

## Sensori Chimici e Biologici

- **Corrado Di Natale**
  - 1 piano Dipartimento di Elettronica
  - dinatale@uniroma2.it
- 6 CFU: 2 lezioni a settimana
  - Orario: martedì 9:30 aula C9; Giovedì 11:30 aula C12
- Programma del Corso
  - Interazione gas-solido
  - Materiali sensibili
  - Trasduttori di base
    - impedenza; funzione lavoro; massa, ottici, catalitici
  - Interazione liquido-solido
    - Sensori per specie liquide
  - Biosensori
- Testo
  - Lucidi delle lezioni
- Modalità di esame
  - Colloquio orale

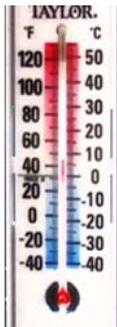
## 1: INTRODUZIONE

---

- Introduzione ai sensori
- Sensori chimici, chimica analitica e sensi naturali
- Principi dei sensori chimici
- Unità di misura della concentrazione
- Gas e vapori
- Parametri dei sensori

## Sensori come strumenti di misura

- Obiettivo: quantificare le grandezze naturali
- Modalità: Misura di una grandezza attraverso la misura di una grandezza misurabile ad essa correlata.
- **Trasduzione:** conversione della grandezza di interesse in una grandezza misurabile
- **Calibrazione:** scala graduata che associa al valore della grandezza misurata il valore della grandezza in oggetto



Espansione termica  
 $\Delta T \rightarrow \Delta L$



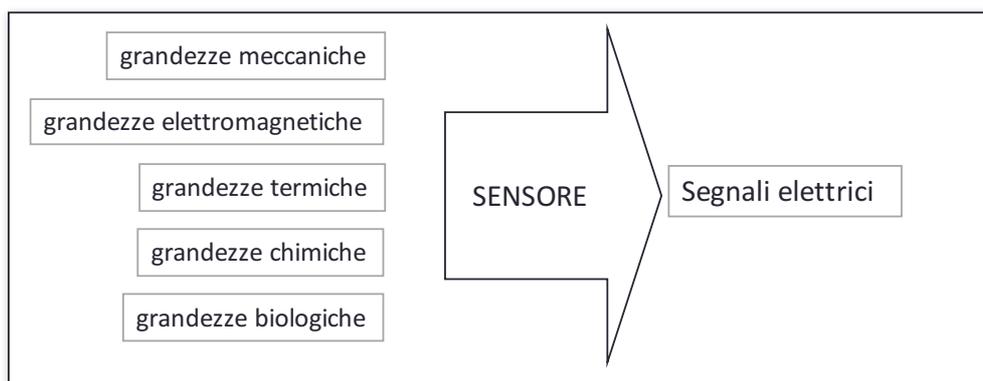
Reazione fotochimica  
 $\Delta pH \rightarrow \Delta \text{colore}$



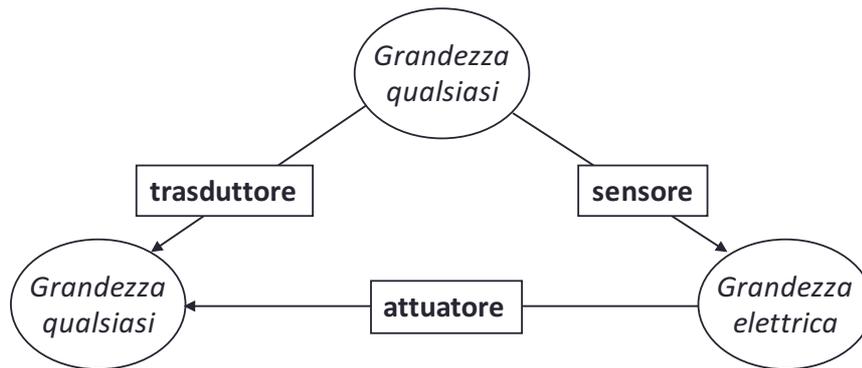
Equilibrio delle forze  
 $\Delta m \rightarrow \Delta \vartheta$

## Trasduttori, elettronica e sensori

- La trasduzione trasforma la grandezza di interesse in una di cui sia possibile misurare, conservare, elaborare e trasmettere l'informazione.
- Nell'attuale sviluppo tecnologico, l'elettronica è l'ambito tecnologico dove tutte queste funzioni sono svolte con la massima efficienza.
- I **Sensori** sono trasduttori che trasformano le grandezze da un ambito qualsiasi in segnali elettrici.
  - *Le grandezze elettriche misurabili sono la ampiezza, la frequenza e la fase di segnali di tensione.*



# Sensori, trasduttori ed attuatori

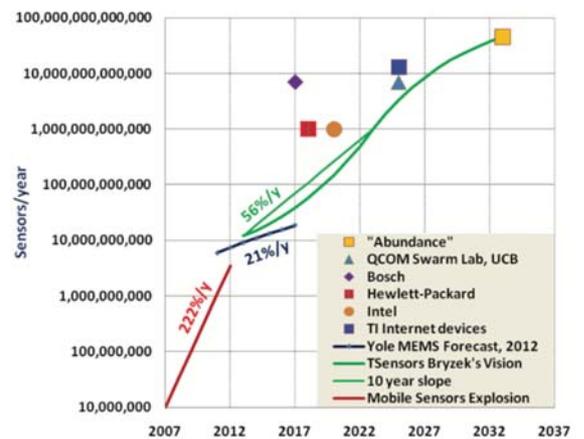


- **Sensore:** dispositivo elettronico che trasforma una grandezza fisica, chimica o biologica in un segnale elettronico.
  - il termometro clinico è un trasduttore: temperatura → lunghezza
  - il termistore è un sensore: temperatura → resistenza elettrica → tensione
- Il sensore è un componente di un circuito che connette le grandezze misurabili del circuito (corrente, tensione, frequenza o fase) con una o più grandezze ambientali.

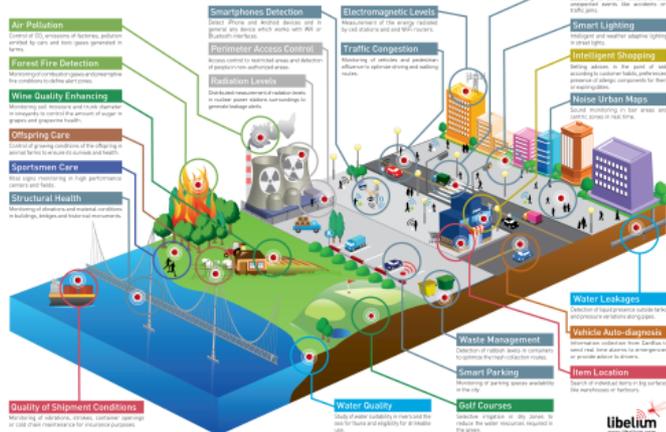
# Sensori ovunque

- microelettronica
  - Capacità di calcolo distribuite
- Internet-of-things
  - Sensori per ciascuno e ovunque
- Data analysis

Trillion Sensor Visions



## Libelium Smart World

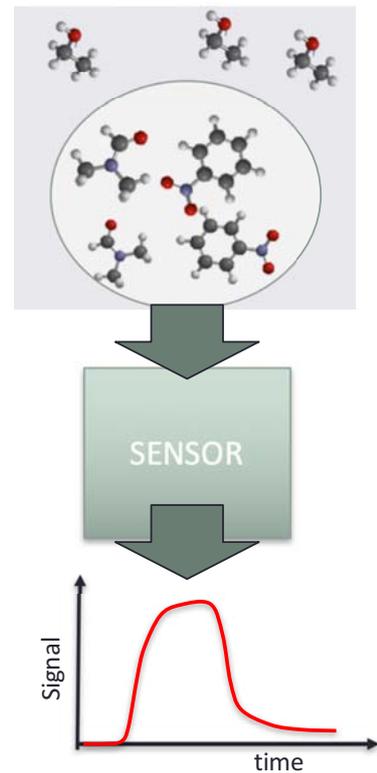


Sensori integrati negli smartphone:

- microfono
- 2 sensori di immagine
- 3D accelerometro
- 3D giroscopio
- sensore di pressione
- bussola 3D
- Sensore di luce ambiente
- sensore di prossimità
- ma ancora mancano **Sensori chimici e biosensori**

## Sensori chimici

- “A chemical sensor is a device that transforms chemical information, ranging from the concentration of a specific sample component to the total composition analysis, into an analytically useful signal” (IUPAC)
- Dispositivi elettronici i cui parametri dipendono dalla concentrazione di una o più specie chimiche presenti in ambiente (liquido o gas).
- I sensori chimici consentono di realizzare dei sistemi di misura di specie chimiche in soluzione o in atmosfera.
  - Biosensori: classe di sensori chimici che utilizzano materiali e principi di rivelazione biologici (enzimi, proteine, cellule,.....)
- Riferimenti per lo sviluppo dei sensori chimici:
  - Chimica analitica
    - branca della chimica che studia i metodi e la strumentazione per la misura delle concentrazioni delle specie chimiche
  - Sensi naturali chimici
    - Gusto e Olfatto



## Analisi chimica

*analisi: scomporre in parti*

- Scomposizione di un campione complesso (composto) al fine di determinarne i costituenti
- Identificazione di uno o più composti in una miscela
- La chimica analitica è la disciplina della chimica che sviluppa gli strumenti ed i metodi per questi scopi
- Composti gassosi, liquidi, solidi.
- Scopo finale della analisi è la formazione di un “giudizio” generale sul campione analizzato.
- Edibilità, diagnosi medica, abitabilità,...



