

УДК 53.082; 543.27

## ОПТИМІЗАЦІЯ “ЕЛЕКТРОННОГО НОСУ” ДЛЯ КЛАСИФІКАЦІЇ БЕНЗИНІВ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОГО АНАЛІЗУ

*I. В. Кругленко*

Інститут фізики напівпровідників НАН України ім. Лашкарьова В.Є., м. Київ-28, пр. Науки, 41,  
525-56-26, kruglen@isp.kiev.ua; kruglenko@yahoo.com

### ОПТИМІЗАЦІЯ “ЕЛЕКТРОННОГО НОСУ” ДЛЯ КЛАСИФІКАЦІЇ БЕНЗИНІВ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОГО АНАЛІЗУ.

*I. В. Кругленко*

**Анотація.** У даній роботі розглядається використання методу кластерного аналізу в понятті нечіткої логіки для оптимізації селективних сенсорних масивів (“*e-nic*”) для певних прикладних проблем. Здатність підходу сформувати сенсорний масив з певною хімічною функціональністю продемонстровано для класифікації бензинових продуктів. Оптимізація *e-носа* і вплив повторюваних експериментальних відгуків на класифікаційну здатність сенсорів, можливість скоротити час аналізу, число датчиків в масиві, щоб покращити дискримінаційну здатність системи в цілому — основні задачі даної роботи.

**Ключові слова:** “електронний ніс”, кластерний аналіз, бензини

### ОПТИМИЗАЦИЯ “ЭЛЕКТРОННОГО НОСА” ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА

*I. Кругленко*

**Аннотация.** В данной работе рассматривается использование метода кластерного анализа в понятии нечеткой логики для оптимизации селективных сенсорных массивов (“*e-nic*”) для определенных прикладных проблем. Способность подхода сформировать сенсорный массив с определенной химической функциональностью продемонстрировано для классификации бензиновых продуктов. Оптимизация *e-носа* и влияние повторяемых экспериментальных отзвучиваний на классификационную способность сенсоров, возможность сократить время анализа, число датчиков в массиве, чтобы улучшить дискриминационную способность системы в целом — основные задачи этой работы.

**Ключевые слова:** “электронный нос”, кластерный анализ, бензины

### OPTIMISATION OF AN “ELECTRONIC NOSE” FOR GASOLINES DISCRIMINATION USING THE CLUSTER ANALYSIS

*I. Kruglenko*

**Abstract.** In the present work the use of the cluster analysis method in the fuzzy logic concept for the optimisations of the cross-selective sensor arrays (“*e-Nose*”) for the specific applied problems is considered. The ability of approach to form the sensor array with definite chemical functionality demonstrated for the classification of the gasoline products of the regular grades. The optimisations of the *e-Nose* in the kinetic mode and selection of the most informative part of the sensor response enabled to reduce the analysis time, the number of the sensors in array, to improve the discriminatory capability of the system as a whole.

**Keywords:** electronic nose, cluster analyses, gasolines

Сучасні інтелектуальні сенсорні системи газового аналізу є важливим елементом як для забезпечення ефективності й екологічної безпеки промислового виробництва, так і підвищення якості життя. У першу чергу це обумовлено необхідністю оперативного контролю не окремих хімічних сполук, а складних сумішей різної природи. Однак ідентифікація і моніторинг складу таких багатокомпонентних хімічних середовищ з використанням класичних методів аналітичної хімії зіштовхується в багатьох випадках з обмеженнями обумовленими наявністю в пробі великої кількості фракцій різної, частіше невідомої, природи [1]. Системи такого плану інтенсивно розвиваються сьогодні в багатьох країнах світу, у першу чергу з метою їхнього використання для контролю середовищ, які є небезпечними для людини. Зрозуміло, що інтелектуальні системи такого типу повинні відігравати важливу роль і в повсякденній діяльності людини.

Серед газоподібних викидів, що вимагають постійного аналітичного моніторингу, особливе місце займають пари вуглеводів: бензину, дизельного палива і т.п. [2]. Успішний розв'язок даної проблеми потребує концептуального підходу, який має базуватися на новітніх технічних досягненнях в сфері охорони довколишнього середовища [3], враховувати специфіку джерел забруднення, в коло яких поряд з нафтопереробними, транспортними та переробними комплексами, входить велика кількість дрібних підприємств автосервісу.

