

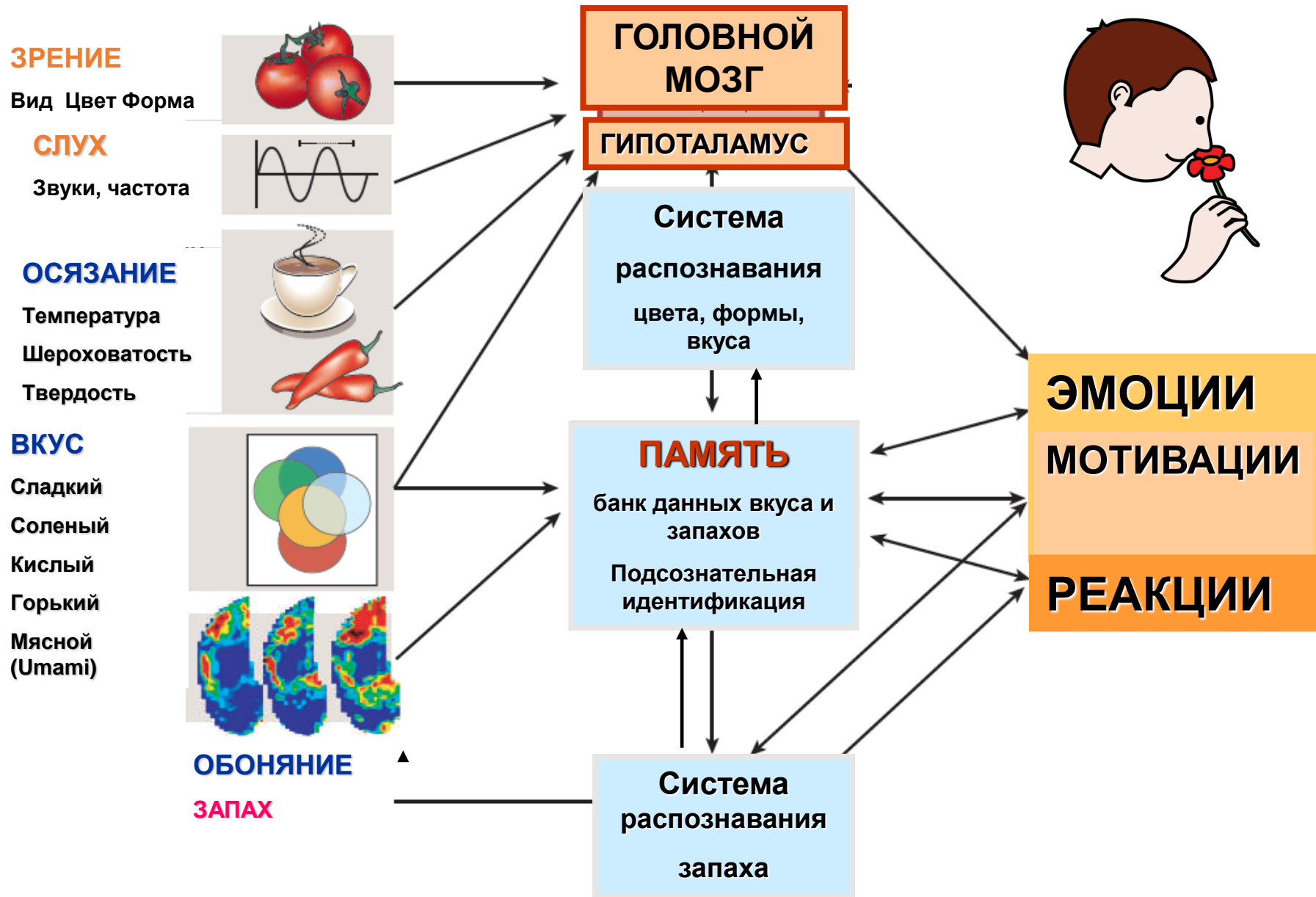


Искусственное обоняние: взгляд химика-неорганика

Химический факультет МГУ
Лаборатория химии и физики полупроводниковых и
сенсорных материалов
www.lssm.inorg.chem.msu.ru

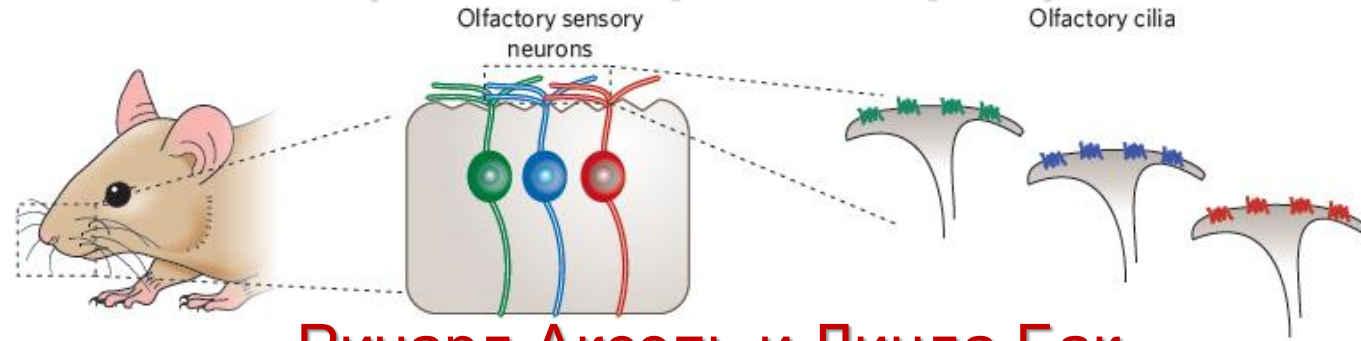
Румянцева Марина Николаевна

СЕНСОРНЫЕ ВОСПРИЯТИЯ ЧЕЛОВЕКА



СИСТЕМА ОБОНЯНИЯ МЫШЕЙ

(100 млн. рецепторов)



Ричард Аксель и Линда Бак

Нобелевская премия 2004 года по физиологии и медицине:

- ✓ Обнаружение огромного семейства из ~ 1000 генов, управляющих работой обонятельных рецепторов.
 - ✓ Каждый ген содержит информацию об одном-единственном обонятельном рецепторе.
- ✓ Рецептор реагирует с молекулой одоранта по принципу «ключ-замок»
 - ✓ Каждый рецептор может регистрировать молекулы различных одорантов, близких по структуре
 - ✓ Молекулы одного и того же одоранта могут активировать несколько разных рецепторов одновременно

СИСТЕМА ОБОНЯНИЯ СОБАК:

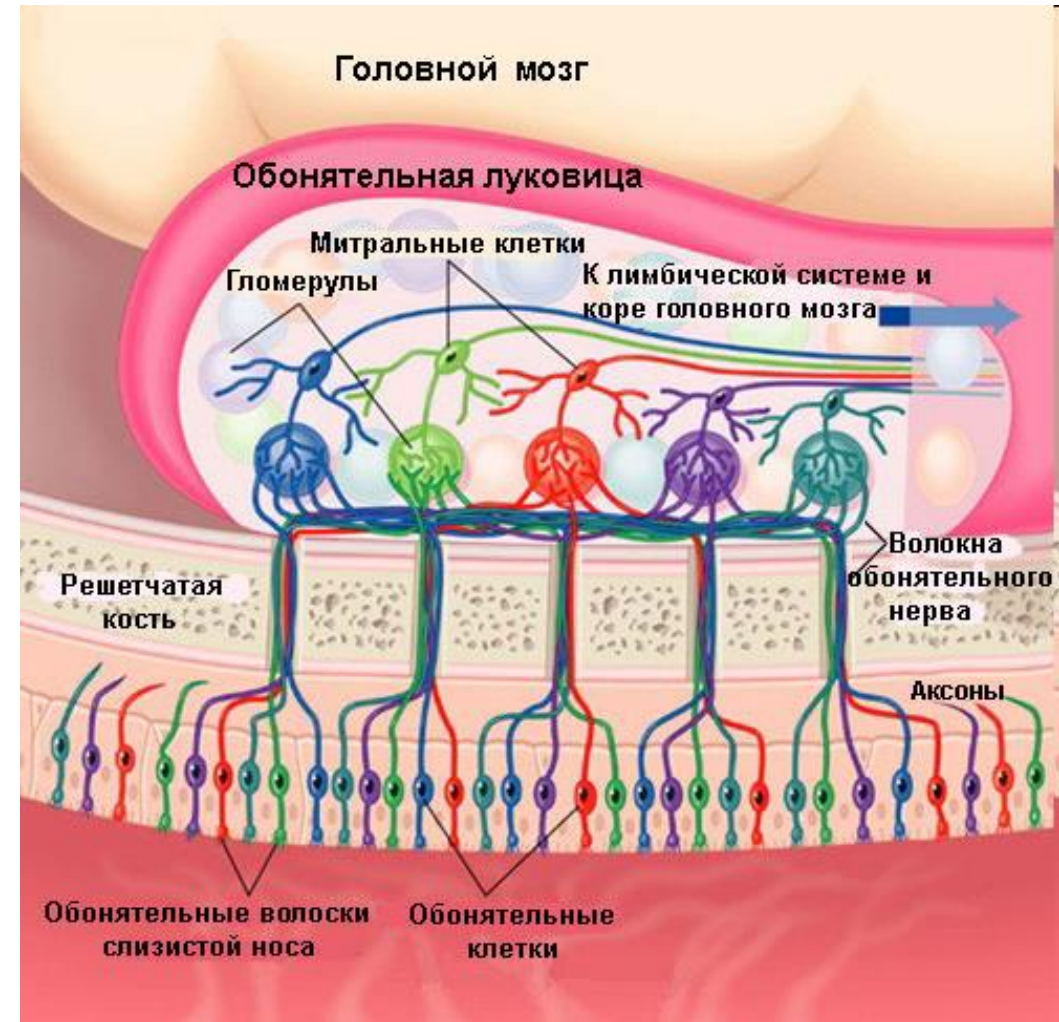
- ✓ 300 млн. рецепторов
- ✓ Площадь обонятельной зоны слизистой носа 85 см^2
- ✓ Особенности строения – концентрирование одорантов
- ✓ Обонятельные доли головного мозга собаки в 4 раза больше по сравнению с мозгом человека.



Как устроено обоняние?



