

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКИЛАЦЕТАТОВ C₂-C₅ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»**

Выполнили: Данилов Алексей
Клочкова Анастасия

Руководители: к.х.н. Калач А.В.
Панкова О.И.

г. Воронеж
2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
«ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»	4
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	5
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	6
ЛИТЕРАТУРА.....	8
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	9

ВВЕДЕНИЕ

Получение информации о содержании органических токсикантов в объектах окружающей среды (воздухе, воде, почве, донных отложениях и др.) является актуальной и позволяет адекватно оценивать степень техногенной нагрузки на окружающую среду, а также вероятность риска неблагоприятного воздействия на население в результате интенсивной хозяйственной деятельности. Для решения этой задачи в аналитической практике применимы сенсоры.

Раньше, как правило, при проведении анализа в объекте определяют содержание множества его отдельных компонентов, а затем из полученных данных выводят суммарный результирующий показатель. При таком подходе общий «образ» анализируемого объекта установить довольно трудно.

Простейшим способом решения этой проблемы является использование *многоканальных* систем сенсоров (объединение отдельных сенсоров в массив) для определения состояния объекта.

Целью настоящей работы является определение алкилацетатов C_2-C_5 с применением мультисенсорной системы «электронный нос».

«ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

«Электронным носом» принято называть мультисенсорную систему распознавания компонентов газовых смесей. К ним относятся приборы, работающие на различных физических принципах. В отличие от традиционных сенсорных систем, требующих высокоселективных чувствительных элементов, «электронный нос» использует набор низкоселективных сенсоров. Возможность реализации систем типа «электронный нос» опирается на развитые современные средства вычислительной техники и методы обработки многопараметрической информации.

Принцип работы прибора заключается в измерении электропроводности сенсоров при их взаимодействии с парами летучих веществ. В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Каждый сенсор не является строго селективным по отношению к какому-либо газу. Однако величина отклика каждого сенсора из набора на разные газы должна быть индивидуальна. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать уникальный химический образ анализируемого вещества. Сенсорный массив обычно включает от 8 до 64 элементов. Уникальный образ запаха вещества образуется за счет использования отличающихся друг от друга чувствительных элементов сенсоров, изготовленных с применением нанотехнологий.

Распознавание веществ производится после «обучения» прибора. Обучение прибора осуществляется в результате записи отклика сенсорного массива при прокачке через него газа, содержащего пары индивидуального вещества. При последовательной прокачке через прибор паров различных веществ формируется библиотека откликов, хранящаяся в памяти вычислительного устройства, входящего в состав прибора. Распознавание осуществляется путем сравнения отклика от анализируемого газа с откликами от индивидуальных веществ, имеющихся в библиотеке откликов. В случае нахождения похожего отклика или комбинации откликов, прибор выдает сигнал о наличии в анализируемом газе паров данного вещества или набора веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны алкилацетаты C_2-C_5 (этил-, н.бутил и н.пентилацетаты), присутствующие в газовых выбросах предприятий по производству лаков, красок, фармацевтических препаратов. Все препараты аналитов были квалификации «для хроматографии».

В работе использовали кварцевые резонаторы с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм с номинальной резонансной частотой колебаний 8–10 МГц. Кристаллы кварца, используемые в пьезоэлектрических сенсорах, обычно представляют собой пластинки или диски диаметром от 1 до 1.5 см и толщиной 0.1–0.3 мм. Металлические электроды (например, золотые или серебряные) с присоединенными выводами располагают на поверхности, как это показано на рис. 1.

На программируемой логической интегральной схеме реализован многоканальный (поддерживает работу до 50 каналов) частотомер, управление работой системы осуществляли ЭВМ.

Подготовка пьезосенсора. Раствор сорбента равномерно распределяли микрошприцем по поверхности металлических электродов, не затрагивая периферийные участки пьезокварца. Свободный растворитель удаляли помещением сенсора в сушильный шкаф при температуре 50-70 °С.

Отбор пробы. При проведении определений применяли метод отбора равновесной паровой фазы.

Получение и обработка аналитического сигнала. Снижение рабочей частоты колебаний (аналитический сигнал) пьезосенсоров рассчитывали по уравнению Зауэрбрея:

$$\Delta f = -2,3 \cdot 10^{-6} \cdot f_0^2 \cdot \Delta m / A,$$

где Δm - масса, г; f_0 - резонансная частота пьезосенсора, МГц; Δf - изменение частоты сенсора, Гц; A - площадь поверхности электродов сенсора, $см^2$.