Для швидкого детектування багатокомпонентних сумішей, їх компонент в навколишньому середовищі використовували газову хроматографію в якості основного методу дослідження таких проб [4]. Крім методу газової хроматографії використовують, наприклад, напівпровідникові датчики [5, 6,], та інші типи сенсорів, в тому числі і кварцовий мікробаланс [7]. Мультисенсорні системи типу "Електронний ніс" засновані на одночасному аналізі сигналів від слабоселективних сенсорних елементів також використовувались для аналізу нафтопродуктів [8, 9]. Разом з тим, в даних роботах не розглядалися шляхи оптимізації систем типу "електронний ніс" щодо кількості, типу сенсорів, тощо. Взагалі, на сьогоднішній день відсутній підхід, який дозволяв би цілеспрямовано формувати масиви хімічних сенсорів для конкретних застосувань, в тому числі для встановлення вуглеводородних забруднень різного походження.

Виходячи з вищевикладеного, розробка науково обгрунтованих шляхів підвищення ідентифікаційної здатності багатоканальних систем газового аналізу щодо конкретного застосування є актуальною задачею з точки зору практичного використання сенсорних систем. У відповідності до цього, у даній роботі розглядається процедура формування хімічних образів бензинів, використовуючи оптимальні набори сенсорних елементів із заданою хімічною функціональністю з метою їхньої наступної обробки в системах розпізнавання образів.

В даній роботі використовувався мульти-сенсорний масив для досліджень бензинових сумішей, який складається з набору шести (тетрацен, С[6]А, С[8]А, фталоціанін (H<sub>2</sub>Pc), анулени (H<sub>2</sub>ТАА, H<sub>2</sub>ТМТАА)) [10] малоселективних датчиків, які представляють собою масив п'єзокристалічних резонаторів (ПКР) на основі кварцового кристалу АТ-зрізу основною частотою 10 МГц [11].

Температура в системі підтримувалася на рівні  $20 \pm 0,3^\circ\text{C}$ , розхід газу носія (аргон) складав біля 50 мл/хв. Стабільність парогазових сумішей проб, доступних тільки в рідкому стані, забезпечувалася постійним розходом газу носія, який проходить над об'ємом зразка. Потік молекул з поверхні нерухомої рідкої проби, об'ємом 2мл., захватується газом-носієм з заданою швидкістю і температурою, що і утворює газову пробу. В даній роботі досліджено бензини чотирьох марок: А-80, А-92 (ТУ 38.001165-97), А-95, А-98 (ТУ 38.401-58-122-95 і ТУ 38.401-58-127-95).

Класифікаційний аналіз проводили з використанням статистичного пакета S-PLUS 2000 (Math.Soft Inc.) при використанні коваріаційної матриці для розрахунків взаємних кореляцій. Вхідна матриця включала дані для чотирьох марок бензинів. Для розрахунків використовували параметр, що враховує, як кінетичні, так і рівноважні особливості адсорбційного процесу виступає нормована величина площі під кінетичною кривою —  $iV$ -параметр, що залежить від інтервалу інтегрування. Використання  $iV$ -параметра має позитивний ефект на степінь ідентифікації для різних типів зразків, дає можливість істотно поліпшити класифікацію різних типів проб [12]. Для оцінки ідентифікації досліджуваних об'єктів застосовано кластерний аналіз в редакції Rousseeuw [13,14], який дозволяє опосередковано судити про до-

цільність використання різних сенсорів в масиві і дозволяє виділити найінформативнішу частину багатомірної поверхні відгука.

Проведений короткий огляд дозволяє запропонувати методологію оптимізації мультисенсорних масивів для конкретного застосування, використовуючи розподіл величин  $S(i)$  в якості критерія. Отже, оптимальна комбінація чутливих елементів і процедури параметризації сенсорного відгуку повинні забезпечити форму-

вання однорідних кластерів в просторі відгуків, які характеризуються високими і близькими значеннями  $S(i)$  як для окремих спостережень всередині кластера, так і, середньої величини  $S(i)$  для всіх спостережень в цілому.

