούν επιτακτική την ανάγκη ανίχνευσης του στο πεδίο εφαρμογής του αλλά και στα τρόφιμα και τα ποτά πριν αυτά καταναλωθούν. Για το σκοπό αυτό είναι σημαντικό να αναπτυχθούν αξιόπιστες, ευαίσθητες, χαμηλού κόστους αισθητήριες διατάξεις ανίχνευσης του συγκεκριμένου αλλά και άλλων παρόμοιων βλαβερών φυτοφαρμάκων. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι διατάξεις χημικών αισθητήρων τις οποίες κατασκευάσαμε και μελετήσαμε για την ανίχνευση του φυτοφαρμάκου Chlorpyrifos.

4.4 Το φυτοφάρμακο Bupirimate

Το Bupirimate (5-butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethylsulphamate, εμπορική ονομασία Nimrod) είναι ένα δραστικό μυκητοκτόνο που χρησιμοποιείται σε συστατικό σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Πρωτοκυκλοφόρησε το 1945 και ανήκει στη χημική οικογένεια των πυριμιδινών. Η χημική του σύσταση και οι φυσικές του ιδιότητες συνοψίζονται στον πίνακα 4.2 [46].

Ιδιότητες:	
Χημικός τύπος:	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$
Μοριακή μάζα:	316.42 g·mol ⁻¹
Πυκνότητα:	1.189 g/cm ³
Σημείο βρασμού:	232°C
Σημείο τήξης:	44.5-49.3°C
Διαλυτότητα σε νερό:	13.06 mg/L

Πίνακας 4.2: φυσικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου Bupirimate

Μαζί με το Dimethirimol και το Ethirimol, το Bupirimate ανακαλύφθηκε στα πλαίσια ενός ερευνητικού προγράμματος που σκοπό είχε να ανακαλύψει μυκητοκτόνα που θα μπορούσαν να διεισδύσουν και να μετακινηθούν μέσα σε φυτά και ως εκ τούτου θα μπορούσαν να θεραπεύσουν καθιερωμένες λοιμώξεις. Ο βασικός στόχος για τα τρία μυκητοκτόνα που ανακαλύφθηκαν τελικά είναι το ωίδιο, αλλά κάθε ένωση διαφέρει ως προς την επίδρασή της σε μεμονωμένα είδη ωιδίου. Συγκεκριμένα, το bupirimate είναι αποτελεσματικό σε ωίδιο μήλου που προκαλείται από τον μύκητα *Podosphaera leucotricha*, στο οποίο δεν ήταν τα προηγούμενα υλικά [47].

Σήμερα το Bupirimate χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του ωιδίου των μήλων, των αχλαδιών, των λίθινων φρούτων, των αγγουριών, των τριαντάφυλλων και άλλων καλλωπιστικών, χρησιμοποιείται επίσης σε φράουλες, φραγκοστάφυλα, σμέουρα, λυκίσκο, τεύτλα και άλλες καλλιέργειες. Απορροφάται από τα φύλλα και έχει διελασματική δράση. Δρά κυρίως αναστέλλοντας την παραγωγή σπορίων. Αν και το Bupirimate δεν είναι εντομοκτόνο και έχει χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά και τις μέλισσες, χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα που περιέχουν επίσης εντομοκτόνα, οπότε είναι σημαντική η δυνατότητα ανίχνευσής του. Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται οι αισθητήριες διατάξεις που υλοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής μελέτης και καθιστούν δυνατή την ανίχνευση τόσο του *Chlorpyrifos* όσο και του Bupirimate αλλά και τη διάκριση μεταξύ τους.

B Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5

Ανίχνευση του Chlorpyrifos

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής αισθητήρων βασισμένων στον συνδυασμό νανοσωματιδίων και τεσσάρων πολυμερικών υμενίων (PHEMA, PIBMA, PBMA και PEMA) για την ανίχνευση του εμπορικού φυτοφαρμάκου/εντομοκτόνου Chloract 48 EC. Το Chloract εμπεριέχει σαν δραστική του ουσία το chlorpyrifos. Οι πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτού του κεφαλαίου καθώς και τα αποτελέσματά τους, έχουν δημοσιοποιηθεί [48].

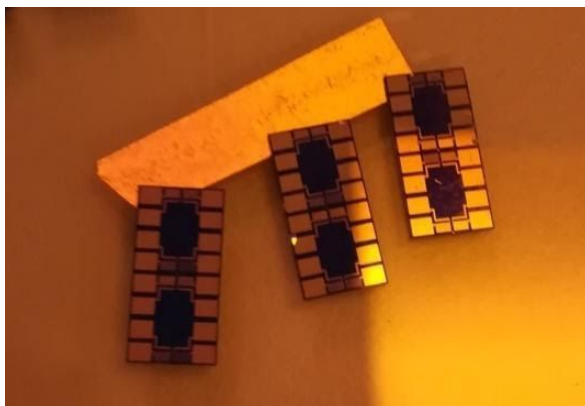
5.1 Πειραματικές διαδικασίες

Για την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν απαραίτητο να προηγηθούν κάποιες διεργασίες οι οποίες και περιγράφονται αναλυτικά σε αυτή τη παράγραφο.

5.1.1 Διεργασίες κατασκευής ηλεκτροχημικών αισθητήρων

Για την ανίχνευση των φυτοφαρμάκων στην παρούσα ερευνητική εργασία, προχωρήσαμε στην κατασκευή αισθητήρων νανοσωματιδίων (ΝΣ) με επικάλυψη 4 διαφορετικών πολυμερικών υμενίων (PHEMA, PEMA, PIBMA, PBMA) πάχους ~500 nm (Εικόνα 5.1). Οι λόγοι επιλογής των παραπάνω πολυμερών έχουν ήδη περιγραφεί σε σχετική επιστημονική δημοσίευση [49] και σχετίζονται με την υδροφιλικότητα του κάθε πολυμερούς. Για την διαφοροποίηση ανάμεσα στους 4

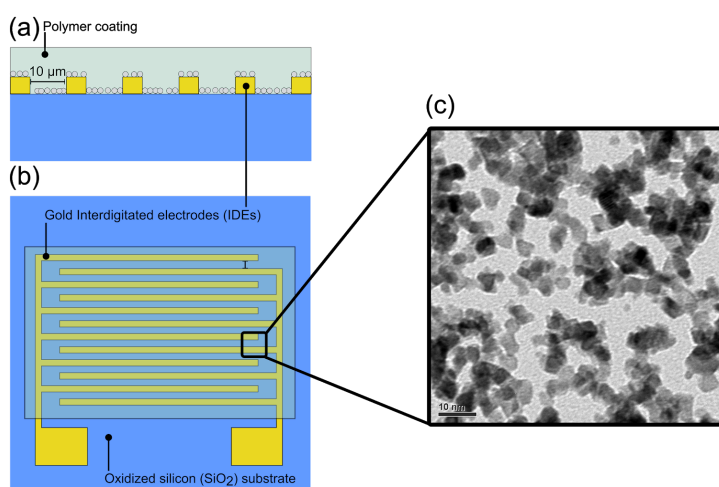
διαφορετικούς αισθητήρες της διάταξης, υδρόφιλα (PHEMA) καθώς και λιγότερο υδρόφιλα πολυμερή (PEMA, PIBMA, PBMA) επιλέχθηκαν σαν υλικά επικάλυψης. Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η επαναβεβαίωση της ανίχνευσης σκευασμάτων με chlorpyrifos από το σύνολο των τεσσάρων πολυμερών που προαναφέρθηκαν.



Εικόνα 5.1 : Αισθητήρες νανοσωματιδίων με επικαλύψεις διαφορετικών πολυμερικών υμενίων

Οι αισθητήρες οργανώνονται/ομαδοποιούνται σε ψηφίδες (chip) τεσσάρων αισθητήρων διαφορετικών διάκενων ηλεκτροδίων (30, 10, 5 και 2 μm , Εικόνα 5.2). Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες δημοσιεύσεις [50] το διάκενο των ηλεκτροδίων επηρεάζει την απόκριση των αισθητήρων, με αισθητήρες μικρότερου διάκενου να εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία. Κατασκευαστικοί λόγοι συνήθως απαγορεύουν την αξιόπιστη λειτουργία διατάξεων με διάκενο 2 μm κάτι το οποίο προκρίνει την χρήση αισθητήρων μεγαλύτερου διάκενου. Η εμπειρία έχει δείξει πως αισθητήρες διάκενου 5 και 10 μm χαρακτηρίζονται από παρεμφερή ευαισθησία, ενώ υπερτερούν των αισθητήρων με διάκενο 30 μm . Κατασκευαστικά οι αισθητήρες είναι αντίστοιχοι με αυτούς που έχουν δημοσιευθεί στην [50] πλην του στρώματος του πολυμερούς. Η κατασκευή των αισθητήρων ολοκληρώνεται αφού η επιφάνεια των αισθητήρων τροποποιείται μέσω της επικάλυψής της με ένα εκ των τεσσάρων διαφορετικών πολυμερών. Τα διαλύματα των πολυμερών παρασκευάστηκαν με διάλυση 10 mg πολυμερούς σε 90 mg διαλύτη (PGMEA) για τα PBMA, PIBMA,

PEMA και 1.5 mg πολυμερούς σε 98.5 mg διαλύτη (PGMEA) 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 1000 rpm για PHEMA, 4500 rpm για το PBMA, 3000 rpm για PIBMA και 6000 rpm για το PEMA. Οι παράμετροι της διαδικασίας επικάλυψης με περιστροφή, έχουν ρυθμιστεί έτσι ώστε να ληφθεί στρώμα πολυμερούς πάχους 500 nm. Κάθε μία από τις μεμονωμένες διατάξεις που παρουσιάζονται στις ενότητες τόσο σε αυτό το κεφάλαιο όσο και στα επόμενα αποτελείται από 4 αισθητήρες τεσσάρων διαφορετικών διάκενων ηλεκτροδίων με μία ενιαία πολυμερική επικάλυψη. Λόγω του ότι, όλοι οι αισθητήρες της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάζονται με την μέθοδο που περιγράψαμε, δε θα γίνει εκ νέου αναφορά στα επόμενα κεφάλαια στον τρόπο κατασκευής των αισθητήρων που χρησιμοποιούνται σε αυτά.



Εικόνα 5.2 : Σχήμα αισθητήρα και εικόνα μικροσκοπίας (α) διατομή της συσκευής ανίχνευσης (β) Προβολή του αισθητήρα (γ) Εικόνα μικροσκοπίας

5.1.2 Σύνθεση διαλυμάτων Chloract.

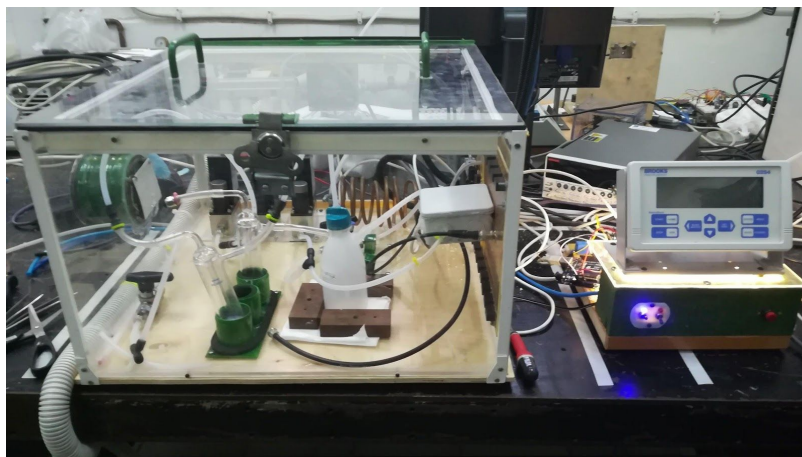
Για την σύνθεση του διαλύματος chloract ο κατασκευαστής προτείνει την χρήση 100-250 κ.ε.κ. Chloract ανα στρέμμα, καθώς και την χρήση 65 λίτρων διαλύματος Chloract/νερού ανά στρέμμα. Για το διάλυμα το οποίο παρασκευάστηκε στην

παρούσα ερευνητική εργασία ακολουθήθηκε μια μέση προσέγγιση: χρήση 175 κ.εκ. Chloract σε 65 L διαλύματος Chloract/νερού.

Η ποσότητα του διαλύματος Chloract/νερού η οποία προετοιμάστηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού των Χημικών αισθητήρων ήταν 30 ml. Σύμφωνα με την παραπάνω αναλογία, 0,081 κ.εκ. Chloract διαλύθηκαν σε συνολική ποσότητα διαλύματος 30 ml. Από το διάλυμα αυτό μπορεί να εκτιμηθεί και η συγκέντρωση της δραστικής θεωρώντας ότι σύμφωνα με σχετικά έγγραφα [51] το chlorpyrifos αποτελεί το 44.4 % του φυτοφαρμάκου Chloract.

5.1.3 Μεθοδολογία εκτέλεσης πειραμάτων χαρακτηρισμού

Τα πειράματα χαρακτηρισμού ηλεκτροχημικών αισθητήρων εκτελέστηκαν στην διάταξη χαρακτηρισμού που έχει κατασκευαστεί στον Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. (Εικόνα 5.3). Στην διάταξη χρησιμοποιούνται ελεγκτές ροής αερίου της εταιρείας Brooks για τον καθορισμό της συγκέντρωσης υγρασίας και φυτοφαρμάκου όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω, καθώς και συσκευή μέτρησης της αντίστασης των αισθητήρων (Keithley 2400). Ο έλεγχος των παραπάνω γίνεται μέσω υπολογιστή με χρήση του προγράμματος LabVIEW.

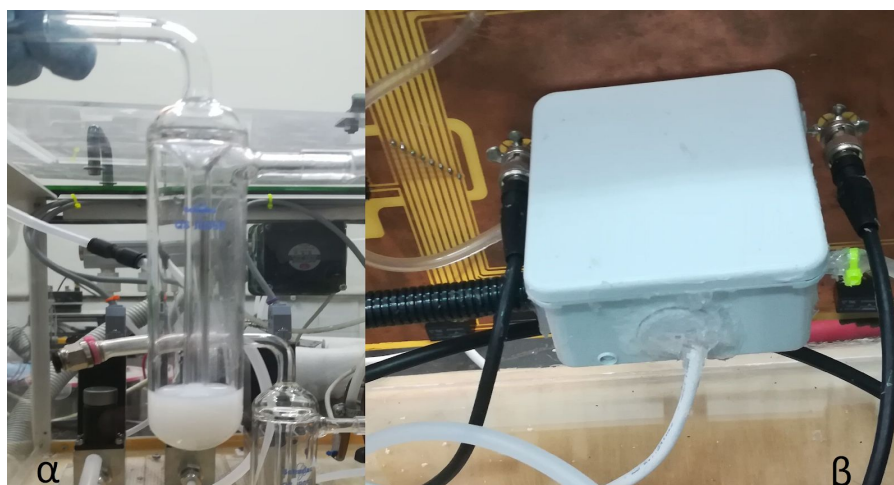


Εικόνα 5.3 :Διάταξη χαρακτηρισμού Χημικών Αισθητήρων Ε.Μ.Π.

Αισθητήρες νανοδοματιδίων (ΝΣ) των 4 διαφορετικών πολυμερικών υμενίων πάχους ~500 nm, μετρήθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Υγρασίας και Φυτοφαρμάκου στους 25 °C. Η απόκριση των αισθητήρων στους ατμούς της υγρασίας και του

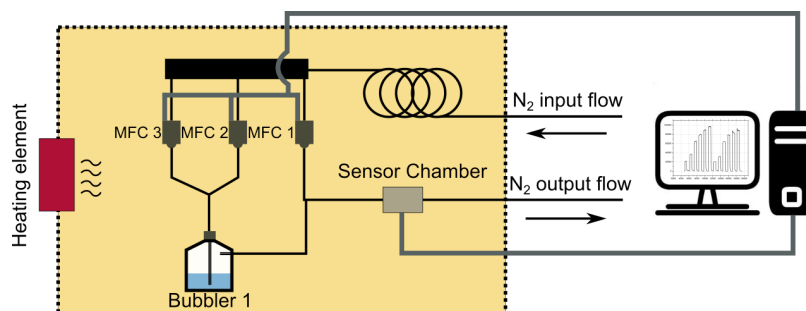
φυτοφαρμάκου καταγράφεται σαν ποσοστιαία αλλαγή στην αντίστασή τους: $\Delta R/R_0\%$, ή $DR/R\%$ όπως απεικονίζεται στις γραφικές παραστάσεις που ακολουθούν στο παρόν κεφάλαιο.

Οι ατμοί της υγρασίας και του φυτοφαρμάκου παράγονται από νερό (DI water) και από υγρό διάλυμα Chloract/νερού αντίστοιχα, τα οποία εισάγονται σε γυάλινους Bubbler (Εικόνα 5.4α) εντός των οποίων επιβάλλεται ροή αδρανούς αερίου N_2 , μετρούμενο σε sccm (flow rate: cubic centimeters per minute), και με δυνατότητα μέγιστης ροής N_2 της τάξης των 1300 sccm. Πριν την εισαγωγή των ατμών της υγρασίας ή του φυτοφαρμάκου στον θάλαμο μέτρησης αισθητήρων, οι ατμοί ενώνονται με την κεντρική, αδιάλειπτη και σταθερή παροχή N_2 1000 sccm (diluting gas flow), η οποία γίνεται μέσω του Ελεγκτή ροής Μάζας MFC 1. Η ακριβής ρύθμιση της ροής του αερίου (μέσω MFCs) αλλά και της θερμοκρασίας του θαλάμου (± 0.5 °C) είναι ικανή να προσδιορίσει την συγκέντρωση των ατμών που οδηγούνται (μέσω της ροής N_2) στον θάλαμο μέτρησης των αισθητήρων (Εικόνα 5.4β), στην περίπτωση που τα συστατικά των υγρών διαλυμάτων είναι γνωστά.



Εικόνα 5.4: (α) Bubbler εισαγωγής διαλυμάτων προς μέτρηση. Στην φωτογραφία απεικονίζεται διάλυμα Chloract/νερού (β) Θάλαμος μέτρησης χημικών αισθητήρων.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, μιας και ήταν αδύνατο να ταυτοποιηθούν τα επιμέρους συστατικά του εμπορικού φυτοφαρμάκου Chloract, τα πειράματα συνίστανται στην αντιπαράθεση της απόκρισης των αισθητήρων ανάμεσα σε γνωστές συγκεντρώσεις Υγρασίας (που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ροές N_2) και διαλύματος Chloract/νερού (για ίδιες τιμές ροών N_2). Αξίζει να επισημανθεί ξανά η μικρή ποσότητα Chloract η οποία διαλύθηκε στα 30 ml διαλύματος Chloract/νερού (0.081 κ.ε.κ. chloract, ή το 0.27% του συνολικού διαλύματος), καθώς και το ότι η συγκεκριμένη μεθοδολογία χαρακτηρισμού είναι πολύ πιο κοντά σε μία πραγματική εφαρμογή πεδίου (σύγκριση της απόκρισης αισθητήρων ανάμεσα σε διαλύματα Chloract και υγρασίας). Σύμφωνα με την [51] το Chloract 48 EC αποτελείται κατά 44.4% από chlorpyrifos ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του σκευάσματος είναι άγνωστα. Συνεπώς το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων έχει την ακόλουθη σύνθεση: 0.12% chlorpyrifos, 0.15% άγνωστες ουσίες και 99.73% H_2O .



Εικόνα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης χαρακτηρισμού Χημικών Αισθητήρων. Το διάλυμα του φυτοφαρμάκου chloract ή του νερού, τοποθετείται εντός του Bubbler 1.

Πιο αναλυτικά η ακολουθία των βημάτων πειραματικού χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων έχει ως εξής:

- A. Εήρανση των αισθητήρων με σταθερή ροή αζώτου 1000 sccm μέσω του MFC 1 για χρονικό διάστημα 20 min

- B. Παροχή επιλεγμένης ροής αζώτου (Πίνακας 5.1) από τους MFC 2 & MFC 3 διαμέσου του bubbler για χρονικό διάστημα 10 min
- C. Ξήρανση των αισθητήρων με σταθερή ροή αζώτου 1000 sccm μέσω του MFC 1 για χρονικό διάστημα 10 min.

