

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.12.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **25.01.2012**
(Věstník č. 4/2012)

(21) Číslo dokumentu:

2010-895

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

G01N 27/02 (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01)

G01N 29/036 (2006.01)

G01N 29/02 (2006.01)

G01L 9/08 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:

Šíkula Josef Prof. Ing. RNDr. DrSc., Brno, CZ

Sedláková Vlasta Doc. Ing. Ph.D., Brno, CZ

Sedlák Petr Ing. Ph.D., Brno, CZ

Majzner Jiří Ing. Ph.D., Brno, CZ

(74) Zástupce:

KANIA, SEDLÁK, SMOLA Patentová a známková
kancelář, Ing. František Kania, Mendlovo nám. 1a, Brno,
60300

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob detekce přítomnosti biologických
a/nebo chemických látek v plynném prostředí**

(57) Anotace:

Způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí, u něhož se měří rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, jehož povrch je opatřen adsorpční vrstvou, se u tohoto řešení vyznačuje tím, že se současně měří i změny rezonanční frekvence v čase, načež se z naměřeného průběhu změn rezonanční frekvence v čase odvodí disperze a spektrální hustota rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu. Z disperze a spektrální hustota rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu se pak odvodí střední doba zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě. Údaj o středí době zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě se použije k přesnější identifikaci detekované biologické a/nebo chemické látky.

Způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí, u něhož se měří rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, jehož povrch je opatřen adsorpční vrstvou.

Dosavadní stav techniky

Pro detekci biologických a chemických prostředků v plynném prostředí se používají piezoelektrické senzory, jejichž princip je založen na rezonátorech s objemovou a povrchovou akustickou vlnou. Tyto piezoelektrické senzory mají povrch potažen polymerovou vrstvou a při absorpci molekul plynu dochází ke změně jejich rezonanční frekvence. Hlavním problémem jsou fluktuace rezonanční frekvence respektive fázový šum vzhledem k fyzikálním jevům v objemu a na povrchu aktivní plochy resonátoru. Resonanční frekvence piezoelektrického senzoru kolísá v důsledku generačně rekombinačního šumu a šumu typu $1/f$ a citlivost je omezena kvantovými fluktuacemi se spektrem $1/f$.

Dosud byly piezoelektrické senzory využívány tak, že se měřila pouze střední hodnota frekvence Δf , a to za využití běžného čítače. Z naměřené hodnoty Δf se určilo množství látky zachycené na sorbentu.

Krystalový resonátor registruje změnu své hmotnosti, k níž dochází adsorbováním biologických a/nebo chemických látek z plynného prostředí, a reaguje na ni změnou své rezonanční frekvence. Množství plynné látky zachycené na vhodné adsorpční vrstvě změni mechanické charakteristiky piezoelektrického výbrusu a tím tak dojde ke změně frekvence oscilátoru.

Nevýhodou tohoto způsobu detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí je, že různé látky mohou při adsorpci

zvětšit hmotnost do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu stejně nebo alespoň s nerozeznatelnou odchylkou, a tím dojde ke stejné změně rezonančního kmitočtu piezoelektrického krystalu. Takové látky tedy nelze od sebe výše popsaným měřením odlišit. Toto může nastat tehdy, je-li vyšší hmotnost molekul detekovaného plynu vykompenzována nižší schopností adsorpce tohoto plynu.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky dosavadního stavu techniky do značné míry eliminuje způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí, u něhož se měří rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, jehož povrch je opatřen adsorpční vrstvou, přičemž podstatou vynálezu je, že se současně měří i změny rezonanční frekvence v čase, načež se z naměřeného průběhu změn rezonanční frekvence v čase odvodí disperse a spektrální hustota rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, z nichž se odvodí střední doba zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě a údaj o střední době zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě se použije k přesnější identifikaci detekované biologické a/nebo chemické látky.

Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se časový průběh rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu vzorkuje pro jeho zpracování vhodným softwarem.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude dále podrobněji popsán podle přiložených výkresů, na obr. 1 je znázorněn model procesu adsorpce a desorpce molekul na povrchu zlaté elektrody pokryté sorbentem a používané u piezoelektrického krystalu, na obr. 2 je znázorněná časová závislost frekvence Δf , na obr. 3 je znázorněno blokové schéma zařízení pro detekci přítomnosti biologických a/nebo chemických látek

v plynném prostředí a na obr. 4 je znázorněno blokové schéma vyhodnocovací jednotky zařízení pro detekci přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Cílem vynálezu je vyvinout měřicí metodu vedoucí ke zlepšení detektivitu piezoelektrického křemenného krystalu při detekci biologických a chemických látek. Tato měřicí metoda registruje nejen změnu hmotnosti pomocí změny rezonanční frekvence oscilátoru s piezoelektrickým křemenným krystalem, ale i průběh této změny v rovnovážném stavu a z průběhu této změny pak usuzuje na střední dobu zachycení molekul plynu na adsorpční vrstvě, což je další parametr, kterým lze od sebe odlišit plynné látky způsobující stejnou frekvenční odchylku na oscilátoru s piezoelektrickým křemenným krystalem vloženým do měřeného plynného prostředí.

Množství plynné látky zachycené na vhodném sorbentu změní mechanické charakteristiky piezoelektrického výbrusu a tím dojde ke změně frekvence oscilátoru. Každá molekula plynu, která je přichycena na piezoelektrickém výbrusu, je zachycena po určitou dobu, která je pro daný plyn charakteristická a která se dá zprůměrovat jako střední doba zachycení molekul plynu na adsorpční vrstvě. V rovnovážném stavu je počet molekul plynu odpadajících od piezoelektrického výbrusu roven počtu molekul nově na piezoelektrickém výbrusu zachycovaných. Způsob podle vynálezu zvyšuje přesnost identifikace zachyceného množství a typu plynu tím, že kromě střední hodnoty frekvence měří též fluktuaci frekvence a její dispersi a z poměru spektrální hustoty fluktuace frekvence a její disperse určuje střední dobu zachycení molekul plynu na adsorpční vrstvě.

Přítomnost biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí se u tohoto způsobu detekuje pomocí do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, jehož povrch je opatřen adsorpční vrstvou.

Resonanční frekvence piezoelektrického křemenného krystalu je určena hmotností krystalu, modulem pružnosti a řadou dalších veličin, jako je teplota či přiložené napětí. V důsledku adsorpce molekul plynu dochází ke změně hmotnosti piezoelektrického křemenného krystalu a tím se mění resonanční frekvence. Rozdíl mezi původní frekvencí oscilací f_0 a frekvencí měřenou po adsorpci molekul plynu tvoří měřitelnou veličinu Δf , kterou lze také vyjádřit z Sauerbreyho vztahu:

$$\Delta f = -2 f_0^2 \Delta m / A \sqrt{\mu \rho}$$

kde f_0 je resonanční frekvence základního módu krystalu, Δm je hmotnost adsorbovaných molekul, A je aktivní plocha sorbentu naneseného na zlatou elektrodu krystalového oscilátoru, μ je modul pružnosti ve smyku a ρ je hustota materiálu krystalu.

Veličina Δf vykazuje fluktuace. Měřitelnou veličinou fluktuací Δf je disperse a spektrální hustota $S(\Delta f)$. Proces zachycení molekuly na vrstvě sorbentu je provázen procesem její emise, takže v rovnovážném stavu je na povrchu piezoelektrického křemenného krystalu vytvořena vrstva o takovém počtu molekul, který odpovídá rovnováze mezi adsorpcí a desorpcí. Model procesu adsorpce a desorpce molekul je na obr. 1. Zde jsou znázorněny molekuly 1 detekované látky jako černé koule a místa 2 kam se v dalších okamžicích přemístí jako bílé koule, přičemž šipky znázorňují směr pohybu molekul 1 detekované látky. Molekuly 1 detekované látky jsou přitahovány k vrstvě 3 sorbentu, která je na povrchu zlaté elektrody 4 piezoelektrického krystalu 5.

