



УДК 543.26: 543.068.8

## Информационно-поисковая система идентификации органических токсикантов с применением системы типа «электронный нос»

Калач А.В.

*Институт противопожарной службы МЧС России, Воронеж*

Поступила в редакцию 9.11.2009 г.

---

### Аннотация

На примере поверхностно модифицированных пьезокварцевых резонаторов, сформированных в системе типа «электронный нос» показана целесообразность применения информационно-поисковой системы для надежной идентификации органических токсикантов. Проведена оценка эффективности идентификации.

**Ключевые слова:** сорбция, пьезосенсор, распознавание образов, информационно-поисковая система

On an example superficially modified piezoquartz resonators generated in system of type «an electronic nose» the expediency of application of an information retrieval system for reliable of organic pollutants identification is shown. The estimation of identification efficiency is spent.

**Key words:** sorption, piezosensor, pattern recognition, information retrieval system

---

### Введение

Одной из актуальных задач современной аналитической химии является разработка экспрессных методов анализа, позволяющих определять содержание компонента в режиме реального времени без трудоемких операций пробоотбора и пробоподготовки. Решение такой масштабной проблемы возможно с использованием тест-методов, сенсоров и сенсорных систем, созданных с применением микро- и нанотехнологий. Области использования сенсоров охватывают широкий круг возможных приложений, включающих мониторинг окружающей среды, контроль технологических процессов, медицинскую диагностику [1].

Исследование аналитических характеристик поверхностно модифицированных пьезорезонаторов позволило заключить о возможности их использования в составе мультисенсорной системы типа «электронный нос» [2-4].

Цель работы – исследование идентификации органических токсикантов с применением системы типа «электронный нос» с применением информационно-поисковой системы.

## Эксперимент

При создании системы типа «электронный нос» в качестве базовой использована модель, описывающая механизм обоняния. По аналогии с этой моделью была предложена трехуровневая модель (рис. 1).



Рис. 1. Схема трехуровневой модели

Процесс обработки информации протекает в определенной последовательности – ряд этапов преобразования данных при прохождении их от входа к выходу модели. Работа описанной нейронной модели заключается в выполнении серии циклов, в результате которых происходит процесс самонастройки: подбор параметров осуществляется путем минимизации общей функции ошибки [5]. Результатом такой самонастройки является возможность определения токсикантов.

**Особенности аппаратной реализации мультисенсорной системы.** Пьезосенсоры в системе осуществляют сбор первичной информации о токсиканте, т.е. соответствуют обонятельным рецепторным нейронам *первого* уровня модели. Сигналы пьезосенсоров затем группируются системой сбора и передачи информации на *втором* уровне модели. Измерения сигналов сенсоров проводили независимо и параллельно во времени, позволяя, таким образом, за каждый опорный временной интервал замера  $t_{зам}$  рассчитать значение входной частоты сигнала. В качестве элементов счета, оценки полученных значений и элементов интерфейса с ПК применяли цифровой логический элемент. Это позволило сконструировать устройство, сочетающее в себе высокую надежность, точность обработки данных и невысокую стоимость. Временной интервал (период) замера аналитических сигналов сенсоров  $t_{зам}$  определяли по формуле (1):

$$t_{зам} = \frac{1}{F N}, \quad (1)$$

где  $F$  – требуемое количество измерений сигналов сенсоров в секунду,  $c^{-1}$ ,  $N$  – количество опрашиваемых сенсоров.

Интерфейс системы реализован на базе программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС). Такая реализация позволила добиться минимизации устройства, высокой надежности работы и возможности быстрой и простой модификации цифровой части схемы. Источником опорной частоты для формирования временных интервалов отсчета служил стабилизированный кварцевый генератор промышленного исполнения Астра (ФГУП «ОНИИП»).

Общий выходной сигнал ЭН обрабатывался с помощью многослойной нейронной сети (НС) с обучением по методу обратного распространения ошибки (*back propagation*). В качестве входных данных нейросети выступали значения сдвигов частот колебаний пьезосенсоров в виде матрицы (2).

$$\bar{X} = \begin{bmatrix} t_1 & x_{11} & x_{1j} & x_{1m} \\ t_i & x_{i1} & x_{ij} & x_{im} \\ t_n & x_{n1} & x_{nj} & x_{nm} \end{bmatrix}, i = \overline{1, n}, j = \overline{1, m} \quad (2)$$

где  $\bar{X}$  - матрица значений сигналов;  $t_i$  - момент времени, в который измерен аналитический сигнал сенсора, с;  $x_{ij}$  - аналитический сигнал  $j$ -ого сенсора в  $i$ -й момент времени,  $i = \overline{1, n}, j = \overline{1, m}$ ,  $n$  - количество сенсоров в системе,  $m$  - продолжительность определений, с.

