

ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ КЕРАМІЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ НА ОСНОВІ In_2O_3 ТА SnO_2 ДЛЯ АНАЛІЗУ ЯКОСТІ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ

© Черпак В.В., Чохань М.І., Нуцковський М.С., Ставровська О.Г., 2004

Наведено дані про вміст газів в харчових продуктах в процесі зберігання, а також наведено приклади таких видів сенсорів, які чутливі до цих газів.

The data about gas concentration on foodstuff during the conservation and the examples of sensors type sensitive to gas are presented.

Вступ

За останні роки в світі з'явилися багато приладів та методів контролю якості продуктів. Основною метою пошуків є визначення найдоцільніших швидких та порівняно недорогих методів контролю якості продуктів харчування. Сучасний ринок харчових продуктів ставить жорсткі вимоги до сільськогосподарської сировини та харчових продуктів. Виникає потреба всебічної характеристики товару як основного об'єкта комерційної діяльності. Один із найважливіших елементів такої характеристики – безпечність продукції.

Контроль якості продуктів є складовою технологічного процесу харчової промисловості та предметом зацікавленості пересічного споживача.

Згідно з рішеннями Європейської економічної комісії ООН з розробки стандартів на м'ясні продукти харчування передбачені стандарти на температуру зберігання, рівень кислотності – рН та колірні характеристики. Оскільки псування білкової речовини завжди супроводжується процесами розпаду, то внаслідок реакцій складні структури окислюються або відновлюються, що супроводжується виділенням газів: O_2 , CO_2 , H_2 , N_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S . До того ж, залежно від хімічного складу продукту та терміну його зберігання буде змінюватися як склад газу, так і його концентрація.

Тому нині створення недорогих сенсорів, які можуть ідентифікувати різні гази, є актуальним завданням [1].

Матеріали і методи

Під час зберігання м'яса та м'ясних продуктів, особливо з порушенням температурного та вологісного режиму, в ньому відбуваються зміни. У м'ясо проникають мікроорганізми, плісневі гриби, дріжджі і тому відзначаються різні механізми псування: ослизнення, кисле бродіння, гниття, пліснявіння.[2, 3, 4].

Під час розпаду білкових речовин утворюються такі гази, як CO_2 , H_2S , NH_3 та інші. У разі порушення режимів виготовлення і зберігання ковбасних виробів і копченостей продукт починає псуватися. Спостерігається виділення сірководню H_2S , та вуглекислого газу CO_2 , аміаку NH_3 , що є доказом утворення великої кількості мікроорганізмів.

Електронні сенсори можна поділити на три основні групи: сенсори на підставі вимірювання провідності металооксидних або полімерних плівок, п'єзоелектричні сенсори, напівпровідникові сенсори. Їх можна використовувати для вимірювання як концентрації газів, так і їх присутності.

Запропоновано універсальний чутливий елемент сенсора для одночасного детектування різних газів, які виділяються під час зберігання продуктів харчування. Такий сенсор виготовляється за напівпровідниковою технологією, тому його перевагами є: дешевизна, надійність, простота,

можливість використання в різноманітних електронних пристроях, сумісність з різними інтерфейсами та можливість масового виготовлення.

Недоліками цього пристрою є: необхідність підігріву, високе енергоспоживання.

Загальний вигляд конструкції запропонованого газового сенсора для одночасного детектування різних газів, зокрема :CO₂, H₂S, NO₃, CH₄, C₂H₅OH зображено на рис. 1.



Рис. 1. Загальний вигляд конструкції універсального газового сенсора для одночасно детектування газів CO₂, H₂S, NO₃: 1 – кремнієва підкладка; 2 – підігрівач; 3 – металеві контакти; 4, 5, 6 – чутливі елементи

Принцип роботи газового сенсора для одночасного детектування різних газів полягає в тому, що на одному кристалі розміщені різні чутливі елементи (4, 5, 6) для детектування газів. До кожного чутливого елемента під'єднано металеві контакти (3), що дає змогу аналізувати кожен газ окремо (вмикаючи один з елементів). Як підігрівач (2) пропонують використовувати елементи Пельтьє, оскільки їх технологію виготовлення можна сумістити з технологією виготовлення газових сенсорів.

Як чутливі елементів пропонується використовувати матеріали, які мають найвищу чутливість до згаданих газів. Це керамічні матеріали на основі In₂O₃ та SnO₂ з домішками наведено в табл. 1 [5, 6, 7].

Таблиця 1

Матеріали для чутливих елементів сенсорів

Газ	Матеріал	Домішка
CO ₂	SnO ₂	MoO ₃
H ₂ S	SnO ₂	Pd
NH ₃	InO ₃	Pt
CH ₄ , C ₂ H ₅ OH	SnO ₂	Pd

Для детектування газу CO₂ використовується чутливий елемент, виготовлений з кераміки на основі SnO₂. Для підвищення ефективності детектування (чутливості сенсора) до вихідного матеріалу доцільно додавати домішку MoO₃. Вплив домішки MoO₃ на відгук сенсора показаний на рис. 2.

