ПРОЕКТУВАННЯ І МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ

SENSORS DESIGN AND MATHEMATICAL MODELING

УДК 621. 317

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАСПОЗНАВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРНЫХ МАССИВОВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Ю. М. Ширшов, И. А. Кошец, Р. В. Христосенко

Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
Национальной академии наук Украины,
просп. Науки, 45, 03028 Киев, т/факс380(044)2651827,
E-mail:shirshov@isp. kiev. ua, koshets@isp. kiev. ua, khristosenko@ukr. net

Аннотация

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАСПОЗНАВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРНЫХ МАССИВОВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Ю. М. Ширшов, И. А. Кошец, Р. В. Христосенко

В данной работе рассмотрены фундаментальные проблемы и технические реализации сенсорных массивов для распознавания химических образов. На наш взгляд, основной фундаментальной проблемой в настоящее время является отсутствие адекватной физико-химической модели взаимодействия молекулы-аналита с чувствительным слоем, что не позволяет хотя бы предварительно предсказать характер реакции сенсора на контакт со сложной смесью различных молекул в различных концентрационных соотношениях. Другой фундаментальной проблемой, ограничивающей применение устройств типа “Электронный нос” является невоспроизводимость показаний того же массива сенсоров на тот же аналит. Рассмотрены три типа мультисенсорных систем, разработанных в ИФП НАНУ, а именно массивы на базе кварцевых микровесов, электропроводности полимерных материалов и оптический принцип построения. Представлены результаты, полученные при эксплуатации этих трех систем с учетом некоторых из указанных фундаментальных и эмпирических закономерностей мультисеснсорных массивов.

Ключевые слова: распознавание химических образов, сенсорные массивы, электронный нос.

© Ю. М. Ширшов, И. А. Кошец, Р. В. Христосенко, 2005

Анотація

ТЕХНОЛОГІЯ ХІМІЧНОГО РОЗПІЗНАВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ СЕНСОРНИХ МАССИВІВ: ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ТА ТЕХНІЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ

Ю. М. Ширшов, І. А. Кошець, Р. В. Христосенко

В цій роботі розглянуті фундаментальні проблеми і технічні реалізації сенсорних масивів для розпізнавання хімічних образів. На наш погляд, основною фундаментальною проблемою є відсутність адекватної фізико-хімічної моделі взаємодії молекули-аналіта з чутливим шаром, що не дає можливості навіть попередньо передбачити характер реакції сенсора на контакт зі складною сумішю різних молекул в різних концентраційних співвідношеннях. Іншою фундаментальною проблемою, що зтримує використання пристроїв типу "Електронний ніс" є неможливість повторити реакцію того ж масива сенсорів на той самий аналіт. Розглянуті три типа мультисенсорних сиситем, що були розроблені в ІФН ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, а саме масиви на базі кварцевих мікроваг, електропровідності полімерних матеріалів та оптичний принцип побудови. Представлені результати, що були отримані з допомогою ціх трьох систем з урахуванням деяких із обговорених фундаментальних та емпіричних закономірностей мультисенсорних масивів.

Ключові слова: розпізнавання хімічних образів, сенсорні масиви, електронний ніс.

Annotation

TECHNOLOGY OF CHEMICAL RECOGNITION WITH THE SENSOR ARRAYS: FUNDAMENTAL PROBLEMS AND TECHNICAL IMPLEMENTATION

Yu. M. Shirshov, I. A. Koshets, R. V. Khristosenko

In this work fundamental problems and technical implementations of sensor arrays for chemical images recognition are studied. In our opinion the main fundamental problem at the moment is the absence of an adequate physical-chemical model of interaction of the analyte molecule with sensitive layer which does not allow to predict, at least preliminary, reaction of sensor to a contact with complex mixture of different molecules in different concentrations. Another fundamental problem limiting applicability of the electronic nose devices is lack of reproducibility of responses of the same sensors array to the same analyte. Three types of multisensor systems developed at ISP NASU are considered, namely the quartz crystal microbalance array, conductive polymers and the sensors based on optical principle. The results obtained during the operation of the three systems are shown, taking into account some of the mentioned fundamental and empirical regularities in the multisensor arrays.

Keywords: chemical images recognition, sensor arrays, electronic nose.