НС предполагает наличие слоя снижения размерности общего сигнала, поступающего на вход нейронной сети. Это позволяет использовать облегченную модель нейронной сети, и, как следствие, уменьшить время обработки и получения конечной информации. Затем происходит процесс преобразования и передачи информации между внутренними слоями сети, сравниваются значения требуемого выходного и смоделированного сигнала системы, рассчитывается ошибка по формуле:

$$e = \sum_{i=1}^n |y_i - D_i|^2. \quad (3)$$

Для реализации алгоритма обработки входных сигналов и дальнейшей интерпретации результатов анализа разработан программный комплекс, включающий следующие модули.

**Определение токсикантов в потоке.** Схема лабораторной установки для определения токсикантов в проточном режиме приведена на рис. 2. Через систему насосом пропускали газ-носитель (очищенный и осушенный лабораторный воздух) в течение 1–3 мин. Для переключения режимов работы системы предназначен трехходовой кран. Пары анализируемого вещества поступали через тройник с двусторонним вводом потока в измерительную ячейку, в которой расположены пьезосенсоры. Колебания пьезосенсора обеспечивал высокочастотный автогенератор, соединенный с компьютером.

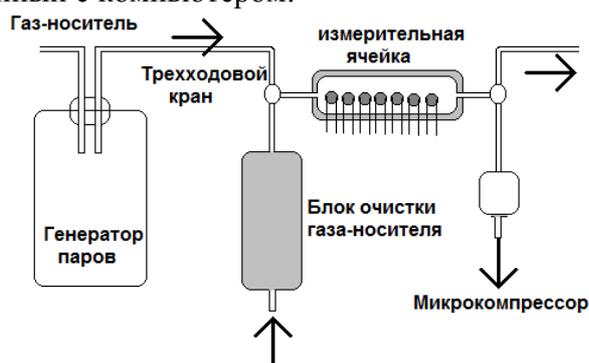


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения токсикантов в потоке

В качестве связи системы с ПК применяли широко распространенный интерфейс RS-232 с типовым количеством синтезируемых ячеек  $v_{шт} = 150$ . Предварительно рассчитанная емкость ПЛИС позволяет использовать недорогие распространенные кристаллы, на котором реализована на аппаратном уровне сенсорная система с возможным расширением числа каналов до 50.

## Обсуждение результатов

Идентификацию токсикантов с применением «электронного носа» проводили с использованием информационно-поисковой системы (ИПС) [6, 7]. Для этого использовали полносвязную НС (т.е. сеть состоит из нескольких слоев нейронов, причем каждый нейрон слоя  $i$  связан с каждым нейроном слоя  $i+1$ ) – многослойный персептрон. Причем, для обучения НС использован модифицированный алгоритм обратного обучения ошибки.

Согласно этому алгоритму при каждой итерации (циклы обучения) на вход НС поочередно подавали аналитические сигналы сенсоров, выходные значения сети сравнивали с эталонными значениями и вычисляли ошибку. Значение ошибки, а также градиента поверхности ошибок используются для корректировки весов, после чего все действия повторяли.

Процесс обучения прекращали в случае, когда пройдено определенное количество циклов или когда ошибка достигала некоторого определенного уровня (пользователь сам может выбрать нужное условие остановки). В качестве примера на рис. 3 представлены интерфейсные окна ИПС. Интерфейс программы позволяет регулировать параметры работы ЭН.