З рис. 2 видно, при робочому струмі 70мА сенсорний відгук на газ CO₂ становить -140 мВ (співвідношення Sn:Mo=1:1). При співвідношенні Sn:Mo=99:1 і робочому струмі 70 мА, сенсорний відгук становить лише 100 мВ.

На рис. 3. наведена залежність сенсорного відгуку на CO₂ при різних композиціях чутливого шару від струму, який протікає через чутливий елемент.

Для детектування газу NH₃ використовується чутливий елемент, виготовлений з кераміки на основі SnO₂ з домішкою Pd. Для підвищення ефективності детектування (чутливості сенсора) до вихідного матеріалу доцільно додавати домішку Pd. Вплив домішки Pd на відгук сенсора показано на рис. 4.

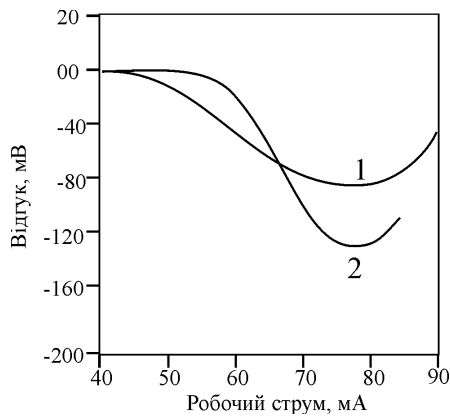


Рис. 2. Відгук сенсорів SnO_2 (1) та $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ (2) на CO_2 при різних композиціях чутливого шару

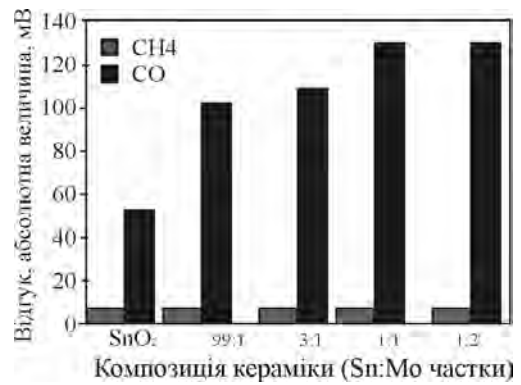


Рис. 3. Сенсорний відгук $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ на CO_2 при різних робочих струмах

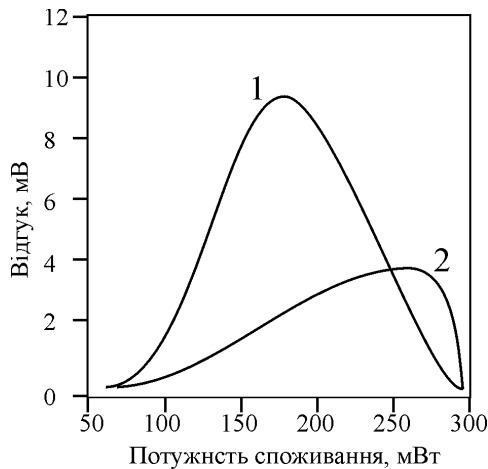


Рис. 4. Відгуки $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ (1) і SnO_2 (2) керамічних сенсорів на NH_3

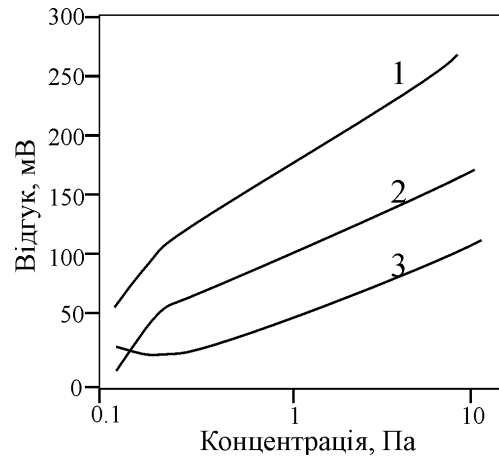


Рис. 5. Відгук чутливого елемента $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ (1), In_2O_3 (2) $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Au}$ (3) на різні концентрації NH_3

З рис. 4 видно, що при додаванні домішки Pd до кераміки на основі SnO_2 істотно зростає сенсорний відгук на NH_3 при значному зниженні енергоспоживання. Так, при чистому SnO_2 максимальний відгук на газ NH_3 становить 5 відносних одиниць при затраченій потужності 250 мВт. Якщо чутливий елемент виготовлений з SnO_2 з домішкою Pd, то максимальний відгук на газ NH_3 становить 12 відносних одиниць при затраченій потужності 175 мВт.