Введение

Разработка и исследование сенсорных ансамблей для анализа и распознавания газовых и жидкостных сред в настоящее время ускоренно развивается в связи с перспективой новой технической революцией, связанной с широким применением указанных систем в самых различных областях техники и технологии. Химическое распознавание тонких изменений в составе технологических сред, испарений продуктов питания и напитков, комнатной атмосфере, дыхании людей и животных и т. д. уже приводит к неожиданным открытиям и существенному повышению эффективности химического производства, биотехнологических процессов, медицинской диагностики и др.

В то же время это направление находится только в начале пути, немотря на то, что уже сейчас выпускаются и предлагаются к продаже десятки наименований приборов типа "Электронный нос" от портативных, связанных с аттракционом распознавания бесцветных веществ до стационарных, предлагающих

пользователю самому определить, что и в каком виде он должен обнаружить (вынюхать). Последнее уже нашло солидное применение в технологии химического производства, и к нему уже примериваются службы таможни и государственной безопасности.

Из известных обзоров по данной теме /1,2/ известно, что устройство типа "электронный нос" состоит из двух частей: 1) массива сенсоров, которые контактируют с испытуемой средой и 2) математической обработки полученных сведений.

Известна и концепция таких устройств. Она заключается в отходе от аналитической парадигмы фиксации наличия или измерения концентрации аналита в присутствии мешающих веществ, что обычно производилось с помощью одного сенсора, откликающегося именно на анализируемый газ в присутствии мешающих элементов. Такие приборы выпускаются и сейчас и электронный нос не может их заменить. Они промышленно применяются в контроле экологии и химической технологии и поиск их сайтов не представляет труда.

В то же время существенного прорыва в технологии применения многоканальных газоанализаторов к настоящему времени не произошло. Очевидно это связано с существованием как фундаментальных проблем, так и технических трудностей при создании продукта с оптимальными характеристиками. Рассмотрение существующих многочисленных работ, посвященных многочисленным попыткам практического применения разных конструкций "Электронных носов" приводит к выводу, что происходит спонтанное накопление информации о возможных областях применения подобных приборов.

Некоторые фундаментальные проблемы.

На наш взгляд основной фундаментальной проблемой в настоящее время является отсутствие адекватной физико-химической модели взаимодействия молекулы-аналита с чувствительным слоем, что не позволяет хотя бы предварительно предсказать характер реакции сенсора на контакт со сложной смесью различных молекул в различных концентрационных соотношениях.

Предложено только несколько возможных вариантов описания характера взаимодействия некоторых органических молекул исходя из концепции растворимости /3/, комплексообразования /4/, супрамолекулярных взаимодействий /5/, однако достаточно плодотворного общего подхода к описанию взаимодействия пары "лиганд-аналит" до сих пор не создано. Более того, все указанные модели основаны на регистрации адсорбции, т. е. изменения массы вещества, удерживаемой данным сорбентом при контакте с пробой и относятся к приборам с использованием кварцевых весов. Приборы такого типа не являются рекордсменами чувствительности и быстродействия, поскольку требуют времени для подсчета количества колебаний кварцевой пластинки в течение по крайней мере секунды.

В последнее время появились другие принципы регистрации адсорбции, основанные не на акустоэлектрическом эффекте, а на измерении частоты колебаний микрокантилеверов, где для измерения отклика требуется уже не секунды, а миллисекунды. Дело тут в том, что в случае использования объемных мод кварцевой пластины требуется точность 1 Гц на фоне основной частоты 10-20мГц. В случае же микрокантилеверов такой же уход частоты должен регистрироваться на фоне нескольких десятков килогерц /6/. Еще одной альтернативой объемным акустическим колебаниям и микрокантилеверам являются поверхностные акустические колебания, которые обеспечивают рекордно высокую чувствительность, однако сложны технологически и пока ограничиваются эксклюзивными приложениями /7/.

Попыток описать поведение сенсоров на основе электропроводящих полимеров еще меньше.

Второй фундаментальной проблемой, ограничивающей применение устройств типа "Электронный нос" является невоспроизводимость показаний того же массива сенсоров на тот же аналит. При практическом применении "Электронного носа" обязательно возникает неопределенность, связанная с небольшими различиями в показаниях каждого сенсора при периодическом испытании в одних и тех же условиях. Причем связано это не только с собственно массивом сенсоров, но и с составом аналита, температурой, атмосферным давлением и др. факторами. Каждый из них нуждается в тщательном исследовании и учете при конструировании реальных приборов.