Sostanze disciolte in un litro d'acqua espresse in Ioni e mg	Concentrazione (mg)
Sodio	6,8
Potassio	1,1
Magnesio	30
Calcio	46
Idrocarbonico	293
Cloridrico	2,8
Nitrico	6,8
Solfurico	4,9
Silice (come SiO <sub>2</sub> )	17
Fluoridrico	<0,1

*quantitativa*

*semi-quantitativa*



Località	NO2	PM10	Benzene
Arenella	■	■	■
Preneste	■	■	■
Francia	■	■	■
M. Grecia	■	■	■
Cinecittà	■	■	■
Villa Ada	■	■	■
C. Guido	■	■	■
T. Cavaliere	■	■	■
Fermi	■	■	■
Bufalotta	■	■	■
Cipro	■	■	■
Tiburtina	■	■	■

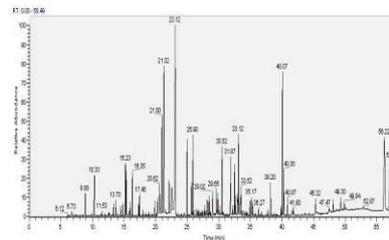
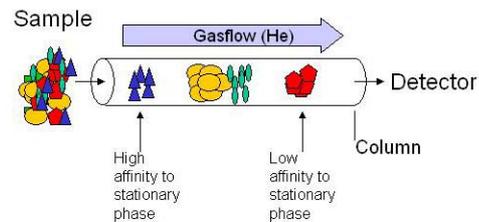
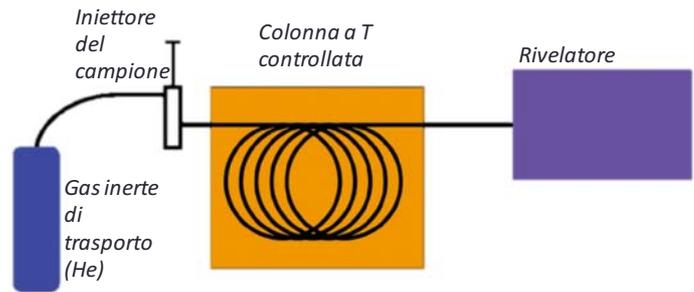
*qualitativa*



Località	NO2	PM10	Benzene
Arenella	■	■	■
Preneste	■	■	■
Francia	■	■	■
M. Grecia	■	■	■
Bufalott.	■	■	■
Cipro	■	■	■
Cinecittà	■	■	■
Tiburtina	■	■	■
Villa Ada	■	■	■
Castel di Guido	■	■	■
Tenista Cavaliere	■	■	■

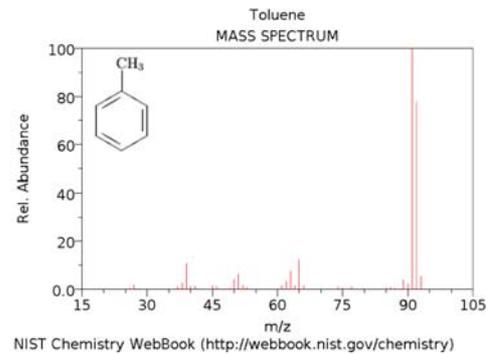
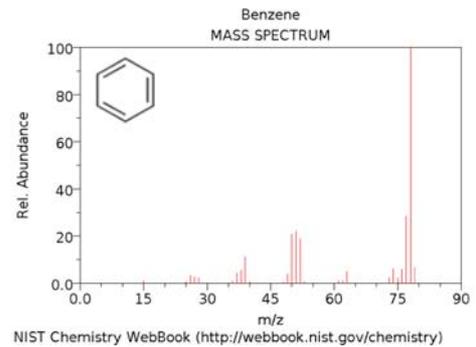
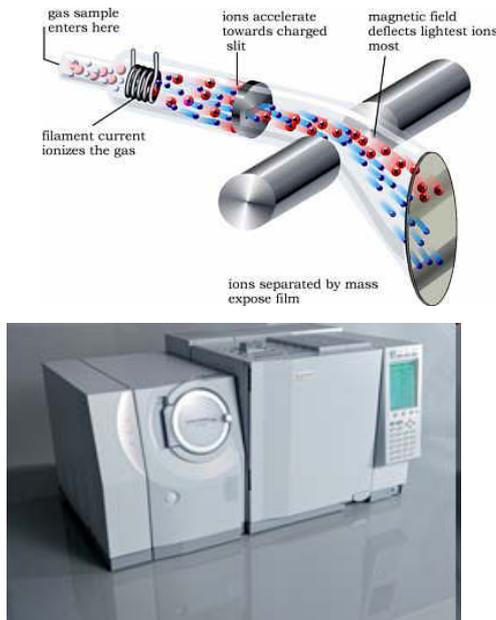
## Strumentazione analitica es. gas-cromatografo (GC)

- Obiettivo: separazione delle componenti molecolari di una miscela.
- La velocità delle molecole in contatto con una fase solida dipende dalla affinità tra la fase solida e le molecole.
- Di conseguenza, le componenti della miscela si separano in funzione della affinità.
- Tipico strumento da laboratorio.
- Le molecole vengono rivelate al termine del percorso da un sensore aspecifico (PID) o da uno spettrometro di massa.
- Lo spettrometro di massa (GC-MS) consente l'identificazione del composto attraverso lo spettro  $m/z$ .



## GC-mass spectrometer identificazione molecolare

- Un fascio di ioni o di elettroni frantuma le molecole in frammenti dotati di massa e carica elettrica.
- Un campo magnetico opportuno separa i frammenti in funzione del rapporto  $m/z$ . Infine, attraverso un rivelatore di particelle cariche si ottiene il profilo  $m/z$ . Questo è tipica per ciascuna molecola



## GC portatili

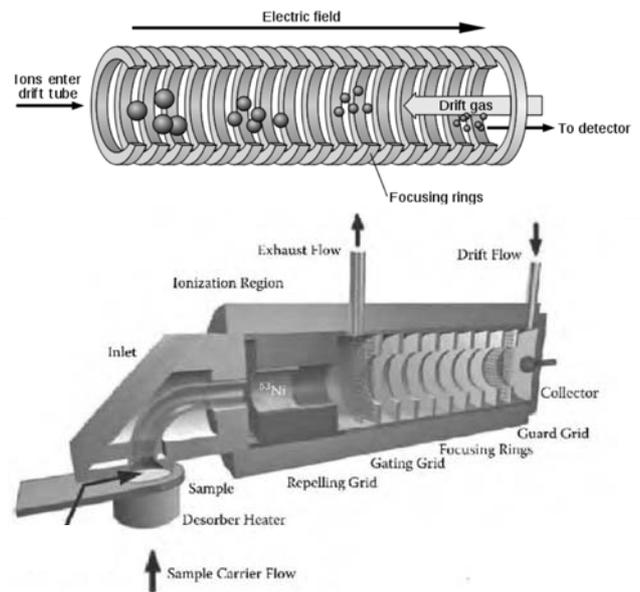
- Lo sviluppo tecnologico rende possibile la realizzazione di GC-MS portatili per applicazioni in campo.
- I costi sono molto elevati e le prestazioni non raggiungono quelle degli strumenti da laboratorio
- Utile per la ricerca di alcuni composti specifici
  - Applicazioni militari e di sicurezza



Product	Agilent 2000 Micro GC 1-, 2-channel systems	MINICAMS FM-2001	1M 640	CP-4000	Voyager Portable Gas Chromatograph
Company	Agilent Technologies, Inc. 1601 California Ave. MS 170-4E Palo Alto, CA 94304 800-227-4770 <a href="http://www.agilent.com">www.agilent.com</a>	D. I. Analytical CMS Field Products 2148 Palham Parkway, Bldg. 400 Palham, AL 36524 205-733-6900 <a href="http://www.dico.com">www.dico.com</a>	Brooks Instruments 19 Parkview Dr. Bellingham, MA 01921 978-682-3800 <a href="http://www.brooks-instrument.com">www.brooks-instrument.com</a>	Varian, Inc. 2700 Mitchell Dr. Walnut Creek, CA 94598 925-939-3400 <a href="http://www.varianinc.com">www.varianinc.com</a>	Photovac, Inc. 170 Second Ave. Waltham, MA 02451 781-290-0777 <a href="http://www.photovac.com">www.photovac.com</a>
Price (U.S.D.)	~\$17,000-\$50,000			~\$12,000-\$50,000	~\$18,000
Size h x w x d (cm)	15 x 25 x 41	30.48 x 30.48 x 25.4	18 x 43 x 28 60	28 x 15 x 30	15 x 27 x 28
Weight (kg)	5.1	9.1		~5.2	6.8
Power supply	100/240 VAC, 50/60 Hz, or 200 VA	110 VAC	Modular perfluoropolymer, combined injector/detector module, detector module, split/splitless injector module, automatic air sampler module Purified air (generated from instrument) or nitrogen is possible *These steps, maximum temp of 300 °C	30-130 VAC or 180-260 VAC, 50-60Hz; optional dual battery pack	10-18 VDC, 115 or 240 VAC; adapter or NiCd replaceable battery pack
Sample introduction	Fixed volume, variable volume/timed, or backflush to vent, heated	Air sampling via solid adsorbent preconcentrator/thermal desorption or fixed-volume loop		Silicon micromachined variable volume injector (1-10 µL) with optional internal sampling pump	Gaseous samples manually injected by syringe or built-in pump and sampling port
Carrier gas	Helium, hydrogen, nitrogen, argon with 1/8-in. Swagelok fittings	Helium or nitrogen		Helium, hydrogen, nitrogen, or argon	Ultra-zero air or high-purity nitrogen depending on detector configuration
Temperature control	15-180 °C	Programmable, ramping to 200 °C	Accepts 0.15- to 0.20-mm i.d., 20- to 30-m length, 0.25-mm i.d., 30-m length only, station #/9 phase according to customer specification	Isothermal: 30-180 °C	Isothermal: <math>\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}</math>
Columns		Capillary	1-640 2000 $\mu\text{m}^2$	Wide range of capillary and micro-packed available upon request	Factory-installed three-column configuration
Detectors	TCO using Wheatstone bridge design	FID, PID, tandem PID-FID	N/A	Micro-TCO	PID with quick-change, electrodeless discharge UV lamp, 10.6 eV (standard); electron capture detector (optional)

## Ion Mass Detector

- 50000 strumenti installati negli aeroporti
- Misura del tempo di volo degli ioni in moto in un campo elettrico uniforme e contro un flusso costante di un gas inerte neutro.
- La mobilità degli ioni (rapporto tra velocità di drift e campo elettrico) è funzione della carica degli ioni, della massa e degli urti con le molecole del gas inerte.
- Misurando il tempo di volo si ottengono informazioni che consentono di identificare le molecole.
- La macchina è calibrata per riconoscere alcuni molecole predefinite: ad esempio quelle relative agli esplosivi.