Для детектування газу NH_3 використовується чутливий елемент, виготовлений з кераміки на основі In_2O_3 з домішкою Pt [8]. Для підвищення ефективності детектування (чутливості сенсора) до вихідного матеріалу доцільно додавати домішку Pt. Вплив домішки Pt на відгук чутливого елемента сенсора показаний на рис. 5.

З рис. 5 видно, що при додаванні домішки Pt до кераміки на основі In_2O_3 сенсорний відгук на NH_3 є максимальний.

Висновки

Запропоновано чутливий елемент сенсора, який призначений для детектування різних газів, в яких як чутливий елемент використовують керамічні матеріали на основі In_2O_3 та SnO_2 .

Універсальність запропонованого сенсора полягає в тому, що на одному кристалі розміщені різні чутливі елементи, призначені для детектування різних газів, зокрема: CO_2 , H_2S , NH_3 для контролю якості м'яса і ковбасних виробів.

Перевагами таких сенсорів є дешевизна, простота виготовлення, надійність, можливість масового виготовлення тощо.

1. Завялов С.А. *ФТП*, 2003, том 37, выпуск 1.
2. Власенко В.В., Кравців Р.Й., Хоменко В.І., Ковбасенко В.М., Касьянчук В.В., Безсмертний В.М., Микитюк П.В. *Ветеринарно-санітарна експертиза сировину та продуктів тваринного походження*. – Вінниця – 1999. – С.193–202.
3. Кравців Р.Й., Федішин Я.І., Остап'юк О.І., Гембара Т.В., Демків Т.М., Федішин Т.Я. – Львів. *Стерилізація і ветеринарно-санітарна експертиза м'ясних консервів*.-Львів – 2002. – С.109–123.
4. Кравців Р.Й., Остап'юк Ю.І. *Ветеринарно-санітарна експертиза ковбасних виробів і копченостей*. – Львів – 1999. – С.130–156.
5. Ivanovskaya M., Lutinskaya E., Bogdanov P. // *Proc. of the 12th European Conference on solid state transducers "Eurosensors XII"*. – Warsaw, Poland, 1997. – P.443–446.
6. Ivanovskaya M., Branitsky G., Bogdanov P., Konopeltsev S., Polujan S. // *Tech. Digest of Int. Conf. "Eurosensors VII"*. – Budapest, 1993. – p.113.
7. Ratnaphani A., Nonorama S., Rao V. // *Appl.Phys.Lett.*, 1995, V.66(25). – P.3489–3491.
8. Orlik D., Ivanovskaya M., Branitsky G., Bogdanov P. // *Tech. Digest of Int. Conf. Sensor/Techno-93*. – St-Peterburg, Russia, 1993. – P.68–72.

O. Biganska¹, P. Navard¹, O. Bédué²

¹Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux, CEMEF, Sophia Antipolis, France,

²SPONTEX, Centre de Recherche, Beauvais, France

CRYSTALLISATION OF CELLULOSE/N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE HYDRATE SOLUTIONS

© Biganska O., Navard P., Bédué O., 2004

N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) hydrates are direct solvents for cellulose, used commercially in the preparation of cellulose spinning dopes for fibre and film manufacturing. The fact that the cellulose/NMMO/water solutions can crystallise under cooling is important in the process of preparing fibres and films and in their structure formation.

It is shown here that the major difference with classical polymer solutions is that the crystallisation of cellulose/NMMO/water solutions is only due to the crystallisation of the solvent, not of the cellulose. The reason of the crystallisation velocity decrease with the increase of the cellulose concentration is the reduction of the crystallisable part of the solution. The concentration of water in solutions with the same cellulose content is found to strongly influence the crystallisation velocity and the morphology of crystallised solutions. The variation of the crystallisation velocity values with the type of cellulose can be explained by different amounts of free water bound to NMMO, that depend on the cellulose origin.

Introduction

The solving power of N-methylmorpholine-N-oxide hydrates for cellulose has been recognised a long time ago [1]. From the seventies, research started in industry and academia to understand what were the physical characteristics of such solutions [2–10]. This work lead to the preparation of spinnable solutions, and to the production of cellulose products, mainly fibres [11–13]. Due to environmental pressures against the use of viscose, research regained momentum these last 5 years. Among the revisited topics are the phase transitions, the state of these solutions and their rheology [14–22].

It is known that the cellulose/NMMO/water solution can crystallise under cooling. This important topic was only touched by two teams. In 1979, Chanzy et al. [6] noted that solutions of cellulose in monohydrate and anhydrous NMMO crystallise upon cooling, forming spherulites for monohydrate NMMO and cellulated textures for anhydrous NMMO. Crystallisation was found to occur after an induction time which is increasing with cellulose concentration, a feature attributed to the effect of viscosity. More interesting was the fact that after sublimation of the NMMO and the water, the cellulose