

## TESTER DE RESPIRAȚIE CU HIDROGEN

Mihai BRÎNZĂ<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală; IBM-211M; Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică; Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

<sup>2</sup>Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori; Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală; Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică; Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

<sup>3</sup>Centrul Național de Inginerie Biomedicală; Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală; Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică; Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

\*Autorul corespondent: Mihai Brînză, [mihai.brinza.98@gmail.com](mailto:mihai.brinza.98@gmail.com)

**Îndrumător/coordonator științific:** Oleg LUPAN, Dr. hab., prof. univ., UTM, FCIM, DMIB, CNN.

**Rezumat.** *Lucrarea constă în expunerea rezultatelor cercetărilor senzorilor de hidrogen pe bază de oxizi metalici ca alternativă dispozitivelor actuale pentru testarea gazului expirat în scopuri de diagnosticar. Au fost cercetate câteva probe din TiO<sub>2</sub> cu scopul de a obține un senzor selectiv la H<sub>2</sub> care va permite în viitor determinarea concentrațiilor gazului dat la diferite limite de la 0 până la 100 ppm pentru a detecta sau a prezice careva boli, pentru a face un diagnostic corect dereglărilor gastro-intestinale și pentru a îmbunătăți viața pacienților.*

**Cuvinte cheie:** *respirație cu hidrogen, nanosenzori, polimer PV, diagnosticare, biomarkeri.*

### Introducere

Tendința actuală a sectorului medical este de a dezvolta metode practice de diagnosticare neinvazivă a pacienților, întrucât acestea prezintă un risc aproape nul pentru securitatea și bunăstarea omului. Cu toate că majoritatea informației de regulă, legată de bunăstarea unei persoane este colectată în mare parte din aspectul vizual și calitatea sanguină a unui posibil pacient, deja de câțiva ani este cercetată legătura între anumite gaze volatile și anumite boli care influențează, sau mai bine spus, au drept rezultat eliminarea din organism a unei anumite concentrații de diferite gaze(cum ar fi H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>).

Diferite articole pot fi citite astăzi despre legătura dintre gazele expirate și diferite incomodități/neplăceri/disconforturi ale tractului digestiv dar și a stării organismului la general. Este demonstrat că excesul bacterian al intestinului subțire este caracterizat prin creșterea numărului și/sau tipului de bacterii colonice în tractul gastrointestinal superior. Pacienții afectați pot fi asimptomatici sau pot reprezenta simptome precum: plenitudine, disconfort abdominal, diaree, steatoree, flatulență, dispepsie, malabsorbție a nutrienților, scădere în greutate. Metoda considerată standardul de aur pentru așa tip de diagnosticări este considerată aspiratul jejunal(jejun - Parte a intestinului subțire cuprinsă între duoden și ileon.) dar pentru colectarea acestuia sunt necesare procese invazive. Alternativa neinvazivă în cazul dat se adevărește a fi testul respirator de H<sub>2</sub> care are un cost redus, simplu și cu sensibilitate și specificitate bună [1].

Senzorii produși pentru detectarea hidrogenului pot fi produși pe bază de silicon poros dopat cu grafen [2] sau pot fi produși senzori nanostructurați și dopați sub formă de pelicule [3]. Tehnologiile de producere diferă, ceea ce afectează costul unui senzor, proprietățile acestuia, dar și sfera de utilizare. Cel mai des senzorii se testează pentru o anumită concentrație care corepsunde sferei de utilizare. În industrie deseori vor fi întâlnite concentrații fixe, corespunzătoare utilizării gazului în dependență de sfera acestuia(i.g. combustibili) strict legate de securitatea și bunăstarea omului. În partea medicală a senzorilor de gaze concentrațiile date pot fi de referință mult mai mici, dar nu mai puțin exacte. Dacă să luăm drept gazul cercetat o componentă a expirului uman, atunci concentrațiile cercetate pot fi în jur de 20 ppm.

Bacteriile din intestin produc în general hidrogen gazos prin fermentarea carbohidraților. În intestin, bacteriile pot face acest lucru numai atunci când carbohidrații din dietă nu sunt absorbiți în intestinul subțire și rămân la fel de material nedigerat pe măsură ce călătorește de-a lungul tractului digestiv în intestinul gros. Deși o parte din hidrogenul gazos produs de bacterii este expulzat sub formă de flatus sau în formarea altor molecule, cum ar fi sulfurile, acetatul și acizii grași cu lanț scurt, majoritatea gazului este absorbit prin mucoasa intestinului gros în fluxul sanguin. Gazul este apoi transportat la plămâni prin fluxul sanguin și din sânge este schimbat în căile respiratorii ale plămânilor și expirat. Singura sursă de hidrogen gazos din respirație poate fi din fermentația bacteriană din intestin. Același lucru este valabil și pentru gazul numit metan care este expirat de unii oameni și nu de toți. Bacteriile din intestinul lor gros produc metan din hidrogen. Cantitatea de gaze de hidrogen și metan expirate din plămâni poate fi măsurată cu ușurință prin prelevarea unei probe de respirație și măsurarea cu o mașină de testare a respirației [4].

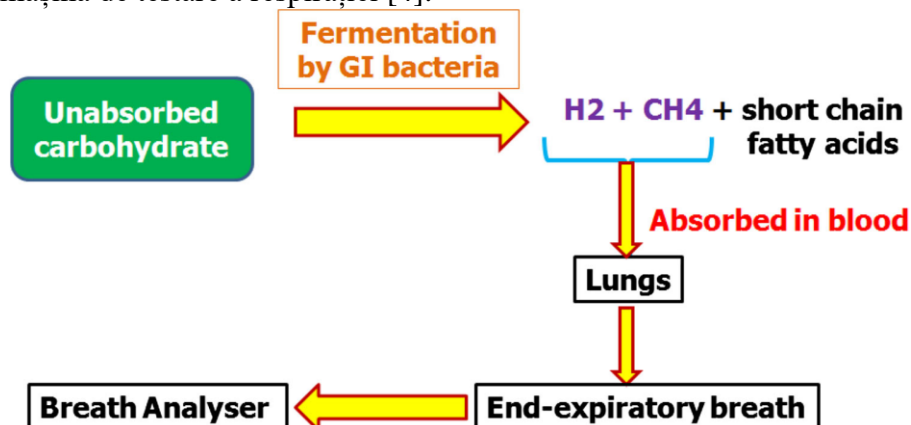


Figura 1. Principiul unui test de respirație cu hidrogen [4].