Експериментальні дані для чотирьох марок бензинів А-95 (рис.1а), А-98 (рис.1б), А-92 (рис.1в), А-80 (рис.1г) показують, що для всіх типів досліджуваних проб характерні монотонні залежності з виходом на насичення.

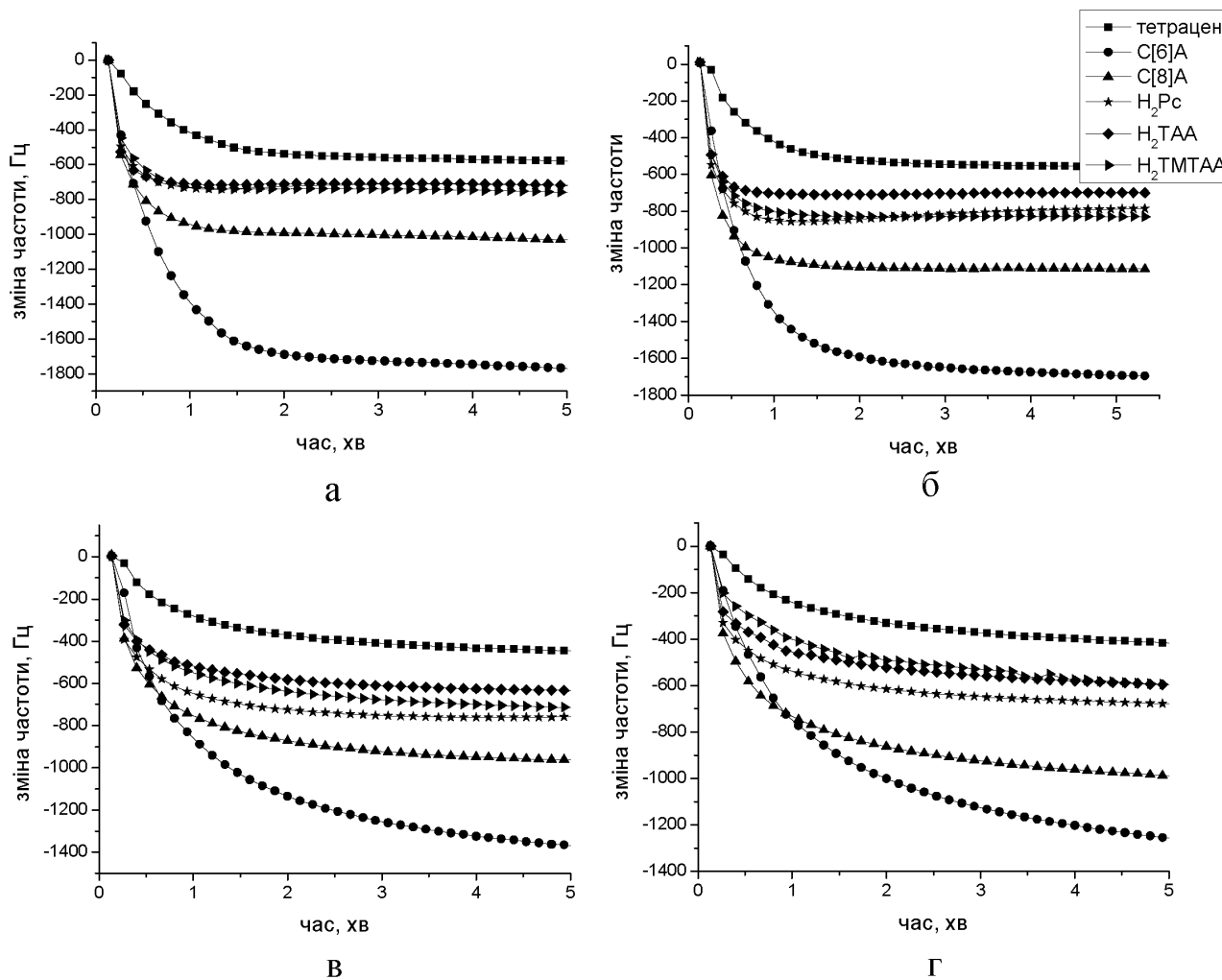


Рис. 1. Експериментальні залежності зміщення частоти матриці чутливих елементів від часу для бензинів марки: а. А-80; б. А-95; в. А-92; г. А-98. (■ — tetraцен; ● — C[6]A; ▲ — C[8]A; \* — H<sub>2</sub>Pc; ◆ — H<sub>2</sub>TAA; ► — H<sub>2</sub>TMTAA).