Τα βήματα (B) και (Γ) επαναλαμβάνονται για όλο το επιθυμητό εύρος συγκεντρώσεων υγρασίας/φυτοφαρμάκου. Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο δεν αφορούν διαδοχικές, αντιπαραθετικές μετρήσεις φυτοφαρμάκου & υγρασίας για ίδιες τιμές ροών N₂ αλλά αντίθετα, για όλους τους αισθητήρες μετρήθηκε πρώτα η απόκριση τους σε έναν εκ των δύο αναλυτών (DI H₂O, Chloract solution) και στην συνέχεια στον εναπομείναντα αναλύτη.

5.1.4 Αντιστοίχιση τιμών ροής N₂ μέσω Bubbler, με σχετική υγρασία (R.H.) και με συγκέντρωση Υγρασίας (ppm).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1) φαίνονται οι τιμές της ροής N₂ διαμέσου του bubbler 1, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την μεταφορά των ατμών των αναλυτών που εξετάστηκαν στα πειράματα χαρακτηρισμού (διαλύματα φυτοφαρμάκου Chloract και υγρασία) στον θάλαμο μέτρησης των αισθητήρων. Στην περίπτωση της υγρασίας κάθε τιμή ροής αντιστοιχίζεται σε μια τιμή σχετικής υγρασίας (R.H.) ή συγκέντρωσης η οποία δίνεται σε ppm.

Αξίζει να σημειωθεί ξανά ότι το διάλυμα του φυτοφαρμάκου αποτελείται από νερό (99.73%), chlorpyrifos (0.12%) και άγνωστες ουσίες (0.15%). Η ύπαρξη των άγνωστων ουσιών (με άγνωστη τάση ατμών) στο διάλυμα καθιστά αδύνατη τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης του chlorpyrifos στην αέρια φάση.

Τιμή ροής N ₂ (sccm)	R.H. (%)	Συγκέντρωση Υγρασίας R.H. (ppm)
110	10	3000
241.4	20	6270
636.4	40	12540

937.2	50	15600
1143.2	55	17200
1300	58.3	18225

Πίνακας 5.1: Αντιστοίχιση τιμών ροής N₂ με σχετική υγρασία (R.H.) και με συγκέντρωση Υγρασίας (ppm)

Τα παραπάνω ισχύουν για 25 °C & 1000 sccm αδιάλειπτη και σταθερή παροχή N₂. Η σχέση η οποία συνδέει την συγκέντρωση σε ppm με την ροή διαμέσου των MFC (Flow rate) δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Τιμή ροής} = \frac{F_D}{B} \quad (5.1)$$

$$B = \frac{y'}{[(1-y')^{106}] - 1} \quad (5.2)$$

Όπου F_D η αδιάλειπτη και σταθερή παροχή N₂, y' = Πίεση κορεσμού/ατμοσφαιρική πίεση, y' = ppm/106.

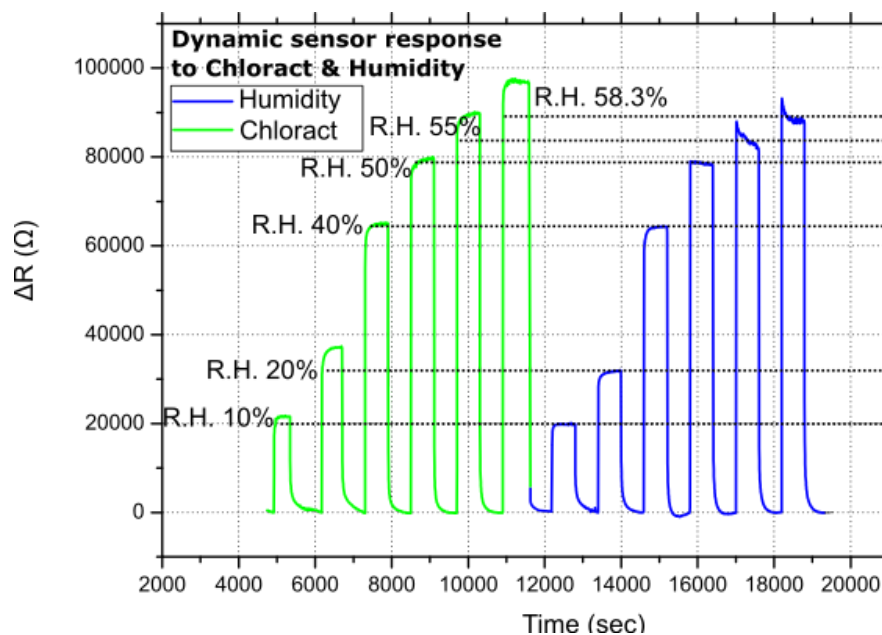
5.2 Πειράματα χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων

5.2.1 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PEMA (poly ethyl methacrylate)

5.2.1.1 Δυναμική απόκριση αισθητήρα 471.6 kΩ και 10 μm σε υγρασία και Chloract, για όλο το εύρος συγκεντρώσεων.

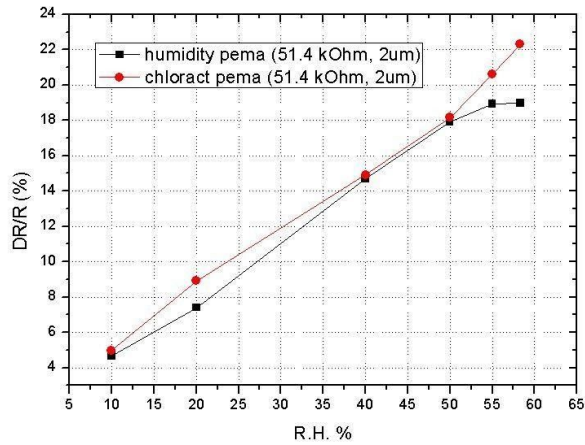
Δυναμική απόκριση αισθητήρα σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων υγρασίας (10-58.3% R.H.) και στις αντίστοιχες ροές φυτοφαρμάκου Chloract. Στην εικόνα 5.6 διακρίνονται τα ενδιάμεσα στάδια ξήρανσης του αισθητήρα με N₂ και η αντίστοιχη επαναφορά της αντίστασής του στην αρχική της τιμή (εδώ η αντίσταση εμφανίζεται κανονικοποιημένη ως προς το μηδέν). Ας σημειωθεί πως τόσο για το πολυμερές

PEMA όσο και για τα υπόλοιπα πολυμερή, η απόκριση των αισθητήρων είναι ανάλογη της δημοσίευσης [49] τόσο ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της δυναμικής απόκρισης των αισθητήρων όσο και ως προς την αυξημένη απόκριση του αισθητήρα, συγκριτικά με την υγρασία, κατά την έκθεσή του σε διαλύματα chlorpyrifos.

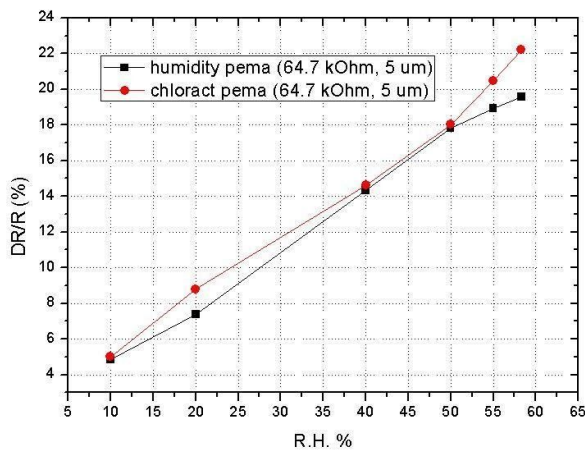


Εικόνα 5.6: Μεταβατική απόκριση αισθητήρα (ΔR) για αισθητήρα με επικάλυψη PEMA και για ολόκληρο το εύρος των μετρούμενων συγκεντρώσεων 10–58,3% του R.H. Τα αποτελέσματα είναι τυπικά της απόκρισης και των τεσσάρων πολυμερών επικαλύψεων, συγκεκριμένα των PEMA, PHEMA, PIBMA και PBMA.

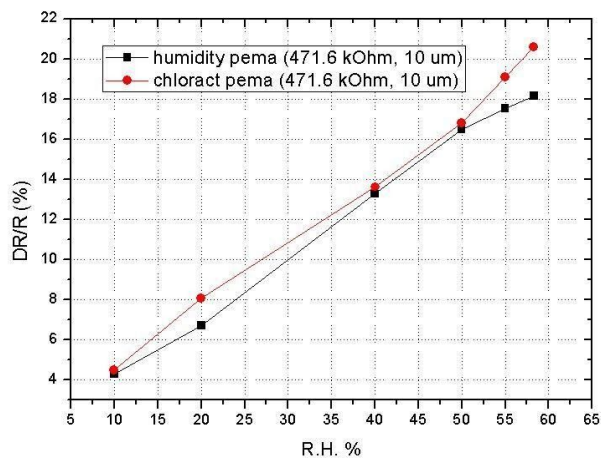
5.2.1.2 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PEMA



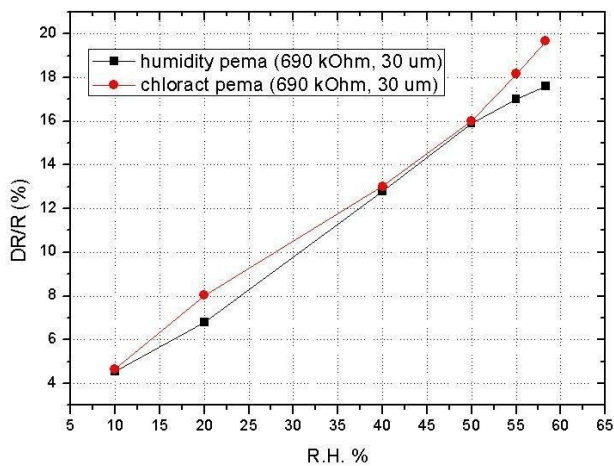
Εικόνα 5.7: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 2μm



Εικόνα 5.8: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 5μm



Εικόνα 5.9: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 10μm



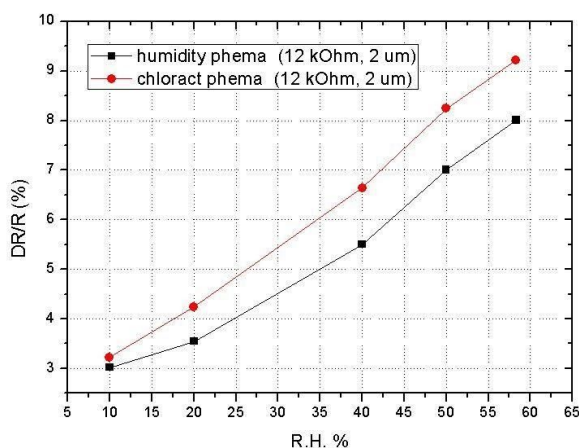
Εικόνα 5.10: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 30μm

Από τις παραπάνω μετρήσεις για τους αισθητήρες με επικάλυψη πολυμερούς PEMA φαίνεται ότι οι αισθητήρες διάκενου 2 μm και 5 μm έχουν σχεδόν ταυτόσημη απόκριση κατά την έκθεσή τους στο φυτοφάρμακο, υπερτερώντας ελαφρώς του αισθητήρα των 10 μm. Αξίζει να σημειωθεί πως η επί τις εκατό διαφορά μεταξύ της

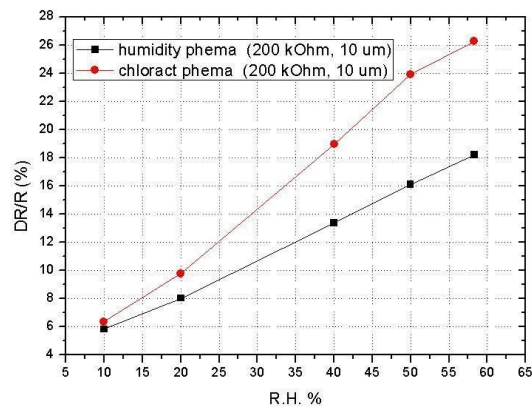
απόκρισης των αισθητήρων των 2 και 5 μm κυμαίνεται από 0.8% έως και 2% για όλο το μετρούμενο εύρος τιμών R.H.. Ενδεικτικά αναφέρεται επίσης ότι για όλο το μετρούμενο εύρος τιμών R.H., η επί τις εκατό διαφορά στην απόκριση ανάμεσα στον αισθητήρα των 10 μm και των 2 μm κυμαίνεται στο 8%. Η απόκριση των αισθητήρων των 5 και 2 μm είναι σχεδόν ταυτόσημη. Προκρίνεται παρόλα αυτά η χρήση των αισθητήρων των 5 μm ή των 10 μm μια και έχουν παρεμφερή απόκριση και εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση κατά την κατασκευή τους (yield). Οι αισθητήρες εμφανίζουν γραμμική απόκριση στην υγρασία με ένδειξη κορεσμού για τιμή R.H. μεγαλύτερης του 50%. Φαινόμενα κορεσμού δεν παρατηρούνται κατά την απόκριση των αισθητήρων σε φυτοφάρμακο. Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με την απόκριση του PEMA στην δημοσίευση [49] (Μετρήσεις για θερμοκρασία 20 °C) το PEMA εμφανίζει αυξημένη απόκριση, π.χ. αυξημένη απόκριση κατά περίπου 35% για R.H. 40% στον αισθητήρα των 10 μm.

5.2.2 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PHEMA (Poly 2-hydroxyethyl methacrylate)

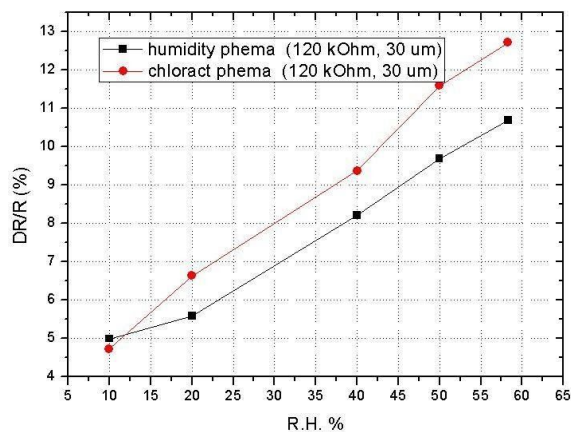
Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για 3 αισθητήρες ΝΣ με επικάλυψη PHEMA:



Εικόνα 5.11: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PHEMA διακένου 2μm



Εικόνα 5.12: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PHEMA διακένου 10μm



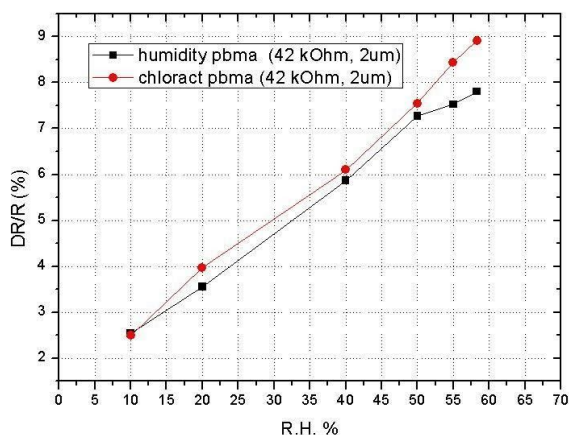
Εικόνα 5.13: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PHEMA διακένου 30μm

Από τις παραπάνω μετρήσεις για τους αισθητήρες με επικάλυψη του πολυμερούς PHEMA, φαίνεται ότι ο αισθητήρας διάκενου 10 μm υπερτερεί κατά πολύ των υπόλοιπων. Κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση του αισθητήρα με διάκενο 5 μm. Οι αισθητήρες εμφανίζουν σχετικά γραμμική απόκριση στην υγρασία (φαινόμενα κορεσμού στο PHEMA παρατηρούνται συνήθως για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 20000 ppm) και κατά την έκθεσή τους

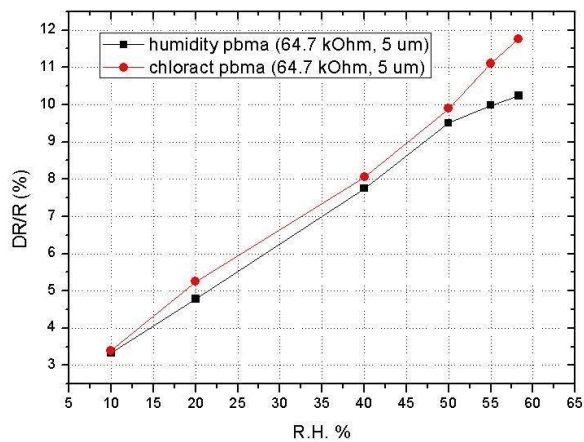
στο φυτοφάρμακο. Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με την απόκριση του PHEMA στην δημοσίευση [49] (Μετρήσεις για θερμοκρασία 20 °C) το PHEMA εμφανίζει μειωμένη απόκριση στο chlorpyrifos, π.χ. μειωμένη απόκριση κατά περίπου 18 % για R.H. 40% στον αισθητήρα των 10 μm . Αυτό μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στην μειωμένη αντίσταση της διάταξης των 10 μm (200 k Ω) ή σε κατασκευαστικές αστοχίες.

5.2.3 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PBMA (Poly butyl methacrylate)

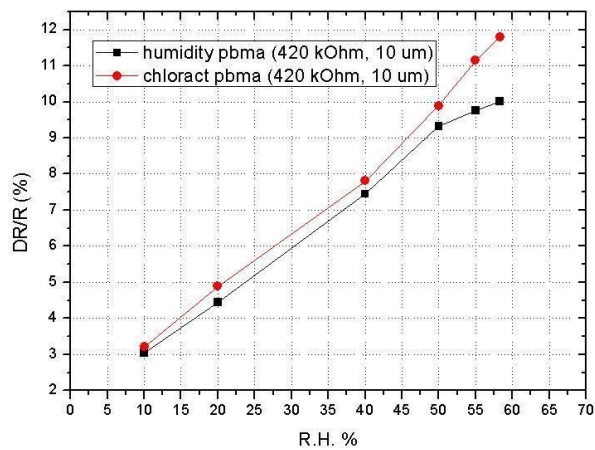
Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PBMA:



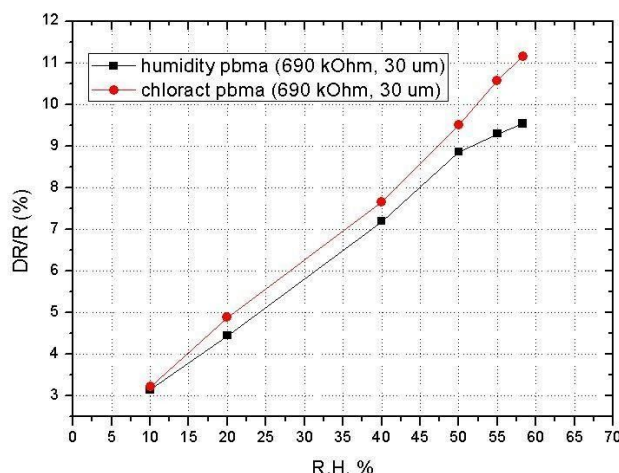
Εικόνα 5.14: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 2 μm



Εικόνα 5.15: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 5μm



Εικόνα 5.16: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 10μm

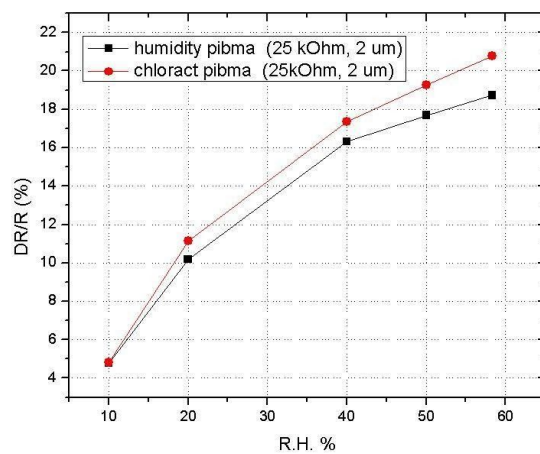


Εικόνα 5.17: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 30μm

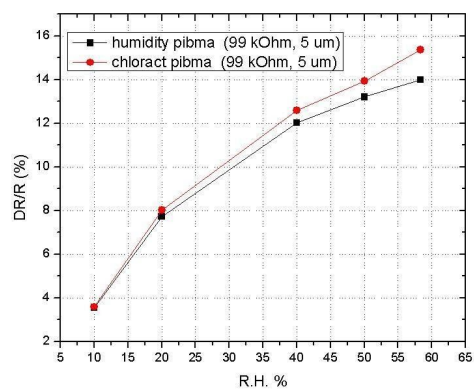
Από τις παραπάνω μετρήσεις για τους αισθητήρες με επικάλυψη πολυμερούς PBMA φαίνεται ότι οι αισθητήρες διάκενου 10 και 5 μm υπερτερούν των υπολοίπων σε ευαισθησία. Στο εύρος R.H. 10%-50% ο αισθητήρας των 10 μm υπερτερεί ελαφρώς σε απόκριση (απόκριση αυξημένη κατά 3%-7%) ενώ για τιμές R.H. της τάξης του 55% & 58.3% η εικόνα αντιστρέφεται με τον αισθητήρα των 5 μm να υπερτερεί (απόκριση αυξημένη κατά 1%-5%). Η απόκριση των αισθητήρων των 5 και 10 μm είναι σχεδόν ταυτόσημη προκρίνοντας την χρήση οποιουδήποτε εκ των 2. Οι αισθητήρες εμφανίζουν γραμμική απόκριση στην υγρασία με ένδειξη κορεσμού για τιμή R.H. μεγαλύτερης του 50%. Φαινόμενα κορεσμού δεν παρατηρούνται κατά την απόκριση των αισθητήρων σε φυτοφάρμακο. Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με την απόκριση του PBMA στην δημοσίευση [49] (Οι μετρήσεις είχαν γίνει στους 20 °C) το PBMA εμφανίζει μειωμένη απόκριση, π.χ. μειωμένη απόκριση κατά περίπου 47% για R.H. 40% στον αισθητήρα των 10 μm.