La ionizzazione avviene o attraverso una sorgente radioattiva (Ni, Am,...) una scarica elettrica o per fotoionizzazione.

## Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometer

- La ionizzazione è provocata dalla cessione di un idrogeno ionizzato (protone) dall'acqua ionizzata alle molecole volatili.
- Quasi tutte le molecole volatili hanno affinità maggiore dell'acqua verso  $H^+$  ma non i componenti gassosi ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ )
- A differenza del GC funziona in tempo reale.

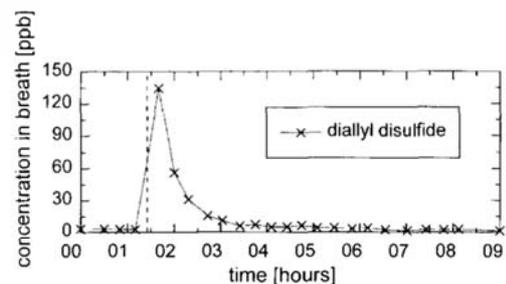
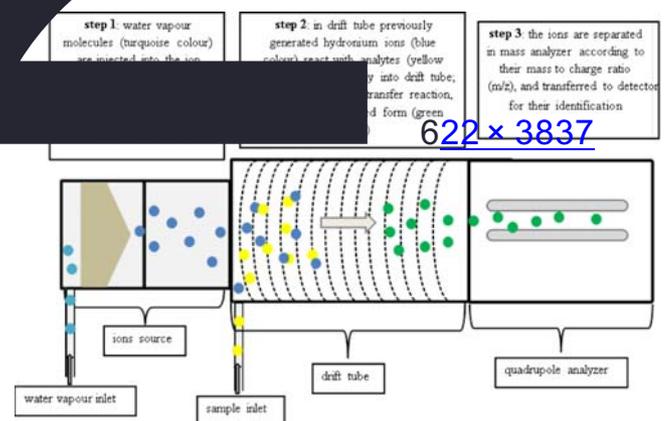


Fig. 8. Variation in the concentrations of diallyl sulphide, allyl methyl disulphide, diallyl disulphide, and diallyl trisulphide in human garlic breath with time. The time 00 corresponds to 9:00 a.m. The vertical dashed line indicates the time of the ingestion of garlic.

## I sensi chimici naturali: Olfatto e gusto

- elevata sensibilità
- Trasduzione ed amplificazione biochimica

$$S \approx 10^5 \frac{\text{ions}}{\text{molecole}}$$

- non specifici
- ridondanti

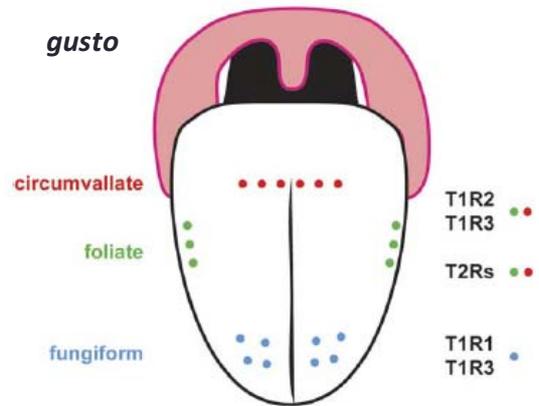
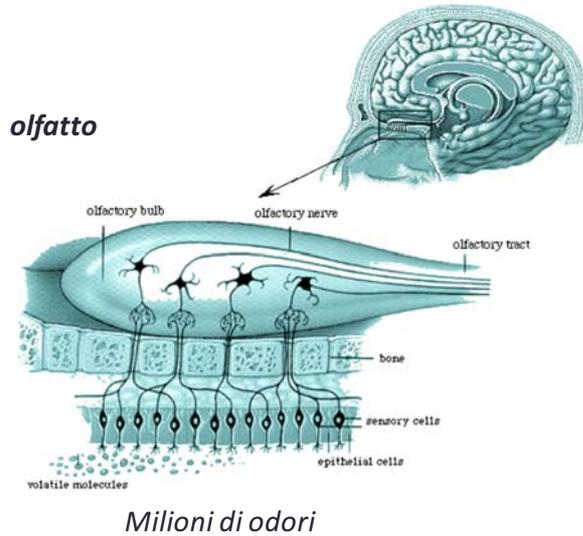


Figure 2. Distribution of Taste Receptors and Papillae on the Mouse Tongue

*5 gusti: amaro, dolce, salato, acido, umami*

## Perchè sviluppare sensori chimici

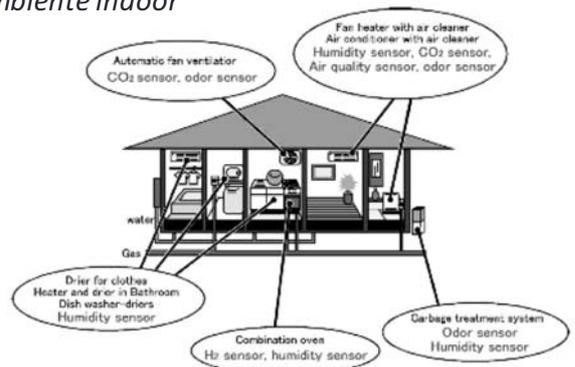
- Rispetto ai sistemi analitici i sensori sono (dovrebbero essere)
  - A basso costo
  - Integrabili nei sistemi elettronici ed informatici
  - Informazione ubiqua disponibile in tempo reale
  - Operabili da personale non specializzato (meglio se automatici)
  - Personal analyzers
- Dispositivi “interdisciplinari”
  - Chimica
  - Scienza dei materiali
  - Elettronica
  - Matematica
  - Competenze specifiche per le applicazioni

# Applicazioni dei sensori chimici

ambiente outdoor



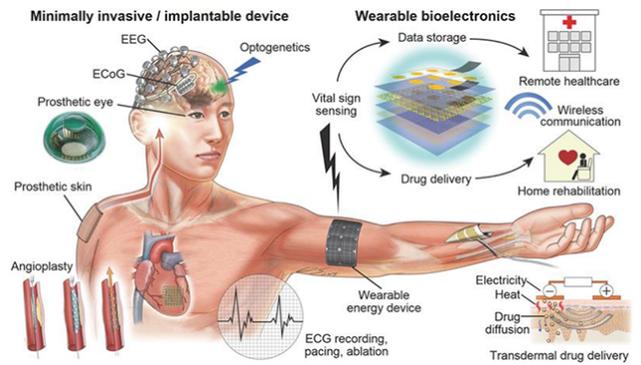
ambiente indoor



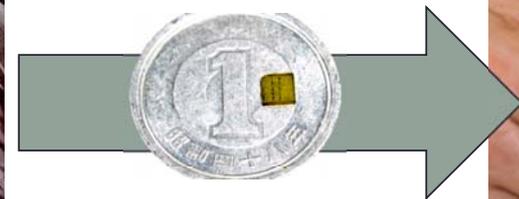
alimenti



salute



# Ovunque e per chiunque



## Principi dei sensori chimici atomi, molecole e loro funzionalità

- La chimica studia il comportamento della materia su scala atomica e molecolare.
- Gli atomi si combinano in una grande varietà di complessi (molecole) ciascuna con proprietà specifiche.
- Le proprietà delle molecole non provengono solo dalla somma delle proprietà degli atomi isolati.
  - Tutte le molecole organiche sono composte in prevalenza da pochi elementi: (C, O, N, H,...) eppure si osserva una enorme varietà di proprietà.
- Esempio: molecole formate da ossigeno e azoto

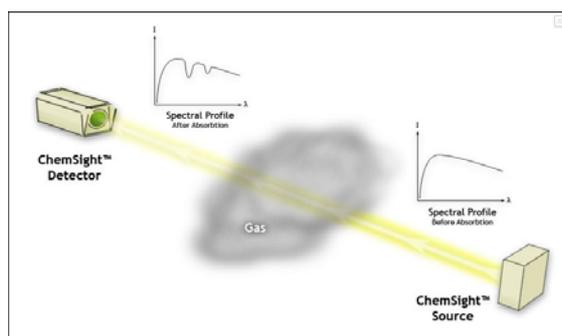
Ossido di azoto	NO	funzioni biologiche: neurotrasmettitore; regolatore dei processi di vasodilatazione; indicatore di processi infiammatori (esempio asma)
Diossido di azoto	NO <sub>2</sub>	Letale, prodotto dei processi di combustione
Ossido di diazoto	N <sub>2</sub> O	Neurotossico, gas anestetico (gas esilarante)

- La varietà di molecole è enorme:
  - Regolamento REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemical) della Comunità Europea elenca 16276 sostanze che vengono prodotte o importate nell'Unione Europea in quantità superiore ad 1 tonnellata per anno.