Střední hodnota počtu molekul sledovaného plynu zachycených na sorpční vrstvě je úměrná střední hodnotě veličiny Δf . Střední doba τ zachycení molekuly analyzovaného plynu na vrstvě sorbentu je závislá na aktivační energii molekul analyzovaného plynu ΔE a účinném průřezu místa zachycení A_0 . Spektrální hustota je přímo úměrná dispersi σ^2 a střední době zachycení τ . Detektivita piezoelektrického křemenného krystalu na změnu hmotnosti

zachycených molekul plynu je funkcí relativní změny frekvence. Relativní změna frekvence $\Delta f/f_0$ je dána podílem změny frekvence Δf po adsorpci molekul o hmotnosti Δm a původní frekvence QCM oscilátoru f_0 .

Metoda měření spočívá v určení časové závislosti frekvence Δf , viz příkladné provedení na obr. 2. Zde je na vodorovné x ose čas v sekundách a na svislé y ose změna frekvence Δf v Herzích. Z tohoto grafu vyplývá, že v daném případě byla střední frekvence 234, 258 Hz, odchylka 0,254794 a kolísání frekvence je 0,0549198.

Jedná se o realizaci náhodného procesu, jehož prvním momentem je střední hodnota a jehož druhým momentem je disperse a spektrální hustota. Z naměřené realizace fluktuace frekvence Δf se pomocí vhodného softwaru určí hodnota tří veličin. Střední hodnota Δf určuje velikost adsorbované hmotnosti, disperse σ^2 a spektrální hustota $S(\Delta f)$ generačně-rekombinačního šumu závisí na střední době zachycení molekuly na vrstvě sorbentu. Naměřená spektrální hustota se skládá ze dvou složek, a to ze spektrální hustoty šumu $1/f$ a spektrální hustoty generačně-rekombinačního šumu, jak je zřejmé z obr. 4. Z hodnoty spektrální hustoty generačně-rekombinačního šumu lze vypočítat střední dobu τ zachycení molekuly na vrstvě sorbentu. Střední doba zachycení je charakteristická veličina pro danou molekulu plynu. Touto metodou tak získáme informaci nejen o množství zachyceného plynu, ale i o jeho vazebné energii k vrstvě sorbentu.

Přítomnost biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí se tak detekuje pomocí do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, jehož povrch je opatřen adsorpční vrstvou. U takového piezoelektrického krystalu se měří změny rezonanční frekvence v čase. Z naměřeného průběhu změn rezonanční frekvence v čase se odvodí disperse a spektrální hustota rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu. Z hodnot disperse a spektrální hustoty rezonanční frekvence se odvodí střední doba zachycení molekul analyzovaného plynu na

adsorpční vrstvě a údaj o střední době zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě se pak použije k přesnější identifikaci detekované biologické a/nebo chemické látky.

Na obr. 3 je schematicky znázorněno zařízení pro provádění detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí. Toto zařízení obsahuje směšovač 6 signálu, k jehož prvnímu vstupu je připojen piezoelektrický krystal 5. Povrch piezoelektrického krystalu 5 je opatřen vrstvou 3 sorbentu. Ke druhému vstupu směšovače 6 signálu je připojen referenční oscilátor 7 a k výstupu směšovače 6 signálu je připojen analogově číslicový převodník 8, jehož výstup je připojen k vyhodnocovacímu obvodu 9.

Vyhodnocovací obvod 9, jak je zřejmé z obr. 4, je opatřen blokem 10 pro výpočet hodnoty okamžité frekvence, jehož první výstup je připojen k průměrovacímu bloku 11 pro získání střední hodnoty okamžité frekvence. Druhý výstup bloku 10 pro výpočet hodnoty okamžité frekvence je připojen přes blok 12 výpočtu výkonového spektra okamžité frekvence a přes blok 13 výpočtu disperse hodnoty okamžité frekvence k bloku 14 vyhodnocení doby zachycení molekuly detekované látky.