- Площадь обонятельного эпителия – $4-5 \text{ см}^2$
- Число обонятельных нейронов – около 10 млн
- Число разных типов рецепторов – около 400
- Число активных типов рецепторов – менее 100
- Время жизни нейрона – до 4 нед.
- **Кодирование запаха – комбинация сигналов от возбужденных нейронов**



Обоняние человека – 2% информации об окружающем мире **безопасность**



промышленная



бытовая



пищевая



экологическая



военная

И не только

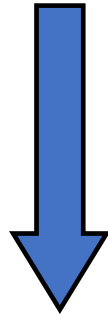


Контроль здоровья



удовольствие

Тестирование запахов



Разложение на
известные
составляющие

Анис

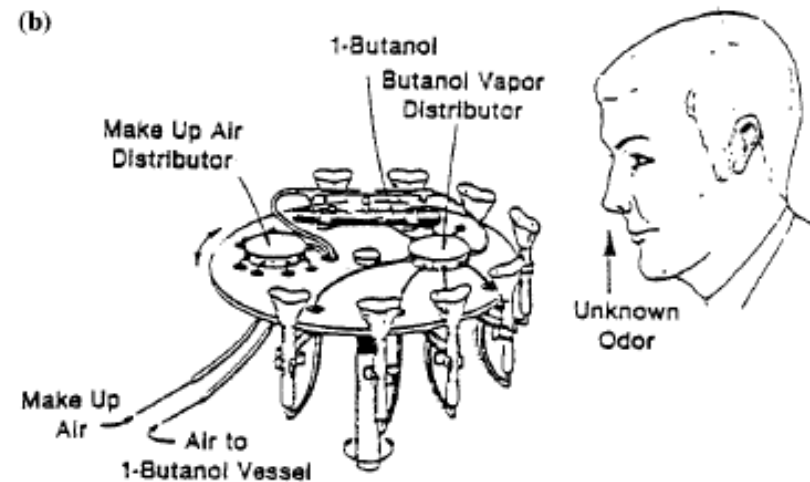
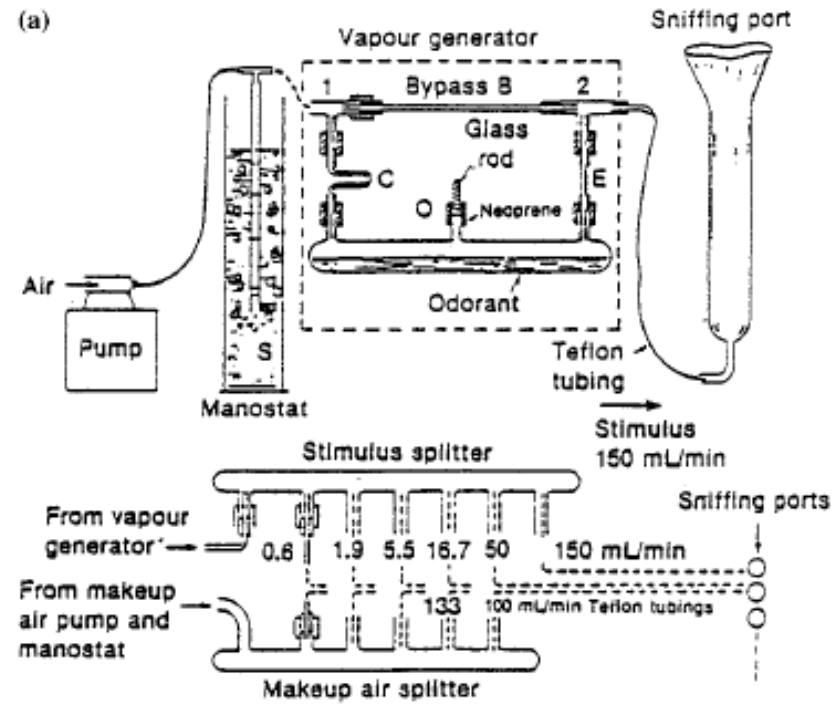
Миндаль

Мята

Дыня

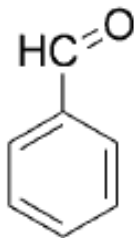
Груша

Роза



Запахи и химические формулы

Бензальдегид



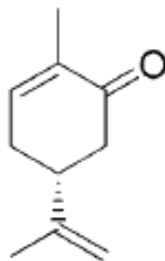
Запах миндаля

Синильная кислота



Запах миндаля

R-(-)

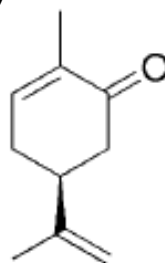


Запах мяты

Карвон

(п-мента-6,8(9)-диен-2-он)

S-(+)



Запах тмина

Ограничения системы обоняния

1. Привыкание
2. Опасность токсичной и взрывоопасной атмосферы
3. Возможность ложной идентификации (похожие запахи)
4. Низкая чувствительность к опасным продуктам (без запаха)
5. Сложность идентификации веществ в смеси по запаху
6. Влияние влажности атмосферы
7. Влияние температуры окружающей среды

Какая польза человеку от машинного обоняния ?

- Определение газов, не имеющих запаха (H_2 , CO_2 , CH_4 , $\text{CO}\dots$)
- Определение газов, летучих органических веществ и их смесей в низких концентрациях (млрд^{-1} , трлн^{-1})
- Определение токсичных, ядовитых газов (H_2S , NO_2 , БТЭКс...)
- Определение запахов без идентификации индивидуальных компонентов смеси (качество, оригинальность, готовность к употреблению продуктов питания, напитков; обнаружение пожароопасных ситуаций; неинвазивная медицинская диагностика по запаху)

МИР ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

**Мониторинг
окружающей
среды**

Медицина

**Продукты
питания**

Жилье

**Научные
исследования**

**Транспорт
Авиация
Поезда
автомобили**

**Производство
материалов**



Безопасность

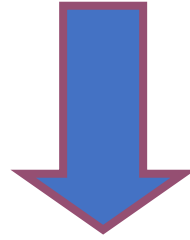
**Системы
оповещения**

**Борьба с
терроризмом**

**Добыча и
транспорт
газа**

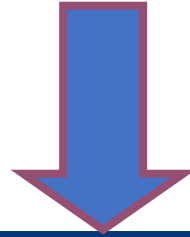
Спорт

Экологический мониторинг



Загрязнители воздуха	Примеры	Источники
Оксиды азота	NO , NO_2	Дизельные двигатели
Оксиды углерода	CO , CO_2	Транспорт, ТЭС
Аммиак, амины	NH_3	Отходы
Сероводород	H_2S	Канализация
Оксиды серы	SO_2	Утилизация отходов
Летучие органические соединения	Бензин	Бензозаправки, бензиновые двигатели
Озон	O_3	Электростанции, Типографии

Жилые помещения



Загрязнители воздуха	Примеры	Источники
Спирты	<i>Этиловый, метиловый спирты</i>	Очистители
Альдегиды	<i>Формальдегид</i>	Строительные материалы, мебель
Кетоны	<i>Бутанон</i>	Краски
Эфиры	<i>Метилацетат</i>	Клеи
Ароматика	<i>Ксилол</i>	Клеи, краски
Углеводороды	<i>Метан, Бутан</i>	Утечки природного газа
Амины	<i>Аммиак, диэтиламин</i>	Отходы
Сульфиды	<i>Сероводород</i>	Отходы

Системы безопасности



Взрывоопасные и токсичные продукты	Примеры	Источники
Водород	H_2	Аварии
Оксид углерода	CO ,	Пожары
Аммиак, амины	NH_3 , диэтиламин, гидразин, гептил	Терроризм
Сероводород	H_2S	
Галогены, Галогеноводороды	Cl_2 , F_2 , Br_2 , HCl , HF	
Взрывчатые вещества	Нитро-ароматика	
Отравляющие вещества	Фосфор-органика, цианистые, мышьяковистые соединения	

Предел чувствительности обоняния человека

Вещество	Предельная концентрация
Сероводород	1,1 ppb
Амил меркаптан,	0,3 ppb
Бензил меркаптан,	0,19 ppb
Этил меркаптан	0,19 ppb
Алил меркаптан	0,05 ppb
Диметил сульфид	0,1 ppb
Метил меркаптан	1,1 ppb
Пропил меркаптан	0,075 ppb
Бутил меркаптан	0,08 ppb
Тио фенол	0,062 ppb



СВОЙСТВА

H_2S бесцветный горючий газ с широким спектром отравляющего воздействия на человека и животных,

H_2S детектируется на уровне концентраций **1-10 ppb**.

Привыкание от 30 до 50 сек

Легко воспламеняется

Токсичность

150 ppm → полностью парализует обоняние

300 ppm → блокирует легкие

500 ppm → потеря сознания и смерть

Источники

Нефть, газ

Продукт распада, гниения органических и биологических веществ

Искусственные системы обоняния

Эмоции

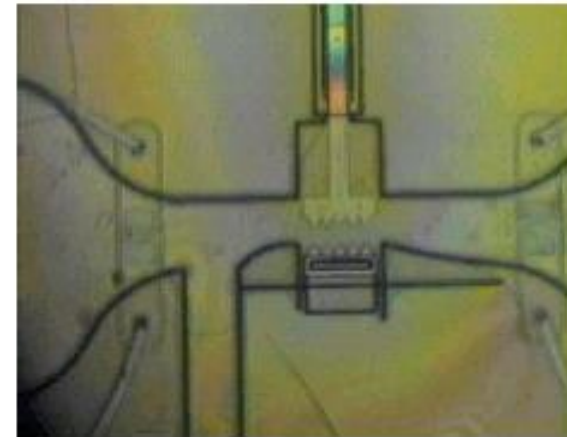
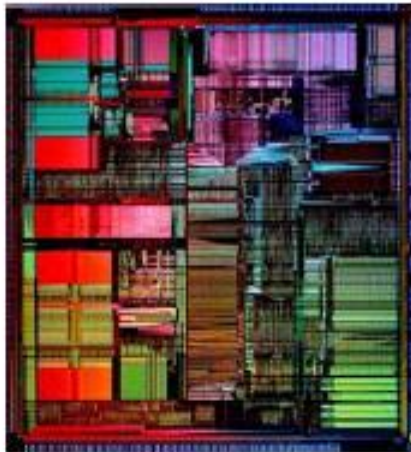
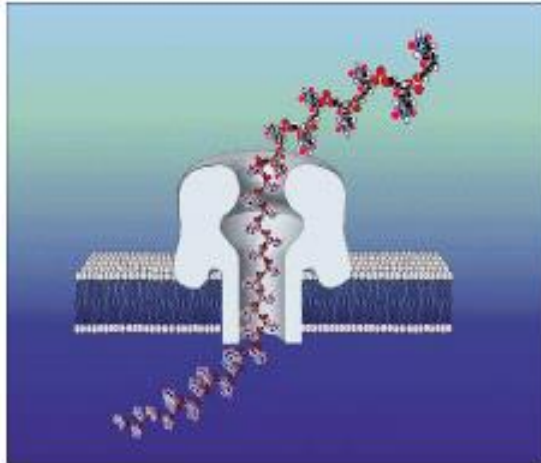
Мотивации