Подходы к осуществлению математической обработки данных известны и интенсивно разрабатываются в настоящее время в частности в связи с необходимостью создания роботов для разных целей. В случае многомерных массивов химических сенсоров решение задачи распознавания сводится к классификации полученных сведений во время контакта с анализируемым веществом в соответствии с заранее полученными шаблонами. Такая классификация осуществляется как с помощью классификаторов (линейных и нелинейных), так и с помощью нейронных сетей различных типов. К сожалению, недостатки, связанные с несовершенством сенсорных систем не всегда удается исправить математической обработкой.

Ниже будут изложены результаты, полученные при эксплуатации трех типов мультисенсорных систем типа “Электронный нос”, разработанные в ИФП НАНУ, где были учтены некоторые из указанных фундаментальных и эмпирических закономерностей мультисенсорных массивов.

Приборы на базе кварцевых микровесов

Демонстрационный образец газоаналитической сенсорной системы (далее прибор “Газ-1”) предназначен для анализа газовых смесей и распознавания паров летучих органических веществ (ароматических газов и хлорсодержащих композиций) в широком диапазоне концентраций.

Принцип работы прибора заключается в измерении частотных сдвигов 8-канального массива кварцевых кристаллических резонаторов (кварцевых микровесов) с тонкими чувствительными слоями каликсаренов при их взаимодействии с молекулами летучих органических веществ. Последующая статистическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать уникальный химический образ исследуемого вещества или смеси веществ.

Прибор состоит из газовой камеры с 8-элементными кварцевыми микровесами, системы газового напуска и прокачки и электронного блока измерения и контроля. Рабочее пространство газовой камеры имеет размеры 100×15×6 мм и имеет объем 9 см^3. Кварцевые кристаллические элементы монтируются на отдельной стеклотекстолитовой плате и образуют 8-элементную сенсорную линейку (блок кварцевых резонаторов). В качестве сенсорных элементов используются стандартные 10 МГц радиотехнические кварцевые резонаторы с АТ-срезом, производство г. Черкассы, Украина. Расстояние между соседними резонаторами составляет 0,5 см, что позволяет минимизировать их высокочастотное взаимовлияние.

Система газового напуска состоит из воздушного насоса для продува сенсорного массива и очистки газовой камеры (максимальная скорость потока 200 мл/мин), фильтра-очистителя 2х-позиционного тефлонового крана для переключений газового потока, шприца-дозатора для впуска в камеру паров аналита. Все соединительные трубки газовой системы прибора сделаны из нержавеющей стали. Электронная схема прибора состоит из набора 8 идентичных каналов, что позволяет измерять частоту всех 8 резонаторов одновременно.

В зависимости от типа сенсорных слоев приборы предназначены для распознавания легколетучих органических молекул (бензол, толуол, хлороформ и др.) в концентрации 100-1000 ppm или идентификации напитков (водки, вина, коньяки, пиво, ситро и др.). В первом случае в качестве чувствительных слоев были использованы резорциноларены, которые дают достаточно большие отклики при малых концентрациях аналитов.

Были измерены кинетические кривые для 14 типов покрытий и для 17 различных образцов, представляющих ряды парафинов, ароматических соединений, кетонов и спиртов. Использование линейных классификаторов типа “главных компонент” или “евклидового расстояния” позволило распознать в 85% случаев неизвестный образец. Применение нейронных сети с алгоритмом обратного распространения ошибки дало примерно такой же результат /8,9/.

Для распознавания алкогольных и безалкогольных напитков использовались коммерческие продукты (водки, коньяки и вина различной крепости). Программа эксперимента была той же самой — сначала набиралась база данных, а затем производилась идентификация. При этом была отмечена следующая особенность — если распознавание производилось в

тот же день, что набиралась база данных, распознавание было весьма высоким — порядка 90%. При попытке использовать старую базу данных распознаваемость резко уменьшалась — до 50% и менее. По-видимому, это было связано с дневными изменениями температуры образцов во время эксперимента. Применение более сложной математической обработки, связанной с Парето-оптимизацией, позволило улучшить надежность распознавания коммерческих спиртных напитков до 85% /10/.