З метою аналізу можливостей ідентифікації бензинових сумішей було проведено кількісний аналіз ідентифікаційної здатності сенсорного масиву, використовуючи в якості критерію методи кластерного аналізу, що використовують концепцію “нечіткої логіки”.

Як відомо, кластерний аналіз не може дозволити вибрати оптимальний набір сенсорів,

щоб вирішити проблему класифікації, зокрема, бензинів.

На рис.2а. представлені залежності класифікаційної здатності  $S(i)$  для різних інтервалів часу, розраховані для повного набору сенсорів для чотирьох бензинів. Крива 1 представляє собою дискримінаційну здатність сенсорів для п'яти повторюваних експериментів, крива

2 — для чотирьох експериментів, крива 3 — для трьох експериментів. Як можна бачити з рис.2а. дискримінаційна здатність мультисенсорного

масиву поступово підвищується з часом. Найкраща вона для випадку трьох експериментів для кожної проби.

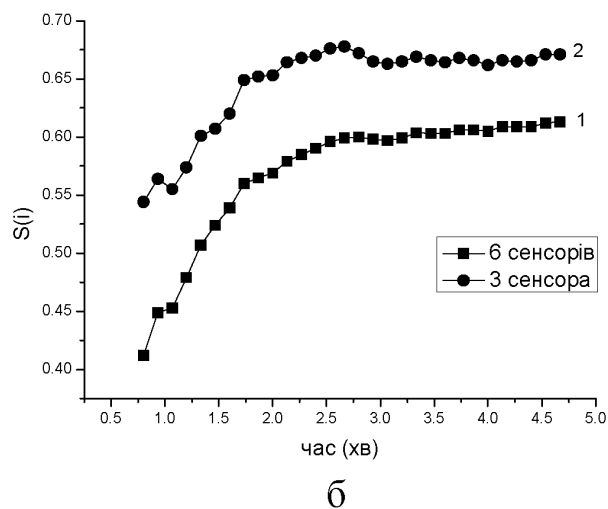
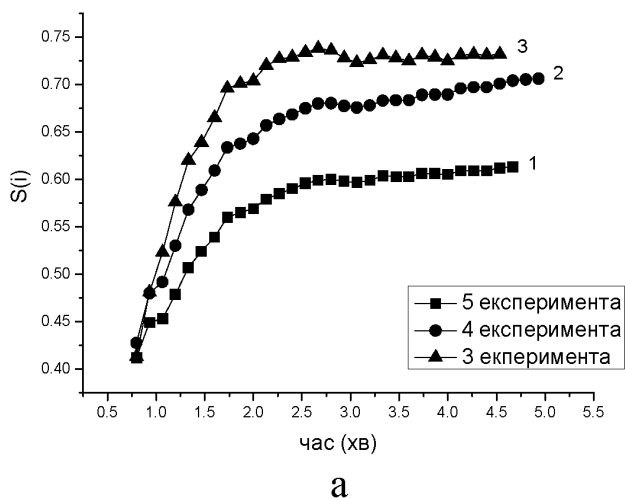


Рис. 2. Класифікаційна здатність для різних інтервалів часу для трьох сенсорів  $H_2Pc$ ,  $H_2TAA$ ,  $H_2TMTAA$ : а — для повного набору сенсорів (п'яти, чотирьох і трьох експериментів); б — для п'яти експериментів для шести і трьох сенсорів.

Аналіз кінетичних відгуків показує, що ряд кривих не мають однакового характеру релаксацій для однієї проби так і для одного сенсора для чотирьох проб. Це свідчить про те, що не відтворюваність експериментальних відгуків може суттєво впливати на задачу класифікації. Відомо, що відгуки сенсорів найбільш залежать від процедури пробопідготовки та аналізу саме на початковій ділянці кривої [14]: передісторія зразка, нерівномірність газового потоку, тощо може приводити до не передбачуваного ходу кінетичної кривої. Це і приводить до найменшої дискримінаційної здатності для п'яти експериментів для кожної проби бензинів.