Действия

Sense

Think

Act



← communication →

СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО НОСА

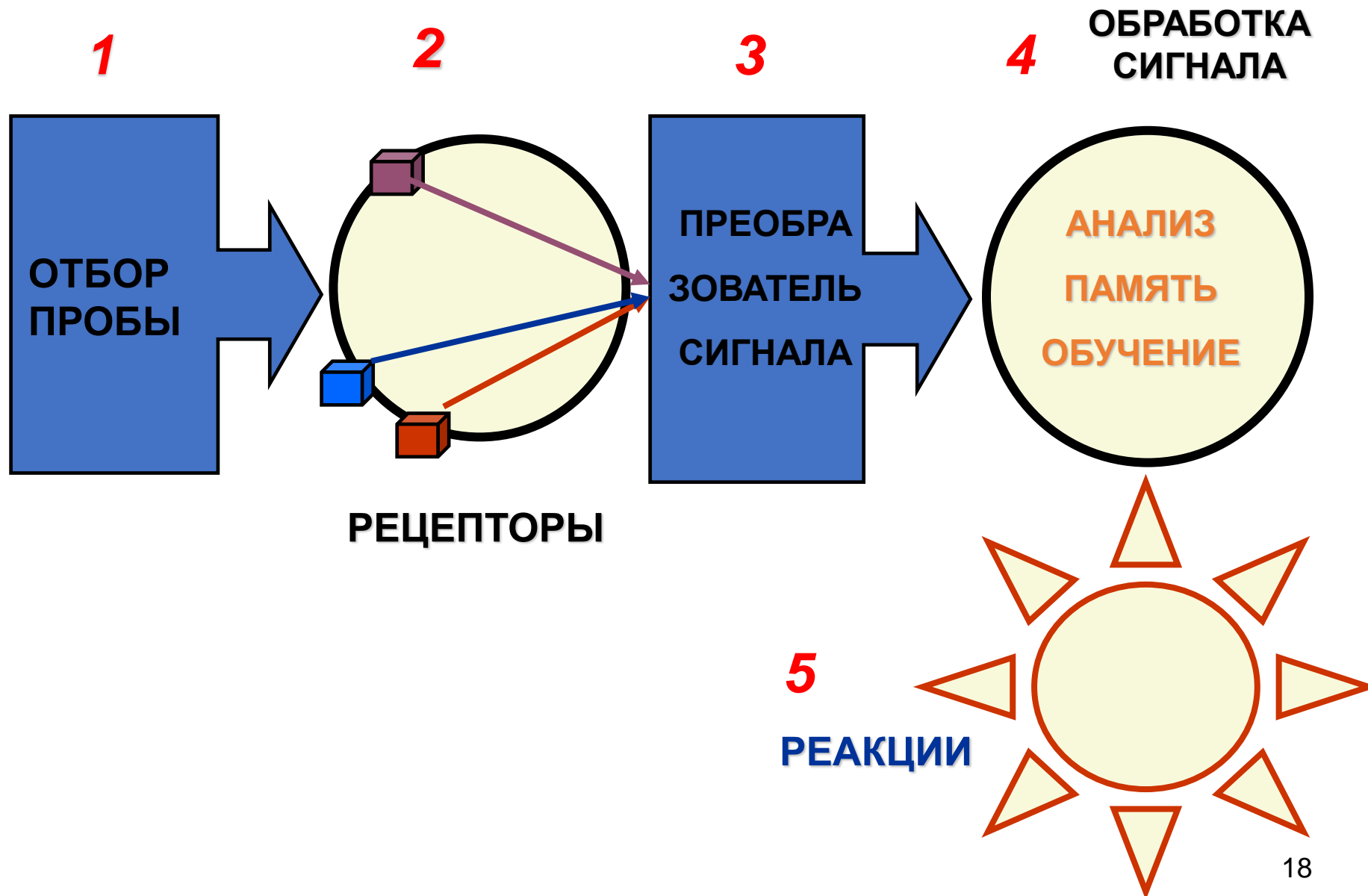
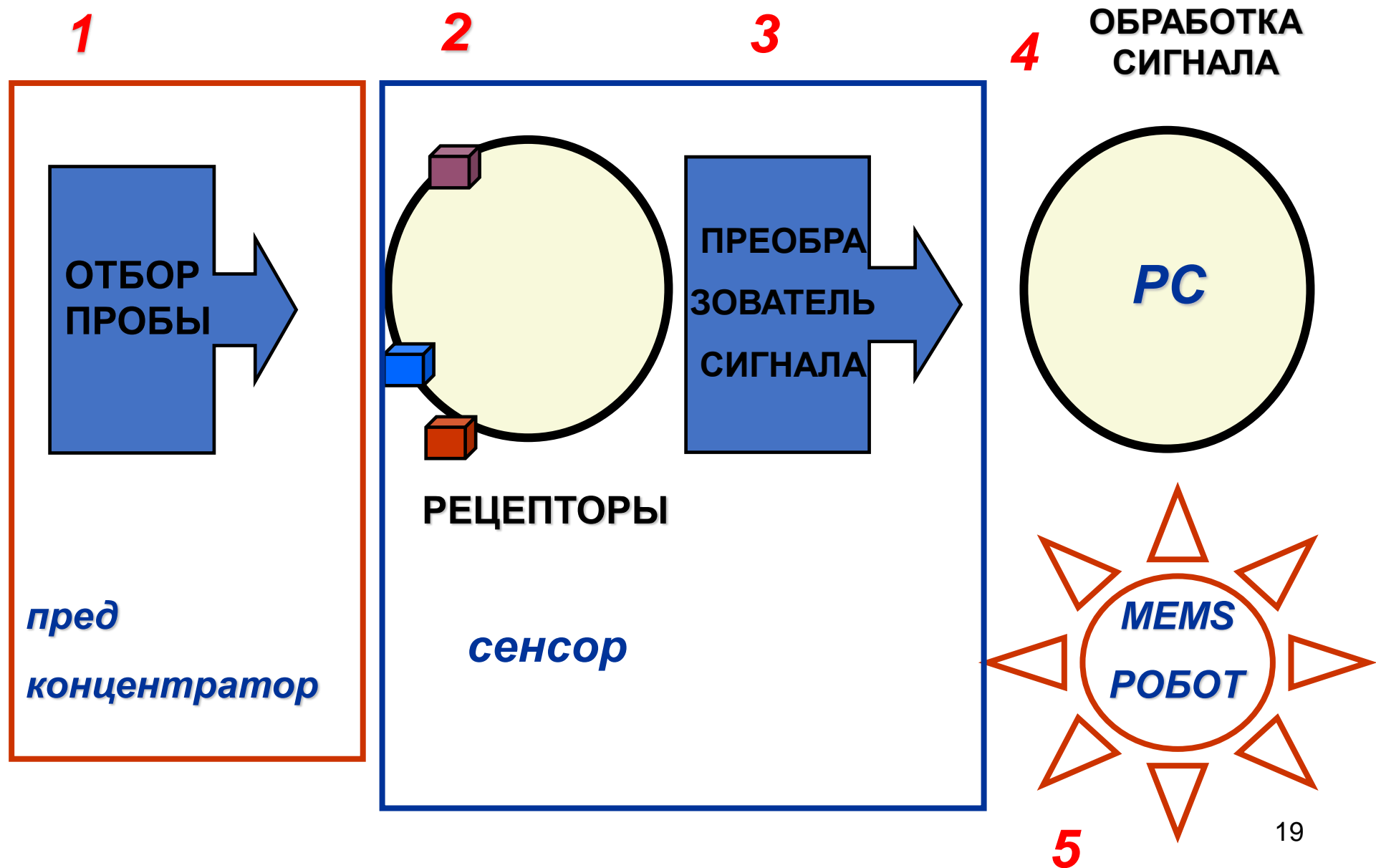
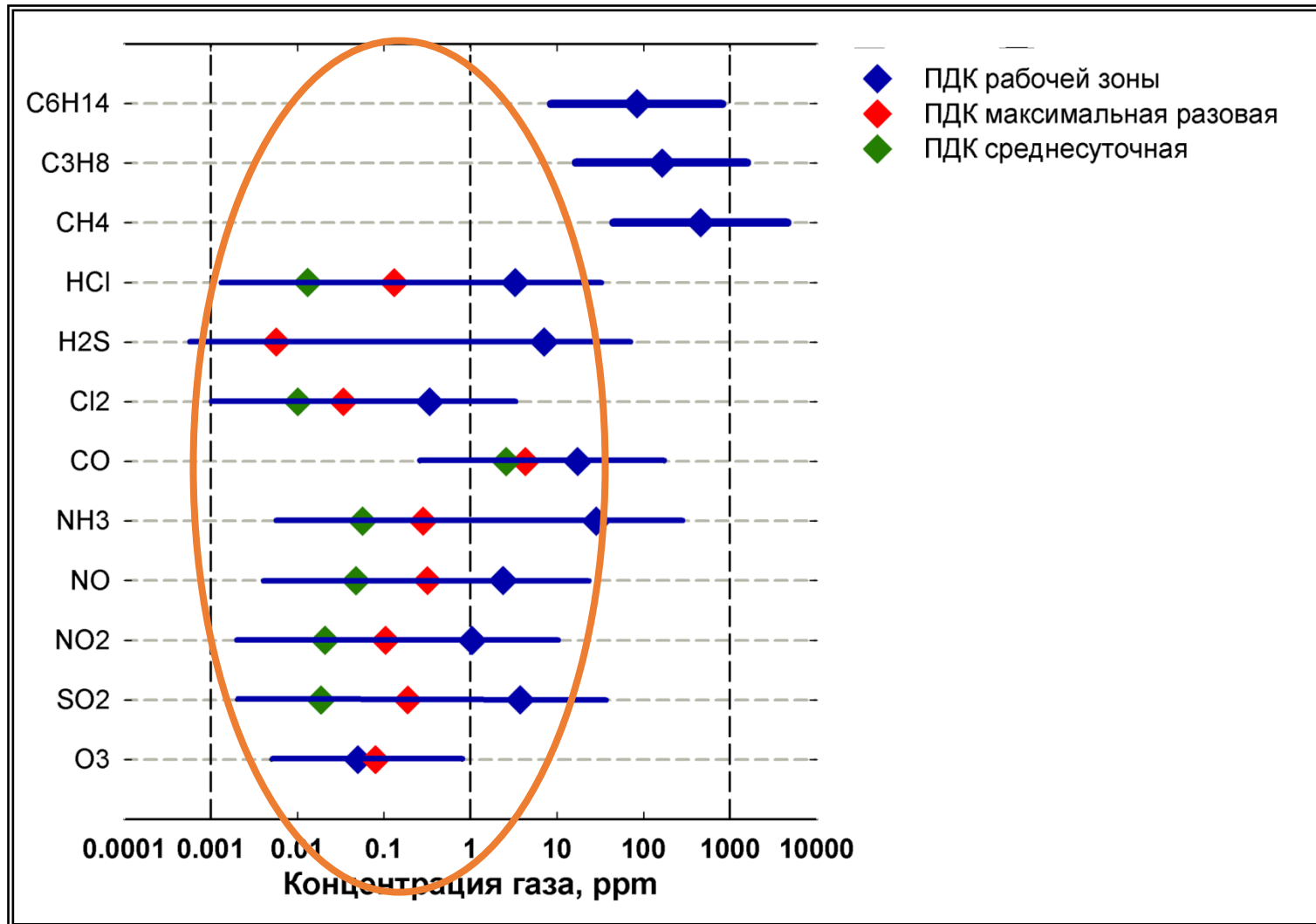


