



УДК 543.8:537.226.86

Применение системы модифицированных пьезосенсоров и искусственных нейронных сетей для количественного анализа трехкомпонентной смеси диэтиловый эфир–метилацетат–этилацетат

Нифталиев С.И., Плотникова С.Е., Пискова М.А.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Поступила в редакцию 20.10.2015 г.

Изучена сорбция диэтилового эфира, метилацетата и этилацетата на пьезоэлектрических сенсорах, оценены метрологические характеристики, построены изотермы сорбции эфиров, которые линейны на всем интервале изученных концентраций. Селективность модификаторов сенсоров подтверждена расчетом критериев отклонения для систем метилацетат - диэтиловый эфир, этилацетат - метилацетат, этилацетат - диэтиловый эфир (статистика Стьюдента). С применением метода искусственных нейронных сетей разработан способ обработки данных мультисенсорной системы для количественного определения эфиров в трехкомпонентной смеси.

Ключевые слова: алкилацетаты, диэтиловый эфир, пьезокварцевое микровзвешивание, искусственные нейронные сети, "визуальные отпечатки", изотермы сорбции.

Application of the system modified by piezosensors and artificial neural networks for quantitative analysis of a ternary mixture of diethyl ether-methyl acetate-ethyl acetate

Niftaliyev S.I., Plotnikova S.E., Piskova M.A.

Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

The aim was to develop a method for quantitative determination of diethyl ether, methyl acetate and ethyl acetate at their joint presence. Determination of the individual substances and mixtures carried out in static conditions in a cell with 9 modified piezoelectric sensors. Sorption was evaluated by the maximum change in the oscillation frequency of the sensor. Given the greatest sensitivity to certain substances studied modifiers 12: tris-β-cyanoethoxy propane (Tris-β-CEP), sorbitan monopalmitate (Twin-40), dinonyl phthalate (DNF), pentaerythritol tetra benzoate (TBPE), di-2-ethylhexyl sebacate (DEGSb), triphenyl (TFF), polyethylene glycol-300 (PEG-300), polyethylene glycol-2000 (PEG-2000), polyethylene glycol succinate (PEGS), polyethylene glycol sebacate (PEGSb), polyethylene glycol phthalate (PEGF), and stearic acid. Sorption isotherms alkyl acetates and ether have a linear form that allows them to define the entire range of concentrations studied. To identify the components of a mixture of its constituent substances should form a statistically distinguishable «visual impressions» at a given confidence level. For each system of ethyl acetate-diethyl ether, methyl acetate, ethyl acetate-ether calculated deviation criteria (Student's statistic), we compare them with the value of the maximum deviation criterion ($r_{\max}(0.95; 4)=1.69$). If the calculated value is greater than analytical table sensor signals are statistically in distinguishable. To reduce the number of inputs to 9 (the number in the matrix piezosensor) neural network has been established. Determine the significance of the input signals can be reduced the least (TBPE, DEHSb, PEG 2000). To study the three-component gas system created the model mix. Analytical signals obtained after passing

through the cell detection model ternary mixtures, treated by artificial neural network using the standard program NeuroPro 0.25. as an activation function used logistic function (sigmoid) method of optimization is the method of conjugate gradients. To verify that the network the task tested the neural network method was introduced-found with the use of a set of compounds not included in the sample obuchabschuyu. Test results confirm the accuracy of esters in the mixture. The error calculation does not exceed 12%.

Keywords: alkylacetates, diethyl ether, piezoquartz microweghing, artificial neural networks, «visual fingerprints», isotherms of sorption.

Введение

Алкилацетаты получили широкое распространение в качестве растворителей органических веществ благодаря низкой стоимости и высокой растворяющей способности. Метилацетат и этилацетат широко применяются в лесоперерабатывающей, лакокрасочной, парфюмерной промышленности, фармацевтике и электронике, востребованы при производстве резинотехники и клеев, флексографии и упаковки [1, 2].

В воздухе производственных помещений необходим систематический контроль и предупреждение повышения содержания токсичных соединений. ПДК метилацетата, этилацетата и диэтилового эфира в воздухе рабочей зоны составляют соответственно 100 мг/м³, 200 мг/м³, 300 мг/м³[3]. Алкилацетаты раздражают слизистую оболочку глаз и верхних дыхательных путей, обладают кожно-резорбтивным действием, при длительном воздействии накапливаются в организме и негативно влияют на нервную систему. При отравлении диэтиловым эфиром возможны бронхиты, воспаление легких, поражение почек и тяжелые нервные заболевания, при передозировках может вызвать асфиксию, сердечную недостаточность, остановку сердца. Кроме того диэтиловый эфир действует на структуры всех уровней центральной нервной системы как наркотическое вещество [1-3].