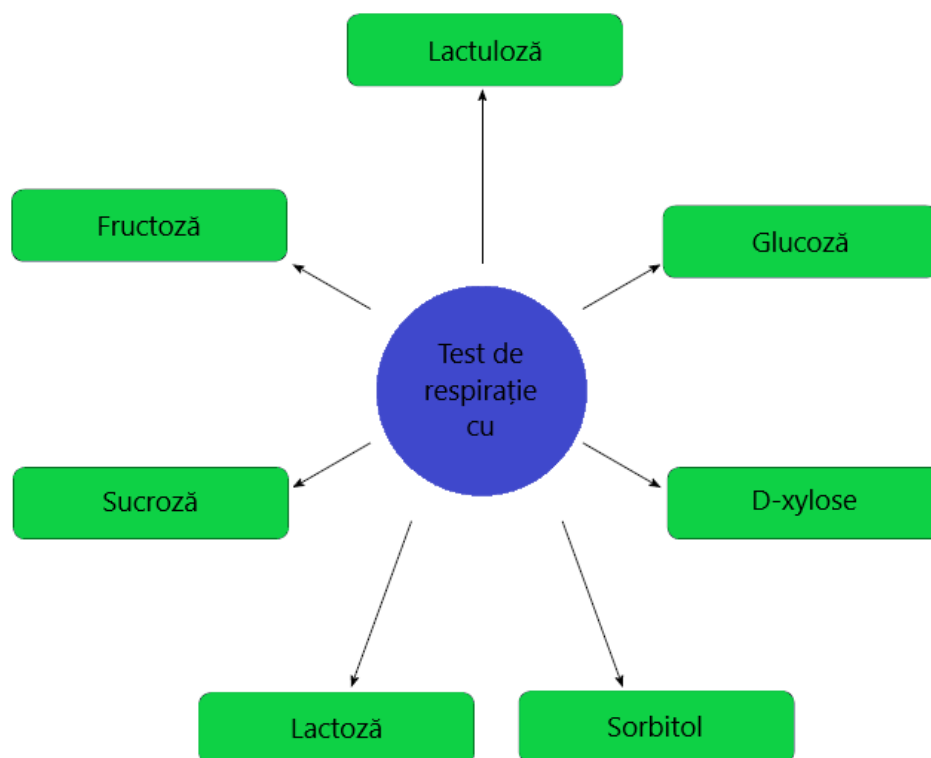
### Influența H<sub>2</sub> în organismul uman

Tehnicile care utilizează infuzii intestinale de gaz au fost folosite pentru a studia producția de H<sub>2</sub> în intestinul uman. Volumul de H<sub>2</sub> în intestinul a 10 subiecți normali a variat de la 0,06 la 29 ml. Producția de H<sub>2</sub>, care a fost în medie de 0,24 ml pe minut în stare de post, a crescut brusc după instilarea intestinală de lactoză până la o rată medie de vârf de 1,6 ml pe minut. Ingestia de alimente a crescut, de asemenea, producția de H<sub>2</sub> de șapte ori până la 30 de ori. În intestinul normal, mai mult de 99% din producția de H<sub>2</sub> a fost colonică, dar producția de intestin subțire a crescut la un pacient cu un număr excesiv de bacterii ale intestinului subțire. Producția de H<sub>2</sub> la om depinde în primul rând de livrarea substraturilor ingerate, fermentabile, către o floră intestinală abundentă, care în mod normal este prezentă numai în colon [5].

Un exemplu bun de producător de H<sub>2</sub> în organismul uman ar fi bacteria intestinală anaerobă gram-negativă *Bilophila Wadsworthia* care este a 3 cea mai frecvent izolată în apendicita perforată și gangrenoasă, dar întâlnită și într-o varietate de alte infecții. Acest organism efectuează un tip unic de respirație anaerobă în care taurina, un dizolvat organic major la mamifere, este folosită ca sursă de sulfid care servește ca acceptor terminal pentru lanțul de transport de electroni. Arătăm aici că hidrogenul molecular, unul dintre produsele majore ale bacteriilor fermentative din colon, este un substrat excelent de creștere pentru *B. wadsworthia*. S-au cuantificat activitățile enzimatiche asociate cu oxidarea H<sub>2</sub>, format și piruvat pentru celulele obținute în diferite condiții de creștere [6].

### Tipuri de teste de H<sub>2</sub>

Testele de respirație sunt cel mai frecvent utilizate pentru diagnosticarea malabsorbției lactozei, sorbitolului și fructozei, testul de respirație cu glucoză (GBT) pentru creșterea bacteriană intestinală subțire (SIBO) și testul de respirație cu lactuloză pentru timpul de tranzit orocecal [7].



**Figura 2. Tipuri de teste cu respirație**

În condiții fiziologice, glucoza este imediat absorbită în intestinul subțire[8]. Cu toate acestea, dacă există o creștere bacteriană excesivă în intestinul subțire, fermentația bacteriană a glucozei care duce la producerea de H<sub>2</sub> poate avea loc înainte de absorbția glucozei, care este măsurată prin creșterea concentrației de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Astfel, orice creștere  $\geq 10$  ppm a concentrației H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> în două citiri consecutive peste valoarea bazală trebuie considerată ca fiind semnificativă și indică despre SIBO [7].

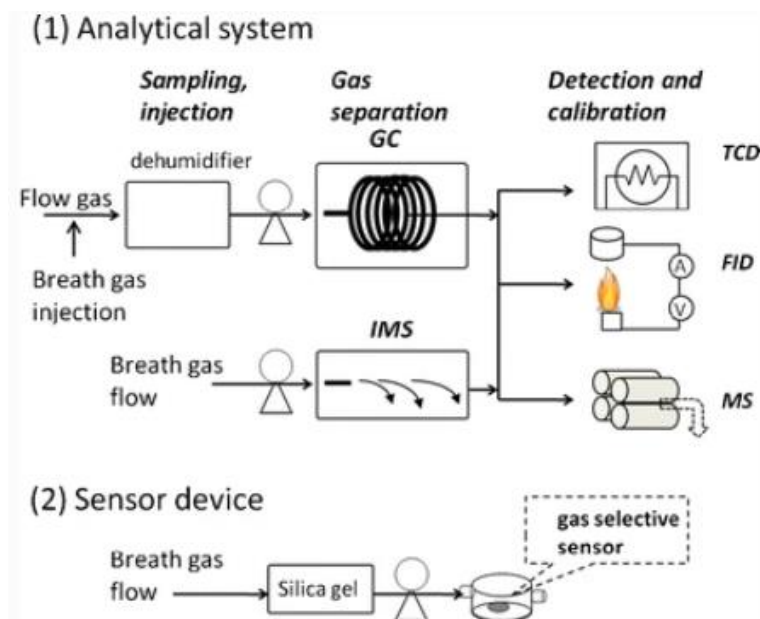
Intoleranța la lactoză predomină în întreaga lume. Subiecții evită în general laptele și alte produse lactate pentru a-și îmbunătăți simptomele. Pentru o utilizare eficientă, lactoza necesită hidroliza de către enzima lactază. O creștere a concentrației H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  $\geq 20$  ppm în două citiri consecutive peste valoarea bazală este considerată intoleranță la lactoză. Testul de respirație este acum considerat a fi cea mai practică și de încredere metodă de a diagnostica malabsorbția lactozei [7].