Приведені на рис.2б величини дискримінаційної здатності для п'яти експериментів, чотирьох проб із шістьма сенсорами (крива 1) і трьома сенсорами (крива 2), показали, що зменшуючи кількість сенсорів, збільшується дискримінаційна здатність. Тому дискримінаційна здатність масиву була оцінена з використанням різних комбінацій (число сенсорів в піднаборі було зменшено до трьох) сенсорів по класам та з використанням  $iV$ -параметрів [15], отриманих в різних проміжках часу.

Досліджувані проби для повного набору сенсорів з використанням усього експериментального часового інтервалу (0-5 хв.) дозволили класифікувати всі чотири проби (рис.3а). Але

класифікаційна здатність вища для меншої кількості експериментів (рис.3б) — в даному випадку для трьох експериментів. При врахуванні  $iV$ -параметрів (3.2-3.47) для трьох сенсорів класифікаційна здатність збільшується — 0.79. Таблиця 1. демонструє, як змінюється величина класифікаційної здатності в залежності від кількості експериментів, інтервалу часу та кількості сенсорів.

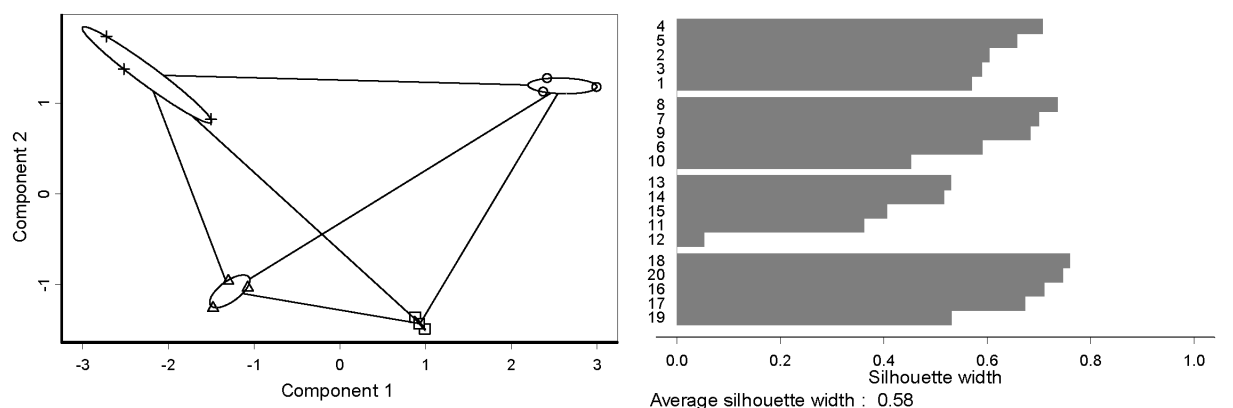
Таблиця 1  
Вплив часового проміжку експерименту, кількості сенсорів та кількості вимірювань на класифікаційну здатність сенсорів

К-сть експериментів	Інтервал часу (хв.)	К-сть сенсорів	S(i)
5	0-5	6	0.5798
5	0-5	3	0.6434
5	3.2-3.47	6	0.6002
5	3.2-3.47	3	0.6725
3	0-5	6	0.6785
3	0-5	3	0.7023
3	3.2-3.47	6	0.7376
3	3.2-3.47	3	0.7891