Так как в реальности приходится иметь дело с газовыми системами, содержащими три и более компонентов, актуальной задачей является анализ состава многокомпонентных систем каким-либо математическим методом, способным обрабатывать данные без предварительного знания функциональных зависимостей между входными сигналами и выходными параметрами. Особенно перспективны искусственные нейронные сети (ИНС) [4], позволяющие охватить весь объем полученной информации, повышающие селективность определения и легко реализуемые в электронных приборах [5].

Эксперимент

Определение аналитов в воздухе с применением пьезокварцевых микросенсоров включает модифицирование электродов резонатора, ввод газовой пробы в ячейку детектирования, регистрацию и обработку полученного сигнала ΔF , Гц. Детектирование индивидуальных веществ проводили в статическом режиме в ячейке с 9 модифицированными сенсорами [6]. Сорбцию оценивали по максимальному изменению частоты колебаний сенсора при сорбции ΔF_c , Гц.

Для оценки эффективности сорбентов рассчитывали массовую чувствительность (S , Гц·мЗ/мг):

$$S = \frac{\Delta F_c}{C}, \quad (1)$$

где ΔF_c – максимальное изменение частоты колебаний сенсора в парах аналита, Гц; c – массовая концентрация эфира в пробе, мг/м³.

Для изучения трехкомпонентной газовой системы создавали модельные смеси. Шприцем отбирали определенный объем насыщенных паров химически чистых эфиров, вводили его в термостатируемый герметично закрытый бюкс и выдерживали 3-5 мин при комнатной температуре. Через полиуретановую мембрану шприцем отбирали равновесную паровую фазу пробы и инжесктировали в ячейку детектирования [5]. Концентрацию паров эфиров в смеси с учетом разбавления в ячейке детектирования рассчитывали по приведенному уравнению Менделеева-Клайперона. Для каждой смеси проводили серию, состоящую из четырех измерений.

Для статистической обработки результатов эксперимента применяли следующие метрологические параметры.

Среднее значение единичных определений (\bar{x}) вычисляли по уравнению (2):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2)$$

где x_i – величина единичного определения; n – число экспериментов.

Среднеквадратичное отклонение (S_r) – меру разброса результатов эксперимента относительно среднего значения вычисляли по уравнению (3):

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

Доверительный интервал ($\Delta\bar{x}$) рассчитывали по уравнению (4):

$$\Delta\bar{x} = \pm \frac{t(p, f) \cdot S_r}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

где $t(p, f)$ – коэффициент Стьюдента при выбранной доверительной вероятности p и числе степеней свободы $f=n-1$.

Для определения грубых ошибок применяли критерий отклонения [7], равный

$$r = \frac{|\Delta x|_{\max}}{S_r} \sqrt{\frac{n}{n-1}}, \quad (5)$$

Обсуждение результатов

С учетом наибольшей чувствительности к определяемым ароматобразующим веществам, стабильности нулевого сигнала, воспроизводимости откликов пьезосенсоров и износостойкости пленок сорбентов изучены 12 модификаторов: трис- β -цианэтоксипропан (Трис- β -ЦЭП), полиоксиэтиленсорбитолмонопальмитат (Твин-40), динонилфталат (ДНФ), тетрабензоатпентаэритрит (ТБПЭ), ди-2-этилгексилсебагинат (ДЭГСб), трифенилфосфат (ТФФ), полиэтиленгликоль-300 (ПЭГ-300), полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000), полиэтиленгликолясукцинат (ПЭГС), полиэтиленгликолясебагинат (ПЭГСб), полиэтиленгликоляфталат (ПЭГФ) и стеариновая кислота [8, 9].

Для разработки эффективного способа определения концентрации эфиров в смеси была изучена система этилацетат – бутилацетат. Обработку данных пьезосенсорного анализа осуществляли 2 способами: созданием системы уравнений, состоящей из сигналов двух наиболее селективных сенсоров [10], и методом ИНС с применением стандартной программы NeuroPro 0.25 [5, 8].