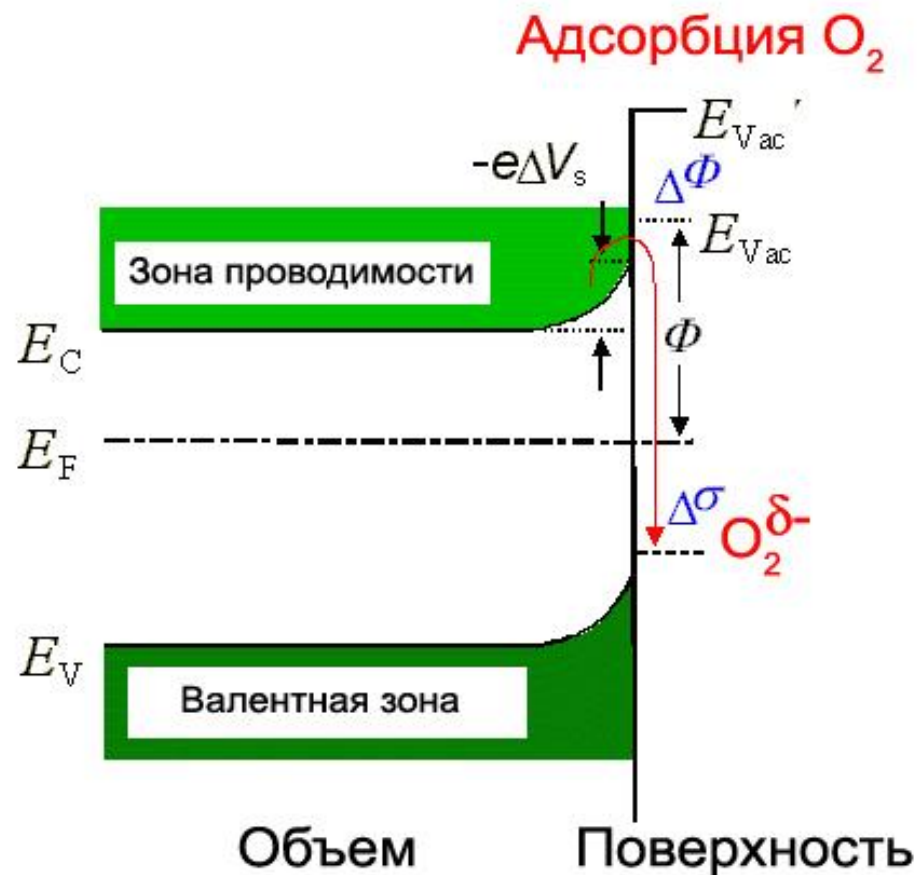
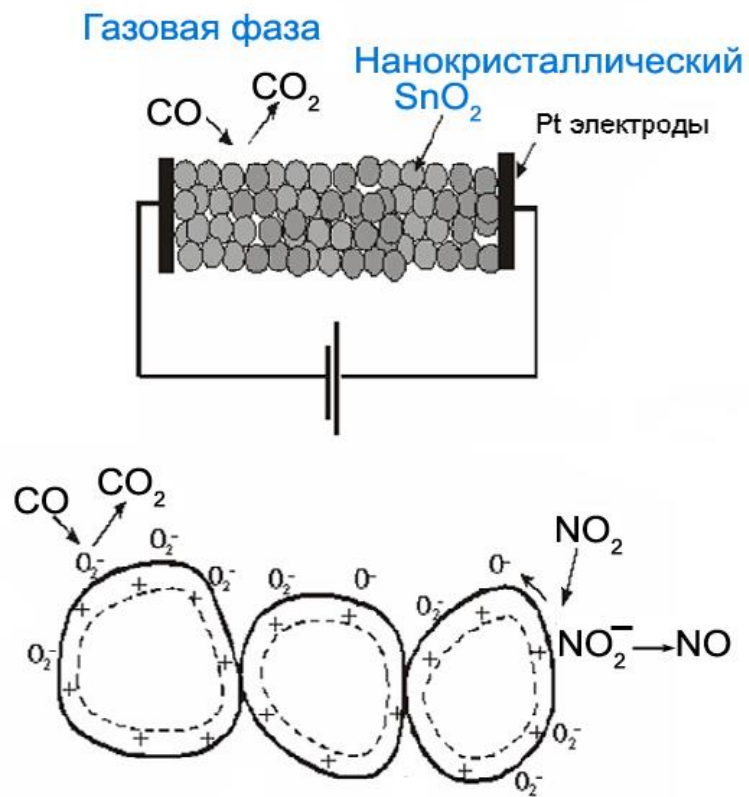
СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО НОСА



Предельно допустимые концентрации

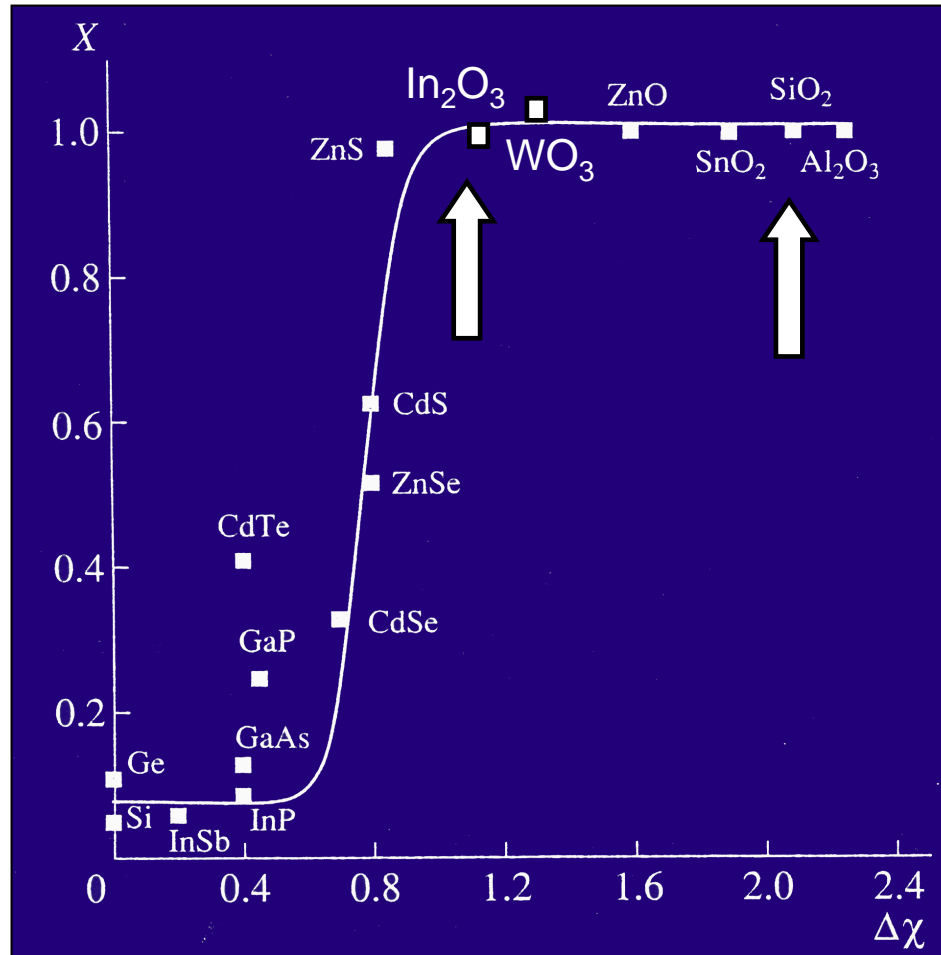


Механизм газовой чувствительности полупроводников



- ✓ адсорбция
- ✓ реакции на поверхности
- ✓ электронный транспорт
- ✓ кислородный транспорт