Zařízení pro provádění detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí pracuje tak, že se piezoelektrický krystal 5, opatřený na svém povrchu vrstvou 3 sorbentu, vloží do plynného prostředí, v němž má měřit přítomnost biologických a/nebo chemických látek. Výstup z piezoelektrického krystalu 5 je přiveden na první vstup směšovače 6 signálu, který směšuje rezonanční frekvenci piezoelektrického krystalu 5 s frekvencí referenčního oscilátoru 7, která je přivedena na druhý vstup směšovače 6 signálu. Výstupní signál směšovače 6 signálu se přivede na analogově číslicový převodník 8, který převede analogový signál do číslicového tvaru a tento číslicový signál přivede k vyhodnocovacímu obvodu 9, a to na vstup bloku 10 pro výpočet hodnoty okamžité frekvence. Výstupní signál bloku 10 pro výpočet hodnoty okamžité frekvence se pak přivede jednak na první vstup bloku 15

výpočtu výstupních dat, který je současně vstupem průměrovacího bloku **11** pro získání střední hodnoty okamžité frekvence, jednak na vstupy bloku **12** výpočtu výkonového spektra okamžité frekvence a bloku **13** výpočtu disperze hodnoty okamžité frekvence. Výstupní signály bloku **12** výpočtu výkonového spektra okamžité frekvence a bloku **13** výpočtu disperze hodnoty okamžité frekvence jsou přivedeny na druhý a třetí vstup bloku **15** výpočtu výstupních dat, které jsou současně vstupy bloku **14** vyhodnocení doby zachycení molekuly detekované látky. Blok **14** vyhodnocení doby zachycení molekuly detekované látky vypočte z hodnoty disperze a z výkonového spektra dobu zachycení molekuly detekované látky. Pro rozpoznání detekované látky tak přibude další parametr, který může od sebe odlišit látky, které po adsorpci změny rezonanční frekvenci piezoelektrického krystalu **5** o stejnou nebo velmi blízkou hodnotu, neboť tyto látky mohou mít různou dobu zachycení molekuly detekované látky.

Průmyslová využitelnost

Způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí lze použít při analýze plynného prostředí s větší rozlišovací schopností než mají dosud známé způsoby a zařízení.

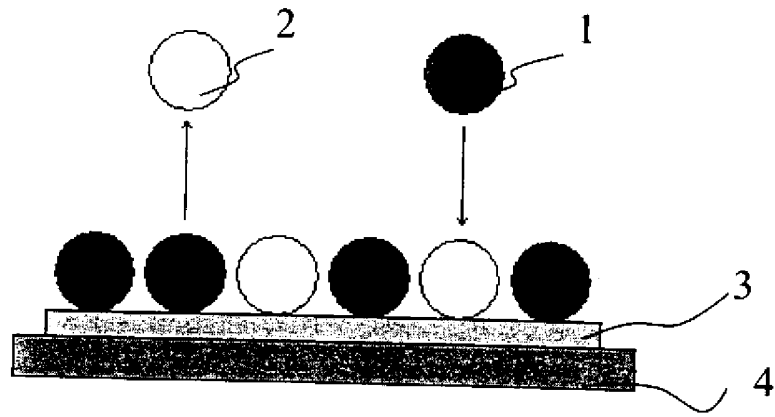
Patentové nároky

1. Způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí, u něhož se měří rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, jehož povrch je opatřen adsorpční vrstvou, **vyznačující se tím**, že se současně měří i změny rezonanční frekvence v čase, načež se z naměřeného průběhu změn rezonanční frekvence v čase odvodí disperse a spektrální hustota rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu, z nichž se odvodí střední doba zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě a údaj o střední době zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě se použije k přesnější identifikaci detekované biologické a/nebo chemické látky.