### **Tehnici pentru analiza respirației**

În analiza respirației, respirația poate fi colectată și analizată ca condensat de respirație expirată sau ca gaz de respirație expirat. Prelevarea de probe de gaz prin colectare într-o pungă de gaz este mult mai populară decât metoda de condensare a respirației, în care respirația este condensată folosind SPME. Multe tehnici au fost utilizate pentru detectarea și măsurarea gazelor respiratorii, iar cele mai multe dintre ele pot fi clasificate în una din trei grupuri majore:

- (1) analizoare convenționale care utilizează GC, de obicei cuplate cu spectrometrie de masă (MS) sau flacăra. detectarea ionizării (FID) și noi tehnologii care utilizează noi metode de spectroscopie, cum ar fi spectrometria de mobilitate ionică (IMS);
- (2) GC cuplat cu senzori de oxid de metal semiconductor (MOX);
- (3) senzori noi, întâlniți în mod obișnuit sub formă de senzori unici sau matrice.

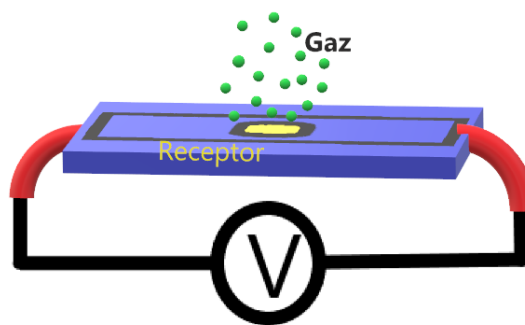
Pe lângă un rol în separarea gazelor, GC joacă un rol în preconcentrare deoarece spațiul de injectare a analitului instalat în capul coloanei cromatografice Sistemul GC are o funcție de concentrare a gazului [9].



**Figura 3.** Un sistem de analiză a respirației constând din eșantionarea, separarea și detectarea gazelor respiratorii (sus) și sistemul mai simplu al unui dispozitiv cu senzor selectiv pentru gaz (jos). Detector de ionizare cu flacără FID, cromatografie gazoasă GC, spectrometrie de mobilitate ionică IMS, spectrometru de masă MS, detector de conductivitate termică TCD [9]

### Senzorii MOX cercetați

Senzorii de gaze sunt dispozitive care permit detectarea anumitor gaze în dependență selectivitatea acestora. În figura 4 este reprezentată structura simplificată a unui senzor de gaze de unde se poate observa că acesta este format dintr-un receptor și traductor. Receptorul este materialul care intră în contact direct cu moleculele de gaz, în urma acestei interacțiuni receptorul își schimbă proprietățile sale electrice. Traductorul are funcția de a detecta aceste schimbări și de a transforma rezultatul în semnal electric.



**Figura 4.** Schemă simplificată a unui senzor de gaze.

Senzorii de gaze posedă următoarele proprietăți:

*Răspunsul* – rata cu care se schimbă rezistența senzorului la aplicarea gazului. Acesta este un factor foarte important, valoarea ridicată a sensibilității la un gaz particular indică faptul că acest senzor este destul de bun pentru detectarea acestui gaz. Se determină prin formula:

$$S = \frac{I_{\text{gaz}}}{I_{\text{aer}}} \quad (1)$$

Unde:

**S** – Răspunsul;

**I<sub>gaz</sub>** – Valoarea curentului la expunerea în gaz;

**I<sub>aer</sub>** – Valoarea curentului la expunerea în aer.

*Selectivitatea* – abilitatea senzorului de a-și schimba proprietățile în dependență de tipul gazului aplicat. Acest factor este foarte important la detectarea gazelor deoarece în mediul înconjurător persistă diferite tipuri de gaze cu diferite concentrații care ar putea afecta rezultatele măsurării. Pentru a crește selectivitatea senzorilor de gaz, modificarea suprafeței sau dopajul cu diverși aditivi catalitici este utilizat pentru o mai bună adsorbție a componentelor țintă.

Timpii de răspuns și recuperare – timpul în care valoarea rezistenței se modifică de la 10% până la 90% se numește timpul de răspuns și respectiv de la 90% până la 10% se numește timpul de recuperare. În figura 5 este reprezentată metoda de determinare a timpului de răspuns și recuperare.

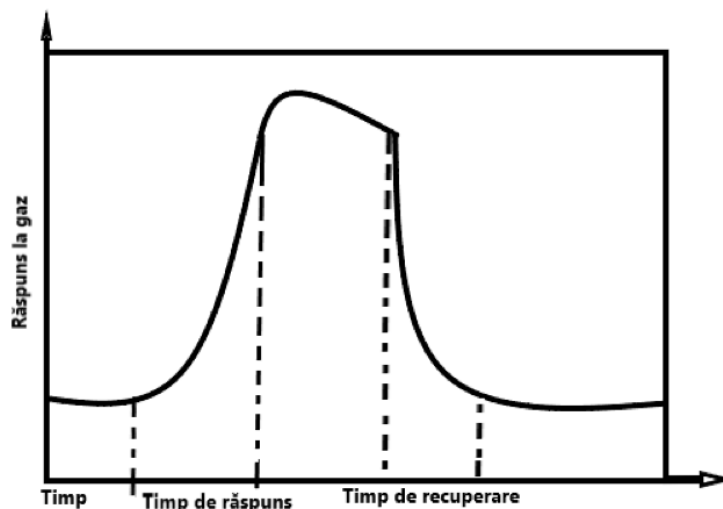


Figura 5. Schemă pentru determinarea timpului de răspuns și timpului de recuperare

Oxizii metalici sunt foarte des utilizați în fabricarea senzorilor de gaze din cauza proprietăților sale deosebite. Aceștea au demonstrat o capacitate foarte bună de detectare a gazelor cu o sensibilitate înaltă și cost de producție redus [66] comparativ cu alte metode de cercetare a gazelor, cum ar fi cromatografia de gaze – un echipament costisitor dar și cu întrebuițări limitate.