Сравнительный анализ обработки данных мультисенсорной системы с применением искусственного интеллекта и решением системы линейных уравнений показал преимущество метода ИНС. Рассчитанные метрологические характеристики (относительное стандартное отклонение S_r и относительная погрешность Δ) подтверждают, что применение методологии искусственных нейронных сетей для обработки откликов датчиков мультисенсорной системы позволяет определить содержание эфиров с относительной погрешностью менее 5 % [5, 8].

Максимальные аналитические сигналы пьезорезонаторов, полученные при их экспонировании в парах равновесных газовых фаз индивидуальных веществ, представлены на рис 1. Изотермы сорбции алкилацетатов (рис. 2) и диэтилового эфира имеют линейный вид, что позволяет осуществлять их определение на всем интервале изученных концентраций.

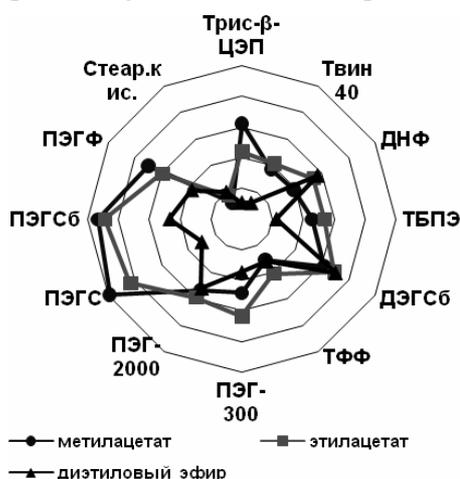


Рис. 1. «Визуальные отпечатки», полученные при экспонировании в парах равновесных газовых фаз диэтилового эфира, метилацетата и этилацетата

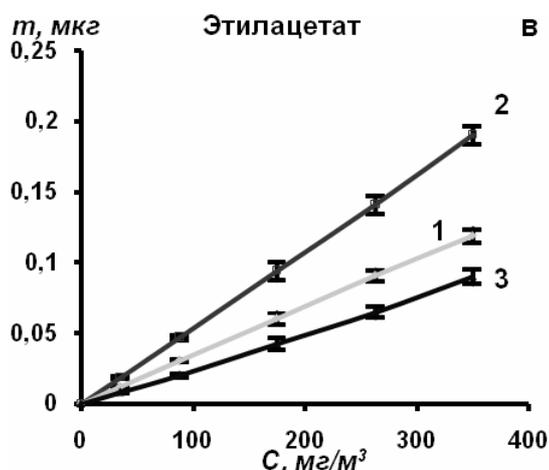


Рис. 2. Изотермы сорбции этилацетата на пленках ДЭГСб (1), ПЭГСб (2), Твин-40 (3)

Для идентификации компонентов смеси входящие в ее состав вещества должны образовывать статистически различимые «визуальные отпечатки» при заданной доверительной вероятности [5, 8, 10]. Для оценки статистической надежности применяли критерий отклонения r , рассчитанный по уравнению 5, сравнивали его с величиной критерия максимального отклонения ($r_{max}(0.95; 4)=1.69$). Если рассчитанное значение больше, чем табличное, то аналитические сигналы сенсора полученные при экспонировании в парах равновесных газовых фаз эфиров, статистически различимы.

В таблице 1 представлены среднее значение и доверительный интервал аналитического сигнала, полученные при экспонировании в парах индивидуальных веществ, и критерии отклонения r_1 , r_2 , r_3 , рассчитанные для систем метилацетат - диэтиловый эфир, этилацетат - метилацетат, этилацетат - диэтиловый эфир соответственно. Жирным шрифтом выделены значения критерия отклонения, меньшие критерия максимального отклонения.

Для уменьшения числа экспериментов сокращали число входных сигналов до 9 (по числу пьезосенсоров в матрице). Для двухкомпонентных систем такой выбор можно осуществить по значению критерия отклонения [5]. В данном случае этим способом воспользоваться затруднительно. Чтобы решить эту задачу, была создана

нейронная сеть. Обучающая выборка состояла из нормированных данных сигналов 12 сенсоров 4 повторностей, полученных при экспонировании в парах индивидуальных веществ.