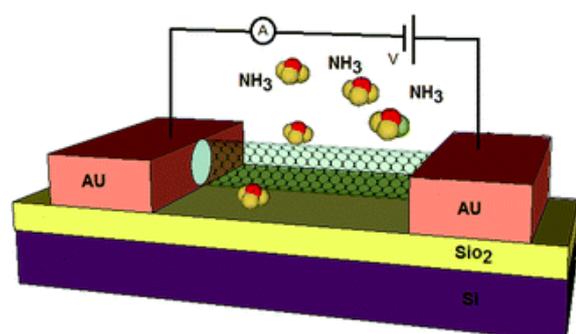
## Principi dei sensori chimici molecole

- Il sensore chimico rivela la presenza di molecole
- In alcuni casi la rivelazione avviene per via diretta misurando una proprietà intrinseca della molecola (spettro ottico, proprietà magnetiche...) ma più frequentemente avviene attraverso la interazione della molecola target (analita) con un mediatore (materiale sensibile)

*Spettro di trasmissione (infrarosso)  
Interazione fotone-gas*



*Conducibilità di un nanotubo di carbonio  
Interazione CNT-NH<sub>3</sub>*



## Unità di misura della concentrazione

- La quantità di interesse nella analisi chimica è la concentrazione della specie.
- Per i gas, la concentrazione può essere sostituita dalle quantità termodinamiche correlate.

- **Concentrazione Assoluta** (indipendente dalla composizione del mezzo)

- Densità  $\rho$

$$\rho_{massa} = \frac{M}{volume} \left[ \frac{mg}{m^3} \right]; \quad \rho_{molare} = \frac{N_{moli}}{volume} \left[ \frac{moli}{l} \right]; \quad \rho_{mole} = \frac{N_{moli}}{peso\ totale} \left[ \frac{moli}{Kg} \right]$$

*il peso molecolare ( $P_{mol}$ ) è, in prima approssimazione, la somma dei pesi atomici degli atomi che costituiscono la molecola.*

$$M[g] = P_{mol} \cdot N_{moli}; \quad N_{molecole} = N_{moli} \cdot N_A; \quad N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Per i gas la densità può essere espressa come Pressione Parziale  $P_i$  (misurata in atm, Pa, bar...)

$$p_i = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \quad \text{la pressione atmosferica è la somma delle pressioni parziali delle singole specie.}$$

- **Concentrazione Relativa** (dipendente dalla composizione del mezzo)

- Si esprime in termini di parti per totalità: esempio 1ppm indica 1 molecola della specie di interesse per ogni milione di molecole totali.

$$\left[ \frac{moli_i}{moli\ totali} \right]; \quad \text{per i gas} \left[ \frac{Pressione_i}{Pressione\ totali} \right]$$

## Conversione da concentrazione assoluta a concentrazione relativa per i gas

- Massa della specie gassosa  $M_i = P_M \cdot n_{moli} [g]$   $P_M$ : peso molecolare numero di nucleoni
- Legge dei gas perfetti  $p_i \cdot V = n_{moli} \cdot R \cdot T$

Esempio:

$$10 \frac{mg}{m^3} \text{ di CO in aria standard } (p_{tot} = 1 \text{ atm})$$

$$P_M \cong 12 + 16 = 28 \quad \frac{n_{moli}}{m^3} = \frac{m_{grammi}}{P_M} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{28} = 0.35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$10 \frac{mg}{m^3} \text{ di CO corrispondono a } 0.35 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{m^3}$$

$$p_i = \frac{n_{moli}}{V} \cdot R \cdot T; \quad \left\{ \begin{array}{l} V = 1m^3 = 10^3 l \\ R = 0.083 \frac{l \cdot atm}{K \cdot mol} \\ T = 300 K \end{array} \right.$$

$$p_i = 87 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

$$\frac{p_i}{p_{tot}} = 87 \text{ ppm}$$

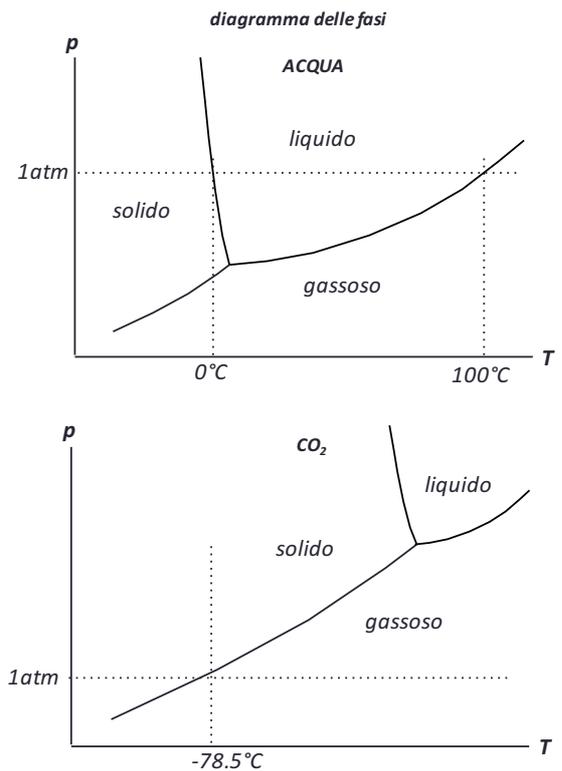
formula semplificata a temperatura e pressione standard:

$$C[ppm] = 24.9 \cdot \frac{1}{P_M} \cdot \rho \left[ \frac{mg}{m^3} \right]$$

## Gas e vapori

- In fase aeriforme troviamo:
  - Gas:** molecole che alla pressione e temperatura di misura hanno subito la transizione di fase da liquido a gas.
  - Vapori:** molecole che a pressione e temperatura di misura sono in fase liquida (o solida)
    - Per l'equilibrio delle fasi le molecole aggregate in fase liquida sono parzialmente presenti anche in fase gassosa.
- In condizioni "normali" tutti i composti in fase gassosa obbediscono alla legge dei gas perfetti.

$$p_i \cdot V = n_{moli} \cdot R \cdot T$$



## Composti volatili organici (VOCs) I

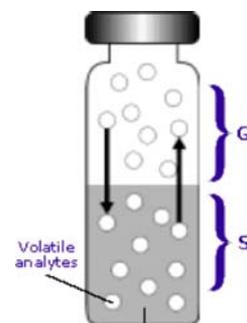
- La regione aeriforme in equilibrio con il composto liquido si chiama "spazio di testa" (headspace).
- La concentrazione in fase aeriforme (pressione di vapore) può essere calcolata dalla termodinamica considerando l'equazione di Clapeyron che descrive l'equilibrio delle fasi

$$\log P = -\frac{\Delta H_V}{2303 \cdot R} \cdot \left( \frac{T - T_B}{T \cdot T_B} \right)$$

$\Delta H_V$ : entalpia di vaporizzazione,  $T_B$  temperatura di ebollizione  $T$  temperatura ambientale

- Per temperature inferiori alla temperatura di ebollizione, la equazione di Clapeyron è approssimata dalla equazione di Antoine. I parametri A, B e C sono determinati sperimentalmente

$$\log P = A - \frac{B}{C + T}$$



## Composti Volatili Organici (VOCs) II

### Pressione di saturazione e pressione relativa

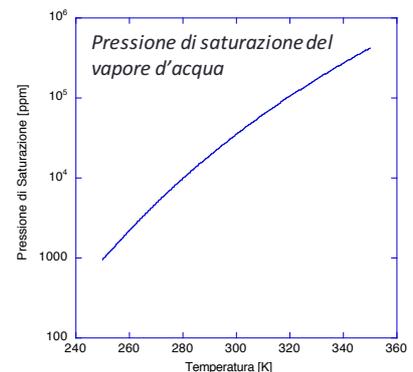
- La equazione di Antoine consente di calcolare la pressione di vapore saturo. Cioè la concentrazione massima, ad una data temperatura, raggiungibile da un composto volatile.
- Esempi di applicazione della legge di Antoine:

$$\log P = A - \frac{B}{C+T}$$

VOC	A	B	C	$p_{sat}$	c
etanolo	5.3723	1670.4 K	-40.191 K	0.0876 atm	87600 ppm
acqua	5.4000	1838.7 K	-31.7370 K	0.0351 atm	35100 ppm
anilina	4.3454	1661.9 K	-74.0480 K	0.0009 atm	900 ppm

National Institute of Science and Technology  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

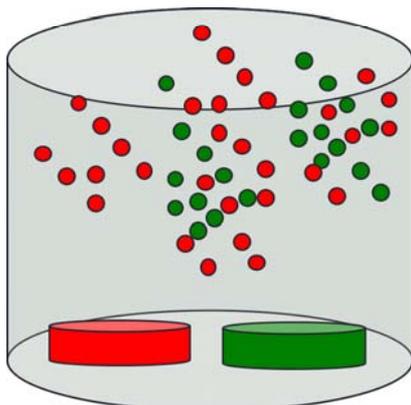
In alcuni casi, la concentrazione di vapore si esprime in termini di percentuale della pressione di vapore saturo.  
 Ad esempio per il vapore acqueo (umidità) si parla di umidità relativa (RH).