Относительная газовая чувствительность полупроводниковых материалов

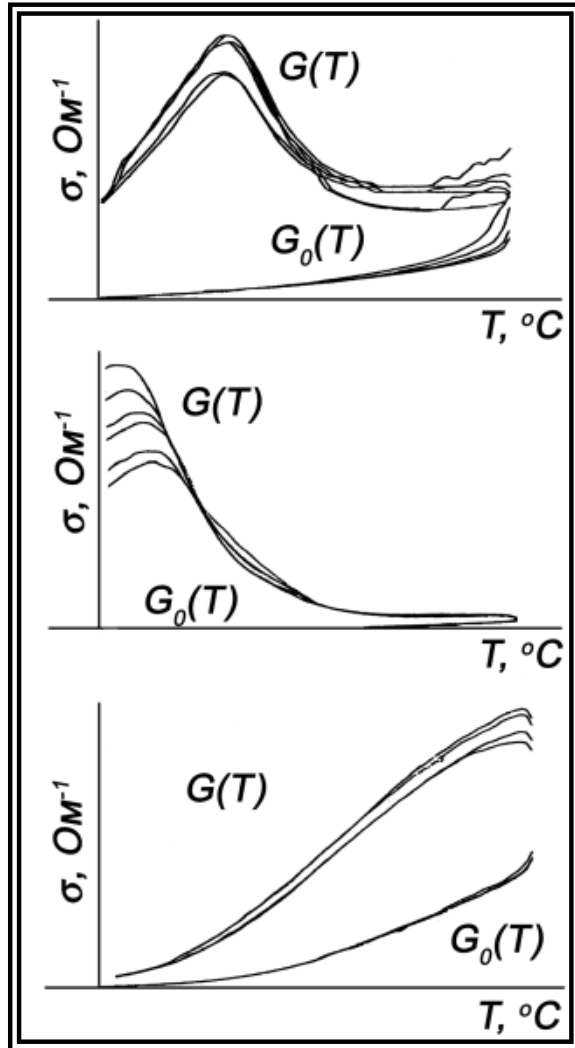


Оксиды металлов
ZnO, SnO₂, In₂O₃, WO₃

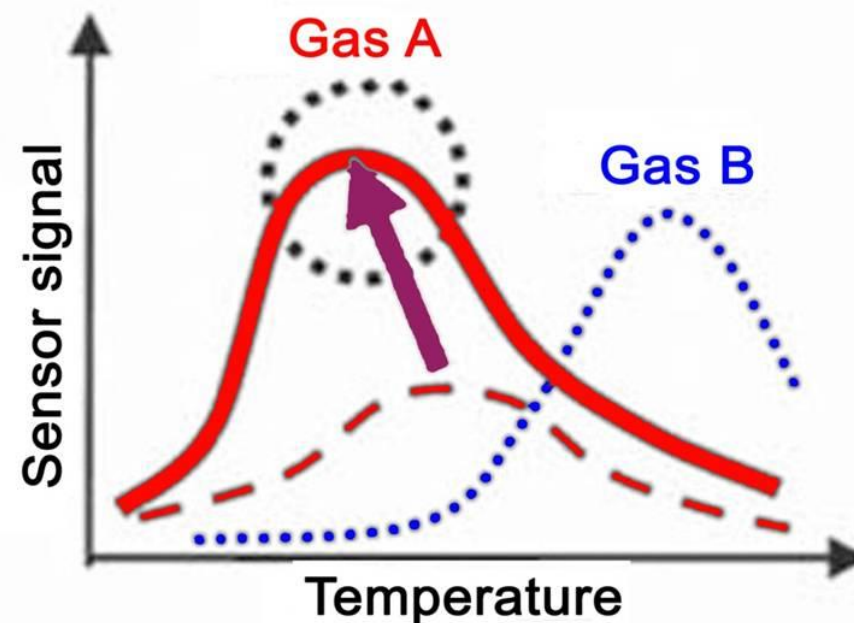
1. Полупроводники (n-type)
 $E_g = 2.5 - 3.5 \text{ eV}$
2. Реакции окисления /восстановления на поверхности
3. Амфотерные кислотнo-основные свойства
4. Стабильность на воздухе

Подходы к повышению селективности:

1. Температура измерений



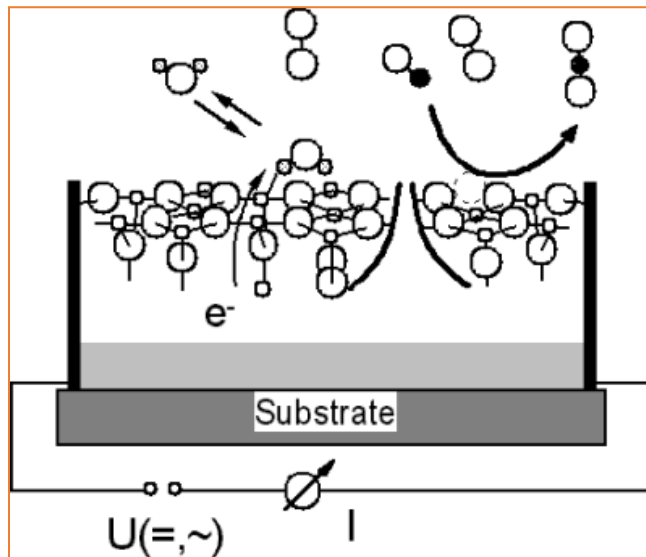
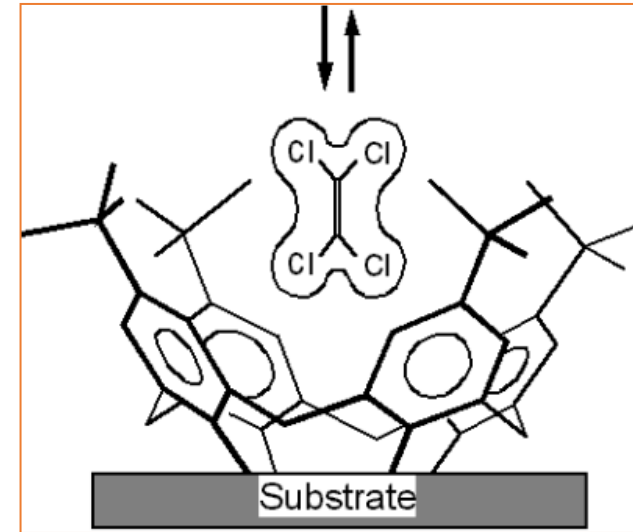
- ✓ Хемосорбция кислорода
- ✓ Глубина обедненного слоя
- ✓ Скорость реакций
- ✓ Механизм реакций



Подходы к повышению селективности:

II. Фильтрующий слой

- ✓ Модификация органическими молекулами
- ✓ Пассивный фильтр (размерный эффект)
- ✓ Активный фильтр (каталитический эффект)



Комплексообразование

Системы «гость-хозяин»



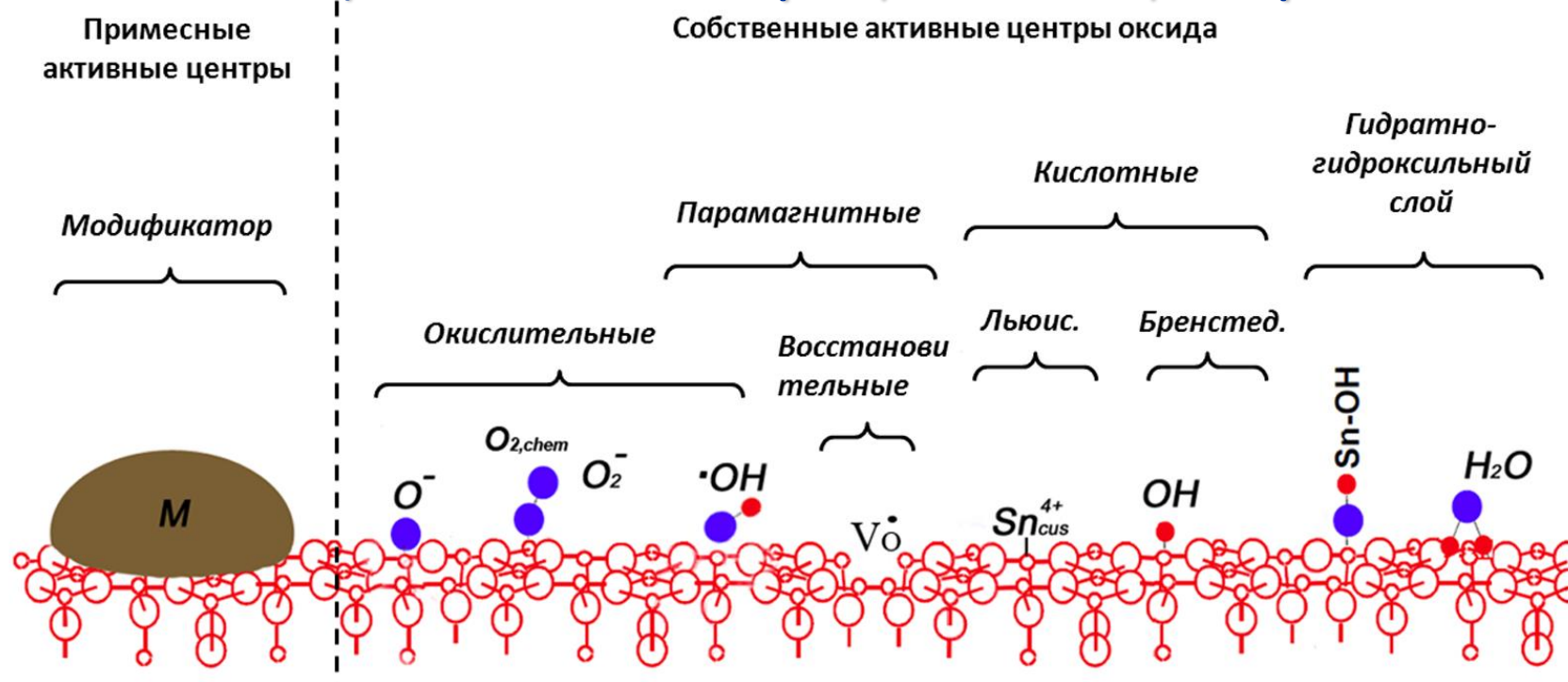
Молекулярное распознавание

Подходы к повышению селективности:

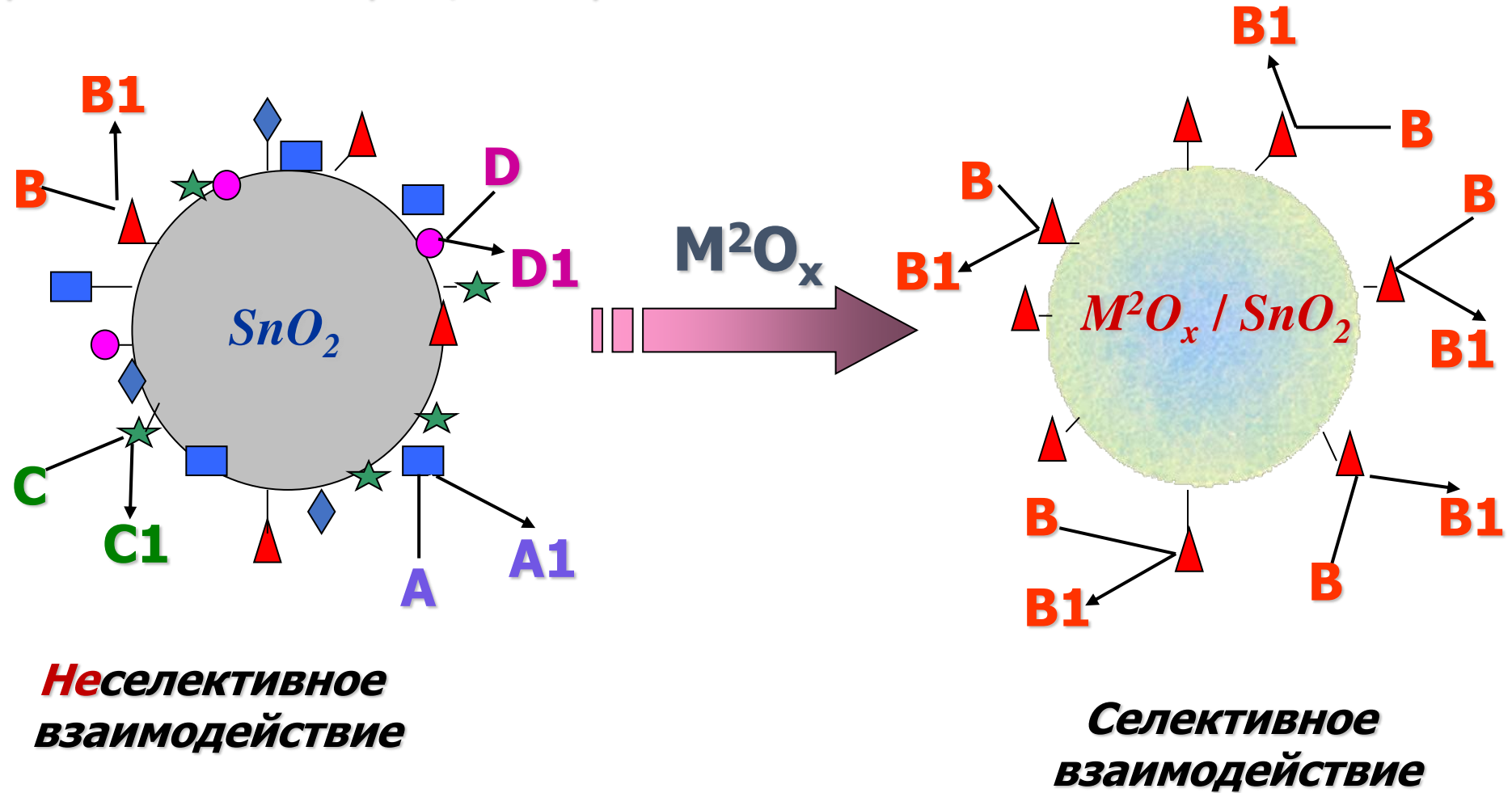
III. Введение катализатора

- ✓ Хемосорбция кислорода
- ✓ Изменение кислотно-основных свойств поверхности
- ✓ Глубина обедненного слоя
- ✓ Скорость реакций
- ✓ Механизм реакций

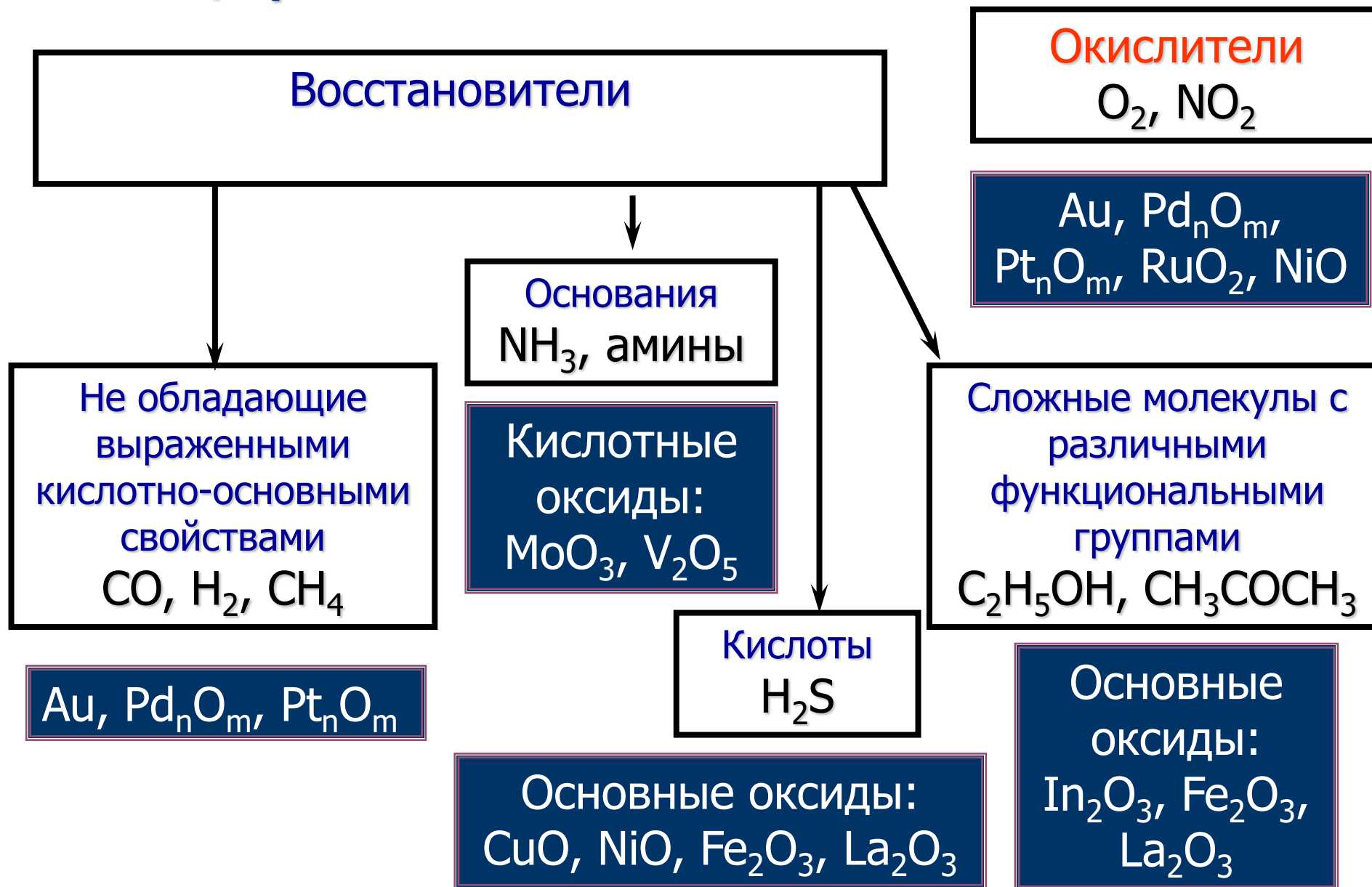
РЕЦЕПТОРЫ : адсорбционные центры



Модификация поверхности наночастиц: каталитическими кластерами органическими рецепторами



Выбор модификаторов для повышения специфичности взаимодействия с газами





ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС

```
graph TD; A[ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС] --> B[Неселективные взаимодействия]; A --> C[Селективные взаимодействия]; B --> B1[Вычислительная техника]; B --> B2[Нейронные сети]; B --> B3[Метод главных компонент]; B --> B4[Обонятельные образы]; B --> B5[Неселективные сенсоры]; C --> C1[Пробоотбор]; C --> C2[Фильтры]; C --> C3[Селективные концентраторы]; C --> C4[Селективные сенсоры];
```