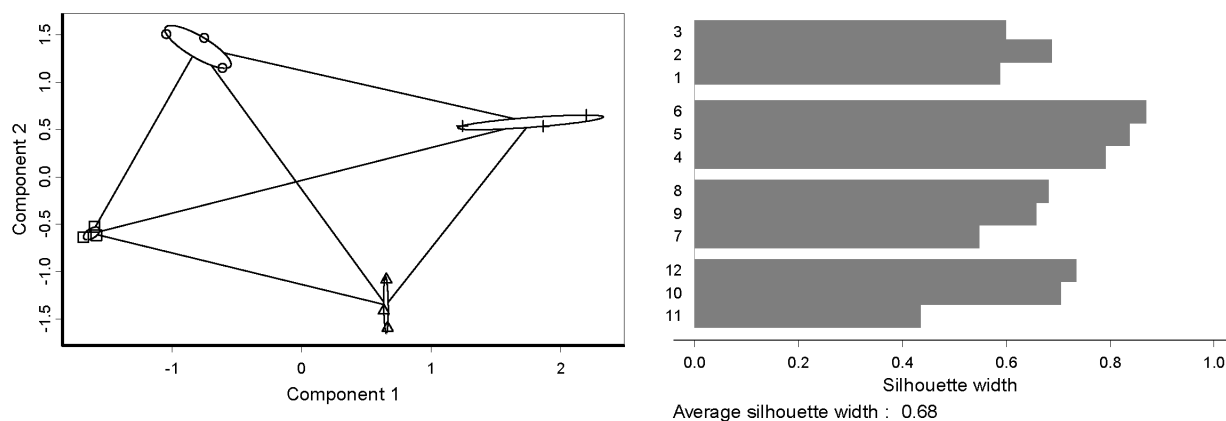
Одержаний результат підтверджує зроблений в роботі [16] висновок, що ефект кінетичної дискримінації в найбільшій степені проявляється для сенсорів з однаковими рівнями насичення. З розглянутих сенсорів саме три сенсори:  $H_2Pc$ ,  $H_2TAA$ ,  $H_2TMTAA$  мають бли-

зкї значення по рівню насичення. З молекулярної точки зору для таких чутливих покриттів характерні — висока поляризуємість для  $H_2Pc$ ,

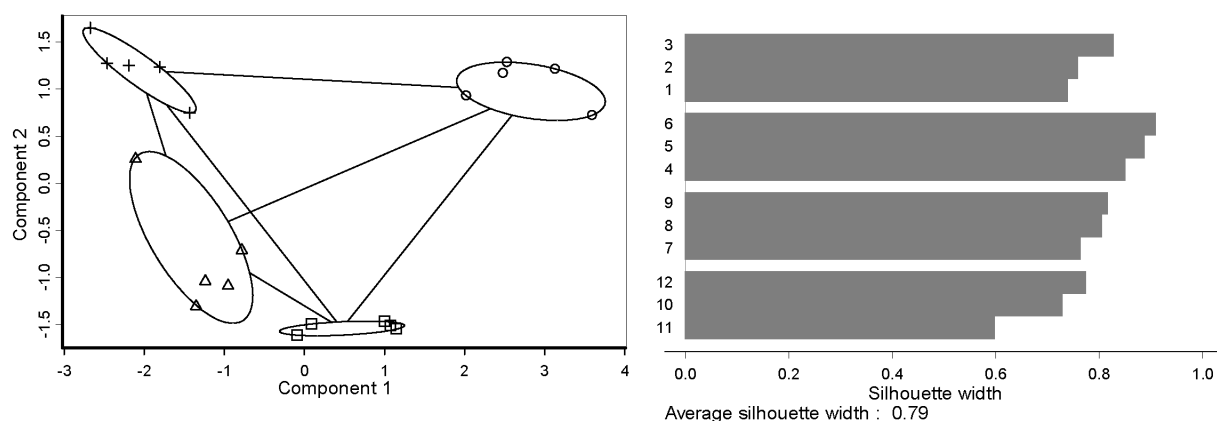
наявність внутрішньо молекулярних водневих зв'язків у  $H_2Pc$  і  $H_2TAA$ , гідрофобна поверхня у  $H_2TMTAA$ .



а



б



в

Рис. 3. — Класифікація чотирьох проб бензинів: а — для повного набору сенсорів, п'яти експериментів (A-80 — 1,2,3,4,5; A-92 — 6,7,8,9,10; A-95 — 11,12,13,14,15; A-98 — 16,17,18,19,20;); б — для повного набору сенсорів, трьох експериментів (A-80 — 1,2,3; A-92 — 4,5,6; A-95 — 7,8,9; A-98 — 10,11,12;); в — для трьох сенсорів  $H_2Pc$ ,  $H_2TAA$ ,  $H_2TMTAA$  для  $iV$ -параметру 3.2-3.47хв. (три експеримента).

З метою перевірки припущення щодо впливу низької відтворюваності експериментальних даних на класифікаційну здатність масиву, були відібрані найбільш відтворювані дані, які і були використані для розв'язання задачі класифікації бензинів. Класифікаційна здатність підвищується також, коли кількість сенсорів зменшуємо до трьох.