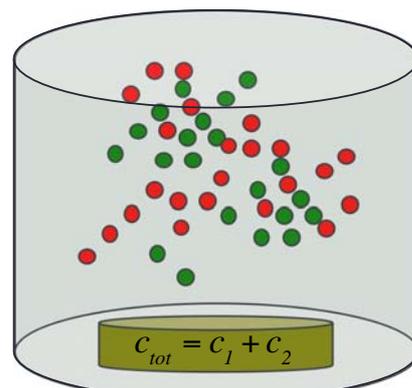
## Legge di Raoult

- Nelle soluzioni ideali: dato un composto i-esimo disciolto in una miscela la sua pressione parziale nello spazio di testa è proporzionale alla concentrazione in soluzione.
    - la soluzione è ideale se la intensità delle interazioni è la stessa per tutte le coppie di molecole nella soluzione (AB=AA=BB).
- soluzioni pure indipendenti: la concentrazione in aria è la somma delle pressioni parziali.
  - miscela di sostanze pure: la concentrazione in aria è la somma delle pressioni parziali pesata per la concentrazione delle sostanze nella soluzione.

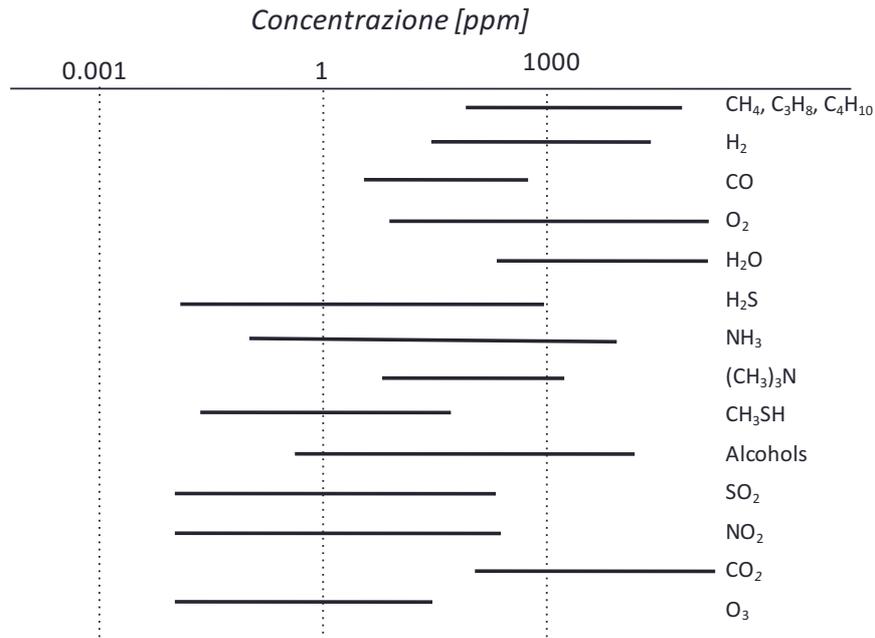
$$P_{tot} = P_{sat1} + P_{sat2}$$



$$P_{tot} = \frac{c_1}{c_{tot}} P_{sat1} + \frac{c_2}{c_{tot}} P_{sat2}$$

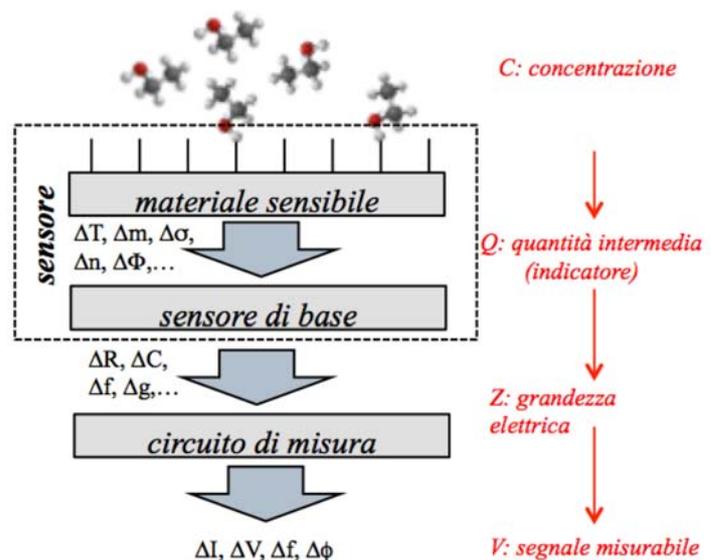


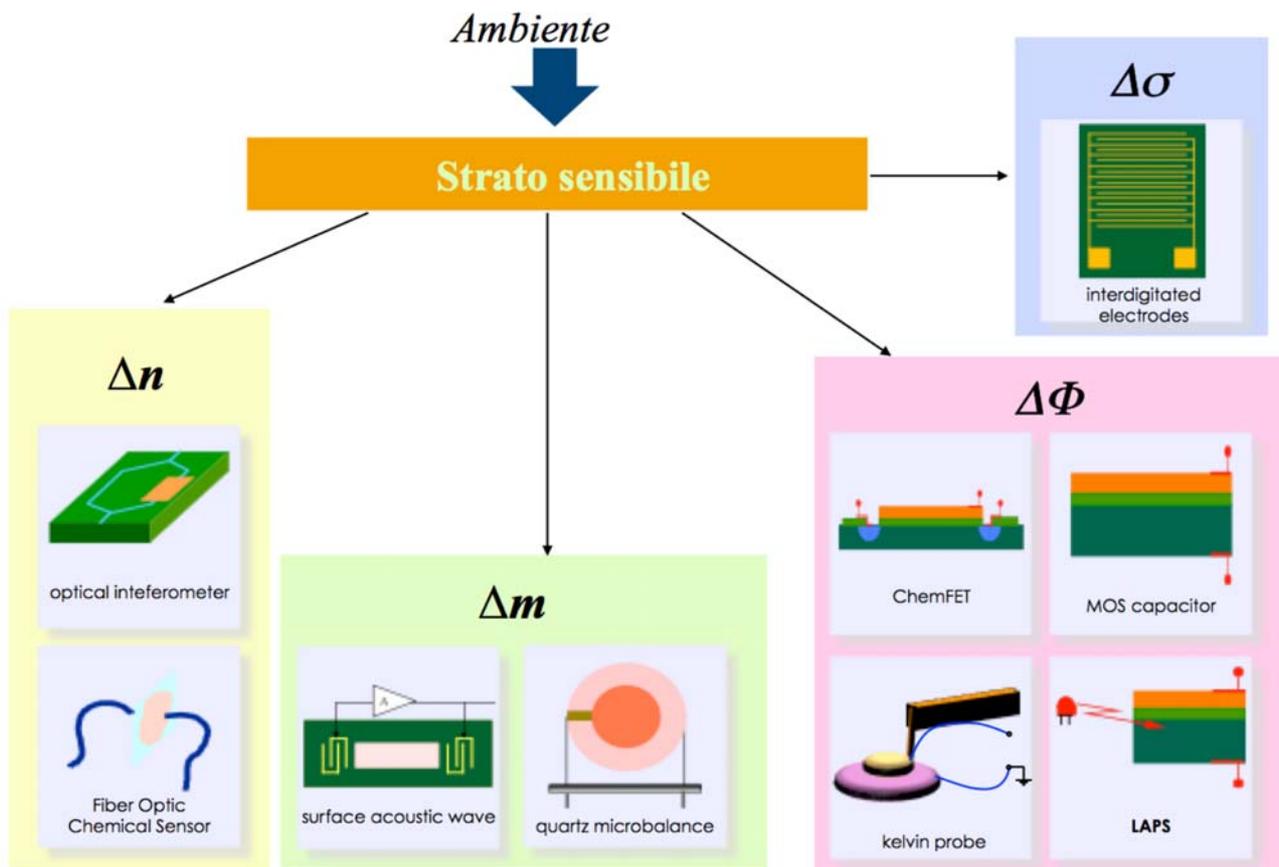
## Concentrazioni di interesse per alcuni gas e VOCs



## Schema di un generico sensore chimico

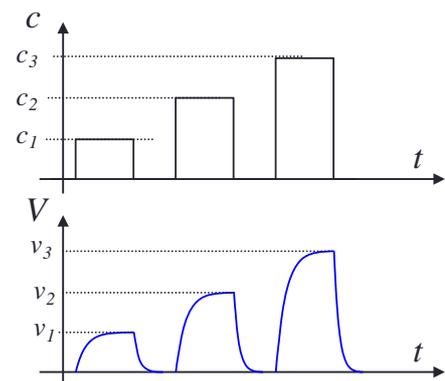
- **materiale sensibile:** strato di un materiale che interagisce con le molecole della specie da rivelare. La interazione modifica una o più proprietà fisiche del materiale stesso (es. temperatura, massa, conducibilità elettrica, indice di rifrazione, funzione lavoro...)
- **Sensore di base:** dispositivo in cui la variazione di una delle proprietà fisiche alterate dalla interazione è convertita nella variazione di una proprietà elettrica (es. resistenza, capacità, frequenza di risonanza, transconduttanza)
- **Circuito di misura:** circuito al quale il sensore di base è connesso al fine di determinare un segnale funzione della concentrazione della specie da rivelare. Il segnale può essere di tensione, corrente, frequenza o fase.