5.2.4 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PIBMA (poly isobutyl methacrylate)

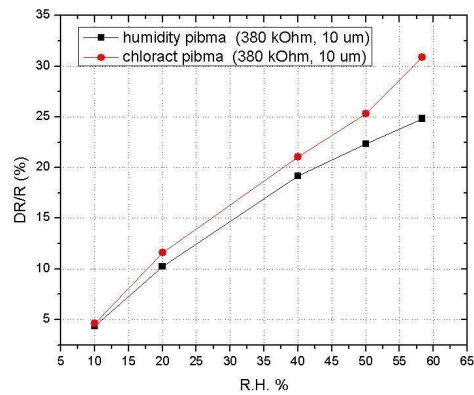
Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PIBMA:



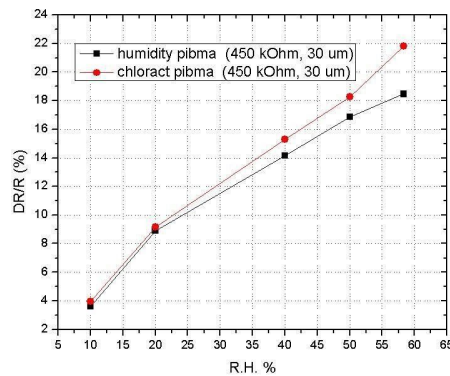
Εικόνα 5.18: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 2μm



Εικόνα 5.19: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm



Εικόνα 5.20: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 10µm



Εικόνα 5.21: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 30µm

Από τις παραπάνω μετρήσεις για τους αισθητήρες με επικάλυψη πολυμερούς PIBMA φαίνεται ότι ο αισθητήρας διάκενου 10 µm υπερτερεί κατά πολύ των υπόλοιπων. Οι αισθητήρες των 10 µm & 30 µm εμφανίζουν σχετικά γραμμική συμπεριφορά σε υγρασία και φυτοφάρμακο, ενώ οι αισθητήρες των 2 και των 5 µm οδηγούνται σε κορεσμό για υψηλότερες συγκεντρώσεις. Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με την απόκριση του PIBMA στην δημοσίευση [49] (Μετρήσεις για θερμοκρασία 20 °C)

το PIBMA εμφανίζει αυξημένη απόκριση, π.χ. αυξημένη απόκριση κατά περίπου 2.8 φορές για R.H. 40% στον αισθητήρα των 10 μm .

5.3 Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων

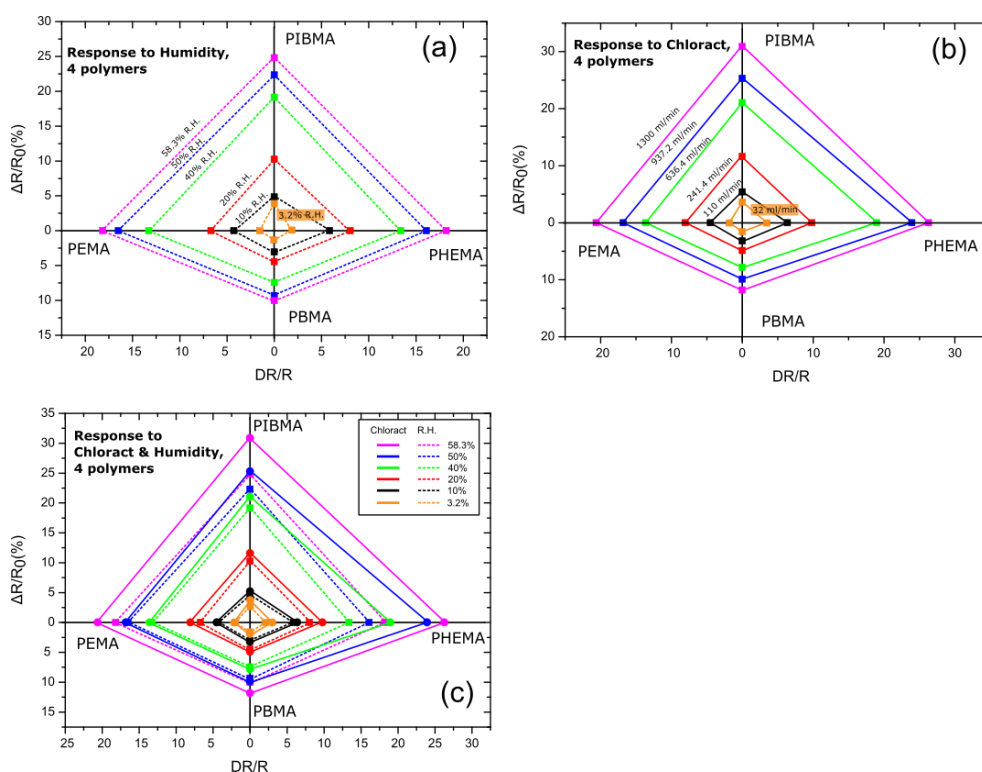
Παρακάτω συνοψίζονται και συσχετίζονται μεταξύ τους τα αποτελέσματα για τους 4 αισθητήρες με την καλύτερη απόδοση στις μετρήσεις Υγρασίας/Chloract. Σημειώνεται ότι για λόγους συνέπειας επιλέχθηκαν αισθητήρες διάκενου 10 μm ακόμα και στις περιπτώσεις όπου αισθητήρες των 2 ή των 5 μm υπερτερούσαν ελαφρώς σε ευαισθησία (πολυμερές PEMA και εν μέρει και για το πολυμερές PBMA):

1. PHEMA: $R_0=200 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm
2. PIBMA: $R_0=380 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm
3. PBMA: $R_0=420 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm
4. PEMA: $R_0=471.6 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm

Στην εικόνα **5.22** διακρίνεται το μοναδικό «αποτύπωμα» το οποίο παράγεται από τον συνδυασμό των τεσσάρων πολυμερών κατά την μέτρηση συγκεντρώσεων υγρασίας και διαλύματος Chloract, για τις ίδιες τιμές ροής αζώτου. Στην εικόνα **5.22(α)** απεικονίζεται ταυτόχρονα η απόκριση των αισθητήρων με τις 4 διαφορετικές πολυμερικές επιστρώσεις σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Υγρασίας. Στην εικόνα **5.22(β)** απεικονίζεται ταυτόχρονα η απόκριση των αισθητήρων με τις 4 διαφορετικές πολυμερικές επιστρώσεις σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Chloract. Οι τιμές 10%-58.3% για την συγκέντρωση του Chloract, αντιστοιχούν στις τιμές ροής αζώτου για τις αντίστοιχες τιμές Υγρασίας. Από τις μετρήσεις που διεξήχθησαν στην περίοδο των πειραμάτων, προκύπτει ότι το πολυμερές PBMA εμφανίζει την καλύτερη απόκριση σε ατμούς υγρασίας και φυτοφαρμάκου, ακολουθούμενο από τα PHEMA, PEMA & PIBMA.

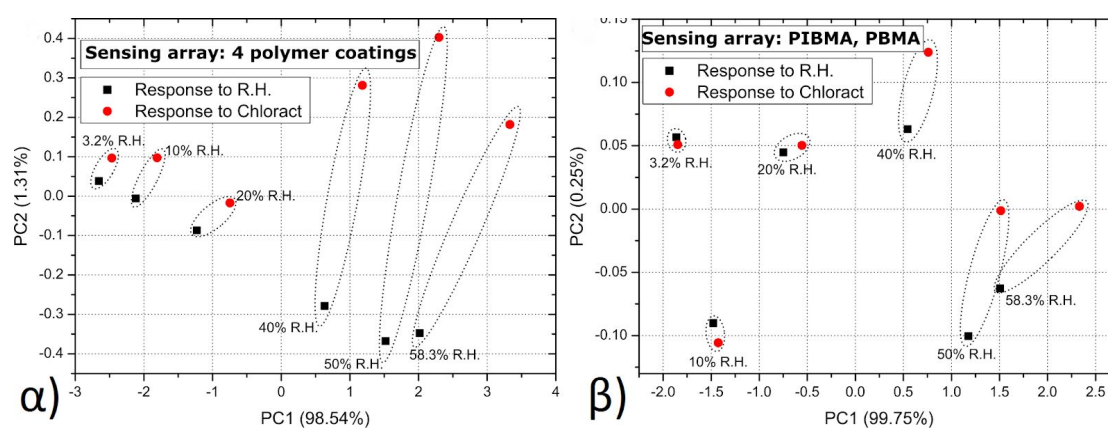
Η εικόνα **5.22(γ)** απεικονίζει τις εικόνες 5.22(α) και 5.22(β) στο ίδιο γράφημα για την καλύτερη κατανόηση της παραγωγής μοναδικού αποτυπώματος από το σύνολο των αισθητήρων, σε κάθε συνδυασμό συγκέντρωσης Υγρασίας και Chloract. Κάθε

χρώμα/συγκέντρωση εμφανίζεται 2 φορές, για την απεικόνιση ίδιων «συγκεντρώσεων» Υγρασίας (O) και Chloract (\square). Από την εικόνα 5.22(γ) είναι προφανές πως ο συνδυασμός 4 διαφορετικών πολυμερικών επιστρώσεων οδηγεί στην παραγωγή μοναδικού «αποτυπώματος» σε όλο το εύρος των μετρούμενων τιμών τόσο για την υγρασία όσο και για το Chloract. Τα επιμέρους «αποτυπώματα» απόκρισης για κάθε διαφορετική τιμή συγκέντρωσης υγρασίας και Chloract διακρίνονται μεταξύ τους, οδηγώντας συνεπώς και σε διάκριση ανάμεσα στην υγρασία και στο φυτοφάρμακο, με ταυτόχρονο προσδιορισμό της συγκέντρωσης τους.



Εικόνα 5.22: Διακριτικά σχέδια δακτυλικών αποτυπωμάτων μετά την απόκριση των αισθητήρων και με τις τέσσερις διαφορετικές πολυμερείς επικαλύψεις προς (α) Σχετική υγρασία (RH) από 3,2% έως 58,3% (β) Διάλυμα Chloract, για ροές αερίου φορέα N_2 από 32 έως 1300 ml / min και (c) συνδυασμένη απόκριση και στους δύο αναλύτες.

Η επιτυχής ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίηση των δύο αναλυτών (υγρασία & Chloract) επιβεβαιώνεται μέσω στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων, μέσω της μεθόδου PCA. Στην εικόνα 5.23α είναι φανερό ότι υπάρχει διαφοροποίηση ανάμεσα στο Chloract και την υγρασία στο μετασχηματισμένο δισδιάστατο επίπεδο που παίρνουμε χρησιμοποιώντας τις δύο πρώτες συνιστώσες της PCA. Αξίζει να σημειωθεί ακόμα, ότι καθοριστικό ρόλο στην διαφοροποίηση των δύο αναλυτών με τη μέθοδο PCA έχει ο αισθητήρας με επικάλυψη PHEMA, καθώς χωρίς τη χρήση των δεδομένων αυτού του αισθητήρα η διαφοροποίηση μειώνεται αισθητά (εικόνα 5.23β).



Εικόνα 5.23: PCA για τα υπάρχοντα πειραματικά σύνολα δεδομένων, χρησιμοποιώντας αισθητήρες με επίστρωση (α)PIBMA-PHEMA-PBMA-PEMA και (β)PIBMA-PBMA

Η επεξεργασία των δεδομένων με PCA έγινε στην Python με χρήση ανοικτού κώδικα μηχανικής μάθησης που εισαγάγαμε από τη βιβλιοθήκη Scikit-learn. [52] Περισσότερες πληροφορίες για τον κώδικα που χρησιμοποιήσαμε και τον τρόπο εφαρμογής του, υπάρχουν στο παράρτημα Α.

Τέλος έγιναν πειράματα για τον προσδιορισμό των κατώτατων ορίων ανίχνευσης (LoD): Το κατώτατο όριο ανίχνευσης που μετρήθηκε για την υγρασία είναι 1000 ppm. Το όριο αυτό ανιχνεύθηκε ως η ελάχιστη μεταβολή υγρασίας για την οποία ο αισθητήρας δείχνει καθαρά μετρήσιμη μεταβολή της αντίστασής του. Εφαρμόζοντας

τον νόμο του Raoult και με την παραδοχή πως οι άγνωστες ουσίες που περιέχονται στο Chloract 48 EC έχουν τάση ατμών ανάλογη με αυτή των βοηθητικών ουσιών της [49], προκύπτει πως το κατώτατο όριο ανίχνευσης για το chlorpyrifos είναι περίπου 70 ppb. Σημειώνουμε ότι το όριο αυτό είναι σαφώς μικρότερο από αυτό που απαιτείται (1000 ppm) για την ανίχνευση του chlorpyrifos στο διάλυμα του φυτοφάρμακου chloract όπως χρησιμοποιείται στο πεδίο.

Κεφάλαιο 6

Ανίχνευση του Bupirimate

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής αισθητήρων βασισμένων στον συνδυασμό νανοσωματιδίων και τεσσάρων πολυμερικών υμενίων (PHEMA, PIBMA, PBMA και PEMA) για την ανίχνευση του εμπορικού φυτοφαρμάκου/εντομοκτόνου Nimrod. Το Nimrod εμπεριέχει σαν δραστική του ουσία το bupirimate.

6.1 Πειραματικές διαδικασίες

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, σε αυτή την παράγραφο περιγράφονται οι διαδικασίες που ήταν απαραίτητο να προηγηθούν της εκτέλεσης των πειραμάτων.

6.1.1 Σύνθεση διαλυμάτων Nimrod

Για την σύνθεση του διαλύματος Nimrod ο κατασκευαστής προτείνει την χρήση 250 κ.ε.κ. Chloract ανά 100 λίτρα ψεκαστικού υγρού, καθώς και την χρήση 75 λίτρων ψεκαστικού υγρού ανά στρέμμα.

Η ποσότητα του διαλύματος Nimrod/νερού η οποία προετοιμάστηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων χαρακτηρισμού των ηλεκτροχημικών αισθητήρων ήταν 50 ml. Σύμφωνα με την παραπάνω αναλογία, 0,125 κ.ε.κ. Nimrod διαλύθηκαν σε συνολική ποσότητα διαλύματος 50 ml. Από το διάλυμα αυτό μπορεί να εκτιμηθεί και η συγκέντρωση της δραστικής θεωρώντας ότι σύμφωνα με σχετικά έγγραφα [53], το bupirimate αποτελεί περίπου το 27,5 % του φυτοφαρμάκου Nimrod.

6.1.2 Μεθοδολογία εκτέλεσης πειραμάτων χαρακτηρισμού

Η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων κατά τον χαρακτηρισμό τους στο εμπορικό φυτοφάρμακο Chloract, συνίστατο στην δημιουργία ενός ξηρού περιβάλλοντος σχεδόν μηδενικής υγρασίας (μέσω της σταθερής παροχής ροής N₂ 1000 sccm από τον MFC 1), ώστε να εξαναγκαστούν τα πολυμερικά υμένια των αισθητήρων να αποβάλλουν πλήρως την υγρασία καθώς και οποιοδήποτε άλλο αέριο

είχαν απορροφήσει. Αυτό αποτελούσε και την αρχική συνθήκη για τις μέτρησεις αυτού του κεφαλαίου, αφού κάθε τιμή συγκέντρωσης ατμών διαλύματος φυτοφαρμάκου ή υγρασίας υπερτίθετο σε αυτό το περιβάλλον μηδενικής υγρασίας.

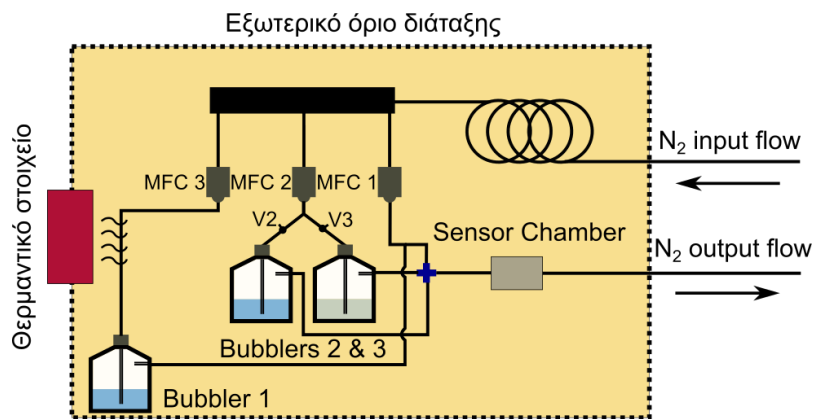
Εντατικά πειράματα χαρακτηρισμού (περισσότερες από 4 ξεχωριστές μετρήσεις για κάθε πολυμερές) με την παραπάνω μεθοδολογία τόσο για τους αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο όσο και για νέους αισθητήρες, στο διάλυμα φυτοφαρμάκου Nimrod, απέβησαν άκαρπα ως προς τον διαχωρισμό της απόκρισης των αισθητήρων ανάμεσα σε υγρασία και Nimrod. Πιο συγκεκριμένα δεν υπήρξε ουσιαστική διαφοροποίηση στην απόκριση των μετρούμενων αισθητήρων κατά την έκθεσή τους σε υγρασία και Nimrod. Κατά τα πειράματα χαρακτηρισμού ήταν αβέβαιο το κατά πόσον ο αισθητήρας εκτίθετο σε υγρασία ή διάλυμα φυτοφαρμάκου καθώς οι αποκρίσεις των αισθητήρων ήταν πολύ κοντά και για τους δύο αναλύτες (δεν υπήρχε συστηματικά αυξημένη απόκριση των αισθητήρων για διαλύματα φυτοφαρμάκου).