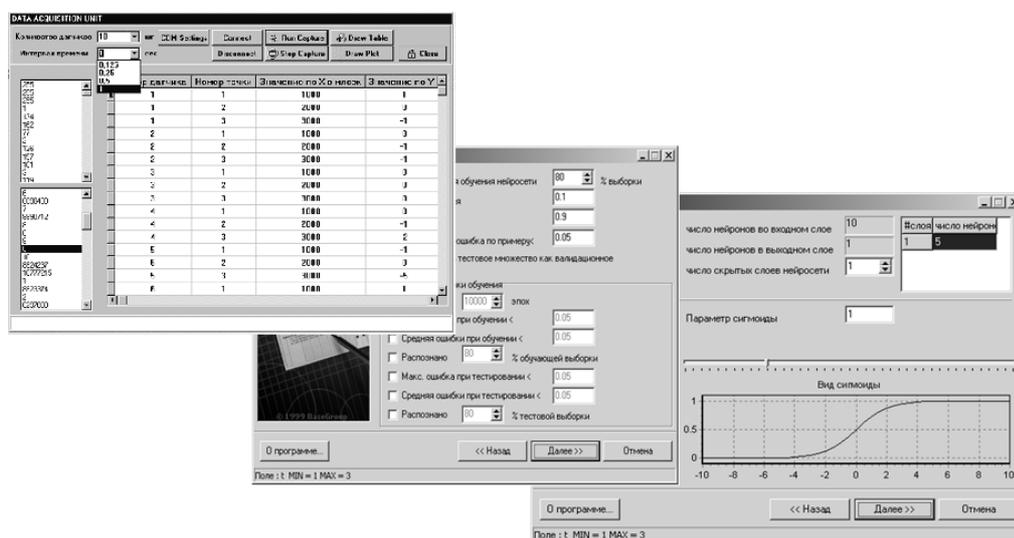


Рис. 3. Интерфейсы информационно-поисковой системы идентификации органических токсикантов

После полной идентификации происходит формирование отчета, содержащего результат проведенного контроля. В состав данной системы входят информационные массивы «Аналит», «Эталон», «Графика».

**Оценка эффективности работы информационно-поисковой системы.** При компьютерной идентификации веществ был установлен критерий идентификации с учетом воспроизводимости и селективности определений [8]. Выбор этого критерия  $d$  проводили с использованием вероятностного подхода: при однократном определении пробы критерий  $d$  следует выбирать так, чтобы вероятность ложного обнаружения токсиканта (а) и вероятность ошибочной идентификации токсиканта (b) не превышали допустимый уровень. Вероятность пропуска сигнала оценивали с помощью функций Лапласа ( $\Phi$ ):

$$b = 1 - 2 \Phi\left(\frac{d}{\sigma}\right) \quad (4)$$

По этой формуле можно рассчитать числовые значения  $b$  для некоторых  $d$ , выраженных в единицах стандартного отклонения, в «сигмах».

Для оценки величины  $a$  применяли уравнение (5).

$$a = 1 - \Phi\left(\frac{\Delta_1 - d}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{\Delta_2 - d}{\sigma}\right) \quad (5)$$

При этом  $\Delta_i = |(t_Y - t_X)|$ .

В табл. 1 приведены данные о результатах определения некоторых токсикантов разработанной ИПС.

Таблица 1. Контроль правильности определения некоторых токсикантов разработанной информационно-поисковой системой ( $d=0,5$ ,  $\sigma=0,01$ )

Токсиканты	$\Delta f$ , Гц	$\Delta f_x$ , Гц	$\Delta_1$	$\Delta_2$	a	b	P*
Гексан	650	655	5	10	0	0,32	0,68
Гептан	565	585	10	8	0,044	0,54	0,42
Октан	435	450	3	5	0,014	0,23	0,77
Нонан	320	335	5	5	0	0,21	0,79

\*P=1-a-b – частота правильного прогноза

Проведенные исследования позволяют предложить следующий алгоритм аналитического контроля органических токсикантов с использованием поверхностно модифицированных пьезорезонаторов (рис.4).

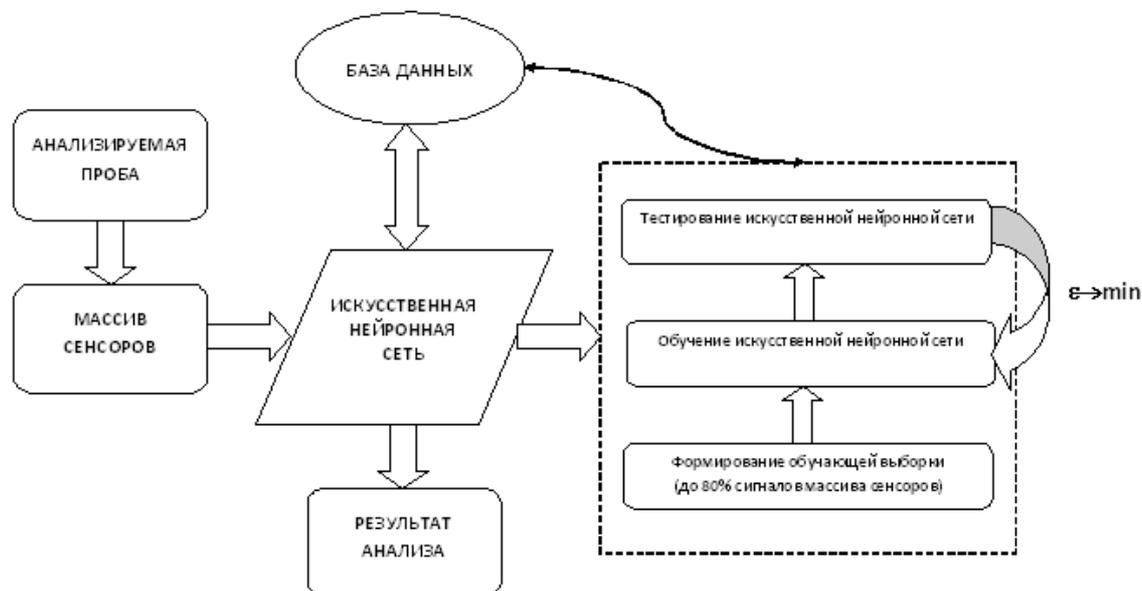


Рис. 4. Схема организации анализа токсикантов с использованием поверхностно модифицированных пьезорезонаторов