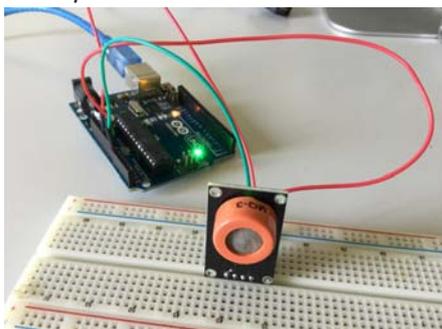


## Segnali e feature extraction

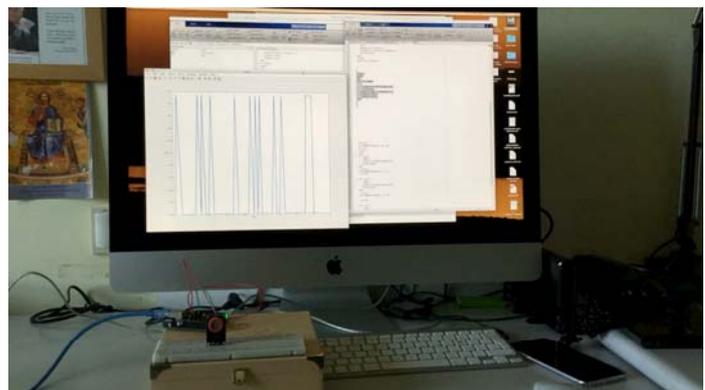
- Il sensore si adatta alle variazioni di concentrazione dell'analita attraverso una sua propria dinamica.
- Il segnale raggiunge lo stato di equilibrio dopo un tempo che è caratteristico dei fenomeni di interazione, del tipo di gas e della concentrazione.
- La risposta del sensore è un segnale nel tempo. Tali segnali possono essere rappresentati da alcune grandezze sintetiche che descrivono la risposta del sensore (features).



### Esempio



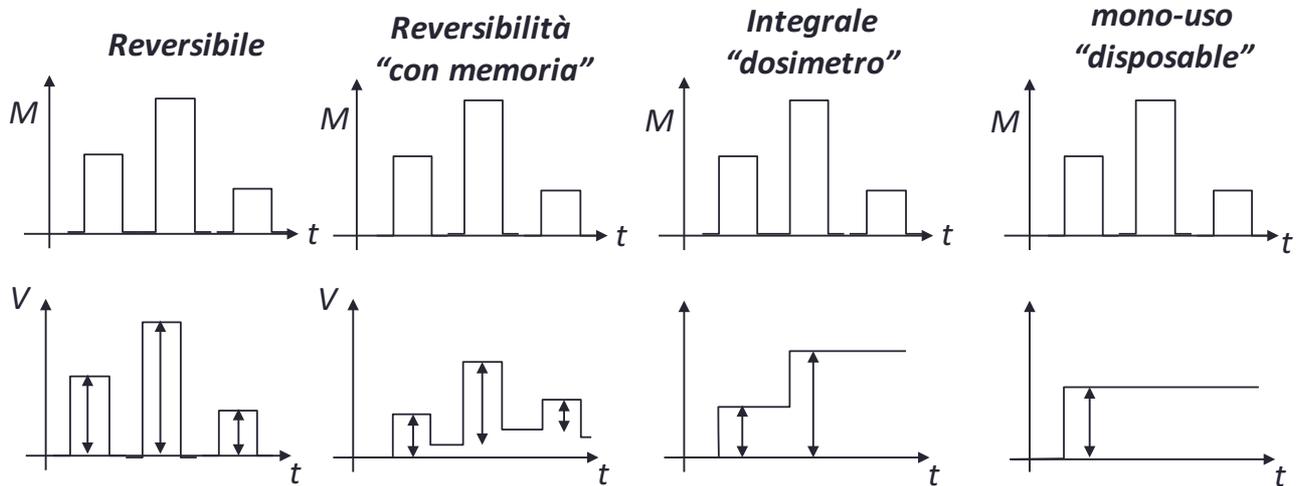
Sensore resistivo ad ossido metallico



## Parametri dei sensori reversibilità

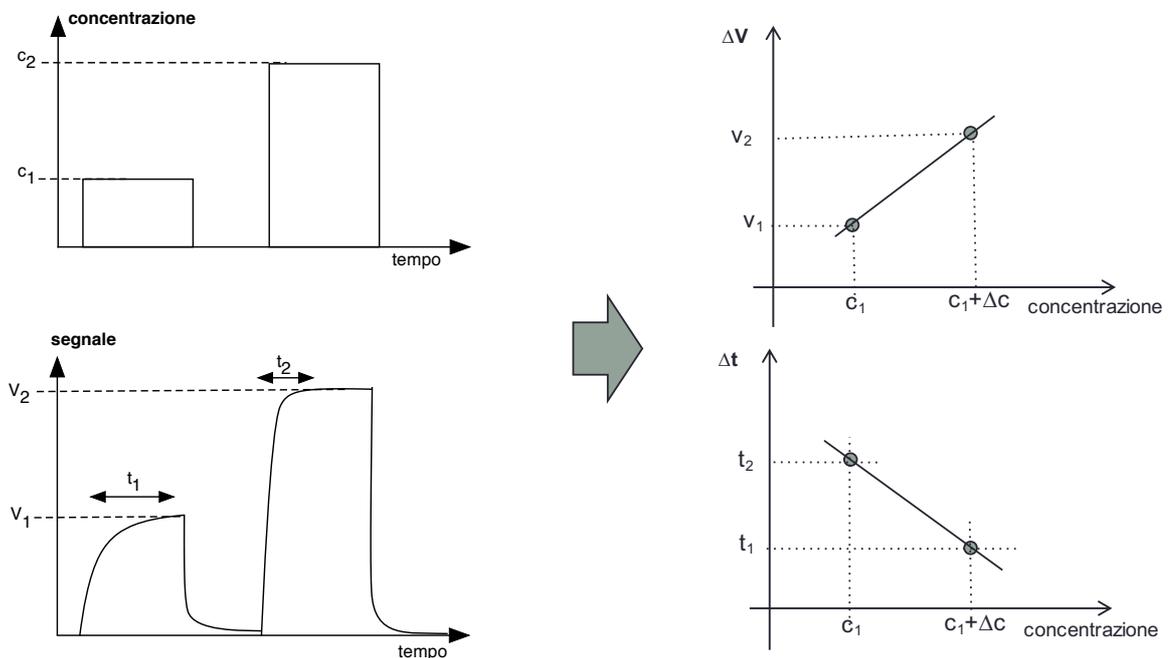
- La reversibilità esprime la capacità del sensore di seguire, con la sua dinamica, le variazioni della concentrazione.
- Un sensore è reversibile se all'annullarsi della concentrazione la risposta del sensore si annulla.

Trascurando le proprietà dinamiche



## Parametri dei sensori Features dinamiche e statiche

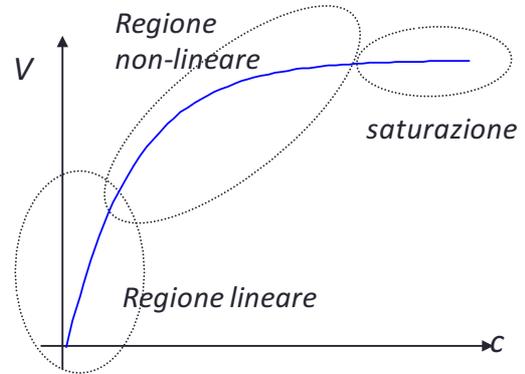
- La risposta del sensore, esposto ad esempio ad una variazione brusca di concentrazione, si può esprimere attraverso più indicatori (*features*) come ad esempio il tempo di risposta (*dinamica*) e la variazione stazionaria del segnale d'uscita (*statica*).
- Features differenti possono avere differenti relazioni con la concentrazione.



## Parametri dei sensori

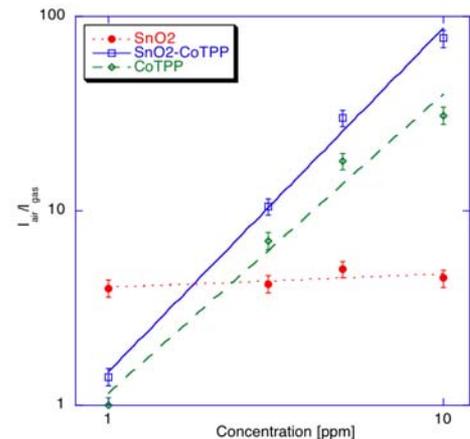
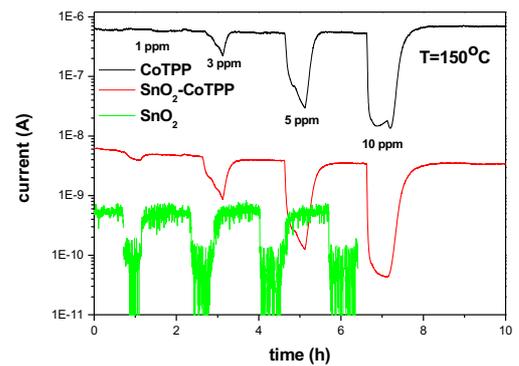
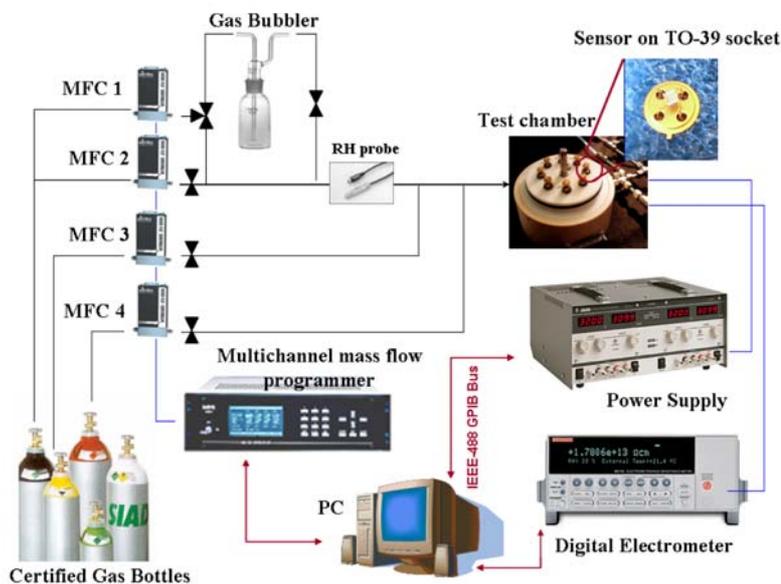
### La curva di risposta

- Analiticamente, un sensore descrive una trasformazione dallo spazio del misurando allo spazio del segnale d'uscita.
- Se entrambe gli spazi hanno dimensione 1, il sensore è rappresentabile attraverso una funzione  $V=f(c)$ .
- Questa funzione è la curva di risposta
- *La curva di risposta è necessaria per usare il sensore come strumento di misura: dalla misura di  $V$  si ricava una stima della concentrazione  $c$*
- La curva di risposta viene determinata attraverso la **calibrazione**.



