

Повышение аналитической эффективности гибридных сенсорных массивов с импульсным режимом работы

СКУТИН ЕВГЕНИЙ ДМИТРИЕВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

ПОДГОРНЫЙ СТАНИСЛАВ ОЛЕГОВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: pso711@mail.ru

КОСТРОМИНА МАРИЯ ЮРЬЕВНА

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

СЫСОЕВ РОМАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

Омский государственный технический университет (Омск), Россия
e-mail: skutin@omgtu.ru

УДК 620.1.08: 537.311.33

Повышение аналитической эффективности гибридных сенсорных массивов с импульсным режимом работы

Е.Д. Скутин, С.О. Подгорный, М.Ю. Костромина, Р.А. Сысоев
Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Применение мультисенсорных анализаторов типа «электронный нос» представляет новое перспективное направление в сенсорном химическом анализе. В настоящее время уже имеются значительные достижения в использовании таких систем для мониторинга окружающей среды и технологических процессов, в криминалистике, парфюмерии, пожаробезопасности, медицинской диагностике и др. [1]. С учетом требований портативности, мобильности и невысокой цены при разработке мультисенсорных устройств предпочтительно использование простых сенсоров, например, полимерных и металл-оксидных хеморезисторов.

Опыт применения систем с массивами из однотипных сенсоров показывает, однако, что они способны определять только достаточно ограниченный круг аналитов. Это приводит к необходимости расширения массива сенсорами другого типа или применения особых режимов их работы. В частности, применение импульсного режима подачи аналитов дает возможность использовать кинетические особенности сенсорного отклика в качестве дополнительного информационного фактора о составе анализируемого объекта [2].

Важнейшими показателями эффективности любой аналитической системы являются точность, чувствительность и селективность. Для мультисенсорного газоанализатора эти показатели оказываются связанными и определяются индивидуальными откликами сенсоров на заданный набор аналитов. Поэтому массив сенсоров с минимальным значением среднеквадратической ошибки должен показывать наиболее высокую чувствительность и селективность [3].

Целью работы является оптимизация гибридного массива резистивных сенсоров, работающих в импульсном режиме, по критериям аналитической эффективности для анализа качества атмосферного воздуха и состава технологических сред.

Разработанная мультисенсорная система для анализа качества атмосферного воздуха представляет собой комплекс из трех функциональных узлов: сенсорного массива, подсистемы пробоотбора и блока обработки сигналов сенсорного массива.

В состав сенсорного массива входили один термокаталитический (ТК) сенсор, два металл-оксидных (МО) сенсора и пять полимерных композитных (ПК) сенсоров. Особенностью ТК-сенсоров является высокая чувствительность к широкому ряду горючих веществ, способных к окислению кислородом воздуха на активных центрах катализатора. Металл-оксидные сенсоры в ряду резистивных устройств обладают средней селективностью. Величина отклика ПК-сенсоров в первую очередь определяется термодинамической активностью аналита в матрице полимера и среди резистивных сенсоров их можно рассматривать как узко-селективные.

Импульсное дозирование проб аналитов производили с точностью 3...5 % введением их паровоздушных смесей с помощью шприца в воздушную магистраль устройства. Сбор и обработку аналоговых данных от сенсорного массива производили с помощью измерительного модуля E14-140 под управлением программы LGraph2.

Прикладная программа Анализа сенсорных сигналов (АСС) разработана авторами данной работы в среде программирования «Visual Basic 2010» и реализует решение ряда задач. Наиболее важная из задач – идентификация образца пробы, решается обработкой полученной выборки сигналов всего массива сенсоров с помощью искусственной нейронной сети, реализованной в виде многослойного персептрона. В выходном слое нейросети каждому из аналитов назначали свой нейрон, уровень сигнала которого показывает содержание аналита в пробе.

Проведенное в ходе работы исследование способности нейросетей различной конфигурации решать задачи по идентификации проб аналитов и определению их концентрации показало, что наибольшую эффективность демонстрирует однослойный персептрон, который превосходит двух- и трехслойные сети как по скорости обучения, так и по точности, что, видимо, связано со слабой нелинейностью решаемых задач.

В ходе работы проведено исследование характеристик трех вариантов сенсорных массивов. Исходный массив включал пять ПК-сенсоров и после обучения давал величину погрешности $\delta = 0.31$, а все последующие варианты получены наращиванием исходного массива добавлением сначала двух МО-сенсоров с различающимися рабочими температурами ($\delta = 0.24$) и затем добавлением одного ТК-сенсора ($\delta = 0.19$).

Полученные результаты согласуются с большинством экспериментальных и теоретических исследований, когда разрешающая способность сенсорного массива увеличивается с возрастанием числа сенсоров. Особенно эффективно применение сенсоров с различной степенью селективности, например, высоко- и низко- селективных. Широкая перекрестная чувствительность сенсоров способствует расширению диапазона детектируемых аналитов, но при этом должна возрастать уязвимость массива от интерферентов, загрязняющих анализируемый объект.

Проблема такой уязвимости решается использованием сенсорных массивов второго и более высокого порядков [4]. Порядок массива оценивают по числу ортогональных доменов, которые независимы друг от друга и предоставляют информацию о различных физико-химических свойствах аналитов. Гибридный массив из ПК- и МО- сенсоров, например, использующих различные принципы преобразования,

можно рассматривать как массив с двумя ортогональными доменами. Первый из доменов соответствует способности аналитов абсорбироваться полимерной матрицей, а второй ? их способности участвовать в реакциях окисления на поверхности оксидов.

В ходе представляемой работы также проведено исследование влияния расширения кинетической выборки на погрешность анализа. Показано, что по мере роста кинетической выборки ошибка анализа индивидуальных аналитов, как правило, монотонно снижается. Следует также отметить, что увеличение размера кинетической выборки в какой-то мере эквивалентно добавлению в массив новых сенсоров, одинаковых с исходным их набором.

Таким образом, увеличение размерности измеряемых данных при добавлении сенсоров или использовании кинетических особенностей сенсорного отклика может существенно повышать аналитические возможности мультисенсорных газоанализаторов. Кроме очевидного улучшения точности устройства при добавлении ортогональных доменов в сенсорный массив использование избыточных сенсоров может также быть полезным, например, для увеличения отказоустойчивости и чувствительности массива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Soumen Das, Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors // Prog. Mater. Sci. 2014. V 66. P 112-255.

Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Лещинский С.С. Повышение селективности полупроводниковых газовых сенсоров применением импульсного режима адсорбции // ЖАХ. 2004. Т 59. № 12. С 1259-1263.

Kalivas J.H., Lang P.M. Interrelationships between sensitivity and selectivity measures for spectroscopic analysis // Chemom. Intell. Lab. Syst. 1996. V 32. P 135-149.

LaFratta C.N., Walt D.R. Very High Density Sensing Arrays // Chem. Rev. 2008. V 108. P 614-637.