Η μεθοδολογία μέτρησης των αισθητήρων σε ένα περιβάλλον σχεδόν μηδενικής υγρασίας δεν συνιστά μια ρεαλιστική προσέγγιση χαρακτηρισμού της συστοιχίας των αισθητήρων καθώς προϋποθέτει ότι ακόμα και σε μία εφαρμογή πεδίου οι αισθητήρες θα πρέπει να βρίσκονται σε ένα αντίστοιχο ιδανικό περιβάλλον. Με βάση αυτό, αλλά και τα άκαρπα πειράματα χαρακτηρισμού που αναφέρονται παραπάνω, η πειραματική διαδικασία χαρακτηρισμού των αισθητήρων επανεκτιμήθηκε και τροποποιήθηκε. Όπως φαίνεται στο εδάφιο 6.2, όλοι οι αισθητήρες πλέον ξεκινούν από ένα μη μηδενικό περιβάλλον σχετικής υγρασίας (R.H.) στους 25 °C, ενώ διαφορετικές συγκεντρώσεις είτε υγρασίας είτε φυτοφαρμάκου υπερτίθενται πλέον σε αυτό το σταθερό υπόβαθρο σχετικής υγρασίας. Το υπόβαθρο υγρασίας δημιουργείται και ελέγχεται μέσω κατάλληλης σταθερής τιμής ροής N₂ διαμέσου του MFC 3 ενώ για όλα τα πειράματα του παρόντος κεφαλαίου η κεντρική ροή N₂ (diluting gas flow) προσαρμόστηκε στα 100 sccm. Οι τιμές της ροής διαμέσου του MFC 2 προσαρμόζονται πλέον ώστε η συνολική R.H. (υγρασία υποβάθρου από τον MFC 3 και υπερτιθέμενη υγρασία από τον MFC 2) να αθροίζεται στα 50, 60 και 70% για

όλους τους αισθητήρες, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις δοκιμάστηκε η απόκρισή τους σε τιμές R.H. της τάξης του 80 και 90%. Επίσης, και σε αντίθεση με τις μετρήσεις του προηγούμενου κεφαλαίου, οι μετρήσεις του φυτοφαρμάκου και της υγρασίας για ίδιες τιμές ροής N₂ διαμέσου του MFC 2, εκτελούνται διαδοχικά ώστε να εξακριβωθεί κατά πόσο οι αισθητήρες μπορούν να διακρίνουν άμεσα διαφορές ανάμεσα στους 2 χημικούς αναλύτες.

Αρχικά τα πολυμερή PEMA και PBMA επιλέχθηκαν ώστε να εκτελεστούν μετρήσεις σε διαφορετικά υπόβαθρα υγρασίας (R.H.: 10, 20, 30 και 40%). Οι μετρήσεις για τα υπόλοιπα πολυμερή (PHEMA και PIBMA) έγιναν σε υπόβαθρα υγρασίας 20% και 30% καθώς κρίθηκε ότι αντίστοιχες τιμές R.H. είναι πιο εύκολο να επιτευχθούν στο θερμοκήπιο ενώ επιπροσθέτως διακρίνεται καλύτερα η απόκριση του αισθητήρα ανάμεσα σε R.H. και διάλυμα φυτοφαρμάκου. Αξίζει να σημειωθεί πως πέρα από το ότι ο παραπάνω πειραματικός χαρακτηρισμός είναι πιο κοντά σε μία πραγματική εφαρμογή πεδίου, οδηγεί στην μείωση των έντονων μεταβατικών φαινομένων ρόφησης ατμών από τα πολυμερικά υμένα (που οδηγούν συχνά σε αντίστοιχες μεταβολές της αντίστασης των αισθητήρων) τα οποία παρατηρούνται σε περιβάλλον μηδενικής υγρασίας.

Στην εικόνα **6.1** αναπαρίσταται σχηματικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αυτού του κεφαλαίου. Οι MFC 1,2 & 3 χαρακτηρίζονται από μέγιστες τιμές ροής 1200, 1200 και 100 sccm αντίστοιχα. Ο MFC 1 παρέχει συνεχώς και αδιάλειπτα στην διάταξη σταθερή ροή αζώτου 100 sccm (diluting gas flow). Στον bubbler 1 τοποθετείται νερό ώστε να δημιουργείται σταθερό περιβάλλον υγρασίας (υπόβαθρο υγρασίας), μέσω του MFC 3, στον θάλαμο των αισθητήρων (sensor chamber). Ο MFC 2 τροφοδοτεί έναν εκ των Bubbler 2 & 3, μέσω ανοίγματος /κλεισίματος των αντίστοιχων βαλβίδων (V2 & V3). Στον bubbler 2 τοποθετείται διάλυμα φυτοφαρμάκου ενώ στον bubbler 3 νερό. Οι επιμέρους ροές διαμέσου των Bubbler 1 Και των Bubbler 2/3 υπερτίθενται στην σταθερή ροή αζώτου του MFC 1.



Εικόνα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση νέας διάταξης χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων.

Πιο αναλυτικά η ακολουθία των βημάτων πειραματικού χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων έχει ως εξής:

- α) Ξήρανση των αισθητήρων με σταθερή ροή αζώτου 1200 sccm μέσω του MFC 1 για χρονικό διάστημα 20 min
- β) Αλλαγή της ροής αζώτου του MFC 1 από 1200 sccm σε 100 sccm
- γ) Επιβολή διαφορετικών τιμών ροών αζώτου διαμέσου του MFC 3 ανάλογα με την επιθυμητή τιμή για το υπόβαθρο υγρασίας της μέτρησης
- δ) Παροχή επιλεγμένης ροής αζώτου από τον MFC 2, διαμέσου του bubbler 2 (bubbler υγρασίας) για χρονικό διάστημα 10 min.
- ε) Διακοπή της ροής αζώτου από τον MFC 2 για χρονικό διάστημα 10 min.
- στ) Παροχή της ίδιας τιμής ροής αζώτου από τον MFC 2 διαμέσου των bubbler 3 (bubbler φυτοφαρμάκου) για χρονικό διάστημα 10 min.
- ζ) Ξήρανση των αισθητήρων με σταθερή ροή αζώτου 100 sccm μέσω του MFC 1 για χρονικό διάστημα 10 min.

Τα βήματα (δ) έως (ζ) επαναλαμβάνονται για όλο το επιθυμητό εύρος συγκεντρώσεων υγρασίας/φυτοφαρμάκου. Οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στο

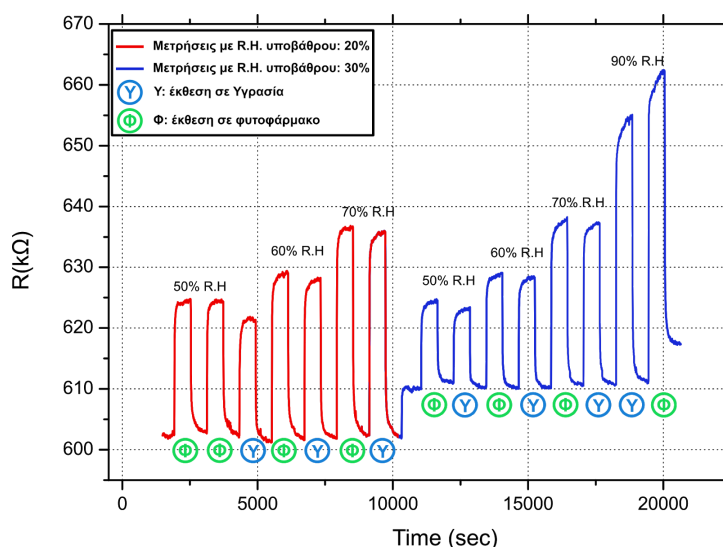
παρόν κεφάλαιο αφορούν διαδοχικές, αντιπαραθετικές μετρήσεις φυτοφαρμάκου και υγρασίας για ίδιες τιμές ροών N_2 .

6.2 Πειράματα Χαρακτηρισμού Χημικών αισθητήρων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μετρήσεις που έγιναν ακολουθώντας την παραπάνω μεθοδολογία. Επιλέξαμε να χαρακτηρίσουμε νέους αισθητήρες (που δεν είχαμε χρησιμοποιήσει σε προηγούμενες μετρήσεις) καθώς και αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήδη για το φυτοφάρμακο Chloract, στο προηγούμενο κεφάλαιο. Κάποιοι μεμονωμένοι αισθητήρες του τόσο από τους παλιούς όσο και νέοι και νέοι που χαρακτηρίστηκαν για πρώτη φορά στα πλαίσια των πειραμάτων του παρόντος κεφαλαίου, αχρηστεύθηκαν κατά τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις και συνεπώς δεν εμφανίζονται αντίστοιχα αποτελέσματα μέτρησής τους, στις ακόλουθες παραγράφους.

6.2.1 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PBMA (Poly butyl methacrylate)

6.2.1.1 Δυναμική απόκριση αισθητήρα PBMA 600 kΩ & 10 μm σε υγρασία και Nimrod, για όλο το εύρος συγκεντρώσεων

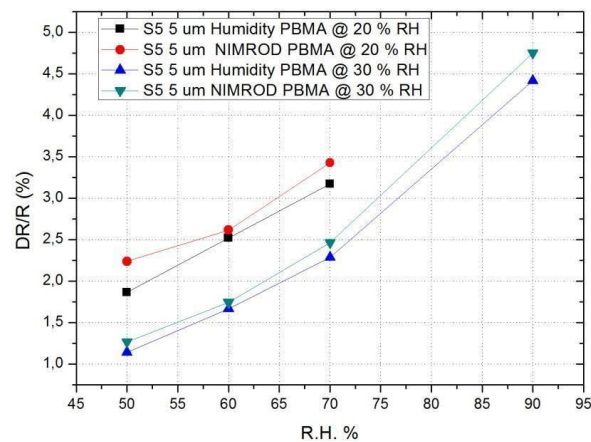


Εικόνα 6.2: Μεταβατική απόκριση αισθητήρα (ΔR) για αισθητήρα με επικάλυψη PBMA και για ολόκληρο το εύρος των μετρούμενων συγκεντρώσεων (50-90 % R.H.). Τα αποτελέσματα είναι τυπικά της απόκρισης και των

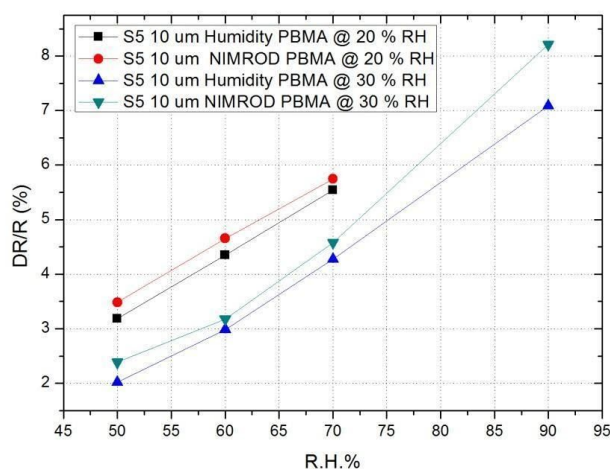
τεσσάρων πολυμερών επικαλύψεων, συγκεκριμένα των PEMA, PHEMA, PIBMA και PBMA.

Στην εικόνα 6.2 διακρίνονται τα ενδιάμεσα στάδια ξήρανσης του αισθητήρα με N_2 και η αντίστοιχη επαναφορά της αντίστασής του στην αρχική της τιμή. Όπως φαίνεται και στην εικόνα Υγρασία και διάλυμα φυτοφαρμάκου Nimrod αντιπαρατίθενται διαδοχικά για όλο το εύρος συγκεντρώσεων ενώ οι ίδιες μετρήσεις γίνονται σε δύο διαφορετικά υπόβαθρα υγρασίας (20 και 30%).

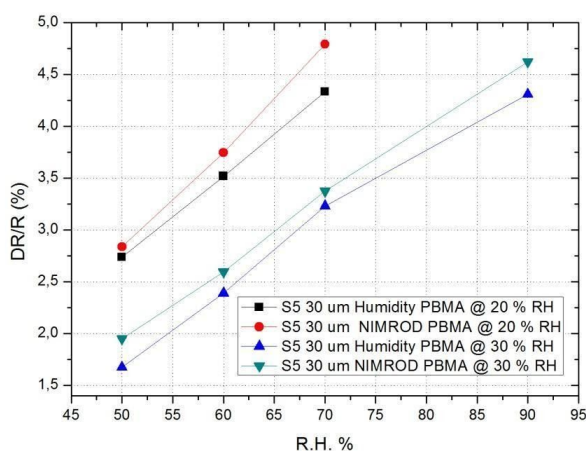
6.2.1.2 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PBMA του κεφαλαίου 5



Εικόνα 6.3: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 5μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%



Εικόνα 6.4: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 10μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%

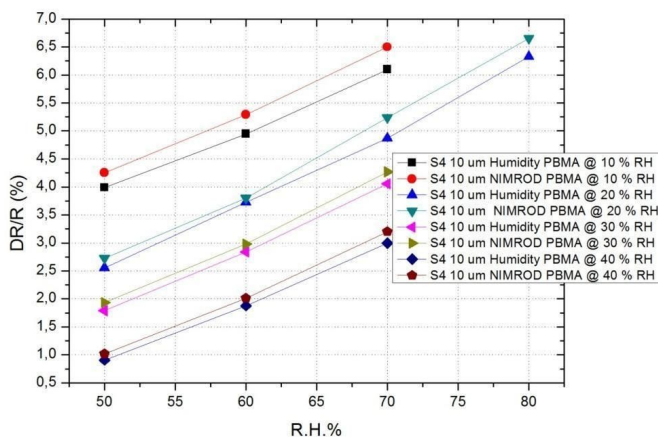


Εικόνα 6.5: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 30μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%

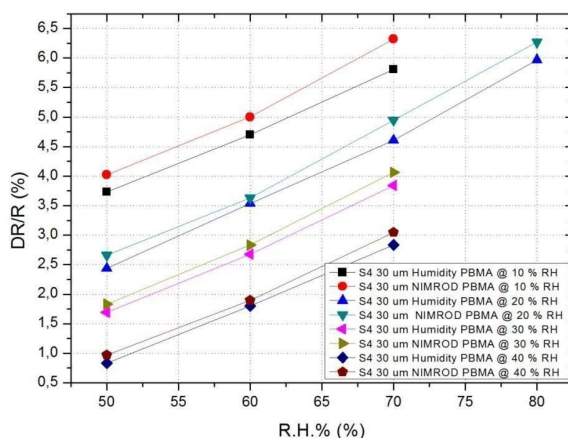
Ο αισθητήρας των 2 μm υπέστη ζημιά κατά την διάρκεια των εντατικών πειραμάτων χαρακτηρισμού. Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι οι αισθητήρες μπορούν να διακρίνουν τη διαφορά ανάμεσα σε διάλυμα φυτοφαρμάκου-Nimrod και

Υγρασία ακόμα και για τιμές R.H. της τάξης του 90%, αυξάνοντας μάλιστα την διαφορά στην απόκριση τους για τους 2 αναλύτες.

6.2.1.3 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod σε νέα τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PBMA



Εικόνα 6.6: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 10μm ($R_0=220\text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%

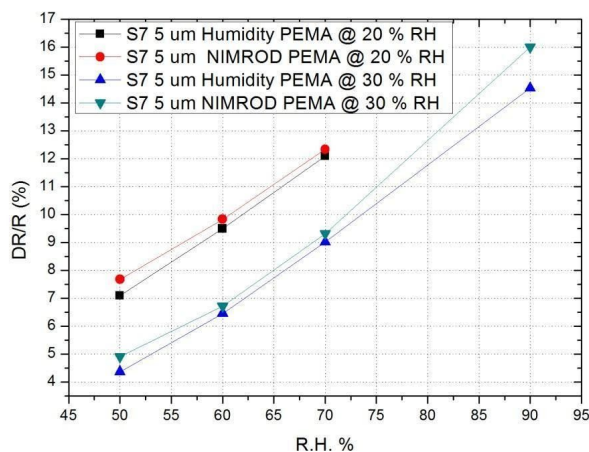


Εικόνα 6.7: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 30μm ($R_0=430\text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%

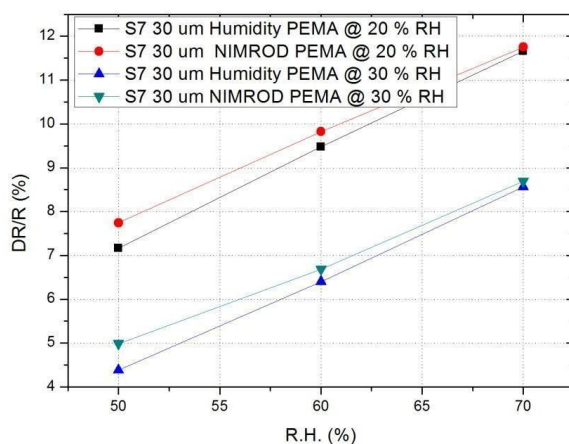
Οι αισθητήρες των 2 και 5 μm υπέστησαν ζημιά κατά την διάρκεια των εντατικών πειραμάτων χαρακτηρισμού. Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι οι αισθητήρες μπορούν να διακρίνουν τη διαφορά ανάμεσα σε διάλυμα φυτοφαρμάκου-Nimrod και Υγρασία ακόμα και για τιμές R.H. της τάξης του 80%.

6.2.2 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PEMA (poly ethyl methacrylate)

6.2.2.1 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PEMA του κεφαλαίου 5



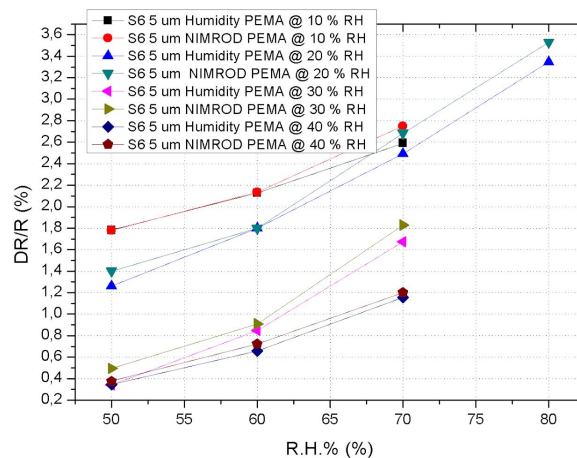
Εικόνα 6.8: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου $5\mu\text{m}$, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%



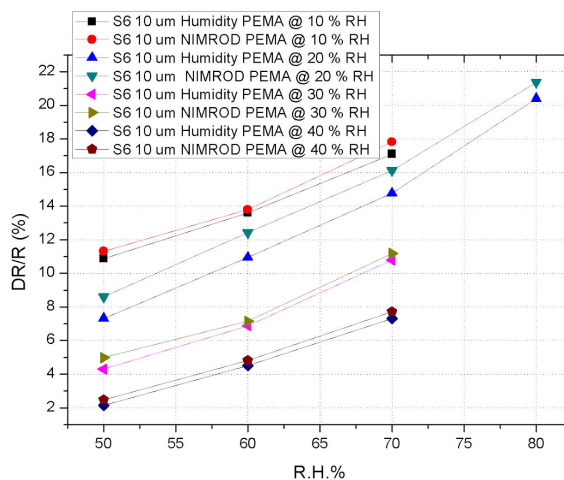
Εικόνα 6.9: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 30μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%

Οι αισθητήρες των 10 και 2 μm υπέστησαν ζημιά κατά την διάρκεια των εντατικών πειραμάτων χαρακτηρισμού με αποτέλεσμα ο αισθητήρας των 10 μm να παρουσιάζει μειωμένη αντίσταση (κατά μία τάξη μεγέθους) και πολύ μικρή ευαισθησία τόσο στην υγρασία όσο και στο Nimrod. Ο αισθητήρας των 2 μm αχρηστεύθηκε πλήρως. Οι αισθητήρες των 30 και των 5 μm δεν εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις στην μεταξύ τους απόκριση με τον αισθητήρα των 5 μm να υπερτερεί ελαφρώς καθώς η μετρούμενη R.H. αυξάνεται. Ο αισθητήρας των 5 μm μπορεί να διακρίνει ανάμεσα σε διάλυμα φυτοφαρμάκου-Nimrod και Υγρασία ακόμα και για τιμές R.H. της τάξης του 90%, αυξάνοντας μάλιστα την διαφορά στην απόκριση του για τους 2 αναλύτες.