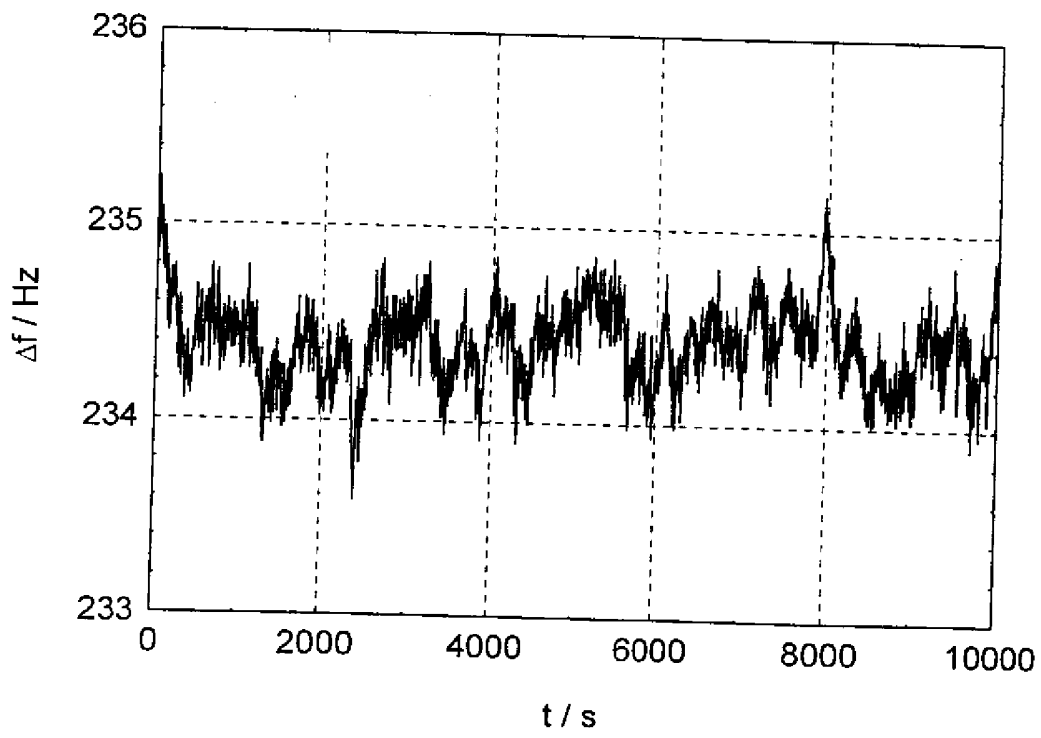
2. Způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se pro zjišťování změn rezonanční frekvence v čase rezonanční frekvence do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu vzorkuje a vzorkovaný signál rezonanční frekvence se převede na signál digitální a změny rezonanční frekvence v čase se zjišťují z tohoto digitálního signálu.

3. Způsob detekce přítomnosti biologických a/nebo chemických látek v plynném prostředí podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se pro zjišťování střední doby zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě do plynného prostředí vloženého piezoelektrického krystalu z hodnot změn rezonanční frekvence tohoto piezoelektrického krystalu v čase vypočte výkonové spektrum a disperse, z nichž se střední doba zachycení molekul analyzovaného plynu na adsorpční vrstvě vypočte.