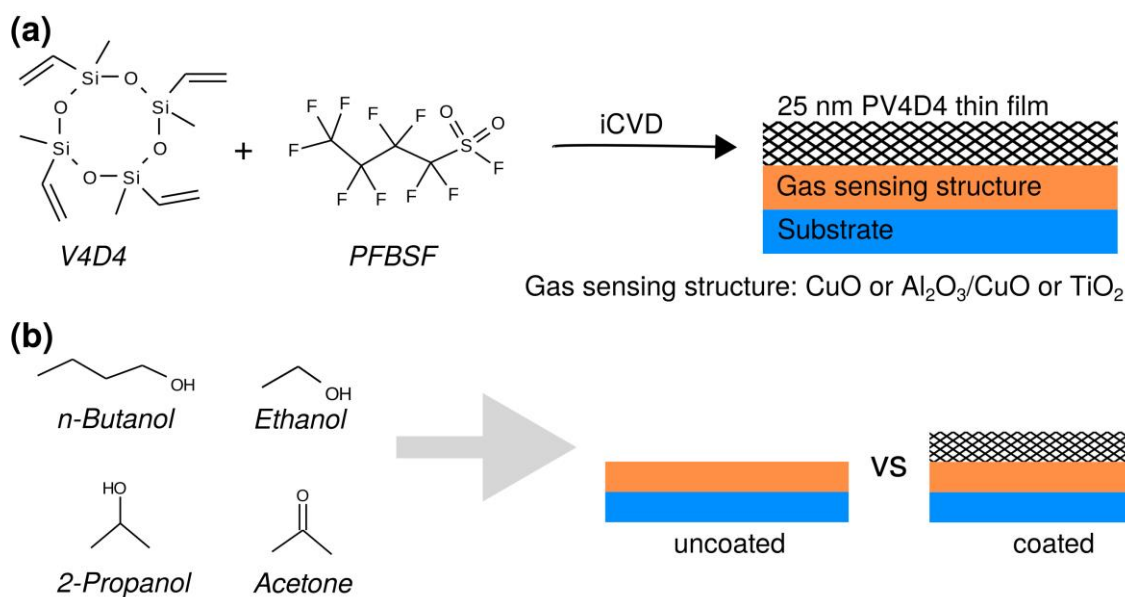
Trebuie remarcat faptul că o mare parte a senzorilor conductometrici de gaz (chimirezistentori) reprezintă dispozitive proiectate pe bază de nanocompozite cu oxid de metal, deoarece de obicei au în componența sa nanoparticulele de metal nobil încorporate în matricea de detectare a gazului prin oxidul de metal. Nanoclusterele sau nanoparticulele de metale nobile precum Pd, Pt, Au, Rh și Ag încorporate în matricea oxidului metalic, demonstrează și oferă proprietățile catalitice care pot produce modificări în interacțiunile chimice analit-oxid de metal, au posibilitatea de a crește activitatea catalitică a materialelor de detectare a gazului, pot modifica parametrii de adsorbție/desorbție și îmbunătățesc procesul de detectare [10].

### Fabricarea senzorului

Pentru a obține structurile senzorilor utilizați în acest studiu au fost propuse mai multe metode și prin urmare sa creat o partidă de senzori pentru a compara rezultatele obținute și pentru a evidenția direcția de dezvoltare a acestora. Structurile CuO au fost obținute prin pulverizarea cupru metalic în condiții de vid pe substraturi de sticlă la 25 ° C folosind un sistem RF-magnetron personalizat. Apoi, structurile au fost tratate termic în condiții atmosferice normale conform unei lucrări anterioare [11]. Pentru structurile TiO<sub>2</sub>, a fost utilizată o combinație de două metode. Filmele de CuO au fost obținute prin sinteza soluțiilor chimice (abordarea SCS) pe un substrat de sticlă [12,13] urmată de un tratament termic în diferite regimuri. Ulterior, un film ultra-subțire de TiO<sub>2</sub> a fost depus prin metoda de depunere a stratului atomic (ALD) la o temperatură de depunere de 75 °C. În final, probele au fost recoapte conform proceselor descrise într-o lucrare anterioară [14]. Detalii suplimentare despre parametrii de depunere sunt descrise într-o lucrare anterioară [15].

După fabricarea celor trei structuri diferite de detectare a gazelor, o peliculă subțire POLIMER PV de 25 nm a fost depusă pe fiecare dintre ele într-o configurație iCVD personalizată raportată în altă parte [16,17]. O pompă rotativă cu palete (Pfeiffer Vacuum Duo 10) a fost utilizată pentru evacuarea reactorului. Monomerul V4D4 (Aber, 97 %) și inițiatorul PFBSF (Chempur, 95 %) au fost livrate prin supape de măsurare a debitului scăzut la debite de 0,2 sccm și, respectiv, 0,1 sccm, către reactor. Sistemul a fost operat în regim de debit continuu și o presiune de proces de 40 Pa a fost controlată de o supapă fluture (VAT 615) cuplată la un manometru capacitiv (MKS Baratron). Reactorul și toate liniile de monomeri și evacuare au fost încălzite la 110 °C pentru a preveni condensarea monomerului. Etapa de substrat a fost răcită cu un termostat (Huber CC-K6) la 32 °C. O matrice de filamente constând din sârmă NiCr (Goodfellow) este situată la 30 mm deasupra etajului substratului și a fost încălzită rezistiv folosind 64,05 W în timpul depunerii cu o sursă de alimentare.

Senzorul final poate fi închipuit în linii generale după figura 6. care demonstrează atât structura pe straturi cât și polimerul adăugat pentru îmbunătățirea acesteia.



**Figura 6. Ilustrarea schematică a studiului: (a) Senzorii de gaz CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO și TiO<sub>2</sub> sunt acoperiți fiecare cu o peliculă subțire POLIMER PV de 25 nm crescută din monomer V4D4 și inițiator PFBSF utilizând procesul iCVD (b) Senzorii de gaz acoperiți și neacoperiți sunt apoi expuși la diferiți vapori organici și comparați pe baza răspunsurilor lor individuale ale gazelor [18].**

### Instrumentele utilizate

Pentru obținerea senzorilor s-au utilizat metode descrise anterior în această lucrare. Pentru obținerea rezultatelor, s-a utilizat o instalație specială făcută de Centrul de Nanotehnologii și Nanosenzori din cadrul UTM. În linii generale instalația în sine prezintă o sistemă cu tuburi și motoare pentru transmiterea unui tip de gaz de o anumită concentrație la senzor și un sistem de încălzire pentru modificarea temperaturii senzorului. Se adaugă la acest sistem un dispozitiv de măsurare a curenților – Keithley 2400 care lucrează după principiul schemei din figura 7.