Неселективные взаимодействия

Вычислительная техника

Нейронные сети

Метод главных компонент

Обонятельные образы

Неселективные сенсоры

Селективные взаимодействия

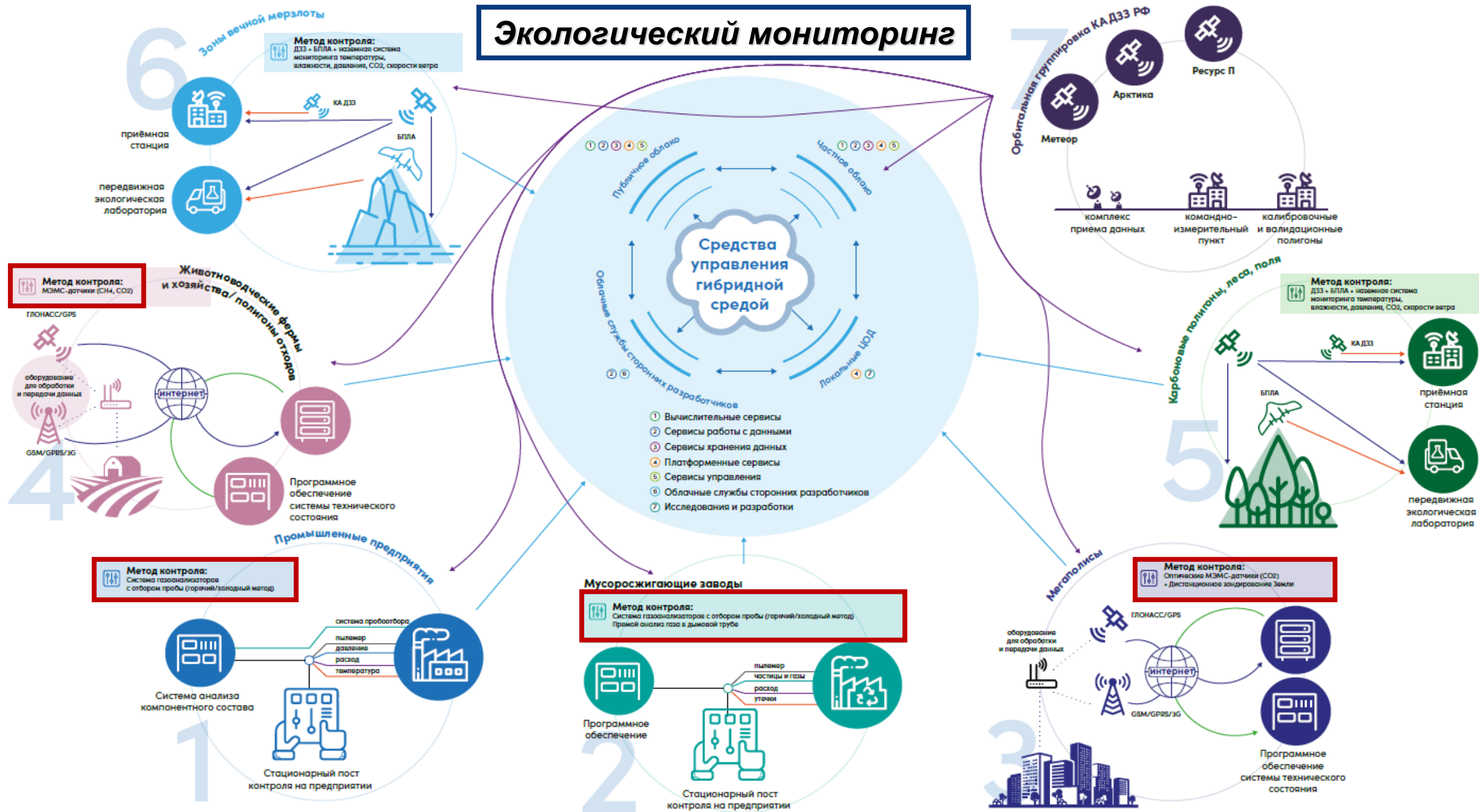
Пробоотбор

Фильтры

Селективные концентраторы

Селективные сенсоры

Экологический мониторинг



Параметры системы искусственного обоняния

Чувствительность Селективность Стабильность Быстродействие Энергопотребление

Фундаментальный:

Выбор состава
чувствительного
материала

Технологический:

Предварительное
концентрирование/
добавление фильтров

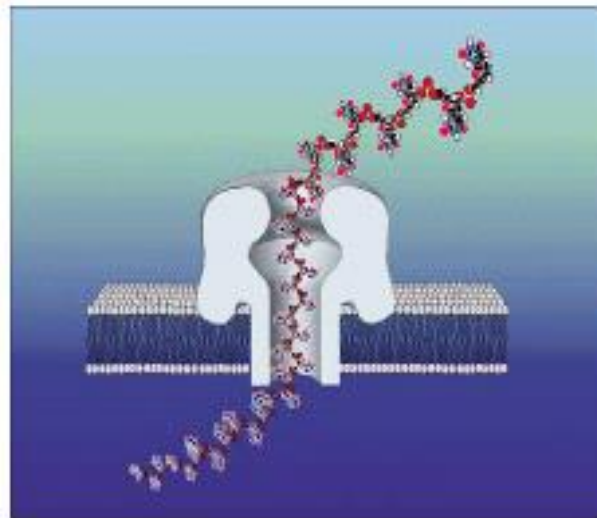
Операционный:

Динамический
температурный режим;
Использование
дополнительных
измеряемых параметров

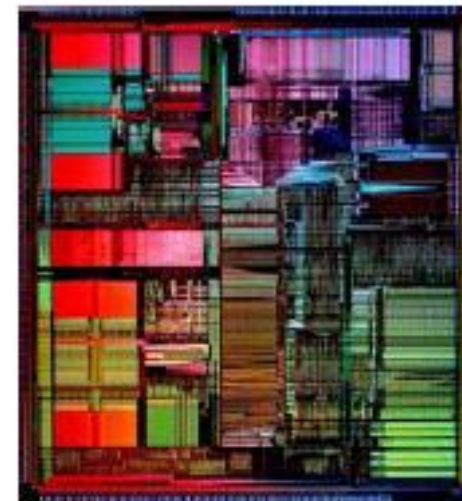
Набор сенсоров:

Алгоритм обработки
данных

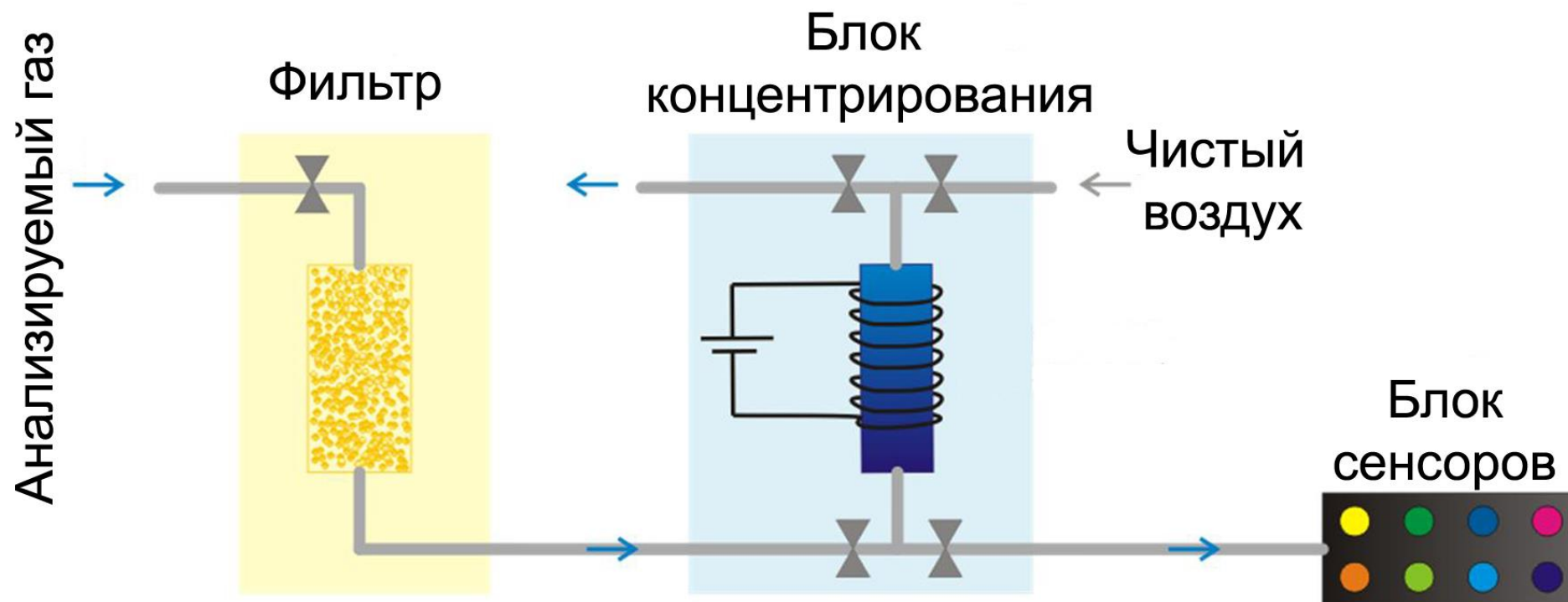
Sense



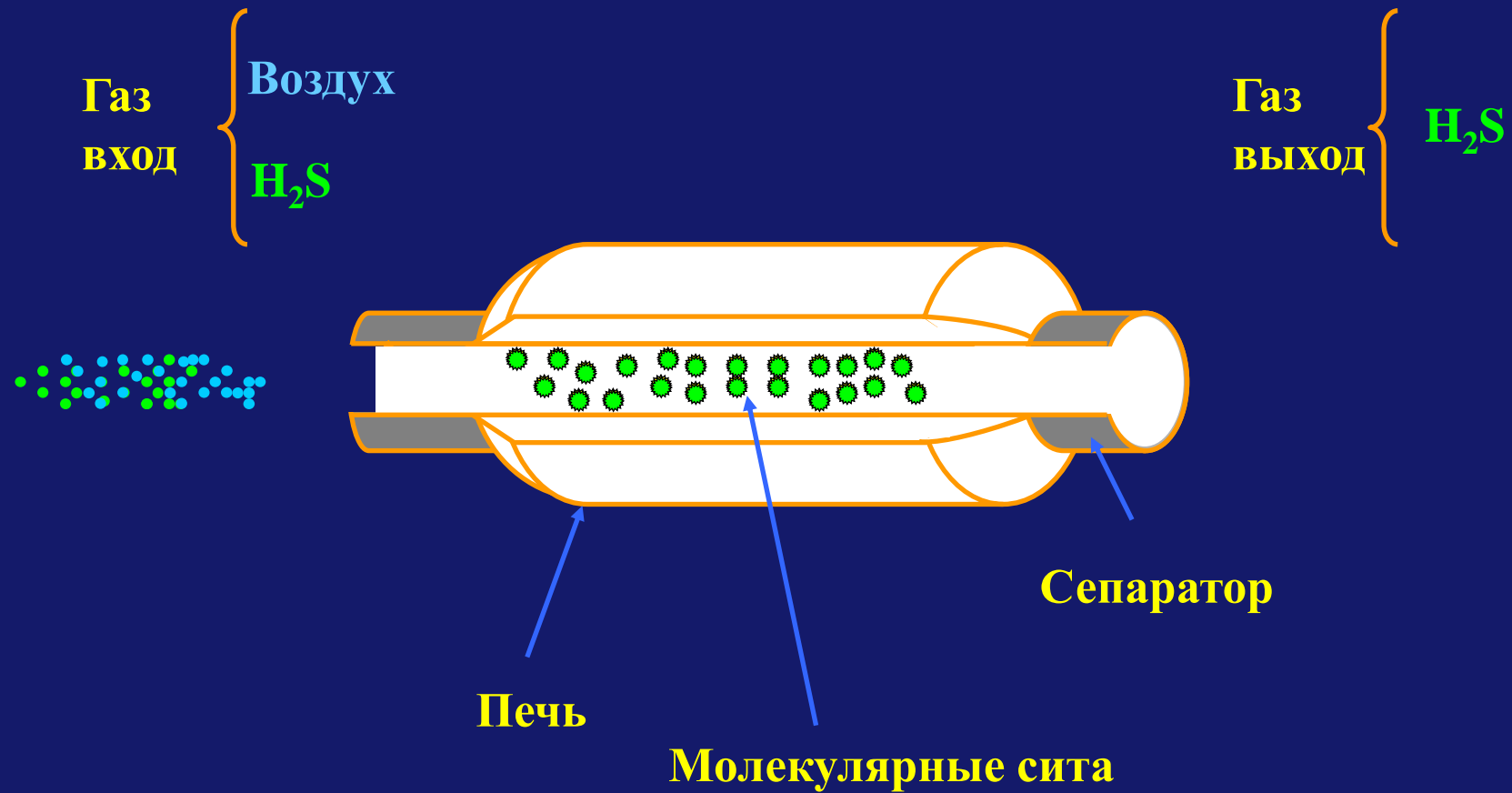
Think



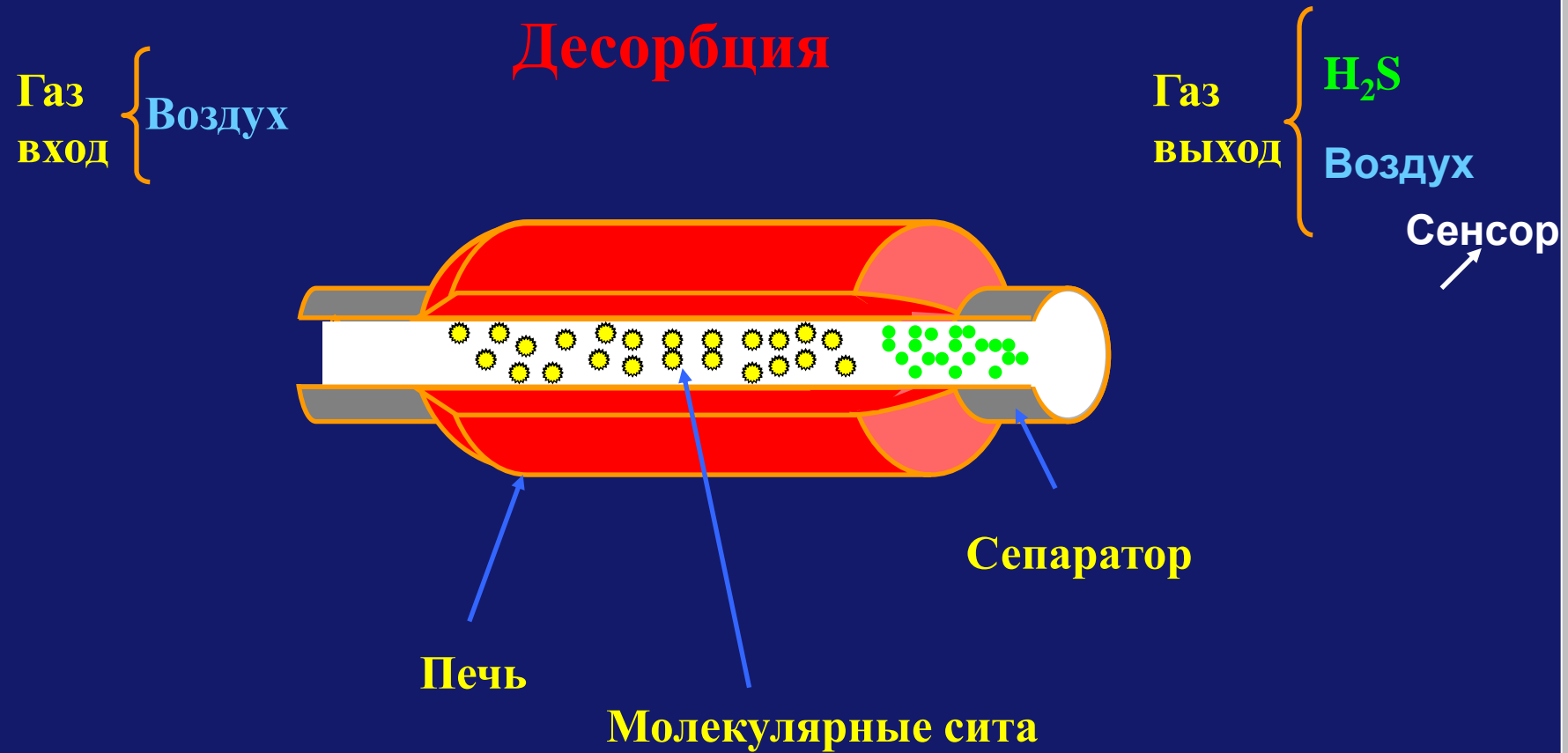
Комбинирование сенсора и предконцентратора



Предварительное концентрирование: принцип действия



Предварительное концентрирование: принцип действия

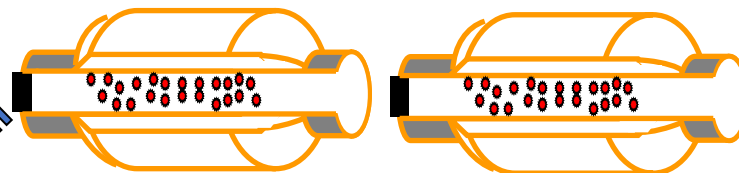


Адаптация для решения конкретной задачи

Синтез и модификация
чувствительного материала
сенсора

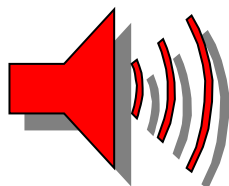
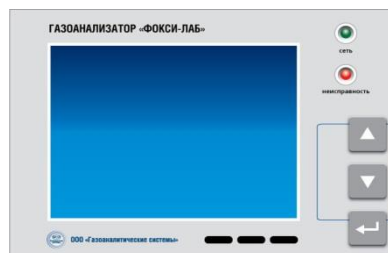


Синтез материала
концентратора/катализатора



Оптимизация режима работы

Интеграция в систему мониторинга
и раннего обнаружения токсичных
веществ в воздухе



Параметры системы искусственного обоняния

Чувствительность Селективность Стабильность Быстродействие **Энергопотребление**

Фундаментальный:

Выбор состава
чувствительного
материала

Технологический:

Предварительное
концентрирование/
добавление фильтров

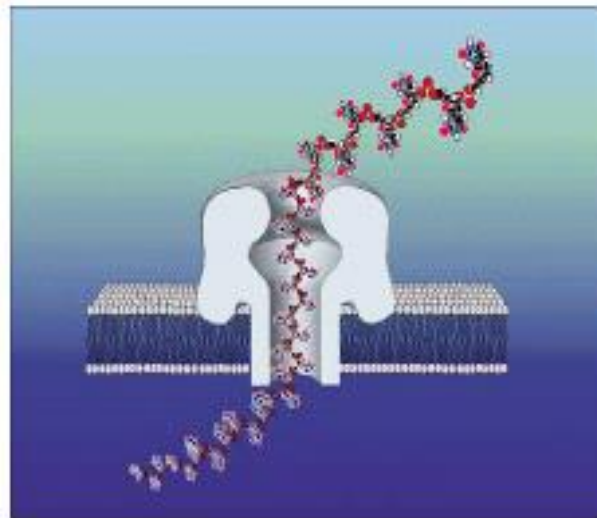
Операционный:

Динамический
температурный режим;
Использование
дополнительных
измеряемых параметров

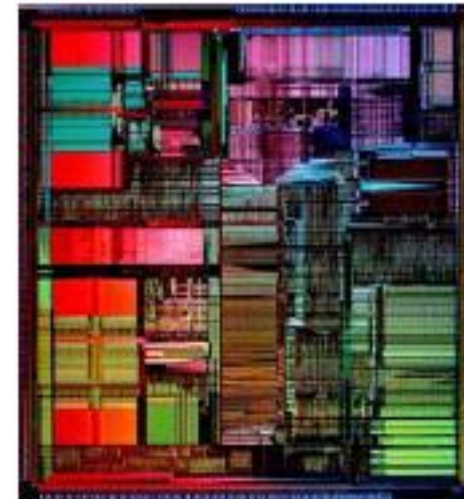
Набор сенсоров:

Алгоритм обработки
данных

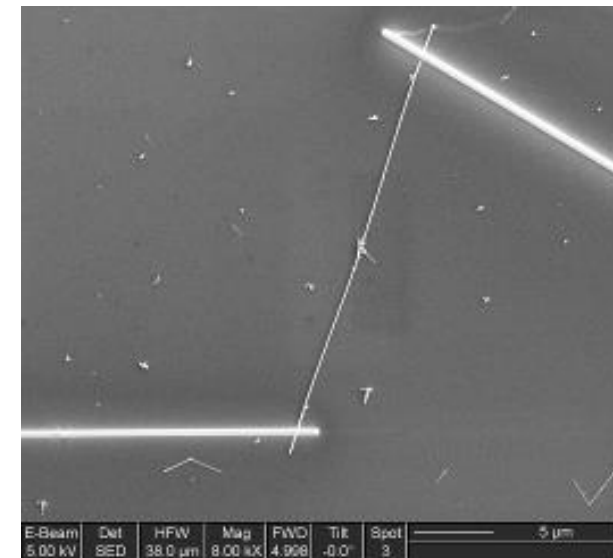
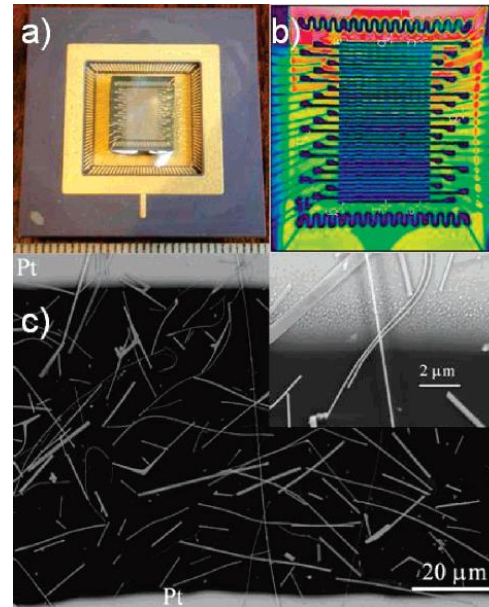
Sense



Think

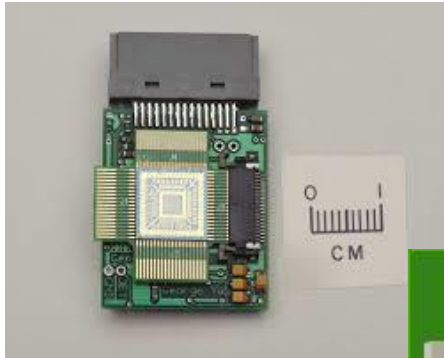


Нано электронный нос



Мотивации для уменьшения энергопотребления

1. Совмещение сенсора с телефоном
2. Разработка переносных, автономных детекторов
3. Пожарные извещатели



СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!