После введения каждой пробы фиксировали резонансную частоту каждого сенсора и вычисляли относительный сдвиг частоты Δf_a по уравнению:

$$\Delta f_a = f_1 - f_2$$

где f_1 и f_2 - частоты колебаний сенсора до и после анализа, Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При создании мультисенсорной системы в качестве базовой была использована многоуровневая нейронная семиотическая модель, описывающая механизм работы обонятельной луковицы человека. Согласно этой модели, функциональная структура обонятельной системы состоит из следующих трех уровней взаимодействия. На первом уровне происходит сбор первичной информации об анализируемом объекте обонятельными рецепторами. Каждый такой рецептор реагирует на раздражитель условной обонятельной среды, и затем формирует выходной сигнал в зависимости от чувствительности к какому-то компоненту. На втором уровне происходит сбор сигналов отдельных рецепторов в зависимости от концентрации группы аналитов в исследуемой среде и порога чувствительности обонятельного рецептора.

В выбранной модели ключевой структурой, в которой происходит сбор сигналов рецепторов, служит обонятельный клубочек. На третьем уровне модели осуществляется сложное взаимодействие между нейронами (возбуждение и торможение соответствующих клеток, а также организация обратных связей), в результате чего нейроны приходят в состояние возбуждения или покоя.

Руководствуясь выбранной моделью, нами была создана мультисенсорная система «электронный нос», в которой в качестве рецепторов использованы пьезорезонансные сенсоры (*первый уровень*). Такой выбор обусловлен тем, что пьезокварцевые резонаторы уже много лет успешно применяются для решения различных аналитических задач.

Далее сигналы пьезосенсоров, зависящие от чувствительности к аналитам и их содержанию в исследуемом объекте, группируются системой сбора и передачи информации (*второй уровень*). Третий уровень в «электронном носе» представлен многослойной нейронной сетью (МНС) с обучением по методу обратного распространения ошибки. Технические параметры разработанной системы приведены в таблице 1.

Поскольку традиционно «электронный нос» состоит из набора слабоселективных сенсоров, то нами был составлен набор сенсоров, модифицированных сорбентами различной чувствительности по отношению к

изучаемым анализам. Сконструированная система была апробирована для определения алкилацетатов C_2-C_5 в модельной системе. Надежность определений алкилацетатов традиционными методами осложнена вследствие чрезвычайно малых концентраций анализов и непостоянства качественного и количественного состава выбросов.

Предварительные исследования и анализ литературных источников позволил предположить априори применимость для решения поставленной задачи ряда сорбентов-модификаторов пьезосенсоров. Так для определения алкилацетатов C_2-C_5 в модельной системе пьезокварцевые резонаторы модифицировали следующими сорбентами: сквалан (Ск, 6 мкг), полиметилфенилсиликон (ПМФС, 15 мкг), поливиниловый спирт (ПВС, 10 мкг), поливинилпирролидон (ПВП, 18 мкг), хитозан (Х, 10 мкг), поливинилхлорид (ПВХ, 8 мкг). Кроме того, была изучена чувствительность выбранных сорбентов по отношению к анализам с применением отдельных сенсоров, по результатам которой, для формирования мультисенсорной системы были созданы шесть сенсоров, модифицированных сорбентами, чувствительности которых, по результатам эксперимента различались наиболее сильно.

Поскольку ранее было показано, что с увеличением массы (толщины пленки) сорбента на поверхности электрода чувствительность сенсора возрастает до некоторого максимального значения, после которого нецелесообразно увеличивать толщину покрытия. Установлено, что максимальная чувствительность составляет $1,5 \text{ Гц} \cdot \text{м}^3/\text{мг}$, а предел обнаружения $50 \text{ мг}/\text{м}^3$ ($<0,5 \text{ ПДК}_{\text{рз}}$), относительная погрешность определений не превышает 10 %.

В разработанных условиях возможно проведение до 150 определений без обновления чувствительных покрытий сенсоров. Результаты контроля правильности определений методом «введено-найдено» приведены в таблице 2.