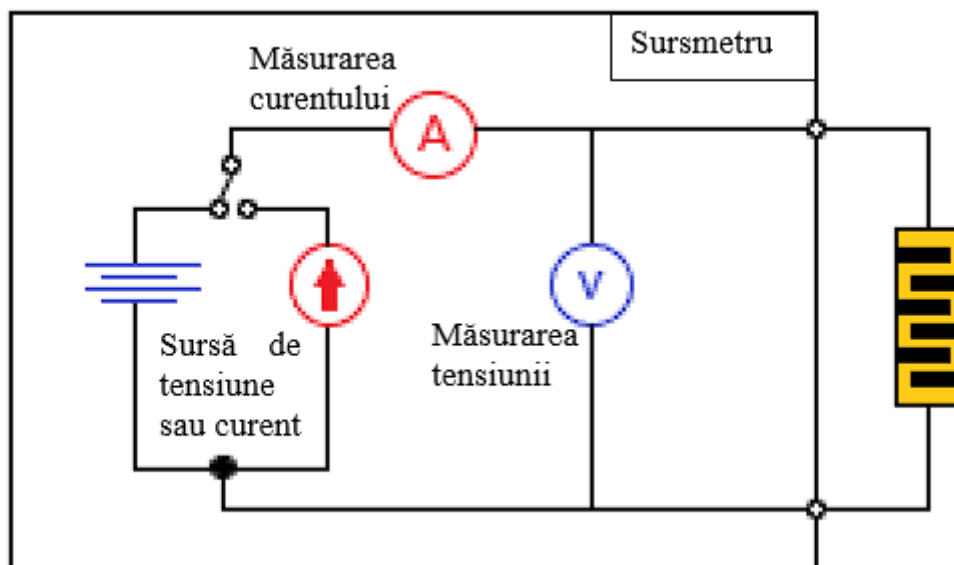


Figura 7. Schema principală de culegere a datelor de pe senzori MOX

Datele obținute s-au salvat într-un fișier care poate fi importat în softul de prelucrare OriginLab care are în linii generale aceleași componente ce se pot observa în figura 8. Cu ajutorul soft-ului dat prelucrarea rezultatelor a fost posibilă sub formă de grafice. Fiecare grafic este destinat unei temperaturi de testare, pe axa x este timpul iar pe axa y răspunsul sensorului la gaz.

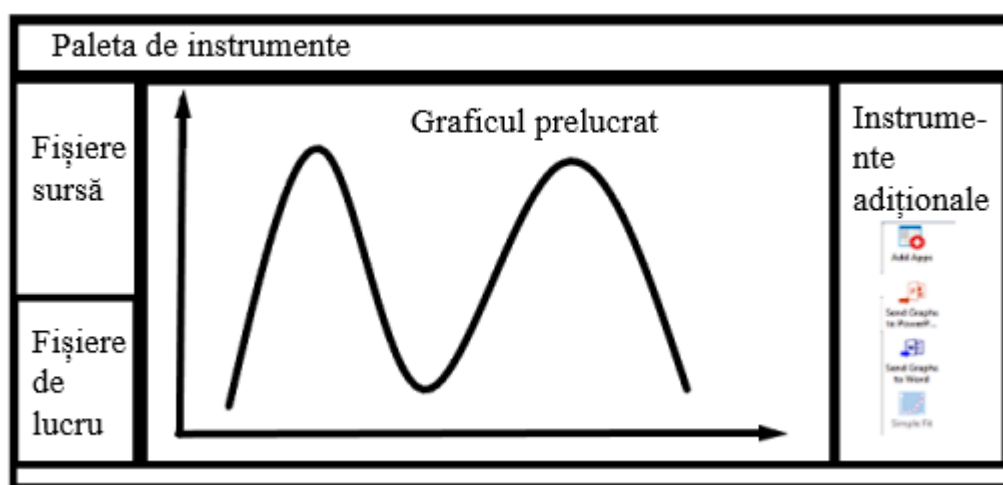


Figura 8. Interfața conceptuală de prelucrare a datelor colectate de la senzori

### Metode de cercetare

Procesul de măsurare a fost efectuat în timp real. Pentru aceasta a fost nevoie să se stabilizeze semnalul și să se aplice gaz pe senzor la anumite intervale de timp pentru a defini foarte bine impulsurile. După cum a fost menționat anterior, datele au fost colectate cu ajutorul sursmetrului Keithley 2400 conectat la calculator.

Transferul de date între calculator și sursmetru a fost efectuat cu ajutorul unui program scris în limbajul de programare grafic, adică procesul de măsurare a fost efectuat în timp real. Probele obținute au fost instalate pe o platformă formată dintr-un metal termoconductor și o sursă de căldură pe bază de o lampă halogenă, acestea fiind conectate la rîndul său la un stand. Sursmetrul se conecteaza la probă cu ajutorul unui contact cu 12 pini. O altă componentă a stăndului este pompa de gaze care

realizează transportul de gaze: Hidrogen, Metanol, Etanol, Metan, n-Butanol, 2-Propanol, Acetonă și Amoniac din baloane cu diferite gaze și anumite concentrații pregătite din timp. Procesul de măsurare constă în aplicarea unei tensiuni de la sursmetru și monitorizarea variației curentului în timpul aplicării diferitor gaze la diferite temperaturi, începând cu temperatura camerei până la 150 -175 oC.

Rezultatele obținute se salvează în calculator sub formă de fișiere cu extensia .dat, cu ajutorul softului menționat anterior. Mai târziu aceste fișiere se introduc într-un alt soft care permite transformarea acestora în tabele sau grafice datorită caror este posibil de analizat rezultatele obținute.

### Rezultatele obținute

Urmând o serie de procese, au fost obținuți 2 senzori de hidrogen în baza tehnologiilor care au fost deja expuse în nenumărate articole și chiar menționate în această lucrare.

Cereri masive de aplicații pentru senzori de înaltă performanță indică importanța controlului precis al caracteristicilor oxidului semiconductor. Longevitatea senzorului necesară pentru zonele îndepărtate din medii dure este obligatorie și poate beneficia foarte mult de abilitățile de autocurățare. Pentru a satisface această cerere, în studiul dat au fost prezentate filme ultra-subțiri de TiO<sub>2</sub> depuse cu grosimi diferite până la 15 nm pe substraturi de sticlă folosind depunerea stratului atomic (ALD). [19]

Filmele mai subțiri (15 nm) au prezentat performanțe mai mari de detectare a UV și a gazelor decât filmele mai groase (45 nm), ceea ce a fost legat de grosimea filmului comparabilă cu lungimea Debye [20]. Probele cu grosimea de 15-40 nm au prezentat un răspuns de ~ 600-650% la 100 ppm de H<sub>2</sub> la temperatura de funcționare de 250°C. [19,21]

Deși oxizii metalici sunt bine cunoscuți pentru detectarea gazelor, umiditatea continuă să fie o problemă. Pentru îmbunătățirea proprietăților senzorului și protejarea la umiditatea a acestuia, în lucrarea [22] a fost utilizat un înveliș din monomerul 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilciclotrisiloxan(PV3D3) este combinat cu inițiatorul fluorură de perfluorbutansulfonil pentru a obține proprietăți hidrofobe. Cu aceleași intenții a fost utilizat POLIMER PV, un înveliș superior care urmează a fi cercetat și a cărui performanțe necesită demonstrare.

Prima probă a cărei rezultate vor fi expuse prezintă un senzor de TiO<sub>2</sub> de 15nm cu o acoperire de POLIMER PV care are o performanță destul de bună la hidrogen.

A doua probă reprezintă un senzor de TiO<sub>2</sub> de 25nm cu o acoperire de POLIMER PV care permite a face diferențierea proprietăților în dependență de grosimea stratului(cum a fost menționat anterior) și proprietățile stratului adăugat la detectarea gazelor.