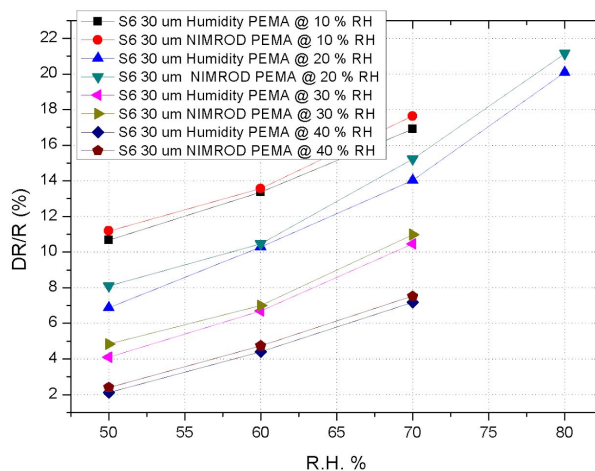
6.2.2.2 Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod σε νέα τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PEMA



Εικόνα 6.10: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 5 μm (R0= 5 MΩ), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%



Εικόνα 6.11: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 10 μm ($R_0=440$ kΩ), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%



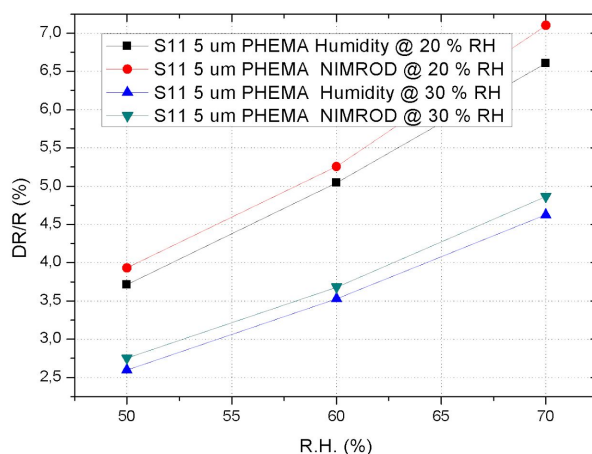
Εικόνα 6.12: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 30 μm ($R_0=350$ kΩ), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%

Ο αισθητήρας των 2 μm υπέστη ζημιά κατά την διάρκεια των εντατικών πειραμάτων χαρακτηρισμού. Ο αισθητήρας των 5 μm παρουσιάζει αισθητά ελαττωμένη ευαισθησία σε σχέση με αυτόν της προηγούμενης παραγράφου 6.2.2.1, κάτι το οποίο

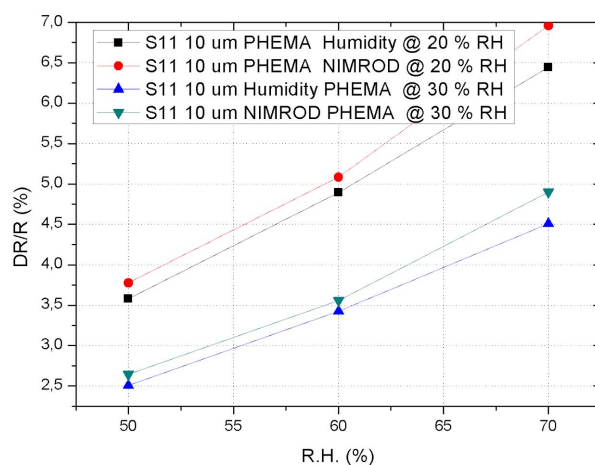
μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη αρχική αντίσταση της διάταξης (R_0 της τάξης των περίπου 5 M Ω). Για τους ίδιους λόγους ο νέος αισθητήρας των 30 μm με $R_0 = 350 \text{ k}\Omega$ υπερτερεί αυτού της προηγούμενης παραγράφου 6.2.2.1.

6.2.3 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PHEMA (Poly 2-hydroxyethyl methacrylate)

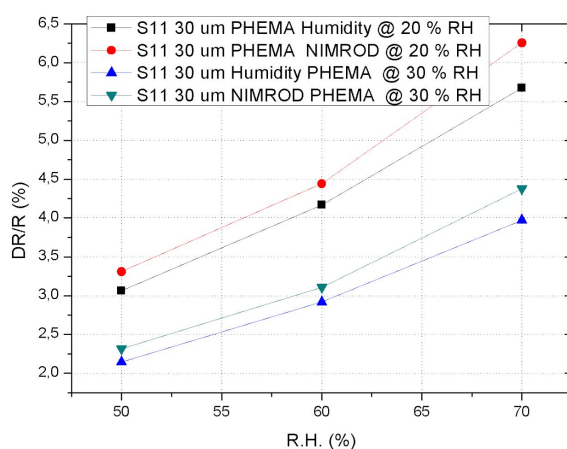
Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod σε νέα τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PHEMA:



Εικόνα 6.13: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PHEMA διακένου 5 μm ($R_0=43 \text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%



Εικόνα 6.14: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PHEMA διακένου 10µm ($R_0=580\text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%



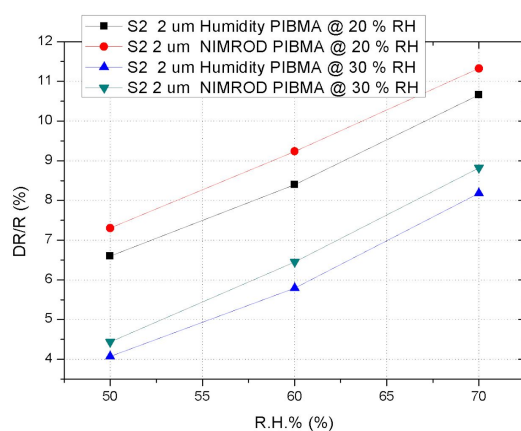
Εικόνα 6.15: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PHEMA διακένου 30µm ($R_0=560\text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%

Ο αισθητήρας του κεφαλαίου 5 αχρηστεύθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων χαρακτηρισμού. Νέοι αισθητήρες με PHEMA κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν με τυπικά αποτελέσματα χαρακτηρισμού τα παραπάνω. Ο

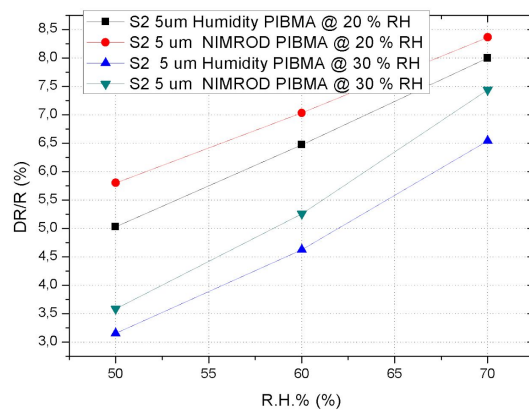
αισθητήρας των 2 μm υπέστη ζημιά κατά την διάρκεια των εντατικών πειραμάτων χαρακτηρισμού. Παρατηρούμε ότι οι αισθητήρες δεν εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις στην μεταξύ τους απόκριση με τον αισθητήρα των 5 μm να υπερτερεί ελαφρώς καθώς η μετρούμενη R.H. αυξάνεται.

6.2.4 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PIBMA (poly isobutyl methacrylate)

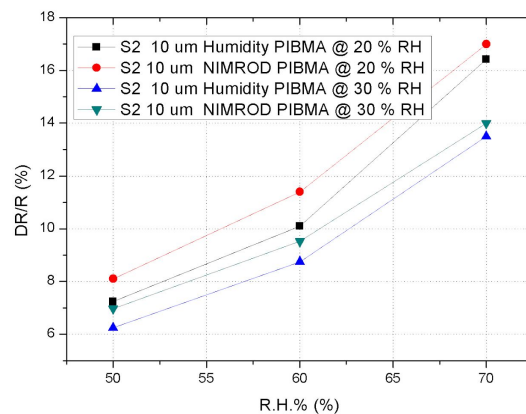
Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod στην τετράδα αισθητήρων ΝΣ με επικάλυψη PIBMA του κεφαλαίου 5:



Εικόνα 6.16: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PIBMA διακένου 2μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%



Εικόνα 6.17: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%



Εικόνα 6.18: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PIBMA διακένου 10μm, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%

Ο αισθητήρες των 30 μm υπέστη ζημιά κατά την διάρκεια των εντατικών πειραμάτων χαρακτηρισμού.

Πέρα από τον αισθητήρα του κεφαλαίου 5, ένας ακόμα νέος αισθητήρας με επικάλυψη PIBMA χαρακτηρίστηκε πειραματικά κατά την περίοδο των πειραμάτων αυτού του κεφαλαίου, χωρίς όμως να δώσει αξιόλογα αποτελέσματα. Αυτό

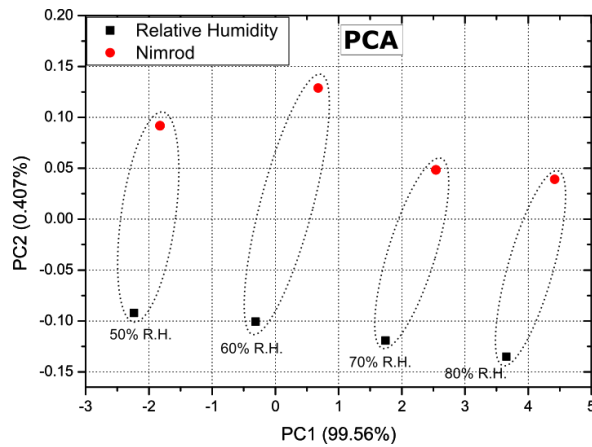
αποδίδεται στην αυξημένη αρχική αντίσταση των διατάξεων (της τάξης των λίγων ΜΩ).

6.3 Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων

Παρακάτω, όπως και στο κεφάλαιο 5, συνοψίζονται και συσχετίζονται μεταξύ τους τα αποτελέσματα για τους 4 αισθητήρες με την καλύτερη απόδοση στις μετρήσεις Υγρασίας/Chloract. Η επιλογή έγινε ανεξάρτητα από την παλαιότητα του κάθε αισθητήρα, και σκοπό έχει την χρήση των τιμών αυτών για την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, μέσω της μεθόδου PCA. Τα δεδομένα για μετρήσεις με υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20% θεωρήθηκαν καταλληλότερα. Τέλος για λόγους συνέπειας επιλέχθηκαν αισθητήρες διάκενου 10 μm και για τους τέσσερις αισθητήρες.

1. PHEMA: $R_0=580 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm
2. PIBMA: $R_0=380 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm
3. PBMA: $R_0=220 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm
4. PEMA: $R_0=471.6 \text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm

Η επιτυχής ταυτοποίηση αλλά και ποσοτικοποίηση των δύο αναλυτών (υγρασία & Nimrod), παρ' όλων των αλλαγών στη διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων, επιβεβαιώνεται μέσω στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων, μέσω της μεθόδου PCA. Στην εικόνα **6.19** είναι φανερό ότι υπάρχει διαφοροποίηση ανάμεσα στο Nimrod και την υγρασία στο μετασχηματισμένο δισδιάστατο επίπεδο που παίρνουμε χρησιμοποιώντας τις δύο πρώτες συνιστώσες της PCA ανάλυσης.



Εικόνα 6.19: PCA για τα υπάρχοντα πειραματικά σύνολα δεδομένων, χρησιμοποιώντας αισθητήρες με επίστρωση PIBMA-PHEMA-PBMA-PEMA

Η επεξεργασία των δεδομένων με PCA έγινε στην Python με χρήση ανοικτού κώδικα μηχανικής μάθησης που εισαγάγαμε από τη βιβλιοθήκη Scikit-learn. [52] Περισσότερες πληροφορίες για τον κώδικα που χρησιμοποιήσαμε και τον τρόπο εφαρμογής του, υπάρχουν στο παράρτημα Α.

Τα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου δείχνουν διάκριση ανάμεσα σε υγρασία και διάλυμα φυτοφαρμάκου-Nimrod και για τις τέσσερις πολυμερικές επιστρώσεις. Η ύπαρξη ενός υποβάθρου R.H. βοήθησε από την μία τον χαρακτηρισμό των αισθητήρων μέσω της απομάκρυνσης έντονων μεταβατικών φαινομένων κατά την εισαγωγή παλμών Υγρασίας ή Φυτοφαρμάκου στην περίπτωση μηδενικής R.H., μειώνοντας από την άλλη όπως και είναι αναμενόμενο την απόκριση των χημικών αισθητήρων. Η ύπαρξη μεταβατικών φαινομένων σε συνθήκες μηδενικής R.H. και η συνεπαγόμενη αστάθεια κατά την μέτρηση των αισθητήρων, εκτιμάται ότι απέτρεψε την διάκριση ανάμεσα σε διάλυμα-Nimrod και την υγρασία κατά την εκτέλεση των πειραμάτων με τη μεθοδολογία του προηγούμενου κεφαλαίου (5).

Όσον αφορά την αχρήστευση πολλών αισθητήρων και επιμέρους ηλεκτροδίων τους, αυτή οφείλεται κυρίως στην πολύ συχνή αφαίρεση και επανατοποθέτηση των αισθητήρων στον θάλαμο μέτρησής τους κατά την εντατική διαδικασία χαρακτηρισμού τους. Η διαδικασία αυτή μπορεί να καταστρέψει τα μεταλλικά

ηλεκτρόδια (pads) των αισθητήρων σε σημείο που αυτοί πλέον δεν μπορούν να μετρηθούν και αχρηστεύονται.

Τέλος και σε αυτό το κεφάλαιο, έγιναν πειράματα για τον προσδιορισμό των κατώτατων ορίων ανίχνευσης (LoD): Το κατώτατο όριο ανίχνευσης που μετρήθηκε για την υγρασία είναι 1000 ppm. Το όριο αυτό ανιχνεύθηκε ως η ελάχιστη μεταβολή υγρασίας για την οποία ο αισθητήρας δείχνει καθαρά μετρήσιμη μεταβολή της αντίστασής του. Εφαρμόζοντας τον νόμο του Raoult και με την παραδοχή πως οι άγνωστες ουσίες που περιέχονται στο Nimrod έχουν τάση ατμών ανάλογη με αυτή του p-xylene, προκύπτει πως το κατώτατο όριο ανίχνευσης για το bupirimate είναι περίπου 6,2 ppb.

Με προσέγγιση ως προς την σύνθεση του διαλύματος (παραδοχή ότι η πτητικότητα των άγνωστων ουσιών του Nimrod είναι αντίστοιχη με αυτή του P-xylene) και μέσω του νόμου του Raoult προκύπτει ότι η συγκέντρωση του bupirimate για υπόβαθρο R.H. 20% και ροή N₂ διαμέσου του bubbler του φυτοφαρμάκου ίση με 41.7 sccm (υπέρθεση R.H. ίση με 30%), αντιστοιχεί σε περίπου 9 ppb.

Κεφάλαιο 7

Διαχωρισμός των δύο φυτοφαρμάκων Chloract και Bupirimate

Λόγω της αναγκαστικής αλλαγής στη μέθοδο εκτέλεσης των πειραμάτων στο κεφάλαιο 6 σε σχέση με το κεφάλαιο 5, για να επιτευχθεί η σύγκριση των δύο φυτοφαρμάκων απαιτούνται νέες μετρήσεις στο φυτοφάρμακο Chloract ακολουθώντας τη μέθοδο του κεφαλαίου 6. Σε αυτό το κεφάλαιο λοιπόν, παρατίθενται αποτελέσματα χαρακτηρισμού των αισθητήρων σε διάλυμα του φυτοφαρμάκου Chloract (δραστική ουσία: chlorpyrifos) σε υπόβαθρο R.H. 20% και συγκρίνονται με την απόκριση τους στο φυτοφάρμακο Nimrod.

7.1 Πειραματικές διαδικασίες

Η πειραματική διάταξη καθώς και η μεθοδολογία χαρακτηρισμού των αισθητήρων παραμένει ίδια με αυτή του προηγούμενου κεφαλαίου (6). Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα μέτρησης στους 25 °C, για αισθητήρες των προηγούμενων κεφαλαίων (5,6), καθώς και για νέους αισθητήρες.

7.1.1 Μεθοδολογία απεικόνιση αποτελεσμάτων μέτρησης

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων στο φυτοφάρμακο Chloract αντιπαρατίθενται με την απόκριση των αντίστοιχων αισθητήρων στο φυτοφάρμακο Nimrod. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται/απεικονίζονται με δύο τρόπους:

1. Η επί τις εκατό απόκριση των αισθητήρων σε φυτοφάρμακο (Nimrod & Chloract) καθώς και η αντίστοιχη τους απόκριση σε υγρασία (R.H.) με σκοπό την διάκριση ανάμεσα σε φυτοφάρμακο και R.H. αλλά και ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα (Nimrod & Chloract). Η απεικόνιση αυτή είναι σύμφωνη με την μεθοδολογία των προηγούμενων δύο κεφαλαίων (5,6).

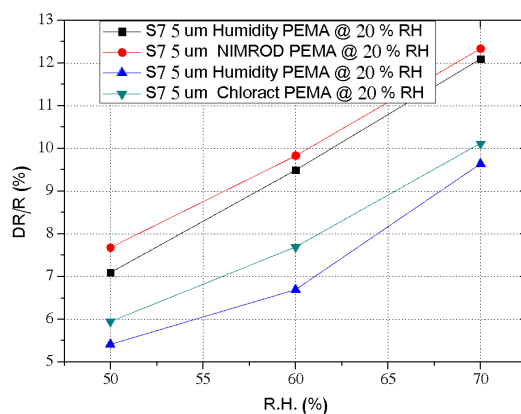
2. Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση των αισθητήρων ανάμεσα σε φυτοφάρμακο (και για τα 2 φυτοφάρμακα) και R.H.. Η διαφορά εκφράζεται στα διαγράμματα σαν $r_{\text{pesticide}} - r_{\text{hum}}(\%)$, όπου $r_{\text{pesticide}} = (\Delta R/R) \cdot 100$ για την έκθεση των αισθητήρων σε φυτοφάρμακο (Nimrod & Chloract) και $r_{\text{hum}} = (\Delta R/R) \cdot 100$ για την έκθεση των αντίστοιχων αισθητήρων σε υγρασία. Από την στιγμή που η απόκριση των αισθητήρων στον αναλύτη αναφοράς (R.H.) παρουσιάζει μια αναμενόμενη μεταβολή για μετρήσεις σε διαφορετικές χρονικές στιγμές (drift μέτρησης του R.H.), η απεικόνιση των αποτελεσμάτων μέσω του (1) δεν αρκεί για την εκτίμηση επιτυχούς διάκρισης ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα. Συνεπώς διερευνάται κατά πόσον η συγκεκριμένη ποσότητα ($r_{\text{pesticide}} - r_{\text{hum}}$) χρησιμεύει για την διάκριση ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα (Chloract & Nimrod).