## Calibrazione

### esempio: sensore di gas



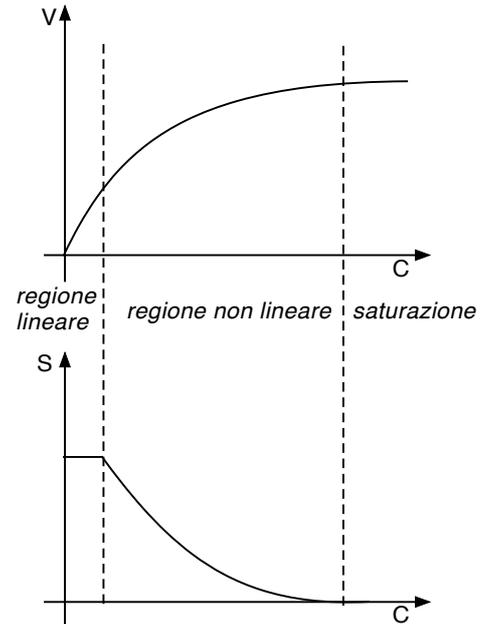
## Parametri dei sensori

### Sensibilità

- La sensibilità misura la variazione del segnale del sensore provocata da una variazione della concentrazione dell'analita.
- Analiticamente è la derivata della curva di risposta

$$S = \frac{dV}{dc}$$

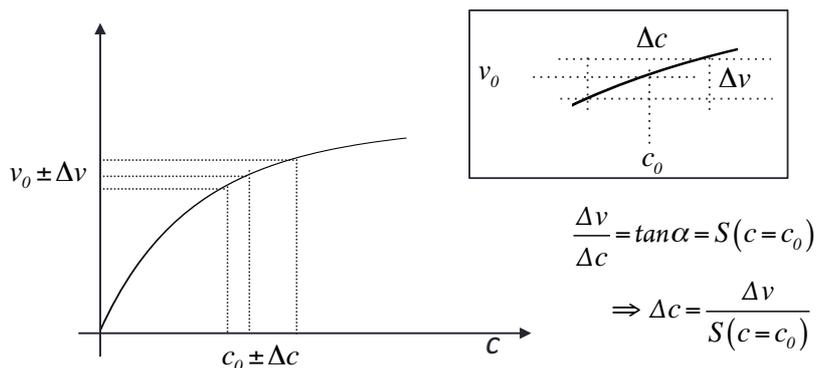
- Nella regione di non linearità, S è funzione della concentrazione.
- Nella regione di linearità S è massima, perciò sono massime le prestazioni del sensore.



## Parametri dei sensori

### Risoluzione

- La risoluzione è la minima variazione di concentrazione misurabile.
- La risoluzione è legata all'esistenza degli errori di misura e del rumore elettronico.
- Infatti, il segnale del sensore non è una quantità deterministica ma ha una componente aleatoria:  $v \pm \Delta v$ . Dove  $\Delta v$  esprime tutti gli errori di misura
- $\Delta v$  è sempre limitato inferiormente dal rumore elettronico.
- La risoluzione esprime come l'incertezza nella misura del segnale ( $\Delta v$ ) influenza la stima della concentrazione ( $\Delta c$ ).
- Nell'intorno di una concentrazione  $c=c_0$ :



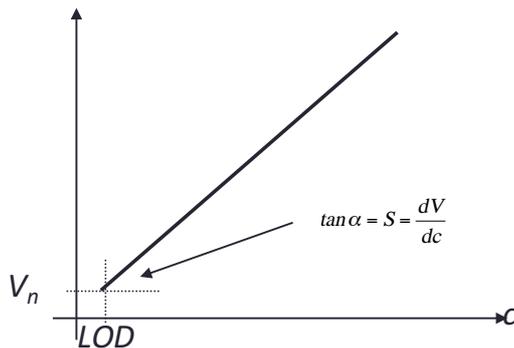
$$c_{ris} = \lim_{V_{out} \rightarrow V_{noise}} \frac{V_{out}}{S} = \frac{V_{noise}}{S}$$

Nei sensori di grande sensibilità gli errori di misura influiscono di meno sulla stima della concentrazione.

## Parametri dei sensori

### Limite di rivelazione

- La risoluzione calcolata nell'intorno dell'origine costituisce il limite di rivelazione (**LOD**: limit of detection).
- La definizione traduce il fatto che nessuna misura sperimentale può essere inferiore al suo errore. Quando l'errore di misura raggiunge il suo limite inferiore, il rumore elettronico  $V_n$ , si ha il limite di rivelazione teorico.
- In pratica  $LOD = (3 \text{ o } 9) \cdot LOD_{teorico}$ .

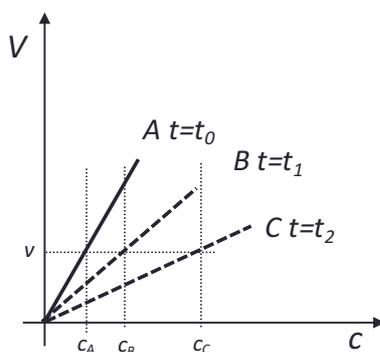


$$LOD_{teorico} = \frac{V_n}{S}$$

## Parametri dei sensori

### drift

- Variazione temporale della caratteristica del sensore.
- La curva di risposta si modifica col tempo per cui, nella stima della concentrazione si introduce un errore variabile nel tempo.
- Il drift determina il tempo di vita della calibrazione del sensore, cioè dopo quanto tempo usare la stessa curva di risposta dà luogo ad errori di stima della concentrazione non tollerabili.



A è la curva di risposta al tempo  $t_0$ . Calibrando il sensore a  $t_0$  si ottiene la seguente funzione:

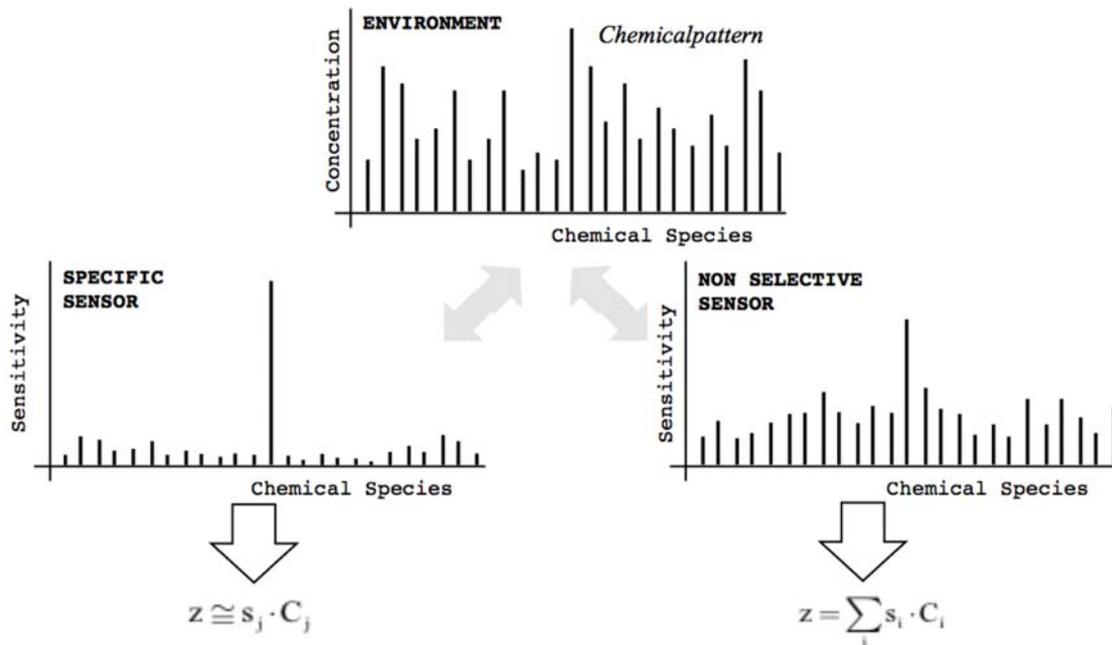
$$V = k_{(t=t_0)} \cdot C$$

le curve B e C sono le curve di risposta reali ai tempi  $t_1$  e  $t_2$  successivi a  $t_0$ . A parità di concentrazione, la risposta del sensore varia con il tempo, e se non si tiene conto (attraverso una ricalibrazione del sensore) della variazione della curva, la stima della concentrazione è errata (in questo esempio sottostimata).

$$c_A = \frac{v}{k_{(t=t_0)}} < c_B = \frac{v}{k_{(t=t_1)}} < c_C = \frac{v}{k_{(t=t_2)}}$$