В виде заключения можно отметить, что созданная мультисенсорная система применима для определения алкилацетатов C_2-C_5 нормального строения на уровне порядка $0,5 \text{ ПДК}_{\text{рз}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ho C.K., Robinson A, Miller D.R., Davis M.J.* // Sensors. 2005.V. 5. P.4.
2. *Кругленко И.В., Снопко Б.А., Шишов Ю.М., Венгер Е.Ф.* Интеллектуальные мультисенсорные системы для химического анализа: «Электронный нос» // Конф. «Сенсор – 2000». СПб. 2000. С. 110.
3. *Калач А.В.* Определение нитроуглеводородов в воздухе с применением «электронного носа» // Всерос. конф. «Аналитика России». Москва. 2004. С. 104.
4. *Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И.* Искусственные нейронные сети–вчера, сегодня, завтра. Воронеж: Воронеж. гос. технол. Акад, 2002. 291 с.
5. *Калач А.В.* // Эколог. системы и приборы. 2004. №10. С. 8.
6. *Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Натале К. Ди, Д’Амико А.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 6. С. 958.
7. Искусственный интеллект: применение в химии / под ред. Т. Пирса, Б. Хони. М.: «Мир», 1988. 430 с.
8. *Воронков Г.С., Изотов В.А.* // Интеллектуальные системы. 1998. Т.3. вып. 1–2. С. 87.
9. *Вороновский Г.К., Махотило К.В., Петрашев С.Н., Сергеев С.А.* Генетические алгоритмы, искусственные нейронные сети и проблемы виртуальной реальности. Харьков: Основа, 1997. 112 с.
10. *Осовский С.* Нейронные сети для обработки информации. М.: Финансы и статистика, 2002. 344 с.
11. *Горбань А.Н., Россиев Д.А.* Нейронные сети на персональном компьютере. Новосибирск: Наука. 1996. 126 с.
12. *Калач А.В.* // Нейрокомпьютеры: разработка и применение. 2003. №10 – 11. С.59.
13. *Лурье А.А.* Хроматографические материалы, 1978. 440 с.
14. *Коренман Я.И., Калач А.В., Нифталиев С.И.* //Сенсор.2002.№1.С.43

ПРИЛОЖЕНИЕ

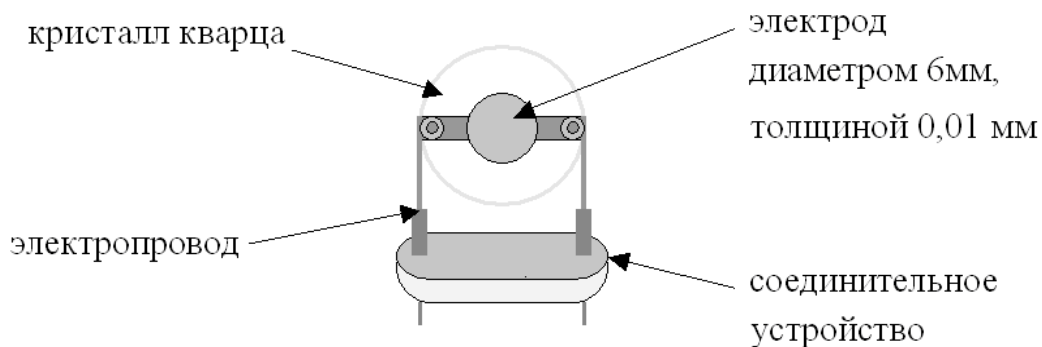


Рис.1. Устройство кварцевого резонатора

Табл.1. Технические характеристики разработанной мультисенсорной системы
«электронный нос»

Параметр	Диапазон принимаемых значений
Предел обнаружения, нг в пробе	~2–3 (определяется природой сорбента)
Чувствительность, Гц·см ³ /нг	~4
Время анализа (сек.)	20...200
Газ носитель	осушенный воздух
Объем анализируемой пробы, см ³	10 – 500 (зависит от условий анализа)
Материал электродов	Ag (Au, Pt)
Точность отсчета времени анализа, с	0,125 – 1
Потребляемая мощность (Вт)	50
Источник питания, В	220 (импульсный источник питается напряжением 220 В, а выходное напряжение составляет +5–12 В)
Масса, кг	5

Табл.2. Результаты определения содержания алкилацетатов C₂-C₅ методом
«введено-найдено», n=5, P=0,95

Аналит	Введено	Найдено	S _r , %
Этилацетат	50	51±6	4
	100	103±10	8
	150	151±6	3
н.Бутилацетат	50	51±5	8
	100	109±8	6
	150	153±9	6
н.Пентилацетат	50	46±2	3
	75	74±4	4
	100	101±6	5