Таблица 1. Метрологические параметры сорбции диэтилового эфира, метилацетата, этилацетата; n=4; p=0.95

№ п/п	Модификаторы	$\bar{x} \pm \Delta x$			r_1	r_2	r_3
		диэтиловый эфир	метилацетат	Этилацетат			
1	Трис-β-ЦЭП	11±2	63±3	44±6	33.53	5.36	10.32
2	Твин-40	12±2	38±3	42±4	13.25	0.94	13.15
3	ДНФ	57±2	39±2	54±2	19.52	12.03	1.34
4	ТБПЭ	23±3	46 ±3	54±4	13.61	2.97	13.02
5	ДЭГСб	70±2	62±2	69±5	6.63	1.60	0.27
6	ТФФ	32±2	31±3	41±2	0.83	6.51	5.90
7	ПЭГ-300	35±3	48±2	64±4	8.94	5.87	11.52
8	ПЭГ-2000	52±3	54±2	59±5	1.37	1.09	1.45
9	ПЭГС	30±2	99±2	83±7	81.38	3.77	13.35
10	ПЭГСб	47±2	93±2	89±6	34.69	1.09	12.60
11	ПЭГФ	38±3	70±4	60±6	15.43	2.58	5.92
12	Стеар.кислота	20±1	12±2	18±2	5.94	4.50	2.70

Определив значимость входных сигналов (рис. 3), можно сократить наименее значимые (ТБПЭ, ДЭГСб, ПЭГ 2000).

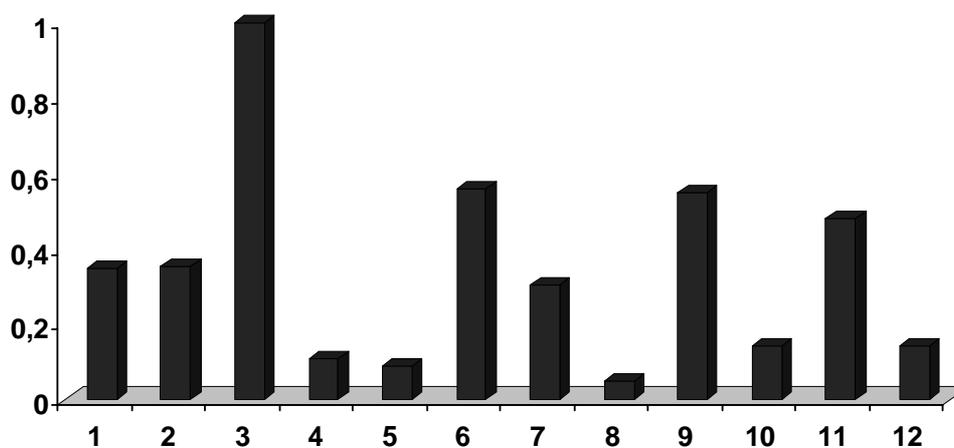


Рис. 3. Значимость входных параметров искусственной нейронной сети; номера сигналов соответствуют нумерации строк в табл. 1.

Для изучения трехкомпонентной газовой системы создавали модельные смеси. Концентрационный состав модельных смесей приведен в табл. 2.

После пропускания через ячейку детектирования смесей получали аналитические сигналы, которые обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с применением стандартной программы NeuroPro 0.25. В качестве функции активации в пакете NeuroPro 0.25 используется логистическая функция (сигмоида). Программа может выбирать различные методы оптимизации. Применяли метод сопряженных градиентов. Весовые коэффициенты синапсов задаются программой.

Таблица 2. Состав модельных смесей

№ смеси	Концентрация определяемых веществ, мг/м ³			№ смеси и	Концентрация определяемых веществ, мг/м ³			№ смеси	Концентрация определяемых веществ, мг/м ³		
	C _д	C _м	C _э		C _д	C _м	C _э		C _д	C _м	C _э
1	420	140	140	6	280	280	140	11	0	140	560
2	140	140	420	7	560	140	0	12	140	0	560
3	140	420	140	8	560	0	140	13	350	350	0
4	140	280	280	9	140	560	0	14	350	0	350
5	280	140	280	10	0	560	140	15	0	350	350

Экспериментальные данные нормировали для создания и обучения нейронной сети в диапазон [-1,1]. Параметры трехслойной сети для определения концентрации диэтилового эфира (C_д), метилацетата (C_м), этилацетата (C_э): точность 8% от ширины диапазона изменения значений выходного сигнала (± 12), 9 нейронов во входном слое (максимальные аналитические сигналы 9 сенсоров), 3 нейрона в выходном слое (по числу выходных параметров - концентрации определяемых веществ), 30 нейронов во внутреннем слое. Число циклов обучения составило 138.