Proba care urmează a fi cercetată a prezentat rezultate interesante, cu răspunsuri la gaz destul de clare și cu o selectivitate bună. Experiențele asupra probei au fost făcute la temperatura camerei, 250-350 °C cu umiditatea atmosferică relativ normală, de 20-21%.

În figura 9.a) este reprezentat răspunsul dinamic al oxidului de titan cu înveliș de POLIMER PV la H<sub>2</sub> cu o concentrație de 100 ppm la o temperatură de lucru de 250 °C. Întru-cît răspunsul a fost convertit din formula inițială  $S=I_{gaz}/I_{aer}$  în procente, din graficul dat reiese că răspunsul senzorului la hidrogen la datele menționate anterior a fost de 170%. Timpul de răspuns adică intervalul de timp în care are loc creșterea valorii de la 10% până la 90% este de aproximativ 3.53 sec, iar cel de recuperare adică intervalul de timp în care are loc descreșterea valorii de la 90% până la 10% este de aproximativ 12.56 sec. Tensiunea de 3,9V a fost aplicată timp de 18 secunde după care următoarele 20-30 secunde se aplică gazul în acest interval de timp se poate observa creșterea curentului. La deconectarea gazului curentul treptat revine la valoarea inițială. Pentru a obține mai multe pulsuri procedura sa repetat de 3 ori.

În figura 9.b) este reprezentat răspunsul dinamic al oxidului de titan cu înveliș de POLIMER PV la H<sub>2</sub> cu o concentrație de 100 ppm la o temperatură de lucru de 300 °C. Întru-cît răspunsul a fost convertit din formula inițială  $S=I_{gaz}/I_{aer}$  în procente, din graficul dat reiese că răspunsul senzorului la hidrogen la datele menționate anterior a fost de 228%. Timpul de răspuns adică intervalul de timp în care are loc creșterea valorii de la 10% până la 90% este de aproximativ 2.01 sec, iar cel de recuperare adică intervalul de timp în care are loc descreșterea valorii de la 90% până la 10% este de



aproximativ 26.51 sec. Tensiunea de 2,4V a fost aplicată timp de 20 secunde după care următoarele 20-30 secunde se aplică gazul în acest interval de timp se poate observa creșterea curentului. La deconectarea gazului curentul treptat revine la valoarea inițială. Pentru a obține mai multe pulsuri procedura sa repetat de 3 ori.

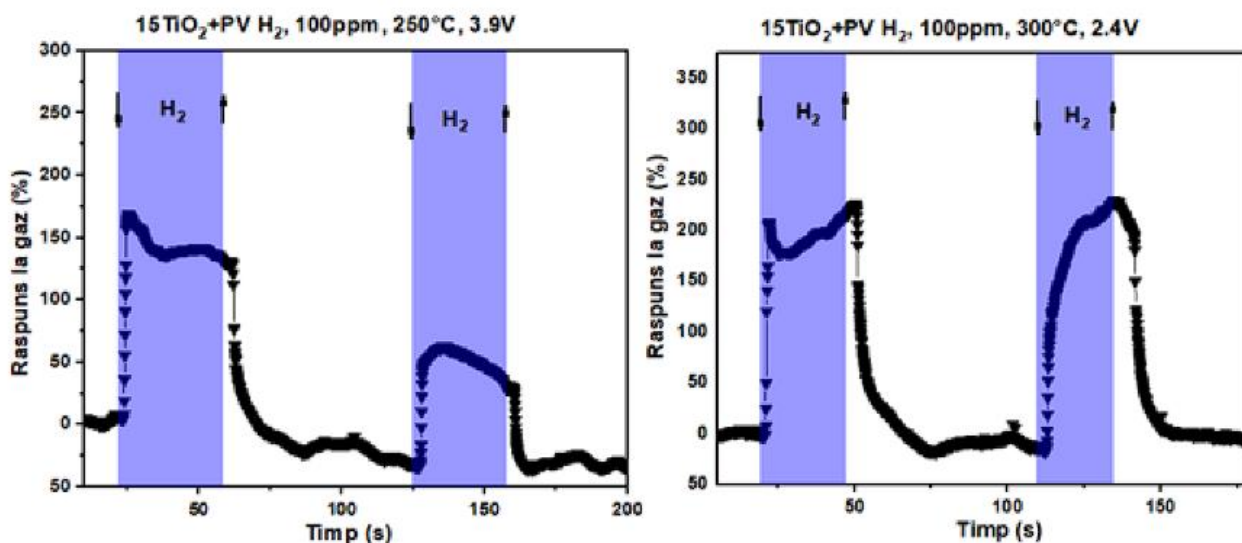


Figura 9.a) Răspunsul H<sub>2</sub> la temperatura de 250°C. b) Răspunsul H<sub>2</sub> la temperatura de 300°C

În figura 10. este reprezentat răspunsul dinamic al oxidului de titan cu înveliș de POLIMER PV la H<sub>2</sub> cu o concentrație de 100 ppm la o temperatură de lucru de 350 °C. Într-o cît răspunsul a fost convertit din formula inițială  $S=I_{\text{gaz}}/I_{\text{aer}}$  în procente, din graficul dat reiese că răspunsul sensorului la hidrogen la datele menționate anterior a fost de 595%. Timpul de răspuns adică intervalul de timp în care are loc creșterea valorii de la 10% până la 90% este de aproximativ 2.71 sec, iar cel de recuperare adică intervalul de timp în care are loc descreșterea valorii de la 90% până la 10% este de aproximativ 2.11 sec. Tensiunea de 0,9V a fost aplicată timp de 20 secunde după care următoarele 20-30 secunde se aplică gazul în acest interval de timp se poate observa creșterea curentului. La deconectarea gazului curentul treptat revine la valoarea inițială. Pentru a obține mai multe pulsuri procedura sa repetat de 3 ori.

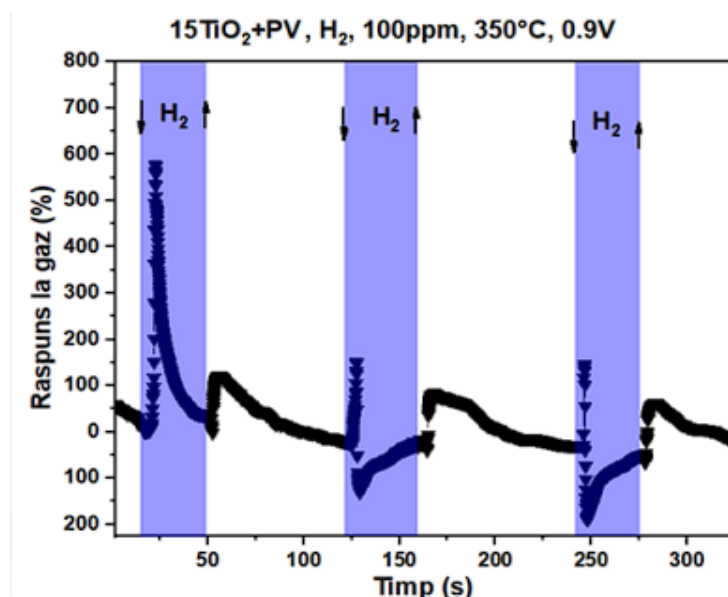


Figura 10. Răspunsul H<sub>2</sub> la temperatura de 350°C

În cazul dat, semnalul se prezintă într-o formă care indică că tipul senzorului tinde să își schimbe proprietățile la temperaturi mari. Deși impulsul inițial se prezintă ca a fi unul mărit, următoarele sunt reduse, cu 2 vîrfuri în loc de unul. Așa tip de senzor se va studia în altă lucrare.