Созданная система ЭН апробирована при анализе многокомпонентной смеси углеводородов и их нитропроизводных. Результаты определений приведены в табл. 2. Система была также опробована для анализа смеси фенола и формальдегида, имитирующих газовые выбросы строительных конструкций.

В результате настройки и оптимизации параметров ИНС средняя относительная погрешность обучения составила 5 %. Максимальные погрешности

получены при малых содержаниях углеводородов и их нитропроизводных в смеси и не превышают 8 %.

Таблица 2. Определение углеводородов (гексан– 1, нитрометан– 2, нитробензол – 3) с применением мультисенсорной системы; n = 6, P = 0,95

Введено, мг/м <sup>3</sup>			Найдено, мг/м <sup>3</sup>		
1	2	3	1	2	3
5,0	10,0	10,5	5,5±0,1	9,5±0,1	10,0±0,3
5,0	25,0	15,0	5,3±0,1	23,5±0,3	16,0±0,9
5,0	30,5	15,0	4,9±0,2	32,0±1,5	15,5±0,2
10,0	80,0	15,0	11,5±0,6	80,5±0,9	16,5±1,5
15,0	90,0	35,0	13,8±0,3	91,0±0,9	37,0±2,5
25,0	95,5	50,0	27,0±0,3	94,5±3,0	52,0±2,8

При этом диапазоны варьирования управляющих параметров обучения ИНС: коэффициенты активации – 0,5 – 1; обучения 0, 2 – 0,75; инерции – 0 – 0,5; количество циклов обучения – 2000 – 17500. Время обучения сети составляло не более 3 мин.

### Заключение

Для получения малогабаритной высокоинтегрированной системы сбора данных с гибкой структурой, поддерживающей функцию внутрисхемного перепрограммирования, использована логическая интегральная схема. На основе разработанной мультисенсорной системы создана и оценена эффективность применения в анализе токсикантов информационно-поисковая система. При этом погрешности определения углеводородов и их нитропроизводных в смеси и не превышают 8 %.

### Список литературы

- 1.Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии М.: Издательский центр «Академия», 2007. — 464 с.
- 2.Калач А.В. Применение искусственных нейронных сетей для определения нитрометана, гексана и бензола в воздухе // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, №9. – С. 144 – 146.
- 3.Калач А.В., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Русанова Т.Ю., Селеменев В.Ф. Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве модификаторов пьезорезонансных сенсоров / А.В. Калач, // Журн. аналит. химии. – 2007.–Т. 62, №5. С. 544-548.
- 4.Калач А.В., Селеменев В.Ф., Ситников А.И. Раздельное определение алифатических нитроуглеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> в воздухе с применением «электронного носа» // Журн. аналит. химии. - 2008. – Т.63, №6. – С. 658 – 661.
- 5.Хайкин С. Нейронные сети: Полный курс. Пер. с англ. Н. Н. Куссуль, А. Ю. Шелестова. 2-е изд., испр. — М.: Издательский дом Вильямс, 2008, 1103 с.
- 6.Джарратано Дж. Экспертные системы. Принципы разработки и программирование / Дж. Джарратано, Г. Райли. - Вильямс, 2007. – 1152 с.

7. Мешалкин В.П. Экспертные системы в химической технологии / В.П. Мешалкин. – М.: Химия, 1995. – 368 с.

8. Вершинин Я.И. Компьютерная идентификация органических соединений / В.Я. Вершинин, Б.Г. Дерендяев, К.С. Лебедев. – М.: Академкнига, 2002 – 197 с.

---

**Калач Андрей Владимирович** – к.х.н., доцент, начальник кафедры естественнонаучных и общетехнических дисциплин Воронежского института Государственной противопожарной службы МЧС России, тел. (4732) 421263

**Kalach Andrew V.** – Ph.D., associate professor, the head of Natural-science and technical disciplines department, Voronezh institute of The state fire service of The ministry of the Russian Federation of civil defense affairs, emergency situations and to liquidation of consequences of acts of nature, e-mail: [a\\_kalach@mail.ru](mailto:a_kalach@mail.ru)