Для проверки соответствия сети поставленной задаче нейронную сеть тестировали методом введено – найдено с применением набора смесей, не вошедших в обучающую выборку (табл. 3).

Таблица 3. Метрологические параметры результатов тестирования

Введено			Найдено					
C _д , мг/м ³	C _м , мг/м ³	C _э , мг/м ³	C _д , мг/м ³	S _р , %	C _м , мг/м ³	S _р , %	C _э , мг/м ³	S _р , %
350	175	175	356 \pm 13	2.3	171 \pm 11	3.2	174 \pm 10	3.5
175	350	175	176 \pm 8	2.9	350 \pm 12	2.2	177 \pm 13	4.5
175	175	350	170 \pm 11	4.1	183 \pm 16	5.6	350 \pm 9	1.6

Результаты тестирования подтверждают точность определения эфиров в смеси. Погрешность расчетов не превышает 12%.

Заключение

Изучена сорбция алкилацетатов и диэтилового эфира на пленках пьезокварцевых сенсоров. Предложен способ селективного определения эфиров в трехкомпонентной смеси с применением системы модифицированных пьезодатчиков и метода искусственных нейронных сетей. Способ характеризует высокая точность определения, воспроизводимость, низкие пределы обнаружения, экспрессность, компактность установки и мобильность, что делает перспективным его применение в лабораториях промышленных предприятий.

Список литературы

1. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. М. Химия. 1989. 592 с.
2. Вредные вещества в окружающей среде. Кислородсодержащие органические соединения. / Под ред. В.А.Филова. Б.А.
- Ивина, Ю.И. Мусийчука: - Санкт-Петербург, НПО «Профессионал». 2004. Ч. II. 344 с.
3. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю

вредных веществ в воздухе. М. Химия. 1988. 320 с.

4. Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети – вчера, сегодня, завтра. Воронеж. Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. 2002. 213 с.

5. Нифталиев С.И., Плотникова С.Е. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация.* 2013. № 1. С. 41-47.

6. Киселев А.А. и др. *Патент РФ № 2288468*; 2006.

7. Грачев Ю.П. Математические методы планирования экспериментов Москва, ДеЛиПринт, 2005, 296 с.

8. Плотникова С.Е. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2011. 142 с.

9. Нифталиев С.И., Плотникова С.Е., Мокшина Н.Я. // *Журнал прикладной химии.* 2011. Т. 84. № 4. С. 556-560.

10. Нифталиев С.И., Плотникова С.Е. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10. № 6. С. 840-847.

References

1. Lazarev N. V. Harmful substances in industry. M., Chemistry, 1989, 592 p.

2. Under the editorship of V.A. Filov., B.A. Ivin., Y.Y. Musicya, St. Petersburg, NPO «Professional», 2004, pt. II, 344 p.

3. Muravyova S.I., Kaznina N., Prokhorova E.K., The reference book on the control of harmful substances in the air., M., Chemistry, 1988, 320 p.

4. Kalach A.V., Korenman Ya.I., Niftaliyev S.I., Artificial neural networks - yesterday, today and tomorrow. Voronezh, 2002, 213 p.

5. Niftaliyev S.I., Plotnikova S.E., *Bulletin of VSU, Chemistry, Biology, pharmacy*, 2013, No 1, pp. 41-47.

6. Kiselyov A.A. et al., *Patent Russian Federation Patent RF No. 2288468*, 2006.

7. Grachev Yu.P., Plaksin Yu.M., Mathematical methods of planning experiments, M., 2005, 296 p.

8. Plotnikova E.S. Diss. cand. chem. sciences. Voronezh, 2011, 142 p.

9. Niftaliyev S.I., Plotnikova S.E., Moshkina N.Ya., *J. of Applied chemistry*, 2011, Vol. 84, No 4, pp. 556-560.

10. Niftaliyev S.I., Plotnikova S.E., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 6, pp. 840-847.

Нифталиев Сабухи Ильич – д.х.н., проф., зав.кафедрой неорганической химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж

Плотникова Светлана Егоровна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж

Пискова Марина Александровна – студент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж

Niftaliyev Sabukhi I. – head of chair of the inorganic chemistry and chemical technology, Doctor of Chemistry, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: sabukhi@gmail.com

Plotnikova Svetlana Ye. - of chair of the inorganic chemistry and chemical technology, candidate of science seeker, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: burkovasweta@yandex.ru

Piskova Marina Aleksandrovna –student Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: marisha-piskova@yandex.ru