Ca o concluzie asupra probei date, răspunsurile la H<sub>2</sub> sunt foarte dependente de temperatură. De la 250 °C pînă la temperatura camerei proba nu a dat răspunsul așteptat.

În ciuda faptului că destinația și scopul măsurărilor efectuate asupra acestei probe, era obținerea rezultatelor răspunsurilor la H<sub>2</sub>, este imposibil a nu menționa faptul că POLIMER PV a avut un impact asupra proprietăților senzorului întru-cît datele diferă de cele din alte lucrări.

Pentru a rezuma mai bine rezultatele primei probe, este necesar să se compare rezultatele într-o diagramă care va arăta toate gazele testate și răspunsurile acestora. După cum se observă în figura 11, proba data în condițiile de mediu uscate la temperaturile deja menționate a obținut răspunsuri stabile doar la hidrogen.

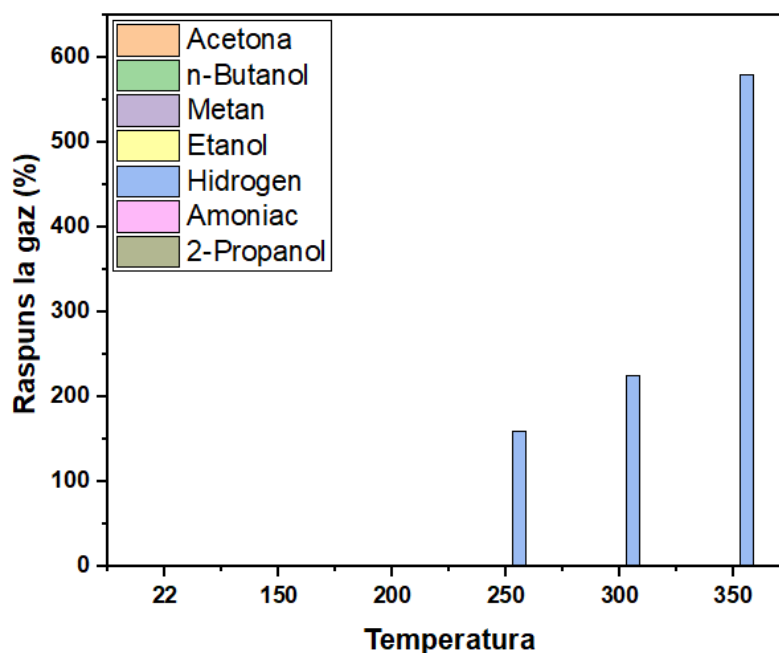


Figura 11. Comparația răspunsurilor gazelor

### Concluzii

Direcția testelor neinvazive este una foarte atrăgătoare pentru sfera medicală. Procesele de diagnosticare ce permit siguranța pacientului după testul efectuat devin din ce în ce mai solicitate pentru domeniul dat. Corpul uman deși a fost studiat pînă la mici detalii, încă oferă o mulțime de enigme și soluții ulterioare pentru diagnosticarea și tratarea nenumăratelor boli care afectează pacientul începînd cu viața cotidiană și finisînd cu unele cazuri letale.

În studiul dat s-a determinat că există o legătură între concentrațiile gazelor din tractul digestiv și unele sindroame și boli. Diferite sindroame cum ar fi cel al colonului iritabil, creșterea excesivă a bacteriilor în intestin, intoleranța la lactoză și alte zaharide au o legătură definită cu hidrogenul, dar și alte gaze. Acestea ajung în expir și oferă informații zilnic în dependență de concentrațiile determinate.

Desigur că această tehnologie nu este nouă întru-cît testele de respirație pot fi recunoscute în determinarea alcoolemiei. Testele de respirație cu hidrogen există și ele după cum a fost menționat anterior, cu destinația determinării și diagnosticării intoleranței la lactoză. Totuși aportul lucrării date este că se cercetează un alt tip de senzori.

Datele obținute oferă o temelie bună pentru cercetarea în continuare potențialului succes al senzorilor pe bază de oxizi metalici în sfera medicală și anume partea de diagnosticare neinvazivă a pacienților cu un risc inexistent pentru sănătatea acestora din motivele utilizării unui potențial dispozitiv de tipul dat.

Health Breath Test(HBT) – Test de sănătate a respirației poate fi subînțeles orice test care presupune studierea expirului și diagnosticare componenței acestuia. Chiar dacă la moment studiul dat oferă date obținute doar pe partea de hidrogen, ulterior se pot dezvolta testere mult mai avansate ce vor studia expirul în baza mai multor gaze expirate. Pentru aceasta este nevoie de a obține mai multe date clinice legate de sănătatea pacienților și legătura acestor stări cu anumite concentrații de gaze.

Ajustarea perioadei de aplicare a gazului și anume cu intervalele menționate de 18-30 secunde pentru aplicare a permis determinarea formării unui răspuns clar care urmează a fi convertit spre un diagnostic clar. Totuși chiar și în forma expusă în graficile prelucrate, rezultate de 575% și 550% ca răspuns al senzorului la H<sub>2</sub>, deja permit dezvoltarea testerului de respirație cu H<sub>2</sub>.

**Mulțumiri.** Autorul lucrării oferă sincere mulțumiri coordonatorului științific dr.hab., prof. univ. Oleg Lupan pentru tot suportul, îndrumarea și resursele necesare în crearea cecetării date. De asemenea sincere mulțumiri se acordă departamentului de Microelectronică și Inginerie Biomedicală care oferă mereu suport studenților, masteranzilo și motivează tinerii cercetători să continue la ciclul III – doctorat să vină și să continue dezvoltarea științei în Republica Moldova.