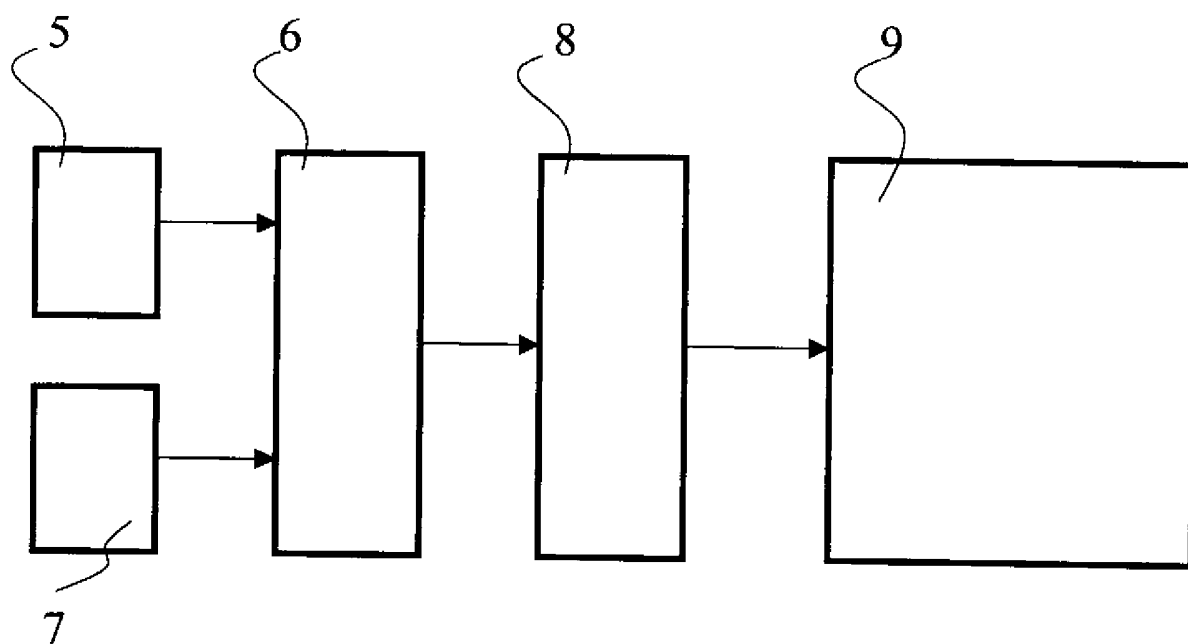
$\frac{1}{2}$



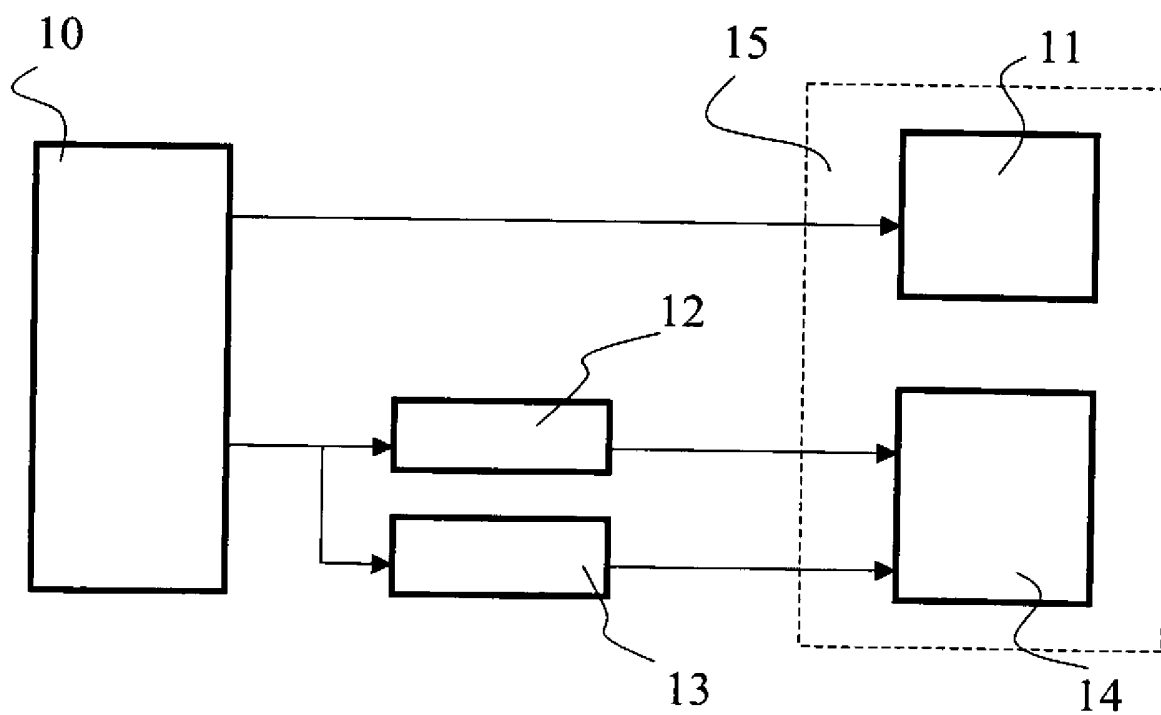
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4