Розглянуті результати кластерного аналізу та апроксимації кінетичних залежностей дозволяють зробити такі висновки: класифікація досліджуваних проб як і з добре відтворюваними експериментальними даними так і з неповністю, збігається по типах сенсорів:  $H_2Pc$ ,  $H_2TAA$ ,  $H_2TMATAA$ . При цьому оптимальний час, при якому досягається найкраща ідентифікація для обох випадків не виявлено.

В цілому, для класифікації досліджуваних проб, а саме, бензинових сумішей, важливе значення має відтворюваність експериментальних даних, яка суттєво впливає на рівень класифікаційної здатності масиву сенсорів.

Автор щиро дякує к.ф.-м. н. Б.А. Снопку за слушні зауваження та ґрунтовне обговорення роботи.

### Література

1. Habaguchi M., Ariyoshi T., Nakamura T., Saka M., Development of gasoline vapor concentration sensor. // *JSAE Review* — 1996 — Vol.17, I.4, P. 405-407.
2. J. Reinbold, K. Cammann, E. Weber, T. Hens, and C. Reutel. // *J. Prakt. Chem.* — 1999. V.341, №3. P.252-263.
3. Seyama M., Sugimoto I., Nakamura M., Aroma sensing and indoor air monitoring by quartz crystal resonators with sensory films prepared by sputtering of biomaterials and sintered polymers. // *Biosensors and Bioelectronics* — 2004 — V.20, I.4, P. 814-824.
4. Yang JW, Cho HJ, Choi GY, Lee SH. Cost-effective monitoring for a soil vapor extraction (SVE) system: a simplified modeling and gas sensor test. // *Environ Monit Assess.* — 2001- V.70 (1-2) P. 201-210
5. Oto K., Shinobe A., Manabe M., Kakuuchi H., Yoshida Y., Nakahara T., New semiconductor type gas sensor for air quality control in automobile cabin. // *Sensors and Actuators B: Chemical* — 2001- Vol.77, I.1-2, P. 525-528.
6. Wang Y.-D., Wu X.-H., Zhou, Z.-L., A new type of semiconductor gas sensor based on the n+n combined structure. // *Sensors and Actuators B: Chemical* — 2001 — Vol.73, I. 2-3, P. 216-220.
7. Ogawa S, Sugimoto I. Detecting odorous materials in water using quartz crystal microbalance sensors. // *Water Sci Technol.* — 2002 — V.45(4-5) P. 201-206.
8. E.Staples, Proceedings of 1999 IEEE Ultrasonics Frequency Control and Ferroelectric Symposium, Lake Tahoe, CA, — 1999 -Oct.18-21.
9. Niu X., Du W., Preparation, characterization and gas-sensing properties of rare earth mixed oxides // *Sensors and Actuators B: Chemical* — 2004- Vol. 99, I. 2-3, P. 399-404.
10. C.D.Gutsche. Calixarenes. // Royal Society of Chemistry, Cambridge. — 1989.
11. I.V.Kruglenko, B.A.Snopok, Y.M.Shirshov, E.F.Venger Digital aroma technology for chemical sensing: temporal chemical images of complex mixtures // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* — 2000 — Vol.3, №4, P.529-541.
12. J. Reinbold, K. Cammann, E. Weber, T. Hens, and C. Reutel. // *J. Prakt. Chem.* — 1999 — V.341, №3. P.252-263.
13. Kaufman, L. and Rousseeuw, P.J. Finding Groups in Data: An Introduction to Cluster Analysis. Wiley, New York. — 1990.
14. Rousseeuw P.J. // *J. Comput. Appl. Math.* — 1987- V. 20, P.53-65.
15. Snopok B.A., Kruglenko I.V., Multisensor systems for chemical analysis: state-of-the-art in Electronic Nose technology and new trends in machine olfaction // *Thin Solid Films.* — 2002. — V.418, N1. — P.21-41.
16. Snopok B.A., Kruglenko I.V., Nonexponential relaxations in sensor arrays: forecasting strategy for electronic nose performance // *Sensors and Actuators B* — 2005 -V.106, P. 101-113.