7.2 Σύγκριση απόκρισης Χημικών αισθητήρων για φυτοφάρμακα Chloract & Nimrod

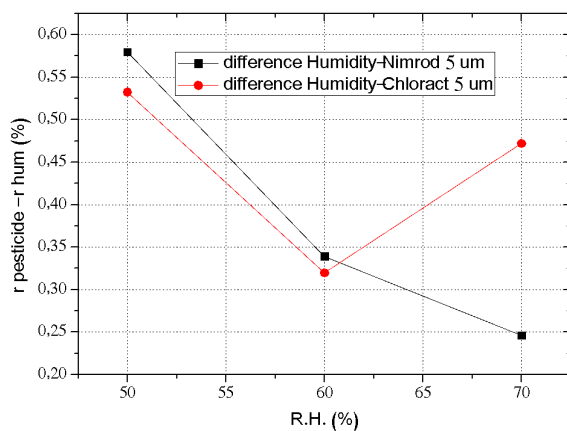
7.2.1 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PEMA (poly ethyl methacrylate)

7.2.1.1 Μετρήσεις στον αρχικό αισθητήρα PEMA του κεφαλαίου 5

A) Αισθητήρας 5 μm

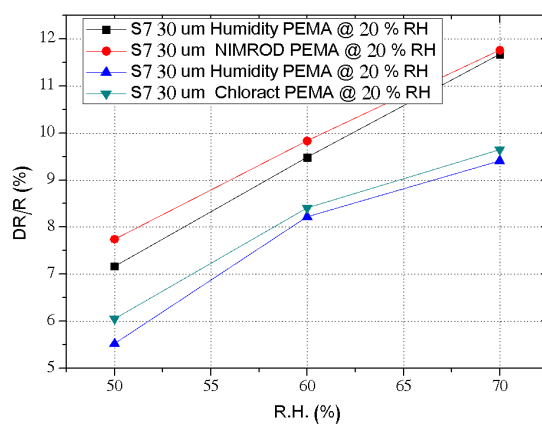


Εικόνα 7.1: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 5 μm

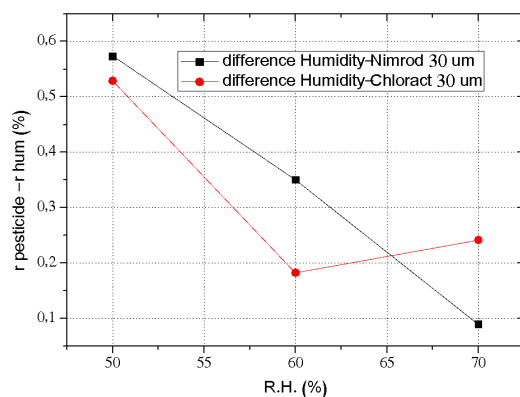


Εικόνα 7.2: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 5μm

B) Αισθητήρας 30 μm



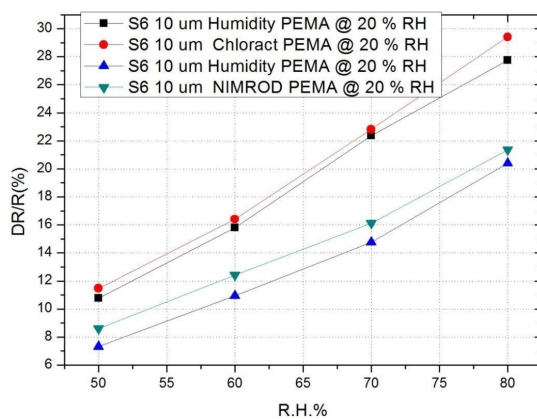
Εικόνα 7.3: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 30μm



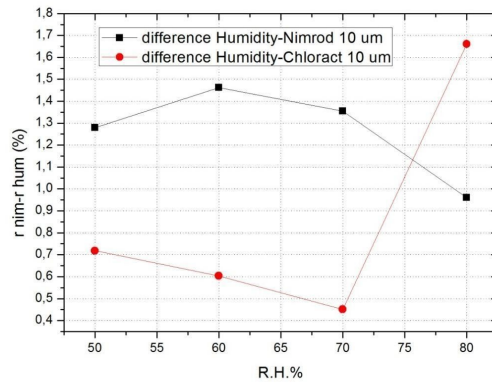
Εικόνα 7.4: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 30μm

7.2.1.2 Μετρήσεις στον αισθητήρα PEMA του κεφαλαίου 6

A) Αισθητήρας 10μm

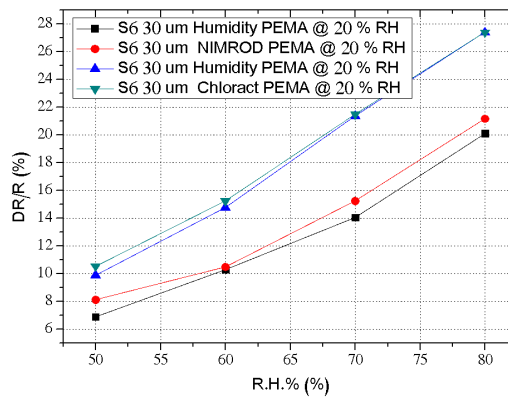


Εικόνα 7.5: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 10μm

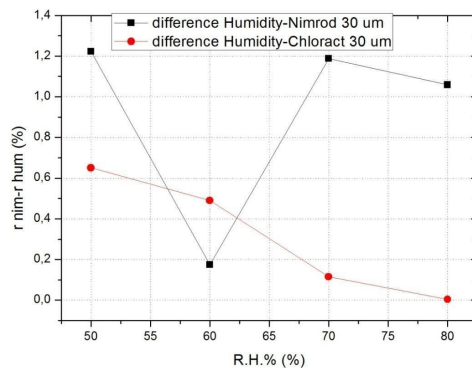


Εικόνα 7.6: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 10μm

B) Αισθητήρας 30 μm



Εικόνα 7.7: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 30μm



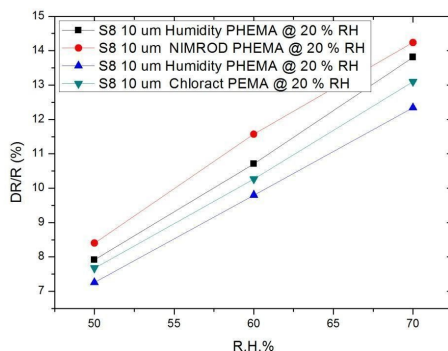
Εικόνα 7.8: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 30μm

Εκτίμηση της διαφοροποίησης των αισθητήρων ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς μέσω της μεθόδου (2) της παραγράφου 7.1.1 υποδεικνύει μια αυξημένη διαφοροποίηση στην απόκριση των αισθητήρων για τον αναλύτη Nimrod. Η εικόνα αυτή συχνά ανατρέπεται για συγκεντρώσεις της τάξης του 70%.

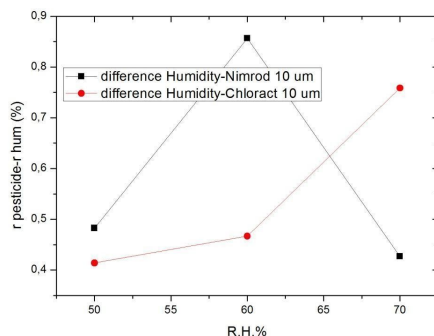
7.2.2 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PHEMA (Poly 2-hydroxyethyl methacrylate)

7.2.2.1 Μετρήσεις σε νέο αισθητήρα PHEMA

A) Αισθητήρας 10 μm



Εικόνα 7.9: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PHEMA διακένου 10μm



Εικόνα 7.10: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PHEMA διακένου 10μm

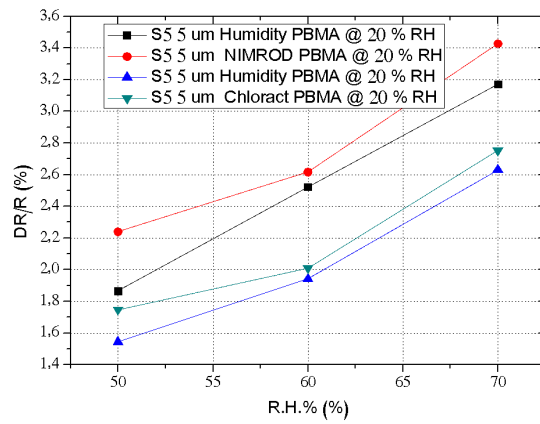
Εκτίμηση της διαφοροποίησης των αισθητήρων ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς μέσω της μεθόδου (2) της παραγράφου 7.1.1 υποδεικνύει μια αυξημένη διαφοροποίηση στην απόκριση των αισθητήρων για τον αναλύτη Nimrod. Η εικόνα αυτή ανατρέπεται για συγκεντρώσεις της τάξης του 70%.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτού του κεφαλαίου, έγινε κατασκευή 5 νέων αισθητήρων με πολυμερές PHEMA χρησιμοποιώντας μάλιστα 2 διαφορετικούς διαλύτες για το αντίστοιχο πολυμερές (Methanol και Ethyl lactate). Ο χαρακτηρισμός τους δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα (διάκριση ανάμεσα σε R.H. και τα 2 φυτοφάρμακα).

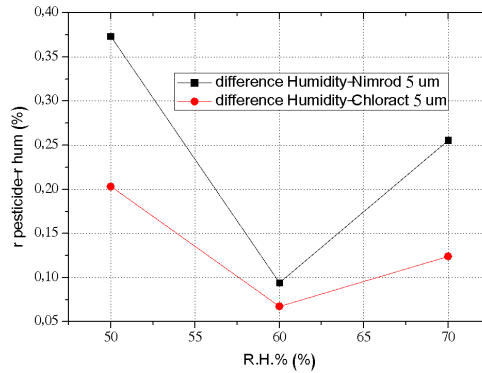
7.2.3 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PBMA (Poly butyl methacrylate)

7.2.3.1 Μετρήσεις στον αρχικό αισθητήρα PBMA του κεφαλαίου 5

A) Αισθητήρας 5 μm

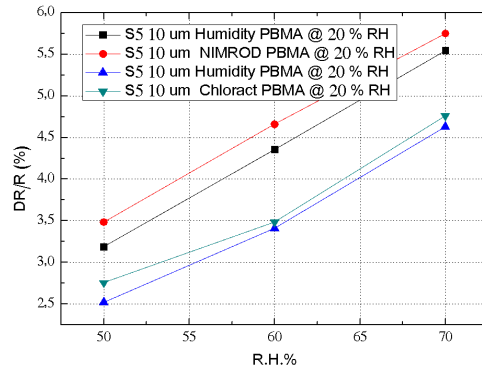


Εικόνα 7.11: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 5μm

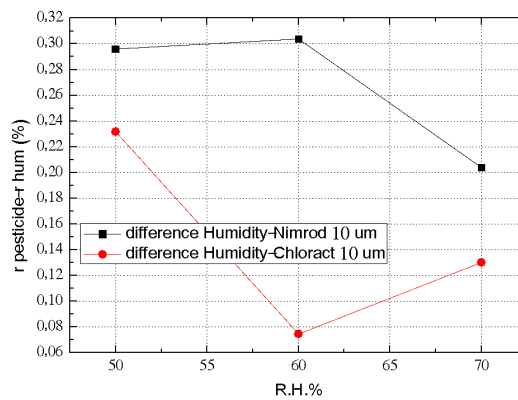


Εικόνα 7.12: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 5μm

B) Αισθητήρας 10 μm

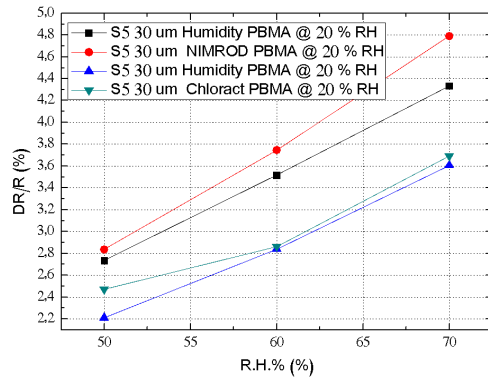


Εικόνα 7.13: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 10μm

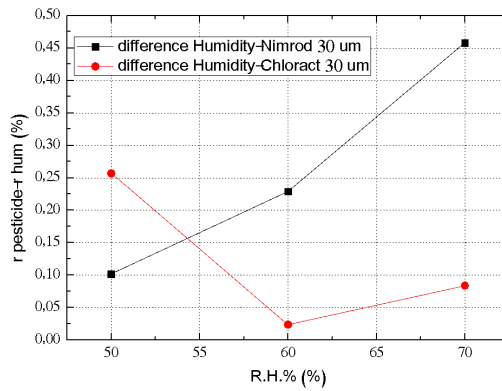


Εικόνα 7.14: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 10μm

Γ) Αισθητήρας 30 μm



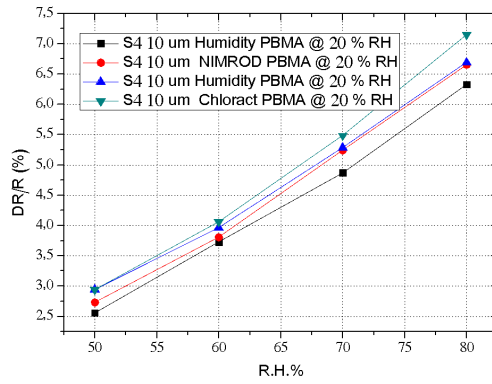
Εικόνα 7.15: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 30μm



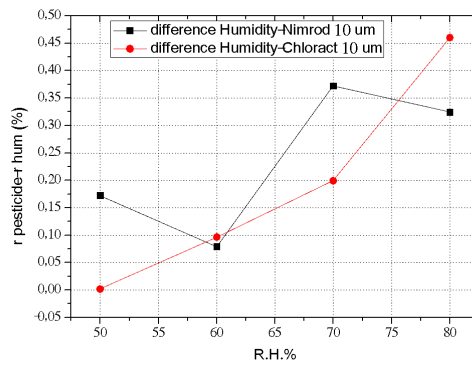
Εικόνα 7.16: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 30μm

7.2.3.2 Μετρήσεις στον αισθητήρα PBMA του κεφαλαίου 6

A) Αισθητήρας 10 μm

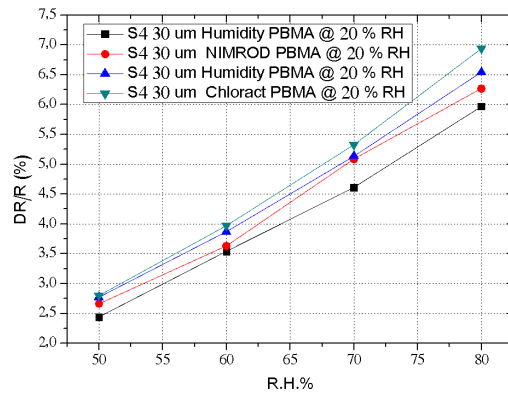


Εικόνα 7.17: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 10μm

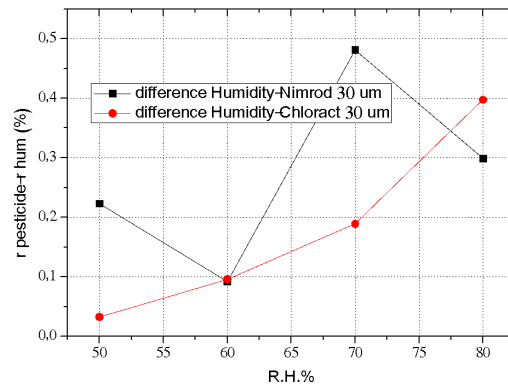


Εικόνα 7.18: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 10μm

B) Αισθητήρας 30 μm



Εικόνα 7.19: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 30μm



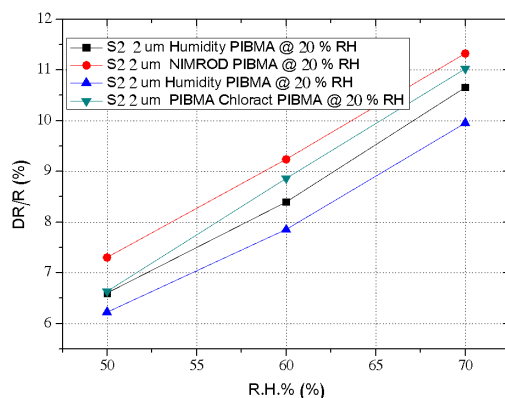
Εικόνα 7.20: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 30μm

Εκτίμηση της διαφοροποίησης των αισθητήρων ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς μέσω της μεθόδου (2) της παραγράφου 7.1.1 υποδεικνύει μια αυξημένη διαφοροποίηση στην απόκριση των αισθητήρων για τον αναλύτη Nimrod. Η εικόνα αυτή συνεχίζει να ισχύει συχνά και για συγκεντρώσεις της τάξης του 70% στο συγκεκριμένο πολυμερές.

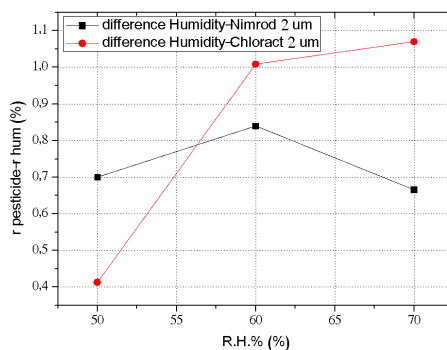
7.2.4 Διατάξεις τροποποιημένες με Πολυμερές PIBMA (poly isobutyl methacrylate)

7.2.4.1 Μετρήσεις στον αρχικό αισθητήρα PIBMA του κεφαλαίου 5

A) Αισθητήρας 2 μm

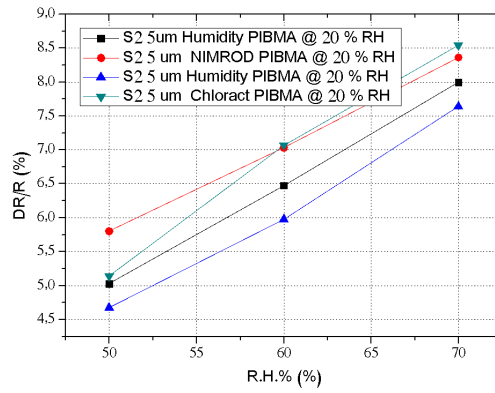


Εικόνα 7.21: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 2 μm

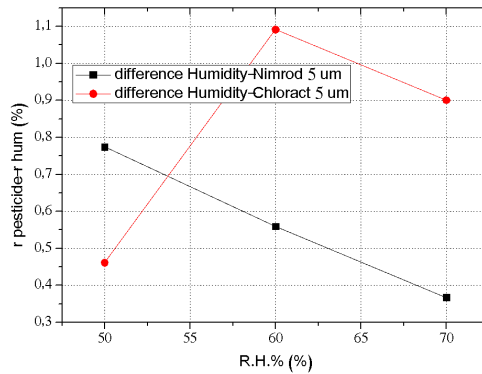


Εικόνα 7.22: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 2 μm

B) Αισθητήρας 5 μm

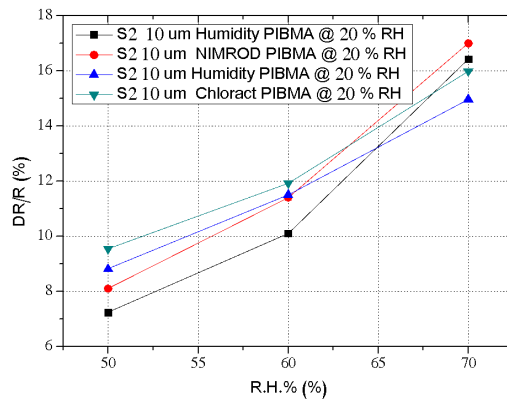


Εικόνα 7.23: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm

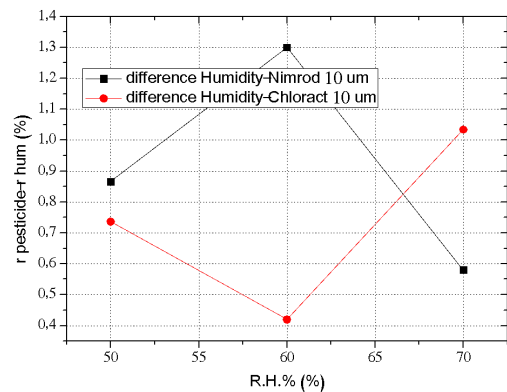


Εικόνα 7.24: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm

Γ) Αισθητήρας 10 μm



Εικόνα 7.25: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 10μm



Εικόνα 7.26: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 10μm

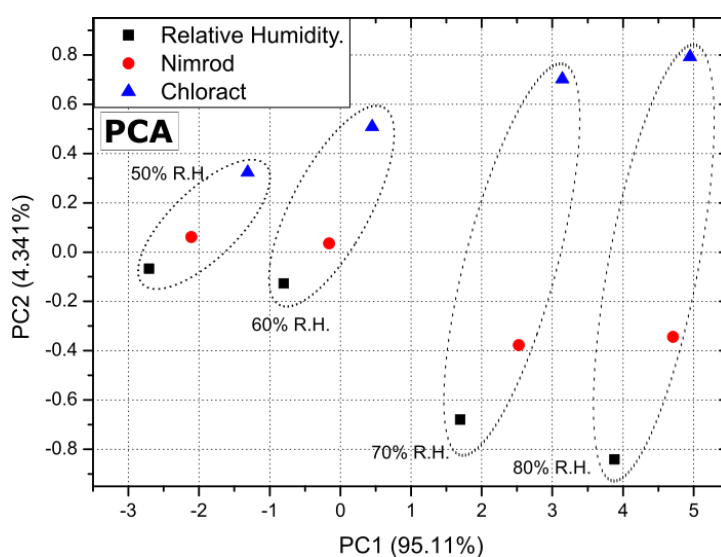
Εκτίμηση της διαφοροποίησης των αισθητήρων ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς μέσω της μεθόδου (2) της παραγράφου 7.1.1 υποδεικνύει μια αυξημένη διαφοροποίηση στην απόκριση των αισθητήρων για τον αναλύτη Nimrod. Η εικόνα αυτή ανατρέπεται για συγκεντρώσεις της τάξης του 70% στους αισθητήρες των 10μm, ενώ για αισθητήρες διαφορετικών διάκενων η παραπάνω εικόνα ανατρέπεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50%.