Параллельно с проведением экспериментов с распознаванием запахов с помощью прибора ГАЗ-1 нами были получены экспериментальные данные о влиянии конструктивных особенностей газоаналитической камеры на кинетику и величину оклика используемых элементов /11/. В частности, было проведено физическое моделирование процессов молекулярного переноса и адсорбции в многоэлементной структуре и обнаружен эффект адсорбционного взаимовлияния отдельных элементов, а также адсорбирующих стенок камеры. Этот эффект ранее не учитывался при рассмотрении подобных газоанализаторов. Параллельно проведено экспериментальное исследование влияния размеров, материала и формы камеры на кинетические отклики совокупности адсорбционных сенсоров. В результате сделан вывод о необходимости оптимизации не только объема, но и формы газоаналитической камеры для получения адекватных результатов измерений. Предпочтение отдано непроточным камерам с малым объемом, которые только в состоянии произвести анализ малого количества вещества с минимальным разбавлением. Особое внимание надлежит уделить материалу стенок камеры и чистоте ее обработки.

Приборы на основе измерения электропроводности полимерных материалов

Наряду с гравиметрическим принципом для построения массива сенсоров нами использован также электроадсорбционный эффект на базе электропроводящих полимерных сенсоров с использованием чувствительных пленок полианилина, допированного различными кислотами. Массив включает 8 миниатюрных полимерных сенсоров, выполненных на основе системы растровых золотых электродов на стеклокерамической подложке. Слои полианилина были электрохимически нанесены на золотые электроды путем адресной полимеризации каждого сенсорного элемента массива при варьировании допирующей кислоты и условий нанесения. Использование наряду с набором простых кислот ряда гетерополикислот в качестве допантов обеспечивает широкий диапазон чувствительности для полимерных сенсоров.

Основным физическим эффектом, который наблюдается при адсорбции молекул в пленке проводящего полимера является изменение межцепочных прыжков и/или электростатики противоионов, что приводит к изменению проводимости материала в целом. Изменение структуры или функциональных групп полимера и использование отличающихся допантов ведет к изменениям в селективности и чувствительности/12,13/.

К преимуществам указанных устройств относятся небольшие размеры, функционирование при комнатной температуре и чувствительность к полярным аналитам. Подобные идеи эксплуатируются давно, однако оригинальностью предлагаемого подхода является использование в качестве допантов гетерополикислот, анионы которых имеют размер около 1 нм и представляют собой модель квантово-размерного полупроводникового оксида, обладающего специфической редокс-активностью.

Для достижения различной чувствительности каждого из восьми сенсорных элементов применялись следующие допирующие кислоты: HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, камфорасульфокислота и 3 типа гетерополикислот (фосформолибденовая, фосфорванадий-молибденовая, фосфор-вольфрамовая). измерялось взаимодействие пленок ПАн с парами 12 различных летучих веществ. Поскольку отклонения для относительных откликов оказываются в 2-3 раза меньшими, чем для абсолютных, для интерпретации результатов использовались относительные отклики сенсоров.

Обработка результатов проводилась по методу главных компонент, а также в использованием стандартных приемов статобработки. В результате показано, что все легколетучие образцы могут быть разделены с достоверностью 90-95%, однако недостатком полимерных слоев является ускоренный дрейф характеристик по сравнению с кварцевыми микровесами.

Показано, что тонкие электрополимеризованные пленки ПАн вполне пригодны в качестве чувствительных слоев в кондуктометрических мультисенсорах. Вариация допантов с различными свойствами позволяет реально управлять чувствительностью и селективностью используемых ПАн-сенсоров, что принципиально для достижения высокой распознавательной способности сенсорного массива.

Оптический принцип построения искусственного носа представлен в одном из стендовых докладов. Идея состоит в использовании телевизионной техники для оценки цветной картинки, сформированной интерференционной окраской тонких органических пленок различной природы на оптически гладкой подложки. В этом случае вместо электропроводности, которая изменяется при адсорбции молекул в пленках проводящих полимеров, можно измерять небольшое изменение цвета отдельных участков чувствительной пленки.

Известно, что цвет описывается суммой трех компонент отраженного света в красной, зеленой и синей областях спектра (RGB) соответственно. При этом важно не абсолютное значение компонент, а их отношение. Таким образом, применение компонент RGB может открыть новые возможности в конструировании мультисенсорных газовых массивов.