## Parametri dei sensori

### Selettività

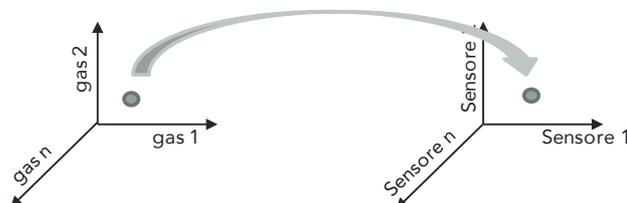


## Sensori non selettivi e miscele di composti

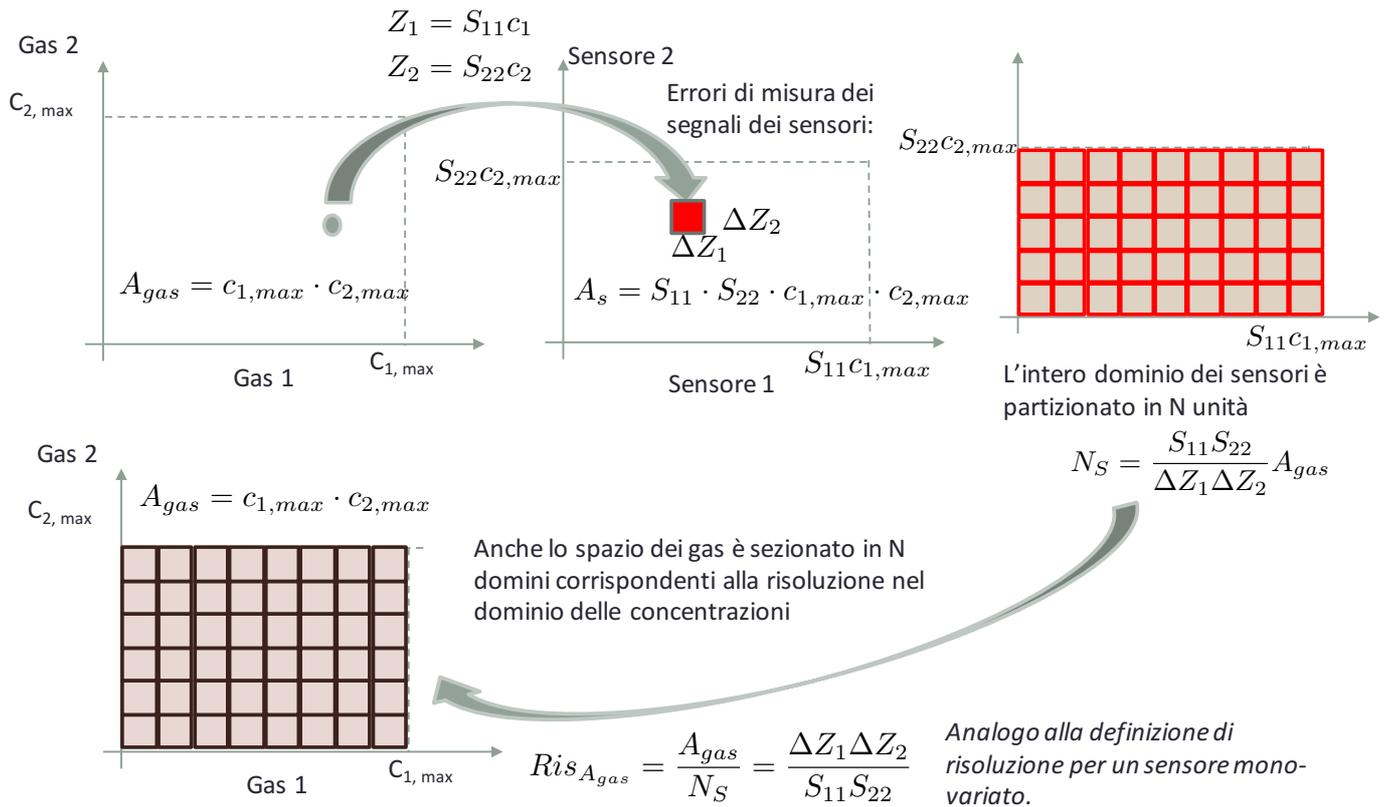
- Un insieme di sensori non selettivi è analogo ad un sistema di equazioni
- Se il numero di sensori coincide con il numero di composti contemporaneamente presenti il sistema è risolvibile e le concentrazioni possono essere calcolate.
- Apparentemente, sensori selettivi e non selettivi sono equivalenti

$$\begin{cases} Z_1 = f_1(c_1) \\ Z_2 = f_2(c_2) \\ \dots \\ Z_n = f_n(c_n) \end{cases} \quad \begin{cases} Z_1 = f_1(c_1, c_2, \dots, c_n) \\ Z_2 = f_2(c_1, c_2, \dots, c_n) \\ \dots \\ Z_n = f_n(c_1, c_2, \dots, c_n) \end{cases}$$

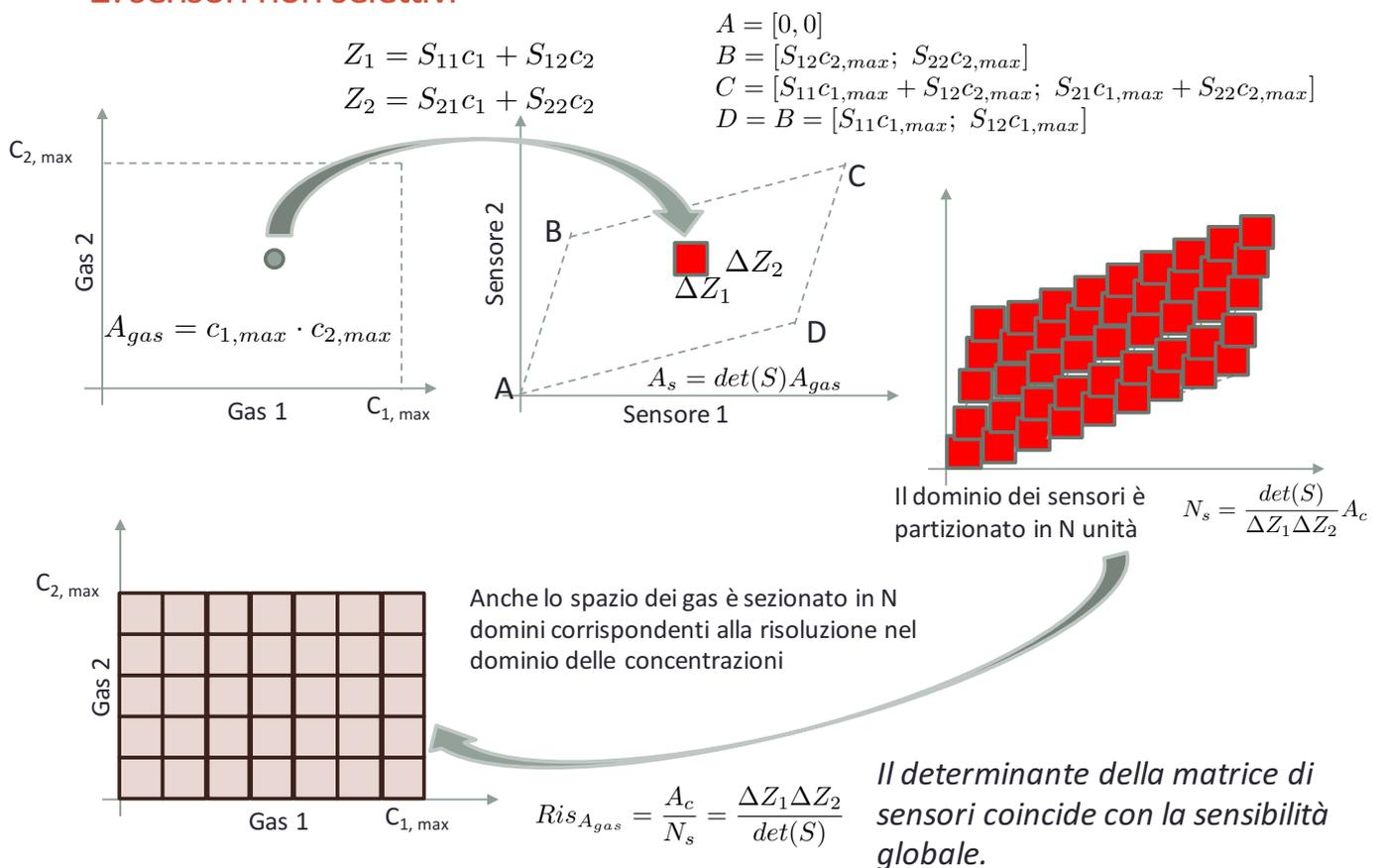
- In realtà bisogna considerare gli errori di misura .
- L'insieme di sensori definisce una trasformazione dallo spazio dei gas allo spazio dei sensori:



## Miscela di composti 1 sensori selettivi



## Miscela di composti 2: sensori non selettivi



## Miscela di composti sensori selettivi e non-selettivi

- La risoluzione del sistema di sensori non selettivi dipende dal determinante del sistema di equazioni

$$\text{selettivi} \rightarrow Ris_{sel} = \frac{\Delta Z_1 \Delta Z_2}{S_{11} S_{12}}$$

$$\text{non selettivi} \rightarrow Ris_{no-sel} = \frac{\Delta Z_1 \Delta Z_2}{\det(S)}$$

$$Ris_{no-sel} = \frac{\Delta Z_1 \Delta Z_2}{S_{11} S_{12} - S_{12} S_{21}}$$

- La risoluzione nel caso dei sensori non-selettivi è quindi maggiore del caso dei sensori selettivi.
- La cross-selettività comunque peggiora le prestazioni nella stima delle concentrazioni.