7.3 Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων

Παρακάτω, συνοψίζονται και συσχετίζονται μεταξύ τους τα αποτελέσματα για τους 4 αισθητήρες με την καλύτερη απόδοση στις μετρήσεις σύγκρισης του παρόντος κεφαλαίου. Η επιλογή έγινε ανεξάρτητα από την παλαιότητα του κάθε αισθητήρα, και σκοπό έχει την χρήση των τιμών αυτών για την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, μέσω της μεθόδου PCA. Για λόγους συνέπειας επιλέχθηκαν αισθητήρες διάκενου 10 μm και για τους τέσσερις αισθητήρες.

1. PHEMA: $R_0=580\text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm (νέος αισθητήρας)
2. PIBMA: $R_0=380\text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm (αισθητήρας κεφαλαίου 5)
3. PBMA: $R_0=220\text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm (αισθητήρας κεφαλαίου 6)
4. PEMA: $R_0=471.6\text{ k}\Omega$, διάκενο ηλεκτροδίου= 10 μm (αισθητήρας κεφαλαίου 6)

Η επιτυχής ταυτοποίηση και ο διαχωρισμός των τριών αναλυτών (Υγρασία, Chloract και Nimrod), επιβεβαιώνεται μέσω στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων, μέσω της μεθόδου PCA. Στην εικόνα 7.27 είναι φανερό ότι υπάρχει διαφοροποίηση ανάμεσα στο Chloract, το Nimrod και την υγρασία στο μετασχηματισμένο δισδιάστατο επίπεδο που παίρνουμε χρησιμοποιώντας τις δύο πρώτες συνιστώσες της PCA ανάλυσης.



Εικόνα 7.27: PCA για τα υπάρχοντα πειραματικά σύνολα δεδομένων, Υγρασία, Chloract και Nimrod χρησιμοποιώντας αισθητήρες με επίστρωση PIBMA-PHEMA-PBMA-PEMA

Η επεξεργασία των δεδομένων με PCA έγινε στην Python με χρήση ανοικτού κώδικα μηχανικής μάθησης που εισαγάγαμε από τη βιβλιοθήκη Scikit-learn. [52] Περισσότερες πληροφορίες για τον κώδικα που χρησιμοποιήσαμε και τον τρόπο εφαρμογής του, υπάρχουν στο παράρτημα Α.

Από τα τελικά αποτελέσματα παρατηρούμε επίσης ότι οι αισθητήρες διάκενου 10 μm συνεχίζουν να αποτελούν τον πιο ισορροπημένο συμβιβασμό ανάμεσα σε ευαισθησία και αξιοπιστία μέτρησης, όπως έχει άλλωστε σημειωθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια. Ακόμα και στις λίγες περιπτώσεις όπου αισθητήρες διαφορετικού διάκενου ξεπερνούν σε ευαισθησία αυτούς των 10 μm , οι αισθητήρες των 10 μm είναι συστηματικά πολύ κοντά στον ανταγωνισμό.

Η απόκριση των αισθητήρων στην υγρασία παρουσιάζει ολίσθηση (drift) για μετρήσεις αισθητήρων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, κάτι το οποίο παρατηρείται σε όλα τα πολυμερικά υμένα τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη. Η συμπεριφορά αυτή είναι έως ένα σημείο αναμενόμενη μια και το drift αποτελεί ενδογενές χαρακτηριστικό των περισσότερων αισθητήριων διατάξεων, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου οι μετρήσεις για τον ίδιο αισθητήρα στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς μπορεί να απέχουν χρονικά μεταξύ τους από ένα μήνα έως και λίγες εβδομάδες.

Παρατηρούμε επίσης, ότι η απευθείας εκτίμηση της διαφοροποίησης των αισθητήρων ανάμεσα στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς μέσω της μεθόδου (1) της παραγράφου 7.1.1, χωρίς στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, δεν είναι εφικτή, καθώς η απόκριση στην R.H. διαφοροποιείται σημαντικά κατά την μέτρηση σε Chloract ή Nimrod.

Κεφάλαιο 8

Επίλογος

8.1 Σύνοψη και συμπεράσματα

Από τα 4 διαθέσιμα προς χαρακτηρισμό πολυμερικά υμένια το PEMA εμφανίζει την καλύτερη απόκριση τόσο κατά την έκθεσή του σε ατμούς Chloract όσο και Bupirimate. Οι αισθητήρες του PHEMA συνεχίζουν να έχουν απόκριση (καταρχήν στην υγρασία) η οποία είναι ελαφρώς κατώτερη του αναμενόμενου. Κρίνεται πως πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στην διαδικασία κατασκευής του πολυμερικού υλικού (να μελετηθούν διαφορετικοί διαλύτες) καθώς και στην επίδραση της θερμοκρασίας στην ποιότητα του πολυμερικού φιλμ, αφού αυτό έχει επιστρωθεί στην επιφάνεια του αισθητήρα.

Η μειωμένη απόκριση των αισθητήρων στα πειράματα των κεφαλαίων 6 και 7 σε σχέση με αυτά του κεφαλαίου 5, αποδίδεται εν μέρει και στην αυξημένη υγρασία υποβάθρου από 0% σε 10, 20, 30, και 40%. Εντούτοις η μεθοδολογία πειραματικού χαρακτηρισμού των κεφαλαίων 6 και 7 αξιολογείται ως ανώτερη αυτής του κεφαλαίου 5 μιας και οι αισθητήρες χαρακτηρίστηκαν σε συνθήκες που είναι περισσότερο κοντά σε μια πραγματική εφαρμογή πεδίου και με τους «παλμούς» Υγρασίας/Φυτοφαρμάκου να εισάγονται διαδοχικά στον θάλαμο μέτρησης των αισθητήρων.

Μετά τις νέες μετρήσεις απόκρισης των αισθητήρων στο Chloract (εξαιρώντας αυτές του κεφαλαίου 5), οι οποίες έγιναν σύμφωνα με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 6.1.2 (μετρήσεις με υπόβαθρο R.H. το οποίο επιλέχθηκε να είναι της τάξης του 20%, στους 25 °C), οι αισθητήρες εξακολουθούν να διαφοροποιούνται μεταξύ Chloract και R.H., με την απόκρισή τους να είναι αυξημένη κατά την έκθεση σε ατμούς του Chloract. Παρατηρείται κατά την σύγκριση της απόκρισης των αισθητήρων μεταξύ ατμών Chloract & Nimrod πως η απόκριση των αισθητήρων στην υγρασία δεν είναι ταυτόσημη για τις 2 μετρήσεις. Ιδανικά η απόκριση όλων των

αισθητήρων στον ίδιο αναλύτη, εν προκειμένω την υγρασία, θα έπρεπε να ταυτίζεται κάτι το οποίο δεν συμβαίνει μια και η αντίσταση των αισθητήρων εμφανίζει ολίσθηση (drift) με τον χρόνο. Η ολίσθηση της αντίστασης επηρεάζει και την απόκριση των αισθητήρων με αποτέλεσμα κατά την μέτρηση των ίδιων αισθητήρων για τον ίδιο αναλύτη αλλά σε διαφορετικές χρονικές στιγμές η απόκριση να διαφοροποιείται. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις οι μετρήσεις στον ίδιο αισθητήρα για ατμούς Chloract & Nimrod μπορεί να απείχαν χρονικά περισσότερο και από διάστημα ενός μηνός.

Συνοπτικότερα, το σύστημα ηλεκτροχημικών αισθητήρων βασισμένων σε νανοσωματίδια πλατίνας, οι οποίοι λειτουργούν με 4 διακριτικά πολυμερικά φιλμ, δείχνει να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτρική μύτη για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση 2 εμπορικά διαθέσιμων φυτοφαρμάκων (Nimrod και Chloract 48 EC) και της Σχετικής Υγρασίας (RH). Η επιλογή ενός υπόβαθρου σχετικής υγρασίας RH 20% αξιολογήθηκε ως η καταλληλότερη, για την επίτευξη του διαχωρισμού αυτού. Η επεξεργασία των τελικών δεδομένων των 3 αναλυτών μέσω της χρήσης Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) επικύρωσε την ικανότητα του συστήματος για διάκριση και ταυτοποίηση μεταξύ των 3 δοκιμαστικών αερίων, καθώς και για επιτυχημένη λειτουργία, για πρώτη φορά, σε περιβάλλον μη μηδενικού φόντου σχετικής υγρασίας. Η προτεινόμενη ηλεκτρονική μύτη εμφανίζεται ως μια βέλτιστη λύση ανίχνευσης φυτοφαρμάκων για απρόσκοπτη ενσωμάτωση σε φορητά και απομακρυσμένα εργαλεία παρακολούθησης έξυπνης καλλιέργειας, που είναι χαμηλού κόστους, συμπαγής, χαμηλής ισχύος, εξαιρετικά ευαίσθητη, γρήγορη, αναστρέψιμη και αξιόπιστη.

Με βάση τα παραπάνω, αλλά και δεδομένου του μικρού αριθμού ερευνών και δημοσιεύσεων γύρω από το θέμα, τονίζεται η σημασία των αποτελεσμάτων ως βάση για την επέκταση του αριθμού των πιθανών περιβαλλοντικών ρύπων, που μπορούν να αναγνωριστούν από τη συστοιχία αισθητήρων καθώς και την επέκταση των βαθμών ελευθερίας της, προσθέτοντας περισσότερες πολυμερικές μεμβράνες. Τέλος ο συνδυασμός της προτεινόμενης τεχνολογίας ανίχνευσης με ένα αυτοματοποιημένο

εργαλείο παρακολούθησης καλλιεργειών θα ενίσχυε σημαντικά τις δυνατότητες του συνδυασμένου συστήματος, παρέχοντάς του σημαντικά πλεονεκτήματα.

8.2 Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες

Εκκινώντας από τα παραπάνω αποτελέσματα επόμενες εργασίες πάνω στο αντικείμενο θα ήταν σκόπιμο να λάβουν υπόψη τους τα παρακάτω:

- Απαιτούνται διεξοδικά και αναλυτικά πειράματα χαρακτηρισμού των αισθητήρων στους 2 αναλύτες αναφοράς του παρόντος έργου (chlorpyrifos & bupirimate) καθώς και σε εναλλακτικούς αναλύτες, με μεγάλο πλήθος αισθητήρων για την κάθε πολυμερική επιστρώση. Εκτιμάται επίσης, ότι μέτρηση των αισθητήρων και στα 2 φυτοφάρμακα αναφοράς σε σύντομο χρονικό διάστημα (1-2 ημέρες) θα λειτουργούσε ανασταλτικά ως προς το drift της μέτρησης στην υγρασία και πρέπει να διερευνηθεί στο μέλλον.
 - Τα 4 πολυμερικά υμένα φαίνεται να διακρίνουν επιτυχώς ανάμεσα σε R.H. και φυτοφάρμακα. Η εικόνα αυτή συχνά ανατρέπεται για συγκεντρώσεις της τάξης του 70% και πάνω και πρέπει να επιβεβαιωθεί μελλοντικά μέσω μεγαλύτερου πλήθους πειραματικών μετρήσεων. Προτείνεται επίσης η διερεύνηση εναλλακτικών πολυμερικών επιστρώσεων, σύμφωνα με τις δυνατότητες που παρουσιάζουν ως προς την ρόφηση ατμών των αερίων ενδιαφέροντος.
 - Τα επόμενα πειραματικά βήματα χαρακτηρισμού των αισθητήρων θα πρέπει να επικεντρωθούν σε μετρήσεις αξιοπιστίας των αισθητήρων (επαναληψιμότητα και ακρίβεια μέτρησης). Επιπροσθέτως, η διαδικασία κατασκευής των χημικών αισθητήρων πρέπει να βελτιστοποιηθεί με την χρήση νέας μάσκας για την κατασκευή μίας μοναδικής διάστασης ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (προτείνεται η διάσταση των 10 μm) αλλά και με χρήση νέων πρόσφατα αγορασμένων πολυμερικών υλικών, σε μία προσπάθεια να βελτιωθούν οι αποκρίσεις και η ευαισθησία των χημικών αισθητήρων. Σύμφωνα με όσα έχουν τονιστεί και προηγουμένως, προτείνεται η κατασκευή αισθητήρων με αντίσταση ανάμεσα στα 100-700 k Ω . Η βέλτιστη πυκνότητα του φιλμ των νανοσωματιδίων και ο ρόλος της στην ευαισθησία
-

των αισθητήρων πρέπει επίσης να επαναβεβαιωθεί. Θα πρέπει επίσης να αντιμετωπιστούν τα ζητήματα τα οποία αναφέρθηκαν ως προς την κατασκευή των πολυμερικών υμενίων/φίλμ των αισθητήρων

- Η πειραματική διάταξη χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων χρήζει βελτίωσης στο κομμάτι ελέγχου της θερμοκρασίας (απαιτείται θερμομόνωση της διάταξης αλλά και αλλαγή του θερμαντικού στοιχείου) καθώς και ως προς τον θάλαμο μέτρησης των αισθητήρων ο οποίος πρέπει να επανασχεδιαστεί (μείωση του κινδύνου πρόκλησης ζημιάς στους αισθητήρες και καλύτερη απομόνωσή του από την υπόλοιπη διάταξη).
- Μπορούν να επαναληφθούν αντίστοιχα πειράματα χαρακτηρισμού τόσο σε ταυτόσημες συνθήκες όσο και σε συνθήκες με διαφορετικά υπόβαθρα υγρασίας και ακόμα, χωρίς κανέναν καθαρισμό των αισθητήρων με ροή αζώτου μετά την έκθεσή τους σε φυτοφάρμακα ή R.H..

Κεφάλαιο 9

Βιβλιογραφία

- [1] Β. Τσούτη, Κατασκευή Σειράς Νανοδοκών Πυριτίου Για Αποτελεσματική Ανίχνευση Χημικών Ενώσεων, 2009.
 - [2] Traceable Temperatures: An Introduction to Temperature Measurement and Calibration. *Eur. J. Eng. Educ.* 1994, 19 (2), 241.
 - [3] Λ. Μαδιανός, Ανάπτυξη χημικών και βιολογικών αισθητήρων με εφαρμογή στην ανίχνευση φυτοφαρμάκων, 2018.
 - [4] Donaldson, K.; Stone, V.; Tran, C. L.; Kreyling, W.; Borm, P. J. a. *Nanotoxicology. Occup. Environ. Med.* 2004, 61 (9), 727–728.
 - [5] Wiegerink, M. E. and R. *Mechanical Microsensors. Meas. Sci. Technol.* 2001, 12 (9), 1608–1608.
 - [6] T. Hara. *IEEE Trans. on Electron Devices*,; 2000; Vol. 87.
 - [7] Roduner, E. *Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. Chem. Soc. Rev.* 2006, 35 (7), 583.
 - [8] LANGE, F. F.; METCALF, M. *Processing - Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering. J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66 (6), 398–406.
 - [9] Klabunde, K. J.; Richards, R. *Nanoscale Materials in Chemistry.* 2001, 3, 292.
 - [10] Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Metal Nanoparticles and Their Assemblies. Chem. Soc. Rev.* 2000, 29 (1), 27–35.
 - [11] Yang, S. H.; Drabold, D. A.; Adams, J. B.; Sachdev, A. *First-Principles Local-Orbital Density-Functional Study of Al Clusters. Phys. Rev. B* 1993, 47 (3), 1567–1576.
 - [12] Σκοτάδης, Ε. *Αυτο-Οργάνωση Νανοσωματιδίων Με Εφαρμογές Σε Χημικούς Αισθητήρες*, 2013.
-

- [13] Suganuma, Y.; Dhirani, A. A. Gating of Enhanced Electron-Charging Thresholds in Self-Assembled Nanoparticle Films. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109 (32), 15391–15396.
- [14] Verrelli, E.; Galanopoulos, G.; Zouboulis, I.; Tsoukalas, D. Nickel Nanoparticle Size and Density Effects on Non-Volatile Memory Performance. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 2013, 31 (3), 32204.
- [15] Shipway, A. N.; Willner, I. Nanoparticles as Structural and Functional Units in Surface-Confined Architectures. *Chem. Commun. (Camb)*. 2001, No. 20, 2035–2045.
- [16] Sheng, P.; Abeles, B.; Arie, Y. Hopping Conductivity in Granular Systems. *Phys. Rev. Lett.* 1973, 31 (2), 159–162.
- [17] Zabet-Khosousi, A.; Trudeau, P. E.; Suganuma, Y.; Dhirani, A. A.; Statt, B. Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96 (15).
- [18] Fraden, J. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*; 2016.
- [19] Heller, I.; Janssens, A. M.; M??nnik, J.; Minot, E. D.; Lemay, S. G.; Dekker, C. Identifying the Mechanism of Biosensing with Carbon Nanotube Transistors. *Nano Lett.* 2008, 8 (2), 591–595.
- [20] Sberveglieri, G.; Faglia, G.; Perego, C.; Nelli, P.; Marks, R. N.; Virgili, T.; Taliani, C.; Zamboni, R. Hydrogen and Humidity Sensing Properties of C60 Thin Films. *Synth. Met.* 1996, 77 (1–3), 273–275.
- [21] Myers, M.; Cooper, J.; Pejcic, B.; Baker, M.; Raguse, B.; Wieczorek, L. Functionalized Graphene as an Aqueous Phase Chemiresistor Sensing Material. *Sensors Actuators, B Chem.* 2011, 155 (1), 154–158.
- [22] Franke, M. E.; Koplín, T. J.; Simon, U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? *Small*. 2006, pp 36–50.
-