Нами было проведено моделирование влияния на компоненты RGB возможных изменений толщины и показателя преломления пленки органического материала при адсорбции. В частности, был обнаружено, что изменение компонентов RGB при адсорбции максимально только при определенном соотношении толщины и показателя преломления органической пленки (в данном случае одного из сортов каликсаренов).

Далее, используя результаты моделирования, мы провели эксперимент и убедились в высокой чувствительности метода RGB и возможности построить на этом принципе миниатюрный вариант “оптического носа”.

Несколько замечаний о роли математической обработки в устройстве “Электронный нос”. В последнее время появилось много сообщений об исследовании различных алгоритмов и подходов для компенсации недостатков сенсоров и пробоотборных устройств. Их анализ показывает, что нет универсального правила, которое позволило бы компенсировать недостатки всех приборов. Обычно улучшению подвергается конкретная исследовательская установка.

Заключение

Опыт практической работы с макетом прибора ГАЗ-1, а также с экспериментальными устройствами мультисенсорных газовых массивов, построенных на различных принципах, свидетельствует, что можно еще раз подчеркнуть, что технология “Электронного носа” находится еще только в самом начале пути и вполне возможно станет причиной новой технологической революции в результате слияния с мощным аналитическим аппаратом современных интеллектуальных технологий и телекоммуникаций.

Литература

1. Gardner J. W., Bartlett P. N., Electronic noses, principles and applications // University press, Oxford, 1999.
2. Albert K. J.,Levis N. S. et al. Cross-reactive chemical sensor arrays // Chem Rew. — 2000. — 100, P. 2595-2606.
3. Grate J., Abracham M. Solubility interactions and the selection of sorbent coating materials for chemical sensors and sensor arrays // Sensors and Actuators B. — 3. — 1991. — P. 85-111.
4. Natale C. Di, Paoless R. E,Macagnano A., Mantini A. and D’Amico A. Selectivity tailoring in porphirins-based QMB sensors for volatile compounds // Proc. Eurosensors XIII. — P. 219-220.
5. J. Hartmann, P. Hauptmann, S. Levi, E. Dalcanale. Chemical sensing with cavitands: influence of cavity shape and dimensions on the detection of solvent vapors //Sensors and Actuators B. — 35-36. — 1996. — P. 154-157.
6. Abedinov N., Popov C., Yordanov Zh. Et al. Chemical recognition on micromashined silicon cantilever array // J. Vac. Sci. Technol. B21(6). — 2003. — P. 2931-2936.
7. Grate J. W., Rose-Pehrsson S. L., Venezky D. l., Klusty M., Wohltjen H. Smart sensor system for trace organophosphorous and organosufur vapor detection employing a temperature-controlled array of surface acoustic wave sensors, automated sample preconcentration, and pattern recognition // *Anal. Chem.* — 65. — 1993. — P. 1868-1881.
8. Koshets I. A., Kazantseva Z. I., Shirshov Yu. M., Kalchenko V. I., Cherenok S. Calixarene Films As Sensitive Coatings For Qcm-Based Gas Sensors //

10-th International Symposium on Olfaction and Electronic nose, Riga, Latvia, June 25-28. — 2003. — P. 176-179.
9. З. И. Казанцева, И. А. Кошец, Ю. М. Ширшов, и др. Каликсарены как чувствительные слои для газовых сенсоров на основе кварцевого микробаланса // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — К.: Наукова думка. — Вып. 39. — 2003. — С. 153-168.
10. Заворотний А. Л., Бєлов Ю. А. Кошец и др. Новый подход к распознаванию запахов математическими методами по данным полученным обонятельными рецепторами // Доклады РАН 2005. — № 3.
11. Ширшов Ю. М., Кошец И. А., Копылов О. Н.. Влияние газодинамических параметров на отклик газоаналитической сенсорной системы // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — 2002. — 37. — С. 153-168.
12. А. Л. Кукла, О. Ю. Посудиевский, Н. В. Конощук, и др. Сенсорный массив на основе пленок электропроводящих полимеров для систем химического распознавания // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — К.: Наукова думка. — Вып. 37. — 2002. — С. 173-179.
13. О. Ю. Посудиевский, Н. В. Конощук, А. Л. Кукла, и др. Влияние природы допанта на отклик сенсорного массива на основе полианилина // Теоретическая и экспериментальная химия. — Т. 39. — № 4. — 2003. — С. 215-220.