### Referințe

1. MICHELLE B. G.; COSTA, I. L.; AZEREDO Jr., R. D.; MARCIANO, L. M.; CALDEIRA, M. B. „Evaluation of small intestine bacterial overgrowth in patients with functional dyspepsia through H<sub>2</sub> breath test” *Arq Gastroenterol.* 2012 Dec;49(4):279-83
2. NSA, E.; CHO, H-B.; SONG, Y.; LEE W., SEKINO, T.; CHOA Y-H. *Room-Temperature H<sub>2</sub> Gas Sensing Characterization of Graphene-Doped Porous Silicon via a Facile Solution Dropping Method.* *Sensors.* 2017; 17(12):2750
3. CREȚU, V.; LUPAN, C.; MANCIU, N.; ABABIL, N.; POSTICA, V.; RAILEAN, S.; GALSTYAN, V.; CHOW, L.; PAUPORTE, T. *Thin films of copper oxide nanostructured via rapid thermal processing.* In: *Electronics, Communications and Computing IC|ECCO-2021.* Editia a 11-a, 21-22 octombrie 2021, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Technical University of Moldova, 2021, p. 29. ISBN 978-9975-45-776-7.
4. RANA, SV.; MALIK, A.; *Hydrogen breath tests in gastrointestinal diseases.* *Indian J Clin Biochem.* 2014 Oct;29(4):398-405. doi: 10.1007/s12291-014-0426-4. Epub 2014 Mar 21. PMID: 25298621; PMCID: PMC4175689.
5. MICHAEL, D.; LEVITT, M.D.; „Production and excretion of hydrogen gas in man”; *The New England Journal*, July 17, 1969 DOI: 10.1056/NEJM196907172810303
6. da SILVA, S.M.; VENCESLAU, S.S., FERNANDES, C.L.V. et al. *Hydrogen as an energy source for the human pathogen Bilophila wadsworthia .* *Antonie van Leeuwenhoek* 93, 381–390 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10482-007-9215-x>
7. RANA, SV.; MALIK, A; *Breath tests and irritable bowel syndrome.* In: *World J Gastroenterol.* 2014 Jun 28;20(24):7587-601. doi: 10.3748/wjg.v20.i24.7587. PMID: 24976698; PMCID: PMC4069289.
8. BOND, JH.; LEVITT, MD. *Use of breath hydrogen (H<sub>2</sub>) to quantitate small bowel transit time following partial gastrectomy.* In: *J Lab Clin Med* 1977; 90: 30-36 [PMID: 874370]
9. SHIN, W. *Medical applications of breath hydrogen measurements.* In: *Anal Bioanal Chem* 406, 3931–3939 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7606-6>
10. KOROTCENKOV, G., B. K. CHO. "Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges." *Sensors and Actuators B: Chemical* 244 (2017): 182-210.
11. WANG, Y., LIU, L., XU, L., CAO, X., LI, X., HUANG, Y., & ZHU, W. "Ag 2 O/TiO 2/V 2 O 5 one-dimensional nanoheterostructures for superior solar light photocatalytic activity." *Nanoscale* 6.12 (2014): 6790-6797.
12. WANG, Y.; CHU, W.; WANG, S.; LI, Z.; ZENG, Y.; YAN, S.; SUN, Y. "Simple synthesis and photoelectrochemical characterizations of polythiophene/Pd/TiO<sub>2</sub> composite microspheres." *ACS applied materials & interfaces* 6.22 (2014): 20197-20204.

13. EPIFANI, M.; DÍAZ, R.; FORCE, C.; COMINI, E.; ANDREU, T.; R. ZAMANI, R.; ARBIOL, J.; SICILIANO, P.; FAGLIA, G.; MORANTE, JR.; "Colloidal counterpart of the TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: a case study of oxide-on-oxide deposition by wet chemical techniques. Synthesis, vanadium speciation, and gas-sensing enhancement." *The Journal of Physical Chemistry C* 117.40 (2013): 20697-20705.
14. ZHENYU, Li., HONGNAN, Zhang., WEI, Zheng., WEI, Wang., HUIMIN, Huang., CE, Wang., ALAN, G. MacDiarmid., YEN, Wei. "Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO<sub>2</sub> electrospun nanofibers." *Journal of the American Chemical Society* 130.15 (2008): 5036-5037.
15. ABDEL-KARIM, R., REDA, Y., & ABDEL-FATTAH, A.. *Nanostructured materials-based nanosensors*. In: *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3) (2020), 037554.
16. LUPAN, O.; CRETU, V.; POSTICA, V.; AHMADI, M.; ROLDAN CUENYA, B.; CHOW, L.; TIGINYANU, I.; VIANA, B.; PAUPOURÉ, T.; ADELUNG, R. *Sensors and Actuators B* 223 (2016) 893-903.
17. LOU Z., LI, F., DENG, J., WANG L., & ZHANG T. (2013). *Branch-like hierarchical heterostructure ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>): a novel sensing material for trimethylamine gas sensor*. *ACS applied materials & interfaces*, 5(23), 12310-12316.
18. SCHRÖDER, S.; ABABII, N.; BRÎNZĂ, M.; MAGARIU, N.; ZIMOCHE, L.; BODDULURI, M.T.; STRUNSKUS, T.; ADELUNG, R.; FAUPEL, F.; LUPAN, O. *Tuning the Selectivity of Metal Oxide Gas Sensors with Vapor Phase Deposited Ultrathin Polymer Thin Films*. In: *Polymers* 2023, 15, 524. <https://doi.org/10.3390/polym15030524>
19. LUPAN, O.; POSTICA, V.; ABABII, N.; REIMER, T.; SHREE, S.; HOPPE, M.; POLONSKYI, O.; SONTEA, V.; CHEMNITZ, S.; FAUPEL, F.; ADELUNG, R.; *Ultra-thin TiO<sub>2</sub> films by atomic layer deposition and surface functionalization with Au nanodots for sensing applications*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 87, 2018, Pages 44-53, ISSN 1369-8001, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.031>
20. JING, B.; ZHOU, B. "Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications." *Chemical reviews* 114.19 (2014): 10131-10176.
21. ABABII, N.; HOPPE, M.; SHREE, S.; VAHL, A.; ULFA, M.; PAUPOURÉ, T.; VIANA, B.; CRETU, V.; MAGARIU, N.; POSTICA, V.; SONTEA, V.; TERASA, MI.; POLONSKYI, O.; FAUPEL, F.; ADELUNG, R.; LUPAN, O. *Effect of noble metal functionalization and film thickness on sensing properties of sprayed TiO<sub>2</sub> ultra-thin films*. In: *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 293, 2019, Pages 242-258, ISSN 0924-4247, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.017>.
22. S. SCHRÖDER, N. ABABII, O. LUPAN, J. DREWES, N. MAGARIU, H. KRÜGER, T. STRUNSKUS, ADELUNG, R.; HANSEN, S.; FAUPEL, F.; *Sensing performance of CuO/Cu<sub>2</sub>O/ZnO:Fe heterostructure coated with thermally stable ultrathin hydrophobic PV3D3 polymer layer for battery application*, *Materials Today Chemistry*, Volume 23, 2022, 100642, ISSN 2468-5194, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100642>