- [23] Πέτρος, Ο. Ολοκληρωμένη Συστοιχία Αισθητήρων Βασισμένη Σε Πολυμερή Για Την Ανίχνευση Πτητικών Αερίων , 2012.
- [24] Chiu, S. W.; Tang, K. T. Towards a Chemiresistive Sensor-Integrated Electronic Nose: A Review. *Sensors (Switzerland)*. 2013, pp 14214–14247.
- [25] www.nose-network.org
- [26] M.H.M. Facure, L.A. Mercante, L.H.C. Mattoso, D.S. Corre, Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites, *Talanta* 167 (2017) 59–66.
- [27] W. Lu, X. Dong, L. Qiu, Z. Yan, Z. Meng, M. Xue, X. He, X. Liu, Colorimetric sensor arrays based on pattern recognition for the detection of nitroaromatic molecules, *J. Hazard. Mater.* 326 (2017) 130–137.
- [28] R. Turton. “The Physics of Solids.” Oxford Univ. Press 2000.
- [29] Μανώλη, Κ. “Μελέτη Διόγκωσης Επιστρωμένων Πολυμερικών Υμενίων Παρουσία Ατμών Οργανικών Ενώσεων Και Υδρατμών Με Την Εφαρμογή Της Οπτικής Συμβολομετρίας Ευρέου Φάσματος,” 2002.
- [30] Venema, A.; Nieuwkoop, E.; Vellekoop, M. J.; Nieuwenhuizen, M. S.; Barendsz, A. W. Design Aspects of Saw Gas Sensors. *Sensors and Actuators* 1986, 10 (1–2), 47–64.
- [31] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62 (7), 1723–1732.
- [32] web. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brunauer_isotherms.svg.
- [33] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60 (2), 309–319.
- [34] Meares, P. The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76 (13), 3415–3422.
- [35] Jones, R. a L. The Dynamics of Thin Polymer Films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, 4 (2), 153–158.
-

- [36] Alves, A. C. H.; Gonçalves, M. M. P. B.; Bernardo, M. M. S.; Mendes, B. S. Determination of Organophosphorous Pesticides in the Ppq Range Using a Simple Solid-Phase Extraction Method Combined with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. *J. Sep. Sci.* 2011, 34 (18), 2475–2481.
- [37] Tunçeli, A.; Bağ, H.; Türker, A. R. Spectrophotometric Determination of Some Pesticides in Water Samples after Preconcentration with *Saccharomyces Cerevisiae* Immobilized on Sepiolite. *Anal. Bioanal. Chem.* 2001, 371 (8), 1134–1138.
- [38] Uygun, Z. O.; Dilgin, Y. A Novel Impedimetric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polypyrrole Modified Pencil Graphite Electrode for Trace Level Determination of Chlorpyrifos. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013, 188, 78–84.
- [39] Suntio et al. 1988. Agriculture Canada.
- [40] Grube, A.; Donaldson, D.; Kiely, T.; Wu, L. Pesticides Industry Sales and Usage: 2006 and 2007 Market Estimates. U.S. Environ. Prot. Agency 2011, 1–41.
- [41] John, E. M.; Shaik, J. M. Chlorpyrifos: Pollution and Remediation. *Environmental Chemistry Letters.* 2015, pp 269–291.
- [42] Banks, K. E.; Hunter, D. H.; Wachal, D. J. Chlorpyrifos in Surface Waters before and after a Federally Mandated Ban. *Environ. Int.* 2005, 31 (3), 351–356.
- [43] Yin, H.; Ai, S.; Xu, J.; Shi, W.; Zhu, L. Amperometric Biosensor Based on Immobilized Acetylcholinesterase on Gold Nanoparticles and Silk Fibroin Modified Platinum Electrode for Detection of Methyl Paraoxon, Carbofuran and Phoxim. *J. Electroanal. Chem.* 2009, 637 (1–2), 21–27.
- [44] Deaton, D. L.; Daroff, R. B.; Autrup, H.; Bridges, James; Buffler, P.; Costa, L. G.; Coyle, J.; McKhann, G.; Mobley, W. C.; Nadel, L.; Neubert, D.; Schulte-Hermann, R.; Spencer, P. S. Review of the Toxicology of Chlorpyrifos With an Emphasis on Human Exposure and Neurodevelopment. *Crit. Rev. Toxicol.* 2008, S2, 1–125.
-

- [45] Martínez Vidal, J. L.; Egea González, F. J.; Martínez Galera, M.; Castro Cano, M. L. Diminution of Chlorpyrifos and Chlorpyrifos Oxon in Tomatoes and Green Beans Grown in Greenhouses. *J. Agric. Food Chem.* 1998, 46 (4), 1440–1444.
- [46] European Commission. Draft Assessment Report Bupirimate, addendum to vol 3, annex B6, prepared by The Netherlands, May 2010.
- [47] Bent, K.J.; et al. (1978). "Chapter 10: Pyrimidine fungicides". In Peacock, F.C. (ed.). *Jealott's Hill: Fifty years of Agricultural Research 1928-1978*. Imperial Chemical Industries Ltd. pp. 87–97.
- [48] E. Skotadis, A. Kanaris, E. Aslanidis, P. Michalis, N. Kalatzis, F. Chatzipapadopoulos, N. Marianos, D. Tsoukalas; A sensing approach for automated and real-time pesticide detection in the scope of smart-farming; *Computers and Electronics in Agriculture*, Volume 178, November 2020.
- [49] L. Madianos, E. Skotadis, L. Patsiouras, M.K. Filippidou, S. Chatzandroulis, D. Tsoukalas, Nanoparticle based gas-sensing array for pesticide detection, *Environmental Chemical Engineering*, 2018 6(5) 6641-6646.
- [50] E. Skotadis, J.L. Tanner, S. Stathopoulos, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films, *Sens. Actuators B Chem.* 175 (2012) 85–91.
- [51] Δελτίο δεδομένων ασφαλείας σύμφωνα με τον κανονισμό No 1907/2006/EE Ημερομηνία / Αναθεώρηση: 05.05.2009 Cyren 48 EC, BASF SE
- [52] <https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.decomposition.IncrementalPCA.html?highlight=pca#sklearn.decomposition.IncrementalPCA>
- [53] Nimrod, safety data sheet according to regulation (EC) No 1907/2006 (Reach) Annex II
-

Γ Παραρτήματα

A. Παράδειγμα κώδικα εφαρμογής της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) σε δεδομένα ηλεκτροχημικών αισθητήρων.

#εισαγωγή των βιβλιοθηκών που χρειαζόμαστε:

```
import pandas as pd
```

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
from sklearn.decomposition import PCA
```

```
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
```

#εισαγωγή των δεδομένων που έχουμε πάρει από τα πειράματα και πάνω στα οποία θέλουμε να εφαρμόσουμε την PCA:

```
data=[[7.23431, 2.55597, 3.5824, 7.32057, 'hum'],
```

```
      [10.1, 3.72553, 4.89387, 10.95129, 'hum'],
```

```
      [16.41132, 4.8679, 6.44251, 14.77055, 'hum'],
```

```
      [8.1, 2.72793, 3.77649, 8.6, 'nim'],
```

```
      [11.4, 3.80435, 5.08348, 12.41391, 'nim'],
```

```
      [16.99088, 5.23978, 6.95881, 16.72595, 'nim'],
```

```
      [9.54228, 2.942, 4.1, 11.47851, 'chl'],
```

```
[11.91391, 4.05856, 5.5, 16.40809, 'chl'],
```

```
[15.98613, 5.48046, 7.3, 22.82762, 'chl']]
```

#εισαγωγή ετικέτας σε κάθε στήλη:

```
df = pd.DataFrame(data, columns = ['PIBMA','PBMA','PHEMA','PEMA','target'])
```

```
features = ['PIBMA','PBMA','PHEMA','PEMA']
```

#διαχωρισμός δεδομένων σε τιμές και ετικέτες:

```
x = df.loc[:, features].values
```

```
y = df.loc[:,['target']].values
```

εφαρμογή μιας συνάρτησης τυποποίησης δεδομένων. Σκοπός αυτού του βήματος είναι ο μετασχηματισμός των δεδομένων, πολλαπλασιάζοντας τα με κατάλληλο αριθμό, ώστε να προκύψουν τιμές με κανονική κατανομή γύρω από το 0. Ο τελεστής πολλαπλασιασμού, προκύπτει από τη μέση τιμή και τη διακύμανση των αρχικών δεδομένων. Ο μετασχηματισμός αυτός είναι απαραίτητος για την ορθή εφαρμογή της PCA.

```
x = StandardScaler().fit_transform(x)
```

```
pd.DataFrame(data = x, columns = features).head()
```

#επιλογή του αριθμού των πρώτων σημαντικών συνιστωσών που επιθυμούμε να μας επιστρέψει η εφαρμογή της PCA:

```
pca = PCA(n_components=2)
```

```

# εφαρμογή της PCA:

principalComponents = pca.fit_transform(x)

#εφαρμογή διαφόρων συναρτήσεων για την ορθή αποθήκευση των δεδομένων στο
πρόγραμμα:

principalDf = pd.DataFrame(data = principalComponents
                            , columns = ['principal component 1', 'principal component 2'])

finalDf = pd.concat([principalDf, df[['target']], axis = 1)

finalDf.head(5)

#εξαγωγή του ποσοστού της πληροφορίας των αρχικών δεδομένων που εμπεριέχεται
σε καθεμία από τις συνιστώσες της PCA που εφαρμόσαμε:

var_ratio=pca.explained_variance_ratio_

#επιλογή μερικών παραμέτρων και ετικετών για την γραφική αναπαράσταση των
δεδομένων:

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)

ax.set_ylabel('PC2 ( {:.5}%)'.format(str(var_ratio[1]*100)), fontsize = 15)

```

```
ax.set_title('2 Component PCA', fontsize = 20)
```

#Γραφική αναπαράσταση των τελικών, επεξεργασμένων δεδομένων, στα οποία έχει εφαρμοστή η PCA:

```
targets = ['hum', 'chl', 'nim']
```

```
colors = ['r', 'g', 'y']
```

```
for target, color in zip(targets, colors):
```

```
    indicesToKeep = finalDf['target'] == target
```

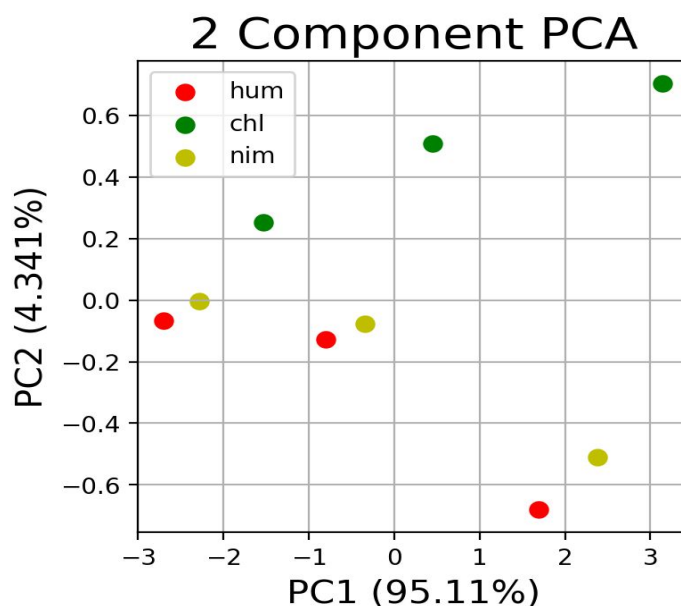
```
    ax.scatter(finalDf.loc[indicesToKeep, 'principal component 1']
```

```
               , finalDf.loc[indicesToKeep, 'principal component 2']
```

```
               , c = color
```

```
               , s = 50)
```

Στο παραπάνω παράδειγμα εισήχθησαν δεδομένα από αισθητήρες με 4 διαφορετικά πολυμερή (PIBMA, PBMA, PHEMA, PEMA), για 3 διαφορετικούς αναλύτες (Chloract, Nimrod, Υγρασία) που συλλέξαμε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων του κεφαλαίου 7. Η εκτέλεση του παραπάνω κώδικα σε python επιστρέφει το ακόλουθο γράφημα:



Εικόνα Α. Παράδειγμα PCA για δεδομένα και από τους τρεις αναλύτες (Choract, Nimrod και Υγρασία)

B. Σχήματα

Σχήμα 2.1: Διάγραμμα μεταβολής σημείου τήξης του χρυσού με την μεταβολή της ακτίνας των νανοσωματιδίων [9] 13

Σχήμα 2.2: Αναπαράσταση ενεργειακών σταθμών ημιαγωγικών και μεταλλικών κρυσταλλικών νανοσωματιδίων [12] 15

Σχήμα 2.3: Αύξηση της αντίστασης μιας ηλεκτρικής διάταξης λόγω ρόφησης του αναλύτη από το πολυμερές [23] 24

Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας των συστημάτων της όσφρησης των θηλαστικών και της ηλεκτρονικής μύτης [24] 28

Σχήμα 3.1 : Κατάταξη των ισόθερων ρόφησης σε ισορροπία [32] 33

Γ. Εικόνες

Εικόνα 5.1 : Αισθητήρες νανοσωματιδίων με επικαλύψεις διαφορετικών πολυμερικών υμενίων 45

Εικόνα 5.2 : Σχήμα αισθητήρα και εικόνα μικροσκοπίας (α) διατομή της συσκευής ανίχνευσης (β) Προβολή του αισθητήρα (γ) Εικόνα μικροσκοπίας	46
Εικόνα 5.3 :Διάταξη χαρακτηρισμού Χημικών Αισθητήρων Ε.Μ.Π.	47
Εικόνα 5.4: (α) Bubbler εισαγωγής διαλυμάτων προς μέτρηση. Στην φωτογραφία απεικονίζεται διάλυμα Chloract/νερού (β) Θάλαμος μέτρησης χημικών αισθητήρων.	48
Εικόνα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης χαρακτηρισμού Χημικών Αισθητήρων. Το διάλυμα του φυτοφαρμάκου chloract ή του νερού, τοποθετείται εντός του Bubbler 1.	49
Εικόνα 5.6: Μεταβατική απόκριση αισθητήρα (ΔR) για αισθητήρα με επικάλυψη PEMA και για ολόκληρο το εύρος των μετρούμενων συγκεντρώσεων 10–58,3% του R.H. Τα αποτελέσματα είναι τυπικά της απόκρισης και των τεσσάρων πολυμερών επικαλύψεων, συγκεκριμένα των PEMA, PHEMA, PIBMA και PBMA.	52
Εικόνα 5.7: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 2μm	53
Εικόνα 5.8: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 5μm	53
Εικόνα 5.9: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 10μm	53
Εικόνα 5.10: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PEMA διακένου 30μm	54
Εικόνα 5.11: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PHEMA διακένου 2μm	55
Εικόνα 5.12: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PHEMA διακένου 10μm	55
Εικόνα 5.13: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PHEMA διακένου 30μm	56

Εικόνα 5.14: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 2μm	57
Εικόνα 5.15: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 5μm	57
Εικόνα 5.16: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 10μm	58
Εικόνα 5.17: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PBMA διακένου 30μm	58
Εικόνα 5.18: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 2μm	59
Εικόνα 5.19: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm	60
Εικόνα 5.20: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 10μm	60
Εικόνα 5.21: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Chloract για αισθητήρα PIBMA διακένου 30μm	61
Εικόνα 5.22: Διακριτικά σχέδια δακτυλικών αποτυπωμάτων μετά την απόκριση των αισθητήρων και με τις τέσσερις διαφορετικές πολυμερείς επικαλύψεις προς (α) Σχετική υγρασία (RH) από 3,2% έως 58,3% (β) Διάλυμα Chloract, για ροές αερίου φορέα N ₂ από 32 έως 1300 ml / min και (c) συνδυασμένη απόκριση και στους δύο αναλύτες.	63
Εικόνα 5.23: PCA για τα υπάρχοντα πειραματικά σύνολα δεδομένων, χρησιμοποιώντας αισθητήρες με επίστρωση (α)PIBMA-PHEMA-PBMA-PEMA και (β)PIBMA-PBMA	63

Εικόνα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση νέας διάταξης χαρακτηρισμού χημικών αισθητήρων.	68
Εικόνα 6.2: Μεταβατική απόκριση αισθητήρα (ΔR) για αισθητήρα με επικάλυψη PBMA και για ολόκληρο το εύρος των μετρούμενων συγκεντρώσεων (50-90 % R.H.). Τα αποτελέσματα είναι τυπικά της απόκρισης και των τεσσάρων πολυμερών επικαλύψεων, συγκεκριμένα των PEMA, PHEMA, PIBMA και PBMA.	69
Εικόνα 6.3: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 5 μ m, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	70
Εικόνα 6.4: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 10 μ m, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	71
Εικόνα 6.5: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 30 μ m, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	71
Εικόνα 6.6: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 10 μ m ($R_0=220$ k Ω), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%	72
Εικόνα 6.7: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PBMA διακένου 30 μ m ($R_0=430$ k Ω), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%	72
Εικόνα 6.8: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 5 μ m, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	73
Εικόνα 6.9: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 30 μ m, με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	73
Εικόνα 6.10: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 5 μ m ($R_0= 5$ M Ω), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%	74

Εικόνα 6.11: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 10 μm ($R_0=440 \text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%	75
Εικόνα 6.12: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PEMA διακένου 30 μm ($R_0=350 \text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 10, 20, 30 και 40%	75
Εικόνα 6.13: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PHEMA διακένου 5 μm ($R_0=43 \text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	76
Εικόνα 6.14: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PHEMA διακένου 10 μm ($R_0=580 \text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	76
Εικόνα 6.15: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PHEMA διακένου 30 μm ($R_0=560 \text{ k}\Omega$), με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	77
Εικόνα 6.16: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PIBMA διακένου 2 μm , με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	78
Εικόνα 6.17: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PIBMA διακένου 5 μm , με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	78
Εικόνα 6.18: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod για αισθητήρα PIBMA διακένου 10 μm , με μεταβαλλόμενο υπόβαθρο σχετικής υγρασίας RH: 20 και 30%	79
Εικόνα 6.19: PCA για τα υπάρχοντα πειραματικά σύνολα δεδομένων, χρησιμοποιώντας αισθητήρες με επίστρωση PIBMA-PHEMA-PBMA-PEMA	80
Εικόνα 7.1: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 5 μm	83

Εικόνα 7.2: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 5μm	84
Εικόνα 7.3: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 30μm	84
Εικόνα 7.4: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PEMA διακένου 30μm	85
Εικόνα 7.5: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 10μm	85
Εικόνα 7.6: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 10μm	86
Εικόνα 7.7: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 30μm	86
Εικόνα 7.8: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PEMA διακένου 30μm	87
Εικόνα 7.9: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PHEMA διακένου 10μm	87
Εικόνα 7.10: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PHEMA διακένου 10μm	87
Εικόνα 7.11: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 5μm	88
Εικόνα 7.12: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 5μm	89
Εικόνα 7.13: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 10μm	89

Εικόνα 7.14: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 10μm	90
Εικόνα 7.15: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 30μm	90
Εικόνα 7.16: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PBMA διακένου 30μm	90
Εικόνα 7.17: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 10μm	91
Εικόνα 7.18: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 10μm	91
Εικόνα 7.19: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 30μm	92
Εικόνα 7.20: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για νέο αισθητήρα PBMA διακένου 30μm	92
Εικόνα 7.21: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 2μm	93
Εικόνα 7.22: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 2μm	93
Εικόνα 7.23: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm	93
Εικόνα 7.24: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 5μm	94
Εικόνα 7.25: Μετρήσεις υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 30μm	94

Εικόνα 7.26: Διαφορά στην επί τις εκατό απόκριση υγρασίας/διαλύματος Nimrod - υγρασίας/διαλύματος Chloract για αρχικό αισθητήρα PIBMA διακένου 30μm 95

Εικόνα 7.27: PCA για τα υπάρχοντα πειραματικά σύνολα δεδομένων, Υγρασία, Chloract και Nimrod χρησιμοποιώντας αισθητήρες με επίστρωση PIBMA-PHEMA-PBMA-PEMA 96

Εικόνα Α. Παράδειγμα PCA για δεδομένα και από τους τρεις αναλύτες (Chloract, Nimrod και Υγρασία) 116

Δ. Πίνακες

Πίνακας 1.1: Ιδανικές τιμές χαρακτηριστικών ενός αισθητήρα [3]. 8

Πίνακας 4.1: φυσικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου Chlorpyrifos 41

Πίνακας 4.2: φυσικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου Bupirimate 42

Πίνακας 5.1: Αντιστοίχιση τιμών ροής N₂ με σχετική υγρασία (R.H.) και με συγκέντρωση Υγρασίας (ppm) 50